



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**“SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS BASE COBRE CON ALTO CONTENIDO CERÁMICO
PARA APLICACIONES DE DISIPACIÓN TÉRMICA”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:
M.C. GABRIEL RODRÍGUEZ ORTIZ**

**ASESOR:
DR. CARLOS A. LEÓN PATIÑO**

MORELIA, MICHOACAN, SEPTIEMBRE DEL 2010.



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
RESUMEN	x
JUSTIFICACIÓN.....	xii
OBJETIVOS.....	xiii
HIPÓTESIS	xiv
DEDICATORIAS	xv
AGRADECIMIENTOS	xvi
INTRODUCCIÓN	xvii
CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1 Materiales compósitos.....	1
1.2 Materiales compósitos de matriz metálica (MMC's).....	2
1.3 Propiedades fundamentales de Cu, Al ₂ O ₃ y AlN como precursores de materiales compósitos metal-cerámico.....	3
1.3.1 Cobre	4
1.3.2 Alúmina	5
1.3.3 Nitruro de aluminio	6
1.4 Metalurgia de polvos.....	7
1.5 Desarrollo de estructuras compuestas mediante la técnica de deposición autocatalítica.....	10
1.6 Sinterización por pulsos de corriente eléctrica.....	13
1.6.1 Principio de funcionamiento	14
1.6.2 Mecanismos de sinterización	15
1.7 Control térmico y empaquetamiento electrónico	16
1.7.1 Propiedades para materiales de empaquetamiento electrónico y control térmico.	18
1.7.2 Estado del arte del mercado de los MMC's en la industria microelectrónica	21
1.7.3 Materiales compósitos base cobre.....	22

1.7.4 Otros sistemas híbridos para aplicaciones de empaquetamiento electrónico.....	29
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
2.1 Estudio de compresibilidad de las mezclas Cu/Al₂O₃.....	31
2.1.1 Materiales.....	31
2.1.2 Metalización de alúmina con cobre	32
2.1.3 Curvas de compresibilidad	33
2.1.4 Caracterización	35
2.1.4.1 Determinación del contenido de cobre en las partículas Cu-Al ₂ O ₃	35
2.1.4.2 Morfología y fases presentes.....	35
2.2 Fabricación de compósitos Cu/Al₂O₃	36
2.2.1 Materiales	36
2.2.2 Fabricación.....	36
2.3 Fabricación de compósitos Cu/AlN	38
2.3.1 Materiales.....	38
2.3.2 Fabricación.....	38
2.4 Caracterización de los compósitos Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN.....	38
2.4.1 Caracterización microestructural.....	39
2.4.2 Densidad.....	39
2.4.3 Caracterización termo-eléctrica de los compósitos	40
2.4.3.1 Conductividad eléctrica y conductividad térmica	40
2.4.3.2 Coeficiente de expansión térmica.....	42
2.4.4 Caracterización Mecánica.....	43
2.4.4.1 Módulo de ruptura a la flexión	43
2.4.4.2 Dureza Vickers	43
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1 Estudio de compresibilidad de las mezclas Cu-Al₂O₃.....	45
3.1.1 Caracterización de los materiales precursores	46
3.1.2 Obtención de partículas compuestas Cu-Al ₂ O ₃ a través de recubrimientos autocatalíticos.....	48
3.1.2.1 Microestructura de los recubrimientos	49

3.1.3 Comportamiento a la compactación de los materiales precursores	52
3.1.4 Comportamiento de compactación de las mezclas metal-cerámico.....	56
3.1.5 Microestructura de los compactados en frío	61
3.1.6 Sinterización de compósitos.....	63
3.2 Fabricación y Caracterización de Compósitos Cu/Al₂O₃	66
3.2.1 Caracterización de los materiales base	66
3.2.2 Sinterización.....	70
3.2.2.1 Estudio de distribución de temperatura dentro de la muestra.....	70
3.2.2.2 Efecto de la presión en la densificación de mezclas cobre-alúmina ..	73
3.2.2.3 Efecto de la temperatura en la densificación de mezclas cobre- alúmina.....	77
3.2.2.4 Fabricación de compósitos Cu/Al ₂ O ₃ por los métodos convencional y modificado de metalurgia de polvos	81
3.2.3 Caracterización microestructural de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃	86
3.2.3.1 Microestructura de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃	86
3.2.3.2 Determinación de fases en los compósitos Cu/Al ₂ O ₃	89
3.2.4 Caracterización termoeléctrica de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃	92
3.2.4.1 Conductividad térmica de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃	92
3.2.4.2 Coeficiente de expansión térmica	95
3.2.4.3 Resistividad eléctrica	106
3.2.5 Caracterización mecánica	109
3.2.5.1 Resistencia a la flexión	110
3.2.5.2 Dureza	115
3.3 Fabricación y Caracterización de Compósitos Cu/AlN	118
3.3.1 Caracterización microestructural de los materiales base	119
3.3.2 Comportamiento de densificación de compósitos Cu/AlN.....	122
3.3.3 Caracterización microestructural de compósitos Cu/AlN	123
3.3.3.1 Microestructura de los compósitos Cu/AlN	123
3.3.3.2 Identificación de fases	125
3.3.4 Caracterización termoeléctrica.....	126
3.3.4.1 Conductividad térmica	126

3.3.4.2 Coeficiente de expansión térmica	129
3.3.4.3 Resistividad eléctrica	133
3.3.5 Caracterización mecánica	136
3.3.5.1 Resistencia a la flexión	137
3.3.5.2 Dureza	140
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	142
Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro	146
APÉNDICE.....	147
REFERENCIAS.....	156

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Pág.
1.1	Estructura de la α -alúmina. En la izquierda se observa el plano basal; a la derecha una vista de la subred de cationes.....	5
1.2	Componentes básicos del equipo PECS.....	14
1.3	Dispositivos para aplicaciones en el control térmico y empaquetamiento electrónico. a) Disipador térmico; b) Ensamble de empaquetamiento para un dispositivo de ondas (Al/SiC).....	17
1.4	Función de los materiales en el empaquetamiento electrónico.....	18
1.5	Diagrama esquemático de un procesador de Si con propagador de calor (típicamente fabricado de Cu) y disipador térmico montados en un porta chip.....	19
1.6	Comparación de materiales para control térmico.....	20
1.7	Empaquetamiento de microondas con alta densidad de interconexión (fabricado por <i>The Ceramics Process Corporation</i>).....	22
2.1	Sección transversal de una partícula metalizada con cobre mostrando la continuidad y homogeneidad del depósito.....	34
2.2	Arreglo experimental PECS utilizado para la sinterización de los compósitos.....	37
2.3	Diagrama descriptivo de la técnica de los cuatros puntos.....	40
2.4	Curva característica del incremento de la temperatura de la muestra después de ser irradiada por un pulso de alta energía.....	41
2.5	Esquema de la prueba de flexión en tres puntos.....	43
3.1	Morfología de los polvos de a) alúmina; b) cobre fino; y c) cobre grueso usados como relleno y matriz, respectivamente.....	47
3.2	Distribución de los tamaños de partícula de los precursores Al_2O_3 y Cu.....	48
3.3	a) Recubrimientos de cobre en alúmina; b) Morfología del recubrimiento.....	50
3.4	Morfología de la alúmina recubierta después de a) dos; b) cuatro; c) seis; y d) ocho metalizaciones.....	51
3.5	Relación entre la presión aplicada y el grado de densificación de los compactos particulados de Cu y Al_2O_3	53
3.6	Microdureza Vickers de los compactados de cobre puro.....	54
3.7	Curvas presión vs. densificación de los polvos compuestos Cu- Al_2O_3 sujetos de uno a ocho metalizaciones.....	56
3.8	Curvas de compresibilidad de las mezclas Cu- Al_2O_3 preparadas por el método convencional (a y c); y por el método modificado (b y d) como función del contenido cerámico y tamaño de los polvos de cobre.....	58
3.9	Evidencia de la fractura del cerámico en una muestra Cu- Al_2O_3 (60% vol. Al_2O_3) compactada a 347 MPa.....	59
3.10	Porosidad de los compactados en frío a la máxima presión aplicada (347 MPa) como función del contenido cerámico.....	60

3.11	Diferencia de porosidad entre los compactados de Cu (hechos a partir de polvos de cobre finos y gruesos) y los correspondientes compactados Cu/Al ₂ O ₃ al máximo nivel de compactación (347 MPa).....	61
3.12	Microestructura de los compactados Cu/Al ₂ O ₃ con contenidos cerámicos de 30 y 60% vol. preparados por el método convencional ((a) y (c)); y el método modificado ((b) y (d)).....	62
3.13	Efecto del contenido de refuerzo sobre la porosidad de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ con y sin metalización empleando diferente tamaño de polvos de cobre.....	64
3.14	Morfología de los polvos precursores. a) Polvos de alúmina (58.23 µm); b) Polvos compuestos Al ₂ O ₃ -Cu; c) Polvos gruesos de cobre (60 µm).....	68
3.15	Patrones de difracción de los polvos precursores, a) Alúmina, b) alúmina metalizada, c) cobre grueso.....	69
3.16	Temperatura de la muestra (T_m) y temperatura del dado (T_d) vs. tiempo, determinada en los compuestos Cu/Al ₂ O ₃ con: a) 30% vol. Al ₂ O ₃ y b) 50% Al ₂ O ₃	72
3.17	Densificación de las composiciones extremas propuestas inicialmente para el sistema Cu/Al ₂ O ₃	74
3.18	Grafico densificación vs. contenido de Al ₂ O ₃	76
3.19	Densificación de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ vs. temperatura.....	79
3.20	Variación de la densificación de los compósitos fabricados por a) el método convencional de metalurgia de polvos y b) el método tradicional de metalurgia de polvos; como función de la temperatura y el contenido cerámico.....	83
3.21	Densificación de los compósitos fabricados por el método modificado de metalurgia de polvos a 900 °C, 100 MPa y 10 min de permanencia.....	84
3.22	Comparación del grado de densificación de compósitos Cu/Al ₂ O ₃ fabricados por el método convencional de metalurgia de polvos y el método modificado. Condiciones de sinterización: 900°C, 100 MPa, 10 min.....	86
3.23	Microestructura de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ fabricados por a, c, e, g) el método convencional de metalurgia de polvos (columna izquierda) y b, f, g, h) el método modificado (columna derecha).....	88
3.24	Comparación microestructural entre los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ fabricados por, a) el método convencional de metalurgia de polvos y b) el método modificado, con una contenido de 50 % vol. Al ₂ O ₃	89
3.25	Patrones de difracción de los compósitos a) método convencional y b) método modificado.....	90
3.26	Conductividad térmica de compósitos Cu/Al ₂ O ₃ fabricados por la ruta convencional de metalurgia de polvos y el método modificado...	95

3.27	Comportamiento de expansión térmica de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ : (a) Cambio dimensional vs. temperatura para los compósitos fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos, y (b) Cambio dimensional vs. temperatura para los compósitos fabricados por el método modificado.....	97
3.28	CET como función de la temperatura para (a) Compósitos fabricados por la ruta convencional de metalurgia de polvos y, (b) Compósitos fabricados por el método modificado.....	100
3.29	Coeficiente de expansión térmica de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ fabricados por el método convencional de metalurgia de polvos y del método modificado, además del de los componentes base cobre y alúmina.....	102
3.30	Comparación del CET determinado experimentalmente en compósitos Cu/Al ₂ O ₃ , así como también predicciones analíticas basadas en los modelos de Turner, Kerner, Schapery y por la regla de las mezclas.....	106
3.31	Resistividad eléctrica de compósitos Cu/Al ₂ O ₃ como función del contenido de Al ₂ O ₃ y temperatura, para compósitos fabricados por: (a) método convencional y (b) método modificado.....	108
3.32	Resistividad eléctrica de compósitos Cu/Al ₂ O ₃ fabricados por a) el método convencional de metalurgia de polvos y b) el método modificado.....	109
3.33	Distribución de esfuerzos en una viga rectangular sujeta a: (a) Flexión, (b) flexión elástica y (c) cuando se ha superado el esfuerzo de cedencia.....	112
3.34	a) Zona fractura del compósito con 30% vol. Al ₂ O ₃ mostrando el eje neutro; b) zona de fractura tomada del área del compósito sometida a tensión (debajo del eje neutro).....	113
3.35	Curvas esfuerzo-deformación para los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos.....	113
3.36	a) Zona fracturada del compósito con 30% vol. Al ₂ O ₃ fabricado por la técnica convencional de metalurgia de polvos mostrando fractura transgranular en las partículas de alúmina (zona A), decohesión en la interfase metal cerámico (zona B) y fractura dúctil en la matriz de cobre (Zona C); b) Compósito con 60% Al ₂ O ₃ fabricado por la técnica convencional de metalurgia de polvos; c) Compósito con 30% vol. Al ₂ O ₃ fabricado por la técnica modificada y d) Compósito con 60% vol. Al ₂ O ₃ fabricado por la técnica modificada.....	115
3.37	Dureza de compósitos Cu/Al ₂ O ₃ como función del contenido de refuerzo.....	117
3.38	Morfología de los polvos precursores. a) Polvos de nitrato de aluminio; b) Polvos gruesos de fino.....	119
3.39	Distribución de tamaño de partícula de los polvos de a) AlN y b) polvos de cobre, empleados en la fabricación de los compósitos Cu/AlN.....	120

3.40	Patrones de difracción de los polvos precursores, a) Nitruro de aluminio, b) cobre fino.....	121
3.41	Microestructura de los compósitos Cu/AlN con contenidos de refuerzo de: a) 30% vol. AlN, b) 40% vol. AlN, c) 50% vol. AlN y d) 60% vol. AlN.....	124
3.42	Microestructura de los compósitos Cu/AlN con contenidos de refuerzo de: a) 50% vol. AlN y b) 60% vol. AlN.....	125
3.43	Patrones de difracción de los compósitos Cu/AlN para las composiciones de 30 a 60 % vol. de AlN.....	126
3.44	Conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN, como función del contenido de relleno.....	128
3.45	Cambio dimensional vs. temperatura para los compósitos Cu/AlN con contenidos de AlN de 30 a 60% vol.....	130
3.46	Coeficiente de expansión térmica de compósitos Cu/AlN como función de la temperatura.....	131
3.47	Coeficiente de expansión térmica de compósitos Cu/AlN como función del porcentaje volumétrico de AlN.....	133
3.48	Resistividad eléctrica de compósitos Cu/AlN con diferentes fracciones volumétricas de AlN como función de la temperatura.....	134
3.49	Resistividad eléctrica de los compósitos Cu/Al ₂ O ₃ como función de la temperatura y el contenido de relleno. a) Compósitos con alúmina sin metalizar, b) Compósitos con alúmina metalizada.....	136
3.50	Curva carga-deformación características de los compósitos Cu/AlN.....	139
3.51	Superficie fractura de compósitos Cu/AlN con un contenido de nitruro de aluminio de a) 30% vol. y b) 60% vol.....	140
3.52	Dureza de compósitos Cu/AlN como función del contenido de AlN.....	141
B.1	Representación esquemática de una celda de un compuesto reforzado con partículas.....	154

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla</i>		<i>Pág.</i>
1.1	Propiedades básicas del elemento cobre.....	4
1.2	Propiedades de la cerámica α - Al_2O_3	6
1.3	Propiedades termo-eléctricas del AlN.....	7
1.4	Propiedades de los materiales de empaquetamiento convencionales.....	21
1.5	Propiedades físicas de algunos metales de ingeniería.....	24
1.6	Comparación de los compósitos fabricados por Yih y Chung y los fabricados por las compañías <i>Sumitomo</i> y <i>Ametek</i>	26
1.7	Comparación de propiedades fabricados por un método de metalurgia de polvos no convencional.....	26
2.1	Composición del baño no electrolítico de cobre.....	33
3.1	Composición y densidad de las partículas compuestas Cu- Al_2O_3 ..	49
3.2	Espesores teóricos calculados de manera idealizada en base al contenido de cobre depositado sobre las partículas.....	52
3.3	Expansión del diámetro de los compactados de cobre (de polvos de cobre fino, D_{50} 17.6 μm ; y grueso D_{50} 60 μm) después de la eyección del dado de acero (<i>spring back</i>).....	55
3.4	Valores de densificación de los compósitos en función del contenido de alúmina.....	77
3.5	Valores de la densificación de los compósitos con un contenido de refuerzo de 30-60% vol. Al_2O_3 en función de la temperatura....	77
3.6	Propiedades de materiales de empaquetamiento selectas.....	103
3.7	Propiedades termo-mecánicas para el cobre y la alúmina usados en la predicción del CET a temperatura ambiente 25 °C.....	104
3.8	Valores de módulo de ruptura de los compósitos Cu/ Al_2O_3 fabricados por ambas técnicas.....	111
3.9	Porcentaje de densificación de los compósitos Cu/AlN, en función del contenido de AlN.....	123
3.10	Valores de constantes elásticas y coeficiente de expansión térmica para el Cu y AlN.....	132
3.11	Valores del módulo de ruptura de los compósitos Cu/AlN.....	137

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se fabricaron los sistemas compósitos Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN bajo un diseño de propiedades termofísicas que los provean de características apropiadas para aplicaciones de empaquetamiento electrónico y disipación térmica. Los compósitos fueron fabricados por técnicas de metalurgia de polvos. Primeramente, los compósitos Cu/Al₂O₃ se fabricaron a partir de dos rutas de procesamiento; el primer método consiste en una ruta tradicional de metalurgia de polvos por mezclado y consolidación de los precursores cobre y alúmina puros; en una segunda ruta de procesamiento, se implementó una ruta modificada de depositación y metalurgia de polvos, en la cual las partículas de Al₂O₃ se recubrieron con ≈ 17 % vol. de cobre por una técnica de depositación autocatalítica. Las partículas metalizadas se emplearon entonces como relleno en la fabricación de los compósitos buscando mejorar sus características microestructurales en beneficio de sus propiedades termofísicas. Previo a su consolidación final, se estudió la conducta de compresibilidad de las diferentes mezclas ajustadas a contenidos de alúmina de 30, 40, 50 y 60 %vol. Los ensayos de compactación en frío indican una mejor compactación de las mezclas que emplean alúmina recubierta.

Debido al alto grado de cerámico en los compósitos, así diseñados por funcionalización de propiedades de conductividad térmica, resistividad eléctrica y dilatación térmica, fue necesario aplicar la técnica de consolidación en caliente denominada PECS, de sus siglas en inglés *Pulse Electric Current Sintering*. Las condiciones de sinterización fueron 900°C y tiempo de permanencia de 10 minutos aplicando una presión de compactación de 100 MPa. La microestructura de los compósitos Cu/Al₂O₃ revela que cuando se usa alúmina metalizada como relleno se obtiene una mayor homogeneidad en la distribución de fases, especialmente a contenidos de relleno >50 %vol; su grado de densificación es mayor que los compósitos preparados por la ruta convencional. De manera particular, la densificación es claramente maximizada para el contenido mayor de alúmina,

logrando $\approx 97\%$ de densificación contra 90% de los compósitos hechos por la ruta convencional a contenido de alúmina de 60 %vol. La caracterización termo-eléctrica de los compósitos Cu/Al₂O₃ revela una ligera ventaja respecto de los compósitos fabricados mediante la técnica modificada. Presentan mayor conductividad térmica y menor resistividad eléctrica como resultado del efecto del recubrimiento de cobre sobre las partículas de relleno. Los valores de CET (Coeficiente de Expansión Térmica) y la conductividad térmica de los compósitos, que varía de 10 a 13 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ y 114 a 227 W/m-K, respectivamente, dependiendo del contenido del relleno alúmina, entran perfectamente en el rango de los materiales de empaquetamiento convencionales, algunos de éstos más pesados.

Así mismo y de manera exitosa, se fabricaron los compósitos en el sistema Cu/AlN mediante la técnica convencional de metalurgia de polvos. En este caso no fue posible implementar la técnica modificada por deposición química dada la necesidad de partículas de relleno de tamaño grueso, y que en este cerámico no son habituales por su sensible tendencia a retener oxígeno en la red cristalina en detrimento de sus excelentes propiedades térmicas. La consolidación se llevó a cabo empleando PECS a las mismas condiciones de presión y temperatura que el sistema Cu/Al₂O₃, logrando una densificación máxima de $\approx 95\%$ en los compósitos de menor contenido cerámico (30% vol.). En este sistema la aglomeración de los polvos finos representó un obstáculo para la densificación de los compósitos con alta fracción de relleno cerámico. No obstante, la microestructura también revela buena aceptación entre las fases. Las conductividades térmicas de entre 160 y 180 W/m-K para los compósitos con contenidos cerámicos de 30 a 50% vol., aunado a su bajo CET de 9.6 a 13.1 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$, hace también de los materiales Cu/AlN candidatos potenciales para aplicaciones de empaquetamiento electrónico.

JUSTIFICACIÓN

El aumento en la densificación del empaquetamiento electrónico trae consigo un incremento importante de generación de calor durante la operación de dispositivos electrónicos, por tanto, es necesario el desarrollo de materiales de alta conductividad térmica y que al mismo tiempo posean un coeficiente de dilatación térmico similar al de los materiales semiconductores que asegure el buen funcionamiento del dispositivo ensamblado. La finalidad es hacer más eficiente la extracción de calor y reducir los esfuerzos térmicos entre el material de empaquetamiento y los semiconductores, lo que incrementa el rendimiento y alarga la vida útil de los componentes.

El presente trabajo de investigación representa una alternativa en la síntesis de materiales compósitos de matriz metálica con características termofísicas en las combinaciones cobre-alúmina y cobre-nitruro de aluminio. Los compósitos Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN con alta fracción volumétrica de cerámico han sido poco explorados para aplicaciones de control térmico; su fabricación justifica la obtención de materiales de matriz de cobre aligerados y de menor dilatación térmica. Tal combinación resulta en materiales potenciales en el campo de disipación térmica y empaquetamiento electrónico.

OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo de investigación es desarrollar materiales compósitos base cobre en los sistemas Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN a través de técnicas de tecnología de polvos en la funcionalización de los consolidados para ser empleados en aplicaciones de empaquetamiento electrónico y disipación térmica.

Objetivos particulares

- Fabricar compósitos en el sistema Cu/Al₂O₃ mediante la técnica convencional de metalurgia de polvos y por una técnica modificada de depositación química y metalurgia de polvos empleando recubrimiento electrolítico de cobre en partículas de alúmina.
- Estudiar el efecto del recubrimiento de cobre sobre las partículas precursoras de alúmina en su comportamiento de compresibilidad a través de un estudio de compactación en frío.
- Determinar los parámetros óptimos de temperatura, presión y tiempo en la consolidación de las mezclas Cu-Al₂O₃ mediante la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS).
- Estudiar el efecto de los precursores metalizados Cu-Al₂O₃ sobre el grado de densificación de los compósitos, características microestructurales, y su relación con sus propiedades termofísicas y mecánicas.
- Por otra parte debido a las promisorias características termofísicas de los materiales precursores cobre y nitruro de aluminio para aplicaciones funcionales como el empaquetamiento electrónico, se tiene el objetivo de fabricar compósitos en el sistema Cu/AlN por pulvimetalurgia, usando las mismas condiciones usadas en el procesamiento de los compósitos Cu/Al₂O₃.

- Llevar a cabo la caracterización microestructural, termofísica y mecánica de los compósitos Cu/AlN; estudiar la relación propiedad-microestructura de los compósitos y determinar su viabilidad de uso en aplicaciones de empaquetamiento electrónico.

HIPÓTESIS

El uso de una matriz metálica de alta conductividad térmica como el cobre, combinado con las características de bajo coeficiente de expansión térmico y buena conductividad térmica del cerámico nitruro de aluminio, además, de la baja dilatación térmica de la alúmina en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica, puede llevar a la obtención de compósitos con características termofísicas apropiadas para aplicaciones como materiales de empaquetamiento electrónico, haciendo más eficiente la distribución y disipación de calor en dispositivos electrónicos.

DEDICATORIAS

Quiero dedicar con todo mi amor y respeto el presente trabajo, a mis padres quienes me dieron la existencia:

Maria Guadalupe Ortiz Carrillo

Gerónimo Rodríguez Ávila

A mi querida esposa y a mis hermosas hijas, quienes me motivan día a día a superarme:

María Guadalupe Juárez Pérez

Emily Lilián Rodríguez Juárez

Nataly Rodríguez Juárez

A mis hermanos que me han dado su apoyo:

Amador Rodríguez Ortiz

Enrique Rodríguez Ortiz

Juan Antonio Rodríguez Ortiz

Roberto Rodríguez Ortiz

Gerónimo Rodríguez Ortiz

María del Refugio Rodríguez Ortiz

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer el apoyo brindado para la realización de éste trabajo a mi asesor:

Dr. Carlos Alberto León Patiño

Además de la aportación de sus conocimientos que me han sido de mucha utilidad, le agradezco que haya motivado en mí con su ejemplo y dedicación el amor a la investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por el apoyo económico que me brindó mediante la beca 181992.

Al ***Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo***, por permitirme pertenecer al programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

A los Doctores ***Makoto Nanko*** y ***Masatoshi Takeda***, así como a la ***Universidad Tecnológica de Nagaoka*** por permitirme la oportunidad de desarrollar la parte experimental de este trabajo y por su aporte científico a la investigación.

A quienes directa o indirectamente contribuyeron al desarrollo de este trabajo de investigación les digo ***gracias***.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMC's) son tema de estudio por su gran interés científico y tecnológico debido a que ofrecen características físicas y mecánicas mejoradas respecto de los metales y cerámicos en estado monolítico. Propiedades mecánicas como resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y dureza son mejoradas respecto a las mostradas por las matrices metálicas; no obstante, propiedades como la ductilidad y tenacidad a la fractura son sacrificadas al introducir una fase cerámica como material de refuerzo. Generalmente, cerámicos como los óxidos (Al_2O_3), carburos (TiC , SiC) y nitruros (Si_3N_4 , AlN) son preferidos para reforzar metales como aluminio, magnesio, titanio y cobre, entre otros [1-3]. Además de las propiedades mencionadas, estos materiales presentan en algunos casos buena resistencia a la termofluencia, además de poseer elevadas propiedades específicas; es decir, elevada relación de módulo elástico y resistencia a la tensión respecto de su densidad, por lo cual el mayor enfoque que se ha dado a los MMC's es en aplicaciones como materiales estructurales en industrias como la automotriz y aeroespacial.

No obstante, los materiales compósitos son también de interés para aplicaciones funcionales al ser capaces de ser diseñados con alta conductividad térmica y eléctrica, así como controlado coeficiente de expansión térmica, lo que hace de ellos candidatos potenciales para aplicaciones en control térmico de dispositivos electrónicos y materiales de empaquetamiento electrónico. Comúnmente, metales como el cobre, aluminio y algunas aleaciones como la Kovar (54Fe-29Ni-17Co) son empleados en la fabricación de tales componentes por su elevada conductividad térmica o bajo coeficiente de expansión térmica (CET); sin embargo, no reúnen ambos requerimientos. Para el caso de aluminio y cobre, aun cuando poseen una elevada conductividad térmica, también poseen un alto coeficiente de expansión térmica; en el caso de la aleación Kovar ésta tiene un CET bajo pero sufre de baja conductividad térmica. Por lo anterior, los MMC's representan una opción viable de diseño mediante una relación metal-cerámico

apropiada. Materiales compósitos como SiC/Al, Cu/Mo o Cu/W son algunos de los materiales comerciales empleados en el empaquetamiento electrónico para la fabricación de disipadores térmicos, soportes y protectores para circuitos integrados, pues proveen buena conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica.

Uno de los retos en el desarrollo de los materiales compósitos de matriz metálica es el proceso de fabricación. Las técnicas de fabricación por las cuales un material compósito es sintetizado se han dividido en dos ramas principales; fabricación en estado líquido, donde la matriz se lleva al estado líquido en algún momento del proceso; y fabricación en estado sólido, en la que ambos, matriz y relleno permanecen en estado sólido. En ésta última se encuentra la ruta de metalurgia de polvos, que usualmente consiste de las etapas de mezclado, prensado y consolidación por sinterización de los polvos matriz y relleno.

Una de las limitantes que presenta la técnica es que materiales compósitos con elevado contenido cerámico (>40% vol.) no pueden ser consolidados a un alto grado de densificación. Esto se debe a una distribución de fases inhomogénea por el alto contenido cerámico, pobre unión interfacial metal-cerámico, refractariedad del cerámico a la temperatura de sinterización del metal, y la multiplicación de los contactos cerámico-cerámico que forman porosidades entre partículas [4, 5]. Sin embargo, el interés en la fabricación de compósitos con alto contenido cerámico 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.

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 da paso a materiales con propiedades físicas y mecánicas mejoradas respecto a aquellas de compósitos fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos [4, 6-8].

Técnicas de sinterización convencionales como sinterización sin presión o sinterización con presión por prensado axial o isostático en caliente, han sido ampliamente utilizadas de manera exitosa en la consolidación de MMC's por metalurgia de polvos. Una técnica que atrae poderosamente la atención y que es relativamente novel en la sinterización de polvos cerámicos y metálicos es la conocida como sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS, de sus siglas en inglés, *Pulse Electric Current Sintering*), reconocida por ser una técnica de sinterización rápida que en cuestión de minutos da origen a cuerpos completamente consolidados.

El proceso PECS es especialmente útil en casos en donde se requiere un estricto control del tamaño de grano, como es el caso de los materiales cerámicos para mejorar propiedades de tenacidad y resistencia, los nanomateriales, y metales mismos. Una de las ventajas que representa dicha técnica aplicada en la síntesis de MMC's es el corto tiempo de exposición de los materiales a alta temperatura, lo que reduce la posibilidad de obtener productos de reacción interfacial perjudiciales para las propiedades de los compósitos.

La sección de resultados y discusión del presente trabajo de tesis se divide en tres secciones principales. En la sección 3.1. se presentan resultados de ensayos de compresibilidad en frío de mezclas Cu-Al₂O₃ como una etapa previa a la consolidación en caliente de los compósitos Cu/Al₂O₃ empleando PECS. Las variables estudiadas son el tamaño de los polvos precursores de cobre, así como el efecto de recubrimientos de cobre depositados en la superficie de las partículas de alúmina sobre el comportamiento de compresibilidad de las mezclas metal-cerámico. Se presentan resultados de la pobre sinterización lograda por un proceso de sinterización sin presión, y se justifica el uso de una técnica de consolidación en caliente de las mezclas Cu-Al₂O₃. En la sección 3.2 se discuten resultados referentes a la obtención y caracterización termofísica de compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por una ruta de pulvimetalurgia convencional, y otra ruta modificada por deposición química y metalurgia de polvos. Se investiga el efecto del recubrimiento de cobre sobre las unidades de relleno en el grado de

consolidación y características microestructurales, y su relación con las propiedades termofísicas y mecánicas de los compósitos. Finalmente, en la sección 3.3 se muestran resultados obtenidos para el sistema compósito Cu/AlN, los cuales fueron fabricados mediante la ruta de metalurgia de polvos convencional por sinterización por pulsos de corriente eléctrica a las mismas condiciones que los compósitos cobre-alúmina. Debido a la aplicación funcional para empaquetamiento electrónico de estos compósitos, se hace un especial énfasis en la caracterización termofísica y su relación con la microestructura.

CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Materiales compósitos

La palabra *compósito* en materiales compósitos significa que dos o más materiales se combinan en cierto orden a un nivel macroscópico para formar un nuevo material con propiedades diferentes y atractivas respecto de los materiales monolíticos. Es por ello que las aleaciones no se consideran en esta categoría, pues estas son homogéneas a nivel microscópico.

Los materiales compósitos consisten de una fase interconectada llamada *matriz*, y un *relleno* en forma de fibras, fibras cortas (*whiskers*, del idioma inglés) o partículas. Los materiales compósitos se clasifican convencionalmente en tres categorías: *matriz polimérica*; *matriz metálica*; y *matriz cerámica*; dependiendo de la naturaleza de la matriz que se utilice [9]. En general y debido a su origen se espera que la matriz y el relleno sean inmiscibles entre sí. De acuerdo al tipo de refuerzo, los compósitos se pueden agrupar en categorías como: *reforzados por dispersión*; *reforzados con partículas*; *reforzados con fibras*; y *reforzados con fibras cortas*. Cada uno de ellos tiene sus propias ventajas y limitantes de uso y confieren propiedades diferentes a los materiales.

En el caso particular de los materiales compósitos de matriz metálica reforzados con partículas, objeto de estudio del presente trabajo de investigación, las propiedades del compósito discontinuamente reforzado son función de variables como:

- propiedades de los componentes matriz y refuerzo
- cantidad relativa de los componentes
- factores geométricos de las fases
 - ✓ forma y tamaño de las partículas
 - ✓ distribución e interconexión de fases
- interacción interfacial entre los componentes

1.2 Materiales compósitos de matriz metálica (MMC's)

A pesar de sus propiedades mecánicas y térmicas promisorias, los materiales compósitos de matriz metálica han sido abordados por mucho tiempo únicamente en usos limitados y aplicaciones muy específicas. Algunas restricciones como requerimientos de procesamiento complejos y altos costos del producto final, representan las barreras más grandes para su proliferación [10, 11]. Las mejoras en la fabricación de refuerzos y el perfeccionamiento de las técnicas de procesamiento son el eje central para su aplicación comercial. Se ha hecho un esfuerzo considerable, y se continúa haciendo, dedicado a este fin con resultados prometedores; los materiales compósitos han comenzado a mostrar su presencia en usos de gran escala comercial. El sector automotriz es el mayor usuario de los MMC's; algunos ejemplos son pistones para motores diesel; monoblocks de motor reforzados selectivamente en el área de cilindros; entradas en las válvulas de eyectores; componentes de frenos (discos, rotores y calibradores); y componentes para módulos de potencia para carros híbridos y eléctricos. Un ejemplo notable son las aleaciones de aluminio reforzadas con fibras de alúmina para motores de diesel empleados por *Toyota Motor Corporation* [12]. En 1990 *Honda* utilizó encamisados en cilindros a base de MMC's. Desarrolló un proceso simple para producir la preforma cerámica del interior del cilindro a partir de fibras de grafito y alúmina e integrarla al monoblock fabricado por colada a través de un proceso de infiltración [13]. Recientemente el sector industrial está utilizando también a los materiales compósitos de matriz metálica como una opción eficiente en materiales de empaquetamiento electrónico [13, 14]. Los compósitos resultan de particular interés para aplicaciones de control térmico. El estado del arte relativo a esta aplicación será abordado posteriormente en otra sección por ser el objetivo principal del presente trabajo.

Las rutas de procesamiento de los compósitos de matriz metálica se pueden dividir ampliamente en dos categorías: (1) estado sólido (incluyendo metalurgia de polvos y unión por difusión); y (2) estado líquido. Los procesos en estado líquido sufren de reproducibilidad como resultado de un control incompleto

que se tiene sobre los parámetros de procesamiento, pero principalmente adolecen de reacciones químicas indeseables en la interfase entre el metal fundido y el refuerzo. También están limitados a aleaciones de bajo punto de fusión. Aun cuando las técnicas de procesamiento en estado sólido son más costosas se emplean frecuentemente en la fabricación de compósitos de matriz metálica debido al alto control dimensional de los componentes, la mayoría de las veces productos semiterminados.

Los materiales compósitos de matriz metálica tienen varias ventajas sobre los materiales estructurales y funcionales convencionales. Estas ventajas incluyen una combinación de las siguientes propiedades:

Estructurales

- elevada resistencia
- módulo elevado
- alta tenacidad y propiedades de impacto
- baja sensibilidad a cambios de temperatura y choque térmico
- alta durabilidad de las superficies

Funcionales

- bajo a moderado coeficiente de expansión térmico
- conductividad térmica elevada
- conductividad eléctrica elevada

1.3 Propiedades fundamentales de Cu, Al₂O₃ y AlN como precursores de materiales compósitos metal-cerámico

Un factor importante en el diseño de los materiales compósitos de matriz metálica y de acuerdo a su función, es la selección de los materiales precursores. En el presente trabajo es de particular interés el uso de polvos de cobre grado electrolítico (pureza >99%) como componente de la matriz debido a su elevada conductividad térmica ($\approx 400 \text{ W/m-K}$), así como partículas cerámicas de alúmina y

nitruro de aluminio que muestran bajos coeficientes de expansión térmica (6.5 y $4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), respectivamente [15]. Este último cerámico presenta una de las conductividades térmicas más elevadas en toda la gama de materiales cerámicos posibles (75 - 180 W/m-K) [16].

1.3.1 Cobre

El cobre posee una estructura cúbica centrada en las caras. Debido a su elevada conductividad térmica (únicamente por debajo de la plata y el oro), se usa extensamente como conductor eléctrico. También tiene buena conductividad térmica (≈ 400 W/m-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. Las propiedades elementales del cobre metálico se listan en la Tabla 1.1 [17].

El cobre es extraído de minerales, principalmente sulfuros, como la calcopirita (CuFeS_2). El mineral es molido, concentrado por flotación, y después fundido (a menudo con una reacción química asociada para separar el metal de su mineral). El cobre resultante es entre 98 y 99% puro. Por procesos de electrólisis es posible obtener cobre de muy alta pureza para uso comercial.

Tabla 1.1 Propiedades básicas del elemento cobre [15]

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad	g/cm^3	8.9
Dureza	Escala Mohs	3
Módulo elástico	GPa	110
Relación de Poisson		0.34
Conductividad térmica	W/(m-K)	400
Coefficiente de expansión térmica	$\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	17
Resistividad eléctrica	$\text{n}\Omega \cdot \text{m}$	16.78

1.3.2 Alúmina

La alúmina Al_2O_3 es por mucho el compuesto más básico entre las cerámicas técnicas debido a que exhibe una versatilidad de uso excepcional en aplicaciones de abrasión, corte y desgaste, uso refractario, electricidad y electrónica, óptica, biomédica, joyería, etc. [18]. El óxido de aluminio o alúmina cristaliza en la estructura de corindón. Se trata de la fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) que es la variedad más estable. Su preparación implica diversas formas metaestables, como alúminas hidratadas y alúminas de transición.

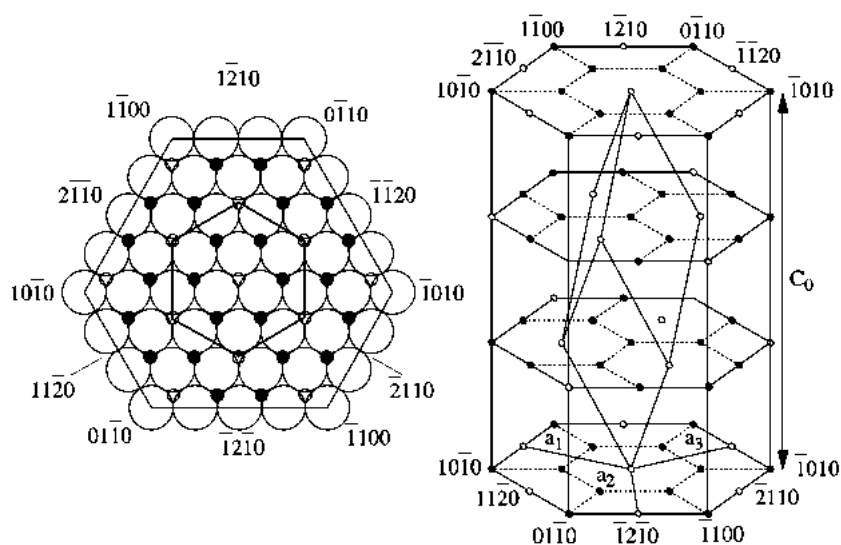


Figura 1.1 Estructura de la α -alúmina. En la izquierda se observa el plano basal; a la derecha una vista de la subred de cationes [16].

La estructura del corindón pertenece al sistema romboédrico; los parámetros de red para la alúmina son $a=0.4759$ nm y $c=1.299$ nm. La estructura del cristal se describe como un apilamiento hexagonal compacto de aniones O^{2-} en el que dos tercios partes están ocupadas por cationes Al^{3+} (Fig. 1.1). El referirse a aniones y cationes recuerda la ionicidad del enlace; se considera que el enlace de la alúmina es dos tercios partes de carácter iónico y una tercera parte covalente. Su alta energía de formación ($\approx 1,600$ kJ mol $^{-1}$) hace de la alúmina uno de los compuestos más compactos, resultando en una elevada dureza y altas temperaturas de fusión (2050°C) y ebullición (3500°C). Su densidad es cercana a 4 g/cm 3 , apenas la mitad que el hierro [18]. La tabla 1.2 resume las propiedades

termofísicas más importantes de la α - Al_2O_3 con 96% de pureza, grado similar a la alúmina (α - Al_2O_3 , 97%) empleada como material de relleno en la fabricación de los presentes compósitos Cu/ Al_2O_3 .

Tabla 1.2 Propiedades de la cerámica α - Al_2O_3 [19].

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad	g/cm^3	3.92
Dureza	Knoop 100g	1200
Módulo elástico	GPa	344
Relación de Poisson		0.22
Conductividad térmica	W/(m-K)	25
Coefficiente de expansión térmica		6.5
Resistividad eléctrica	$\Omega\text{-cm}$	$>10^{14}$

1.3.3 Nitruro de aluminio

El nitruro de aluminio (AlN) es un cerámico no-óxido de moderada dureza y resistencia a la ruptura, pero elevada conductividad térmica entre los cerámicos. Esta conductividad asociada con la alta resistividad eléctrica, buenas propiedades dieléctricas y un coeficiente de expansión térmica cercano al del silicio, y que varía linealmente con la temperatura, lo hacen un excelente candidato como substrato en micro-electrónicos. Algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 1.3.

El nitruro de aluminio presenta enlace covalente y la estructura cristalina de la wurtzita. Descompone a 2300°C bajo atmósfera de argón; en atmósfera de nitrógeno a 1500 psi la fusión toma lugar a 2700°C . El AlN sufre de oxidación a baja concentración de oxígeno ($<0.1\%$) a una temperatura de 700°C . Una capa de alúmina protege al AlN a temperatura de 1370°C , arriba de la cual finalmente fractura permitiendo que continúe la oxidación [18]. Debido a su estabilidad térmica, el nitruro de aluminio se sinteriza con la ayuda de aditivos (Y_2O_3 , YF_3 , CaO , Al_2O_3) bajo atmósfera de nitrógeno con o sin presión asistida. Los aditivos reaccionan con la alúmina u oxinitruros de aluminio presentes en la superficie para formar una fase líquida de aluminato de oxinitruro. La microestructura final está

compuesta de cristales de nitruro y fases secundarias de aluminatos en los límites de grano y los puntos triples de unión. El grado de cristalización y la distribución varían de acuerdo a la naturaleza del aditivo usado y el ciclo térmico. Como el nitruro de aluminio puro es muy buen conductor del calor y los aluminatos aislantes térmicos, el desarrollo de la microestructura, en particular la localización de las fases en los límites de grano, han sido objeto de extensa investigación. Aditivos base itrio (Y_2O_3 , YF_3), generan substratos de nitruro de aluminio sinterizados con las mayores conductividades térmicas (150-200 W/m-K).

Tabla 1.3 Propiedades termo-eléctricas del AlN [19]

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad	g/cm ³	3.27
Dureza	Knoop 100g	1200
Módulo elástico	GPa	300
Relación de Poisson		0.23
Constante dieléctrica		8.0-9.2
Conductividad térmica	W/(m-K)	110-260
Punto de fusión	°C	2232
Coefficiente de expansión térmica		3.8-4.4
Resistividad en volumen	Ω -cm	$>10^{12}$

1.4 Metalurgia de polvos

La *metalurgia de polvos (PM)* es una tecnología de procesamiento de metales a partir de polvos metálicos, pero también se utiliza en la consolidación de mezclas metal-cerámico [10, 14]. En la secuencia de la metalurgia de polvos convencional, los polvos se compactan en la forma deseada y después se calientan para causar la unión de las partículas y transformarlas en una masa rígida. El proceso de compactación, llamado *prensado*, se efectúa bajo carga controlada. La herramienta o matricería consiste de dados y uno o más punzones; puesto que puede resultar costosa, la metalurgia de polvos es un medio de producción apropiado para producción en volumen medio y alto. El tratamiento térmico, llamado *sinterización*, se realiza a una temperatura por debajo del punto de fusión del metal, controlando las velocidades de calentamiento y enfriamiento y el tiempo

de exposición del sinterizado. Las consideraciones que hacen de la metalurgia una tecnología comercial importante, incluyen [17]:

- Las partes fabricadas se pueden obtener en una forma final o semiterminada, eliminando o reduciendo la necesidad de procesamiento secundario.
- El proceso de metalurgia de polvos implica un mínimo desperdicio de material; aproximadamente 97% de los polvos iniciales se convierten en producto.
- Se pueden producir partes porosas de permeabilidad controlada. Esta característica se aprovecha para la producción de filtros metálicos.
- Es posible dar forma a ciertos metales difíciles de conformar por otras técnicas, como lo es la obtención de filamentos de tungsteno utilizados en la fabricación de lámparas incandescentes.
- Ciertas combinaciones de aleaciones metálicas y cermets (cerámico-metálicos) son posibles de fabricar únicamente por rutas de metalurgia de polvos.
- La metalurgia de polvos es comparable en control dimensional con la mayoría de los procesos de colada. Se pueden mantener tolerancias de ± 0.13 mm.
- Los métodos de producción son automatizados para una producción económica.

1.4.1 Materiales compósitos fabricados por metalurgia de polvos

Para compósitos cuyas matrices poseen una temperatura de punto de fusión relativamente alto ($>1000^{\circ}\text{C}$), la metalurgia de polvos es particularmente atractiva. La metalurgia de polvos convencional para la fabricación de un compósito de matriz metálica involucra el mezclado de los polvos matriz y refuerzo, y su subsiguiente sinterizado. Este método convencional de metalurgia de polvos es llamado *método de la mezcla*. Un método menos convencional de metalurgia de polvos es el *método del refuerzo recubierto*, el cual implica recubrir los refuerzos discontinuos con la matriz metálica y posteriormente su sinterización, de tal manera que el uso de polvos de la matriz metálica es opcional. Se ha encontrado que mediante el método del refuerzo recubierto se obtienen compósitos más densos y homogéneos que con el método de la mezcla cuando la fracción

volumétrica de refuerzo es elevada [4, 6-8]. Esto es debido a que una alta fracción volumétrica del refuerzo corresponde a una baja fracción volumétrica de la matriz, y un bajo volumen de la matriz se distribuye de mejor manera cuando se introduce en forma de recubrimiento sobre el refuerzo que cuando se agrega en forma de partículas. La distribución más uniforme de la matriz metálica resulta en menos contactos directos entre una unidad de refuerzo y otra, promoviendo así la sinterización y la reducción de porosidad en el compuesto final.

Un compuesto de matriz metálica con alta fracción volumétrica de un refuerzo de características duras, bajo coeficiente de expansión térmica, baja resistividad eléctrica y alta conductividad térmica; confiere mayor dureza, mayor resistencia a la cedencia, menor dilatación térmica, menor resistividad eléctrica y mayor conductividad térmica cuando está hecho por el método del refuerzo recubierto que cuando lo está por el método de la mezcla [7]. Sin embargo, existen factores microestructurales que limitan a un máximo crítico la fracción volumétrica de cerámico que puede introducirse en un metal; un alto volumen de cerámicos se asocia con una distribución no-homogénea de fases, un alto número de contactos cerámico-cerámico, y elevada porosidad en el compuesto.

La fracción volumétrica por encima de la cual el método de la mezcla genera compósitos con una alta porosidad es llamada la fracción volumétrica crítica. Yih y Chung [6] estimaron este volumen crítico en aproximadamente 60% para compósitos base cobre del tipo Cu/Mo, Cu/TiB₂ y Cu/SiC, fabricados a partir de partículas de 3 a 5.5 μm, y fibras cortas de diámetro 0.5-1.5 μm en el caso del SiC. Los compósitos Cu/Mo presentaron el CET más bajo, la mayor conductividad térmica y la resistividad eléctrica más baja.

Compósitos comerciales Cu/Mo con contenidos de relleno de 80 % volumen han sido fabricados por las compañías *Specialty Metal Products Division Ametek Inc* [20] y *Sumitomo* [21]; los métodos empleados son el del refuerzo recubierto y el de mezclado convencional, respectivamente. Ambos compósitos fueron caracterizados microestructural, térmica y eléctricamente por Yih y Chung [4],

encontrando que los compósitos de *Ametek* presentan menor porosidad, menor CET y menor resistividad eléctrica, lo cual confirma un mejor desempeño de los compósitos que emplean partículas cerámicas recubiertas como material de refuerzo sobre aquellos procesados por una técnica de mezclado convencional.

