



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLAS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN  
EN METALURGIA Y MATERIALES**

---

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN  
CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**SÍNTESIS, ESTABILIDAD TÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN  
TERMOFÍSICA DE COMPÓSITOS BASE COBRE CON RELLENO DE  
NITRURO DE ALUMINIO**

**Tesis para optar al grado de:  
Doctora en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales**

**M.C. DEISY RAMÍREZ VINASCO**

**Asesor de tesis:  
DR. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO**

**Morelia, Michoacán, México; Marzo, 2020**

# DEDICATORIA

Con todo mi amor, cariño y respeto dedico el presente trabajo a:

A mi amado esposo Antonio de Jesús Barrera Villatoro quien ha sido mi compañero incondicional. Gracias por brindarme tus consejos en todo momento, por motivarme a ser una mejor persona cada día y por ser el cómplice de mis sueños.

A mis padres Gustavo de Jesús Ramírez López e Inés Vinasco Chiquito, quienes me han apoyado incondicionalmente en todo momento, gracias por todo su amor y las enseñanzas que me han permitido crecer personal y profesionalmente.

A mis hermanos Diego y Gustavo Adolfo y mi pequeña sobina María Celeste.

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente al Dr. Carlos Alberto León Patiño por toda la orientación y apoyo que hicieron posible el desarrollo de este proyecto. Gracias por su confianza, paciencia y por todas las enseñanzas compartidas a lo largo de estos años.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido durante la realización de este proyecto de investigación, mediante la beca de manutención otorgada y por la financiación del proyecto 0222255.

A la Universidad Tecnológica de Nagaoka por permitirme realizar una estancia de investigación bajo el asesoramiento Dr. Makoto Nanko. A quien agradezco sus atenciones y aporte científico a la investigación desarrollada. También agradezco a todos los miembros de su laboratorio por las enseñanzas y los buenos momentos compartidos.

A los miembros del comité tutorial Dra. Ena Athenea Aguilar, Dr. Matín Pech, Dr. Juan Serrato, Dr. Guillermo Carreón y Dr. Egberto Bedolla por brindarnos su colaboración y apoyo para la culminación de este proyecto. Al igual que toda la comunidad del IIMM en especial al Dr. Víctor Hugo López y a la Sra. Victoria Luke por su valioso apoyo.

Al Consejo de Investigación Científica (CIC, Universidad Michoacana, México) y a los proyectos PFCE- y PRODEP.

A mis compañeros del laboratorio de materiales compuestos por su apoyo y amistad.

A mi querida familia por el apoyo incondicional para la culminación de este proyecto. Al igual que a mi querida amiga Susana Osorio.

A quienes directa o indirectamente contribuyeron al desarrollo de este trabajo de investigación les doy las gracias.

# ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
ÍNDICE GENERAL.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO 1.....	3
INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Objetivos.....	5
1.1.1 Objetivo General.....	5
1.1.2 Objetivos particulares.....	5
1.2 Justificación.....	6
1.3 Hipótesis.....	6
Capítulo 2.....	7
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Materiales compósitos de matriz metálica.....	7
2.2 Principales CMM utilizados en control térmico y empaquetamiento electrónico.....	9
2.3 Compósitos de matriz metálica base cobre.....	12
2.4 Compósitos con refuerzo de AlN.....	15
2.5 Síntesis de compósitos Cu/AlN.....	16
2.6 Tecnología de polvos.....	19
2.6.1 Depositación autocatalítica.....	20

2.6.2	Deposición autocatalítica de cobre .....	22
2.6.3	Efecto del pH y temperatura sobre la deposición de cobre .....	23
2.6.4	Partículas recubiertas en la preparación de materiales compósitos .....	26
2.6.5	Hidrólisis del nitruro de aluminio.....	29
2.7	Sinterización por pulsos de corriente eléctrica .....	35
2.7.1	Mecanismo de sinterización de metales y cerámicos .....	36
2.7.2	Parámetros que afectan la consolidación de una masa de polvos.....	38
2.7.3	Densificación de compósitos metal-cerámico .....	41
Capítulo 3	.....	47
DESARROLLO EXPERIMENTAL	.....	47
3.1	Materiales .....	48
3.2	Síntesis de partículas compósito AlN-Cu.....	48
3.2.1	Evaluación de la hidrólisis del AlN.....	48
3.2.2	Pasivación de partículas de AlN.....	48
3.2.3	Metalización con Cu de partículas de AlN.....	49
3.3	Síntesis de compósitos Cu/AlN .....	51
3.3.1	Preparación de mezclas .....	51
3.3.2	Conducta a la compresibilidad de mezclas.....	51
3.3.3	Consolidación en caliente de compósitos Cu/AlN .....	51
3.4	Caracterización microestructural de polvos precursores y compósitos.....	53
3.4.1	Difracción de rayos X.....	53
3.4.2	Microscopía electrónica de barrido .....	54
3.4.3	Distribución y tamaño de partícula.....	54
3.4.4	Área superficial.....	54
3.4.5	Espectroscopía infrarroja por transformada rápida de Fourier .....	54

3.4.6 Densidad .....	55
3.4.7 Dureza.....	56
3.5 Caracterización térmica de compósitos Cu/AlN .....	56
3.5.1 Conductividad térmica.....	56
3.5.2 Coeficiente de expansión térmica.....	57
3.6 Conductividad eléctrica .....	58
3.7 Estabilidad térmica y dimensional de los compósitos Cu/AlN .....	58
Capítulo 4 .....	60
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	60
4.1 Obtención de polvos compósito AlN-Cu mediante recubrimiento autocatalítico.....	60
4.1.1 Evaluación de la reacción de hidrólisis de partículas de AlN en la solución electrolítica de cobre.....	60
4.1.2 Pasivación de partículas de AlN y su impacto en la reacción de hidrólisis.....	66
4.1.3 Depositación autocatalítica de cobre en partículas pasivadas .....	77
4.2 Caracterización de polvos precursores, mezclado y compresibilidad de mezclas .....	86
4.2.1 Caracterización micro estructural de polvos precursores .....	86
4.2.2 Preparación y caracterización de mezclas .....	90
4.2.3 Compresibilidad de mezclas Cu-AlN .....	99
4.3 Densificación sin presión externa: estudios de dilatometría .....	102
4.4 Sinterización de compósitos Cu/AlN por pulsos de corriente eléctrica (PECS).....	104
4.4.1 Evolución de la temperatura de la muestra en el arreglo PECS .....	105
4.4.2 Conducta a la sinterización PECS de compósitos Cu/AlN.....	108
4.5 Caracterización física y microestructural de los compósitos Cu/AlN.....	116
4.5.1 Microestructura característica por microscopia y difracción de rayos-X.....	116
4.5.2 Densidad y dureza de compósitos Cu/AlN.....	123