El usar partículas recubiertas, además de permitir una distribución más homogénea de las fases del compósito, origina también interfases más limpias, lo que se traduce en la mejora de sus propiedades físicas y mecánicas [8]. Sundberg y col. [22] desarrollaron compósitos Cu/SiC mediante prensado en caliente a temperaturas de 850 a 1200°C empleando polvos de SiC menores a 45 μm . Una desventaja de estos compósitos es la degradación de las partículas de SiC en la formación de compuestos Cu-Si, por lo que se emplearon recubrimientos de TiN sobre las partículas cerámicas. Los recubrimientos se aplicaron por deposición química de vapor para lograr una barrera en la difusión del silicio hacia la matriz de cobre y disminuir de esta manera la interacción química. Se comprobó la efectividad de los recubrimientos como barreras de difusión al obtener compósitos con conductividades tan altas como 322 W/m-K.

Tian y Shobu [5] encontraron una fracción volumétrica crítica tan baja como 40% vol. de refuerzo en la fabricación por prensado en caliente de los compósitos Cu/AlN a 1050°C. Los compósitos con fracciones volumétricas de AlN mayores a 40% experimentaron una drástica caída en la conductividad térmica, lo cual se asocia con una menor densificación, siendo apenas de 96% para los compósitos con 50% vol. de AlN. La conductividad máxima obtenida para un contenido de AlN de 40% vol. fue de 235 W/m-K y su CET de $12.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

1.5 Desarrollo de estructuras compuestas mediante la técnica de deposición autocatalítica

El uso de partículas cerámicas metalizadas en la fabricación de materiales compósitos de matriz metálica cumple varias funciones, entre las que destacan: evitar su deterioro debido a reacciones químicas interfaciales cuando existe afinidad entre los elementos del cerámico y la matriz metálica; distribuir

uniformemente el refuerzo en la matriz cuando se emplea la metalurgia de polvos; evitar contactos cerámico-cerámico para mejorar las propiedades termo-físicas del material; crear interfases más fuertes y limpias entre matriz y refuerzo. Entre las diversas técnicas de recubrimiento que existen, una de las más económicas y eficientes es la depositación autocatalítica. En el presente trabajo se emplea la técnica de depositación autocatalítica de cobre en la obtención de estructuras compuestas coraza-núcleo Cu-Al₂O₃, las cuales son empleadas como precursores metal-cerámico en la fabricación de compósitos Cu/Al₂O₃ vía pulvimetalurgia. Sin embargo como se reporta a continuación, la depositación no electrolítica de metales, no exclusiva a cobre, constituye una herramienta multifuncional en la preparación de sistemas híbridos metal-metal y metal-cerámico de aplicación en ingeniería.

Como lo anota Wolfgang [23], a partir de que Narcus reporta por vez primera en 1947 la química del recubrimiento autocatalítico de cobre, la técnica se ha extendido a aplicaciones en las industrias electrónica, de transporte y energética, principalmente, debido a las buenas propiedades de conductividad térmica y eléctrica de los recubrimientos, así como anticorrosivas y de resistencia al desgaste.

En la industria electrónica existe un desarrollo continuo de materiales avanzados que permiten hacer más eficiente la disipación de calor y evitan la falla de los componentes por fatiga térmica; en éste sentido la interconexión de los dispositivos juega un papel importante. En la actualidad se han desarrollado pastas adhesivas de polímeros con relleno conductor de cobre y/o plata que sustituyen a las soldaduras blandas de estaño. Una de las principales desventajas que presentan los materiales de cobre en este tipo de aplicaciones es que, a pesar de ser un material altamente conductor, presenta una tendencia natural a la oxidación. En este sentido, diversos estudios dirigen su atención al desarrollo de partículas de cobre y grafito recubiertas con películas delgadas de plata, las cuales resultan económicamente aceptables y presentan buena resistencia a la oxidación. Hai y col. [24] reportan recubrimientos electrolíticos homogéneos de

plata sobre partículas de cobre; sin embargo la técnica de deposición no controlada sobre las partículas también condujo a la formación in-situ de precipitados de plata libres en la solución. Xu y col. [25] reportan que el grado de oxidación en aire a 150°C de recubrimientos de plata en partículas de cobre de 3.4 μm aumenta conforme incrementa el porcentaje de plata en las superficies; entonces la uniformidad de las películas las hace termodinámicamente más estables. Tongxian y col. [26] desarrollaron un adhesivo conductor a partir de polvos de grafito recubiertos por deposición autocatalítica de plata. Obtuvieron que a una relación de 25% vol. de polvos recubiertos, el adhesivo presenta una resistividad eléctrica de solo $0.9 \times 10^{-3} \Omega\text{-m}$ y máxima adherencia.

En materiales compósitos con bajos contenidos cerámicos fabricados por procesos en estado líquido, se ha encontrado que el empleo de recubrimientos metálicos mejora la propiedad de mojado y por tanto las características interfaciales son más favorables debido a la disminución de productos de reacción interfacial. En dos trabajos distintos Rams y Ureña [27], investigaron el sistema AA6061/C, donde el refuerzo consiste de fibras cortas de carbón recubiertas con níquel y cobre. Las temperaturas de fabricación fueron de 650-950°C. En ambos casos las fibras de carbón sin recubrimiento se segregaron al frente de solidificación, mientras que en los compósitos con recubrimiento se distribuyeron de manera homogénea debido al aumento en la mojabilidad del sistema. En ninguno de los casos se dio la formación de carburos de aluminio Al_4C_3 debido a la eficiente protección que les brindaron los recubrimientos a las fibras. El cobre entró en solución con la matriz de aluminio incrementando su porcentaje de 0.43 a 3.34% peso.

Los recubrimientos metálicos en partículas cerámicas también se emplean en la obtención de cuerpos cerámicos avanzados; con la finalidad de incrementar su tenacidad a la fractura, recubrimientos metálicos se aplican en polvos cerámicos para que formen una zona interfacial dúctil que mejore su sinterabilidad. Hyun y col. [28] emplearon un proceso de deposición autocatalítica para recubrir partículas nanométricas de alúmina (300-400 nm); aplicaron 9 %peso de níquel y

sinterizaron a 1450°C por una hora en atmósfera de argón. Lograron obtener compósitos libres de porosidad, incrementando ligeramente la tenacidad a la fractura con respecto a cuerpos sinterizados de alúmina pura. Esto fue posible por la deformación plástica que sufre el níquel y a una mejorada adherencia interfacial entre el sustrato y el depósito.

Son conocidos los grandes esfuerzos de la industria del petróleo por encontrar alternativas que resuelvan los problemas asociados a la corrosión de los aceros generalmente expuestos a ambientes corrosivos. Se ha comprobado que el recubrir estos metales con películas Ni-P mejora significativamente su resistencia a la corrosión y al desgaste. Se han desarrollado películas compuestas metal-cerámico que incrementan aún más sus características anticorrosivas y antidesgaste. Hamid y col. [29] realizaron la deposición de estructuras compuestas Ni-P-WC sobre sustratos de acero con la finalidad de mejorar las propiedades superficiales y al desgaste. Obtuvieron recubrimientos compósitos con contenidos de refuerzo máximo de 53-55 %vol. La codeposición de partículas de WC mejoró gratamente las propiedades de dureza y resistencia a la abrasión. Aal y col. [30] reportan propiedades mejoradas al desgaste y corrosión por aplicación de depósitos compósitos comparada con los binarios Ni-P. Al incorporar en los recubrimientos Ni-P 61 %vol. de partículas de TiC-Al₂O₃ encontraron una resistencia a la corrosión significativamente mayor, así como disminución del coeficiente de abrasión debido a las características abrasivas de las partículas TiC-Al₂O₃ respecto a la matriz Ni-P.

1.6 Sinterización por pulsos de corriente eléctrica

La sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS) es un proceso de sinterización relativamente nuevo que permite la consolidación de cerámicos, metales y materiales compósitos a baja temperatura, con relaciones de calentamiento elevadas y tiempos de permanencia cortos en el orden de unos cuantos minutos [31].

1.6.1 Principio de funcionamiento

El proceso PECS se basa en el fenómeno de generación de descargas eléctricas. A una alta energía, bajos pulsos de corriente directa generan momentáneamente el incremento en temperatura por efecto Joule en la muestra de los polvos sinterizados; la temperatura se propaga en tiempos cortos a través de la muestra mejorando con esto la cinética de sinterización [32]. El arreglo consiste básicamente de una máquina con un eje de presurización vertical y sistema especial de energía con enfriamiento por agua; una cámara de vacío; control de atmósfera; sistema de liberación de vacío; generador especial de pulsos de corriente directa; y controlador de SPS (Fig. 1.2). Inicialmente, los polvos son contenidos en un dado de grafito dentro de la cámara de sinterización manteniendo el dado entre los electrodos; entonces los polvos son compactados bajo presión uniaxial y la energía de los pulsos. La temperatura aumenta instantáneamente, originando sinterizados de alta calidad en unos cuantos minutos.

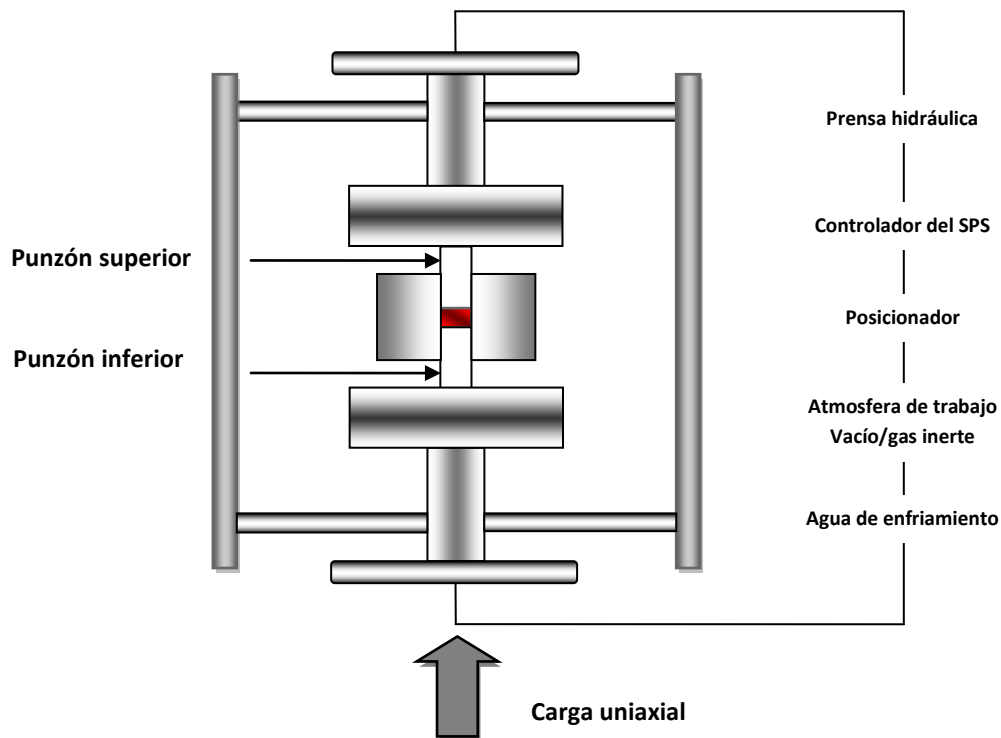


Figura 1.2 Componentes básicos del equipo PECS.

1.6.2 Mecanismos de sinterización

La técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica es un proceso de sinterización similar al prensado en caliente convencional, en cuanto a que los polvos son vertidos en un dado al que se ejerce presión uniaxial durante la sinterización [33]. Sin embargo, en vez de usar una fuente de calor externa, se utilizan pulsos encendido-apagado de corriente directa (DC) que pasan a través del dado eléctricamente conductor, y en algunos casos apropiados también a través de la muestra. Lo anterior implica que también el dado actúa como una fuente de calor externa y los polvos son calentados radialmente desde fuera y dentro.

La aplicación repetida de un pulso encendido-apagado de voltaje y corriente entre los polvos del material, la chispa de descarga puntual, y el calentamiento por efecto Joule, son transferidos y dispersados al espécimen completo. El fenómeno que se repite homogéneamente y los efectos durante la etapa encendido sobre la muestra, resultan en una eficiente sinterización a bajo consumo de potencia. Este proceso concentra pulsos de alta energía al punto de unión intergranular ofreciendo mejoras significativas sobre los procesos convencionales de prensado en caliente y prensado isostático en caliente. Cuando la chispa de descarga aparece en el espacio entre las partículas de un material, un estado local de alta temperatura de varios miles de grados centígrados ocurre momentáneamente. Esto causa vaporización y la fusión de las superficies de las partículas de los polvos durante el proceso PECS; durante esta etapa, formas estrechas o cuellos se forman alrededor del área de contacto entre las partículas. Estos cuellos gradualmente se desarrollan y la deformación plástica progresa durante la sinterización, resultando algunas veces y dependiendo de las características de los polvos, en densificaciones por encima de 99%.

Estudios de simulación han intentado explicar el efecto combinado de los fenómenos eléctricos y térmicos sobre la sinterización de los especímenes [31, 32, 34-36]. Tales análisis llevan a la conclusión que los punzones generan la mayor parte del calor. La temperatura de la muestra incrementa debido a la conducción

térmica de los punzones. Por lo tanto, en el caso de cerámicos refractarios, el calentamiento homogéneo en periodos de tiempo cortos puede estar limitado a muestras de espesores muy pequeños debido a la baja conductividad del cerámico. Estos estudios reportan también que la corriente eléctrica es máxima al final del punzón y casi cero en el material refractario; en otras palabras, la mayoría de la corriente se dispersa por el dado.

1.7 Control térmico y empaquetamiento electrónico

El constante incremento en las densidades de potencia y la disminución en dimensiones de los transistores son sellos característicos de circuitos de las computadoras modernas, dispositivos portátiles y de comunicaciones, productos de consumo, y la mayoría de los dispositivos electrónicos [37]. Ambas tendencias representan un desafío dentro del circuito y del empaquetamiento que le rodea acelerando el desarrollo de materiales altamente conductores; entre ellos, los materiales compósitos de matriz metálica [9, 38]. Debido a la disponibilidad de semiconductores monocristalinos de alta calidad, el problema crítico en la industria electrónica no pertenece a los semiconductores, sino que está relacionado al *empaquetamiento electrónico*, incluyendo porta circuitos, tapas, cajas, disipadores térmicos, etc. (Fig. 1.3). Los materiales de empaquetamiento electrónico desarrollan varias funciones: transmiten señales de circuito integrado a circuito integrado; proporcionan potencia a los circuitos integrados; generan interconexiones para formar un nivel jerárquico; y protegen tanto mecánica como ambientalmente a los circuitos integrados. Estas funciones se representan esquemáticamente en la Fig. 1.4.

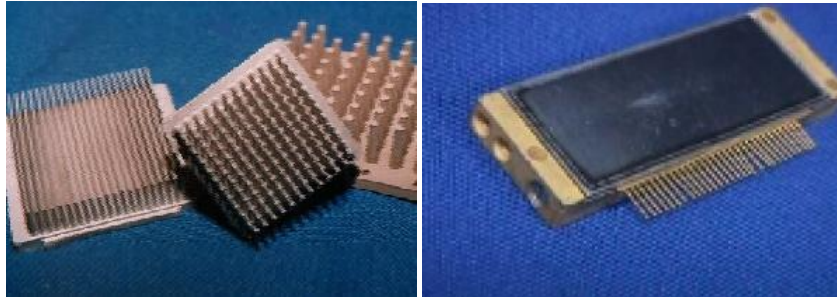


Figura 1.3 Dispositivos para aplicaciones en el control térmico y empaquetamiento electrónico. a) Disipador térmico; b) Ensamble de empaquetamiento para un dispositivo de ondas (Al/SiC).

Es reconocido que el *control térmico* es un aspecto importante en el diseño de equipos electrónicos modernos pues el desempeño de los dispositivos es afectado significativamente por la temperatura. Aunado a ello, la vida útil de los dispositivos puede ser disminuida drásticamente debido a los grandes esfuerzos térmicos que ocurren especialmente en las interfases, lo cual se debe principalmente a la diferencia en coeficientes de expansión térmica que existe entre los diferentes componentes de un sistema electrónico. Las funciones del empaquetamiento dictaminan las propiedades requeridas y son base para la selección apropiada de los materiales, dentro del costo y restricciones de procesamiento [39].

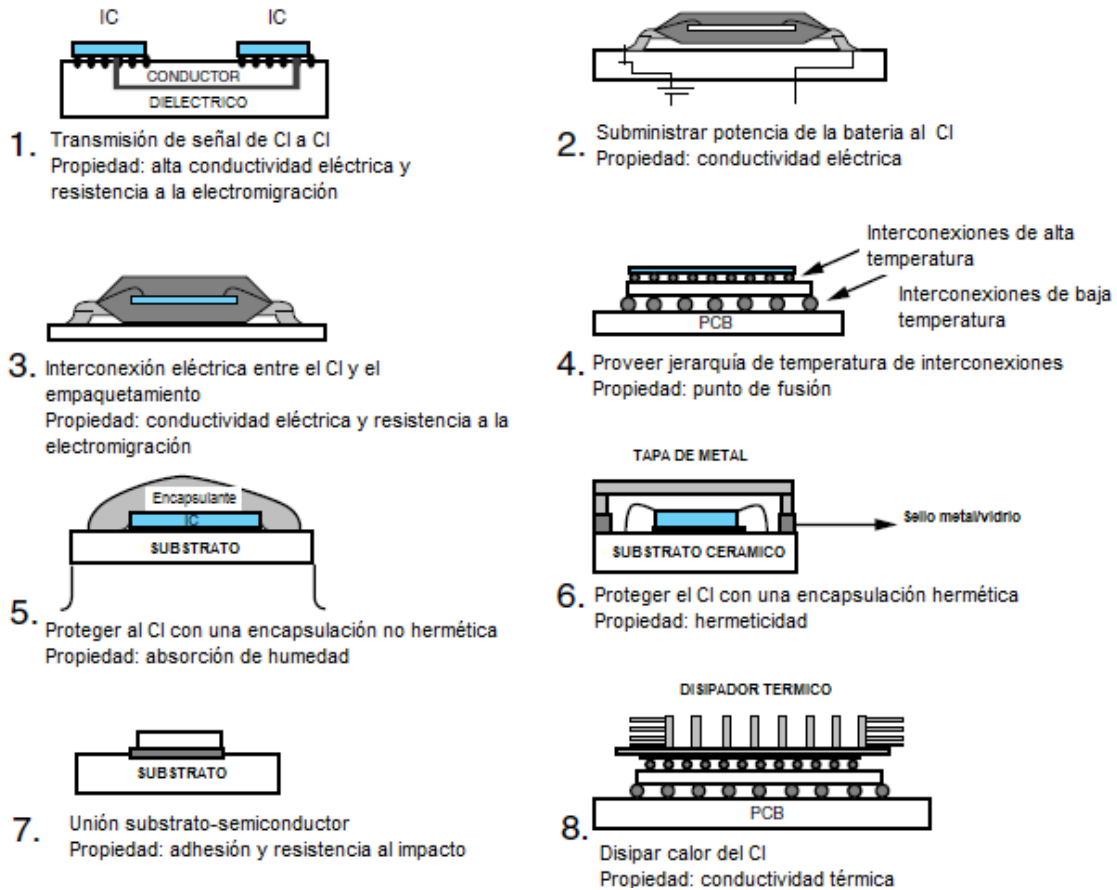


Figura 1.4 Función de los materiales en el empaquetamiento electrónico [39].

1.7.1 Propiedades para materiales de empaquetamiento electrónico y control térmico.

La Fig. 1.5 muestra el diagrama esquemático de un procesador de computadora donde se aplican las principales funciones de los materiales de empaquetamiento y control térmico. Por ejemplo, la función en el propagador y en el disipador térmico es extraer y disipar el calor generado durante el funcionamiento del material. El porta chip tiene la función de dar soporte mecánico al procesador. Ambos materiales están en contacto con materiales de bajo coeficiente de expansión térmica utilizados como sustratos, generalmente semiconductores o cerámicos.

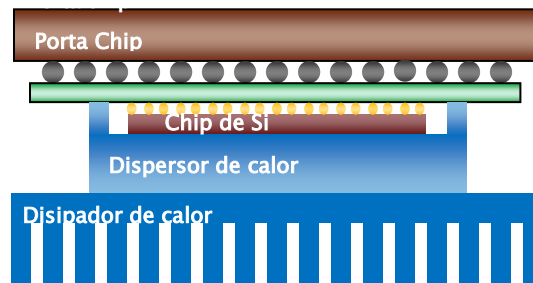


Figura 1.5 Diagrama esquemático de un procesador de Si con propagador de calor (típicamente fabricado de Cu) y disipador térmico montados en un porta chip [40].

Como se observa, el sistema de empaquetamiento del sistema cumple con las cuatro funciones principales [9]:

- i. Soporte mecánico;
- ii. Interconexión eléctrica para distribución de señal y potencia;
- iii. Protección de la circuitería de las condiciones ambientales;
- iv. Control térmico (*thermal management*) para mantener la temperatura interna del producto/sistema y dispositivo, y controlar los efectos térmicos sobre los circuitos y rendimiento del sistema.

Para aplicaciones de control térmico se requiere una alta conductividad térmica (λ) de los materiales. Para elementos que son parte de componentes en movimiento, una relación útil es la conductividad térmica específica (λ/ρ) [13]. Los materiales candidatos para el empaquetamiento electrónico deben tener además un coeficiente de expansión térmica de 4 a $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para coincidir con aquel de los substratos semiconductores y cerámicos, y de este modo evitar el aumento de esfuerzos residuales en esta región crítica [4, 5]. La Fig. 1.6 muestra aquellos materiales con alto rendimiento para control térmico y que cuentan con una buena relación (λ/ρ).

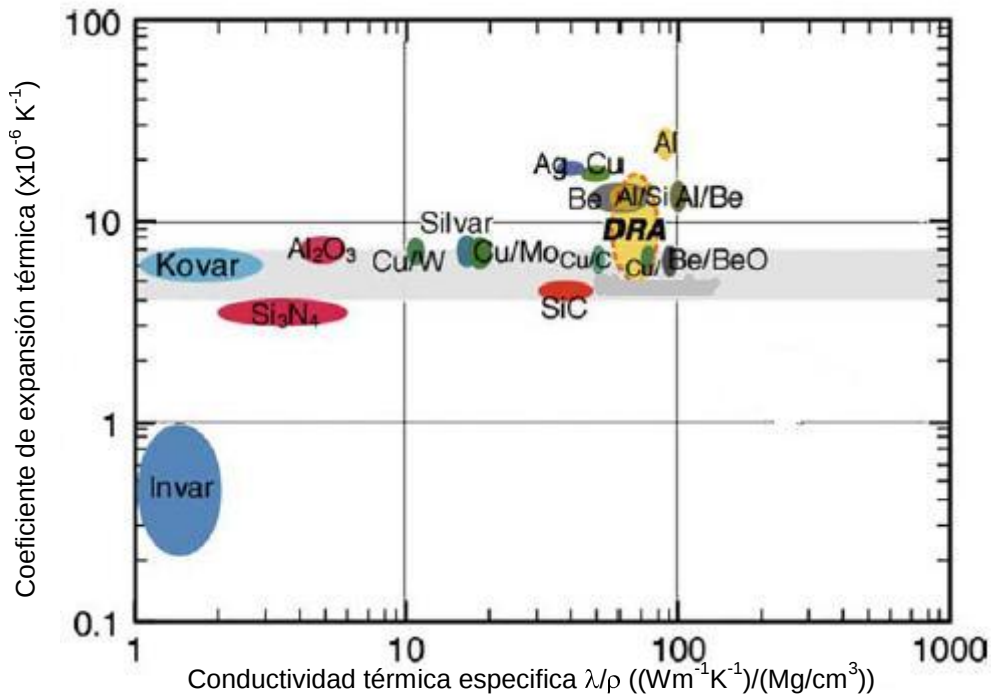


Figura 1.6 Comparación de materiales para control térmico [13].

Los disipadores térmicos son materiales que se caracterizan por poseer una alta conductividad térmica y que cumplen la función de disipar el calor de los sistemas electrónicos. Debido a que están unidos a materiales de bajo coeficiente de expansión térmica (por ejemplo, a tableros de circuito), también requieren tener un bajo coeficiente de expansión térmica [40]. Los materiales de empaquetamiento y control térmico convencionales y sus propiedades se dan en la Tabla 1.4. La aleación Kovar se ha preferido como material de empaquetamiento debido a su soldabilidad y su bajo CET que es compatible con el de los semiconductores [13, 40]. Sin embargo, este material sufre de pobre conductividad térmica y alta densidad. El cobre y las aleaciones de aluminio se usan frecuentemente como placas de base para módulos de potencia por sus buenas conductividades térmicas. En su caso, una limitante es que sus coeficientes de expansión térmica son mucho más elevados que los deseados para unirlos a sustratos y semiconductores; tal disparidad de CET usualmente causa la falla de los componentes disminuyendo su tiempo de vida útil. El molibdeno, el tungsteno y los compósitos Cu-W y Cu-Mo [4, 7, 9] proporcionan coeficientes de expansión térmica compatibles con los de los sustratos cerámicos y una conductividad

térmica favorable. Los compósitos berilio-berilia, con buenas propiedades termo-físicas, baja densidad y alto módulo están restringidos por su toxicidad.

Tabla 1.4 Propiedades de los materiales de empaquetamiento convencionales [40]

Material	Densidad g/cm ³	CET (x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Conductividad térmica (Wm ⁻¹ °C ⁻¹)	Módulo elástico (GPa)	Módulo específico (GPa cm ³ g ⁻¹)
Kovar	8.1	5.2	11-17	150	18.5
Cu	8.96	17.8	398	117	13.1
Al	2.71	23.6	222	69	25.5
W	19.3	5.0	140	406	21
Mo	10.2	4.5	170	320	31.4
W-Cu (10-20 wt % Cu)	15.7-17.0	6.5-8.3	180-200	367	21.6-23.4
Mo-Cu (15-20 wt % Cu)	10	7-8	160-170	313	31.3
Be-30 wt % BeO	2.1	8.7	210	303	144.3

1.7.2 Estado del arte del mercado de los MMC's en la industria microelectrónica

El control térmico y el empaquetamiento electrónico en la industria electrónica consumió el 27% del mercado mundial de los MMC's en 1999 y se estimó un incremento en su consumo del 9.8% durante el año 2004 [12]. A su vez, dentro de la industria electrónica, el control térmico y el empaquetamiento electrónico ocupan el 67% de los MMC's producidos [12, 13]. Los materiales compósitos de matriz metálica más comunes incluyen el Cu/Mo y el Cu/W. Aunque en un principio eran producidos por infiltración de preformados de Mo y W con cobre líquido, este método ha sido desplazado por técnicas de metalurgia de polvos que permiten obtener compósitos con características microestructurales superiores [13].

Anualmente se producen más de un millón de piezas para el control térmico en la industria electrónica. El segmento más grande del mercado es el empaquetamiento de dispositivos de radio frecuencia en sistemas de

telecomunicaciones y radares. Los compósitos de bajo peso como el Al/SiC son especialmente importantes para sistemas satelitales. Además, la capacidad de obtener compósitos con formas semiterminadas en este sistema permite combinar funciones de empaquetamiento electrónico y de control térmico (Fig. 1.7). Así mismo, la innovación de los procesos permite integrar la alimentación de potencia de alimentación a los dispositivos electrónicos y su unión a bases cerámicas en una sola operación [41]. Una variedad de componentes en el control térmico de microprocesadores forman el segundo mayor segmento del mercado. Este incluye disipadores de calor para empaquetamientos de circuitos integrados, placas de enfriamiento, porta chips y disipadores térmicos. En este tipo de aplicaciones entran materiales compósitos con matrices de cobre como los ya mencionados Cu/Mo y Cu/W [4].

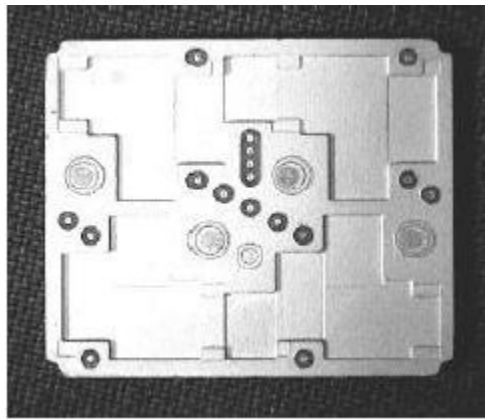


Figura 1.7 Empaquetamiento de microondas con alta densidad de interconexión (fabricado por *The Ceramics Process Corporation*).

1.7.3 Materiales compósitos base cobre

Puesto que el presente estudio está enfocado a la fabricación y caracterización termo-física de compósitos base cobre utilizando como relleno partículas de alúmina y nitruro de aluminio con posible aplicación en control térmico y empaquetamiento electrónico, la presente sección muestra el estado del arte de materiales compósitos base cobre empleados a nivel comercial y/o desarrollados e investigados a nivel laboratorio.

Resultado de las promisorias características físicas y mecánicas obtenidas de la combinación de materiales disímiles que llevan a la formación de estructuras híbridas denominadas materiales compósitos de matriz metálica, se han desarrollado paralelamente una gran cantidad de técnicas de procesamiento y un cúmulo de combinaciones metal-cerámico con objeto de optimizar sus propiedades y de hacer su fabricación económicamente costeable [13]. Entre los principales consumidores de MMC's se encuentran las industrias automotriz, electrónica y aeroespacial, en orden de importancia. En general dentro de las principales aplicaciones electrónicas se encuentra el *control térmico y el empaquetamiento electrónico* [12, 13].

El cobre es el material más comúnmente usado cuando se requieren materiales de alta conductividad térmica ($k_{Cu} \approx 400 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Sin embargo, sufre de un alto valor para el coeficiente de expansión térmica ($\alpha_{Cu} = 17 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Una forma de bajar el coeficiente de expansión térmica es formar un compósito de matriz metálica usando un relleno de bajo coeficiente de expansión térmica. Los materiales de relleno para la fabricación de materiales compósitos base cobre utilizados principalmente dentro de la industria electrónica son Co, W, carbón, SiC, BeO, TiB₂, y AlN [5, 9, 38]. Los contenidos de relleno se encuentran normalmente en un rango de 50-75 % volumen. Debido al alto punto de fusión del cobre (1083°C), se prefieren rutas de procesamiento por tecnología de polvos [5, 40].

La combinación de propiedades obtenida en pares metal-metal o metal-cerámico es el principal criterio de selección para los materiales a introducir en una matriz de cobre. Aunque el cobre es buen conductor térmico, es preferible introducir un relleno con alta conductividad térmica para maximizar la conductividad térmica del compósito. Buenos candidatos para la obtención de compósitos metal-metal son los metales refractarios Co y W, cuyas propiedades se listan en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Propiedades físicas de algunos metales de ingeniería [15]

Metal	Densidad (g/cm³)	Punto de fusión (°C)	Conductividad Térmica (W m⁻¹-K⁻¹)	CET (X10⁻⁶)	Resistividad Eléctrica (10⁻⁶ Ω-cm)	Módulo Elástico (GPa)
Al	2.7	658	210	24	2.79	68.3
Cu	8.96	1083	385	16.4	1.7	110
Fe	7.9	1535	76.2	12.2	8.9	197
Mo	10.22	2620	145	4.9	5.17	324
Ni	8.88	1455	60.7	13.1	6.4	207
W	19.3	3370	163.3	4.4	5.65	345

La buena conductividad térmica del molibdeno aunado a su bajo CET, hacen de él un material apropiado para formar MMC's base cobre. Compósitos de matriz metálica en el sistema Cu/Mo fueron fabricados por Yih y Chung [4] con fracciones de molibdeno de 33-73% vol. Los compósitos se fabricaron a partir de una ruta convencional de metalurgia de polvos; pero también por una técnica modificada empleando partículas metalizadas como material de relleno. Mediante la técnica convencional, a cantidades de refuerzo >53.4% vol., los valores de conductividad térmica y eléctrica disminuyeron dramáticamente. Este volumen de cerámicos es considerado como carga crítica de relleno; a porcentajes mayores, la porosidad en los compósitos incrementa, además de formar aglomerados de Mo que producen una estructura no homogénea del compósito. En el caso de los compósitos fabricados mediante la técnica no convencional por deposición química, el recubrimiento metálico obligó a una distribución uniforme de la matriz. En resumen, a partir del método convencional, la distribución de la matriz metálica es menos uniforme con el incremento de refuerzo aumentando también el número de contactos directos entre partículas; esta microestructura resulta en baja conductividad térmica y pobres propiedades mecánicas. No existió una diferencia notable de CET entre compósitos con similar contenido de relleno. No obstante, el CET para los compósitos fabricados mediante la técnica modificada fue más bajo con respecto a los fabricados por metalurgia de polvos convencional, lo que se atribuye principalmente a uniones interfaciales más fuertes.

La Tabla 1.6 resume las principales características de dos compósitos Cu/Mo grado comercial: el CMSH (*Sumitomo Electric Industries*) fabricado por una ruta convencional de metalurgia de polvos; y el AMC7525 (*Specialty Metal Products*) fabricado a partir de precursores metalizados. La Tabla también muestra las propiedades de los compósitos Cu/Mo fabricados por Yih y Chung [4] a través de las rutas convencional y modificada por recubrimientos. Las propiedades térmicas de los compósitos *Ametek* son superiores a la de los compósitos de *Sumitomo* y los de Yih y Chung fabricados por la ruta convencional de metalurgia de polvos. Las propiedades mejoradas de los compósitos *Ametek* se atribuyen a las ventajas ya expuestas que representa usar un recubrimiento como matriz metálica. Con respecto al compósito con 73.3 % vol. de Mo fabricado por la misma técnica modificada de deposición química por Yih y Chung [4], el compósito *Ametek* presenta aún una mayor conductividad térmica pero en menor escala, sin embargo el CET es prácticamente el mismo. Esta superioridad en propiedades entre compósitos procesados por la misma ruta modificada se atribuye al mayor tamaño de partícula (85 μm) empleado por *Ametek*, comparado con el tamaño de 4.5 μm empleado por Yih y Chung. Se ha demostrado que a mayor tamaño de partícula incrementa la conductividad térmica en compósitos, pues disminuye el volumen de discontinuidades que representan las interfases metal-cerámico [4, 6, 7, 42, 43].

Tabla 1.6 Comparación de los compósitos fabricados por Yih y Chung y los fabricados por las compañías *Sumitomo* y *Ametek* [4]

Método	Yih y Chung		Sumitomo	Ametek
	P/M convencional	P/M no convencional		
Tamaño de partícula (μm)	4.5	4.5	4.0	85
% Mo	73.3	73.3	80	75
Porosidad (% vol.)	8.7	1.5	4.7	0.8
Densidad (g/cm^3)	8.99	9.70	9.47	9.82
Dureza (RB)	76	97	42	82
CET ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	8.2	7.3	8.0	7.7
Resistividad eléctrica	4.92	3.87	5.62	4.4
Conductividad térmica	114	141	--	185

La Tabla 1.7 muestra las propiedades de los sistemas compósitos Cu/SiC_w y Cu/TiB₂, reportados también por Yih y Chung [4, 42, 43]; el contenido de relleno en ambos compósitos es de 48-50% vol. Las conductividades térmica y eléctrica de los compósitos guarda el mismo orden que las mostradas por sus materiales de relleno, es decir Cu/Mo > CuTiB₂ > Cu/SiC. La resistencia de cedencia a la compresión de los compósitos Cu/SiC_w y Cu/TiB₂ es similar, y a su vez mayor que la de los compósitos Cu/Mo. Los reportes de fabricación de los compósitos Cu/SiC_w y Cu/TiB₂ [4, 42, 43] señalan también la superioridad en propiedades de los compósitos que emplean partículas recubiertas respecto de aquellos procesados por metalurgia de polvos convencional.

Tabla 1.7 Comparación de propiedades fabricados por un método de metalurgia de polvos no convencional [7].

Material	Cu/Mo	Cu/SiC _w	Cu/TiB ₂
% Vol. de refuerzo	50	50	48
Conductividad térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{ }^\circ\text{K}^{-1}$)	221	60	176
CET ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	9.5	10.2	10.2
Resistividad eléctrica ($10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$)	2.9	19.5	3.4
Resistencia a la cedencia compresión(MPa)	472	651	659

Glend Sundberg y col. [44] fabricaron compósitos Cu/SiC_p con un contenido de relleno de 31% vol. mediante la técnica de metalurgia de polvos utilizando partículas de SiC de 44 μm recubiertas con cobre. Al igual que los compósitos reportados por Yih y Chung [7], estos compósitos presentaron una menor segregación de SiC y menor cantidad de contactos entre partículas de SiC, lo cual significa una disminución de barreras térmicas dentro del compósito. Su coeficiente de expansión térmica a temperatura ambiente fue de $11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y la conductividad térmica de $322 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Para aplicaciones en empaquetamiento electrónico el AlN es sumamente atractivo debido a que su alta conductividad térmica hace posible remover rápidamente el calor de un circuito; sus buenas propiedades eléctricas y mecánicas, y un bajo coeficiente de expansión térmica que puede coincidir con el de los materiales semiconductores, ayuda a evitar esfuerzos térmicos. No obstante sus buenas características, sólo existe un trabajo reportado en la literatura para materiales compósitos de matriz metálica en el sistema Cu/AlN [5]. En ese trabajo, los compósitos fueron preparados con fracciones volumétricas de 10-50% de AlN (AlN con ~6% peso de Y₂O₃) y tamaño de partícula de 75-150 μm; la ruta de fabricación fue metalurgia de polvos convencional. Se reporta una composición óptima de AlN de 40% vol., compósitos en los que se obtiene un máximo de densificación (98.4%) y conductividad térmica de $235 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ con CET de $12.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Para los compósitos con 50% vol. de AlN la densidad relativa disminuyó a ~96%.

Shu y Tu [45] fabricaron compósitos Cu/SiC por el método de metalurgia de polvos. Aplicaron recubrimientos de cobre sobre las partículas cerámicas antes de mezclarlas con las partículas de cobre con el objetivo de mejorar la unión entre el Cu y SiC durante la sinterización. Midieron el coeficiente de expansión de los compósitos fabricados en un rango de temperaturas de 50 a 550°C. Los resultados mostraron que el recubrimiento sobre las partículas cerámicas promueve su distribución uniforme en la matriz metálica. A través de curvas dilatómetricas encontraron la generación de esfuerzos residuales en la interfase

matriz-cerámico, los cuales se atribuyen a la diferencia en coeficientes de expansión térmica entre matriz y refuerzo. Los esfuerzos térmicos generan deformación plástica en la matriz, pues el esfuerzo de compresión ejercido al compacto durante el enfriamiento excede el esfuerzo de cedencia del cobre. Los esfuerzos residuales pueden ser removidos de manera efectiva mediante un tratamiento térmico de recocido.

Zhang y col. [46] prepararon preformados de SiC mediante moldeo por inyección con distribuciones de partícula bimodales y trimodales; usaron partículas de tamaños de 13-100 μm en orden de lograr el máximo empaquetamiento cerámico a través del acomodo de las partículas. Posteriormente las infiltraron con cobre mediante la ruta de infiltración sin presión a 1430°C por 40 min. Realizaron la caracterización térmica, mecánica y microestructural de los compósitos. Lograron compósitos con contenidos de refuerzo arriba de 64 % vol. mediante el uso de mezclas de refuerzo bimodales; porosidades de 1.8-3.5% se atribuyeron a la pobre mojabilidad entre Cu y SiC, y a la evaporación del cobre a la temperatura de infiltración manejada. Los coeficientes de expansión térmica obtenidos fueron de $7.5\text{-}10.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (20-500°C), valores apropiados para empaquetamiento electrónico. Los compósitos fueron sometidos a un recocido, liberando así los esfuerzos internos derivados del proceso de fabricación; de esta manera se logró una disminución del coeficiente de expansión térmica. Al igual que Shu y Tu [45], se realizó un análisis de los esfuerzos residuales en la matriz por pruebas de dilatometría; un fenómeno de histéresis muestra la separación entre las curvas de enfriamiento y calentamiento durante el tratamiento térmico, lo cual evidencia la deformación térmica en el material. Tal deformación es inevitable en el material con alto contenido de SiC debido a la diferencia en coeficientes de expansión térmica entre el cobre y el carburo de silicio. La matriz se deforma plásticamente durante el ciclo de calentamiento debido a que el esfuerzo de compresión excede el esfuerzo de cedencia del cobre. La deformación plástica en el material desapareció después del tercer ciclo de calentamiento.

Treichler y col. [47] emplearon una técnica de mapeo químico elemental denominada TOFSIMS para determinar la distribución de elementos en la matriz de compósitos Cu/SiC con adiciones de titanio y contenido de refuerzo de 30-70 %vol. El titanio fue añadido para mejorar las propiedades mecánicas; la distribución elemental y microestructura fue también relacionada con la conductividad térmica del compósito. Encontraron que la adición de 0.5 %Ti resultó insuficiente para evitar la reactividad entre el Cu y el SiC de los compósitos obtenidos por metalurgia de polvos; el silicio difunde en la matriz de cobre reduciendo de manera significativa la conductividad térmica de los compósitos (85-110 W/m-K).

1.7.4 Otros sistemas híbridos para aplicaciones de empaquetamiento electrónico

Además del cobre, otros metales como el aluminio y el hierro muestran características de conductividad térmica apropiadas para ser considerados en aplicaciones de empaquetamiento electrónico y control térmico. A continuación se mencionan los aspectos más importantes de algunos trabajos reportados al respecto.

Ma y col. [48] reportan 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 MgO; esto es posible por la conversión de la fase Fe₃O₄. De acuerdo a los autores, el coeficiente de expansión térmica mostrado por los compósitos los hace apropiados para aplicaciones de empaquetamiento electrónico, aunque no reportan valores de las propiedades termo-físicas. Molina y col. [49] proponen el uso de mezclas bimodales de SiC en la fabricación de compósitos SiC/Al mediante infiltración asistida por presión. Empaquetaron las partículas en tubos de cuarzo y después fueron infiltradas por aluminio líquido bajo presión de N₂. Obtuvieron compósitos con 55-70 %vol. SiC; las mezclas con 60% de partículas gruesas mostraron el máximo empaquetamiento de 70%, siendo 30% más densas que los compactos empaquetados con polvos de tamaño fino. Los coeficientes de expansión térmica

fueron de $13-8.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, dependiendo de la fracción volumétrica del cerámico. Las conductividades térmicas de los compósitos fueron superiores a 200 W/m-K , magnitud apropiada para aplicaciones de empaquetamiento electrónico. No obstante, los valores experimentales resultaron menores que los valores teóricos predichos, lo cual se atribuye a que la matriz presentó trazas de Si que entró en solución sólida con el aluminio, y cuya procedencia se debe a la descomposición de los tubos de cuarzo en los que se empacaron las partículas cerámicas.

Couturier y col. [3] reportan la obtención de compósitos en el sistema Al/AlN con un contenido máximo de partículas de 56.5 %vol. mediante infiltración asistida por presión de N_2 a 750°C por 45 s. Las matrices consistieron de aluminio con contenidos de silicio de 0 a 22 %peso. Previo a la infiltración, los preformados fueron compactados a presiones de 30 a 100 MPa en orden de obtener el máximo empaquetamiento de las partículas. Los compactos en verde fueron precalentados a 600°C por 2 h para eliminar los aditivos orgánicos; posteriormente se presinterizaron con objeto de proveer rigidez y que pudiesen soportar las presiones de infiltración. Los compósitos mostraron una conductividad térmica de 110 W/m-K y un coeficiente de expansión térmica de $8.9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ con la máxima cantidad de silicio en la matriz. La conductividad térmica no fue afectada por el contenido de silicio en la matriz de aluminio.

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se dividió en tres partes. En la primera se efectúa un estudio de compactación axial en frío en el sistema Cu/Al₂O₃ empleando partículas de alúmina metalizadas y sin metalizar. En una segunda etapa se fabricaron los compósitos Cu/Al₂O₃ empleando precursores de alúmina metalizada con cobre vía una ruta modificada de deposición química y metalurgia de polvos; los resultados se comparan con compósitos similares pero fabricados por una ruta de pulvimetalurgia convencional por mezclado y sinterización. Finalmente, una tercera parte consiste en la preparación y caracterización termoeléctrica de compósitos Cu/AlN por mezclado y sinterización.

2.1 Estudio de compresibilidad de las mezclas Cu/Al₂O₃

Esta sección describe el método empleado en la síntesis de las partículas compuestas Cu-Al₂O₃ mediante una técnica de deposición autocatalítica de cobre. También se detalla el procedimiento utilizado en la construcción de las curvas de compresibilidad, *presión vs. densificación*, al estudiar el efecto del metalizado en el grado de densificación y distribución de partículas en la matriz metálica. Se describen también las técnicas experimentales empleadas en la caracterización microestructural de los compósitos sinterizados sin presión.

2.1.1 Materiales

Se utilizaron como matriz metálica polvos de cobre grado electrolítico definidos como finos y gruesos, con un tamaño de partícula de $D_{50}=17.62\ \mu\text{m}$ y $D_{50}=60\ \mu\text{m}$, respectivamente (99.9% pureza, *Atlantic Equipment Engineers*). Como material de relleno se emplearon partículas de alúmina con un tamaño experimental de $D_{50}=58.23\ \mu\text{m}$ (97% pureza, *Saint-Gobain, industrial Ceramics*). Las mezclas cobre-alúmina empleadas en los ensayos de compresibilidad fueron preparadas de dos maneras. Primero se prepararon mezclas de polvos de alúmina pura con cobre metálico. En un segundo procesamiento se emplearon partículas de alúmina recubiertas con cobre del tipo núcleo-coraza. El recubrimiento de cobre se aplicó

mediante una ruta de depositación autocatalítica, cuyo procedimiento se describe a continuación.

2.1.2 Metalización de alúmina con cobre

Con la finalidad de remover posibles impurezas adsorbidas, además de proveer centros nucleantes de paladio sobre la superficie cerámica que induzcan la reacción catalítica para el proceso de recubrimiento con cobre, las partículas de alúmina fueron sometidas a un proceso de limpieza y activación. El procedimiento para la activación de una carga de 100 g de alúmina es el siguiente:

1. Limpieza de la superficie por la inmersión de las partículas en 200 ml de acetona con agitación ultrasónica continua por 15 min.
2. Limpieza y microrugado en 200 ml de HNO_3 con agitación por 15 min.
3. Sensibilización de la superficie en una solución conteniendo 10 g/L de cloruro de estaño (SnCl_2) y 40 ml/L de ácido clorhídrico (HCl) durante 20 minutos.
4. Activación en una solución de 0.25 g/L de cloruro de paladio (PdCl_2) y 2.5 ml/L de HCl por 20 min.
5. Secado a 110 °C.

Los polvos fueron minuciosamente lavados con agua destilada entre cada etapa para evitar la contaminación de las soluciones.

El baño autocatalítico empleado contiene sulfato de cobre como fuente del metal, sal disódica EDTA como agente quelante y formaldehído (HCHO) como agente reductor. Partículas de alúmina con un tamaño $D_{50} = 58.3 \mu\text{m}$ se usaron como sustratos para este proceso.

Cargas de 15 g de alúmina fueron transferidas dentro del baño químico de cobre, el cual tiene la composición mostrada en la Tabla 2.1. El baño se mantuvo a una temperatura constante de 70°C con agitación continua durante 15 min. Las partículas recubiertas fueron separadas de la solución por decantación y lavadas con agua destilada. Finalmente los polvos se secaron por 1 h a una temperatura de 110 °C. Puesto que uno de los objetivos del trabajo es obtener compósitos con

diferentes contenidos metálicos, el proceso de metalización se aplicó hasta en cuatro etapas consecutivas sobre las partículas de alúmina con la finalidad de obtener el mayor porcentaje de cobre por re-metalización; una vez que las partículas cerámicas son depositadas en su superficie con cobre, ya no es necesario llevar a cabo el proceso de activación de las superficies, pues el metalizado actúa por sí mismo como superficie catalítica para que la metalización continúe llevándose a cabo.