4.6 Caracterización termofísica de compósitos Cu/AlN .....	127
4.6.1 Conductividad térmica.....	128
4.6.2 Coeficiente de expansión térmica.....	134
4.7 Conductividad eléctrica .....	140
4.8 Estabilidad térmica dimensional de los compósitos Cu/AlN .....	141
4.9 Estudio de oxidación a elevada temperatura de los compósitos Cu/AlN.....	146
Capítulo 5 .....	155
CONCLUSIONES.....	155
RECOMENDACIONES .....	158
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	159
APÉNDICE .....	177

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Principales CMM comerciales [13].	8
Tabla 2.2 Flujo de calor en diferentes materiales de empaquetamiento bajo mismas condiciones de operación. (Rango de temperatura: 25-400°C ) [14].	10
Tabla 2.3 Propiedades de compósitos de matriz metálica para materiales de empaquetamiento electrónico [3].	12
Tabla 2.4 Propiedades fundamentales del Cu [16].	13
Tabla 2.5 Densidad, dureza Brinell, resistencia a la tracción y conductividad eléctrica de la matriz y materiales compuestos [28].	14
Tabla 2.6 Propiedades fundamentales del nitruro de aluminio [32].	15
Tabla 2.7 Compilado de compósitos de matriz de cobre con nitruro de aluminio reportados en estudios previos.	17
Tabla 2.8 Principales componentes de un proceso de metalización [55].	22
Tabla 3.1 Composición del baño electrolítico de cobre para un litro de solución.	50
Tabla 4.1 Contenido de cobre en los polvos de AlN hidrolizados por inmersión en la solución electrolítica a diferentes tiempos	62
Tabla 4.2 Características de polvos de AlN en condición de recibido y pasivado.	77
Tabla 4.3 Características de los polvos compósitos AlN-Cu sintetizados después de tres metalizaciones y tratamiento térmico.	85
Tabla 4.4 Valores de área superficial específica y densidad aparente para los polvos precursores	90
Tabla 4.5 Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de mezclas Cu-AlN obtenidas a diferentes contenidos cerámicos.	94
Tabla 4.6 Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de mezclas Cu-(AlN-Cu) obtenidas a diferentes contenidos cerámicos.	96
Tabla 4.7 Valores de densidad aparente para las mezclas Cu-AlN en función del refuerzo y contenidos cerámicos.	99
Tabla 4.8 Valores de densidad para compósitos Cu/AlN en función del contenido cerámico y el tipo de refuerzo.	124

Tabla 4.9 Valores de constantes elásticas y CET para Cu y AlN.....	139
Tabla 4.10 Comparación de la energía de activación para cobre y AlN bajo diferentes regímenes de oxidación.....	148

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Relación entre la conductividad térmica y CET para distintos materiales usados como disipadores de calor [17].....	11
Figura 2.2 Conductividad térmica y densidad relativa de compósitos Cu/AlN preparados por la técnica de prensados en caliente [48]. .....	19
Figura 2.3 Principio de depositación autocatalítica para la oxidación del agente reductor y la formación del recubrimiento por la reducción del ion metálico [56]. .....	21
Figura 2.4 Tasa de depositación de cobre en función del pH [57]. .....	24
Figura 2.5 Efecto de la temperatura en el proceso de depositación de cobre: (a) 30 °C; (b) 40 °C; (c) 50 °C; (d) 60 °C [58]. .....	25
Figura 2.6 Morfología superficial de polvos de W pretratados a condiciones de (a) 20 ml/L; (b) 40 ml/L; (c) 60 ml/L y (d) 80 ml/L ácido fluorhídrico (HF) [65]. .....	26
Figura 2.7 Micrografías de compósitos B <sub>4</sub> C/Cu sinterizados [66]. .....	27
Figura 2.8 Micrografía de Cu/60vol. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparado con (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recubierta con Cu [6]. .....	28
Figura 2.9 Efecto de partículas de SiC recubiertas con cobre en la conductividad térmica y CET de compósitos Cu/SiC [5]. .....	29
Figura 2.10 Micrografías de conversión que representan las tres etapas características de la hidrólisis de AlN. I-periodo de inducción, II-crecimiento de bohemita, III- crecimiento de bayerita [70]. .....	31
Figura 2.11 Esquema de reacción de 2% peso de AlN a 60 °C [71]. .....	32
Figura 2.12 Efecto del pH en la reacción de hidrólisis de polvos de AlN [72]. .....	33
Figura 2.13 Esquema de partículas de AlN (a) durante la hidrólisis y (b) después de la modificación superficial con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [79]. .....	34
Figura 2.14 Contenido de AlN en función del tiempo de hidrólisis para polvos oxidados a diferentes temperaturas [80]. .....	34
Figura 2.15 Esquema del montaje experimental de la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica. ....	36
Figura 2.16 Mecanismo de densificación de polvos de cobre durante la sinterización por PECS [85] .....	38

Figura 2.17 Superficie de fractura de muestras de cobre sinterizadas a diferentes temperaturas. (a) 440°C, (b) 550°C, (c) 660°C, (d) 770°C, (e) 880°C. (f) Densidad relativa de las muestras en función de la temperatura de sinterización [79].	39
Figura 2.18 Efecto del tamaño inicial de partícula y la tasa de calentamiento en la densidad relativa de Fe-40Ni [89].	40
Figura 2.19 Fractografía de las muestras 3-FeNi sinterizadas a (1) 50°/min, (2) 100°/min y (3) 150°/min [89].	41
Figura 2.20 Ilustración esquemática del proceso de SPS en un sistema metal-cerámico[95].	43
Figura 2.21 Tasa de desplazamiento en función del tiempo de sinterización de compósitos de aluminio reforzados con 5, 10 y 15 %peso de TaC [96].	44
Figura 2.22 Microestructura de compósitos Cu/diamante sinterizados a temperaturas de: (a) 700 °C; (b) 750 °C; (c) 850 °C; (d) 950 °C [100].	46
Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental.	47
Figura 3.2 (a) Fotografía del montaje experimental del dado de grafito al interior de la cámara de vacío previo a la sinterización. (b) Fotografía de un compósito Cu/AlN obtenido por sinterización PECS.	52
Figura 3.3 Perfil de sinterización por PECS de los compósitos Cu/AlN.	53
Figura 3.4 (a) Método light Flash y (b) Curva característica del incremento de la temperatura de la muestra después de ser irradiada por un pulso de alta energía.	57
Figura 3.5 Sistema de medición de caída potencial de cuatro puntos.	58
Figura 3.6 Régimen de temperatura utilizado para evaluar la estabilidad térmica de los compósitos Cu/AlN.	59
Figura 4.1 Cambio del pH de la solución electrolítica al metalizar partículas de AlN a 70 °C.	61
Figura 4.2 Patrones DRX de polvos de AlN inmersos a diferentes tiempos en la solución electrolítica a 70°C. (a) Formación de fases. (b) Detalle de la región de transformación de bayerita a gibbsita. Tarjetas JCPDS número 01-076-0565, 00-020-001, 00-012-0460 y 04-00-004-0836 para AlN, $\beta$ -Al(OH) <sub>3</sub> , $\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub> y Cu, respectivamente.	63
Figura 4.3 Perfil FT-IR de polvos de AlN inmersos en la solución electrolítica a 70°C por diferentes tiempos. (a) Región 4000-400 cm <sup>-1</sup> . (b) Detalles de las bandas de transmitancia en la región 3800-3000 cm <sup>-1</sup> .	64

Figura 4.4 Morfología de las muestras hidrolizadas en función del tiempo de exposición. (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h. Fase bayerita (B), fase gibbsita (G), fase cobre (Cu).....	65
Figura 4.5 Curva de oxidación de polvos de AlN bajo atmósfera de oxígeno hasta un tiempo de 2 horas a 1050°C. ....	67
Figura 4.6 Patrones de difracción de polvos de AlN en función del tiempo de oxidación (0, 0.25, 1 y 2 horas). Tarjetas JCPDS número 01-076-0565 y 04-004-2852 para AlN y $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , respectivamente. ....	68
Figura 4.7 Morfología de polvos de AlN en función del tiempo de oxidación (a) 0 h, (b) 0.25 h, (c) 1 h y (d) 2 h. Evidencia de porosidad y microfracturas en polvos oxidados durante (e) 0.25 h y (f) 1h. ....	69
Figura 4.8 Patrón de difracción de polvos de AlN oxidados a 0.25 h y 1 h después del baño electrolítico de cobre. ....	70
Figura 4.9 Morfología de polvos de AlN oxidados a (a) 0.25 h y (b) 1 h después de la metalización por la técnica de depositación autocatalítica de cobre. Fase bayerita (B), fase de cobre (Cu). ....	71
Figura 4.10 Efecto de la oxidación en atmósfera de aire en el comportamiento de polvos de AlN a 1000°C y tiempo de 1 hora. (a) Análisis termogravimétrico. (b) Fases detectadas por difracción de rayos X. ....	73
Figura 4.11 Morfología de la superficie de una partícula de AlN oxidada bajo atmósfera de aire a 1000 °C. ....	74
Figura 4.12 (a) Patrón de difracción de rayos X de polvos de AlN oxidados en aire a diferentes temperaturas. (b) Patrón de difracción de rayos X de polvos de AlN oxidados en aire después de ser expuestos a hidrólisis en agua a 70 °C. ....	76
Figura 4.13 Patrón de difracción de polvos compósitos AlN-Cu en función de las etapas de metalización. a) AlN y b) AlN pasivado después de la primera etapa de metalización. ....	78
Figura 4.14 Patrón de difracción de rayos X de polvos compósito AlN-Cu preparados desde 1, 2 y 3 etapas de metalización. ....	79
Figura 4.15 (a) Recubrimiento de cobre sobre la superficie de AlN; (b) morfología del recubrimiento de cobre. ....	80
Figura 4.16 Evolución de la eliminación de bayerita a través de curvas TG-DSC de polvos compósitos AlN-Cu preparados después de la tercera metalización. ....	81

Figura 4.17 Patrones de difracción de rayos X de polvos compósitos AlN-Cu después de tres metalizaciones, antes y después del tratamiento bajo atmósfera de H <sub>2</sub> .....	82
Figura 4.18 Imágenes de electrones retrodispersados de polvos compósitos AlN-Cu. (a) Polvos Al-Cu con tres etapas de metalización. La fase brillante y nodular corresponde al cobre depositado. (b) Polvos AlN-Cu después del tratamiento a 400 °C en atmósfera de H <sub>2</sub> . ....	82
Figura 4.19 Espectro de infrarrojo de (a) polvos compósitos AlN-Cu y (b) polvos compósitos AlN-Cu después de tratamiento térmico en H <sub>2</sub> .....	84
Figura 4.20 Micrografías de composición de polvos compuestos AlN-Cu tratados térmicamente después de metalizar (a) uno, (b) dos y (c) tres etapas consecutivas. La fase brillante corresponde al cobre depositado. ....	86
Figura 4.21 (a) Distribución de frecuencia de tamaño de partículas y (b) histograma de tamaño acumulativo para polvos precursores Cu, AlN y AlN-Cu.....	87
Figura 4.22 Morfología de los polvos precursores. (a) Cobre; (b) Nitruro de aluminio; y (c) Nitruro de aluminio metalizado con cobre. ....	88
Figura 4.23 Patrón de difracción de rayos x de polvos precursores de: (a) cobre, (b) nitruro de aluminio y (c) nitruro de aluminio metalizado. ....	89
Figura 4.24 Patrones de difracción de rayos X de mezclas Cu-AlN reforzadas con (a) polvos de AlN y (b) polvos compósitos AlN-Cu en función del contenido cerámico. ....	91
Figura 4.25 Imágenes MEB de las mezclas metal-cerámico preparadas por molienda convencional en función del refuerzo AlN (lado izquierdo) y AlN metalizado (lado derecho) y el contenido cerámico 10% vol. (a y b), 20 % vol. (c y d) y 30% vol. (e y f).....	93
Figura 4.26 (a) Histograma de tamaño acumulativo y (b) distribución de frecuencia de tamaño de partícula para las mezclas Cu-AlN. ....	95
Figura 4.27 (a) Distribución de frecuencia y (b) distribución acumulativa de tamaño de partícula para la matriz reforzada con AlN-Cu en función del contenido cerámico. ....	97
Figura 4.28 Valor de área superficial específica de mezclas Cu-AlN.....	98
Figura 4.29 Curvas de presión vs. densificación de las mezclas de cobre reforzadas con (a) AlN y (b) AlN-Cu en función de la adición de partículas cerámicas. ....	100
Figura 4.30 Porosidad residual de los compactos en verde Cu/AlN a la máxima presión de compactación aplicada. Las líneas que conectan los puntos son para apoyo visual. ....	101