Tabla 2.1 Composición del baño no electrolítico de cobre

Sulfato de cobre, pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8 g/L
EDTA, sal disódica	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32 g/L
2,2-Dipyridil	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	20 mg/L
Hexacianoferrato de potasio	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60 mg/L
Formaldehído al 37%	HCHO	7 ml/L

2.1.3 Curvas de compresibilidad

En la preparación de las mezclas cobre-alúmina se emplearon dos métodos. En el primer método, las muestra cobre-alúmina se prepararon por mezclado convencional de los polvos de cobre y alúmina puros; el contenido de alúmina se ajustó a porcentajes de 30, 40, 50 y 60% vol. Se prepararon en total ocho muestras por el método de las mezclas; cuatro que usaron polvo de cobre fino; y cuatro más con polvo de cobre grueso. Con el propósito de estudiar el efecto del recubrimiento en el comportamiento de compresibilidad y la microestructura resultante de los compactados $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, se utilizó un segundo método de mezclado el cual consiste en usar las partículas de alúmina recubiertas (22.7 %vol. Cu) como refuerzo en la matriz de cobre. Los polvos recubiertos se prepararon a través de cuatro re-metalizaciones; la cantidad de los depósitos de cobre asegura un recubrimiento de cobre completo y homogéneo sobre las partículas cerámicas. La Fig. 2.1 muestra la sección transversal de una partícula de alúmina recubierta con cobre y montada en resina; se observa la continuidad y homogeneidad del espesor metálico de cobre en toda su superficie sin importar su geometría. Con objeto de lograr la misma relación metal-cerámico que las mezclas

preparadas por el método de mezclado convencional, se adicionaron polvos de cobre finos y gruesos a los polvos de alúmina metalizada para ajustar el contenido cerámico a 30, 40, 50 y 60% vol. Al_2O_3 .

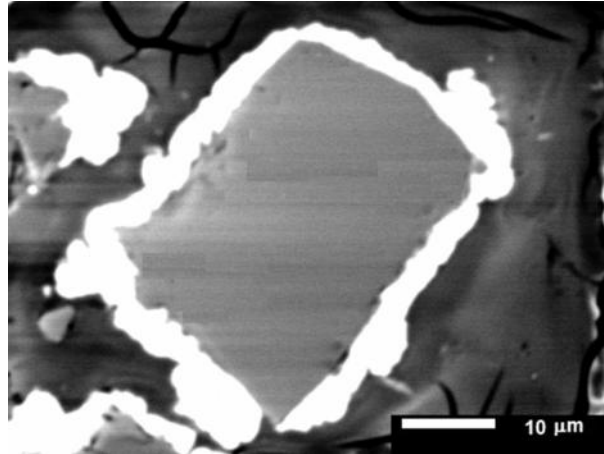


Figura 2.1 Sección transversal de una partícula metalizada con cobre mostrando la continuidad y homogeneidad del depósito.

Las pruebas de compactación en frío se realizaron usando un dado cilíndrico de 1.9 cm de diámetro interno; el dado está fabricado de acero grado herramienta endurecido a 58 HRC. Las mezclas metal-cerámico se compactaron uniaxialmente en una prensa hidráulica (*GIMSA-EG400*) variando la presión en el rango de 35 a 347 MPa. Dependiendo de la composición de la mezcla, se utilizaron de 2.5-5.0 gramos de polvos para el briqueteado; de esta manera se lograron compactos de aproximadamente 0.4 cm de espesor a la presión máxima aplicada en todos los casos. Antes de eyectar el compactado del dado, éste se mantuvo por 2 min bajo presión; como lubricante sobre la superficie del dado se utilizó una solución de nitruro de boro en acetona. Los compactados obtenidos se midieron con un micrómetro *MITUTOYO* a ± 0.01 mm y pesaron con una incertidumbre de ± 0.0001 g. La densidad en verde del bulto se calculó a partir del peso y dimensión geométrica de las muestras cilíndricas; posteriormente, el porcentaje de densificación se calculó mediante la Ec. 2.1 considerando los valores de densidad teórica de 8.96 g/cm^3 y 3.97 g/cm^3 para cobre y alúmina, respectivamente.

$$\% \text{ Densificación} = \left(\frac{\rho_r}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

donde ρ_r y ρ_t son la densidad real y la densidad teórica, respectivamente.

Las curvas de compresibilidad presión vs. densificación se construyeron a partir del promedio de tres pruebas de compactación, observando buena reproducibilidad. Además de las mezclas cobre-alúmina, también se realizaron ensayos de compresibilidad a los precursores cobre, alúmina y alúmina recubierta siguiendo el mismo procedimiento. De manera complementaria, se evaluó la microdureza Vickers de los compactados de cobre bajo una carga de 100 g usando un durómetro ZWICK/ROELL INDENTEC ZHV y los resultados se relacionaron con la conducta de compactación de las muestras.

2.1.4 Caracterización

2.1.4.1 Determinación del contenido de cobre en las partículas $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

La cantidad de cobre depositada en los polvos cerámicos metalizados se determinó por medio de espectrometría de absorción atómica empleando un espectrómetro *Perkin Elmer 3100*. Las soluciones de cobre a analizar se prepararon a partir de la disolución del cobre contenido en 2 g de polvos de alúmina metalizados; en la disolución se emplearon 25 ml de ácido nítrico y las soluciones se aforaron a un volumen dado que permitiera concentraciones dentro del rango de los estándares preparados entre 2 y 15 ppm. Se realizaron tres réplicas de cada una de las metalizaciones para obtener un valor promedio. La densidad de los polvos compuestos $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ se determinó experimentalmente con un picnómetro de helio (*micromeritics Accupyc 1330*).

2.1.4.2 Morfología y fases presentes

La caracterización microestructural de los materiales base y los compósitos compactados se efectuó por microscopía electrónica de barrido empleando un equipo *JEOL JSM-6400*. Las fases cristalinas presentes en los materiales se

determinaron por difracción de rayos-X usando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) con una aceleración de voltaje de 40 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA en un difractómetro *SIEMENS D5000*.

2.2 Fabricación de compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.2.1 Materiales

En la fabricación de los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se emplearon polvos gruesos de alúmina con un tamaño de partícula experimental de $D_{50} = 58.23 \text{ }\mu\text{m}$ (97% pureza, *Saint-Gobain, industrial Ceramics*). Como matriz metálica se usaron polvos de cobre con un tamaño de partícula de $D_{50} = 60 \text{ }\mu\text{m}$ (99.9% pureza, *Atlantic Equipment Engineers*). Los polvos precursores de alúmina fueron recubiertos con cobre por la técnica de deposición autocatalítica descrita en la sección 2.1.2. El contenido de cobre sobre las partículas fue aproximadamente 33% en peso ($\approx 18\%$ vol. Cu). Los polvos metalizados fueron sometidos a un tratamiento térmico de reducción en atmósfera de hidrógeno a 400°C por 30 min con la finalidad de eliminar posibles trazas de óxido formado durante la etapa de secado.

2.2.2 Fabricación

Las mezclas convencionales cobre-alúmina fueron ajustadas a las composiciones de 30, 40, 50 y 60% vol. de refuerzo Al_2O_3 y mezcladas en un molino de rodillos empleando como medio de mezclado bolas de alúmina de 5 mm de diámetro con una relación 1:1 bolas/muestra y tiempo de mezclado de 60 min. Las mismas condiciones se usaron para todas las composiciones. En el caso de las partículas de alúmina metalizadas, se agregó la cantidad necesaria de polvos de cobre para lograr las mismas composiciones de mezcla de 30, 40, 50 y 60 %vol. Al_2O_3 .

Una vez preparadas las mezclas, la sinterización se realizó en un equipo *SPS Dr. Sinter 1050 (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan)*. Las mezclas fueron vertidas en un dado de grafito, diámetro interno 20.2 mm; se utilizó una hoja de grafito de 0.2 mm de espesor para aislar la muestra y evitar adhesión de ésta con las paredes del dado (Fig. 2.2). Previo a la sinterización de la muestra se aplicó

una presión de 100 MPa, la cual se mantuvo durante todo el ciclo de sinterización; la cámara del equipo fue evacuada a una presión menor de 10 Pa. La temperatura fue monitoreada con un termopar tipo K insertado a 5 mm de la superficie externa del dado. Se utilizó una relación de pulsos encendido/apagado 12/2; es decir una secuencia de 12 pulsos de corriente directa seguida por 2 periodos de cero corriente y una duración de cada pulso de aproximadamente 3.3 ms. El ciclo de calentamiento consistió de tres rampas con relaciones de calentamiento de 100, 40 y 20 °C/min y un tiempo de permanencia a alta temperatura de 10 min a la temperatura de sinterización de 900°C; el ciclo total tuvo una duración de 28 minutos. Para fijar este tiempo y temperatura de trabajo se realizó un estudio previo variando ambos parámetros, como posteriormente se explica en la sección de resultados.

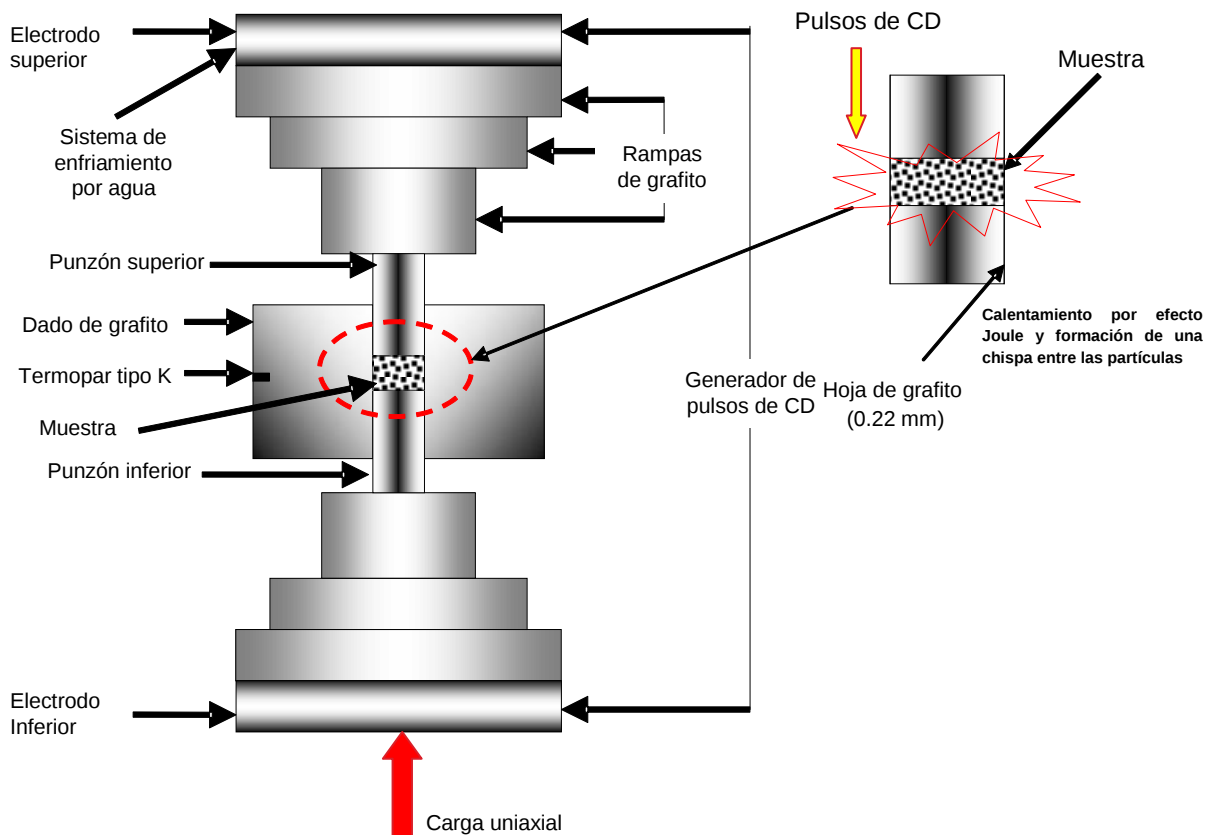


Figura 2.2 Arreglo experimental PECS utilizado para la sinterización de los compósitos.

2.3 Fabricación de compósitos Cu/AlN

2.3.1 Materiales

Cobre grado electrolítico con tamaño experimental de $D_{50}=17.6 \mu\text{m}$. (99.9%, *Atlantic Equipment Engineers*) se empleó como matriz. El relleno cerámico empleado consistió de partículas de nitruro de aluminio con tamaño promedio de partícula $D_{50}=1.8 \mu\text{m}$ (99.9%, *Atlantic Equipment Engineers*).

2.3.2 Fabricación

La fracción volumétrica de cerámico en las mezclas Cu-AlN se ajustó a 30, 40, 50 y 60 %vol. El mezclado se llevó a cabo en seco en molino de rodillos por una hora en atmósfera ambiente; se utilizaron bolas de alúmina de 5 mm de diámetro como medio de mezclado con una relación peso muestra-bolas 1:1.

La sinterización de los compósitos en el sistema Cu/AlN se llevó a cabo también mediante la técnica de pulsos de corriente eléctrica, procedimiento anteriormente descrito. Las variables de procesamiento presión, temperatura y tiempo de sinterizado, fueron las mismas que para el sistema Cu/Al₂O₃; esto es, 100 MPa, 900°C y 10 min, respectivamente.

2.4 Caracterización de los compósitos Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN

Los compósitos en ambos sistemas Cu/Al₂O₃ y Cu/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 utilizando tolueno como medio de desplazamiento. Los compósitos se caracterizaron termo-eléctricamente en términos de conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica, y conductividad eléctrica. Mecánicamente fueron caracterizados en términos de módulo de ruptura y dureza Vickers.

2.4.1 Caracterización microestructural

Las muestras sinterizadas de las diferentes composiciones fueron seccionadas utilizando una cortadora de disco de diamante y desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría del 320 a 2000; los compósitos fueron entonces pulidos a espejo en paño utilizando una solución de abrasivo de diamante de 1 μm . El estudio de microscopía se efectuó en un microscopio electrónico de barrido *KEYENCE 7800*; las muestras se analizaron mediante imágenes de electrones secundarios a voltajes de 8 y 15 kV. La identificación de fases presentes en los compósitos se efectuó mediante difracción de rayos-X utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV y 30 mA; el equipo utilizado fue un difractómetro *LAB-X XRD 6000*.

2.4.2 Densidad

La densidad de los compósitos sinterizados se determinó mediante el método de Arquímedes empleando tolueno como medio de desplazamiento. Las ecuaciones para determinar la densidad de los cuerpos sinterizados, la porosidad abierta y la porosidad cerrada, son las siguientes:

$$\text{Densidad} = \left[\frac{W_D}{W_w - W_{in}} \right] \times \rho_t \quad (2.2)$$

$$\text{Porosidad abierta} = \left[\frac{W_w - W_D}{W_w - W_{in}} \right] \quad (2.3)$$

donde W_D es el peso de la muestra seca; W_{in} es el peso de la muestra colocada en tolueno por 24 horas y pesada mientras que está suspendida; W_w es el peso de la muestra húmeda después de haber removido el exceso de tolueno de la superficie; y ρ_t es la densidad del tolueno.

2.4.3 Caracterización termo-eléctrica de los compósitos

2.4.3.1 Conductividad eléctrica y conductividad térmica

La conductividad eléctrica de los compósitos se determinó mediante el método estándar de cuatro puntos. La técnica se representa esquemáticamente en la Fig. 2.3. El método consiste básicamente en hacer pasar una corriente eléctrica constante de 5 mA a través de la muestra y registrar la caída de voltaje en los electrodos centrales. Especímenes con dimensiones de $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ se usaron para la medición.

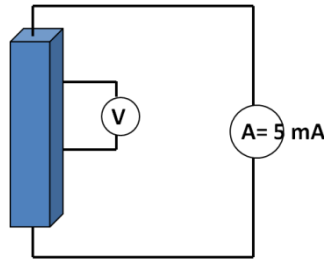


Figura 2.3 Diagrama descriptivo de la técnica de los cuatros puntos.

De los datos de voltaje y corriente obtenidos es posible calcular la resistencia que presentan los materiales al flujo de la corriente mediante la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.4)$$

la resistividad está dada por:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.5)$$

donde A es el área transversal del espécimen y l su longitud.

La conductividad térmica se determinó mediante el método *laser flash* en un equipo *Ulvac-Riko TC-7000*. El método consiste en irradiar la muestra con un pulso de alta energía (2.2 J) y registrar el aumento en temperatura usando un pirómetro de infrarrojo. La conductividad térmica se determina a partir de las constantes físicas difusividad térmica y capacidad calorífica como indica la Ec. 2.6

$$k = \alpha \rho c_p \quad (2.6)$$

donde α , ρ y c_p son la difusividad térmica, la densidad y el calor específico de la muestra, respectivamente.

En la determinación de la difusividad térmica se requiere evaluar el tiempo-medio necesario para aumentar la temperatura de la muestra a un máximo, como se indica en la Fig. 2.4. La difusividad de la muestra se obtiene mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{0.1398L^2}{t_{1/2}} \quad (2.7)$$

donde L es el espesor de la muestra y t es el tiempo-medio necesario para incrementar la temperatura al máximo después del pulso.

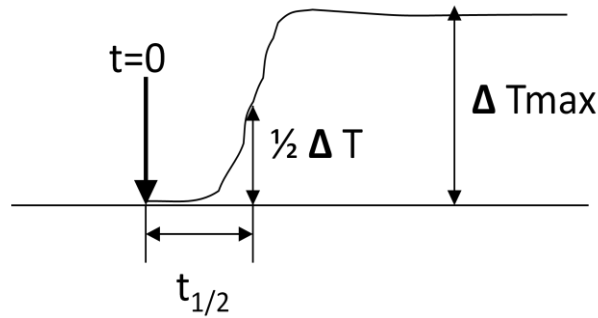


Figura 2.4 Curva característica del incremento de la temperatura de la muestra después de ser irradiada por un pulso de alta energía.

El calor específico se obtiene de la relación

$$C_p = \frac{aAq}{m\Delta T_m} \quad (2.8)$$

donde a es la absorvancia de la cara irradiada; A es el área transversal; q es la energía del pulso; m es la masa de la muestra; y ΔT_m es el incremento de temperatura máximo.

2.4.3.2 Coeficiente de expansión térmica

La medición del coeficiente de expansión térmica de los compósitos se realizó en un analizador termomecánico *TMA modelo Q400EM, TA Instruments*, conectado a una computadora usando una tarjeta de adquisición de datos. El instrumento mide la elongación de la muestra colocada entre una sonda de vidrio y una plataforma de vidrio como una función de la temperatura de la muestra, la fuerza de compresión aplicada a la muestra, y el tiempo.

La calibración de la temperatura del instrumento se realizó empleando indio metálico de alta pureza (punto de fusión 176.71°C, 99.99 % metal base), el cual se colocó bajo la sonda de vidrio bajo una carga ejercida de 100 mN, registrando entonces la temperatura de fusión de la muestra estándar. La temperatura de corrección (diferencia entre la temperatura de fusión observada y el punto de fusión del indio metálico) se aplicó a la tabla de calibración del software de la tarjeta de adquisición de datos del instrumento. Una vez introducida la temperatura de corrección, se introdujo otra muestra estándar de indio; se observó que la desviación de la temperatura de fusión de referencia estuvo en un rango de 1°C. La calibración del instrumento en términos de expansión térmica se efectuó por medio de un material estándar de referencia, para lo cual se utilizó una muestra de cobre a la cual se le midió el coeficiente de expansión térmica lineal promedio y se obtuvo un factor de corrección al dividir el CET del estándar por el valor experimental.

Para análisis de las muestras sinterizadas no se requirió preparación superficial especial, de tal manera que simplemente se prepararon cortes de dimensiones 3x4x37 mm³ en cortadora de diamante. La velocidad de calentamiento empleada fue de 5 °C/min, y el rango de temperatura del experimento fue de 30 a 250°C.

2.4.4 Caracterización Mecánica

2.4.4.1 Módulo de ruptura a la flexión

Los compósitos Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN fueron ensayados a la flexión mediante la prueba de tres puntos. Para tal efecto se emplearon muestras rectangulares de 3X4 mm de sección transversal y 20 mm de longitud. La velocidad de avance de la carga fue de 0.5 mm por minuto y se aplicó de cero a la carga máxima de ruptura soportada por la muestra y la distancia entre apoyos de 14 mm. Los ensayos se realizaron en una maquina de ensayos universal *Zwick/Roell Z100*. La Fig. 2.5 esquematiza el arreglo experimental empleado.

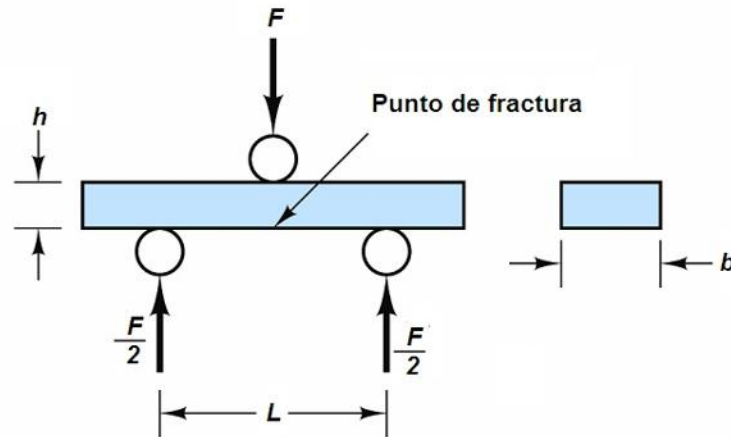


Figura 2.5 Esquema de la prueba de flexión en tres puntos.

El módulo de ruptura para el arreglo de tres puntos está definido por

$$\text{Módulo de ruptura} = MOR = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2.9)$$

Las variables F , L , b y h se definen en el diagrama esquemático de la Fig. 3.4.

2.4.4.2 Dureza Vickers

La resistencia de los compósitos a ser penetrados se llevó a cabo mediante una prueba de dureza Vickers. Para tal efecto muestras de compósitos Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN con caras paralelas se prepararon superficialmente mediante un

desbastado fino que comprendió papel de carburo de silicio de los grados 240 a 1000. El indentador piramidal penetra la muestra con una carga de 30 kg fuerza, la cual se mantuvo durante 15 s y finalmente es retirada. La longitud de la huella d piramidal es medida y registrada por el equipo, el cual determina el valor de dureza mediante la Ec. 2.10. El equipo utilizado fue un indentador Vickers (*Nanovea Vickers Harness Tester*).

$$HV = \frac{1.8844F}{d^2} \quad (2.10)$$

donde F es la magnitud de la carga en kilogramos fuerza y d es la longitud de la huella.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio de compresibilidad de las mezclas Cu-Al₂O₃

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 [50]. 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; y deformación plástica y llenado de cavidades por el flujo metálico. Por su parte los 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 desplazamiento y llenado de las cavidades de mayor tamaño por parte de las partículas pequeñas [50].

En el caso de mezclas metal-cerámico su comportamiento a la compactación es predominantemente metálico, pues la mayor densificación en el bulto se atribuye a la deformación plástica de la fase metálica. Este comportamiento es afectado por el porcentaje de 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 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 por consolidación en caliente, 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. Resultado de todas estas características se obtienen mejores propiedades físicas y mecánicas [4, 6-8, 42, 43, 51].

Bajo esta justificación, y considerando que no existen reportes de estudios de compresibilidad en mezclas metal-cerámico que involucren el uso de partículas cerámicas metalizadas como materiales precursores, se lleva a cabo un estudio de compresibilidad para diferentes contenidos metálicos. En la presente sección se analizan los resultados de las pruebas de compresibilidad de las mezclas Cu-Al₂O₃. Se considera el efecto del tamaño de los polvos de cobre y el grado de metalizado sobre el comportamiento de compresibilidad de las mezclas metal-cerámico. Finalmente se realizó un estudio del comportamiento de sinterización sin presión de los preformados Cu-Al₂O₃ con la finalidad de determinar el grado de sinterización obtenido de las mezclas metal-cerámico.

3.1.1 Caracterización de los materiales precursores

La Fig. 3.1 muestra la morfología de los polvos precursores de alúmina, cobre fino y cobre grueso. La alúmina presenta una morfología angular con superficies planas y tersas; presenta una amplia distribución de tamaños de partículas de 10-150 μm (Fig. 3.2) con un tamaño promedio $D_{50} = 58.23 \mu\text{m}$, característica que favorece el reacomodo inicial y el aumento del número de contactos entre partículas durante la compactación. Cuando se emplean tamaños de partícula gruesos, como es el caso del cerámico alúmina, se debe tener cuidado con el tiempo de mezclado de los precursores del compósito, pues un tiempo excesivo puede generar fragmentación del cerámico debido a que por su baja tenacidad es propenso a la fractura durante esta etapa del procesamiento. De igual manera, durante la etapa de prensado estas partículas tienden a reducir su tamaño por los esfuerzos a que están sometidas.

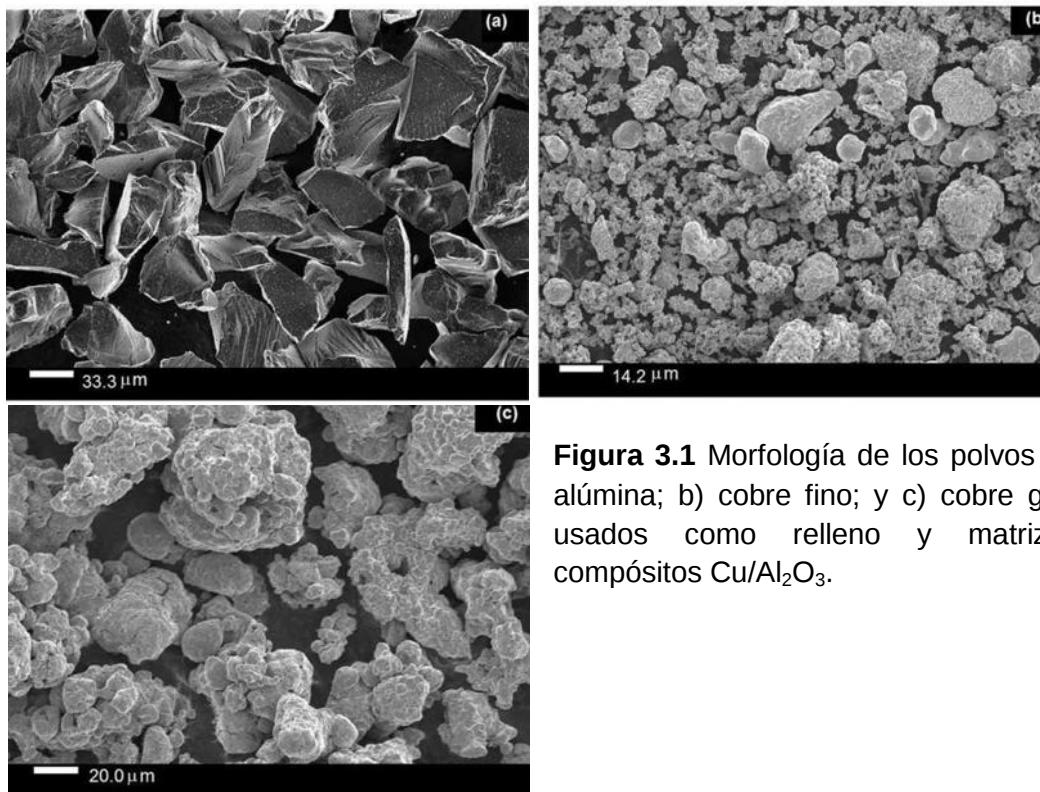


Figura 3.1 Morfología de los polvos de a) alúmina; b) cobre fino; y c) cobre grueso usados como relleno y matriz en compósitos Cu/Al₂O₃.

Los polvos de cobre fino presentan una morfología irregular rugosa típica de polvos obtenidos por procesos químicos. Su distribución de tamaño de partícula es más estrecha que la alúmina; entre 1 y 35 μm aproximadamente, siendo el tamaño promedio igual a $D_{50}=17.6 \mu\text{m}$. Es importante hacer énfasis en que el tamaño de partícula de los polvos a mezclar influye directamente en la calidad de los materiales compósitos fabricados por rutas de metalurgia de polvos. Un tamaño de partícula del precursor de la matriz similar al del refuerzo, o menor que el mismo, contribuye a una mayor homogeneidad en las mezclas metal-cerámico resultantes. En este caso, las partículas del metal cobre tienen la posibilidad de llenar los espacios que quedan entre los polvos del refuerzo, de tal manera que se favorece la densificación de los compactos desde la etapa de reacomodo de partículas. Finalmente, los polvos gruesos de cobre presentan una morfología globular con cierta cantidad de poros sobre su superficie, siendo su topografía más suave que la de los polvos finos de cobre; su tamaño de partícula promedio fue $D_{50}= 60 \mu\text{m}$, con distribución de tamaño similar al de las partículas cerámicas.

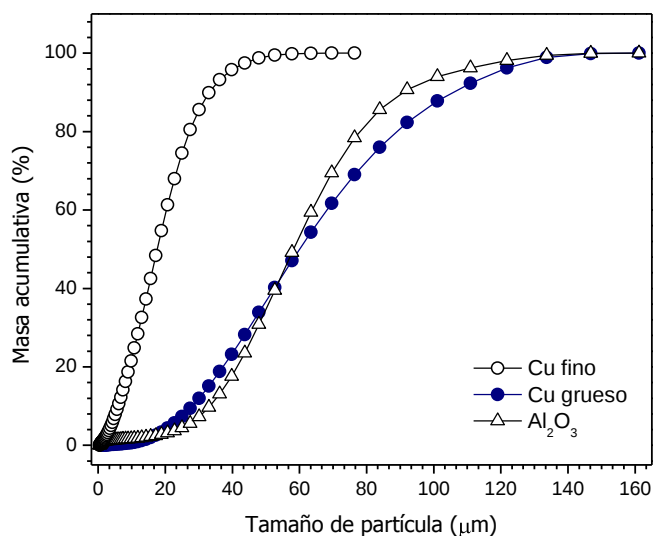


Figura 3.2 Distribución de los tamaños de partícula de los precursores Al_2O_3 y Cu.

3.1.2 Obtención de partículas compuestas Cu- Al_2O_3 a través de recubrimientos autocatalíticos

Para obtener las partículas compuestas cobre-alúmina con diferentes contenidos metálicos, los polvos de alúmina pura se recubrieron con cobre a través de varias etapas de metalización mediante el proceso de depositación autocatalítica. El proceso de activación con paladio descrito en la sección experimental se aplicó sobre la superficie de las partículas de alúmina limpia y pura; una vez realizado el primer depósito de cobre, la película formada actúa por si misma como una superficie autocatalítica donde continúa la depositación del cobre. La Tabla 3.1 resume los resultados de cantidad de cobre depositado a partir de una a ocho etapas de metalizado.

Tabla 3.1 Composición y densidad de las partículas compuestas Cu-Al₂O₃

Etapas de metalización	%peso Cu	%vol. Cu	Densidad (g/cm ³)
1	10.8	5.1	4.34
2	19.6	9.7	4.69
3	30.9	16.5	4.71
4	39.8	22.7	5.05
5	47.3	28.5	5.32
6	53.4	33.7	5.42
7	55.2	35.3	5.50
8	60.4	40.3	5.74

De acuerdo a análisis por absorción atómica, el contenido de cobre aumenta aproximadamente de forma lineal durante las primeras cinco etapas de metalizado; después, la relación de depositación disminuye sensiblemente. Esta tendencia se atribuye al desprendimiento de los agregados de cobre de la superficie de la película debido a la agitación mecánica durante los procesos de depositación posteriores, más no a un comportamiento diferente de depositación de la solución autocatalítica. La Tabla 3.1 también muestra la densidad verdadera de los polvos compuestos obtenida por picnometría de helio; la densidad incrementó con el contenido de cobre de 3.9 g/cm³ para la alúmina pura hasta 5.74 g/cm³ para la alúmina recubierta con 64% peso de cobre. Los resultados experimentales coinciden exactamente con los resultados esperados calculados por la regla de las mezclas.

3.1.2.1 Microestructura de los recubrimientos

Como se mostró en la micrografía de la Fig. 3.1a, la morfología de las partículas de alúmina tienen forma angular, pero además muestran una superficie plana y tersa. Las imágenes de la Fig. 3.3a muestran las mismas partículas cerámicas una vez recubiertas con cobre. Como se observa, el recubrimiento alcanza a todas las partículas sin importar su tamaño o forma. A mayor magnificación se aprecia que la película formada en los polvos cerámicos consiste de pequeños agregados de

forma esferoidal que se propagan casi por completo a lo largo de las partículas (Fig. 3.3b). Las imágenes corresponden a partículas Cu-Al₂O₃ después de una etapa de metalizado.

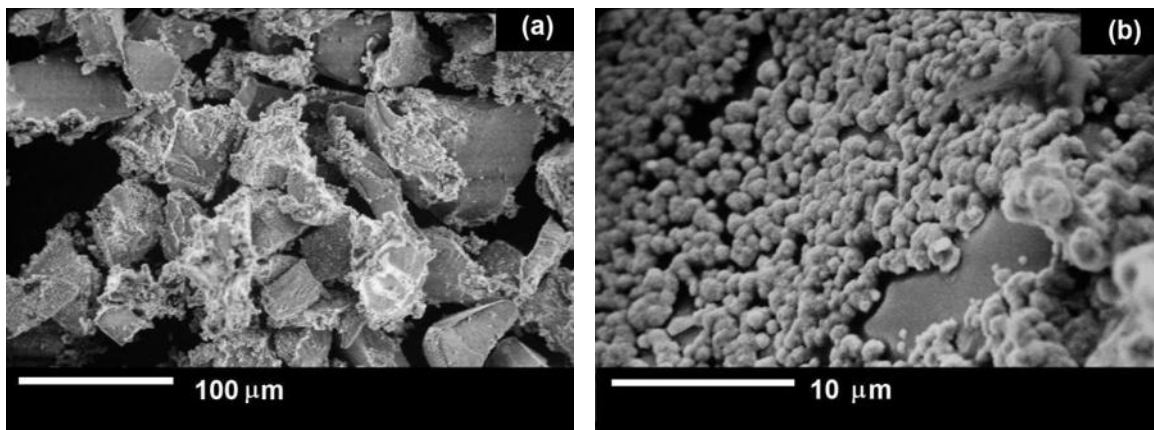


Figura 3.3 a) Recubrimientos de cobre en alúmina; b) Morfología del recubrimiento.

La red globular que conforma los recubrimientos de cobre va de nódulos de aproximadamente 200 nm hasta los 1000 nm. Sharma y col. [52] encontraron que este tipo de recubrimientos se introduce en las pequeñas porosidades de las partículas, creando con ello un mayor grado de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato a través de un mecanismo de enganchado mecánico. Es en esta etapa de metalizado que recobra importancia el tratamiento inicial de microrugado de las partículas por ataque en ácido nítrico. La microrugosidad formada en la superficie cerámica de alúmina multiplica la formación de enlaces mecánicos entre el sustrato y el recubrimiento, provocando con ello un mayor grado de adhesión.

La Fig. 3.4 muestra la morfología de los cerámicos recubiertos después de dos, cuatro, seis y ocho metalizaciones (a, b, c, y d, respectivamente). Los depósitos consisten de nódulos esféricos formando recubrimientos nanoestructurados con una estructura tipo coliflor (Fig. 3.3b). Durante la primera metalización el recubrimiento de cobre crece lateralmente para finalmente cubrir por completo las superficies con los procesos de depositación múltiples subsecuentes; esto es, a mayor número de metalizaciones, más continuo y uniforme se vuelve el depósito. Independientemente de la forma y el tamaño de

las partículas cerámicas, no es sino hasta la cuarta metalización que el recubrimiento de cobre cubrió totalmente sus superficies.

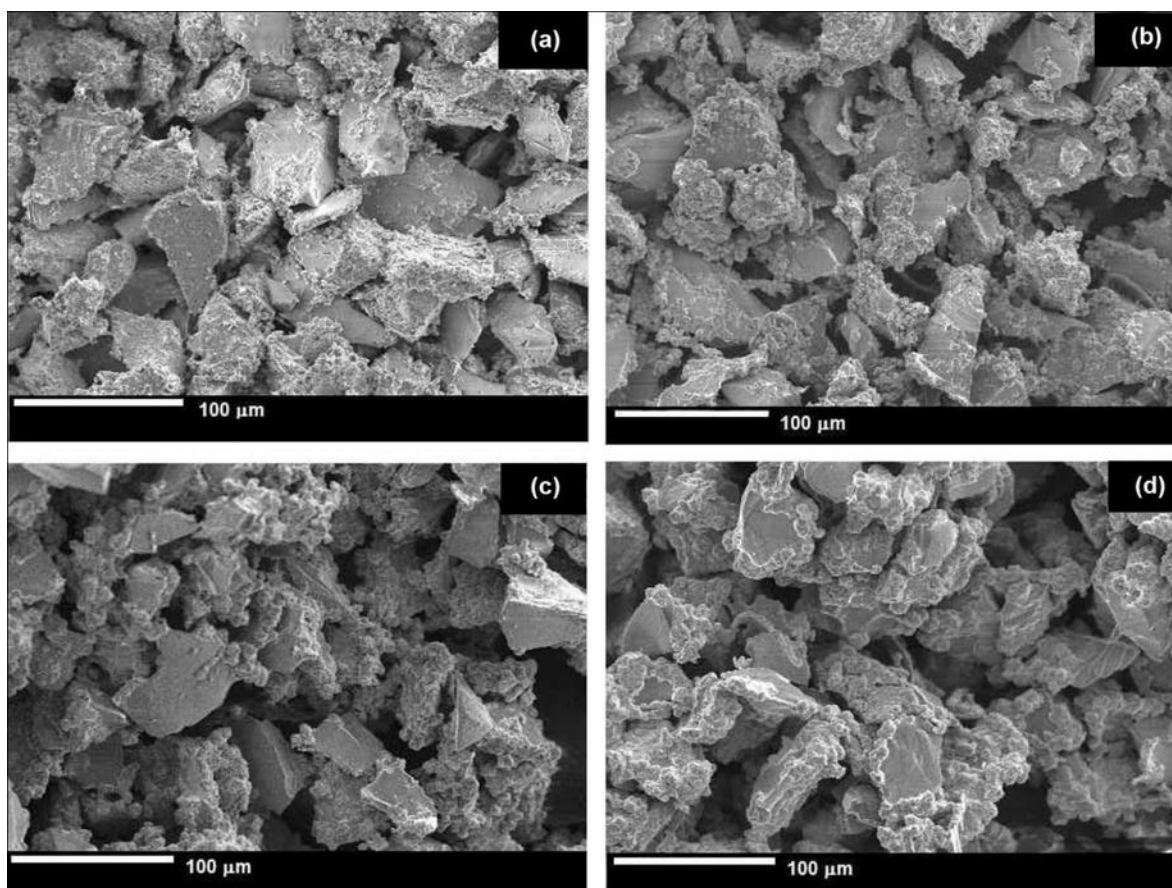


Figura 3.4 Morfología de la alúmina recubierta después de a) dos; b) cuatro; c) seis; y d) ocho metalizaciones.

El espesor de la película de cobre depositada sobre las partículas se estimó teóricamente en base al contenido metálico de los polvos (ver apéndice A), arrojando un espesor de 11.34 μm hasta la octava metalización. Los espesores de las películas de cobre para las partículas compuestas Cu-Al₂O₃ de una a ocho metalizaciones se presentan en la Tabla 3.2. Como se mostró en la Fig. 2.1 de la sección experimental, los recubrimientos son continuos y uniformes cubriendo la totalidad de la superficie cerámica.

Tabla 3.2 Espesores teóricos calculados de manera idealizada en base al contenido de cobre depositado sobre las partículas (ver Apéndice A)

Número de etapas de metalización	Espesor del Recubrimiento (μm)
1	1.06
2	2.10
3	3.75
4	5.40
5	7.13
6	8.86
7	9.44
8	11.34

3.1.3 Comportamiento a la compactación de los materiales precursores

La Fig. 3.5 muestra el comportamiento de compactación de las partículas de cobre y alúmina. La densificación de la alúmina, material de naturaleza frágil, se debe a un fenómeno de deslizamiento de superficies seguido de reducción de tamaño por fragmentación de las partículas. La literatura revela que el uso de aditivos del tipo lubricantes líquidos, incrementa de manera substancial la fluidez de las partículas y por tanto la densificación [53, 54]; sin embargo, en el presente estudio la alúmina fue prensada sin aditivos. Debido a la distribución de tamaños de partícula empleado, no se obtuvo más de 64% de densificación; aunque el número de contactos entre partículas creció con la densidad relativa de los compactos, la densificación fue 40% menor que la observada en los polvos de cobre.

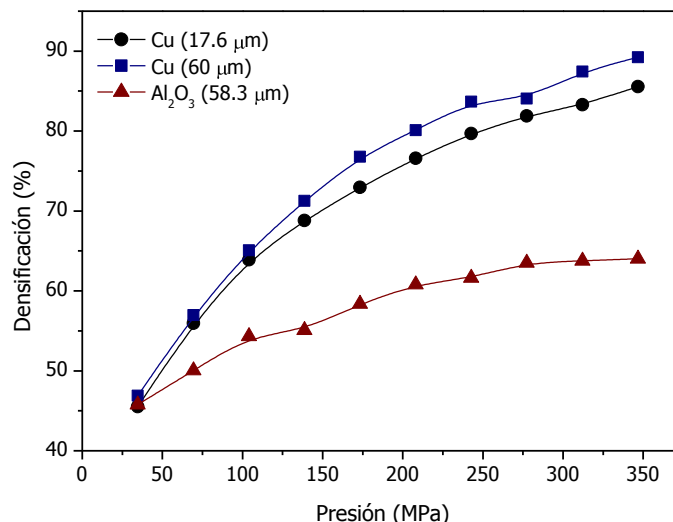


Figura 3.5 Relación entre la presión aplicada y el grado de densificación de los compactos particulados de Cu y Al₂O₃.

Se encontró que los polvos gruesos de cobre compactaron mejor que los polvos finos; este fenómeno tiene dos explicaciones. Primero, el tamaño de partícula pequeño se asocia a un área superficial mayor, que a su vez incrementa la fricción entre las partículas, lo que implica un menor grado de densificación. Además, tamaños de partícula más pequeños implican esfuerzos de cedencia mayores; por ejemplo, son más sensibles al endurecimiento por trabajado mecánico, lo que produce una reducción en la compresibilidad. Para confirmar el efecto del trabajado en los polvos metálicos se realizaron mediciones de microdureza Vickers sobre los compactados a las diferentes cargas aplicadas; las mediciones confirman una mayor respuesta al endurecimiento de los compactados hechos a partir de polvos de cobre finos en todo el rango de presión aplicada (Fig. 3.6).

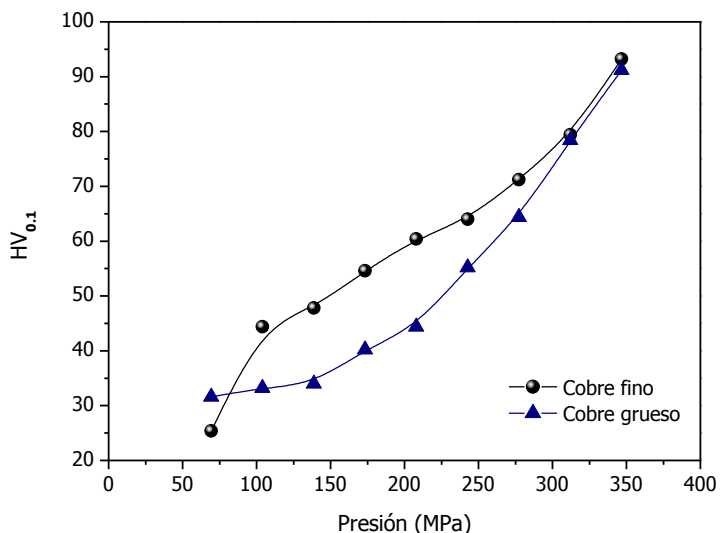


Figura 3.6 Microdureza Vickers de los compactados de cobre puro.

La Tabla 3.3 presenta el porcentaje de expansión del diámetro – relativo al diámetro interno – de los compactados de cobre después de la eyección del dado de acero (fenómeno conocido en inglés como *spring back*). Los valores varían de 0.47 a 0.58% para ambas muestras de polvos; en general, la expansión fue ligeramente más elevada en los compactados hechos con polvos de cobre finos. Un valor más elevado indica deformación plástica insuficiente, lo que se asocia a la tendencia de un compactado a recobrar sus dimensiones iniciales una vez que la presión es liberada. Este comportamiento concuerda con el grado de densificación final observado, donde los polvos gruesos alcanzaron una densificación final de 89.2%, por 85.6% de los polvos finos a la presión de 347 MPa. Probablemente la amplia distribución de tamaño de partícula de los polvos de cobre gruesos permitió una densidad de empaquetamiento más elevada, contribuyendo a una mejor transferencia de carga y por consecuencia una mayor deformación.

Tabla 3.3 Expansión del diámetro de los compactados de cobre (de polvos de cobre fino, D_{50} 17.6 μm ; y grueso D_{50} 60 μm) después de la eyección del dado de acero (*spring back*)

Presión MPa	% de expansión	
	Cobre fino	Cobre grueso
34.7	0.52	0.47
69.4	0.53	0.47
104.0	0.47	0.42
138.7	0.58	0.47
173.4	0.47	0.47
208.0	0.58	0.47
242.7	0.53	0.53
277.4	0.53	0.53
312.1	0.58	0.58

La Fig. 3.7 muestra las curvas de presión vs. densidad para las partículas de alúmina recubiertas con cobre como una función del cobre depositado. Este estudio se efectuó para los polvos metalizados de una a ocho remetalizaciones, que corresponde a aquellos con la composición mostrada en la Tabla 3.1. Se encontró que el metalizado aplicado facilita la compactación de los polvos compuestos en todo el rango de presiones aplicadas. A baja presión, donde el empaquetamiento se debe principalmente al deslizamiento y reacomodo de partículas de un estado libre a un estado empaquetado, los recubrimientos apenas afectan de manera discreta la densificación entre las muestras, ya que todas ellas tienen la misma forma y distribución de tamaño de partícula. Sin embargo, a mayor presión, después de que las partículas están más o menos fijas en un arreglo y la deformación plástica severa comienza a tomar lugar, existe una diferencia clara en la cantidad de densificación entre compactados; esta etapa de la densificación se asume ocurre arriba de los 70 MPa de presión.

Como se esperaba, la compactación de los polvos metalizados aumenta de manera significativa con la depositación de cobre; esto se atribuye al hecho de que un espesor más espeso de cobre sobre el cerámico retarda el endurecimiento en bulto y posibilita un rango de deformación plástico mayor sobre sus superficies.

Además al aumentar el contenido metálico con el número de metalizaciones, se logra un mayor y más eficiente flujo metálico que causa el llenado de huecos y la reducción del tamaño de poro. La densificación más alta observada fue de 76.8% para la alúmina recubierta con la cantidad de cobre mayor (60.4% peso de Cu); este valor resultó 10% más bajo que la densificación alcanzada para los polvos de cobre puros, pero es claramente mayor que el 64% de densificación logrado para la alúmina (Fig. 3.5).

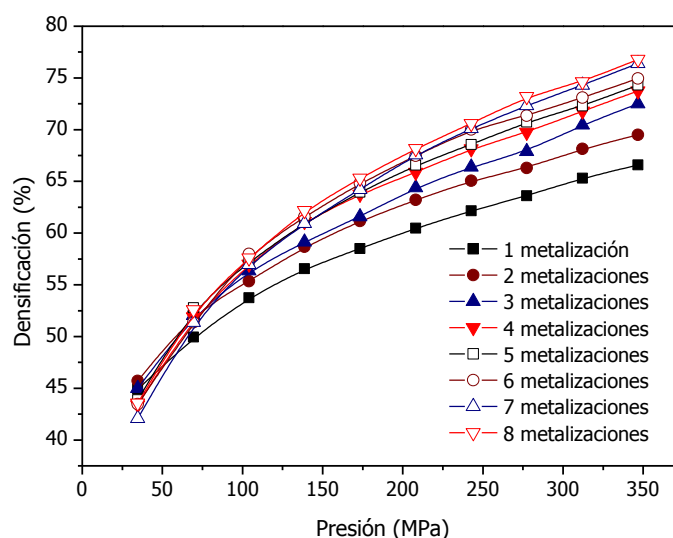


Figura 3.7 Curvas presión vs. densificación de los polvos compuestos Cu-Al₂O₃ sujetos de una a ocho metalizaciones.

3.1.4 Comportamiento de compactación de las mezclas metal-cerámico

La Fig. 3.8 muestra las curvas de compresibilidad de las mezclas metal-cerámico preparadas por las dos rutas descritas en la sección experimental. Una serie de muestras consisten en el mezclado convencional de polvos de cobre y alúmina pura; otra serie de muestras fueron preparadas por la ruta modificada empleando partículas recubiertas con cobre (22.7 %vol. Cu) y ajustadas al volumen final de cerámico requerido por adiciones de polvos de cobre.

A pesar de la presencia de la fase cerámica, las curvas siguen una tendencia similar a la presentada por los polvos metálicos bajo compactación (Fig. 3.5). Es claro que a mayor contenido cerámico, menor es la densificación obtenida

independientemente del método usado, bien sea mezclado convencional de polvos (Figs. 3.8a y 3.8c) o empleando la ruta modificada (Figs. 3.8b y 3.8d). 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 contenido cerámico, la densificación disminuye debido a que los contactos entre las partículas duras (cerámicas) actúan como barreras protectoras de los polvos de cobre a que sean expuestos a alta deformación. Una característica común de las gráficas en la Fig. 3.8 es que las curvas siguen una tendencia similar debajo de 150 MPa para el método convencional, y 100 MPa para el método modificado. Esto se asocia con una primera etapa de compactación consistente en deslizamiento y reacomodo de las partículas bajo presión. Después de eso, las curvas se comportan de manera diferente en función del contenido cerámico; el mecanismo de densificación es entonces dependiente principalmente de la deformación plástica de la fase cobre.

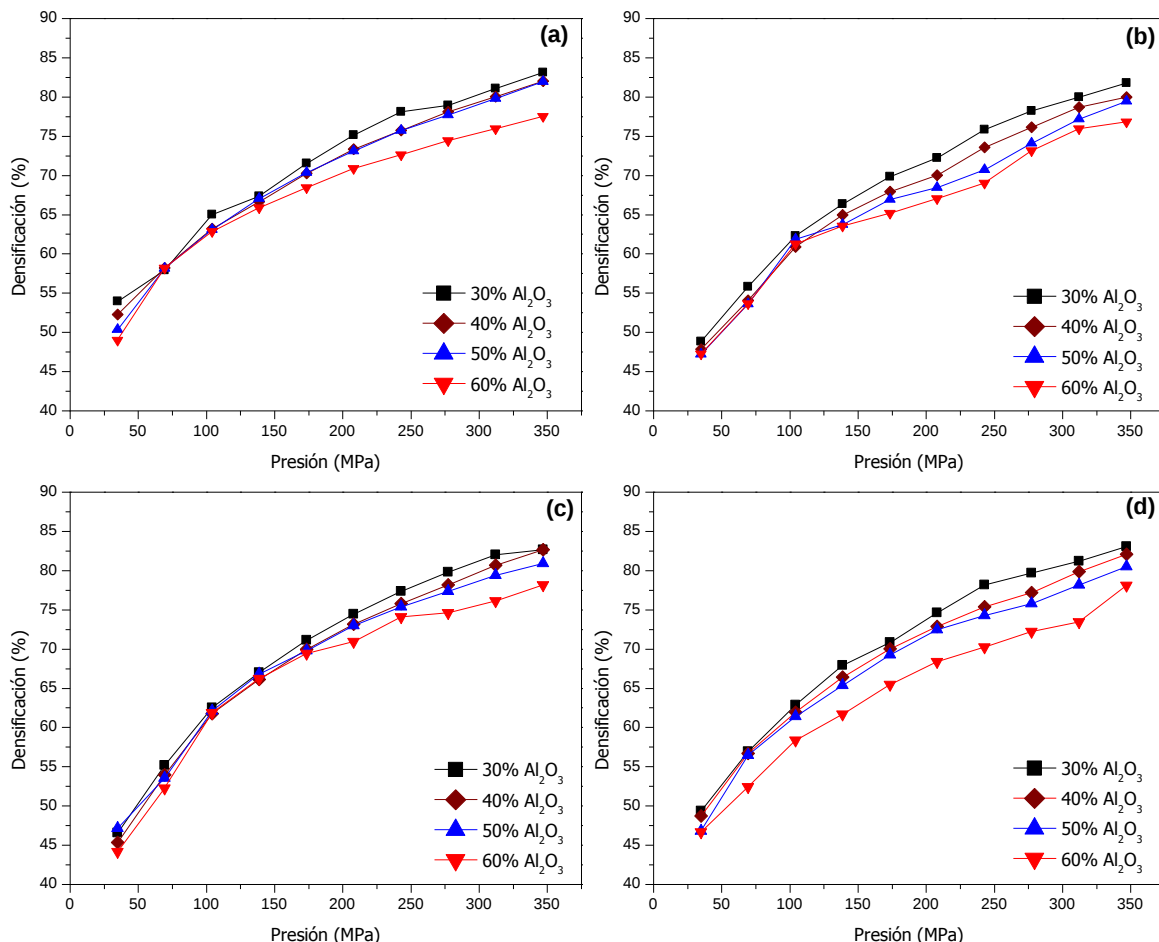


Figura 3.8 Curvas de compresibilidad de las mezclas Cu-Al₂O₃ preparadas por el método convencional (a y c); y por el método modificado (b y d) como función del contenido cerámico y tamaño de los polvos de cobre.

Existe evidencia de la fractura del cerámico a la máxima presión aplicada, como se muestra en la micrografía de la Fig. 3.9. Sin embargo, se considera que ésta no contribuye a una densificación mayor pues la fragmentación de las partículas fue insignificante; si la carga aplicada hubiese sido mayor que la máxima empleada, la fragmentación de las partículas de alúmina pudiera haber formado canales entre las nuevas superficies, lo cual asiste a la densificación después de que son llenados por el flujo de metal.

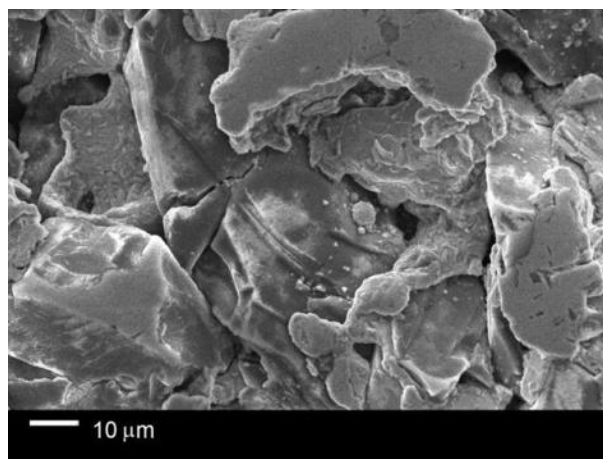


Figura 3.9 Evidencia de la fractura del cerámico en una muestra Cu-Al₂O₃ (60% vol. Al₂O₃) compactada a 347 MPa.

Se observó que los compactados Cu/Al₂O₃ preparados por mezclado convencional presentan una leve mayor densidad cuando se emplean polvos de cobre fino; esto se hace más evidente graficando la porosidad residual de los compactados en verde a la máxima presión aplicada como función del contenido cerámico (Fig. 3.10). Dicho evento resulta opuesto a la densificación observada para los polvos de cobre puros, donde la densidad en verde de los compactados de cobre grueso fue mayor que la obtenida con los polvos de cobre fino (Fig. 3.5). A pesar de la conducta de endurecimiento mostrada por los compactados de cobre fino (Fig. 3.6), la distribución bimodal que resulta de mezclar el cobre fino y las partículas de alúmina, permite en este caso un mayor grado de empaquetamiento durante la compactación con un consecuente incremento en la densidad relativa. Se observó un fenómeno similar en las mezclas que emplean partículas compuestas Cu-Al₂O₃ (22.7% vol. Cu) ajustadas a contenido cerámico de 30-60 %vol. Al₂O₃ por adición de polvos de cobre finos o gruesos. En resumen, la Fig. 3.10 concluye la ventaja de usar partículas de alúmina recubiertas como material de relleno sobre la densificación de mezclas Cu/Al₂O₃ por compactación en frío.

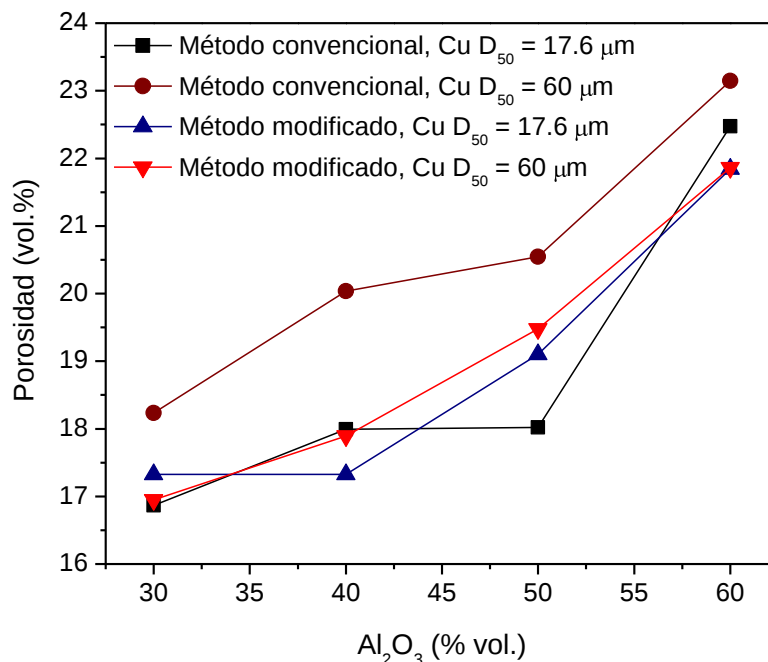


Figura 3.10 Porosidad de los compactados en frío a la máxima presión aplicada (347 MPa) como función del contenido cerámico.

De manera complementaria a los datos mostrados en la Fig. 3.10, el gráfico de la Fig. 3.11 presenta el gradiente de porosidad que resulta al sustraer el valor de porosidad de los compactados de cobre puro, del valor de porosidad residual de los compactados $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta P = \text{Porosidad del compactado Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Porosidad del compactado de cobre puro}$). De este cálculo se intenta mostrar el exceso de porosidad que resulta de añadir la fase cerámica a los compactos de cobre puro. Se observa claramente que los compactados preparados con cobre fino y bajo contenido de alúmina (30% vol.) presentan casi la misma porosidad que los compactados metálicos libres de cerámico; por tanto, se puede considerar que para mantener una máxima densificación el contenido de cerámico crítico es de 30% vol. Al_2O_3 . A mayor contenido cerámico incrementan los contactos entre las partículas duras, formando cavidades microscópicas y complejas difíciles de llenar por el reducido flujo de metal. En el caso de las adiciones de cobre grueso, se aprecia claramente un efecto favorable sobre la densificación cuando se usan partículas recubiertas con cobre; sin embargo, la distribución unimodal en las mezclas de la alúmina cerámica y el cobre grueso producto de la similitud de sus

tamaños de partícula, limita la densidad de empaquetamiento y en consecuencia, su porosidad es mayor que en los compactados hechos con polvos de cobre fino en todo el rango de contenido cerámico.

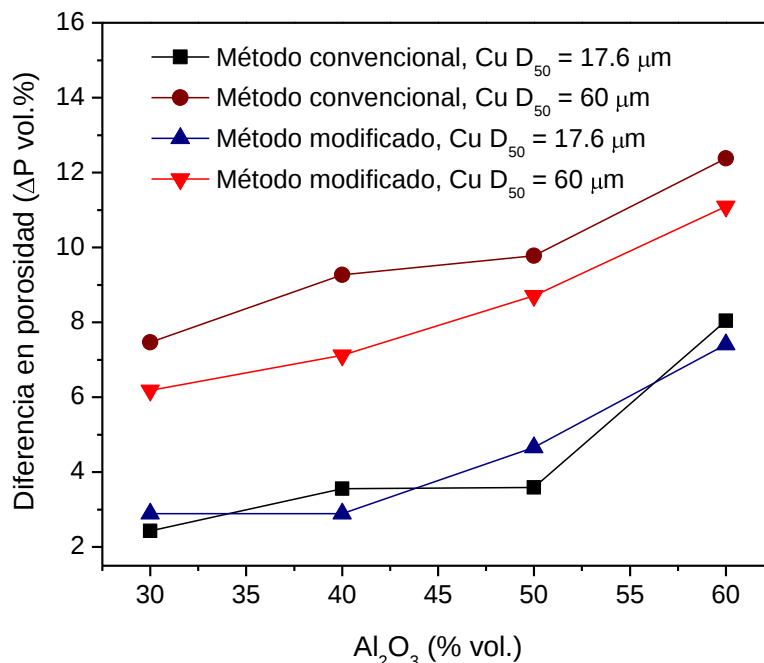


Figura 3.11 Diferencia de porosidad entre los compactados de Cu (hechos a partir de polvos de cobre finos y gruesos) y los correspondientes compactados Cu/Al₂O₃ al máximo nivel de compactación (347 MPa).

3.1.5 Microestructura de los compactados en frío

La literatura reporta una mayor densificación de las mezclas metal-cerámico usando el método modificado respecto de las mezclas por mezclado convencional cuando son consolidadas por prensado en caliente [53]. Sin embargo, en el presente procedimiento de prensado en frío no se observó tal variación en la densificación entre muestras. No obstante, se encontró que la presencia de los recubrimientos de cobre evita el contacto entre cerámicos, que a su vez podría favorecer la respuesta de conductividad térmica y eléctrica de los compósitos consolidados para aplicaciones funcionales.

La Fig. 3.12 muestra la microestructura característica de los compactados de Cu/Al₂O₃ con contenidos cerámicos de 30 y 60% vol. preparados por el método

convencional (a y c) y el método modificado (b y d). Se observa de manera clara una distribución más homogénea del material de relleno a bajos contenidos cerámicos. Los contactos entre partículas se eliminan de manera completa a 30% vol. Al_2O_3 ; a la máxima cantidad de 60% vol. Al_2O_3 , se observan contactos entre cerámicos debido al gran número de partículas rígidas en los compactados; sin embargo, el recubrimiento sobre la superficie evita contactos directos cerámico-cerámico (Fig. 3.12d). La mayor porosidad observada corresponde a los compactados preparados con la mezcla convencional cobre-alúmina a 60% vol. Al_2O_3 ; poros grandes predominan en los límites entre contactos cerámicos. Aparentemente la adhesión metal-cerámico también es menor para las mezclas usando alúmina pura como precursor, ya que el desprendimiento del cerámico fue más recurrente en estas muestras con el procedimiento de pulido.

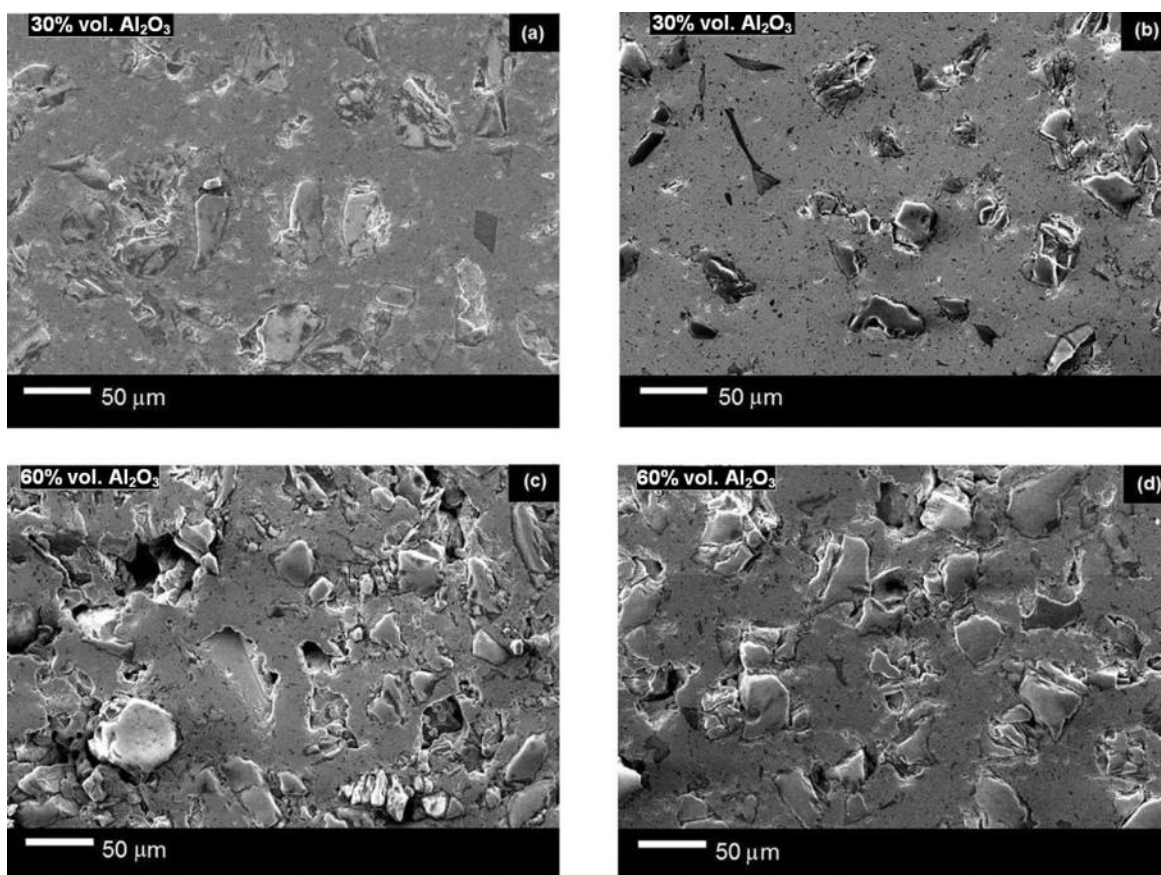


Figura 3.12 Microestructura de los compactados Cu/ Al_2O_3 con contenidos cerámicos de 30 y 60 %vol. Al_2O_3 preparados por el método convencional (a y c); y el método modificado (b y d).

3.1.6 Sinterización de compósitos

Los compactados producto del proceso de compactación axial en frío a la máxima presión aplicada fueron sometidos a un tratamiento de sinterización para reducir lo más posible la porosidad remanente en el material. La densificación de los compósitos finales no varió significativamente una vez sometidos a un proceso de sinterización a 900°C durante una hora de permanencia bajo atmósfera de argón; el cambio en el grado de densificación fue aproximadamente de 2% respecto de los consolidados obtenidos por compactación en frío. Al incrementar el tiempo hasta cuatro horas de sinterización manteniendo la misma temperatura, el grado de densificación se mostró prácticamente invariable.

La Fig. 3.13 muestra los resultados de porosidad residual obtenida para los compósitos sinterizados Cu/Al₂O₃. La introducción de inclusiones cerámicas en la matriz metálica es un impedimento para que los procesos de transporte de masa dominantes en la sinterización sin presión tomen efecto. Por tanto, la pobre densificación obtenida en los compósitos se atribuye al alto grado de cerámico introducido (>30% vol. Al₂O₃), que no permite el transporte de masa para llenar de manera efectiva las cavidades generadas entre las partículas cerámicas. En todo el rango de contenido cerámico empleado, la porosidad residual de los compósitos fabricados por la ruta convencional resultó ligeramente mayor que los compósitos preparados por la ruta modificada de metalurgia de polvos y depositación química, lo cual indica mejor respuesta de estos últimos al proceso de consolidación por compactación y sinterizado. Estos resultados coinciden con reportes en la literatura [7, 8], donde el empleo de partículas con recubrimiento disminuye significativamente la porosidad de compósitos metal-cerámico. Sin embargo en los trabajos mencionados, previo al proceso de sinterización, los polvos recubiertos son tratados térmicamente en una atmósfera reductora de hidrógeno a temperatura de 250-300°C para eliminar el óxido superficial formado durante el proceso de depositación, y que puede llegar a ser hasta 12% en peso según lo reportado por Silvain y col. [55]. Este óxido formado sobre la superficie presenta menor difusividad, lo que limita el proceso de sinterización y por tanto disminuye el

grado de sinterización de los compósitos. Además en dichos trabajos se trabaja con partículas cerámicas densamente metalizadas, mientras que en el presente trabajo se ajusta la relación final metal-cerámico por adición de finos de cobre. La densificación de los presentes compósitos por depositación química y metalurgia de polvos puede entonces posiblemente ser incrementada con tratamiento térmico en atmósfera reductora de las partículas metalizadas en la eliminación de óxido superficial.

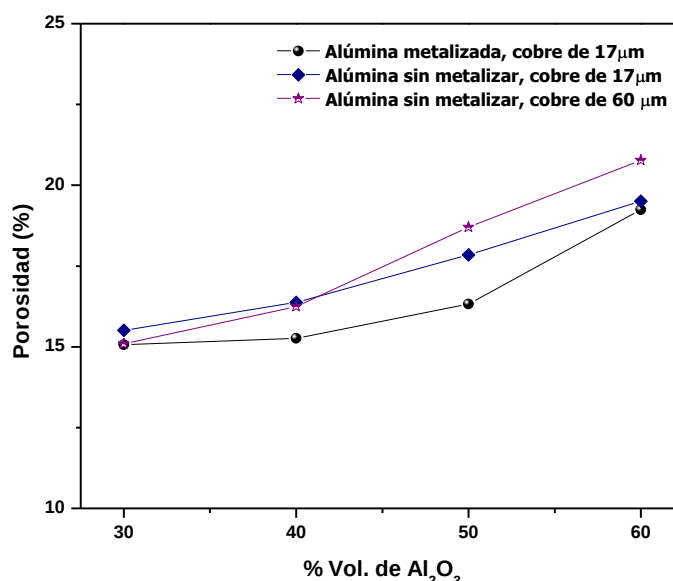


Figura 3.13 Efecto del contenido de refuerzo sobre la porosidad de compósitos sinterizados (900°C/1h) Cu/ Al_2O_3 con y sin metalización empleando diferente tamaño de polvos de cobre.

Yih y Chung [7, 42], encontraron ventajas significativas en la densificación de compósitos de matriz metálica empleando partículas recubiertas como materiales de refuerzo en los sistemas Cu/Mo, Cu/W, Cu/SiC y Cu/TiB₂ fabricados por prensado en caliente a 1000°C con tiempos de permanencia de 20-25 min. Para los compósitos Cu/Mo con un contenido de 60 %vol. de molibdeno se obtuvieron porosidades de 1% y 18% empleando partículas con recubrimiento y sin recubrimiento respectivamente. En el presente estudio, las partículas recubiertas están originando compósitos con 60 %vol. de alúmina y 19.2% de porosidad; sin embargo, la ruta de sinterización fue sin aplicar presión alguna.

Es necesario que los materiales empleados en aplicaciones de disipación térmica presenten el mínimo de porosidad posible para aumentar su capacidad de transferencia térmica, por lo que los resultados obtenidos del proceso de sinterización sin presión de los compósitos Cu/Al₂O₃, concluyen la necesidad de aplicar una técnica de sinterización por presión y temperatura simultáneas. En la siguiente sección se presentan los resultados de densificación de los compósitos al emplear una técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica.

3.2 Fabricación y Caracterización de Compósitos Cu/Al₂O₃

En la presente sección se presentan los resultados obtenidos en la fabricación y caracterización microestructural, termo-eléctrica y mecánica de los compósitos Cu/Al₂O₃. La sinterización se realizó mediante la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS, de sus siglas en inglés pulse electric current sintering); dicho proceso es una variante del prensado en caliente en el cual el incremento de la temperatura en el material ocurre por pulsos de corriente eléctrica. La técnica de sinterización PECS también conocida como sinterización por plasma (SPS, de sus siglas en inglés spark plasma sintering), es una técnica de sinterización rápida relativamente novedosa empleada en el procesamiento de nuevos materiales; principalmente en el área de los nanomateriales [32, 56-58]. Una bondad de la técnica es que permite sinterizar materiales altamente refractarios en periodos cortos de tiempo, lo que conlleva la obtención de materiales de grano fino y por tanto, mayor rendimiento físico y mecánico de los componentes obtenidos.

En materiales compósitos de matriz metálica uno de los principales factores que actúan en detrimento de las propiedades del material es la formación de productos de reacción en la interfase metal-cerámico [10]. Cuando existe, la evolución del producto interfacial es función de las variables, tiempo y temperatura de procesamiento; la técnica PECS es una técnica que disminuye la temperatura de procesamiento al aplicar presión simultáneamente, y además como ya se ha mencionado, la exposición del material a elevada temperatura es en el orden de unos pocos minutos [59]. En esta sección se presenta la relación entre microestructura y propiedades de los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados como una función de la ruta y variables de procesamiento empleadas.

3.2.1 Caracterización de los materiales base

La morfología y tamaño de partícula es un factor importante en la consolidación de materiales mediante la técnica de metalurgia de polvos. La Fig. 3.14 presenta la

morfología característica de los polvos base empleados en el procesamiento de los materiales compuestos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La imagen de la Fig. 3.14a revela que los polvos de alúmina tienen una morfología angular y caras planas; mientras que los mismos polvos metalizados con cobre por deposición autocatalítica muestran una superficie rugosa producto de los nódulos metálicos formados (Fig. 3.14b). Los polvos de alúmina recubierta con cobre se obtuvieron mediante un proceso de cuatro metalizaciones, de tal manera que el contenido de cobre en el bulto de los polvos compuestos $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 17.8% vol. Se encontró que el recubrimiento de cobre es regular a lo largo de toda la superficie sin importar la forma o tamaño de las partículas de alúmina. Una discusión detallada del proceso de metalizado se documenta en la sección 3.1.2; así mismo, como evidencia de la continuidad y uniformidad del depósito se muestra la imagen de la Fig. 2.1 correspondiente a partículas desbastadas con depósito homogéneo en toda su periferia.

Uno de los efectos más importantes del uso de partículas cerámicas recubiertas en la fabricación de compósitos de matriz metálica, independientemente de la técnica de deposición empleada, es el aislamiento de las superficies cerámicas entre partículas de refuerzo, disminuyendo así el número de contactos verdaderos entre ellas, como lo refieren Yih y Chung [7], Moustafa y col. [8], y Davidson y Regener [60]. Esta característica microestructural se asocia al mejoramiento de las propiedades mecánicas y termoeléctricas de los compósitos. Puesto que el recubrimiento de cobre depositado sobre las partículas de alúmina se aplicó únicamente en la cantidad necesaria que asegurase la no-presencia de superficies libres de alúmina, se prepararon mezclas con la adición de diferentes cantidades de polvo de cobre metálico para ajustar a la fracción volumen de matriz deseada. La Fig. 3.14c muestra la morfología de los polvos de cobre empleados; se observa una morfología globular, resultado del proceso electrolítico por el que son producidos.

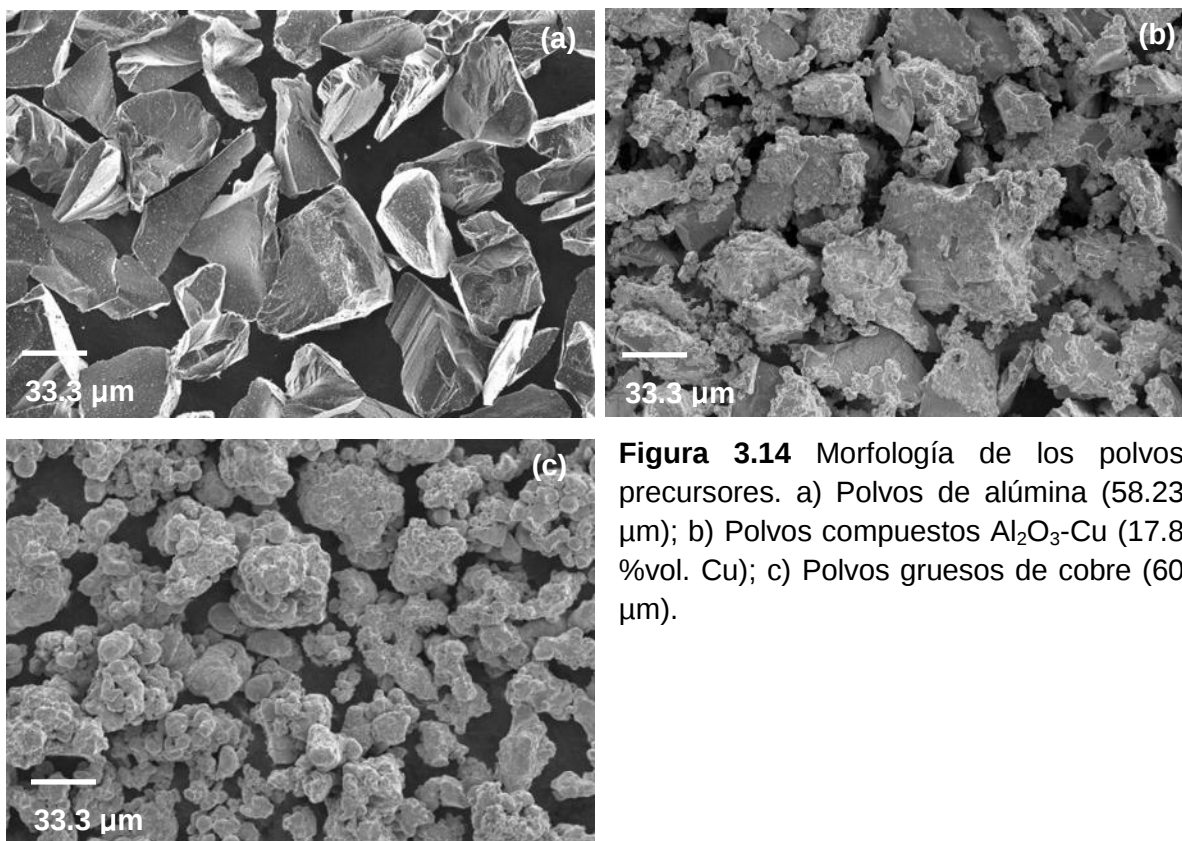


Figura 3.14 Morfología de los polvos precursores. a) Polvos de alúmina (58.23 μm); b) Polvos compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ (17.8 %vol. Cu); c) Polvos gruesos de cobre (60 μm).

De acuerdo a la especificación del proveedor, la pureza de los polvos de alúmina y cobre es 97% y 99.9% mínimo, respectivamente. Las fases presentes en los polvos precursores se determinaron mediante difracción de rayos-X; los patrones de difracción correspondientes se muestran en la Fig. 3.15. De acuerdo a la indexación realizada, se corroboró mediante las tarjetas PDF-01-089- 7717 y PDF-00-004-0836 reportadas por el ICDD (International Center of Diffraction Data) [61], la presencia única de las fases α -alúmina y cobre; no se identificaron fases diferentes a las mencionadas. Asimismo, del difractograma de la Fig. 3.15c correspondiente a las partículas compuestas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, únicamente cobre metálico y el cerámico $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron identificados. Esto implica una alta pureza del recubrimiento de cobre aplicado, además, que el proceso de reducción con hidrógeno al que fueron sometidas las partículas metalizadas fue efectivo en la eliminación de posibles óxidos superficiales que pudiesen haberse formado durante el secado final en el proceso de metalización.

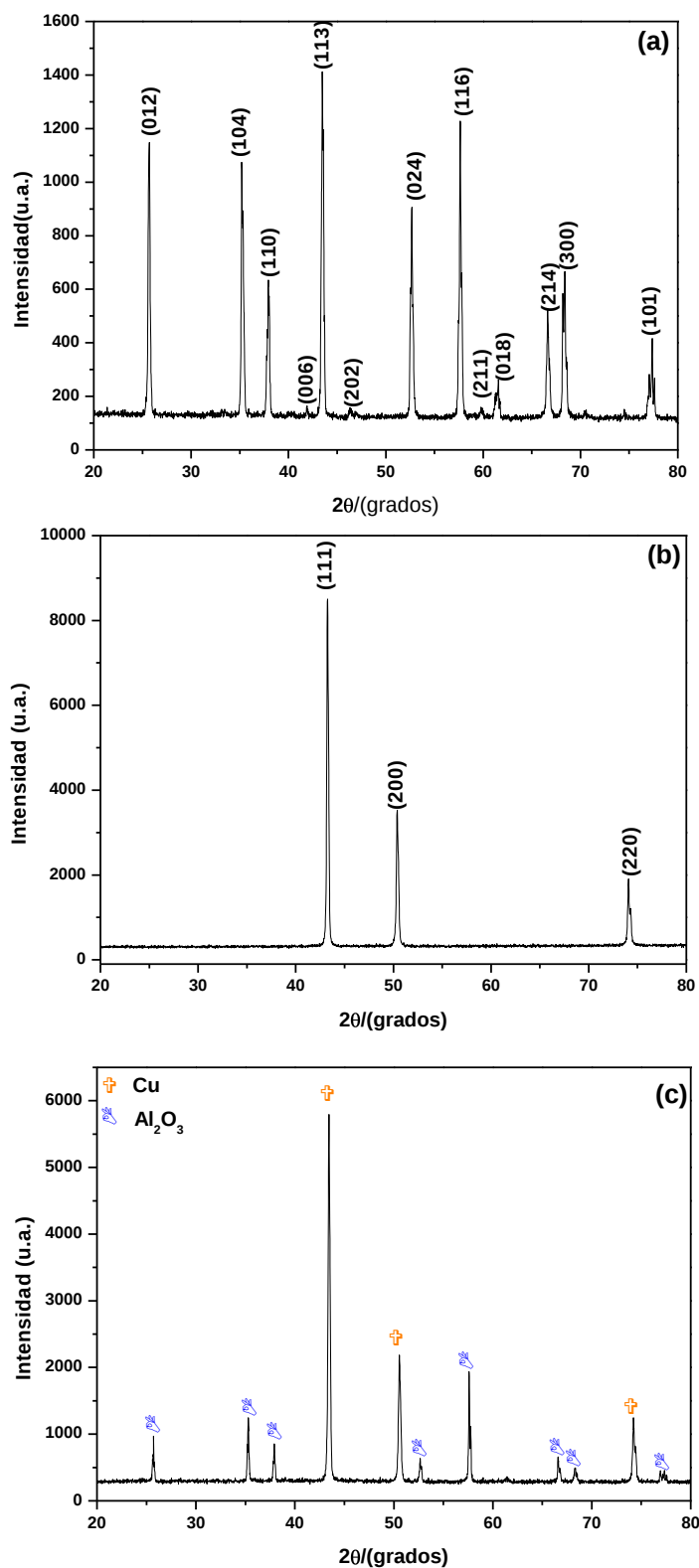


Figura 3.15 Patrones de difracción de los polvos precursores. a) alúmina; b) cobre grueso; c) alúmina metalizada.

3.2.2 Sinterización

La sinterización es un proceso térmicamente activado mediante el cual las partículas compactadas se unen por el crecimiento de cuellos que forman granos para dar paso a la formación de un cuerpo coherente. En la consolidación de cuerpos porosos, las variables temperatura, tiempo y atmosfera, juegan un papel determinante. De manera particular, al ser los fenómenos de transporte de masa térmicamente activados, esto es, la difusión en el límite de grano, la difusión superficial y la difusión en volumen, el presente estudio hace énfasis en el efecto de la temperatura sobre el grado de sinterización de los compósitos Cu/Al₂O₃. Los compósitos se fabricaron por el método convencional de metalurgia de polvos y por un método modificado de depositación química y metalurgia de polvos. Se espera que este último método propuesto, el cual emplea los precursores de alúmina metalizada con cobre, promueva una mejor sinterización y materiales con propiedades mejoradas.

3.2.2.1 Estudio de distribución de temperatura dentro de la muestra

De acuerdo a la teoría de sinterización [62], la temperatura y la relación de calentamiento son los factores claves para la densificación de partículas metálicas y cerámicas. Como ya se ha mencionado, PECS es una técnica de calentamiento rápido que difiere por ello de las técnicas convencionales de prensado en caliente; en tales técnicas, la fuente de calentamiento consiste de elementos resistivos con relación de calentamiento baja (<50-80 °C/min), lo que genera estabilidad térmica dentro de la muestra. En el caso de PECS, al ofrecer una mayor relación de calentamiento, inevitablemente se genera una distribución compleja de la temperatura dentro del espécimen, lo que puede provocar una densificación no homogénea que a su vez causa variaciones microestructurales en los materiales; este fenómeno se asocia a un comportamiento no-isotrópico de las piezas fabricadas.

De manera implícita, el arreglo experimental PECS genera temperaturas diferentes en la superficie del dado contenedor de grafito y en la muestra misma. El gradiente resultante depende del tipo y naturaleza del material a consolidar; variables como rangos de temperatura, conductividad térmica de la muestra, conductividad eléctrica y flujo de calor, han sido consideradas por diversos investigadores en su intento por esclarecer el comportamiento en la distribución de la temperatura de la muestra sinterizada por el proceso PECS [59, 63, 64]. En base a simulaciones efectuadas, Devesh y col. [36] demuestran que la mayor cantidad de corriente en el proceso PECS pasa a través de los punzones de grafito, los cuales son calentados por efecto Joule ($Q = I^2 R t$; donde Q es el calor generado por la corriente eléctrica, I es la corriente directa, R es la resistencia y t es el tiempo); por tanto, es en los punzones de grafito que se genera la mayor temperatura. El mayor gradiente de temperatura se presenta en la etapa inicial de calentamiento, y finalmente se estabiliza por conducción en la muestra y los espaciadores de grafito que están en contacto con los electrodos enfriados por agua.

En el presente trabajo, como lo muestra y describe el arreglo de la sección experimental, se registró la diferencia de temperaturas entre la superficie radial del dado de grafito y la temperatura de la muestra a través de termopares insertados en la superficie del dado y en el interior del cuerpo del punzón superior cerca de la muestra, respectivamente. De los resultados obtenidos, la máxima diferencia en temperatura se obtuvo en la muestra con contenido de 30 %vol. de alúmina. La relación T_m/T_d (temperatura de la muestra/temperatura del dado) fue de 1.05, es decir, la temperatura de la muestra fue 50.6°C mayor que la temperatura del dado a la máxima temperatura programada de 950°C (Fig. 3.16a). Esta diferencia permaneció constante a lo largo de todo el ciclo de sinterización. Dicho valor coincide con observaciones de Wang y col. [65], quienes determinaron una diferencia entre la temperatura real en el centro de la muestra y la temperatura superficial del dado de $\approx 50^\circ\text{C}$ en la sinterización de cobre puro vía PECS. La Fig. 3.16b presenta la curva temperatura vs. tiempo para el sistema Cu/Al₂O₃ con un contenido cerámico de 50 %vol. de alúmina. En este caso, a la máxima

temperatura de 950°C en el dado, la muestra presenta una diferencia de temperatura de sólo 24°C por encima de la programada; es decir, una relación T_m/T_d de 1.02. Se concluye que la composición metal-cerámico afecta la diferencia en temperaturas, lo cual se asocia con la disminución en conductividad eléctrica de la muestra con el contenido cerámico, observación también reportada por otros investigadores [63, 66]. Cuando se trata de muestras conductoras, la corriente eléctrica se divide pasando a través del dado conductor y de la muestra calentada por efecto Joule. En el presente caso, un mayor flujo de corriente eléctrica pasa a través de la muestra con mayor contenido de fase metálica (30 %Al₂O₃, 70 %Cu), lo que causa un mayor calentamiento en el bulto de la muestra, y que finalmente se refleja en una mayor diferencia de temperaturas entre la real del compuesto sinterizado y la programada y registrada en el dado de grafito.

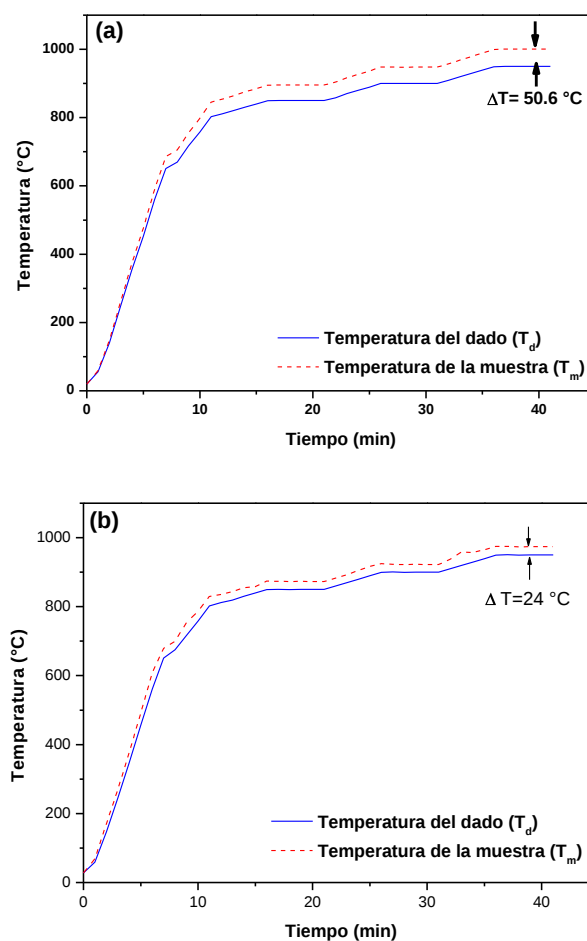


Figura 3.16 Temperatura de la muestra (T_m) y temperatura del dado (T_d) vs. tiempo en compósitos Cu/Al₂O₃. a) 30 %vol. Al₂O₃; b) 50 %vol. Al₂O₃.

3.2.2.2 Efecto de la presión en la densificación de mezclas cobre-alúmina

Aunque el principio de funcionamiento es diferente a las técnicas de sinterización convencionales como prensado en caliente o prensado isostático en caliente, los parámetros comunes con la densificación de polvos vía PECS son la presión ejercida, la temperatura de trabajo y el tiempo de residencia. En la densificación de los compósitos Cu/Al₂O₃ se estudió primeramente el efecto de la variable presión manteniendo constante la temperatura de trabajo; para ello, se emplearon mezclas de polvos puros de cobre y alúmina siguiendo la ruta convencional de mezclado. El estudio inicial se efectuó aplicando una presión de 75 MPa a 900°C empleando las mezclas con composiciones extremas de 30 y 70 %vol. Al₂O₃. Los resultados de densificación obtenidos se muestran en la Fig. 3.17.

De manera general, a tiempos de residencia de 10 y 30 min, los compósitos con bajo contenido cerámico de 30 %vol. muestran un alto grado de sinterización ($\approx 95\%$); por el contrario, el compósito Cu/Al₂O₃ con 70 %vol. de alúmina alcanzó solamente 87% de densificación. Esta conducta sugiere un efecto importante de la etapa de reacomodo de partículas en el inicio de la sinterización sobre el posterior llenado de poros por flujo metálico de la matriz de cobre. Dada la similitud del tamaño de las partículas cerámicas ($D_{50}=58.23\ \mu\text{m}$) y metálicas ($D_{50}=60\ \mu\text{m}$) empleadas, se obtiene una mezcla con distribución de tamaño de partícula del tipo unimodal, de tal forma que los huecos intersticiales formados pueden alcanzar varios micrones de magnitud, lo que dificulta su llenado con el aumento de la fase cerámica dura aun cuando la matriz de cobre deforma por efectos de presión y temperatura. De haber una distribución bimodal del tamaño de partículas, se podría obtener un mejor empaquetamiento por efecto del reacomodo entre las partículas, resultando en cavidades menores más fáciles de llenar por el flujo plástico. Sin embargo, esto puede también conducir a formación de finas cavidades de difícil acceso al flujo metálico. De cualquier manera, a menor contenido de cobre, menor resulta el volumen de flujo metálico, empobreciendo así el llenado de los poros.

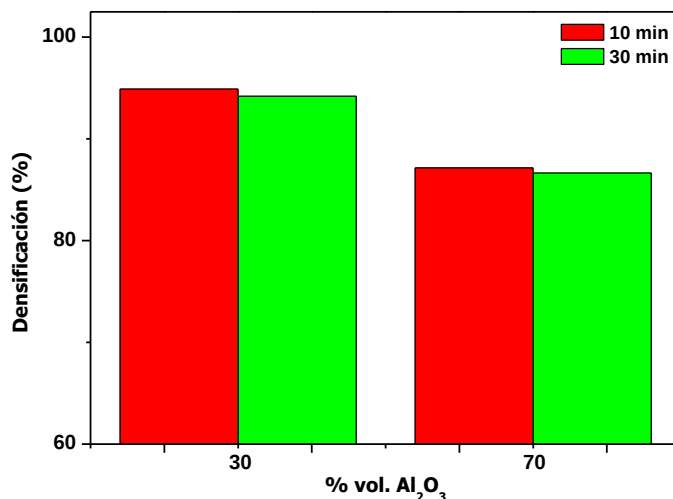


Figura 3.17 Densificación de las composiciones extremas propuestas inicialmente para el sistema Cu/ Al_2O_3 .

Se encontró que en el rango de tiempo estudiado, el tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización no afecta de manera significativa el grado de densificación de las mezclas, pues en ambas composiciones la diferencia de densificación fue apenas mayor al 1% cuando se incrementa el tiempo de 10 a 30 min. Esta observación lleva a dos conclusiones: primero, la mayor densificación se presenta durante el reacomodo de partículas por aplicación de carga en la etapa inicial de sinterización y es afectada en mayor cantidad por el flujo visco-plástico del cobre; segundo, el fenómeno de transporte de masa durante el tiempo de exposición a la temperatura de trabajo es poco significativo. En la fabricación de materiales Cu/W por PECS, Rosinsky y col. [67] reportan que la mayor contribución a la densificación del material sucede durante los primeros minutos del ciclo de sinterización, lo cual atribuyen a la generación de una elevada temperatura en la muestra que podría estar formando líquido en la matriz metálica provocando un rápido crecimiento de cuellos y coalescencia de porosidad. Por tanto, tiempos prolongados a alta temperatura parecen no afectar de manera significativa el avance de la densificación.

De los resultados obtenidos, se definió trabajar con las composiciones de 30 a 60 %vol. de refuerzo por tiempos de permanencia de sólo 10 min. Se incrementó entonces la presión aplicada a 100 MPa; este valor constituye el máximo permisible en el sistema experimental por la limitante que representa emplear los dados de grafito que resisten un máximo bajo carga de aproximadamente 150 MPa, valor que disminuye con la temperatura. Los resultados experimentales a la temperatura constante de 900°C se grafican en la Fig. 3.18 y enlistan en la Tabla 3.4. Se encontró que las tres primeras composiciones con 30, 40 y 50 %vol. de alúmina muestran prácticamente el mismo grado de densificación; este resultado es afectado principalmente por el reacomodo de partículas en el flujo plástico, y se equipara y relaciona con el hecho de que la densificación en verde de las mezclas fue también similar entre sí, como se observó por ensayos previos de compresibilidad en frío [68].

Para estas composiciones, la compresibilidad en frío mostró una variación de densificación entre 1 y 2% a la máxima presión aplicada de 347 MPa (Fig. 3.8c). De dicha figura se observa que la densificación en frío a 100 MPa es la misma e igual a 62% en las tres mezclas. A esta presión de compactación en frío se atribuye de manera aproximada el fin de la etapa de reacomodo de partículas y el comienzo de la deformación plástica del compacto por la carga aplicada.

Para el caso del presente experimento efectuado en caliente y también a 100 MPa de presión, además de los factores de reacomodo y deformación plástica del cobre, deben considerarse los fenómenos de difusión de superficie y volumen durante la segunda y tercera etapa del proceso de sinterización a 900°C. Si bien por efecto de la temperatura la fuerza motriz de la densificación está dominada por el flujo plástico de la matriz metálica, el efecto combinado de presión y temperatura aplicado sobre las partículas acelera el crecimiento de contactos y la formación de cuellos; como resultado, la difusión superficial de la fase metálica favorece la consolidación de los polvos.