Figura 4.31 Distribución de partículas cerámicas en la superficie de los compactos en verde de Cu-AlN: (a) y (b) 10 % vol. AlN y (c) y (d) 10 % vol. AlN-Cu. ....	102
Figura 4.32 Cambio longitudinal en función de la temperatura para compactos en verde con 10% vol. AlN en función del refuerzo.....	103
Figura 4.33 Curva de dilatación para 10% vol. AlN-Cu a temperaturas de 700 y 900°C y tiempos de permanencia de 2 horas.....	104
Figura 4.34 Evolución de la temperatura medida en el dado de grafito y la superficie de la muestra en función del refuerzo; AlN y AlN-Cu (a) 10 % vol. y (b) 30 % vol. ....	107
Figura 4.35 Esquema representativo de la distribución del pulso DC durante la sinterización por PECS en función del refuerzo cerámico (a) AlN y (b) AlN-Cu.....	108
Figura 4.36 Desplazamiento y tasa de desplazamiento en función del tiempo durante el ciclo de sinterización por PECS para la matriz de cobre reforzada con contenidos de 10, 20 y 30 % vol. cerámico, (a) AlN y (b) AlN-Cu.....	111
Figura 4.37 Tasa de desplazamiento en función de la temperatura para compósitos Cu/AlN preparados con 30%.vol. ....	112
Figura 4.38 Superficie de fractura de compósitos Cu/AlN con contenido de 30 vol.% AlN sinterizados a (a y b) 300°C, (c y d) 600°C y (e y f) 850°C. Lado izquierdo, AlN (a,c,e); lado derecho, refuerzo recubierto con cobre, AlN-Cu (b,d,f). ....	115
Figura 4.39 Microestructura de compósitos Cu/AlN. Lado izquierdo AlN y lado derecho AlN-Cu. (a) y (b) 10% vol, (c) y (d) 20% vol y (e) y (f) 30% vol.....	117
Figura 4.40 Imágenes de alta magnificación de compósitos Cu/AlN con 10%.vol de (a) AlN y (b) AlN-Cu sinterizado a 850°C y 50 MPa. ....	118
Figura 4.41 Imagen MEB de la microestructura del compuesto Cu/AlN preparado con (a) 30 AlN y (b) 30 AlN-Cu, y mapeo químico elemental. ....	120
Figura 4.42 Mapeo elemental de Cu, Al, N y O en compósitos Cu/AlN preparados con 30 AlN-Cu. ....	121
Figura 4.43 Difractogramas de rayos X de compósitos Cu/AlN en función del contenido cerámico preparado con a) AlN y b) AlN-Cu.....	122
Figura 4.44 Densidad relativa de compósitos Cu/AlN preparados con AlN y AlN-Cu en función del contenido cerámico.....	124

Figura 4.45 Valores de microdureza Vickers de los compósitos Cu/AlN en función del refuerzo y contenido cerámico.....	126
Figura 4.46 Huellas de indentación en compósitos Cu/AlN preparados con 30 % vol. en función del refuerzo a) AlN y b) AlN-Cu.....	126
Figura 4.47 Distribución de microdureza en diferentes zonas de los compósitos Cu/AlN preparados con 30 % vol. ....	127
Figura 4.48 Difusividad térmica para compósitos Cu/AlN en función de la temperatura y el contenido del refuerzo. a) AlN y b) AlN-Cu. ....	129
Figura 4.49 Calor específico para compósitos Cu/AlN en función de la temperatura y el contenido del refuerzo. a) AlN y b) AlN-Cu. ....	130
Figura 4.50 Conductividad térmica para los compósitos Cu/AlN en función de la temperatura y el contenido del refuerzo. a) AlN y b) AlN-Cu. ....	131
Figura 4.51 Comparación entre los valores de conductividad térmica a temperatura ambiente de los compósitos Cu/AlN con los modelos teóricos. ....	133
Figura 4.52 Cambio dimensional en función de la temperatura para compósitos Cu/AlN preparados con a) AlN y b) AlN-Cu.....	135
Figura 4.53 Coeficiente de expansión térmica de los compósitos Cu/AlN fabricados con AlN y AlN-Cu, además del de componentes en forma monolítica cobre y nitruro de aluminio. ....	136
Figura 4.54 Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura a) compósitos preparados con AlN y b) compósitos preparados con AlN-Cu. ....	138
Figura 4.55 Comparación entre el valor de CET medido experimentalmente y teórico de compósitos Cu/AlN en función del contenido cerámico. ....	140
Figura 4.56 Conductividad eléctrica de los compósitos Cu/AlN a temperatura ambiente.....	141
Figura 4.57 Curvas de respuesta a la tensión térmica del compuesto Cu/10AlN-Cu en el rango 30 a 600°C, después de tres ciclos de calentamiento-enfriamiento.....	143
Figura 4.58 (a) y (b) estrés plástico residual $\epsilon_p$ , (c) y (d) diferencial de deformación máximo $\Delta\epsilon$ en función de ciclos térmicos continuos. Lado izquierdo compósitos reforzados con AlN, lado derecho compósitos reforzados con AlN-Cu.....	145
Figura 4.59 Ganancia en peso de la oxidación del compuesto Cu/30AlN en función del tiempo y temperatura. ....	147
Figura 4.60 Gráfico de Arrhenius de la constante parabólica a temperaturas de 400-600°C.	148

Figura 4.61 Imágenes de la sección transversal del compuesto Cu/30AlN oxidado a diferentes tiempos y temperaturas. ....	150
Figura 4.62 Mapeo de elementos del óxido formado en el compuesto Cu/30AlN a un tiempo de 24 horas y temperaturas de 400, 500 y 600°C.....	152
Figura 4.63 Patrón de difracción de rayos X del compuesto Cu/30AlN después de 24 horas de oxidación a diferentes temperaturas. Tarjetas JCPDS número 00-004-0836, 00-002-1067 y 00-002-1040 para Cu, Cu <sub>2</sub> O y CuO, respectivamente. ....	154

# RESUMEN

Se investigó un procedimiento alternativo en la preparación de compósitos base cobre por depositación autocatalítica y tecnología de polvos, con interés en mejorar las propiedades térmicas de los materiales. Los compósitos Cu/AlN fueron preparados a partir de mezclas metal-cerámico con polvos de cobre y el relleno cerámico, empleando dos diferentes fuentes del relleno. En un caso, se empleó como relleno partículas de AlN puro. En un segundo intento se implementó una ruta de pasivación superficial por oxidación térmica sólido-gas de las partículas de AlN y recubrimiento autocatalítico, obteniendo partículas compósito núcleo-coraza AlN-Cu con  $\approx 13$  %vol. de cobre. La película de pasivación  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se implementó para evitar degradación por hidrólisis de las partículas de AlN en el baño autocatalítico alcalino. En ambas series de compósitos, se adicionó 10, 20 y 30 %vol. de fase cerámica. Las mezclas preparadas se consolidaron en caliente por la técnica de sinterización de pulsos eléctricos PECS. Se optimizó el ciclo de sinterización a  $850^\circ\text{C}$ , 50 MPa y tiempo de permanencia de 5 minutos, encontrando un efecto positivo al lograr compósitos Cu/AlN con densificación mayor a 97%. La caracterización microestructural mostró partículas de AlN homogéneamente distribuidas en la matriz metálica, además que se redujeron los contactos verdaderos entre partículas duras por el recubrimiento de cobre aplicado, lo que mejoró la conectividad de la fase matriz y la adhesión metal-cerámico. La caracterización termofísica de los compósitos Cu/AlN reveló que la conductividad térmica de los compósitos es alta y disminuye con el contenido cerámico. Los compósitos preparados con partículas metalizadas presentaron mayor conductividad térmica que los compósitos con AlN puro, puesto que el recubrimiento proveyó una interfaz más limpia y menor resistencia térmica entre el relleno y la matriz. Los valores de conductividad térmica son suficientes para cumplir la demanda en aplicaciones de control térmico. Ensayos de dilatometría indicaron la disminución del coeficiente de expansión térmico lineal con el contenido cerámico a  $14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para 30 %vol. AlN, además que se redujo el estrés plástico residual en los compósitos a menos de 0.03%, medido en un ciclo de tres etapas de calentamiento-enfriamiento.

Palabras claves: Compósitos de matriz metálica, Cu, AlN, tecnología de polvos, recubrimiento de cobre, propiedades termofísicas.

# ABSTRACT

An alternative procedure was investigated in the preparation of copper-based composites by autocatalytic deposition and powder technology, with interest in improving the thermal properties of the materials. The Cu/AlN composites were prepared from metal-ceramic mixtures with copper powders and the ceramic filling, using two different sources of the filling. In one case, pure AlN particles were used as filler. In a second attempt, a surface passivation route by solid-gas thermal oxidation of the AlN particles and autocatalytic coating was implemented, obtaining AlN-Cu core-shell composite particles with  $\approx 13\%$  vol. copper. The  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation film was implemented to prevent degradation by hydrolysis of the AlN particles in the alkaline autocatalytic bath. In both series of composites, 10, 20 and 30 %vol. of ceramic phase were added. The prepared mixtures were hot consolidated by the PECS technique (Pulsed Electric Current Sintering). The sintering cycle was optimized at 850°C, 50 MPa and 5 minute dwelling time, finding a positive effect by achieving Cu/AlN composites with densification greater than 97%. The microstructural characterization showed AlN particles homogeneously distributed in the metal matrix, in addition to decreasing the number of true contacts between hard particles by the applied copper coating, which improved the connectivity of the matrix phase and the metal-ceramic adhesion. The thermophysical characterization of the Cu/AlN composites revealed that the thermal conductivity of the composites is high and decreases with the ceramic content. Composites prepared with metallized particles exhibited greater thermal conductivity than composites with pure AlN, since the coating provided a cleaner interface and lower thermal resistance between the filler and the matrix. The thermal conductivity values are sufficient to meet the demand in thermal control applications. Dilatometry tests indicated the decrease in the coefficient of linear thermal expansion with the ceramic content to  $14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  for 30 %vol. In addition, residual plastic stress in the composites was reduced to less than 0.03%, measured through a three-stage heating-cooling cycle.

Keywords: Metal matrix composites, Cu, AlN, powder technology, copper coating, thermophysical properties.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compósitos de matriz metálica (CMM) tiene su origen en la necesidad de nuevos materiales que presenten una combinación de características y propiedades no ofrecidas en forma individual por los metales, cerámicos y aleaciones convencionales. Su desarrollo se extiende a aplicaciones estructurales y funcionales.

Los materiales CMM pueden diseñarse para el control de propiedades como conductividad eléctrica y térmica, resistencia química a ambientes agresivos y resistencia mecánica a la fatiga y a la fractura, ofreciendo mayor resistencia y rigidez que el elemento de la matriz, resistencia al desgaste mejorada y moderado coeficiente de expansión térmica [1,2]. Las propiedades físicas y mecánicas se ajustan en un rango muy amplio al seleccionar adecuadamente el sistema metal-cerámico, la fracción volumétrica y morfología del refuerzo (fibras o partículas) y la técnica de procesamiento. Usualmente, la matriz se basa en metales y aleaciones de aluminio, magnesio, cobre, titanio, níquel, entre otros [3], mientras que los principales materiales de refuerzo son nitruros ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ) y carburos ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ).

El grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH ha realizado investigación en la síntesis de materiales compósitos de matriz metálica para aplicaciones funcionales y estructurales del tipo  $\text{Cu-Al/SiC}$ ,  $\text{Cu/TiC}$ ,  $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/TiB}_2$ ,  $\text{Cu-Ag/AlN}$ ,  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni/TiC}$ , entre otros. En la presente investigación se estudia la síntesis y propiedades termofísicas de compósitos  $\text{Cu/AlN}$  para aplicaciones de disipación térmica, lo cual condujo primero a estimar sus propiedades a través de modelos propuestos en la literatura para matrices metálicas con adiciones de partículas, y establecer entonces la relación volumen metal-cerámico motivo de estudio. De manera particular, el valor de conductividad térmica estimado para fracciones de 10% a 30% volumen de  $\text{AlN}$  fue de 360-300  $\text{W/mK}$ , valor que cumple con las necesidades de materiales empleados en dispositivos de empaquetamiento electrónico.

Una de las dificultades encontradas en la preparación de materiales compósitos por tecnología de polvos es lograr la distribución homogénea de las partículas cerámicas en la matriz metálica y evitar los contactos entre partículas duras, lo que es esencial para alcanzar propiedades isotrópicas del compósito y mejorar su conducta térmica [4]. Una posible solución es usar partículas cerámicas metalizadas, que además contribuyen a un alto grado de densificación de los materiales [5–7]. Entre las técnicas de metalizado se encuentra la depositación autocatalítica de metal, con la que es posible controlar con eficacia la cantidad de recubrimiento aplicado en los polvos compósitos [8,9]. No obstante, el contacto del cerámico AlN en un baño electrolítico provoca su degradación por hidrólisis, por lo que fue necesario estudiar el comportamiento de hidrólisis de las partículas de AlN, al implementar una etapa de acondicionamiento de pasivación superficial por oxidación térmica que permitiera su metalización con cobre en un baño electrolítico alcalino. La consolidación del material es otra etapa importante en la síntesis de los materiales compósitos. La técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (*pulsed electrical current sintering*, PECS) constituye una técnica de rápida densificación de metales, cerámicos y compósitos, al permitir altas tasas de calentamiento, lo que se traduce en materiales densos de microestructura mejorada que se obtienen a temperatura y tiempo de procesamiento menores que los requeridos por técnicas convencionales de sinterización [10,11].

El propósito del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar termofísicamente materiales compósitos Cu/AlN a partir de dos series de mezclas por una ruta de tecnología de polvos. La primera serie consistió en mezclas convencionales de Cu y AlN. La segunda empleó polvos compósitos AlN-Cu preparados por depositación autocatalítica. Se investigó el uso del recubrimiento de cobre en la capacidad de eliminar los contactos verdaderos entre partículas cerámicas en los consolidados y su efecto en el grado de densificación y características microestructurales al aplicar una técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica, y su relación con las propiedades termofísicas de los compósitos Cu/AlN. En la sección de revisión de la literatura y estado del arte del Capítulo 2, se presentan conceptos claves para el desarrollo del trabajo, como son las aplicaciones de compósitos de matriz metálica, fundamentos de la depositación autocatalítica con cobre y aspectos relevantes de la sinterización por pulsos de corriente eléctrica. El Capítulo 3 detalla la metodología empleada en la preparación y la caracterización de los compósitos Cu/AlN.

Finalmente, el Capítulo 4 de resultados y discusión presenta el estudio de hidrólisis y pasivación por oxidación térmica de las partículas de AlN y su función en la obtención de los polvos compósitos precursores AlN-Cu por depositación electrolítica de cobre, el comportamiento de densificación de las mezclas y su relación con la microestructura de los compósitos obtenidos, así como la caracterización termofísica de los materiales con potencial aplicación en disipación térmica.