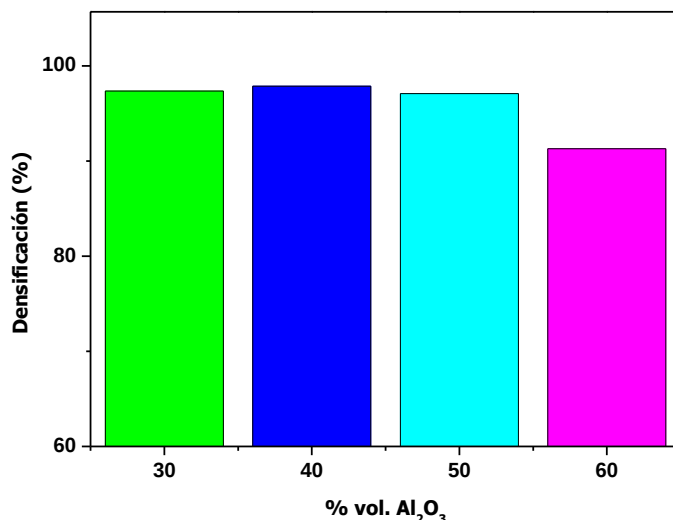


Figura 3.18 Grafico densificación vs. contenido de Al_2O_3 .

Por otra parte, la composición de 60 %vol. Al_2O_3 mostró una densificación de apenas el 91%. Uno de los motivos por el cual resulta difícil la consolidación de esta mezcla es que al existir mayor fase cerámica, incrementa el contacto entre partículas, cerrando y obstaculizando el paso del cobre hacia los intersticios de difícil acceso formados entre partículas duras con alto número de coordinación. De igual forma, al haber menor deformación plástica del compacto, el flujo viscoplástico de la matriz resulta insuficiente para el llenado de los poros grandes. El aumento significativo en la porosidad del cuerpo sinterizado, indica que una porción importante de canales poros se encuentran interconectados con la superficie de la muestra. Como se resume en la Tabla 3.4, los compósitos con contenidos de 30 a 50 %vol. de Al_2O_3 presentan un bajo porcentaje de porosidad abierta, lo que significa que la matriz ha densificado y embebido a las partículas de alúmina casi totalmente, pues la porosidad cerrada se ubica normalmente en los contactos entre partículas. Por el contrario, casi la totalidad del 8.71 %vol. de poros remanentes en la muestra con 60 %vol. de alúmina es porosidad abierta.

Tabla 3.4 Valores de densificación de los compósitos en función del contenido de alúmina

Composición %vol. Al ₂ O ₃	Temperatura (°C)	Porosidad abierta (%)	Porosidad total (%)	Densificación (%)
30	900	0.24	2.62	97.38
40	900	0.43	2.51	97.87
50	900	0.68	2.89	97.11
60	900	7.72	8.71	91.29

5.2.2.3 Efecto de la temperatura en la densificación de mezclas cobre-alúmina

Para investigar el efecto de la temperatura en el grado de densificación de las mezclas vía PECS, se realizaron experimentos de sinterización a las temperaturas de 850, 900 y 950°C, manteniendo constante el tiempo de residencia en 10 min bajo una presión de 100 MPa. Los valores de densificación de las mezclas con 30, 40, 50 y 60 %vol. Al₂O₃ se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Valores de la densificación de los compósitos con un contenido de refuerzo de 30-60% vol. Al₂O₃ en función de la temperatura

Composición %vol. Al ₂ O ₃	Temperatura (°C)	Porosidad abierta (%)	Porosidad total (%)	Densificación (%)
30	850	0.870	3.02	96.98
30	900	0.242	2.62	97.38
30	950	0.265	2.27	97.73
40	850	0.614	2.30	97.70
40	900	0.436	2.51	97.49
40	950	0.527	2.63	97.37
50	850	2.063	3.39	96.82
50	900	0.682	3.09	97.11
50	950	0.286	2.94	97.58
60	850	8.830	10.50	89.50
60	900	7.724	8.71	91.29
60	950	9.054	9.74	90.26

Nuevamente la densidad relativa de los compósitos con contenidos de 30 a 50 %vol. de alúmina resultó similar entre sí, con un grado de densificación bastante aceptable; la densificación fue superior a 97% y la porosidad abierta eliminada casi en su totalidad a todas las temperaturas de trabajo. A contenidos cerámicos por encima de 50 %vol. Al₂O₃ se nota una menor sinterización cuando la temperatura es 850°C; la temperatura resulta insuficiente para el suavizamiento

requerido de la matriz (el movimiento de las dislocaciones por efecto térmico es menor). En otras palabras, la difusión por termofluencia a alto contenido cerámico no es efectiva a 850°C para disminuir la porosidad, de tal manera que la formación de contactos entre partículas metálicas es disminuida por lo que la eliminación de área superficial es menor al inicio de la consolidación. Si el flujo plástico no es suficiente para crear suficientes contactos metal-metal, el fenómeno de difusión superficial en los límites de grano de la matriz de cobre tiene poco efecto en la densificación del material. La multiplicación de contactos cerámico-cerámico contribuye a la formación de una red de poros interconectados. Esto se refleja en el mayor porcentaje de poros abiertos en el cuerpo sinterizado en función del contenido cerámico (Tabla 3.5).

De acuerdo a los datos de la Tabla 3.5 el efecto de las variables temperatura y composición sobre la densificación es notable únicamente para la composición de 60% vol. Al_2O_3 respecto de las composiciones de 30 a 50% vol. Al tratarse la alúmina de una fase de alta estabilidad térmica [16] las temperaturas de 850 a 900 °C son bajas para provocar densificación de la fase cerámica, la mayor parte de la densificación en el sistema metal-cerámico es contribución de la fase dúctil y es activada por efectos de presión y temperatura. La matriz metálica es fácilmente deformada por esfuerzos de compresión con la temperatura y el mecanismo por el cual el metal deforma plásticamente es el movimiento de dislocaciones. El grado de deformación del cobre durante la consolidación facilita el flujo plástico, generando con ello una rápida formación de cuellos entre partículas que acelera los procesos de difusión[69].

Al ser el fenómeno de termofluencia un proceso de deformación plástica de los metales donde se presentan fenómenos de difusión en los límites de grano [70, 71], por tanto, es necesario que existan contactos entre las partículas de cobre para que dicho fenómeno ocurra. La multiplicación de contactos cerámico-cerámico actúan como barreras que evitan el flujo plástico del cobre y por tanto el contacto entre partículas metálicas y su posterior densificación por fenómenos de difusión. En compósitos de matriz metálica fabricados por pulvimetalurgia existe

una composición límite donde el contenido cerámico afecta significativamente el grado de densificación siendo generalmente de 40% vol. [5].

Para efecto de comparación los datos de densificación como una función de la temperatura de sinterización se muestran en la Fig. 3.19. El gráfico muestra la brusca caída en densificación de los compósitos con 60 %vol. Al_2O_3 atribuida al no apropiado reacomodo de partículas y dificultad de flujo plástico como más adelante lo revela su microestructura.

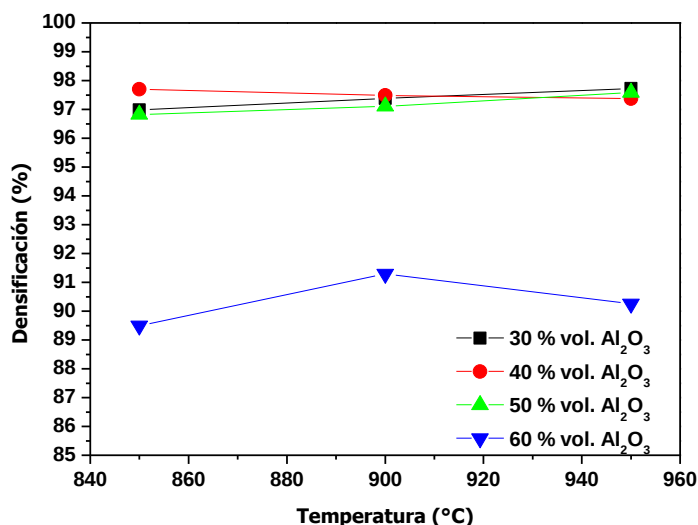


Figura 3.19 Grado de densificación de los compósitos Cu/ Al_2O_3 vs. Temperatura a un tiempo de 10 min de sinterizado y presión de 100 Mpa.

Los resultados de sinterización de las mezclas cobre-alúmina empleando la técnica PECS demuestran la necesidad de emplear temperatura y presión simultánea en la consolidación de materiales compuestos de matriz metálica con alto contenido de refuerzo cerámico y baja porosidad residual. La consolidación de estos materiales por una ruta de sinterización sin presión es simplemente difícil aún incrementando la temperatura a un valor muy próximo al punto de fusión de la matriz de cobre y extendiendo el tiempo de sinterizado por varias horas. Aun cuando existen numerosas publicaciones en el procesamiento PECS de nuevos materiales [35, 59], el mecanismo por el cual se genera una rápida densificación no es claro.

Con frecuencia se argumenta que en la etapa inicial del proceso de sinterización los pulsos encendido-apagado de corriente directa generan una descarga eléctrica que propicia que posibles gases existentes en la muestra sean ionizados y transformados en plasma, de tal manera que las descargas entre partículas y el plasma generado promueven la eliminación de gases adsorbidos en la superficie de las partículas. Por lo tanto, la superficie de las partículas es limpiada y activada, lo cual conduce a una favorable unión por difusión acelerando la densificación del compactado. Sin embargo, la evidencia experimental de la formación de dicho plasma es aun materia de discusión. En la presente investigación lo que se puede afirmar es que, efectivamente, como muestran los resultados experimentales, la temperatura en el volumen de la muestra experimenta una mayor temperatura que la parte externa del dado. Debido a esto se pudiesen presentar gradientes de temperatura entre superficies de las partículas, lo que estaría generando una alta densidad de dislocaciones en las partículas metálicas, facilitando su deformación y acelerando los procesos de difusión.

Los resultados de sinterización de mezclas cobre-alúmina dentro de los rangos de temperatura, presión y tiempo estudiados, conducen a definir las condiciones de 900°C, 100 MPa y 10 min de permanencia, como los parámetros óptimos de sinterización del sistema particulado cobre-alúmina con alto contenido cerámico. Temperatura mayor que 900°C no significó un aumento en la densificación de los sinterizados; tiempos de permanencia mayores a 10 min no contribuyen de manera significativa en la eliminación de porosidad; mientras que la presión de 100 MPa es suficientemente alta para deformar en caliente la matriz metálica y contribuir de manera significativa en la densificación del material. Estas condiciones experimentales se emplean a continuación en la obtención de los compósitos finales Cu/Al₂O₃ con propiedades termoeléctricas, a través de las rutas de mezclado convencional por metalurgia de polvos y la ruta modificada por deposición química.

3.2.2.4 Fabricación de compósitos Cu/Al₂O₃ por los métodos convencional y modificado de metalurgia de polvos

La Fig. 3.20 muestra el comportamiento de densificación de los compósitos fabricados en función del volumen de alúmina y temperatura; la presión aplicada es 100 MPa en todos los casos. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un experimento de sinterizado por 10 minutos a la temperatura de trabajo correspondiente. La Fig. 3.20a corresponde a los compósitos fabricados por la ruta de mezclado convencional de polvos de alúmina y cobre; mientras que la Fig. 3.20b presenta los resultados de los sinterizados preparados con los precursores de alúmina metalizados con cobre.

Es evidente el incremento del grado de sinterización con la temperatura. De las curvas se pueden definir tres etapas de sinterización. La densificación lograda a temperaturas por debajo de 300°C es definitivamente atribuible a un efecto de reacomodo de las partículas impulsado por el efecto térmico. En ese rango de temperatura la difusión en estado sólido difícilmente contribuye en la densificación de los compactos. Sin embargo, en la etapa comprendida de 400 a 700°C, la difusión y la deformación plástica representan sin duda la fuerza impulsora que permite una mayor densificación. En este rango de temperatura se presenta una reducción considerable del área superficial en los compactos particulados; la porosidad es reducida en gran medida y concentrada como poros aislados, particularmente a la temperatura de 700°C. Por encima de esta temperatura, una tercera etapa es evidente; esto es en el rango de 850 a 950°C, donde la diferencia de densificación es mínima con la temperatura. Valores de 96.9 a 97.7% y 96.9 a 98.6% son obtenidos para los compósitos preparados por el método convencional y por el método modificado de depositación química, respectivamente. En esta ventana de temperatura el efecto del aporte térmico en la eliminación de porosidad residual de los sinterizados disminuye. Un mayor incremento de temperatura no representaría un cambio importante en la densificación; esto únicamente conduciría a un acercamiento excesivamente próximo y no recomendable entre las temperaturas de sinterización y la temperatura de fusión de la matriz de cobre.

La Fig. 3.20 también revela como la densificación de los compósitos disminuye con el contenido cerámico. Esta es una conducta razonable si se considera que las partículas de alúmina resultan inertes a la sinterización a baja temperatura, por lo que se comportan como una barrera para el flujo libre de la matriz plástica en las cavidades de los compactos. Más aun, a mayor contenido de alúmina, mayor es el número de contactos interpartícula; ello representa la formación de un volumen mayor de cavidades difíciles de llenar entre las partículas duras.

Comparando los gráficos de la Fig. 3.20, es evidente que en la parte media de las curvas donde la difusión y deformación plástica se manifiestan preferentemente, se aprecia un desplazamiento a mayores niveles de densificación para los compósitos hechos con los precursores de alúmina metalizada. Esta conducta confirma el efecto positivo del proceso de depositación de cobre en la densificación de los compósitos metal-cerámico. El grado de densificación de los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizados arriba de 850°C es relevante para aplicaciones como materiales funcionales y/o estructurales.

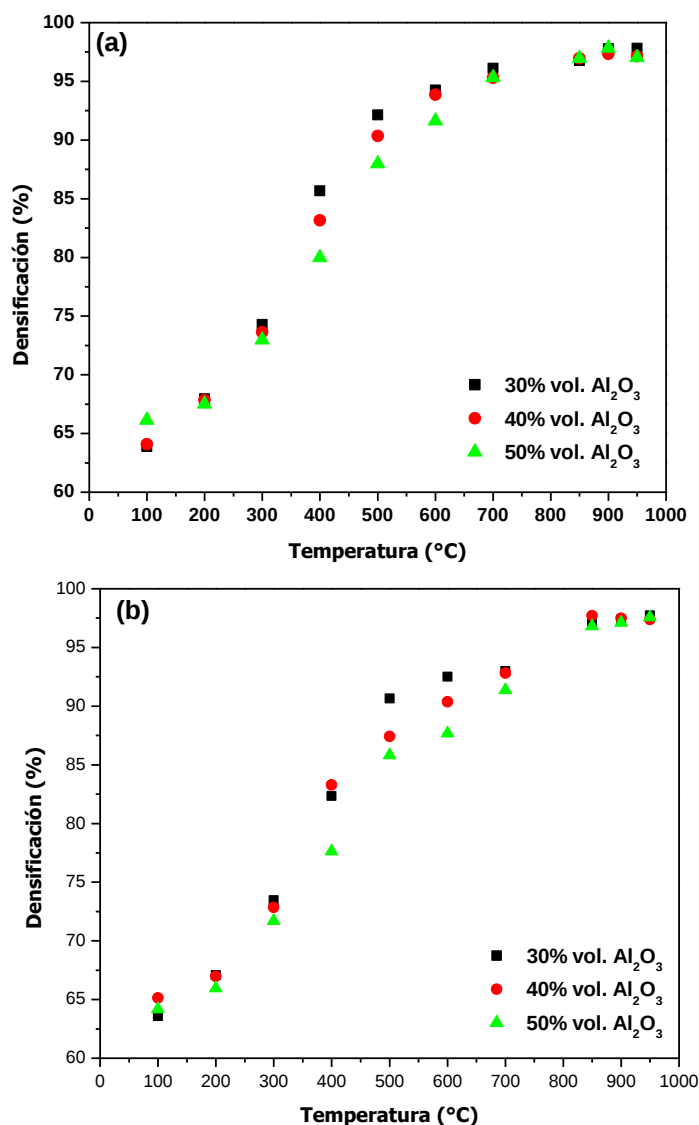


Figura 3.20 Conducta de sinterización de los compósitos fabricados por a) el método modificado de deposición química y metalurgia de polvos y b) el método tradicional de metalurgia de polvos; como función de la temperatura y el contenido cerámico.

Considerando los resultados y evolución del grado de sinterización mostrados en la Fig. 3.20, y puesto que las necesidades de un material funcional con aplicaciones térmicas requieren de componentes altamente densificados, la temperatura de 900°C es seleccionada para fabricar los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que serán estudiados en su comportamiento termoeléctrico. La Fig. 3.21 muestra un gráfico con los valores máximos de densificación obtenidos para los compósitos preparados a partir de las partículas de alúmina metalizadas con cobre, técnica propuesta y en estudio como mejor alternativa de sinterizado y características

microestructurales. Básicamente la conducta de los resultados es similar a aquellos mostrados para los compósitos preparados por la técnica convencional de mezclado de especies puras (Fig. 3.19); es decir, el grado de densificación es muy próximo entre las tres primeras composiciones, pero es mayor que para la composición de 60 %vol. de alúmina, aunque en el caso de los precursores metalizados la diferencia con el máximo contenido cerámico es menor.

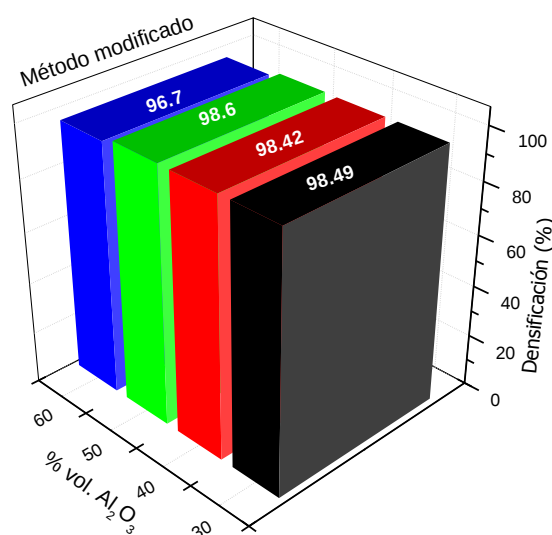


Figura 3.21 Densificación de los compósitos fabricados por el método modificado a partir de precursores metalizados con cobre. Sinterización a 900°C, 100 MPa, 10 min.

Comparando los resultados de densificación por ambas rutas de fabricación (Fig. 3.22), es claro que las composiciones de 30 a 50 %vol. Al₂O₃ exhiben valores comparables de densificación para cada uno de los métodos. La diferencia en densificaciones fue significativa más significativa para el compósito de 60 %vol. Al₂O₃ que muestra una mejora del grado de densificación de 5.5 unidades porcentuales. Es claro que por los contenidos de porosidad, a composiciones por debajo de 50 %vol. Al₂O₃ la porosidad remanente está principalmente constituida de poros cerrados, mientras que la composición de 60 %vol. Al₂O₃ procesada por la ruta convencional de mezclado se caracteriza por tener mayor porosidad abierta.

A pesar que el efecto del recubrimiento en las partículas es aparentemente poco visible en la mejora de la densificación de las tres primeras composiciones, es precisamente por encima del 95% de densificación que es difícil remover la porosidad remanente para cualquier componente, por tanto, ambos sistemas muestran un buen grado de densificación. Como se observa del gráfico de la Fig. 3.20, al aumentar la temperatura de sinterización de 900 a 950°C, el grado de densificación es exactamente el mismo; previamente se mostró que tiempos de densificación de 30 min no modificaron el grado de sinterización observado a 10 min (Fig. 3.17). No obstante que no existe una diferencia significativa entre los compósitos fabricados por ambas rutas para las composiciones de 30 a 50% vol. Al_2O_3 , existen otros beneficios del uso de partículas metalizadas reportados en la bibliografía, como lo es la obtención de interfaces más limpias y fuertes que mejoran las propiedades físicas como conductividad térmica y eléctrica [7, 8, 60].

Otro efecto positivo es la mejor distribución del refuerzo en la matriz, como se mostrará en las siguientes secciones. Se espera entonces que las propiedades térmicas y eléctricas de los compósitos hechos por el método modificado de metalurgia de polvos sean superiores a la de los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fabricados por la ruta tradicional de mezclado.

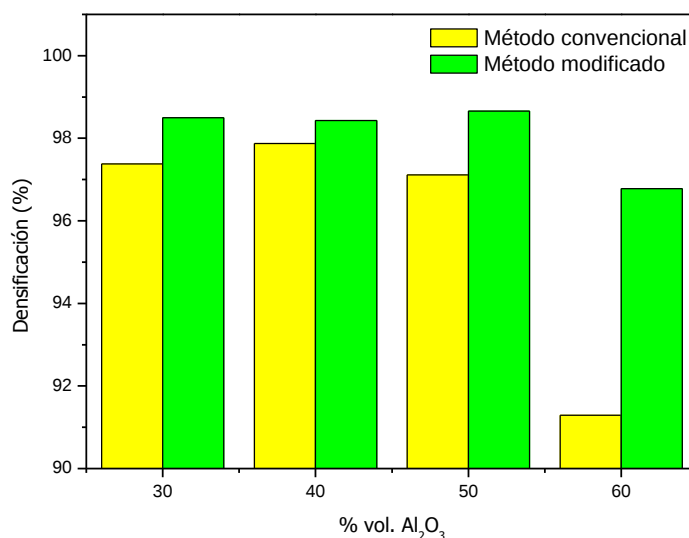


Figura 3.22 Comparación del grado de densificación de compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fabricados por el método convencional de metalurgia de polvos y el método modificado. Condiciones de sinterización: 900°C, 100 MPa, 10 min.

3.2.3 Caracterización microestructural de los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La caracterización microestructural de los compósitos finales consistió básicamente de microscopía electrónica de barrido, la morfología de las fases se observó mediante imágenes de electrones secundarios y la identificación de fases se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X.

3.2.3.1 Microestructura de los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La Fig. 3.23 muestra la microestructura de los compósitos fabricados a las condiciones finales de presión y temperatura, determinadas de acuerdo al comportamiento de densificación de los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ya discutido. De su microestructura se pueden diferenciar de manera clara las dos fases componentes. La matriz metálica de color gris claro, que es la fase continua donde se encuentra embebido el refuerzo que se presenta como una fase más oscura y que adquiere las formas angulares de las partículas de los polvos precursores.

En las composiciones de 30-50% vol. es poco visible la porosidad de los compósitos, ya que ésta se encuentra distribuida aleatoriamente en el bulto del

material. Cierta cantidad de porosidad entre partículas se presenta en el compuesto Cu/Al₂O₃ fabricado por el método modificado conteniendo 60% vol. de la fase cerámica y preferentemente en los puntos de intersección de las partículas de alúmina. Sugiriendo de tal manera que en esos puntos se presentó una mayor oposición al flujo plástico del cobre durante la sinterización; impidiendo ser llenados y dando origen a este tipo de porosidad.

Por otra parte, la microestructura del compuesto Cu/Al₂O₃ con la misma cantidad de refuerzo presenta una microestructura en la que sólo cierta parte de los poros fueron llenados por la matriz metálica, y poros de gran tamaño (arriba de 50 µm) son observados. Esta microestructura se debe a la no homogénea distribución de fases metal-cerámico durante el mezclado, lo que genera la multiplicación de contactos cerámico-cerámico y por tanto una microestructura no homogénea y con pobre sinterabilidad. La reducción en porosidad de los compósitos empleando alúmina metalizada se debe a que, la película metálica sobre la superficie llena los espacios dejados entre las partículas y posteriormente es sinterizada durante el tratamiento térmico; así mismo este depósito fluye hacia los intersticios donde no es posible el flujo de las partículas de cobre. Por lo anterior es claro que los contactos cerámico-cerámico son evitados por la barrera que representa el metal depositado sobre su superficie.

Para los compósitos fabricados por el método modificado a partir de la composición de 50 % vol. Al₂O₃ se observa una mejor distribución del cerámico en la matriz metálica (Fig. 3.24). Un menor espaciamiento entre partículas se puede apreciar. En otras palabras, las áreas de la matriz sin refuerzo son más pequeñas en los compósitos usando alúmina metalizada respecto de los compósitos usando alúmina sin metalizar. La mejora en la homogeneidad de fases genera isotropía en los compósitos, lo que es benéfico para las propiedades mecánicas como módulo elástico y resistencia a la flexión.

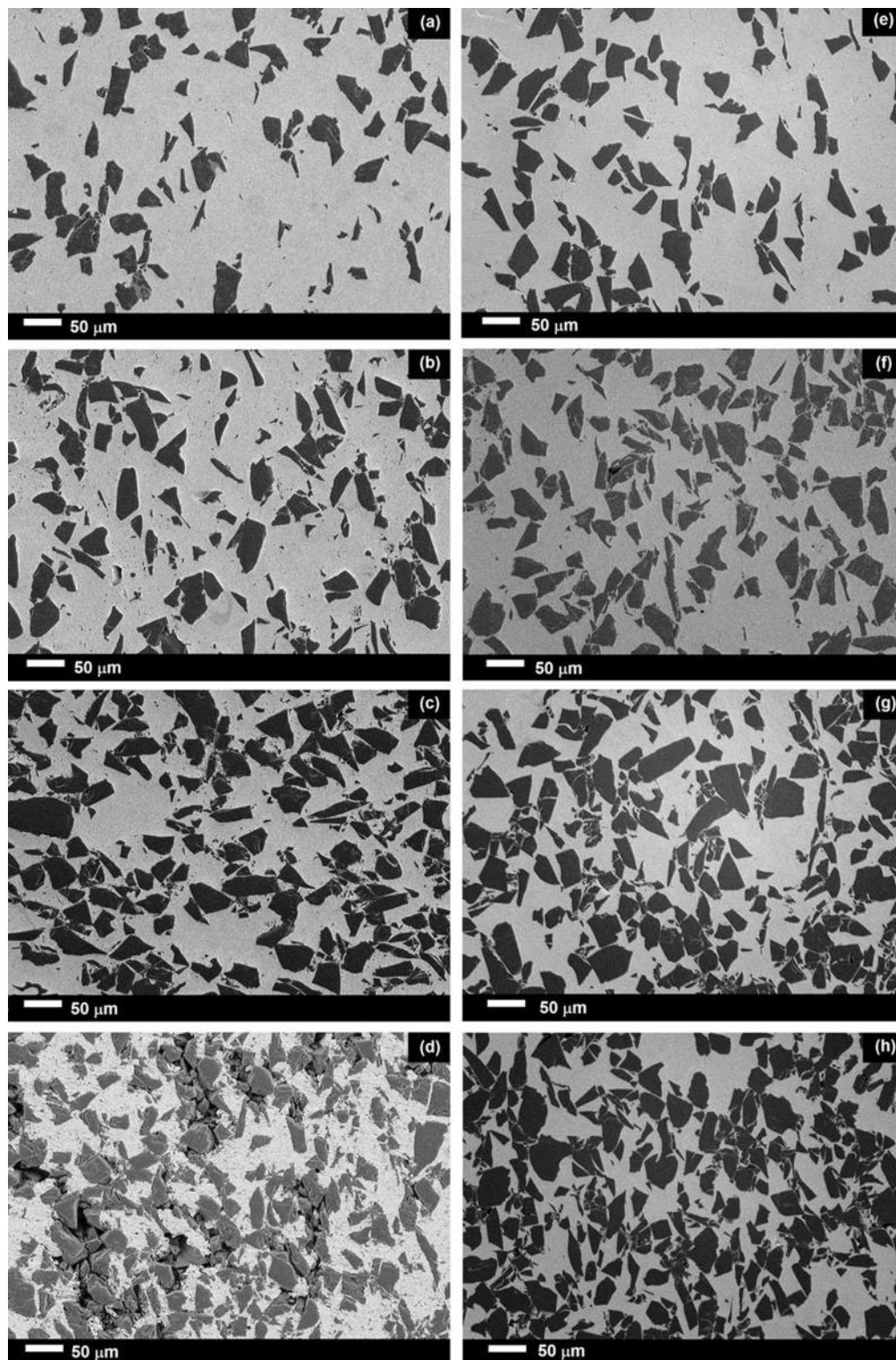


Figura 3.23 Microestructura de los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por a, c, e, g) el método convencional de metalurgia de polvos (columna izquierda) y b, f, g, h) el método modificado (columna derecha).

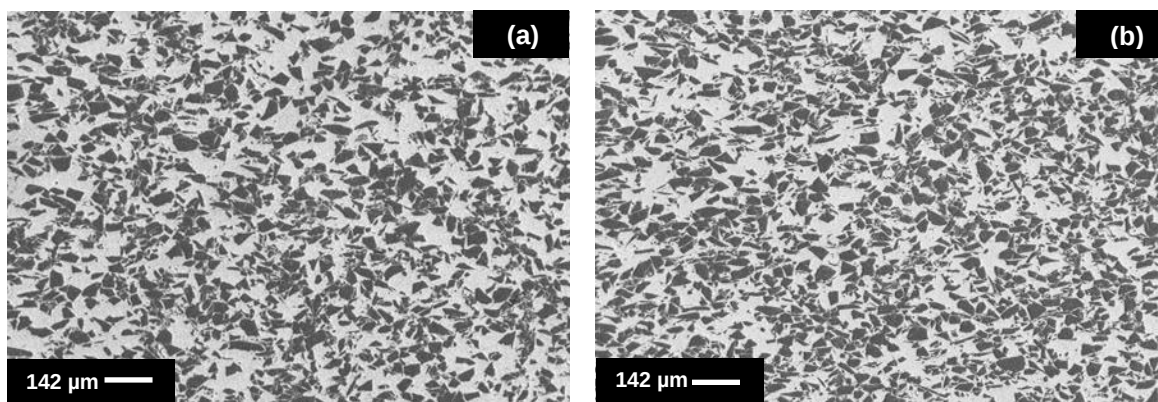


Figura 3.24 Comparación microestructural entre los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por, a) el método convencional de metalurgia de polvos y b) el método modificado, con un contenido de 50 % vol. Al₂O₃.

3.2.3.2 Determinación de fases en los compósitos Cu/Al₂O₃

Los difractogramas de la Fig. 3.25 corresponden a los compósitos Cu/Al₂O₃ a las diferentes composiciones de 30, 40, 50 y 60 % vol. de refuerzo, las fases difractadas corresponden únicamente a las fases componentes del sistema Cu/Al₂O₃, no se presenta evidencia de algún producto de reacción, si existiese alguna fase de reacción esta debe de estar por debajo de la resolución mínima de la técnica de difracción de rayos-X. Es importante hacer notar que los materiales fueron fabricados en vacío con presiones menores a 0.1 mbar, esto reduce la posibilidad de reacción interfacial a las temperaturas de trabajo. Por otra parte, según lo reportado por Devesh y col. [36] y de acuerdo al principio de funcionamiento del equipo, teóricamente los pulsos de CD generan descargas eléctricas entre las partículas. Los gases presentes en la muestra pueden ser ionizados y transformados en plasma. Las descargas y el plasma promueven la eliminación de los gases absorbidos y las capas de óxido sobre la superficie de las partículas. Este es otro de los beneficios de la técnica la obtención de materiales libres de productos de reacción interfacial.

Por otra parte, de los difractogramas se puede apreciar cómo los picos de difracción de la fase α -Al₂O₃ se hacen más intensos conforme el contenido de refuerzo aumenta. Lo que representa el enriquecimiento en fase cerámica y el lógico decremento en fase metálica.

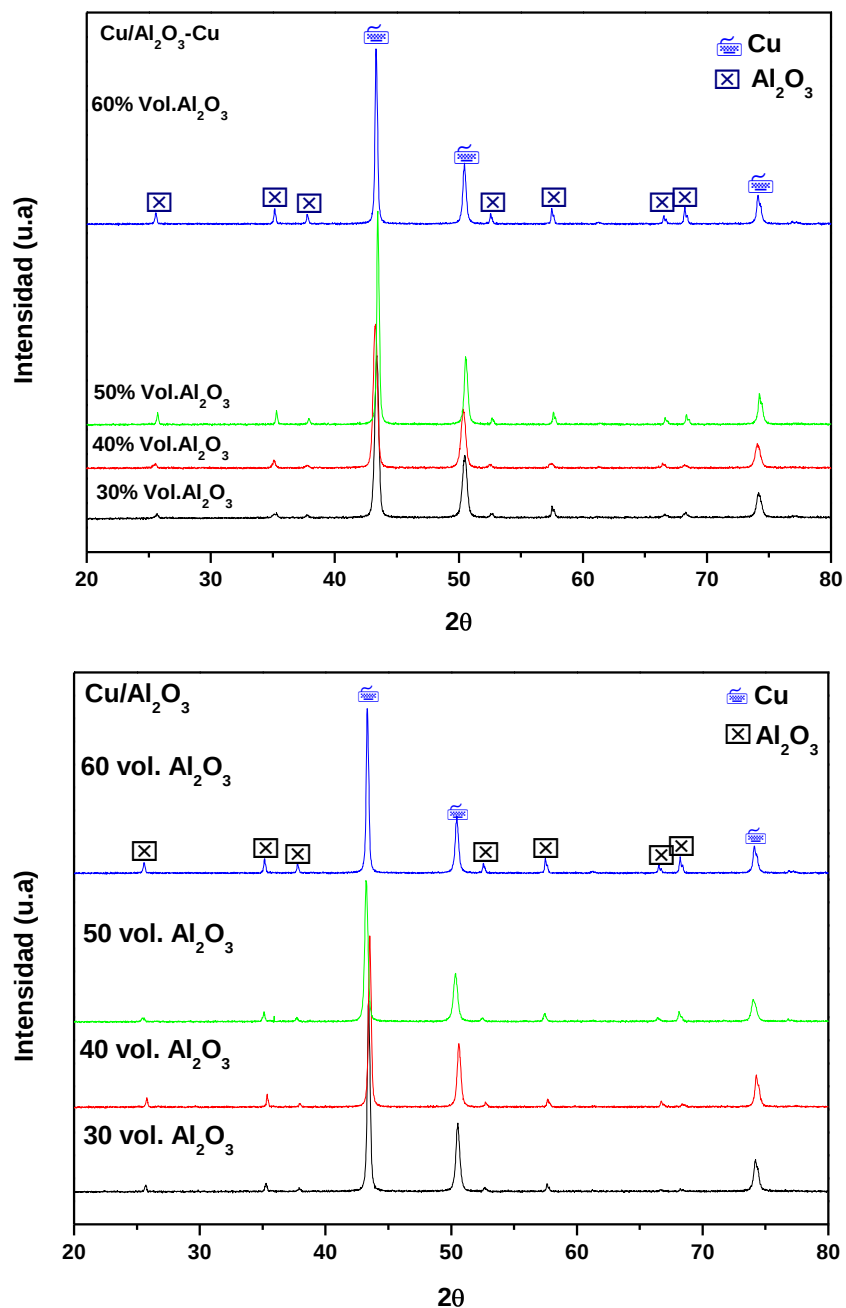


Figura 3.25 Patrones de difracción de los compósitos a) método convencional y b) método modificado.

No obstante que no han sido detectadas fases ajenas al sistema metal-cerámico estudiado, es importante hacer un análisis termodinámico de acuerdo a datos reportados por la literatura en el sistema $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ya que existe evidencia experimental de la formación del aluminuro de cobre (CuAlO_2) en el sistema

Cu/Al₂O₃ [72], de acuerdo a los datos de difracción de la tarjeta para esta fase (PDF 01-075-2356) el pico 100% correspondiente al plano (012) difractaría a un ángulo $2\theta=37.83^\circ$, el cual no se presentó en ninguno de los casos. La mayoría de los investigadores reportan la formación de aluminuro de cobre por reacción del cobre en el punto eutéctico en el sistema Cu-O (1065 °C). En este sentido Trumble [73] propone la reacción:

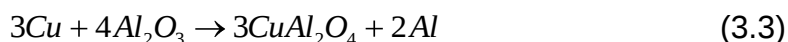


En este mismo trabajo, basado en datos electroquímicos derivó la ecuación para la energía libre estándar:

$$\Delta G^\circ = -130280 + 93.4T \text{ (J/mol)} \quad (3.2)$$

De acuerdo a la temperatura real dentro de la muestra ya discutido con anterioridad por ejemplo para el compósito conteniendo 30% vol. Al₂O₃ donde la temperatura de procesamiento real es de 933 °C, el cambio en la energía libre de Gibbs sería de -17639.6 J, al parecer la formación de este compuesto es termodinámicamente viable, pero quizá la cinética de formación es muy lenta para que se forme en el corto periodo que la muestra permanece a elevadas temperaturas.

Por otra parte y aún a muy bajas presiones parciales de oxígeno de la atmósfera y aún tratándose de cobre monolítico es posible que se dé la formación de la espinela de cobre como lo reportan Shepeleva y col. [74], en su trabajo proponen la siguiente ecuación para la formación de esta espinela:



Concluyendo, mediante la técnica de rayos-X no se han detectado productos de reacción en los compósitos; no obstante la termodinámica nos dice que a las temperaturas de procesamiento es factible la formación del aluminuro CuAlO₂ o de la fase espinela CuAl₂O₄.

3.2.4 Caracterización termoeléctrica de los compósitos Cu/Al₂O₃

La caracterización termoeléctrica de los materiales Cu/Al₂O₃ es una parte esencial en la caracterización, debido a su posible aplicación en empaquetamiento electrónico. Como ya se ha mencionado una de las principales características que deben de poseer dichos materiales es una alta conductividad térmica para esparcir y disipar el calor hacía fuera del empaquetamiento electrónico. Además, deben de contar con coeficientes de expansión térmica similares al de los materiales semiconductores comunes usados en la fabricación de los chips como Si, GaAs, y de materiales cerámicos como Al₂O₃, AlN, usados como tableros de circuito, con la finalidad de evitar esfuerzos térmicos entre ellos que generen el encorvamiento y finalmente la falla de los dispositivos electrónicos. Asimismo, otra propiedad importante en los materiales de empaquetamiento es su conductividad eléctrica; ya que una alta conductividad eléctrica es ideal para evitar la interferencia electromagnética en el empaquetamiento electrónico a través de mecanismos de absorción y reflexión de las ondas electromagnéticas. Por lo anterior la caracterización termoeléctrica de los compósitos consistió en la determinación de la conductividad térmica, el coeficiente de expansión térmica y la conductividad eléctrica.

3.2.4.1 Conductividad térmica de los compósitos Cu/Al₂O₃

Entre las tendencias a futuro predicha por los expertos en cuestiones de empaquetamiento electrónico [9, 75, 76] es que la densidad de empaquetamiento aumentará y, con ello, la necesidad de seguir mejorando en el control térmico continuará incrementando. Esto requerirá una variedad de soluciones de diseño nuevas. Sin embargo, es probable que estas no solucionen los problemas de control térmico. Además, una solución pasiva, como el uso de materiales con mejorada conductividad térmica, simplifica el control térmico y mejora la confiabilidad.

En compósitos de matriz metálica como los Cu/Al₂O₃ los fonones en la alúmina (generados por las vibraciones de la red) producen una conductividad

térmica de 25 W/m-K en el material y los electrones en la matriz de cobre contribuyen a la conductividad obteniéndose la segunda mejor conductividad térmica de los materiales metálicos (≈ 400 W/m-K, dependiendo del grado de pureza). Así, la conductividad en los compósitos de matriz metálica es función de factores microestructurales como distribución de fases, porcentaje, tamaño y forma del refuerzo, porosidad, y naturaleza de la interfase metal-cerámico.

La Fig. 3.26 muestra la conductividad térmica de los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por ambas rutas de procesamiento (método convencional de metalurgia de polvos y el método modificado de deposición química y metalurgia de polvos). Los resultados muestran que la conductividad térmica de los compósitos fabricados por la ruta modificada presentan valores ligeramente mayores en todo el rango de composiciones; lo anterior se atribuye a que como ya se ha discutido en secciones precedentes la microestructura de los compósitos fabricados por el método modificado muestra mejores características de distribución y aislamiento del refuerzo; es decir, las partículas de alúmina están separadas unas de otras por medio de la película de cobre depositada sobre su superficie, así como también menor porosidad especialmente en la composición de 60% vol. Al₂O₃. Además, como lo discuten Yih y Chung [4, 6, 7, 42, 43] en una serie de investigaciones, el usar refuerzos recubiertos presenta ventajas en cuanto a la unión mecánica entre matriz y refuerzo, generando así una mayor resistencia mecánica. Al igual que propiedades como la conductividad eléctrica y la resistencia mecánica, la conductividad térmica es afectada de manera significativa no solo por el nivel de porosidad, sino por la unión interfacial entre metal y cerámico. El nivel de porosidad determinado en los compósitos es muy similar para las composiciones de 30, 40 y 50% vol. Al₂O₃, de tal manera que los valores de conductividad térmica mayores obtenidos en los compósitos fabricados por el método modificado se atribuyen a la mayor continuidad en la interfase metal-cerámico, disminuyendo con ello la resistencia al flujo de calor en la misma. En los compósitos con el máximo porcentaje volumétrico de alúmina existe una contribución de la porosidad a la obtención de un bajo valor de conductividad térmica.

Por otra parte, en la Fig. 3.26 también se grafican valores de conductividad térmica en función de la fracción volumétrica de alúmina, obtenidos a partir de modelos teóricos como la regla de las mezclas, el modelo de Rayleigh [77] y el modelo de Maxwell [78] utilizados convencionalmente en la predicción de las posibles propiedades de sistemas metal-cerámico, la descripción y consideraciones de los modelos se dan en el apéndice B.3. Se puede apreciar cómo los valores experimentales coinciden con los valores estimados a partir del modelo de Rayleigh; dicha menor discrepancia entre valores experimentales y teóricos se atribuye al hecho de que el modelo de Rayleigh toma en cuenta aspectos de la distribución del refuerzo en la matriz metálica, este factor no se toma en cuenta en el modelo de la regla de las mezclas. Aun y cuando el modelo de Rayleigh predice con mayor exactitud la conductividad térmica de los compósitos existe una diferencia entre el valor teórico y experimental; y es que el modelo no toma en cuenta factores microestructurales como capas de reacción interfacial, imperfecciones en forma de finos poros/fracturas en la interfase metal-cerámico [79], teniendo una influencia significativa en la transferencia efectiva del calor; es decir, la resistencia térmica se aumenta en la interfase por la presencia de estas imperfecciones.

Otra atribución a tal diferencia entre valores experimentales y teóricos para esta propiedad es que el modelo de Rayleigh idealiza la forma de las partículas a una forma esférica, es decir, toma celdas del compósito formadas por una esfera rodeada por la matriz metálica. Como se mencionó en la caracterización de los materiales base las partículas de alúmina cerámica presentan una morfología angular, la cual durante el procesamiento del compósito deforma altamente la matriz y una densidad dislocaciones elevadas se generan de manera preferencial en las zonas angulosas de las partículas. Sin embargo, como se aprecia de la gráfica los valores de conductividad térmica para los compósitos fabricados a partir de mezclas de partículas compuestas $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ y polvos de cobre cuyo método ya ha sido referido como método modificado están más cercanos a los valores teóricos. Y es que como ya se mencionó el método presenta la ventaja de tener interfases metal cerámico de mejores característica entre las que se

encuentra una interfase más limpia y continua entre metal y cerámico, además de que disminuye la posibilidad de reacción entre metal y cerámico durante el procesamiento en algunos sistemas metal-cerámico; a lo anterior se atribuye que este tipo de compósitos presenten una menor resistencia térmica al flujo de calor.

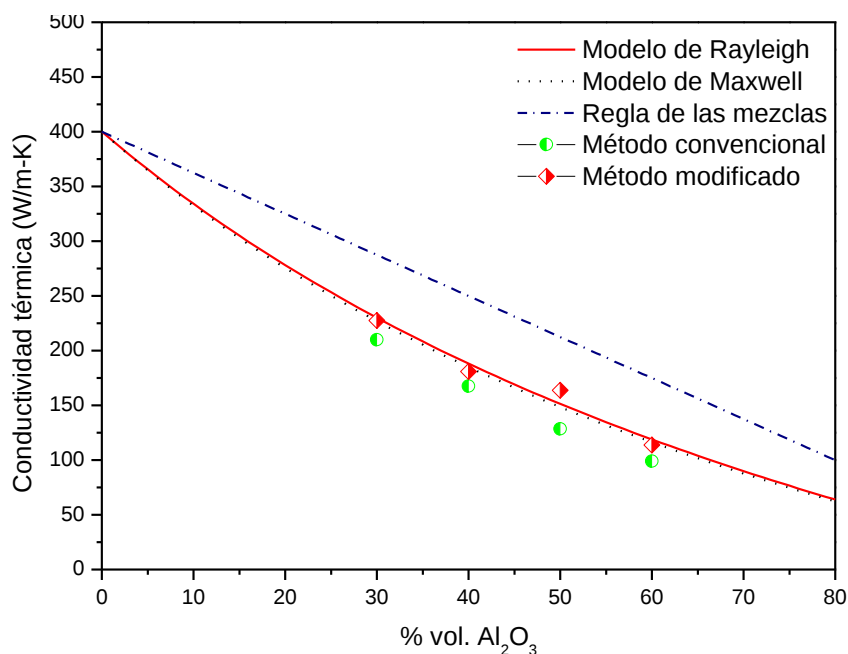


Figura 3.26 Conductividad térmica de compósitos Cu/ Al_2O_3 fabricados por la ruta convencional de metalurgia de polvos y el método modificado.

3.2.4.2 Coeficiente de expansión térmica

Sin duda alguna una de las propiedades más importantes en materiales aplicados en el empaquetamiento electrónico es el coeficiente de expansión térmica. Está comprobado que una de las principales causas de falla de los dispositivos electrónicos es la diferencia que existe entre los materiales aplicados como sustratos (generalmente cerámicos como Al_2O_3 , AlN, etc.), semiconductores (GaAs, Si, etc.) y materiales de empaquetamiento empleados como tapas, dispersores y disipadores de calor (metales de alta conductividad térmica como Cu, Al y compósitos de matriz metálica) [75, 76]. Es por ello que en los últimos años los materiales compósitos de matriz metálica han atraído poderosamente la atención como materiales para ser aplicados en el empaquetamiento electrónico [1, 13, 76] debido a la capacidad de optimizar propiedades como el coeficiente de

expansión térmica y conductividad térmica mediante una apropiada relación metal-cerámico, ambas propiedades esenciales para este tipo de materiales.

En las Figs. 3.27a y 3.27b se muestran los resultados experimentales del cambio dimensional con la temperatura de los cuatro compósitos Cu/Al₂O₃. A una determinada temperatura el cambio dimensional instantáneo disminuye con la fracción volumétrica de refuerzo. Además, la pendiente de las curvas del cambio dimensional contra temperatura es mayor para el intervalo completo de temperaturas, conforme la fracción volumétrica de refuerzo aumenta de 30 a 60% vol. Al₂O₃. Asimismo, el comportamiento es el mismo tanto para los compósitos fabricados por la técnica convencional como para los compósitos fabricados por la técnica modificada.

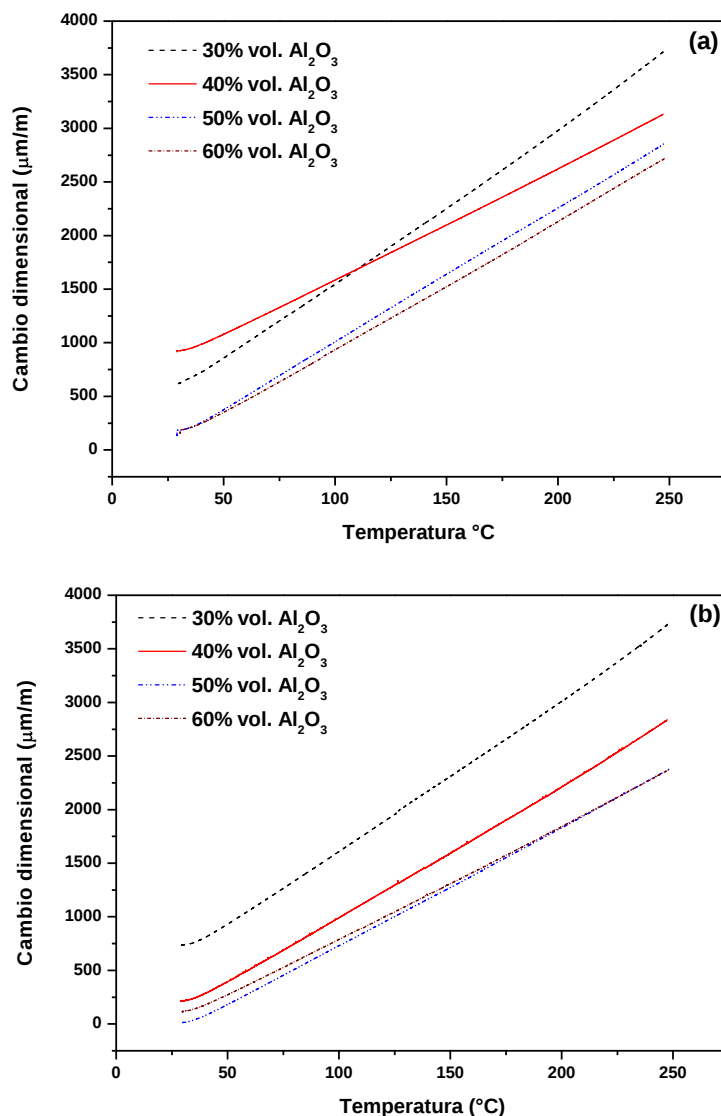


Figura 3.27 Comportamiento de expansión térmica de los compósitos Cu/Al₂O₃: (a) Cambio dimensional vs. temperatura para los compósitos fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos, y (b) Cambio dimensional vs. temperatura para los compósitos fabricados por el método modificado.