## **1.1 Objetivos**

### ***1.1.1 Objetivo General***

Estudiar las propiedades termofísicas y su relación con la microestructura de compósitos Cu/AlN con bajo contenido cerámico preparados por tecnología de polvos, examinando el desempeño de materiales obtenidos a partir de mezclas convencionales metal-cerámico con el de materiales preparados con mezclas de partículas cerámicas recubiertas con cobre mediante depositación autocatalítica.

### ***1.1.2 Objetivos particulares***

- Obtener partículas compósito AlN-Cu por depositación autocatalítica de cobre.
- Evaluar el comportamiento de la reacción de hidrólisis al metalizar las partículas de AlN en la solución alcalina del baño electrolítico de cobre.
- Estudiar el impacto de la modificación de las partículas de AlN por tratamientos térmicos de oxidación en atmósferas de oxígeno y aire extra seco, en la capacidad de reducir la tasa de hidrólisis del AlN en el medio alcalino.
- Estudiar el efecto del recubrimiento sobre los polvos precursores de nitruro de aluminio en el comportamiento de compresibilidad a través de estudios de compactación en frío.
- Fabricar compósitos en el sistema Cu/AlN mediante mezclas convencionales de Cu y AlN y mezclas de Cu y AlN-Cu.
- Determinar el efecto de los precursores metalizados sobre el mecanismo de densificación de los compósitos consolidados por la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS).
- Efectuar la caracterización microestructural, termofísica y mecánica de los compósitos Cu/AlN y determinar su viabilidad de uso en aplicaciones de control térmico.
- Evaluar la estabilidad térmica de los compósitos mediante ensayos de dilatación bajo ciclos de calentamiento-enfriamiento continuos.

## **1.2 Justificación**

Una demanda de nuevos componentes electrónicos con un bajo consumo de energía, alto rendimiento y miniaturización, requiere de materiales altamente capaces de extraer el calor generado en el sistema. Los materiales compósitos de matriz metálica son utilizados como disipadores de calor en componentes electrónicos al ofrecer propiedades funcionales como alta conductividad térmica, coeficiente de expansión térmico ajustable, además de soportar ciclos térmicos durante su funcionamiento. El sistema compósito Cu/AlN puede prepararse en un rango amplio de composiciones para aplicaciones de disipación térmica. No obstante que la síntesis de compósitos por técnicas de infiltración líquida permite obtener compósitos isotrópicos con fases aleatoriamente distribuidas, el ángulo de contacto entre el Cu líquido y el cerámico AlN es elevado con un rango de  $139^\circ$  a  $160^\circ$ , condiciones de mojabilidad que dificultan la infiltración de Cu en AlN. Una alternativa viable es el proceso de síntesis por tecnología de polvos, combinado la aplicación de un recubrimiento del metal matriz en la superficie de las partículas cerámicas mediante depositación autocatalítica, con la consolidación en caliente de los polvos compósitos. El recubrimiento en las partículas mejora la distribución de fases y evita la formación de barreras térmicas en la interfaz metal-cerámico en beneficio de las propiedades termofísicas y mecánicas del compósito Cu/AlN.

## **1.3 Hipótesis**

La depositación autocatalítica de cobre en partículas de nitruro de aluminio permitirá la formación de polvos compósitos AlN-Cu del tipo coraza-núcleo, donde el recubrimiento metálico evitará el contacto íntimo entre partículas duras y mejorará la dispersión de fases respecto a mezclas convencionales, lo que permitirá disminuir las barreras térmicas y, por tanto, incrementar la conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN. La baja densidad y estabilidad térmica de la fase cerámica conferirá menor densidad y expansión térmica a los compósitos resultantes, en beneficio de las características termofísicas para aplicaciones en disipación térmica.

# REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiales compósitos de matriz metálica

Un material compósito se define como la combinación de dos o más materiales distintos a nivel macroscópico, cada uno de los cuales conserva sus propiedades distintivas, para crear un material único con propiedades que no pueden lograrse con cualquiera de los materiales convencionales.

Los materiales compósitos consisten en una fase continua llamada matriz y otra dispersa denominada relleno. En función de las características del relleno los compósitos se clasifican como: reforzados con fibras cortas (*whiskers*, del idioma inglés), reforzados con fibras largas y reforzados con partículas. También se clasifican en función de la naturaleza de la matriz que se utilice: cerámica, polimérica y metálica [12]. Los materiales compósitos de matriz metálica son aquellos que combinan una fase metálica que embebe a otro constituyente que actúa como relleno, comúnmente un cerámico.

Importantes aplicaciones de compósitos de matriz metálica (CMM) en transporte terrestre, control térmico e industria aeroespacial, han sido posibles por las propiedades funcionales que incluyen alta eficiencia estructural, excelente resistencia al desgaste e interesantes características térmicas y eléctricas. Las principales ventajas de los CMM frente a otro tipo de compósitos son las siguientes:

- Alta resistencia y rigidez
- Mejores propiedades transversales
- Alta conductividad térmica y eléctrica

Los CMM son reforzados indistintamente con materiales cerámicos en forma de partículas, fibras o alambres. La Tabla 2.1 muestra los sistemas de compósitos de matriz metálica más importantes de uso comercial [13].

**Tabla 2.1** Principales CMM comerciales [13].

<b>Matriz</b>	<b>Refuerzo</b>	<b>Aplicaciones</b>
Aluminio	Partículas de SiC y B <sub>4</sub> C	Disco de frenos, pistones, componentes de automóviles
	Monofilamentos de C, B, SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Palos de golf, bicicletas
	Fibras discontinuas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Componentes de maquinaria
	Fibras cortas de SiC	
Magnesio	Partículas de SiC, B <sub>4</sub> C	
	Monofilamentos de C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Palos de golf, bicicletas
	Fibras cortas de SiC	
Titanio	Partículas de TiC	Protectores térmicos
		Componentes de alta temperatura, componentes resistentes a la corrosión, material de piel para naves espaciales
	Monofilamentos de SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> metalizado	
Cobre	Partículas de SiC, B <sub>4</sub> C, TiC	Disipadores de calor y empaquetamiento electrónico
	Monofilamentos de C, SiC	
	Alambres de Nb <sub>3</sub> Ti, Nb <sub>3</sub> Sn	Superconductores
Superalaciones	Alambres de Tungsteno	Ingeniería de turbinas de aviones que operan a temperatura de 900°C

Debido a las propiedades mecánicas que pueden ser conferidas a los materiales compósitos de matriz metálica, estos tienen un particular enfoque en aplicaciones estructurales, especialmente en la industria automotriz y aeroespacial. Sin embargo, los materiales compósitos son también de interés para aplicaciones funcionales cuando son diseñados con

óptimas propiedades termofísicas, además de mostrar baja densidad y resistencia a la fatiga, lo que los hace candidatos para ser usados como materiales de empaquetamiento electrónico y disipadores térmicos. Actualmente, compósitos de Cu-Mo, Cu-W y Al-SiC son empleados en la fabricación de dichos componentes por su elevada conductividad térmica (CT) y su bajo coeficiente de expansión térmica (CET) [14].