En la Fig. 3.28 se muestra el efecto sobre la expansión térmica de la fracción volumétrica los compósitos fabricados tanto por la técnica de metalurgia de polvos convencional como por el método modificado, para varias temperaturas. Independientemente de la técnica empleada en la fabricación, los compósitos presentan el mismo efecto de la fracción volumétrica de refuerzo sobre la expansión térmica. Como se esperaba de las Figs. 3.28a y 3.28b, el CET depende fuertemente de la fracción volumétrica de alúmina para un determinado

rango de temperatura, pero con un incremento substancial en el valor de CET, conforme el rango de temperatura aumenta de 25-50 °C a 200-250°C.

Los coeficientes de expansión térmica de los compósitos disminuyen conforme el contenido de refuerzo incrementó debido al efecto de restricción proveído por la alúmina que posee un CET bajo; este efecto se observó más con la adición de partículas recubiertas con cobre (Fig. 3.28b). De acuerdo a Chang y col. [80] el comportamiento de expansión térmica lo podemos dividir en tres diferentes regímenes: (1) régimen I, debajo de 100 °C, un régimen de efecto de los esfuerzos térmicos; (2) régimen II, de 100 a 250 °C, un régimen de CET estable; y (3) régimen III, arriba de 250 °C, un régimen de cedencia de la matriz y desunión interfacial. En el régimen I, al inicio de las mediciones, los CET de los compósitos fueron mucho más bajos que aquellos a mayores temperaturas especialmente para los compósitos con alta fracción volumétrica de alúmina. Los altos esfuerzos residuales que se forman durante el proceso de enfriamiento restringen la expansión de la matriz de cobre, generando valores de CET más bajos. A mayor fracción volumétrica de refuerzo, mayores son los esfuerzos residuales que se forman y más bajos son los valores que se alcanzan al comienzo de las mediciones.

Conforme la temperatura incrementa en el material, los esfuerzos residuales se liberan gradualmente de la matriz, y el CET del compósito incrementa. A temperaturas arriba de 100 °C, en el régimen II, los esfuerzos residuales casi se liberan y los valores de CET alcanzan un valor más estable. Las temperaturas de transición del régimen I al régimen II en compósitos conteniendo una alta fracción volumétrica de refuerzo fueron más altas que las de bajo porcentaje de refuerzo debido a los esfuerzos residuales más grandes.

A temperaturas arriba de 250 °C, en el régimen III, los CET de los compósitos comienzan a incrementar a una relación mayor debido a alguna cedencia de la matriz; es decir, el punto de cedencia es superada y comienza a darse algo de desunión interfacial. A temperaturas arriba de 100 °C, los esfuerzos térmicos residuales se han eliminado, y los esfuerzos de tensión comienzan a

formarse en la matriz. Tomando como ejemplo el compuesto con 50% vol. Al_2O_3 fabricado por el método modificado con un coeficiente promedio de $10.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ los esfuerzos internos de tensión acumulados de 100 a 250 $^\circ\text{C}$ alcanzaron aproximadamente $\Delta\alpha \times \Delta T \times E_m = (17 - 10.8) \times 10^{-6} \times (250-100) \times 110 \text{ GPa} = 68.2 \text{ MPa}$. El punto de cedencia para la matriz de cobre es 70 MPa a temperatura ambiente el cual disminuye con el aumento en temperatura. Por tanto se deduce que a temperaturas mayores a 250 $^\circ\text{C}$ el cobre comenzará a ceder especialmente en la zona interfacial, lo que genera grandes valores de coeficiente de expansión térmica a altas temperaturas. El anterior comportamiento se puede apreciar en las gráficas para el α vs. T tanto para los compósitos fabricados por la ruta convencional de metalurgia de polvos, como los fabricados por el método modificado. Donde los compósitos en el rango de temperatura de 25 a 50 $^\circ\text{C}$ presentan un coeficiente de expansión térmica mucho más bajo respecto de los compósitos en los rangos superiores a 50 $^\circ\text{C}$ donde al parecer se da la liberación de los esfuerzos internos de la matriz de cobre la suaviza y se estabilizan los coeficientes de expansión térmica en estos rangos, por tanto, la matriz se expande con menos restricción a estas temperaturas. En los compósitos con alta fracción volumétrica de alúmina la transición del régimen I al régimen II se da más rápidamente debido a la rápida acumulación de esfuerzos internos.

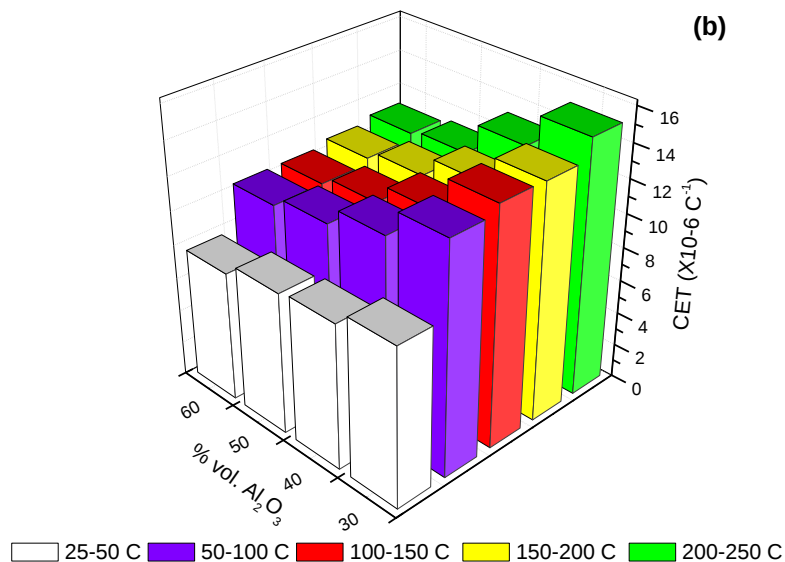
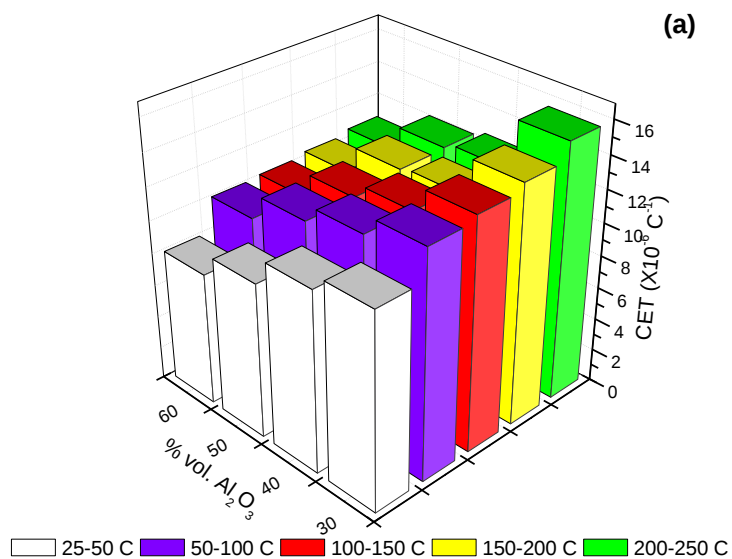


Figura 3.28 CET como función de la temperatura para (a) Compósitos fabricados por la ruta convencional de metalurgia de polvos y, (b) Compósitos fabricados por el método modificado.

La Fig. 3.29 presenta los coeficientes de expansión térmica de los compósitos fabricados por ambas técnicas ya citadas como función del contenido de alúmina. Los compósitos fabricados por el método convencional de metalurgia de polvos presentaron un valor expansión térmica mayor, respecto de los

fabricados por el método modificado en el rango completo de composiciones manejado. Como ya se ha mencionado la propiedad de expansión térmica está determinada tanto por la matriz como por el refuerzo y la interacción entre ambas. De acuerdo a Yih y Chung [7] en su amplia investigación sobre compósitos fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos y el método modificado, los compósitos fabricados por la técnica modificada presentan un menor coeficiente de expansión térmica debido a la mejor unión entre metal y cerámico en la interfase, lo que se atribuye al hecho de usar una película metálica previamente depositada ya sea por la técnica de deposición autocatalítica u otra técnica de recubrir partículas cerámicas, por tal motivo la restricción hacia la matriz es más efectiva en estos compósitos. Este efecto se fundamenta en hecho de que el contacto metal-cerámico es más íntimo ya que la técnica de deposición permite que la matriz de cobre se deposite capa por capa y penetrar las rugosidades de la partícula cerámica. Aunque el compósito fabricado presenta una mejor distribución de fases en los materiales de altas fracciones volumétricas de alúmina al parecer ésta no afecta significativamente el valor de expansión térmica. Este comportamiento está en concordancia con el comportamiento de los compósitos Al/SiC reportados por Gui col. [1] y Arpón y col. [81] en trabajos diferentes quienes reportan un efecto nulo de la distribución y tamaño de partícula del refuerzo.

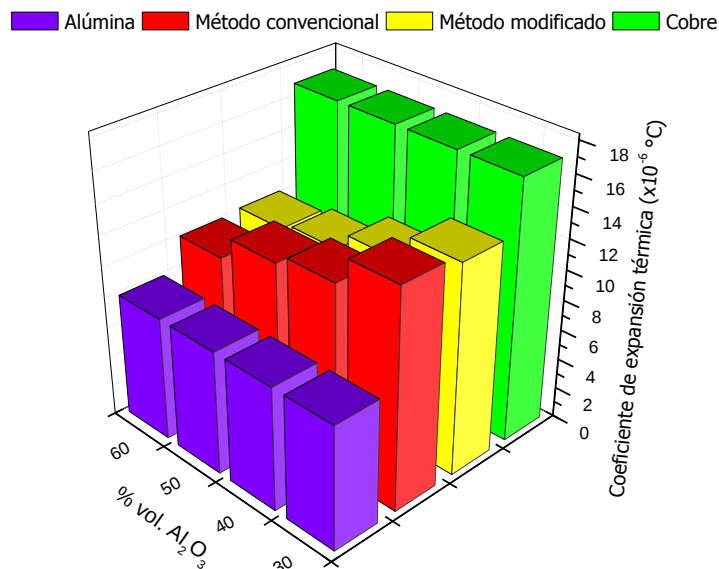


Figura 3.29 Coeficiente de expansión térmica de los compósitos Cu/ Al_2O_3 fabricados por el método convencional de metalurgia de polvos y del método modificado, además del de los componentes base cobre y alúmina.

De acuerdo a la literatura el coeficiente de expansión térmica para materiales de empaquetamiento electrónico está en un rango entre 5 y $23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Tabla 3.6). Sin embargo, este último valor que corresponde al aluminio pudiese generar demasiados esfuerzos térmicos en la interfase de este material y los materiales usados comúnmente como substratos; por lo anterior es preferible utilizar compósitos de matriz metálica. Es importante hacer notar que los compósitos fabricados presentan un rango de valores para coeficientes de expansión térmica de entre 10 y $14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; dichos valores entran en el rango de los materiales utilizados en empaquetamiento electrónico.

Tabla 3.6 Propiedades de materiales de empaquetamiento selectas

Refuerzo	Matriz	Conductividad térmica (W/m- K)	CET (ppp/°C)	Módulo elástico (GPa)	Densidad (g/cm ³)
	Silicio	150	4.1		2.3
	Alúmina	20	6.7	380	3.9
	Aluminio	230	23	69	2.7
	Cobre	400	17	110	8.9
	Epóxica	1.7	54	3	1.2
	Kovar	17	5.9	131	8.3
Cobre	Tungsteno	167	6.5	248	16.6
Cobre	Molibdeno	184	7.0	282	10.0
Berilio	Aluminio	210	13.9	179	2.1
Invar	Plata	153	6.5	110	8.8
Fibra de carbón	Epóxica	300	-1.1	186	1.8
Fibra de carbón	Cobre	400	6.5	158	7.2
Fibra de carbón	Aluminio	290	6.5	131	2.5
Fibras discontinuas de carbón	Polímero	20	4-7	30-50	1.6
Fibras de carbón	Carbón	350	-1.0	255	1.9
Partículas de silicio	Aluminio	126-160	6.5-13.5	100-130	2.5-2.6
Partículas de SiC	Aluminio	170-220	6.2-7.3	225-265	3.0
Partículas de Be	Berilio	240	6.1	330	2.6

Comparación entre los resultados teóricos y experimentales

En general el coeficiente de expansión térmica es diferente del que se puede determinar por una simple regla de las mezclas. Lo anterior se debe a la presencia del refuerzo, con un coeficiente de expansión térmica menor que el de la matriz introduce una restricción mecánica sobre la matriz. El grado de restricción también depende de la naturaleza del refuerzo, es decir, características como forma, tamaño y tipo de refuerzo [10].

Tabla 3.7 Propiedades termo-mecánicas para el cobre y la alúmina usados en la predicción del CET a temperatura ambiente 25 °C [15, 19]

Propiedad	Cobre	Alúmina
Módulo elástico E (GPa)	110	300
Módulo volumétrico K (GPa)	68	124
Módulo de corte G (GPa)	44.7	172
Coefficiente de expansión térmica α ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	17	8.1

En la literatura se han propuesto muchos modelos teóricos que intentan predecir el comportamiento del CET en materiales compósitos. La mayoría de dichos modelos idealizan la distribución del refuerzo dentro de la matriz, o sea, consideran una distribución homogénea de fases. Además, introducen constantes elásticas como el módulo volumétrico y el módulo de corte que influyen en la restricción mecánica del refuerzo a la matriz. Entre los modelos de la literatura que más se ajustan al comportamiento de los valores experimentales se encuentran el modelo de Turner [82], el modelo de Kerner [83], y el modelo de Schapery [84], los modelos y las consideraciones de los modelos se describen a detalle en el apéndice B.2.

Las constantes termoelásticas que se introdujeron en los modelos teóricos se listan en la Tabla 3.7. Es importante señalar que los efectos predichos de la fracción volumétrica sobre el CET proveen importante información para una mejor comprensión del comportamiento de expansión térmica de los mismos.

La comparación entre los cálculos teóricos y los resultados experimentales para el rango de fracciones volumétricas de 30-60% vol. Al_2O_3 se muestra en la Fig. 3.30. Los valores experimentales de CET promedio para los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se calcularon en el rango completo de temperaturas, es decir, de 25-250 °C. Los valores del coeficiente de expansión térmica experimentales para los compósitos fabricados por el método modificado concuerdan con el valor teórico predicho por los modelos de Kerner [83], Schapery [84] y, en menor grado con el modelo de Turner, básicamente la tendencia de los modelos de Kerner y Schapery es la misma ya que este último está basado en el modelo de Kerner. Un

comportamiento similar es reportado por Elomari y col. [85] en compósitos con una matriz de Al puro reforzada con partículas de SiC, en un rango de porcentajes volumétricos de partículas de SiC de 47-55%. En su estudio reportan la oxidación de las partículas de SiC en orden de reducir la reacción interfacial. Reportan que la regla de las mezclas predijo el CET mayor, seguido por las predicciones mediante los modelos de Kerner [83], Schapery [84] y Turner [82], cuyo valor fue el más bajo. Sin embargo, el comportamiento de expansión térmica de los compósitos fabricados por el método convencional se apega más al modelo de Turner; lo que sugiere que en dichos compósitos las partículas de alúmina ejercen una menor restricción a la matriz de cobre, ya que el modelo de Turner[82] asume que la matriz se expande a la misma relación que lo hace el compósito; dicha suposición es menos válida cuando incrementa el porcentaje de partículas. Por tanto, las predicciones por el modelo de Turner [82] a altas concentraciones de refuerzo deberían de ser menos exactas contrario a los resultados experimentales obtenidos en los compósitos fabricados por el método convencional. Además, otro factor importante que no se toma en cuenta en el modelo de Turner [82] es la forma angular y la distribución de las partículas en la matriz, ambas características morfológicas presentadas por los compósitos Cu/Al₂O₃. Así, como ya se presentó en la caracterización microestructural, los compósitos fabricados por el método modificado muestran una mejor distribución de las partículas de alúmina en la matriz de cobre.

Aunque la influencia de la concentración del cerámico sobre el CET es consistente, el coeficiente de expansión térmica es bien predicho por el modelo de Schapery [84] en el límite inferior. Esta tendencia nos es sorprendente debido a que la forma de la partícula tiene un efecto significativo sobre los compósitos de matriz metálica. De acuerdo a resultados de análisis de elemento finito indican que para partículas esféricas, el modelo de Kerner [83] provee la restricción más débil, mientras que partículas de alta relación de aspecto modelo (>1) proveen la mayor restricción. Por tanto, el modelo de Kerner [83] que asume partículas esféricas podría subestimar la restricción en los compósitos reales.

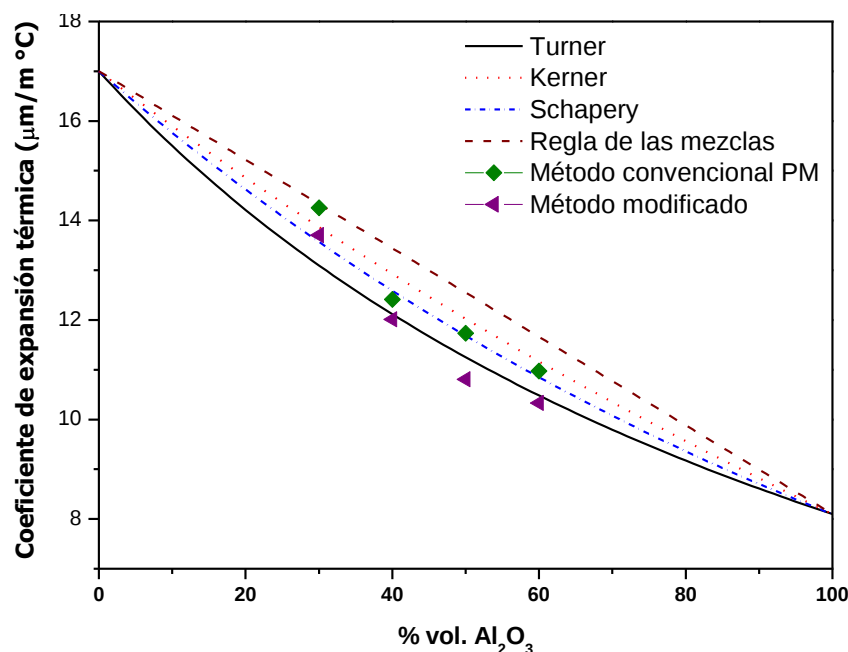


Figura 3.30 Comparación del CET determinado experimentalmente en compósitos Cu/Al₂O₃, así como también predicciones analíticas basadas en los modelos de Turner, Kerner, Schapery y por la regla de las mezclas.

3.2.4.3 Resistividad eléctrica

Cuando los dispositivos de empaquetamiento electrónico están expuestos a la presencia de un campo magnético estos presentan interferencia electromagnética EMI de su acrónimo en inglés (electromagnetic interference). Por tanto, para dichas aplicaciones es necesario el uso de materiales de empaquetamiento que sean capaces de absorber dichas radiaciones. La radiación electromagnética se absorbe en los metales debido a la presencia de estados electrónicos vacíos, lo que permite transiciones electrónicas; es decir, que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción superando la energía de Fermi. De hecho, los materiales metálicos son opacos a la mayoría de la radiación electromagnética en el espectro de frecuencias bajo. Debido a lo anterior los compósitos han sido caracterizados en términos de resistividad eléctrica.

Básicamente, la conductividad eléctrica en compósitos donde $\sigma_{\text{refuerzo}} \ll \sigma_{\text{matriz}}$ el fenómeno de conducción está gobernado por el flujo de electrones libres de la matriz; es decir, sólo electrones con una energía superior a la energía de

Fermi (energía correspondiente al estado de mayor energía). En materiales cerámicos y semiconductores los electrones libres tienen que vencer una brecha de energía (band gap) para poder pasar de la banda de valencia a la banda de conducción y que se pueda dar el fenómeno de conducción eléctrica. Sin embargo, en materiales metálicos como el cobre la disponibilidad de una nube de electrones libres están rodeando los átomos para generar el enlace metálico, la facilidad para que se lleve a cabo la conducción de electrones a través del material mediante una diferencia de potencial generado por la aplicación de un campo eléctrico es infinitamente mayor, respecto del cerámico. Por tanto, se concluye que la conductividad eléctrica de los compósitos Cu/Al₂O₃ está gobernada por el flujo de electrones en la matriz metálica.

La Fig. 3.31 presenta los valores de resistividad eléctrica de los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por el método convencional de metalurgia de polvos y el método modificado de metalurgia de polvos y deposición química, en función de la temperatura y el contenido de Al₂O₃. En general los valores de resistividad eléctrica de los compósitos fabricados por ambas técnicas presentan el mismo comportamiento; es decir, la resistividad eléctrica aumenta conforme la temperatura aumenta en el material. Lo anterior se debe a que la trayectoria libre media de los electrones, λ , disminuye conforme la temperatura en el material aumenta y, por tanto, la dispersión de los electrones es mayor aumentando así la resistividad del material.

Por su parte, al ser la resistividad eléctrica en la alúmina ($>10^{12}$) varios órdenes de magnitud mayor que la de la matriz de cobre (1.67 $\mu\Omega\text{-cm}$) es posible considerar a la alúmina cerámica como porosidad en el cobre como lo reportan Geiger y col. [86] para compósitos en el sistema Al/SiC, donde por ser la resistividad del SiC mucho mayor que la de la matriz de aluminio hacen dicha suposición. Por lo anterior no es de sorprender que el valor de resistividad en los compósitos Cu/Al₂O₃ aumente conforme el contenido cerámico en el material es más alto por ser éste una imperfección del material. En materiales compósitos de matriz metálica la conductividad eléctrica también es susceptible a imperfecciones

como dislocaciones formadas en la interfase por la diferencia entre los CET de la matriz y el refuerzo y porosidad residual en el compuesto, y que a su vez dejan esfuerzos residuales en el material, además de la porosidad anteriormente mencionada, dicho efecto se refleja en la dispersión de los electrones [87-90].

De hecho, la resistividad eléctrica en el material es la contribución aditiva de la resistividad por efecto de la temperatura ρ_t , la resistividad por efecto de impurezas en el metal (en este caso la alúmina) ρ_i , y la resistividad por efecto de la deformación en la interfase ρ_d .

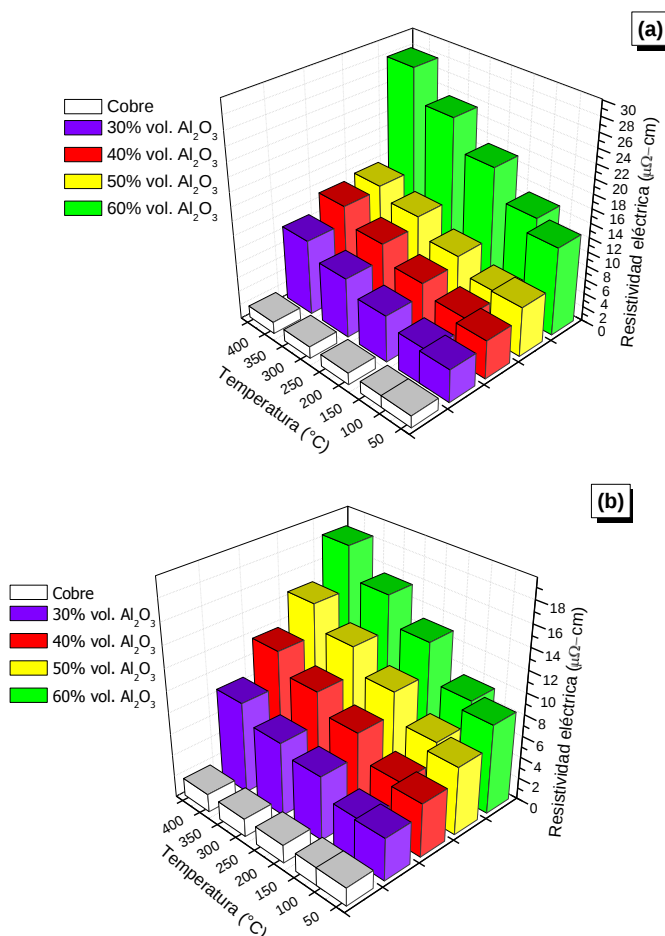


Figura 3.31 Resistividad eléctrica de compósitos Cu/Al₂O₃ como función del contenido de Al₂O₃ y temperatura, para compósitos fabricados por: (a) método convencional y (b) método modificado.

En la Fig. 3.32 se muestran los valores experimentales de resistividad de los compósitos Cu/Al₂O₃ como función del contenido de alúmina, además se muestran los valores teóricos de dicha propiedad predichos por el modelo de Chang [89], en el apéndice B.4. se da una descripción detallada del modelo y de sus consideraciones. Los resultados experimentales siguen la tendencia de los valores de la curva calculada la cual muestra que la resistividad aumenta con el aumento en la fracción volumétrica. Sin embargo, los valores experimentales muestran desviación de la curva teórica, lo que se atribuye al hecho que las regiones deformadas cercanas a la interfase metal-cerámico formadas durante el enfriamiento debido a la diferencia de CET entre metal y cerámico aumentan la resistividad del material; dichas regiones se forman aun en materiales enfriados lentamente, como lo reportan [89].

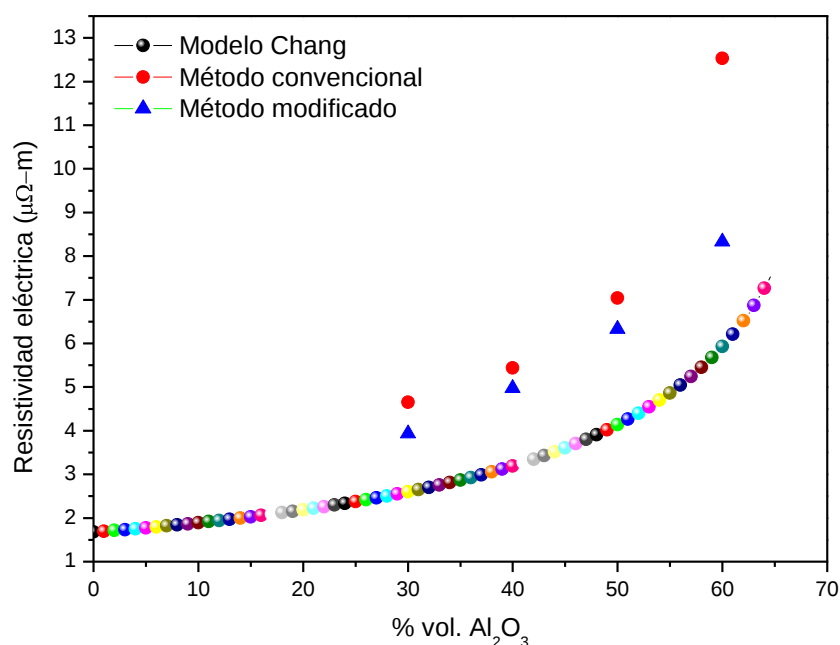


Figura 3.32 Resistividad eléctrica de compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por a) el método convencional de metalurgia de polvos y b) el método modificado.

3.2.5 Caracterización mecánica

No obstante la aplicación funcional de los compósitos Cu/Al₂O₃ desarrollados en la presente investigación es importante su caracterización mecánica, pues es necesario que presente cierta resistencia mecánica. La caracterización mecánica

consistió de la medición de la resistencia a la flexión, así mismo se les midió la dureza mediante pruebas de dureza Vickers.

3.2.5.1 Resistencia a la flexión

Los materiales compósitos con alto contenido cerámico son difíciles de ensayar por las técnicas normadas por estándares internacionales como la ASTM principalmente por dos razones. Primero, la curva esfuerzo-deformación de la prueba no representa información precisa del comportamiento de los materiales porque estos al igual que los cerámicos fallan de manera catastrófica; segundo, una de las grandes desventajas de los materiales compósitos con una fracción volumétrica elevada de fase cerámica es la dificultad de maquinarlos, lo que hace prácticamente imposible reproducir las probetas con las dimensiones estandarizadas para llevar a cabo dicha prueba. Es por ello que se han adoptado técnicas de flexión, convencionalmente usadas para el ensayo de materiales frágiles como los cerámicos para caracterizar la resistencia de materiales compósitos de este tipo.

En la Tabla 3.8 se presentan los valores del módulo de ruptura de los materiales compósitos fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos y por la técnica modificada con los diferentes contenidos cerámicos manejados. Las primeras dos composiciones presentaron un módulo de ruptura similar debido principalmente a que la distribución del refuerzo es muy similar. Sin embargo, a partir de la composición de 50% vol. Al_2O_3 los compósitos fabricados por la técnica modificada presentan mejoras en las propiedades mecánicas lo que de acuerdo a trabajos previos relacionados con esta técnica de fabricación [8, 91], esto está relacionado con la fuerza de enlace mecánico que se crea entre el refuerzo y la matriz a nivel microscópico por la película metálica depositada por la técnica de deposición auto-catalítica, a lo que ya se hizo mención en el capítulo uno.

Además, se generan interfases más fuertes, estas también son más limpias lo que se ve reflejado en propiedades termo-físicas como la conductividad térmica.

Otro factor importante que afecta la resistencia de los materiales es el nivel de porosidad remanente en el compuesto, es claro que dicha variable afecta considerablemente a los compósitos fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos (8.71% de porosidad) respecto de los fabricados por la técnica modificada (3.23% porosidad), existiendo una diferencia en resistencia entre ambos compósitos de $\approx 248\%$. La resistencia a la flexión de los compósitos es considerablemente menor que la de la alúmina pura 400 MPa [19], lo que se relaciona a factores como la porosidad y eficiencia en la transmisión de la carga de la matriz hacia el refuerzo.

Tabla 3.8 Valores de módulo de ruptura de los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por ambas técnicas

% vol. Al ₂ O ₃	Módulo de ruptura MPa	
	Método convencional	Método modificado
30	151	153
40	168	169
50	197	238
60	75.7	264

En la prueba de flexión la muestra está sujeta a esfuerzos tanto en tensión (por debajo del eje neutro) como de compresión (por encima del eje neutro, Fig. 3.33). Podría pensarse que conforme el contenido cerámico fuese mayor la resistencia del material tendería a disminuir, ya que las partículas cerámicas empleadas tienen un tamaño de partícula grande son más propensas a fracturarse bajo esfuerzos de tensión y la posibilidad de que ocurra la fractura en el material también es elevada con altos porcentajes de fase cerámica. La resistencia mecánica de los materiales compósitos de matriz metálica reforzados con partículas cerámicas es función del tamaño de partícula; es decir, conforme el tamaño de partícula es mayor menor es la resistencia del material, ya que la iniciación y propagación de la fractura se da precisamente en las partículas cerámicas.

Las fractografías de la Fig. 3.34 corresponde al compuesto con 30% vol. Al_2O_3 y se puede apreciar como la fractura de las partícula se dio de manera frágil lo que se caracteriza por la superficie plana que presentan las partículas de alúmina lo que indica que la fractura de los compósitos inicia precisamente en esta zona de altos esfuerzos de tensión (Fig. 3.33c).

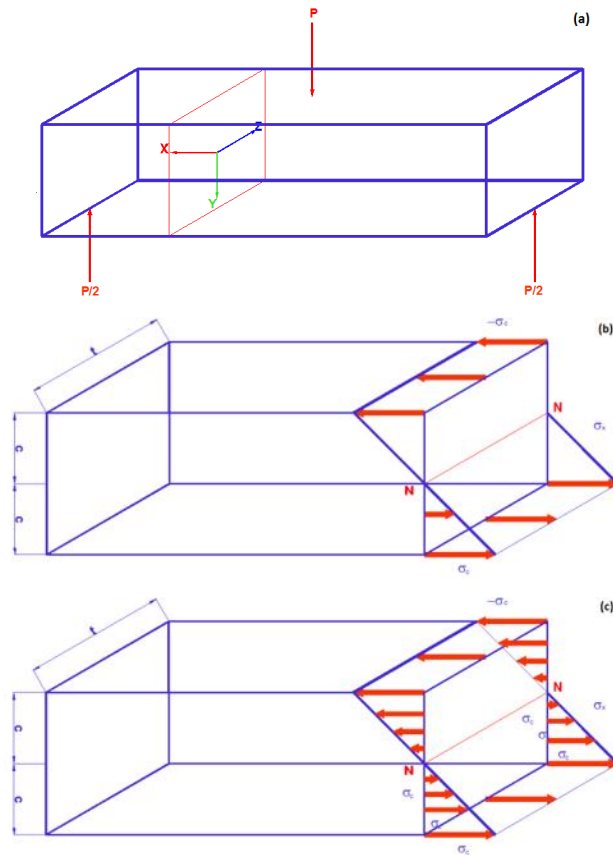


Figura 3.33 Distribución de esfuerzos en una viga rectangular sujeta a: (a) Flexión, (b) flexión elástica y (c) cuando se ha superado el esfuerzo de cedencia.

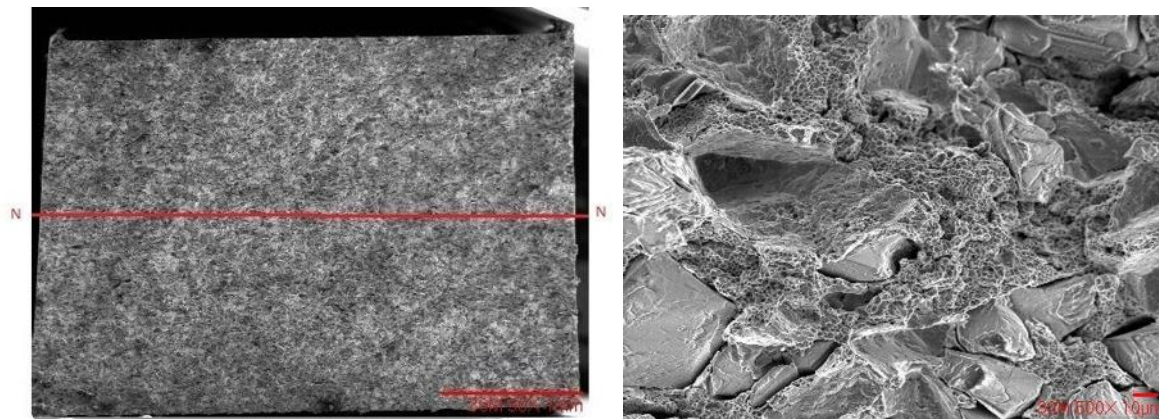


Figura 3.34 a) Zona fractura del compuesto con 30% vol. Al_2O_3 mostrando el eje neutro; b) zona de fractura tomada del área del compuesto sometida a tensión (debajo del eje neutro).

Las curvas esfuerzo-deformación para los compósitos fabricados por la ruta convencional (Fig. 3.35), muestran que conforme el contenido metálico en el compuesto es menor la deformación plástica también disminuye, dicha curva se asemeja a la presentada por los materiales cerámicos.

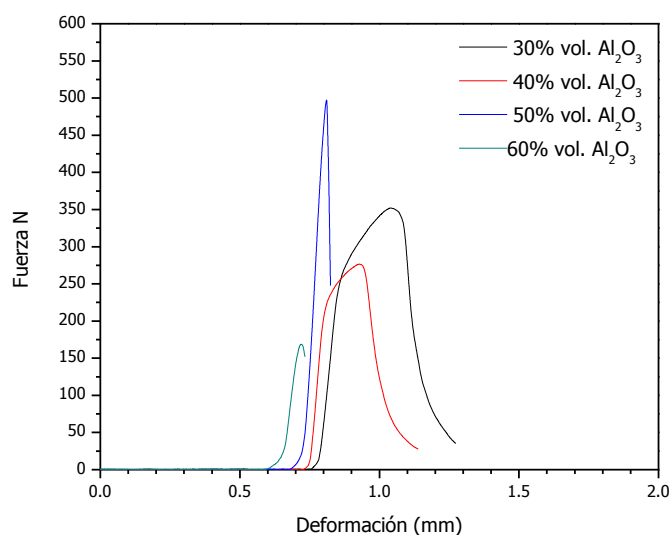


Figura 3.35 Curvas esfuerzo-deformación para los compósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fabricados por la técnica convencional de metalurgia de polvos.

En la Fig. 3.36 se muestran las zonas de fractura de los compósitos con 30 y 60% vol. Al_2O_3 fabricados por metalurgia de polvos convencional y la ruta modificada. En la Fig. 3.36a correspondiente al compuesto $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fabricado por

el método convencional con 30% vol. Al_2O_3 se indican los diferentes mecanismos de fractura que se presentaron en los compósitos; la zona indica que existe descohesión entre las partículas cerámicas y la matriz en la interfase (zona A). Así mismo, las partículas cerámicas fracturan transgranularmente caracterizado por la superficie plana y cuyo modo de fractura es característico en partículas planas de gran tamaño (zona B). Finalmente, la matriz falla de manera dúctil debido a la deformación plástica generada mientras la muestra está sometida a esfuerzos, lo que se caracteriza por la formación de microhoyuelos en la fractura (zona C). Estos mecanismos de falla se observaron en los compósitos fabricados por ambas técnicas. Sin embargo, conforme el contenido cerámico es mayor en el compósito la fractura dúctil disminuye por la razón de que la fase metálica también lo hace; por tanto, el mecanismo de fractura comienza a ser frágil en los compósitos como se aprecia en las fractografías de las Figs. 3.36*b* y 3.36*d*, donde la cantidad de fase dúctil es menor y la fractura es predominantemente transgranular en las partículas cerámicas.

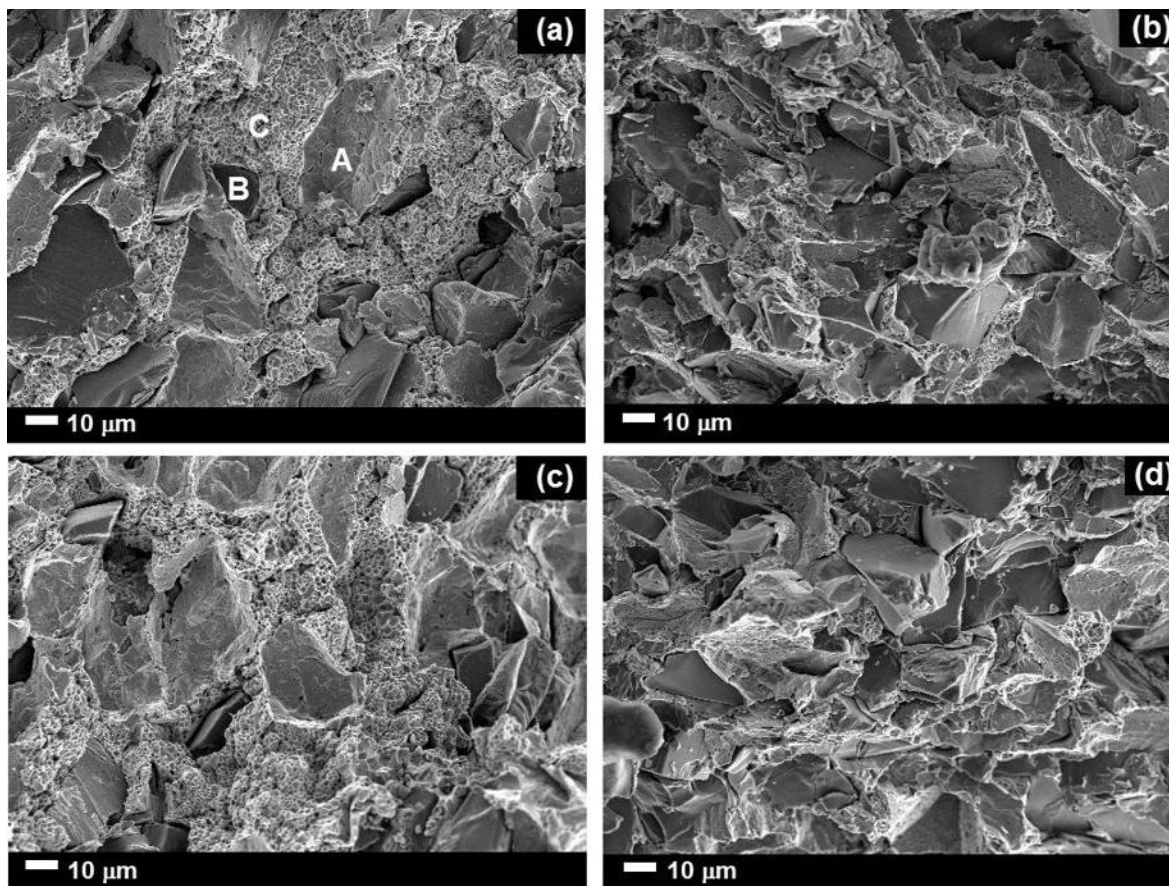


Figura 3.36 a) Zona fracturada del compuesto con 30% vol. Al_2O_3 fabricado por la técnica convencional de metalurgia de polvos mostrando fractura transgranular en las partículas de alúmina (zona A), decohesión en la interfase metal cerámico (zona B) y fractura dúctil en la matriz de cobre (Zona C); b) Compósito con 60% Al_2O_3 fabricado por la técnica convencional de metalurgia de polvos; c) Compósito con 30% vol. Al_2O_3 fabricado por la técnica modificada y d) Compósito con 60% vol. Al_2O_3 fabricado por la técnica modificada.

3.2.5.2 Dureza

Debido a la ya mencionada dificultad en la fabricación de probetas para llevar a cabo el ensayo de tensión sería de gran utilidad emplear una relación entre dureza y resistencia a la tensión. Puesto que también es cada vez mayor la demanda de los materiales compósitos de matriz metálica en aplicaciones donde se requiere el control de calidad, es esencial conocer la relación que existe entre la dureza y la resistencia a la tensión de esta clase de materiales. Además, las pruebas de dureza son rutinariamente empleadas por tratarse de un medio simple y efectivo de estimar la resistencia mecánica de materiales metálicos. Para materiales metálicos existen amplia información entre la correlación que existe entre la

dureza y la resistencia a la tensión en las diferentes escalas. Desafortunadamente no es posible encontrar una relación simple como para el caso de los metales y existe una restricción fundamental como el tamaño de partícula, puesto que las partículas de gran tamaño fractura fácilmente bajo esfuerzos de tensión es por ello que no es apropiado emplear una relación entre dureza y resistencia a la tensión para estimar esta última como lo mencionan Shen y Chawla [92].

En el presente trabajo y como se observó de la caracterización microestructural los compósitos se reforzaron con partículas de alúmina con tamaño promedio de $\approx 60 \mu\text{m}$, por lo es necesario emplear una técnica de medición de dureza a nivel macro; es decir, en el cual el área de la huella de indentación abarque tanto a la matriz como al refuerzo. La dureza de los compósitos se midió mediante una prueba de indentación Vickers, empleando una carga de 30 kg, y una duración de la carga de 15 seg. Los resultados de esta medición se muestran en la Fig. 3.37. La dureza de un material compuesto de matriz metálica depende de la dureza, densidad y la fracción volumétrica de las fases constituyentes. Al ser la dureza un indicativo de la deformación plástica conforme el penetrador aplica una carga localizada sobre la muestra, es de esperarse que mientras más dúctil es el material menor oposición presentara éste al flujo plástico.

En general los compósitos fabricados por ambas técnicas presentaron un número de dureza mayor conforme la fracción volumétrica de cerámico aumenta en el material como se puede apreciar de la Fig. 3.37. Los compósitos fabricados por el método modificado presentan una mayor resistencia al flujo plástico de la matriz en todas las composiciones; es decir, la transferencia de carga es más eficiente en los compósitos fabricados empleando un recubrimiento metálico. La diferencia en valores entre ambos métodos es menor a las composiciones de 30 y 40% vol. Al_2O_3 y un mayor número de dureza de los compósitos fabricados por la técnica modificada es notable a la composición de 50% vol. Al_2O_3 , dicha diferencia se hace más visible en los compósitos con un contenido de 60% vol. Al_2O_3 . El factor principal al que se debe dicha diferencia en la eficiencia de transmisión de la carga es la homogeneidad en la distribución del refuerzo; es decir, como se

observó de la microestructura de los compósitos con contenido cerámico a partir de 50% vol. Al_2O_3 se obtuvo una mejor distribución del refuerzo en el compósitos fabricado por el método modificado. Así mismo, la porosidad en el compósito es mucho mayor por parte del compósito fabricado por la técnica convencional, es por ello que se obtiene una diferencia de $\approx 25\%$ en el número de dureza entre uno y otro compósito.

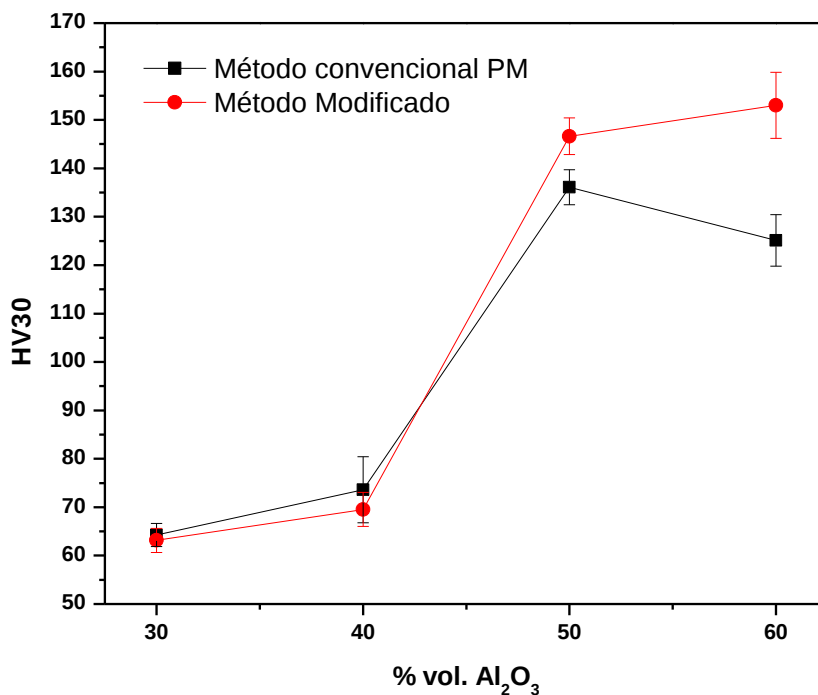


Figura 3.37 Dureza de compósitos Cu/ Al_2O_3 como función del contenido de refuerzo.

3.3 Fabricación y Caracterización de Compósitos Cu/AlN

En la presente sección se reporta la fabricación de compósitos Cu/AlN con contenidos de nitruro de aluminio cerámico de 30-60% vol. para aplicaciones de empaquetamiento electrónico. Los compósitos se fabricaron mediante metalurgia de polvos, siendo consolidados por la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (Pulse electric current sintering, PECS) a 900°C y 100 MPa de presión bajo una atmósfera de vacío durante 10 min. La máxima densificación obtenida fue de 96.63% para compósitos con un contenido cerámico de 30% vol.; la densificación disminuyó conforme la fracción volumétrica de la fase cerámica en los compósitos aumenta, obteniendo una densificación de tan solo el 88% en el compósito con un contenido de 60 %vol. de AlN. La microestructura de los sinterizados con alta concentración de cerámico muestra zonas enriquecidas en AlN como resultado de la aglomeración del cerámico durante el mezclado, lo cual genera poros entre partículas del consolidado que no pueden ser llenados por el flujo plástico de la matriz de cobre. La conductividad térmica de los compósitos varió entre 180-71 W/m-°K, mientras que los valores del coeficiente de expansión térmica están en un rango de 8-13 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$. Ambos parámetros disminuyen con el aumento de AlN en el compósito; los valores de CET experimental coinciden con los valores calculados por modelos reportados en la literatura; para el caso de conductividad térmica, los valores experimentales y modelados muestran una considerable variación que se atribuye a factores microestructurales no considerados en los modelos como son porosidad, distribución de fases y la sensibilidad del AlN para modificar su conductividad con el contenido de oxígeno en su estructura reticular.