En general, las aplicaciones funcionales de los CMM se fundamentan en tres propiedades:

- Bajo a moderado coeficiente de expansión térmico
- Conductividad térmica elevada
- Conductividad eléctrica elevada

## **2.2 Principales CMM utilizados en control térmico y empaquetamiento electrónico**

Los materiales de empaquetamiento electrónico cumplen la función de transmitir señales de circuito integrado a circuito integrado; proporcionan potencia a los circuitos integrados; generan interconexiones para formar un nivel jerárquico; y protegen tanto mecánicamente como ambientalmente a los mismos [15,16]. Por otro lado, la creciente demanda de miniaturización de los circuitos exige requisitos de disipación térmica mayores. Por tal motivo es necesario proveer materiales con alta conductividad térmica (CT) para que sea posible la disipación de toda la energía gastada. Los materiales listados en la Tabla 2.2 indican el efecto de la conductividad térmica en la disipación térmica asumiendo que el calor es principalmente disipado a través de conducción a un disipador de calor y sin tener en cuenta las contribuciones de la convección y la radiación [14]. En general se aprecia que los materiales con alta CT son óptimos para ser usados en disipadores térmicos y en aplicaciones de empaquetamiento electrónico.

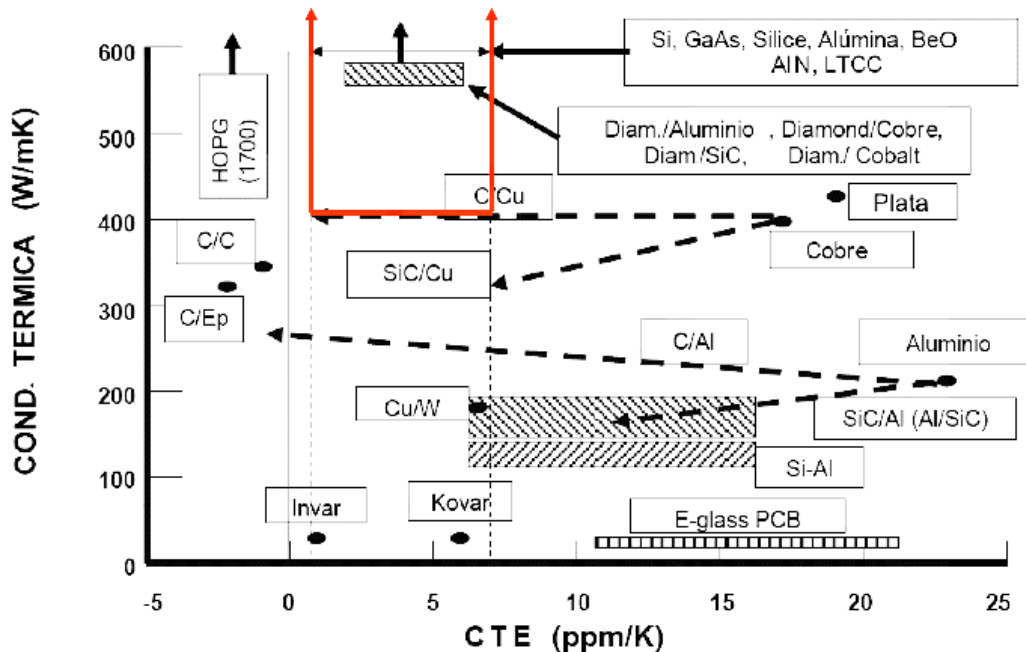
**Tabla 2.2** Flujo de calor en diferentes materiales de empaquetamiento bajo mismas condiciones de operación. (Rango de temperatura: 25-400°C ) [14].

<b>Material</b>	<b>CET (ppm/K)</b>	<b>CT (W/mK)</b>	<b>Flujo de calor relativo</b>
Kovar®	5.3	17	0.196
Invar®	5.5	15	0.094
Alúmina	7.1	20	0.125
Silvar-K®	7.0	110	0.688
Silvar	6.5	153	0.956
Al/SiC	8.5	160	1.000
Cu/SiC	8.3	180	1.125
AlN	4.3	180	1.125
Cu/W	8.0	200	1.250
Cu/Mo	7.2	150	0.938
BeO	7.1	285	1.781
Cu	17.8	400	2.500
Cu/diamante	8.2	600	3.750
Al/diamante	8.0	500	3.125
Cu/cBN	7.8	600	3.750
Diamante	3.5	1200	7.500

\*CET: coeficiente de expansión térmica

El control térmico es un aspecto importante en el diseño de equipos electrónicos pues el desempeño es afectado significativamente por la temperatura. Para que un material compuesto tenga aplicaciones en el área de control térmico debe tener alta conductividad térmica, cercana o superior a la del cobre, y se recomienda valores de  $2-8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  de coeficiente de expansión térmico (CET) para que coincida con los valores de sustratos semiconductores y cerámicos, evitando la acumulación de tensión residual en el área de contacto. La Figura 2.1 muestra la relación que existe entre la conductividad térmica y CET en algunos de los materiales utilizados como disipadores de calor. Entre los materiales más

destacados se encuentran el cobre y aluminio, con valores de conductividad térmica de 400 W/mK y 235 W/mK, respectivamente. Sin embargo, estos materiales cuentan con un valor de expansión térmica elevada [16]. En la Figura 2.1 se puede apreciar que los materiales compósitos presentan propiedades térmicas intermedias.



**Figura 2.1** Relación entre la conductividad térmica y CET para distintos materiales usados como disipadores de calor [17].

En el estudio de materiales compósitos no es simple la sincronización efectiva de todas las propiedades necesarias para control térmico. De la Tabla 2.3 se observa que a pesar de que los compósitos base Cu presentan bajos coeficientes de expansión térmica, tienen densidades muy altas. Uno de los primeros materiales compósitos de alto uso en disipación térmica combinaba metales de bajo coeficiente de expansión térmica (W, Mo) con metales de alta conductividad como el cobre. Así se obtiene un material compósito metal-metal, Cu/Mo o Cu/W, cuya principal característica es la reducción significativa en valores de CET ( $5.6$  y  $7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente). Sin embargo, esta combinación sacrifica la conductividad térmica de la matriz de cobre, obteniendo valores que oscilan entre los 200 y 14.5 W/mK, respectivamente. Los compósitos Al/SiC tienen baja densidad y bajo coeficiente de expansión térmica ( $6-8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), pero presentan menor conductividad que los compósitos

base Cu. Sin embargo, estas características han sido aprovechadas en ciertas aplicaciones. Los materiales compósitos Al/SiC se han utilizado en combinación con sustratos de Berilia como bases de placas para transistores IGBT gracias a la alta capacidad de disipar calor. Como resultado, se reducen las tensiones térmicas en la unión de soldadura sustrato-placa [18]. Compósitos de Cu/SiC han sido usados como disipadores térmicos; estos compósitos exhiben una conductividad térmica intermedia de 180-250 W/mK, coeficiente de expansión térmica de  $7-9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , moderada densidad 5-5.2 g/cm<sup>3</sup> y temperaturas de fusión de 1085°C. Propiedades como alta conductividad térmica, baja densidad y bajo coeficiente de expansión térmica, se han reportado en compósitos que utilizan diamante como refuerzo y Cu, Co, Ag, Mg y Si como matriz [19]. Los compósitos Cu/Invar son considerados como una nueva clase de materiales de empaquetamiento electrónico debido a que combinan la alta conductividad térmica del Cu con el bajo CET ( $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y alta resistencia de la aleación Invar (Fe-36Ni) [20].