3.3.1 Caracterización microestructural de los materiales base

La Fig. 3.38 muestra la morfología de los polvos precursores de cobre y nitruro de aluminio. De la imagen de la Fig. 3.38a se aprecia que los polvos de nitruro de aluminio tienen una morfología irregular con tendencia a la aglomeración por la gran cantidad de finos presentes. El tamaño promedio estimado es de $D_{50}=7.2\text{ }\mu\text{m}$; la curva acumulativa de distribución de tamaño de partículas se muestra en la Fig. 3.39a. A pesar del tamaño medio de $7.2\text{ }\mu\text{m}$, y que coincide bien con lo observado por examinación microscópica, la curva acumulativa indica la tendencia a la aglomeración de los polvos al presentar una distribución amplia por encima de las $10\text{ }\mu\text{m}$; esta conducta se debe a los aglomerados formados. Por su parte las partículas de cobre muestran una morfología preferentemente globular y esponjosa; las partículas son altamente porosas, característica de polvos metálicos sintetizados por rutas químicas. El tamaño promedio de partícula determinado experimentalmente fue de $17.6\text{ }\mu\text{m}$, y su curva de distribución se muestra en la Fig. 3.39b. La distribución del tamaño de partícula y su forma mostrada inferen una alta capacidad de deformación bajo carga por flujo plástico y deformación de la estructura porosa.

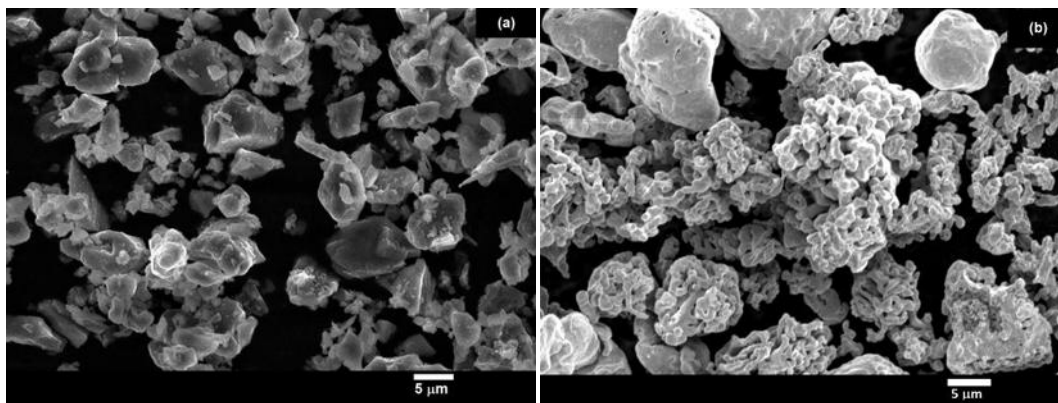


Figura 3.38 Morfología de los polvos precursores. a) Polvos de nitruro de aluminio; b) Polvos gruesos de fino.

La relación de tamaños de partícula de refuerzo a partícula de matriz es un factor importante para lograr una distribución homogénea del refuerzo en la matriz metálica. De acuerdo a Chawla [10], una relación de tamaño de partícula de la matriz a tamaño de partícula del refuerzo cercano a la unidad genera una

distribución más homogénea del refuerzo en la matriz, lo que ofrece una microestructura homogénea y libre de aglomeraciones; conforme la relación de tamaños se aleja de la unidad, la microestructura de los compósitos muestra agrupamientos de partículas y segregación de fases. En el presente estudio la relación de tamaños es aproximadamente de 2.4, valor apropiado para la fabricación de compósitos por la técnica de metalurgia de polvos.

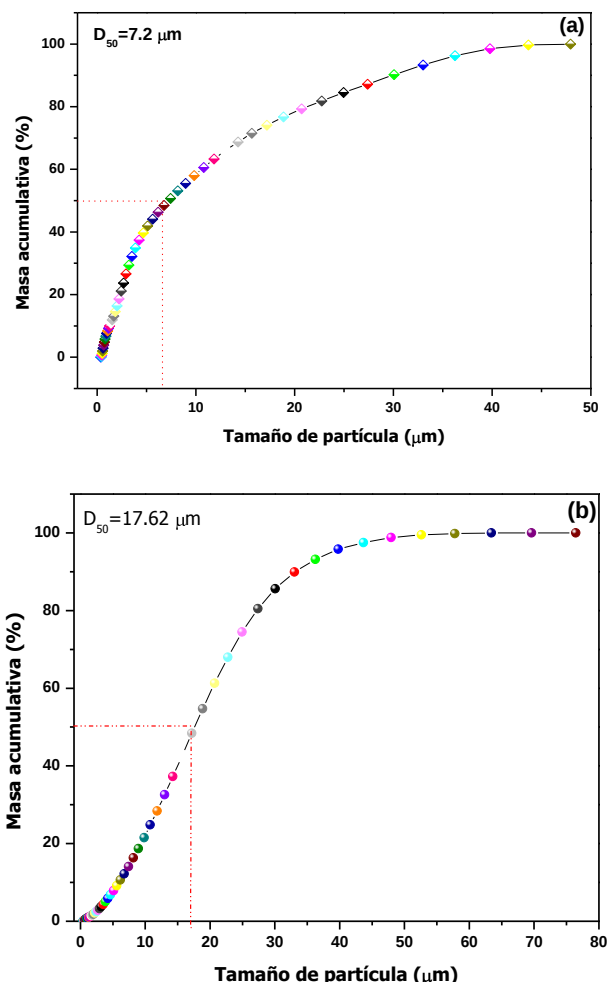


Figura 3.39 Distribución de tamaño de partícula de los polvos precursores de compósitos Cu/AlN. a) AlN; b) Cu metálico.

Puesto que el objetivo principal de esta investigación es la fabricación de materiales compósitos con propiedades termofísicas adecuadas para aplicaciones en empaquetamiento electrónico, es importante corroborar la pureza y fases presentes mediante caracterización estructural de los materiales precursores por

difracción de rayos-x. De manera particular, las conductividades térmica y eléctrica son grandemente afectadas por elementos de impureza tanto en la matriz metálica como en el nitruro de aluminio. Tanto los polvos precursores de cobre como los polvos de nitruro de aluminio poseen una pureza del 99.9% de acuerdo al certificado de origen provisto por los proveedores. Los perfiles de rayos-x mostrados en la Fig. 3.40 indican que no existen fases o elementos diferentes al cobre o nitruro de aluminio. La indexación fue posible de acuerdo a las tarjetas PDF-00-004-0836 y PDF-00-025-1133 reportadas por el ICDD (International Center of Diffraction Data) [61] para las fases cobre y nitruro de aluminio, respectivamente.

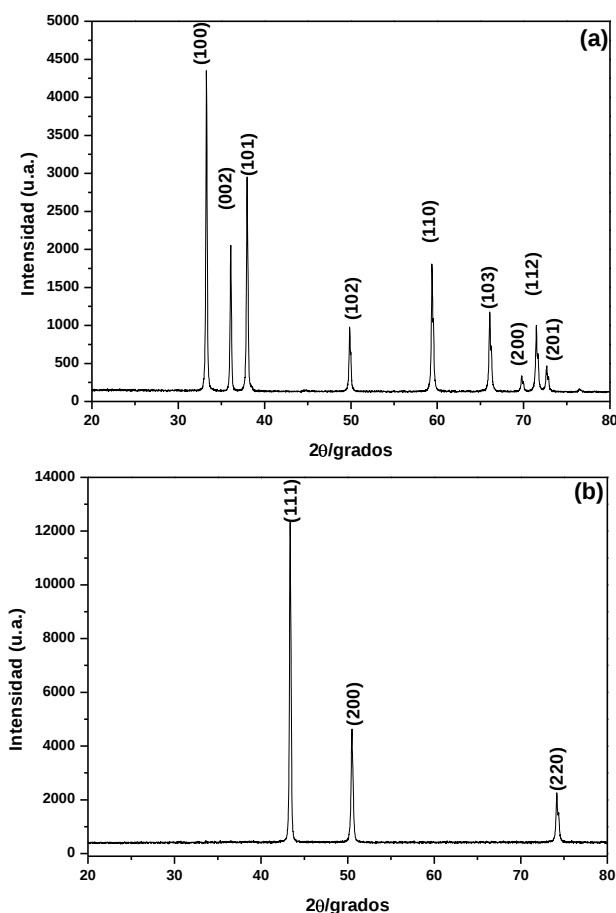


Figura 3.40 Patrones de difracción de los polvos precursores. a) Nitruro de aluminio; b) Cobre metálico.

3.3.2 Comportamiento de densificación de compósitos Cu/AlN

La densificación máxima de los compósitos Cu/AlN se logró en el compósito con menor contenido cerámico (30% vol.) y fue de 96.63%. Esta densificación es considerablemente alta para compuestos de matriz metálica fabricados por la técnica de metalurgia de polvos. Sin embargo, la densificación de los compósitos disminuyó con la fracción de cerámicos, como lo muestran los valores de la Tabla 3.9; se observa que los compósitos con un contenido de 60 %vol. de AlN apenas muestran un 88.39 % de densificación. Al igual que los compósitos sinterizados en el sistema Cu/Al₂O₃, la porosidad abierta de los compósitos Cu/AlN es casi totalmente eliminada para las primeras tres composiciones. No obstante, para la composición de 60 %vol. AlN la porosidad incrementa significativamente. Lo anterior significa que, de manera análoga que en los compósitos Cu/Al₂O₃, la deformación plástica por efectos de termofluencia no es suficiente para el llenado de poros e inducir un alto número de coordinación entre partículas metálicas que conlleve a la unión y consolidación de la matriz metálica por fenómenos de difusión de grano y volumen. Por lo tanto, el grado de densificación es aceptable hasta la composición de 50 %vol. AlN. Inevitablemente, el número de contactos cerámico-cerámico se multiplica a mayor porcentaje de nitruro de aluminio. Reportes de la literatura [6, 7, 93] han demostrado que propiedades como el CET dependen de parámetros tales como el grado de adherencia metal-cerámico y el contenido mismo de cerámico, pero pobremente afectado por la fracción de poros. Por el grado de pureza de los materiales precursores y la baja porosidad mostrada, se espera que los compósitos tengan una buena respuesta en las propiedades de campo investigadas.

Tabla 3.9 Porcentaje de densificación de los compósitos Cu/AlN a 900°C como una función del contenido de AlN

Composición % vol. AlN	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)	Porosidad total (%)	Densificación (%)
30	0.08	3.27	3.36	96.63
40	0.18	5.23	5.41	94.58
50	0.51	6.47	6.98	93.01
60	9.14	2.46	11.6	88.39

3.3.3 Caracterización microestructural de compósitos Cu/AlN

3.3.3.1 Microestructura de los compósitos Cu/AlN

La microestructura de los compósitos Cu/AlN a los diferentes contenidos de cerámico se presenta en la Fig. 3.41. Las fases presentes son fácilmente identificables; la matriz de cobre se presenta como la fase continua de color gris claro, mientras que el refuerzo es la fase oscura dispersa en la matriz metálica. Se aprecia como la porosidad se hace presente en el compósito con 60 %vol. AlN de manera notoria; para esta muestra, la micrografía corresponde bien con el valor de porosidad obtenido de manera experimental (11.6%). Sin embargo, a pesar que los polvos fueron mezclados en molino de rodillos con ayuda de bolas cerámicas sin adicionar dispersante, los aglomerados iniciales fueron disgregados durante el mezclado a tal grado que se observa una buena distribución del refuerzo en la matriz metálica. Sí existen, sin embargo, algunas zonas enriquecidas en fase cerámica por la tenencia de los polvos finos a mostrar atracción superficial por fuerzas de Van der Waals difíciles de romper durante la etapa de mezclado y se ven reflejados en el producto final.

Cabe mencionar que, puesto que la elevada conductividad térmica del AlN es susceptible a la cantidad de oxígeno presente en su estructura reticular [5, 94], el mezclado fue en seco sin dispersante que pudiese generar contaminación de las partículas. El nitruro de aluminio sufre además de hidrólisis; por ello es importante evitar cualquier tipo de proceso que involucre el contacto de éste con una solución acuosa que genere su descomposición o productos intermedios de

reacción. Svedberg y col. [95], han estudiado el fenómeno de corrosión del AlN en soluciones acuosas; confirmaron que el fenómeno corrosivo tiene efectos secundarios sobre propiedades como la conductividad térmica, que se vio reducida en aproximadamente 6.6%. El estudio termodinámico y mecanismo de reacción por ellos propuesto al exponer el AlN en contacto con agua es:

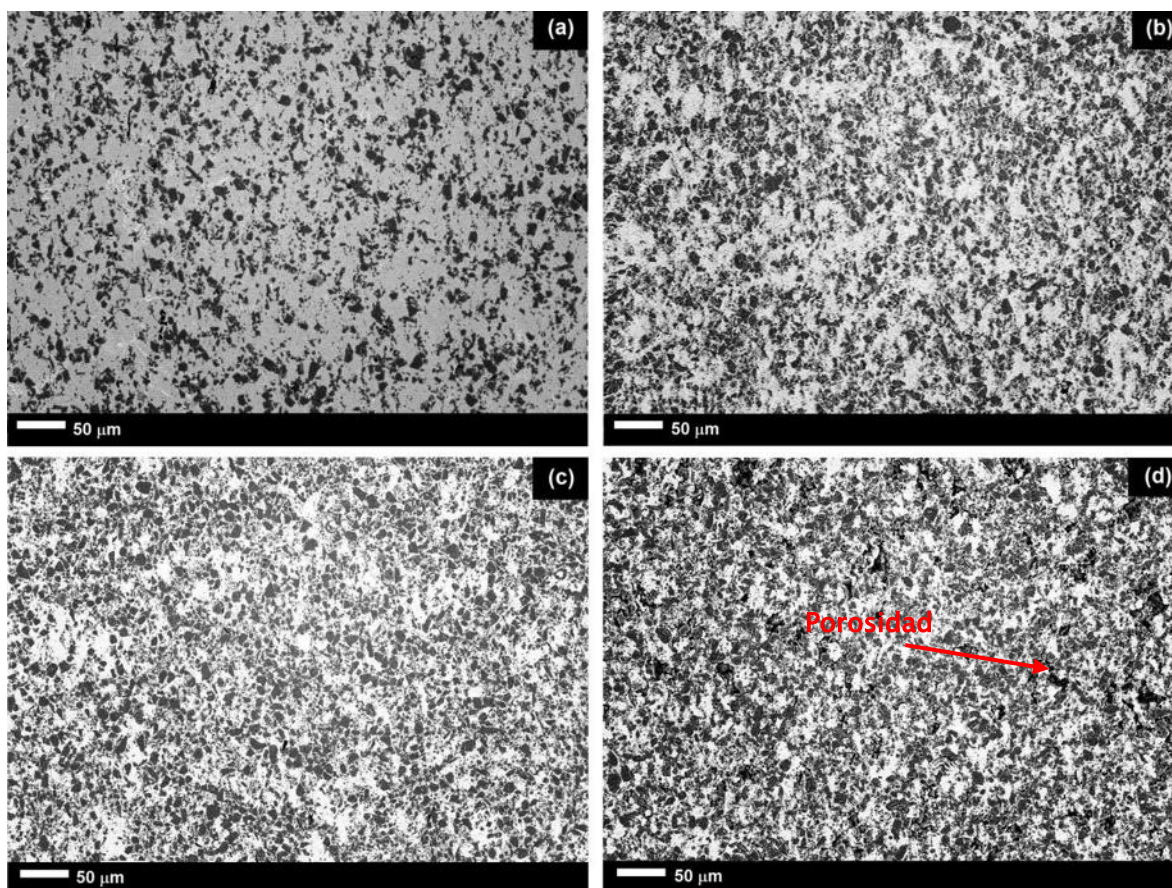
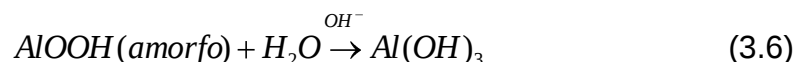
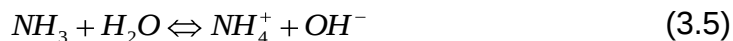
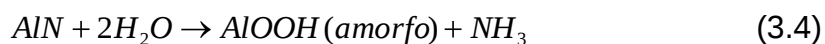


Figura 3.41 Microestructura característica de los compósitos Cu/AlN con contenidos de refuerzo de a) 30 %vol. AlN; b) 40 %vol. AlN; c) 50 %vol. AlN; y d) 60 %vol. AlN.

La Fig. 3.42 muestra la microestructura para los compósitos Cu/AlN a composiciones de 50 y 60% vol. de AlN. A pesar del pulido a que fueron

sometidas las superficies expuestas, se observa que existe una buena adhesión metal-cerámico. La adhesión de las partículas embebidas no parece ser tampoco función de su tamaño, pero se observa un ligero fenómeno de encadenamiento de las partículas menores en el rango submicrónico.

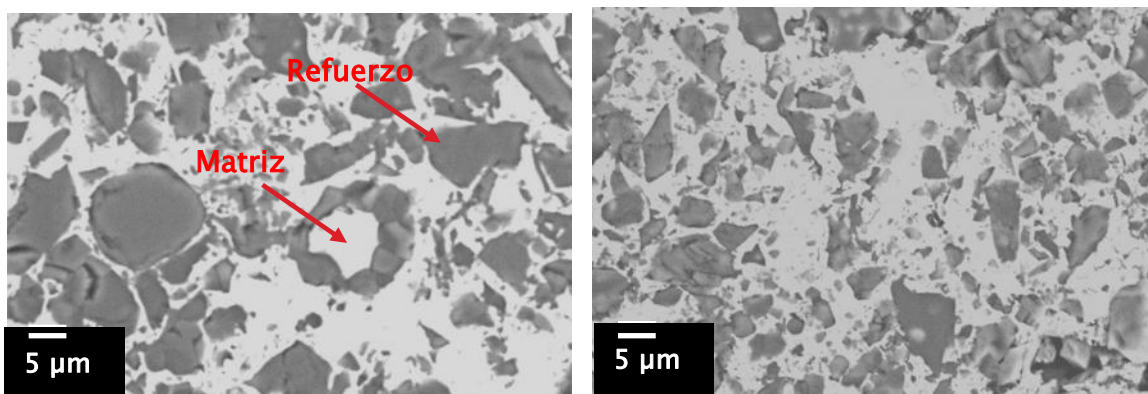


Figura 3.42 Microestructura de los compósitos Cu/AlN con contenidos de refuerzo de: a) 50% vol. AlN y b) 60% vol. AlN.

3.3.3.2 Identificación de fases

Únicamente las fases cobre metálico y nitruro de aluminio fueron identificadas mediante difracción de rayos-X a los compósitos, demostrando con ello la estabilidad química del sistema y la efectividad de la atmósfera inerte usada durante el proceso de fabricación. Productos de reacción similares a los propuestos para los compósitos Cu/Al₂O₃ podrían formarse en el sistema Cu/AlN, ya que como es sabido, es usual que por naturaleza y espontáneamente los polvos de AlN presentan una película nanométrica de óxido de aluminio formada en su superficie. Es decir, la formación de una pequeña película interfacial de aluminuro de cobre (CuAlO₂) o de la espínela de cobre (CuAl₂O₃), son factibles según la termodinámica. Sin embargo, el análisis del bulto del material indica a partir de los patrones de difracción de rayos-x únicamente reflexiones para Cu y AlN, en conformidad con las tarjetas PDF 00-025-1133 y PDF 00-004-0836 [61], respectivamente (Fig. 3.43). Se observa claramente un aumento en la intensidad de los picos correspondientes al AlN conforme se introduce mayor fracción del cerámico en los compósitos.

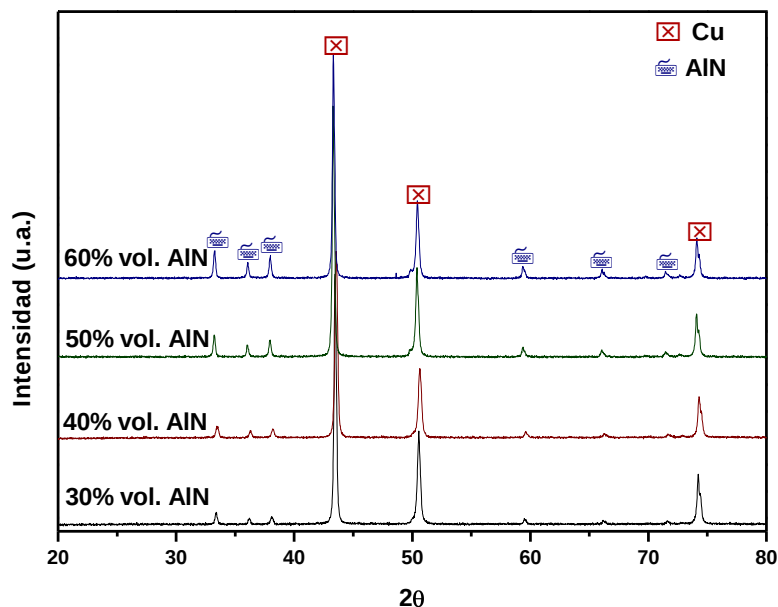


Figura 3.43 Patrones de difracción de los compósitos Cu/AlN para las composiciones de 30 a 60 % vol. de AlN.

3.3.4 Caracterización termoeléctrica

La caracterización termoeléctrica de los compósitos Cu/AlN consistió en evaluar su conductividad térmica, resistividad eléctrica y coeficiente de dilatación térmico. La conductividad térmica se determinó mediante la técnica laser flash a través de la medición de las constantes térmicas calor específico y difusividad térmica. La medición de la resistividad eléctrica se efectuó por una técnica de contacto de cuatro puntos variando la temperatura desde ambiente hasta 400°C en intervalos de 50°C. El coeficiente de expansión térmica se midió con un analizador termo-mecánico en un rango de temperaturas de 25-250°C.

3.3.4.1 Conductividad térmica

Los valores de conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN se muestran en la Fig. 3.44 como una función del contenido de AlN. La conductividad térmica del material disminuye conforme la fracción volumétrica de cerámico es mayor. En la misma figura se grafican los valores estimados de conductividad térmica por modelos teóricos. Para todos los casos, los valores teóricos resultan sobrestimados respecto de los valores obtenidos experimentalmente. Lo anterior

se debe a que factores microestructurales como tamaño y forma del refuerzo, porosidad y reacción interfacial, no son tomados en cuenta en los modelos teóricos. Además, un factor que en la práctica disminuye la conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN es la cantidad de oxígeno presente en la red del AlN; puesto que los modelos son de uso general para compósitos reforzados discontinuamente y no específicos del cerámico AlN, esta consideración tampoco es contemplada en las ecuaciones de modelado; por tanto, la estimación de la conductividad térmica del compósito a partir de valores teóricos reportados para el AlN resulta ligeramente sobrestimada. Es importante recordar que el AlN presenta de manera natural una capa pasiva de Al_2O_3 sobre su superficie [16], cuya conductividad térmica es mucho menor (25 W/m-K) que la teórica para el nitruro de aluminio (180 W/m-K), y que puede actuar como una barrera para el flujo de los fonones en el cerámico.

La literatura reporta valores teóricos de conductividad térmica de 400 W/m-K y 180 W/m-K, para el cobre y el AlN policristalinos, respectivamente. Estos son los valores considerados en las ecuaciones de diseño como propiedad de las fases constituyentes. La conductividad térmica de monocristales de AlN se reporta como 319 W/m-K [16]; sin embargo, es necesario la adición de aditivos como la itria (Y_2O_3) para lograr una completa sinterización del AlN, disminuyendo grandemente la propiedad. Tian y Shobu [5] reportan la obtención de nitruro de aluminio policristalino con adiciones de 1.5 a 10 % peso de Y_2O_3 ; la conductividad térmica observada varió de 140-170 W/m-K. Atribuyen la baja conductividad térmica del AlN al oxígeno atrapado como impureza en el material y que se incorpora fácilmente en la red cerámica formando vacancias de aluminio, las cuales pueden dispersar los fonones y de esta manera disminuir la conductividad térmica. Reportan también la formación de una segunda fase de óxido de itrio y aluminio, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, cuyo contenido es proporcional a la cantidad de Y_2O_3 añadida en el material, y cuya morfología influye directamente en la conductividad térmica del AlN sinterizado, pues la fase aislada en las esquinas de los granos resulta menos perjudicial que cuando se ubica de forma continua e interconectada rodeando los granos de AlN.

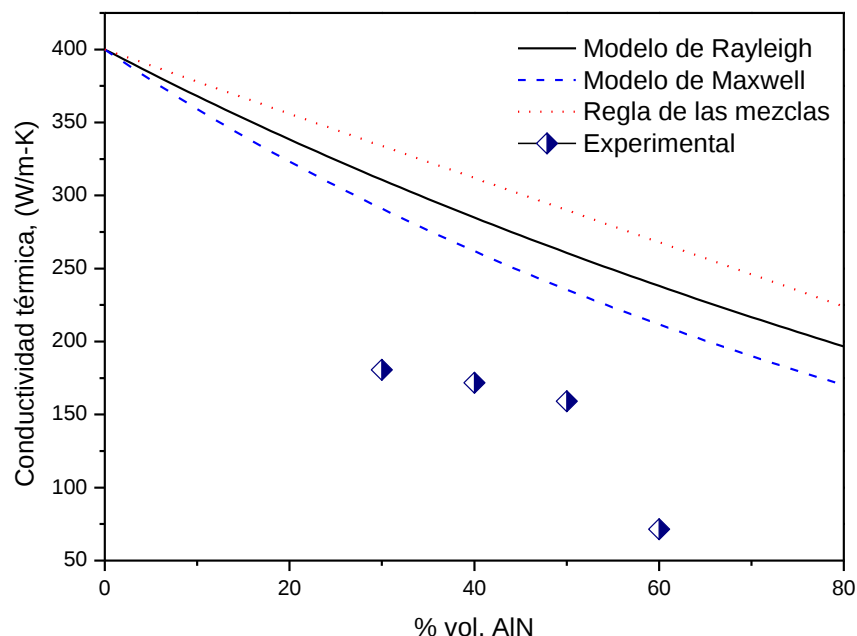


Figura 3.44 Conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN como función del contenido de relleno.

Otro factor que afecta la conductividad térmica de los materiales compósitos de matriz metálica son las imperfecciones puntuales, lineales, superficiales y de volumen. En el sistema Cu/AlN se emplearon partículas de AlN relativamente pequeñas ($D_{50}=7.2\ \mu\text{m}$) de morfología irregular y un área superficial específica de $0.9\ \text{m}^2/\text{g}$, lo que genera una gran densidad de dislocaciones por la diferencia en coeficientes de expansión térmica entre los materiales de la matriz y del refuerzo ($\sim 380\%$). Al tener las partículas de AlN un área superficial mucho mayor que las partículas de Al_2O_3 ($0.07\ \text{m}^2/\text{g}$) usadas en el sistema compuesto Cu/ Al_2O_3 de este mismo trabajo, la cantidad de dislocaciones en la matriz de cobre se multiplica para los compósitos con relleno de AlN, incrementando también la concentración de esfuerzos residuales en el material. De esta forma, la contribución a la conductividad térmica de la matriz de cobre del compuesto Cu/AlN es menor que para el compuesto Cu/ Al_2O_3 .

Se encontró que para el compuesto con un contenido de AlN de 60 %vol., además de la pureza del AlN empleado y la densidad de dislocaciones en la matriz, la porosidad remanente ($\approx 12\ \text{\%vol.}$) afecta considerablemente la

conductividad térmica del material. Al igual que las interfases, los poros constituyen discontinuidades que contribuyen a la dispersión de electrones y fonones en la matriz y refuerzo, respectivamente, portadores de la energía térmica en el material. Yih y Chung [6], y Jian y Shobu [5], reportan en investigaciones diferentes que la capacidad térmica en los compósitos de matriz metálica está altamente influenciada por el contenido de porosidad en el material. Jian y Shobu [5] fabricaron compósitos Cu/AlN por prensado en caliente a una temperatura de 1050°C y 40 MPa de presión. Para tal motivo emplearon partículas de AlN con 6 %peso de Y₂O₃ y tamaño de partícula de 75-150 µm; la conductividad térmica experimental de la fase cerámica se estimó como 166 W/m-K. Los compósitos resultantes mostraron una densificación máxima de 96% para contenido cerámico de 50 %vol.; sin embargo, su conductividad térmica fue mucho menor que el valor de 235 W/m-K para el mismo compósito con 40 %vol. de AlN.

3.3.4.2 Coeficiente de expansión térmica

El nitruro de aluminio es un material estable que presenta un enlace covalente con la estructura de la wurtzita y tiene una temperatura de descomposición de 2300°C en una atmósfera de Argón [16]. Desde el punto de vista atómico, el fenómeno de expansión térmica de los materiales se debe al desplazamiento de los átomos de su posición original, lo que aumenta sus distancias promedio. Por tanto, debido al tipo de enlace interatómico, el nitruro de aluminio presenta un coeficiente de expansión térmico bajo ($4.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [16]. Por el contrario, el cobre, de enlace metálico menos fuerte, tiene un coeficiente de expansión térmica alto ($17 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [15]. Sin embargo, al combinarse para formar compósitos en el sistema Cu/AlN, las partículas dispersas de nitruro de aluminio restringen el desplazamiento de la matriz de cobre, por lo que es de esperarse un coeficiente de expansión térmico intermedio al de los materiales monolíticos.

El coeficiente de expansión térmico de un compósito de matriz metálica es función del contenido cerámico; la plasticidad debida a las diferencias en CET entre matriz y refuerzo; tamaño de partícula reforzante; y adherencia entre fases; esta última a su vez es función del tipo de unión interfacial. La Fig. 3.45 muestra el

cambio dimensional de los compósitos Cu/AlN vs. temperatura; las mediciones se realizaron en el rango de temperatura ambiente hasta 250°C. Es evidente una ligera disminución del grado de dilatación térmica de la matriz de cobre con el contenido de AlN. En rangos de temperatura baja, los compósitos presentan baja relación de cambio dimensional con la temperatura debido a la liberación de esfuerzos residuales térmica y mecánicamente inducidos durante la etapa de procesamiento. La dilatación térmica de los compósitos en el rango estudiado guarda una relación lineal con la temperatura.

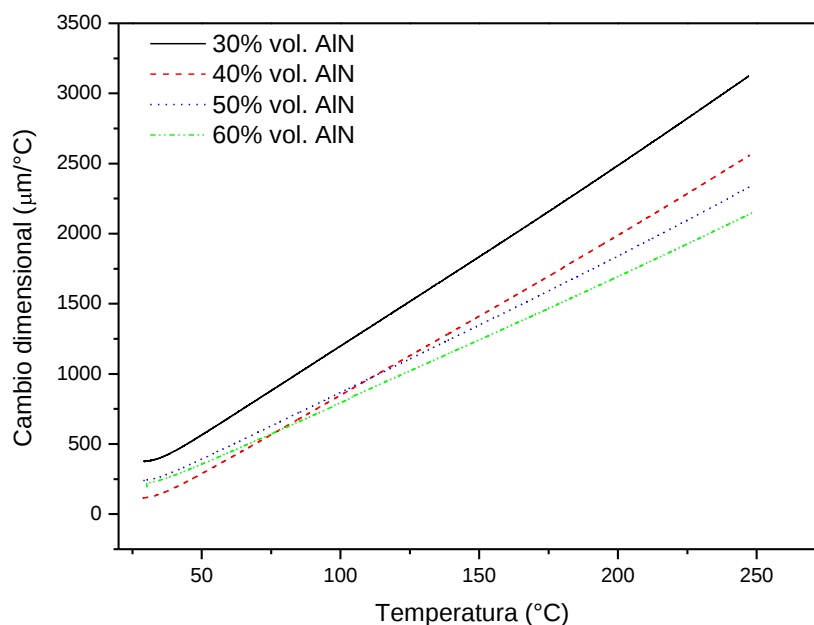


Figura 3.45 Cambio dimensional vs. temperatura para los compósitos Cu/AlN con contenidos de AlN de 30 a 60% vol.

En la Fig. 3.46 se muestra el coeficiente de expansión térmica de los compósitos Cu/AlN por intervalos de temperatura. Se observa mayor expansión con el contenido de cobre y ligeramente con la temperatura. Esto se relaciona con el hecho de que el incremento de la temperatura promueve una mayor liberación de esfuerzos residuales. Acorde con la literatura [80], la conducta de dilatación de los compósitos Cu/AlN puede dividirse en tres etapas; Régimen I: a temperaturas por debajo de 100°C, la dilatación es afectada por los esfuerzos residuales; Régimen II: etapa de estabilidad del material entre 100°C y 250°C; Régimen III: arriba de 250°C ocurre cedencia de la matriz y desunión interfacial. Por tanto, a

medida que la temperatura aumenta en los compósitos Cu/AlN invariablemente presentan un incremento en el valor de dilatación térmica.

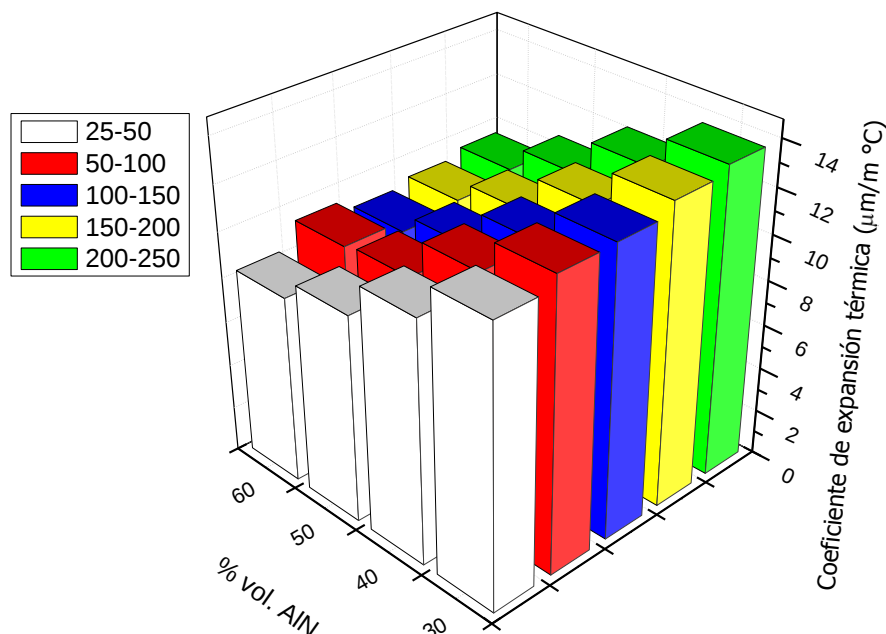


Figura 3.46 Coeficiente de expansión térmica de compósitos Cu/AlN como función de la temperatura.

A través de la aplicación de modelos de diseño es posible predecir el coeficiente de expansión térmica de un compósito de matriz metálica reforzado discontinuamente. Sin embargo, la exactitud de los valores modelados es afectada por factores que incluyen la plasticidad de la matriz y la estructura interna del compósito. Por la técnica de procesamiento empleada y la caracterización microscópica efectuada, se considera que los compósitos Cu/AlN presentan una distribución homogénea y aleatoria del relleno embebido en la matriz continua, lo que confiere de isotropía a los materiales. Existen varios modelos que predicen de manera aproximada la dilatación térmica de materiales compósitos; entre los modelos más simples y empleados se encuentran los modelos propuestos por Turner [82], Kerner [83], Schapery [84], y de manera menos precisa pero igual recurrido, la regla de las mezclas; en el apéndice B.2 se da una descripción de dichos modelos. La Tabla 3.10 presenta los valores de las constantes elásticas y

térmicas utilizados en el cálculo del coeficiente de expansión térmico del compuesto Cu/AlN empleando los modelos mencionados, y cuyo resultado se compara en el gráfico de la Fig. 3.47 con el valor experimental determinado como una función del contenido de AlN.

Tabla 3.10 Valores de constantes elásticas y coeficiente de expansión térmica para el Cu y AlN [15, 19]

Propiedad	Cu	AlN
Módulo elástico E (GPa)	110	308
Módulo volumétrico K (GPa)	68	210
Módulo de corte G (GPa)	44.7	222
Coeficiente de expansión térmica α ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	17	4.5

Se encontró que los valores teóricos estimados resultan inferiores que el valor experimental, excepto el modelo de la regla de las mezclas que propone valores superiores. Sin embargo, los valores estimados coinciden en tendencia no-lineal con los modelos de Kerner, Schapery y Turner. Un factor que influye en la diferencia entre el valor estimado por los modelos de Schapery y Kerner respecto del experimental es que no existe un valor preciso de la constante elástica de módulo volumétrico, K, para el AlN; se consideró el valor de 210 GPa reportado por Gerlich [96]. La diferencia respecto del modelo propuesto por Turner, que estima los valores más bajos de CET, se relaciona con el hecho de que tal modelo considera que el compuesto se expande de igual manera que lo hace la matriz metálica; esta consideración está lejos de cumplirse en compósitos de alta fracción volumétrica de refuerzo. Al igual que para otras variables termofísicas, los modelos no consideran las características microestructurales de los compósitos.

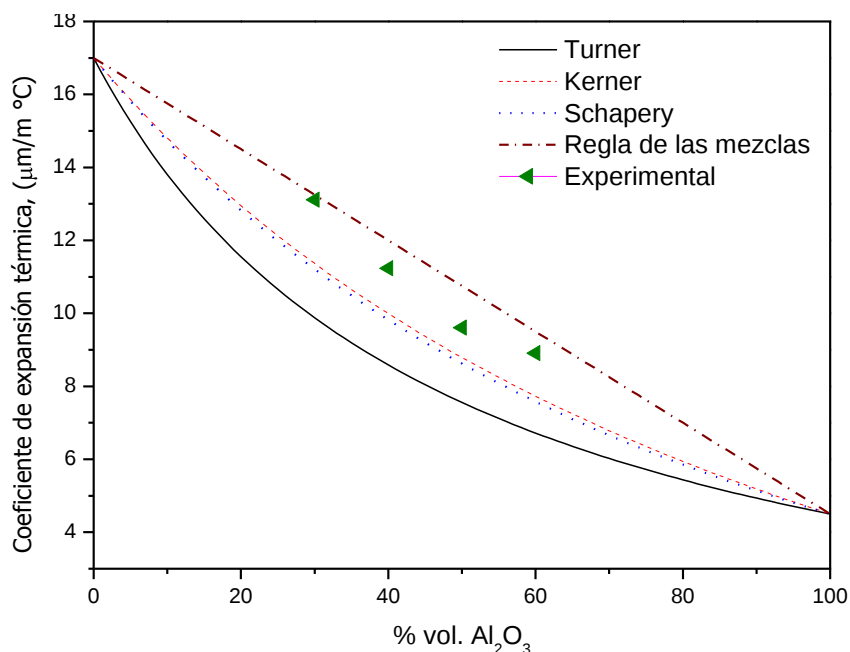


Figura 3.47 Coeficiente de expansión térmica de compósitos Cu/AlN como función del porcentaje volumétrico de AlN.

3.3.4.3 Resistividad eléctrica

La Fig. 3.48 muestra la resistividad eléctrica de los compósitos Cu/AlN. Se observa un comportamiento aproximadamente metálico en función de la temperatura; es decir, a mayor temperatura, mayor resistividad eléctrica. Lo anterior se debe a que con el aumento de la temperatura se tiene una mayor vibración en la estructura cristalina del material, disminuyendo en consecuencia la trayectoria libre de los electrones. Con respecto al contenido de nitruro de aluminio se encontró que a mayor volumen de cerámico mayor es la resistividad eléctrica de los compósitos.

El tamaño de partícula es sin duda una variable que afecta la resistividad eléctrica en materiales reforzados; a menor tamaño de partícula incrementa la densidad de dislocaciones ubicadas en las interfases y en el bulto del material, lo cual provoca que la resistividad eléctrica sea mayor en materiales reforzadas con partículas pequeñas. En base a ello, y considerando que los cerámicos AlN y Al₂O₃ poseen valores de resistividad eléctrica cercanos entre sí ($>10^{11}$ y $>10^{12}$ Ω-cm, respectivamente [16]), se encontró que los compósitos fabricados a partir de

alúmina sin metalizar y con tamaño de partícula $D_{50}=58.3\ \mu\text{m}$, reportados en la sección 3.2.4.3, poseen una resistividad eléctrica de más de un orden de magnitud menor que los compósitos reforzados con AlN de tamaño de partícula $D_{50}=7.2\ \mu\text{m}$. Estos resultados demuestran el efecto del tamaño de partícula en la resistividad eléctrica, lo cual se asocia a la mayor generación de esfuerzos residuales en el material.

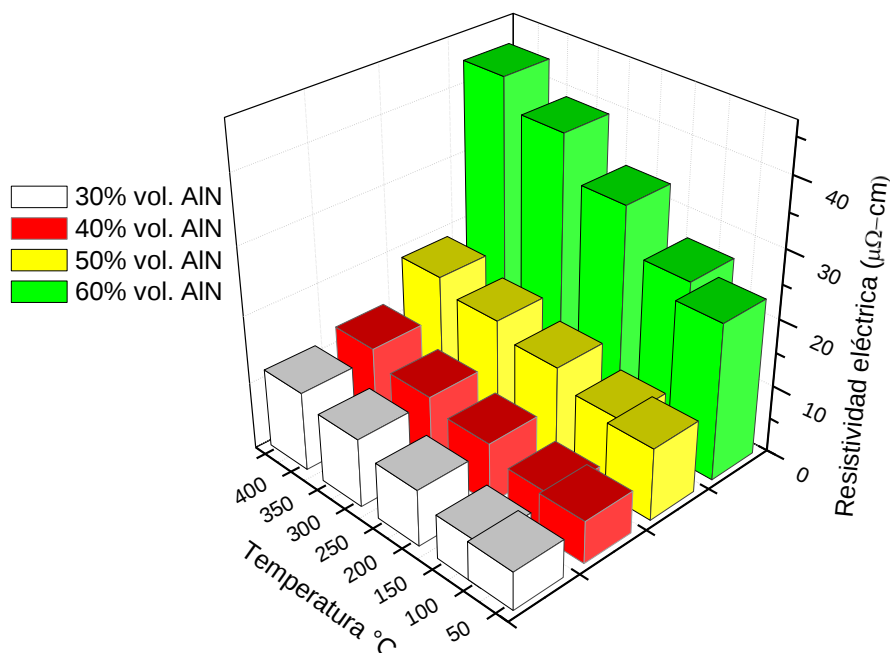


Figura 3.48 Resistividad eléctrica de compósitos Cu/AlN con diferentes fracciones volumétricas de AlN como función de la temperatura.

Al igual que las propiedades mecánicas, la resistividad eléctrica es afectada por factores microestructurales tales como tamaño, morfología y distribución de las partículas en la matriz metálica; esto afecta la perfección y continuidad de la estructura reticular de la matriz metálica. Un material metálico con un alto contenido de esfuerzos residuales es un material que presenta una alta dispersión electrónica, aumentando así la resistividad del material. Chang y col. [89], proponen dos modelos para la predicción teórica de la resistividad eléctrica de compósitos de matriz metálica. Las principales consideraciones de los modelos son: que el compósito es un material bifásico con fases perfectamente distribuidas; que el refuerzo está rodeado por la matriz metálica; y que la conductividad es

causada por el flujo de electrones libres. Obviamente, los modelos suponen que la fase conductora es la matriz, que presenta mucho menor resistividad eléctrica que el refuerzo, condición cumplida en el sistema Cu/AlN donde $\rho_{\text{AlN}} \gg \rho_{\text{Cu}}$.

La Fig. 3.49 presenta los valores de resistividad eléctrica experimental y los estimados por el modelo de Chang para los compósitos Cu/AlN. Se aprecia que los valores experimentales siguen una tendencia similar a la curva teórica de resistividad como función del contenido de AlN; lógicamente, la resistividad del material aumenta con la fracción de cerámico pues las partículas de AlN actúan como dispersantes de los electrones en la matriz. Sin embargo, los valores teóricos son menores a los experimentales, lo que se debe nuevamente a la falta de consideraciones microestructurales en los modelos. Además, defectos como porosidad y posibles productos de reacción interfacial pueden también discrepar las predicciones efectuadas. En el presente trabajo, el factor porosidad es considerado como la causa más importante de disminución de la resistividad eléctrica de los compósitos, pues a medida que incrementa el contenido de AlN, también lo hace la porosidad, y en consecuencia, la resistividad eléctrica. El efecto perjudicial es más evidente para compósitos con 60 %vol. de AlN, volumen que induce la presencia de ~12% de porosidad y la mayor resistividad entre los materiales.

De acuerdo a observaciones realizadas por Chang y col. [89], en materiales compósitos SiC/Ag con contenidos cerámicos de 10 a 40% vol. la deformación de la matriz aumenta en las cercanías de la interfase metal-cerámico al reducir el tamaño del relleno adicionado y aumentar la fracción volumétrica del mismo, incrementando con ello la dispersión electrónica, lo que finalmente se manifiesta en el incremento de la resistividad eléctrica del material. En la presente investigación no se determinó la constante α que representa la región de deformación cercana a la interfase, y que es función de la matriz misma, y la forma y tipo de refuerzo (Apéndice B.4). Dicho factor aproxima de manera más precisa los valores de resistividad obtenidos por el modelo de Chang a los valores experimentales.

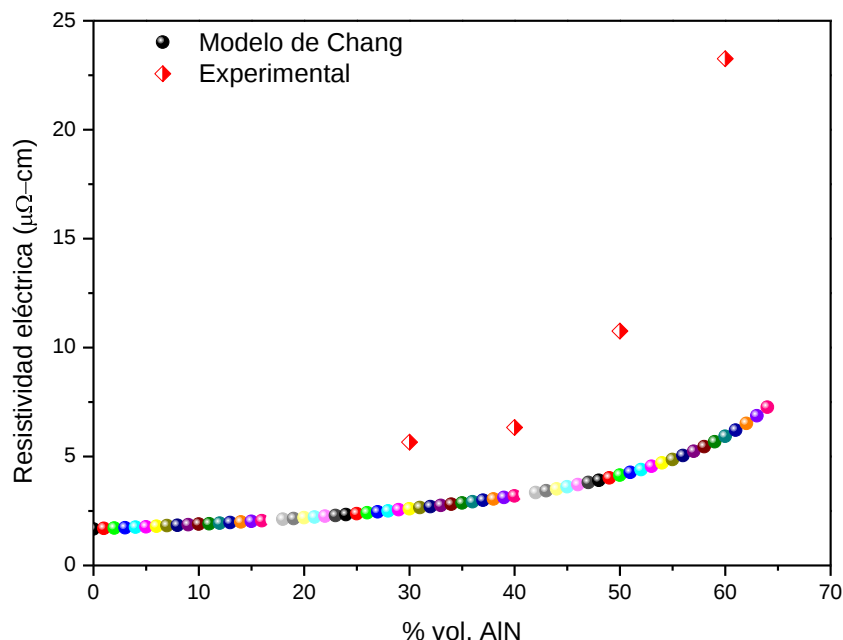


Figura 3.49 Resistividad eléctrica de los compósitos Cu/ Al_2O_3 como función de la temperatura y el contenido de relleno. a) Compósitos con alúmina sin metalizar, b) Compósitos con alúmina metalizada.

3.3.5 Caracterización mecánica

Aun cuando los materiales Cu/AlN propuestos muestran interesantes propiedades termofísicas para aplicaciones en empaquetamiento electrónico, es importante que mecánicamente presenten cierta resistencia, por lo cual fueron caracterizados mediante ensayos de dureza y resistencia a la flexión en tres puntos, propiedades usualmente reportadas en materiales para tal aplicación. Puesto que el incremento de las propiedades mecánicas en compósitos de matriz metálica es asistido con la adición de partículas reforzantes, la fracción volumétrica; tamaño; forma y distribución de las partículas en la matriz; representan parámetros que modifican en diferente grado la conducta mecánica del compósito. En el presente estudio se investiga el efecto de la fracción volumen de AlN sobre las propiedades mecánicas de los compósitos Cu/AlN.

3.3.5.1 Resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión de los compósitos Cu/AlN se muestran en la Tabla 3.11. Como es de esperarse, la resistencia incrementa conforme aumenta el contenido de AlN en el compósito, siendo ésta la única variable que se manipuló entre los materiales. De manera general, se conoce que la resistencia de los materiales compósitos de matriz metálica es afectada por el grado de resistencia interfacial. En el presente trabajo no se aplicó ensayo alguno para evaluar el grado de adhesión o resistencia interfacial de las partículas embebidas en la matriz de cobre; sin embargo, es obvio que la interfase metal-cerámico no es lo suficientemente fuerte como para superar la resistencia a la flexión de 320 MPa del nitruro de aluminio en estado monolítico [16]. Aún así, los valores de resistencia son bastante apropiados para aplicaciones funcionales donde la conducta mecánica no es el factor principal a calificar.

Tabla 3.11 Valores del módulo de ruptura de los compósitos Cu/AlN

% vol. Al_2O_3	Módulo de ruptura MPa
30	158
40	181
50	189
60	202

Puesto que todos los materiales fueron procesados bajo las mismas condiciones experimentales empleando el mismo tipo de partículas de refuerzo, es indiscutible que el incremento de resistencia se debe solamente al aumento de fase reforzante. Aun cuando para el presente trabajo no representa motivo de estudio, después de la variable fracción volumen se considera que el tamaño del refuerzo es uno de los principales factores que modifican el comportamiento mecánico de los metales reforzados. Zhang y col. [46] determinaron el efecto del tamaño de partícula sobre la resistencia a la flexión en compósitos Cu/SiC fabricados por infiltración espontánea. Reportan la disminución de la resistencia a la flexión de los compósitos conforme aumenta el tamaño de las partículas de

refuerzo. Tal conducta se atribuye a que a mayor tamaño de partícula mayor es la cantidad de defectos como fracturas y grietas internas en las partículas de SiC. De la misma manera, Wittig y col. [97] encontraron que en compósitos infiltrados de acero/ Al_2O_3 con 44 %vol. de refuerzo, la resistencia a la flexión fue mayor para compósitos con partículas de tamaño $D_{50}=25\text{ }\mu\text{m}$ que aquellos con refuerzo de tamaño $D_{50}=155\text{ }\mu\text{m}$. En conclusión, el reducido tamaño de partícula ($D_{50}=7.2\text{ }\mu\text{m}$) del AlN empleado como refuerzo en los presentes compósitos favorece su respuesta mecánica, pues el tamaño pequeño implica menor cantidad de defectos inherentes a su estructura, lo cual reduce la posibilidad de un modo de fractura intraparticular, es decir, fractura a través de la red cristalina del AlN.

De acuerdo a las curvas esfuerzo-deformación mostradas en la Fig. 3.50, únicamente el compósito Cu/AlN con 30 %vol. de cerámico presenta una notoria deformación plástica antes de la ruptura; las composiciones de 40 a 60 %vol. AlN presentan una curva característica de materiales frágiles. El AlN incrementa la resistencia a la flexión de los compósitos, pero actúa en detrimento de la ductilidad y tenacidad a la fractura. En orden de determinar el posible origen y mecanismos de fractura, las muestras ensayadas fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido.

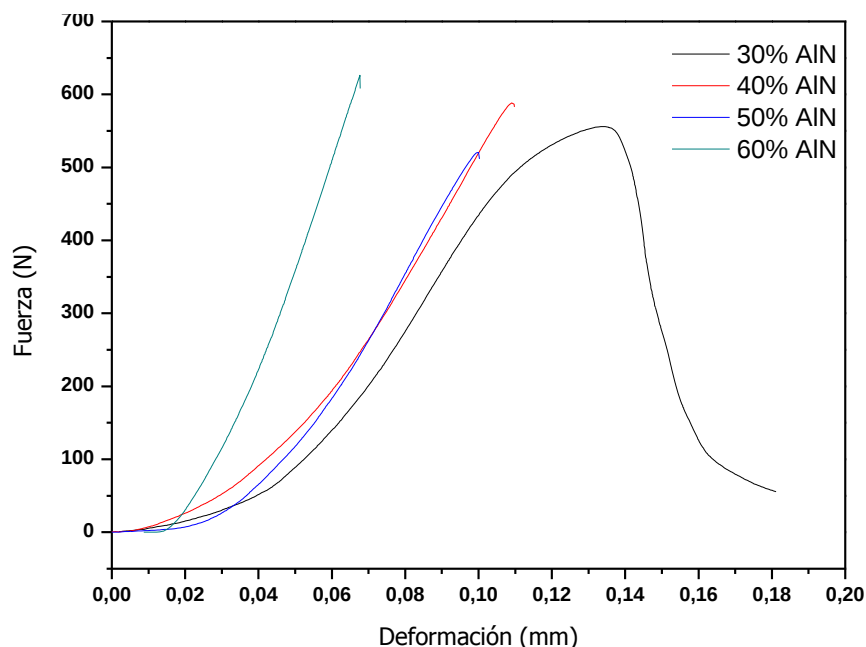


Figura 3.50 Curva carga-deformación características de los compósitos Cu/AlN sometidos a ensayos de resistencia a la flexión.

La Fig. 3.51 presenta las superficies fracturadas de los compósitos ensayados a la flexión para las composiciones de 30 y 60 %vol. AlN. La matriz de cobre presentó mayor deformación plástica en los compósitos de bajo contenido de AlN, lo que sugiere un mecanismo de fractura predominantemente dúctil (Fig. 3.51a). Sin embargo, se observan también sitios con aparente desprendimiento de partículas y superficies cerámicas limpias no-fracturadas, indicativo de una interfase débil y un modo de fractura interparticular; es decir, la fractura se propaga por la superficie de las partículas de AlN. Al ser el tamaño de partícula relativamente pequeño la posibilidad de fractura de las partículas es menor que en el caso de los compósitos reforzados con alúmina de $D_{50}=58.3\ \mu\text{m}$.

Los compósitos con un contenido de 60% vol. de AlN mostraron un modo de fractura similar; se observa también desprendimiento interfacial y formación de superficies de nitruro libres de cobre, características maximizadas por la multiplicación de contactos entre partículas cerámicas que representa un mayor contenido de AlN (Fig. 3.51b). El modo de fractura también se relaciona con la porosidad remante del material, porosidad de morfología irregular concentradora

de esfuerzos que facilita la propagación de la grieta. El gráfico esfuerzo-deformación de la Fig. 3.50 muestra la nula deformación plástica del material, lo que confirma la conducta frágil de éste compuesto.

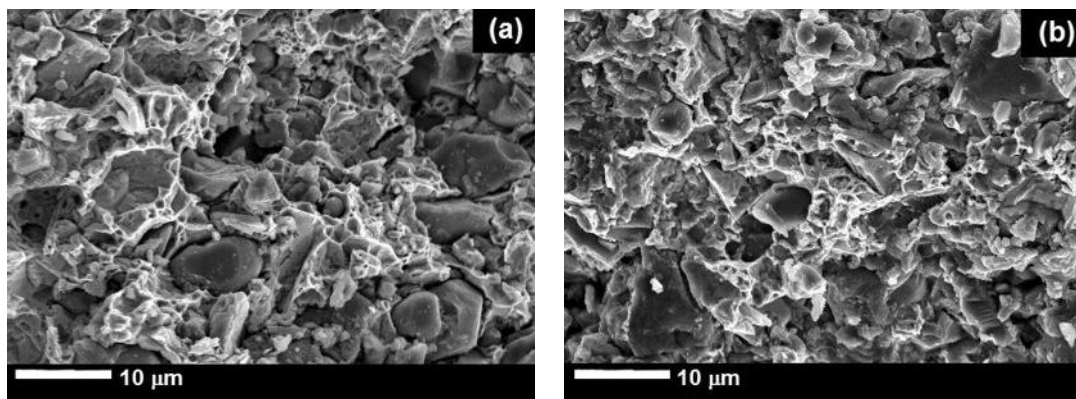


Figura 3.51 Superficie fractura de compósitos Cu/AlN con un contenido de nitruro de aluminio de a) 30 %vol.; b) 60 %vol.

3.3.5.2 Dureza

La Fig. 3.52 muestra el cambio de dureza de los compósitos Cu/AlN en función del contenido cerámico. Se encontró que la dureza aumenta linealmente con el contenido de AlN a las tres primeras composiciones; sin embargo, muestra un declive severo para la composición de 60 %vol. AlN. El incremento en dureza con la adición de refuerzo es consistente con el hecho de que las partículas endurecen los compósitos. Entre los factores que contribuyen al efecto de endurecimiento de la matriz están los esfuerzos elásticos residuales, el incremento en la densidad de dislocaciones, la disminución en el tamaño de grano, y el aumento en la restricción plástica [10, 98]. De los resultados de este estudio no se pueden establecer las contribuciones relativas de los efectos anteriores, pero evidentemente su efecto combinado aumenta de forma progresiva con el porcentaje cerámico.

El comportamiento mecánico de los materiales compósitos reforzados discontinuamente señala que la transmisión de carga de la matriz hacia el refuerzo cerámico es menor cuando existen discontinuidades en el material. Los poros constituyen una discontinuidad en la matriz metálica; por tanto, la dureza del compuesto disminuye significativamente para un alto volumen de porosidad; tal es el caso del compuesto Cu/AlN de composición 60 vol.% AlN que tiene una

concentración de poros de 11.6%, y que a pesar de su alto volumen cerámico, su dureza es similar a la del compuesto con sólo 40% de refuerzo.

Los valores de dureza registrados en el gráfico de la Fig. 3.52 son el resultado de un promedio de siete mediciones realizadas en diferentes puntos de la superficie de las muestras, lo cual permitió determinar la desviación estándar de las mediciones. Se aprecia que la desviación estándar para las tres primeras composiciones es menor que para el material con 60 %vol. AlN. El bajo valor de desviación estándar para la dureza permite inferir una respuesta isotrópica de las propiedades del material, lo que se relaciona con una homogénea y aleatoria distribución del refuerzo en la matriz de cobre. Sin embargo, el ligero aumento de la desviación estándar para la muestra con mayor contenido cerámico se asocia, por un lado, con una distribución menos homogénea del refuerzo que origina formación de zonas enriquecidas en AlN, y por otro lado y como consecuencia, con una concentración no homogénea de poros –tamaños y formas– a lo largo del material. No obstante, los valores de dureza registrada son bastante reproducibles.

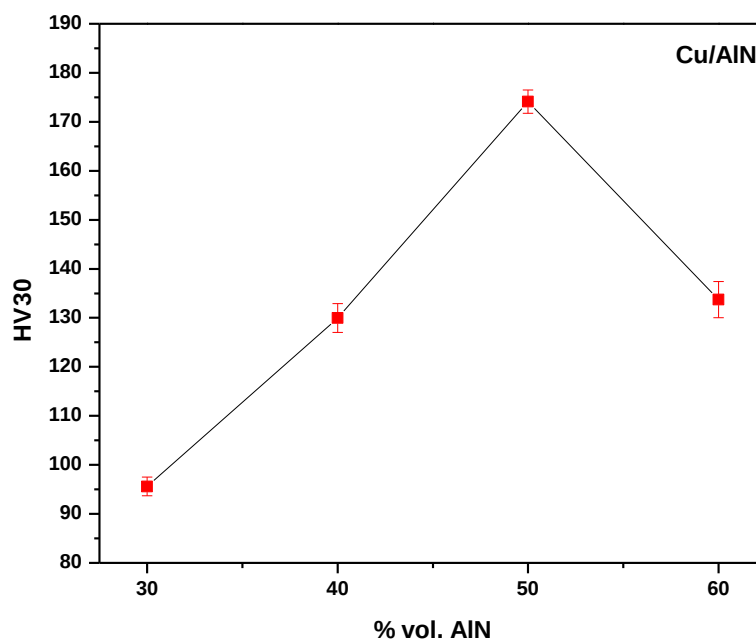


Figura 3.52 Dureza de compósitos Cu/AlN como función del contenido de AlN.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

A continuación se listan las conclusiones del trabajo siguiendo el mismo orden de la discusión de los resultados experimentales.

Del estudio de compresibilidad de la alúmina precursora y de las mezclas Cu/Al₂O₃ se concluye lo siguiente:

- Mediante un proceso de remetalización autocatalítica de ocho etapas es posible aumentar el contenido de cobre en partículas de alúmina de 10.8 a 60.4 %peso del bulto de los polvos metalizados Cu-Al₂O₃ para ser empleados como relleno en compósitos de matriz de cobre.
- Los ensayos de compresibilidad para las partículas compuestas (Cu-Al₂O₃) obtenidas del proceso de metalizado indican un aumento asintótico del grado de densificación con la presión aplicada, logrando un máximo de 76.8% para el contenido mayor de cobre depositado.
- Mediante prensado axial en verde es posible preparar compactados compuestos Cu-Al₂O₃ con contenidos cerámicos del 30 al 60 %volumen con suficiente fortaleza para ser manipulados en el proceso de sinterizado. Los resultados de compactación son similares cuando se emplean ambas rutas, el método convencional de metalurgia de polvos, y el método modificado de depositación y pulvimetalurgia.
- La respuesta a la compactación mostró una disminución en porosidad con el incremento de la fracción volumétrica de cobre; sin embargo, no se observó efecto alguno con el tamaño de partícula del cobre empleado.
- Aunque el uso de partículas recubiertas permite la obtención de una distribución de fases más homogénea, la contribución más importante del metalizado es la eliminación de los contactos entre partículas cerámicas, lo

que es importante para las propiedades de los compósitos Cu/Al₂O₃ con aplicaciones funcionales.

Del estudio de sinterización y caracterización de los compósitos Cu/Al₂O₃ usando alúmina metalizada con cobre y alúmina sin metalizar como materiales precursores se concluye lo siguiente:

- Compósitos Cu/Al₂O₃ han sido exitosamente fabricados a través de la técnica convencional de metalurgia de polvos y una ruta modificada de depositación y metalurgia de polvos. Los compósitos fueron consolidados por la técnica de pulsos de corriente eléctrica, siendo las condiciones óptimas de procesamiento una temperatura de 900°C y presión de 100 MPa durante 10 minutos.
- El rango de densificación obtenido varió de 90 a 97.8% en el sistema Cu/Al₂O₃ para ambas rutas de procesamiento. La técnica modificada de metalurgia de polvos y depositación química permitió una mejor distribución del relleno a altos contenidos cerámicos. Además una diferencia en densificación de 6.5% entre el compósito fabricado a partir de alúmina metalizada respecto del fabricado por la técnica convencional muestra el efecto del metalizado sobre la densificación de los compósitos finales.
- La conductividad térmica de los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por ambas técnicas disminuyó conforme el contenido de relleno aumenta. Los compósitos fabricados por la ruta modificada presentan una ligera mayor conductividad térmica en todo el rango de composiciones; lo anterior se atribuye a que los compósitos fabricados por el método modificado presentan mejores características de distribución y aislamiento del relleno. El valor de conductividad térmica de la mayoría de los compósitos Cu/Al₂O₃, a excepción del compósito con 60 %vol. Al₂O₃ fabricado por la ruta convencional, es mayor a 100 W/m-K por lo que se consideran materiales de alta conductividad térmica.

- El coeficiente de expansión térmica de los compósitos disminuye conforme el contenido de relleno incrementa debido al efecto de restricción provisto por la alúmina que posee un bajo CET. Los valores experimentales concuerdan con valores teóricos predichos por los modelos de Kerner y Schapery, no así con el modelo de Turner, el cual considera que la fase matriz y el cerámico expanden libremente sin interacción interfacial. Los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados presentaron valores de dilatación térmica de 10 a 14x10⁻⁶ °C⁻¹, valores que están en el rango de los materiales de empaquetamiento electrónico.
- La resistividad eléctrica de los compósitos Cu/Al₂O₃ disminuyó en función de la fracción volumétrica de alúmina. Las partículas cerámicas constituyen fuentes de dispersión para los electrones. La temperatura en los compósitos aumenta las colisiones entre los electrones que son los portadores de carga eléctrica disminuyendo su trayectoria libre media y aumentando por tanto su resistividad.
- La dureza de los compósitos aumenta conforme el contenido cerámico es mayor en la matriz metálica, la cual endurece por deformación y por la naturaleza dura de la alúmina en el bulto del material. Los compósitos Cu/Al₂O₃ fabricados por la ruta modificada presentan un módulo de ruptura mayor, especialmente a contenidos cerámicos arriba de 50% vol., lo cual se atribuye a la mayor adherencia interfacial entre el metal y cerámico provista por el metalizado, así como a la menor porosidad de los compósitos con 60% vol. Al₂O₃ fabricados por esta técnica.

Para los compósitos Cu/AlN se concluye:

- Compósitos Cu/AlN con un grado de densificación de entre 88.4 y 96.6% fueron fabricados por pulvimetalurgia y consolidados a través de sinterización por pulsos de corriente eléctrica a una temperatura de 900°C por 10 min de permanencia y 100 MPa de presión de compactación.

- Los compósitos mostraron una disminución en la conductividad térmica conforme el contenido cerámico aumentó. Los valores de conductividad térmica difieren de los predichos por los modelos teóricos de Rayleigh y Maxwell, pues dichos modelos ignoran el comportamiento interfacial y morfología del relleno cerámico, además de que se tomó un valor de conductividad térmica teórico reportado en la literatura de 180 W/m-K, para el nitruro de aluminio y dicha propiedad en este material es altamente susceptible al contenido de impurezas como el oxígeno.
- El coeficiente de expansión térmica disminuyó conforme el contenido cerámico aumentó, lo que se relaciona con el efecto de restricción que tiene el nitruro de aluminio sobre la matriz de cobre, disminuyendo así la dilatación térmica en el bulto del material. El CET de los compósitos no mostró una buena aproximación con los modelos teóricos de Turner, Kerner y Schapery, lo que se relaciona con el hecho que estos materiales toman en cuenta el valor de la constante elástica de módulo volumétrico del cual no existen suficientes reportes que permitan establecer la exactitud de dicho valor. Sin embargo, los valores obtenidos para compósitos con un contenido mayor a 40% vol. AlN (8.9-11.7 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$) están en el rango de los materiales usados en empaquetamiento electrónico.
- La resistividad eléctrica de los compósitos aumenta con el contenido cerámico de los compósitos. La principal causa en el incremento de la resistividad eléctrica de los compósitos es el aumento de partículas no conductoras de nitruro de aluminio y el incremento en la densidad de dislocaciones en la matriz de cobre por el contenido cerámico, especialmente en la interfase metal-cerámico.
- La dureza del material aumenta con la presencia de una fase dura como el nitruro de aluminio y el endurecimiento de la matriz metálica por deformación plástica. Los valores de módulo de ruptura indican una pobre adherencia interfacial entre metal y cerámico. Además, el tipo de fractura

mostró que la fractura ocurre por desprendimiento de partículas cerámicas en la interfase, especialmente a altas concentraciones de cerámico donde los contactos metal-cerámico son multiplicados.

Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se hacen las siguientes recomendaciones para trabajo futuro:

- Llevar a cabo la fabricación de compósitos base cobre usando partículas cerámicas de AlN con tamaño superior a los 60 μm , de ésta manera, la reducción del volumen de interfaces metal-cerámico que representan barreras térmicas en el material, debe llevar a maximizar la conductividad térmica de los compósitos de matriz metálica. Técnicamente, la dificultad consiste en la obtención de tal tamaño de partícula con alta pureza. De la misma manera, partículas de SiC son un buen candidato para la fabricación de los compósitos por las rutas propuestas.
- Llevar a cabo la metalización de las partículas de AlN mediante una técnica alterna que no involucre el uso de soluciones acuosas, ya que está comprobada la reactividad del AlN cerámico en éste tipo de soluciones demeritando la pureza de la superficie cerámica conductora.
- Incrementar el número de ensayos de consolidación en caliente por PECS para cada condición experimental con objeto de efectuar un análisis estadístico completo de los resultados obtenidos y su relación con el comportamiento termofísico de los materiales.

APÉNDICE

Apéndice A

Calculo del espesor teórico de los recubrimientos de cobre

El espesor de las películas de cobre formadas fue calculado teóricamente en base a los datos de ganancia en peso determinados mediante espectrometría de absorción atómica; para tal efecto, la morfología de las partículas fue considerada idealmente de forma esférica. Los pasos que se siguieron fueron los siguientes. Se tomaron la densidad y diámetro promedio de las partículas de alúmina determinados experimentalmente, 3.97 g/cm³ y 60.38 μm, respectivamente. Se determinó entonces la masa correspondiente a una partícula de alúmina mediante la relación:

$$m = \rho \cdot v \quad (\text{A.1})$$

donde el volumen de la partícula de alúmina es:

$$v_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (\text{A.2})$$

De esta manera se obtuvo una masa para una partícula de alúmina de 4.65x10⁻⁷ g. Mediante este valor y los porcentajes de cobre en alúmina obtenidos para cada una de las metalizaciones, se determinó la masa de cobre depositada y posteriormente, a través de su densidad (8.96 g/cm³), el volumen de cobre depositado para cada caso.

$$v_{\text{Cu}} = \frac{m}{\rho} \quad (\text{A.3})$$

Al sumar el volumen de la partícula de alúmina y el correspondiente volumen de cobre depositado para cada una de las metalizaciones, se obtiene el volumen total de una partícula metalizada Cu-Al₂O₃:

$$v_T = v_{Cu} + v_{Al_2O_3} \quad (A.4)$$

Finalmente se calcula el diámetro de partícula Cu-Al₂O₃, y por diferencia de diámetros con la partícula de alúmina pura, se calcula el espesor del recubrimiento:

$$t_{rec} = D_t - D_{Al_2O_3} \quad (A.5)$$

Apéndice B

Modelos teóricos empleados en la predicción de propiedades de materiales compósitos de matriz metálica

En este apéndice se describen diferentes modelos teóricos, reportados en la literatura para predecir propiedades en compósitos de matriz metálica como coeficiente de expansión térmica, conductividad térmica y resistividad eléctrica. Estos modelos se utilizaron para predecir dichas propiedades y compararlas con los valores experimentales en los compósitos Cu/Al₂O₃ y Cu/AlN.

B.1 Densidad

Regla de las mezclas

La densidad es una propiedad física para la cual la regla de las mezclas funciona absolutamente e independientemente de la geometría de las fases involucradas. La masa total del compósito es la suma total de las masas del refuerzo y la matriz, por ejemplo.

$$m_c = m_r + m_m \quad (B.1)$$

Donde m es la masa y los subíndices c , r , y m indican compósito, refuerzo y matriz, respectivamente. El refuerzo puede ser una partícula, un whisker o una fibra. Nótese que la ecuación 2.12 es válida aún en la presencia de huecos en el

compósito. El volumen del compósito, sin embargo, debe de incluir el volumen de los huecos v_h . Así para el volumen de un compósito la siguiente ecuación es válida.

$$v_c = v_r + v_m + v_h \quad (B.2)$$

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

$$M_r + M_m = 1 \quad (B.3)$$

y

$$V_r + V_m + V_h = 1 \quad (B.4)$$

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

$$\rho_c = \frac{m_c}{v_c} = \frac{m_r + m_m}{v_c} = \frac{\rho_r v_r + \rho_m v_m}{v_c} \quad (B.5)$$

o

$$\rho_c = \rho_r V_r + \rho_m V_m \quad (B.7)$$

Para el calculo de la densidad de los compósitos se tomaron los valores de densidad para cada uno de los componentes reportados en la literatura los cuales son 3.9, 3.26 y 8.97 g/cm³ para la alúmina, el nitruro de aluminio y el cobre, respectivamente [15, 19].

B.2 Coeficiente de expansión térmica

El CET de materiales compósitos de matriz metálica generalmente es difícil de predecir ya que es influenciado por varios factores tal como la fracción volumétrica de refuerzo, el proceso de fabricación y la naturaleza de de los constituyentes del

compósito. Se han propuesto varios modelos para predecir el CET de compósitos de matriz metálica particulados. Entre estos, son dignos de mencionarse por su simplicidad y buena precisión los modelos de Turner [82], Kerner [83] y Schapery [84].

Modelo de Turner

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

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

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

$$\alpha_c = E_m \cdot \frac{\alpha_m \cdot V_m \cdot k_m + \alpha_r \cdot V_r \cdot k_r}{V_m \cdot k_m + V_r \cdot k_r} \quad (\text{B.8})$$

Donde:

k : Módulo volumétrico. (GPa)

α : Coeficiente de expansión térmica. ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

V : Fracción volumétrica.

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

Modelo de Kerner

El modelo de Kerner [83] asume que el refuerzo es esférico y mojado por una capa uniforme de la matriz; así se establece que el CET del compuesto es idéntico al del elemento en volumen compuesto de una partícula de refuerzo esférica rodeado por una coraza de matriz, teniendo ambas fases la fracción volumétrica en el compuesto. Este modelo define el CET del compuesto como

$$\alpha_c = \bar{\alpha} + V_p(1 - V_p)(\alpha_p - \alpha_m) \times \frac{K_p - K_m}{(1 - V_p)K_m + V_pK_p + (3k_pK_m/4G_m)} \quad (B.9)$$

donde $\bar{\alpha}$ está dado por la regla de las mezclas como $\bar{\alpha} = (1 - V_p)\alpha_m + V_p\alpha_p$, K y G son los módulos volumétricos y cortante, V es la fracción volumétrica, y α es el coeficiente de expansión térmica.

El modulo volumétrico se calcula usando la relación estándar

$$K = \frac{E}{3(3 - E/G)} \quad (B.10)$$

Modelo de Schapery

Entre los diferentes formulas que se han sugerido para el cálculo de los coeficientes de expansión térmica de materiales compósitos tomando en cuenta el esfuerzo de interacción entre componentes es el de Schapery [84] quien dedujo el CET de compósitos isotrópicos, aplicando principios de termo-elasticidad. El valor de CET se puede escribir como

$$\alpha_c = \alpha_p + (\alpha_m - \alpha_p) \frac{(1/K_c) - (1/K_p)}{(1/K_m) - (1/K_p)} \quad (B.11)$$

donde α_c y K_c son el CET y el módulo volumétrico del compuesto, respectivamente. Note que α_c depende de la fracción volumétrica y la geometría de la fase únicamente por su efecto sobre el módulo volumétrico. Sin embargo, solamente los límites superior e inferior son determinados para un caso en particular (límites de Hashin [99]). Por tanto, esta expresión provee únicamente los extremos del CET. El límite inferior del módulo volumétrico es

$$K_c = K_m \left[V_p / \left(\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{V_m}{K_m + \frac{4}{3}G_m} \right)^{-1} \right] \quad (B.12)$$

El límite superior se obtiene intercambiando los índices m y p en cada posición. El límite inferior sobre el K_c genera el límite superior sobre el CET como se muestra en la ecuación B.12 (y viceversa). Note que este límite superior del CET del compósito se demostró por Schapery para coincidir con el valor determinado por el modelo de Kerner. Esto no es de sorprender, ya que el límite inferior de Hashin para el módulo volumétrico está establecido ser un resultado para un compósito elástico, en el cual el refuerzo es una esfera recubierta con una capa uniforme de la matriz.

Para cada uno de los modelos usados en la predicción del CET se emplearon valores para las constantes termo-físicas reportados en la literatura los cuales se listan en las Tablas 3.7 y 3.10 de la sección de resultados.

B.3 Conductividad térmica

Modelo de Rayleigh

Se han propuesto muchos modelos teóricos y empíricos para predecir la conductividad térmica efectiva de mezclas de dos fases. Rayleigh [77] en 1892, propuso un modelo para predecir la conductividad térmica en materiales consistentes de partículas distribuidas aleatoriamente en un material homogéneo. El modelo considera un contacto térmico perfecto entre ambas fases, es decir, libre de productos de reacción en la interfase. La ecuación que representa el modelo es la siguiente:

$$K_c = K_m \cdot \frac{1 + 2V_r \cdot \frac{1 - \left(\frac{K_m}{K_r} \right)^{\frac{1}{2}}}{1 - \left(\frac{K_m}{K_r} \right)^{\frac{1}{2}}}}{1 - V_r \cdot \frac{1 - \left(\frac{K_m}{K_r} \right)^{\frac{1}{2}}}{1 - \left(\frac{K_m}{K_r} \right)^{\frac{1}{2}}}} \quad (B.13)$$

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

Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell predice la conductividad térmica de la mezcla considerando la distribución aleatoria del refuerzo esférico en la matriz de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{k_c}{k_m} = \frac{2-2V_r + (1-2V_r)\frac{k_r}{k_m}}{2+2V_r + (1-2V_r)\frac{k_r}{k_m}} \quad (\text{B.14})$$

donde k_c , k_r y k_m es la conductividad térmica del compósito, refuerzo y matriz, respectivamente, V_r es la fracción volumétrica de refuerzo. En su modelo Maxwell considera a las fases matriz y refuerzo como entidades con propiedades diferentes y no considera la formación de reacción interfacial entre ambos componentes.

Los valores de conductividad usados para la predicción de conductividad térmica fueron de 25, 180, y 400 W/m-K, para la alúmina, el nitruro de aluminio y el cobre respectivamente [15, 19].

B.4 Resistividad eléctrica

Modelo de Chang

El cálculo de la resistividad eléctrica teórica de un compuesto de matriz metálica mediante este modelo está basado en cuatro suposiciones básicas [89]:

- El compósito consiste de dos fases, el refuerzo y la matriz, sin capa de reacción interfacial.
- El refuerzo está uniformemente distribuido dentro de la matriz.

- La celda del compuesto representa la muestra total y consiste de un elemento de refuerzo rodeado por la matriz a la misma fracción volumétrica que la del espécimen completo.
- El flujo de corriente es por migración de electrones libres tanto en la matriz como en el refuerzo.

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

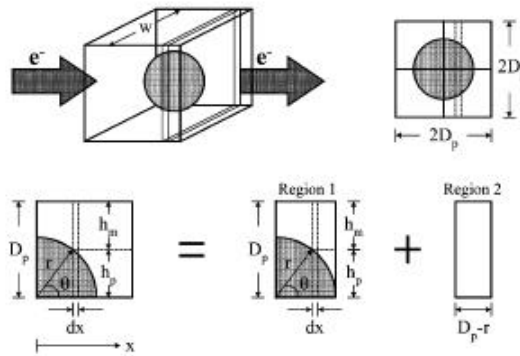


Figura B.1 Representación esquemática de una celda de un compuesto reforzado con partículas [89].

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

$$dR_p = \frac{4dx}{\pi x^2} \quad (B.15)$$

$$dR_m = \frac{4dx}{\pi (D_p^2 - r^2)} \quad (B.16)$$

Mediante integración de las diferenciales anteriores:

$$R_1 = \int R_1 = \frac{4\rho_m\rho_p}{\sqrt{[\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{(\rho_p - \rho_m)\pi^2}{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi^2}} \right] \quad (B.17)$$

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

$$\rho_1 = \frac{4D_p^2\rho_m\rho_p}{r\sqrt{[\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{(\rho_p - \rho_m)\pi^2}{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi^2}} \right] \quad (B.18)$$

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

$$\eta = \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}} \quad (B.19)$$

Substituyendo η en la ecuación 2.25, la resistividad queda como:

$$\rho_1 = \frac{4\rho_m\rho_p}{\eta\sqrt{[\rho_m - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{(\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}} \right] \quad (B.20)$$

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

$$\rho_c = \rho_1\eta + \rho_m \quad (B.21)$$

Rescribiendo la ecuación anterior queda como:

$$\rho_c = \rho_m \left\{ 1 - \eta + \frac{4\rho_p}{\eta\sqrt{[\rho_m - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2]}(\rho_p - \rho_m)\pi} \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{(\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}{4\rho_m D_p^2 - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}} \right] \right\} \quad (B.22)$$

Los valores de resistividad eléctrica usados en el modelo de Chang que se reportan en la literatura fueron de 10^{12} , $10^{11}\Omega\text{-cm}$ para la alúmina y el nitrato de aluminio y de $1.67 \mu\Omega\text{-cm}$ para el cobre [15, 16].

REFERENCIAS

1. Manchang Gui, S.B.K., and Kwangjun Euh, *Al-SiC Powder Preparation for Electronic Packaging Aluminum Composites by Plasma Spray Processing*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004. **13**(2): p. 214-222.
2. X. Wang, J.M., A. Maximenko, E. A. Olevsky, M. B. Stern, B. M. Guenin *Sequential deposition of copper/alumina composites*. Journal of Materials Science 2005. **40**: p. 3293 - 3295.
3. R. Couturier, D.D., a P. Merle, J. P. Dissonb, P. Joubert, *Elaboration and Characterization of a Metal Matrix Composite: Al/AlN*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**: p. 1861-186.
4. Pay Yih, D.D.L.C., *Copper-matrix molibdenum particle composites made from copper coated molybdenum powder*. Journal of electronic materials, 1995. **24**(7): p. 841-851.
5. J. Tian, K.S., *Hot-pressed AlN-Cu metal matrix composites and their thermal properties*. Journal of Materials Science 2004. **39**: p. 1309 – 1313.
6. Pay Yih, D.D.L.C., *Powder metallurgy fabrication of metal matrix composites using coated fillers*. The International Journal of Powder Metallurgy, 1995. **31**(4): p. 335-339.
7. 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 1997. **32**: p. 2873-2882.
8. S.F. Moustafa, W.M.R., E.E. EL-Shereafy, *Cu- matrix composites produced with either coated or uncoated reinforcement powders*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2001. **40**(4): p. 533-537.
9. Chung, D.D.L., ed. *Materials for electronic packaging*. 1995, Butterworth-Heinemann. p. 368.
10. N. Chawla, K.K.C., ed. *Metal matrix composites*. 2006, springer: United States of America. p. 401.
11. Kainer, K.U., ed. *Metal matrix composites*. 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p. 314.
12. Evans A, M.C., Mortensen A., ed. *Metal matrix composites in industry: an introduction and a survey*. 2003, Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
13. Miracle, D.B., *Metal matrix composites - From science to technological significance*. Composites Science and Technology, 2005. **65**: p. 2526-2540.
14. Suresh, S., ed. *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*. 1993, Butterworth-Heinemann: United States of America. p. 342.

15. E. A. Brandes, G.B.B., ed. *Smithells Metals Reference Book*. Seventh ed. 1992: Woburn, MA. p. 1793.
16. Somiya, S., ed. *Handbook of Advanced Ceramics*. ed. Elsevier. Vol. VOLUME II Processing and their Applications. 2003: London. p. 495.
17. Groover, M.P., ed. *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems* 3rd edition ed. 2006, Wiley: Danvers, MA. p. 1040.
18. Philippe Boch, J.-C.N., ed. *Ceramic Materials, Processes, Properties and Applications*. ed. ISTE. 2001: Newport Beach, CA. p. 573.
19. Harper, C.A., ed. *Handbook of ceramics, glasses and diamonds*. 2001, Mc Graw-Hill: United States of America. p. 806.
20. www.ametek.com. 2008.
21. www.sumitomoelectricusa.com. 2008.
22. Glenn Sundberg, P.P., Changmo Sung, Thomas Vasilos, *Identification and characterization of diffusion barriers for Cu/SiC systems*. Journal of Materials Science 2005. **40**: p. 3383 – 3393.
23. Wolfgang, R., *Electroless Nickel Plating*. 1998, ASM International and Finishing Publications. p. 9-206.
24. H.T. Hai, J.G.A., D.J. Kim, J.R. Lee, H.S. Chung, C.O. Kim, *Developing process for coating copper particles with silver by electroless plating method*. Surface & Coatings Technology 2006. **201** p. 3788-3792.
25. Xinrui Xu, X.L., Hanrui Zhuang, Wenlan Li, Baolin Zhang, *Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance*. Materials Letters, 2003. **57**: p. 3987- 3991.
26. Liang Tongxiang, G.W., Yan Yinghui, Tang Chunhe, *Electroless plating of silver on graphite powders and the study of its conductive adhesive*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2008. **28**(1-2): p. 55-58
27. J. Rams , A.U., M.D. Escalera, M. Sánchez, *Electroless nickel coated short carbon fibres in aluminium matrix composites* Composites: Part A 2007. **38**: p. 566-575.
28. Ik-Hyun Oh, J.-Y.L., Jae-Kil Han, Hee-Jung Lee, Byong-Taek Lee, *Microstructural characterization of Al₂O₃-Ni composites prepared by electroless deposition*. Surface & Coatings Technology, 2005. **192**: p. 39–42.
29. Z. Abdel Hamid, S.A.E.B., A. Abdel Aal, *Electroless deposition and characterization of Ni-P-WC composite alloys* Surface & Coatings Technology, 2007. **201**: p. 5948-5953.
30. A. Abdel Aal, Z.I.Z., Z. Abdel Hamid *Novel composite coatings containing (TiC-Al₂O₃)* Materials Science and Engineering A 2007. **447**: p. 87-94.
31. Diletta Sciti, S.G.a.M.N., *Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites*. Scripta Materialia, 2008. **59**(6): p. 638-641.

32. Zhijian Shen, M.J., Zhe Zhao, and Mats Nygren, *Spark Plasma Sintering of Alumina*. J. Am. Ceram. Soc., 2002. **85**(8): p. 1921–27.
33. Song Xiaoyan, L.X., Zhang Jiuxing, *Mechanism of conductive powder microstructure evolution in the process of SPS*. Science in China Ser. E Engineering & Materials Science, 2005. **48**(3): p. 258-269.
34. Wang Yucheng, F.Z., *Study of temperature field in spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering B, 2002. **90**: p. 34-37.
35. Joanna R. Groza, A.Z., *Sintering activation by external electrical field*. Materials Science and Engineering A, 2000. **287**: p. 171-177.
36. Devesh Tiwari, B.B., Koushik Biswas, *Simulation of Thermal and Electric Field Evolution during Spark Plasma Sintering*. Ceramics International, 2007.
37. Patrick K. Schelling¹, L.S., and Kenneth E. Goodson, *Managing heat for electronics*. Materials Today, 2005. **30-35**.
38. Chung, D.D.L., *Materials for thermal conduction*. Applied Thermal Engineering, 2001. **21**: p. 1593-1605.
39. M. Datta, T.O., ed. *Microelectronic Packaging*. ed. C. PRESS. 2005: Danvers, MA. p. 536.
40. Chung, D.D.L. (2001.) *Applied Materials Science Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal, and Other Industries*. p. 1-13.
41. <http://www.alsic.com>. 2010.
42. P. Yih, D.D.L.C., *Titanium diboride copper-matrix composites*. Journal of Materials Science 1997. **32**: p. 1703-1709.
43. P. Yih, D.D.L.C., *Brass-matrix silicon carbide whisker composites prepared by powder metallurgy*. Journal of Materials Science 1999. **34**: p. 359-364.
44. Glenn Sundberg, P.P., Changmo Sung, Thomas Vasilos, *Fabrication of CuSiC metal matrix composites*. Journal of Materials Science 2006. **41**: p. 485–504.
45. Kuen-Ming Shu, G.C.T., *The microstructure and the thermal expansion characteristics of Cu/SiCp composites*. Materials Science and Engineering A349 2003. **349**: p. 236-247.
46. L. Zhang, X.H.Q., X.B. He, B.H. Duan, S.B. Ren, M.L. Qin, *Thermo-physical and mechanical properties of high volume fraction SiC_p/Cu composites prepared by pressureless infiltration*. Materials Science and Engineering A, 2008. **489**(1-2): p. 285-293.
47. R. Treichler, T.W., T. Kiendl, *TOFSIMS analysis of Cu–SiC composites for thermal management applications*. Applied Surface Science, 2006. **252**: p. 7086–7088.

48. N.G. Ma, J.L., D.H.L. Ng, *Preparation of MgO and Fe nanostructure in Mg matrix composite by reaction sintering*. Composites Science and Technology, 2005. **65**: p. 2167–2173.
49. J.M. Molina, E.P., J. Narciso, C. García-Cordovilla, E. Louis, *Liquid metal infiltration into ceramic particle preforms with bimodal size distributions*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. **9**: p. 202–210.
50. Upahyaya, G.S., ed. *Powder Metallurgy and Technology*. 2002, Cambridge International Science Publishing: Cambridge, England. p. 160.
51. J. Rams, A.U., M.D. Escalera, M. Sánchez, *Electroless nickel coated short carbon fibres in aluminium matrix composites*. Composites: Part A, 2007. **38**: p. 566–575.
52. Rahul Sharma, R.C.A., V. Agarwala, *Development of copper coatings on ceramic powder by electroless technique*. Applied Surface Science, 2006. **252**: p. 8487–8493.
53. Wang, C.-M., *Mechanical Properties of Green Compacts with Coated Powders*. Ceramics International, 1996. **22**: p. 113-117.
54. Zafer Tatlia, D.P.T., *Densification behaviour of oxide-coated silicon nitride powders*. Materials Letters, 2005. **59**: p. 1897-1901.
55. J.F. Silvain, J.L.B., J.M. Heintz, *Electroless deposition of copper onto alumina sub-micronic powders and sintering*. Composites: Part A 33 2002 p. 1387-1390.
56. Chaim, R., *Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics*. Materials Science and Engineering A, 2007. **443**: p. 25-32.
57. Chaim, R., *Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering*. Journal of Materials Science 2006. **41**: p. 7862-7871.
58. J. Reis, R.C., *Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics: Particle coarsening and grain growth effects*. Materials Science and Engineering A, 2008. **491**: p. 356-363.
59. Antonios Zavaliangos, J.Z., Martin Krammer, Joanna R. Groza *Temperature evolution during field activated sintering*. Materials Science and Engineering A, 2004. **379**: p. 218–228.
60. A. M. Davidson, a.D.R., *A comparison of aluminium-based metal-matrix composites reinforced with coated and uncoated particulate silicon carbide*. Composites Science and Technology, 2000. **60**: p. 865-869.
61. www.icdd.com. 2008.
62. L.Kang, S.-J., ed. *Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure*. 2005, Elsevier: Burlington, MA. p. 265.

63. Jan Räthel, M.H., Wieland Beckert, *Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST)*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**: p. 1419–1425.
64. U. Anselmi-Tamburinia, S.G., J.E. Garay, Z.A. Munir, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions*. Materials Science and Engineering A, 2005. **394**: p. 139-148.
65. S.W. Wang, L.D.C., Y.S. Kang, M. Niino, T. Hirai *Effect of plasma activated sintering (PAS) parameters on densification of copper powder*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**: p. 619-628.
66. Wang Yu-cheng, F.Z.-y., Wang Wei-ming, Zhu Han-xiong, *Temperature Field Distribution in Spark Plasma Sintering of BN*. Journal of Wuhan University of Technology, 2002. **17**(2): p. 19-21.
67. M. Rosinski, E.F., A. Michalski, Z. Pakiela, K.J. Kurzydowski, *W/Cu composites produced by pulse plasma sintering technique (PPS)*. Fusion Engineering and Design, 2007. **82**: p. 2621-2626.
68. C.A. Leon, G.R.-O., E.A. Aguilar-Reyes, *Cold compaction of metal–ceramic powders in the preparation of copper base hybrid materials*. Materials Science and Engineering A, 2009. **526**: p. 106-112.
69. Callister, W.D., ed. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 2001, John Wiley. p. 524.
70. Y.S. Na, J.H.L., *Interpretation of viscous deformation of bulk metallic glasses based on the Nabarro-Herring creep model*. Journal of Materials Processing Technology 2007. **187-188** p. 786-790.
71. K. Kawabata, E.S., K. Kuribayashi, *High temperature deformation with diffusional and plastic accommodation in Ti/TiB whisker-reinforce in-situ composites*. Acta Materialia 2003. **51** p. 1909-1922.
72. Awad I. Ahamed, S.E.S., S. A. El-Hakam, *Structural and surface aspects of thermally treated copper aluminium mixed hydroxides*. CAN. J. CHEM, 1990. **69**: p. 1511-1515.
73. Trumble, K.P., *Prediction of a Critical Temperature for Aluminate Formation in Alumina/Copper-Oxygen Eutectic Bonding*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**(10): p. 2919–20.
74. L. Shepeleva, B.M., W.D. Kaplan, M. Bamberger, M.H. McCay, T.D. McCay, M. Sharp, *Laser induced Cu/alumina bonding: Microstructure and bond mechanism*. Surface and Coatings Technology 2000 **125** p. 40-44.
75. Kevin A. Moores, Y.K.J., *High Performance Packaging Materials and Architectures for Improved Thermal Management of Power Electronics*. Future Circuits International, 2001(7): p. 45-49.
76. Zweben, C., *Advances in Composite Materials for Thermal Management in Electronic Packaging*. JOM, 1998: p. 47-51.

77. Lord., R., *On the arranged of obstacles in rectangular order upon the properties of a medium*. Phil. Mug., 1892 **34**: p. 481-507.
78. Maxwell, J.C., ed. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. 3rd ed. Vol. 1. 1904, Oxford University Press.
79. M. Chédru, J.L.C., J. Vicens, *Thermal properties and Young's modulus of Al-AlN composites*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**: p. 893-895.
80. Shou-Yi Chang, S.-J.L., and Merton C. Flemings, *Thermal Expansion Behavior of Silver Matrix Composites*. Metallurgical and materials Transactions A, 2000. **31A**: p. 291-298.
81. R. Arpón, J.M.M., R.A. Saravanan, C. García-Cordovilla, E. Louis, J. Narciso, *Thermal expansion behaviour of aluminium/SiC composites with bimodal particle distributions*. Acta Materialia, 2003. **51**: p. 3145–3156.
82. Turner, P.S., *Thermal expansion stresses in reinforced plastics* J. Res. Natl. Bur. Stand, 1946. **37**: p. 239.
83. Kerner, E.H., Proc. Phys. Soc., 1956 , **B69**: p. 808.
84. R.A. Schapery, J. Comp. Mater. , 1969. **2** p. 311.
85. S. Elomari, M.D.S., A. Sundarrajan, H. Richards, *Thermal expansion behavior of particulate metal-matrix composites*. Composites Science and Technology, 1998. **58**: p. 369-376.
86. A. L. Geiger, D.P.H.H.a.P.W., *Electrical and thermal conductivity of discontinuously reinforced aluminum composites at sub-ambient temperatures*. Acta Materialia, 1997. **45(9)**: p. 3911-3914.
87. L. Weber, C.F., A. Mortensen, *On the influence of the shape of randomly oriented, nonconducting inclusions in a conducting matrix on the effective electrical conductivity*. Acta Materialia 2003. **51**: p. 495–505.
88. L. Weber, J.D., A. Mortensen, *On the electrical conductivity of metal matrix composites containing high volume fractions of non-conducting inclusions*. Acta Materialia 2003. **51**: p. 3199–3211.
89. Shou-Yi Chang, C.-F.C., Su-Jien Lin, Theo Z. Kattamis, *Electrical resistivity of metal matrix composites*. Acta Materialia, 2003. **51**: p. 6191–6302.
90. Clyne, T.W., ed. *Thermal and electrical conduction in MMCs*. 2001, University of Cambridge: Cambridge, UK. p. 1-22.
91. Jing Li, Y.-s.Y., Rui-xia Shi, Lai-peng Ma, Jian Li, *Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-TiC-4vol.%Co composites prepared from cobalt coated powders*. Surface & Coatings Technology, 2006. **200**: p. 3705-3712.
92. Y.L. Shen, N.C., *On the correlation between hardness and tensile strength in particle reinforced metal matrix composites*. Materials Science and Engineering A, 2001. **297**: p. 44-47.

93. Kwang-Min Lee, D.-K.O., Woong-Sub Choi, T. Weissgraber, B. Kieback, *Thermomechanical properties of AlN-Cu composite materials prepared by solid state processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **434-435**: p. 375-377.
94. Kaori Sakuma, A.O., Hiroshi Kawamoto, *Effects of Cation Impurities on Thermal Conductivity of Yttria-Doped Aluminum Nitride*. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1998. **6**(5): p. 315-321.
95. Lynne M. Svedberg, K.C.A., Michael J. Cima, *Corrosion of Aluminum Nitride (AlN) in Aqueous Cleaning Solutions*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **83**(1): p. 41-46.
96. Gerlich, D., Dole S.L., Slack G.A., J. Phys. Chem. Solids 47, 1986. **5**: p. 437-441.
97. D. Wittig, C.G.A., T. Graule, J. Kuebler, *Mechanical properties of three-dimensional interconnected alumina/steel metal matrix composites*. J Mater Sci, 2009. **44**: p. 572–579.
98. K. K. Chawla, M.M., *Initial Dislocation Distributions in Tungsten Fibre-Copper Composites*. Journal of Materials Science 1972. **7**: p. 34-39.
99. Hashin, Z., J. Appl. Mech., 1962. **29**: p. 143-53.