**Tabla 2.3** Propiedades de compósitos de matriz metálica para materiales de empaquetamiento electrónico [3].

Propiedad	15%Cu/	10%Cu/	15%Cu/	30%Al/	45%Al/
	85%W	90%W	85%Mo	70%SiC	55%SiC
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	16.2	16.9	9.6	3.01	2.95
CET ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	7.1	5.6	7.2	6.7	8.5
CT (W/mK)	200	130	14.5	170	160
CE (%IACS)	42	27	23	-	-
Modulo Young (GPa)	274	306	285	220	195

### 2.3 Compósitos de matriz metálica base cobre

El cobre y sus aleaciones pertenecen al grupo de metales más comerciales y tiene importantes aplicaciones tecnológicas. Su utilidad se debe a sus propiedades físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas, térmicas y su abundancia en la naturaleza. Algunas de las propiedades del cobre se listan en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4** Propiedades fundamentales del Cu [16].

<b>Propiedad</b>	
Densidad	8.96 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	1083°C
Módulo elástico	110 GPa
Dureza	65 HV
Conductividad térmica	400 W/m K
Coefficiente de expansión térmica	17x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Conductividad eléctrica	58x10 <sup>6</sup> S/m

A pesar de tener menor conductividad eléctrica en relación con la plata y el oro, el cobre es el más utilizado debido a su bajo costo. La conductividad térmica del cobre (400 W/m K) es requerida en aplicaciones de control térmico en dispositivos electrónicos. Sin embargo, el valor de CET (17x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) puede resultar en la generación de esfuerzos residuales y dilatación térmica cuando los componentes de cobre son sometidos a cambios de temperatura. Una forma de solucionar este problema es introducir una fase de relleno de bajo coeficiente de expansión térmico. Algunos rellenos cerámicos que pueden contribuir al cobre por su bajo valor de CET (4-8x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) son SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN y TiC, sin embargo, presentan baja conductividad térmica (menor a 250 W/m K). Así, la incorporación de cerámicos en cobre representa disminuir el CET y mejorar en propiedades mecánicas, pero causa una disminución en la conductividad térmica. Esto puede observarse, por ejemplo, en el compuesto Cu/SiC preparado por Schubert y col. [21,22] quienes reportan la combinación de un CET de 11x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> con una conductividad térmica de 300 W/mK. Cabe señalar que el anterior resultado fue posible recubriendo las partículas de SiC con Mo para evitar que el silicio forme solución sólida con el cobre.

El cobre también ha sido rellenado con TiC. Este refuerzo confiere mejores propiedades mecánicas y resistencia al desgaste [23]. S. Buytoz y col. [24] muestran que la dureza de los compósitos Cu/TiC incrementa con la adición de TiC. De esta forma, la matriz de cobre sinterizada por prensado en caliente presenta una dureza de 47 HV0.1 mientras que los compósitos reforzados con TiC tienen dureza en el rango de 58.6 HV0.1 a 87.8 HV0.1.

Refuerzos de óxidos cerámicos, como la alúmina, ofrecen mejores propiedades mecánicas a la matriz de cobre. Shehata y col. [25] muestran que el incremento de alúmina hasta 12.5% en una matriz de cobre permite una mejora de dureza de 47.9% y un incremento en la resistencia a la compresión de 67%. Los mismos autores reportan las propiedades termofísicas del compuesto Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2.5, 7.5 y 12.5 % peso [26], encontrando que el CET de la matriz disminuye con el contenido cerámico por el buen enlace entre el cobre y el refuerzo. La conductividad térmica de los compósitos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperatura ambiente fue de 78.1 a 384 W/m K, disminuyendo con el incremento en peso de alúmina. Han y col. [27] encontraron que el relleno con 0.82% de TiO<sub>2</sub> mejora la resistencia mecánica de una matriz de cobre en un 60%, además que presentan excelente conductividad eléctrica (97% *International Annealed Copper Standard* (IACS)).

Manvandra y col. [28] prepararon dos series de compósitos híbridos de matriz de cobre reforzados con TiC, WC, Cr y Gr por el método de colada con agitación. Reportan que la adición de 1.5 %peso WC y 1.5 %peso TiC pueden mejorar la dureza, la resistencia a la tracción y la baja resistencia mecánica de la matriz de cobre, como se muestra en la Tabla 2.5. La conductividad eléctrica de los compósitos es menor respecto de la matriz de cobre, pero con la adición de 5 %peso de grafito, la conductividad eléctrica del compuesto aumenta.

**Tabla 2.5** Densidad, dureza Brinell, resistencia a la tracción y conductividad eléctrica de la matriz y materiales compuestos [28].

<b>Tipo de material</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Dureza (BHN)</b>	<b>Resistencia a la tracción (MPa)</b>	<b>Conductividad eléctrica (% IACS)</b>
<b>Cu</b>	8.51	85	225	73
<b>Cu/1.5TiC-1.5WC-2Cr</b>	8.83	152	365	35
<b>Cu/1.5TiC-1.5WC-2Cr-5Gr</b>	8.50	127	290	49

Compósitos Cu/diamante con contenido de 50 y 80 % peso de diamante presentan valores de conductividad térmica de 225-850 W/mK y bajo CET ( $7.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [19]. Sin embargo, el costo de producción es alto debido a al costo del diamante. Adicionalmente, la unión de fases cobre diamante no es buena por lo que se requiere el uso de aleaciones de cobre con alto

costo como Cu-Cr y Cu-B. Los nanotubos de carbono también ofrecen alta conductividad térmica (3000 W/mK) y CET de aproximadamente cero, pero la dispersión uniforme de los nanotubos de carbono en la matriz de cobre es una tarea difícil [29,30].

Diferentes metales y aleaciones han sido usadas como refuerzo en matriz de cobre. Shan y col. [31] reportan que la adición de 50 %peso de  $\text{LaFe}_{10.5}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$  reduce el CET del cobre a un valor de  $-4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , pero la conductividad térmica disminuye a un valor de 29.63 W/mK. Zhang y col. [20] prepararon compósitos 40Cu-60Ag/Invar, encontrando que la densidad y CET son casi idénticos al de los compósitos 40Cu/60Invar. Los compósitos Cu-Ag/Invar presentan mayor resistencia a la tracción, modulo elástico y conductividad térmica comparado con los compósitos Cu/Invar.

## 2.4 Compósitos con refuerzo de AlN

El nitruro de aluminio (AlN) es un cerámico atractivo por su bajo coeficiente de expansión térmico ( $4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), baja densidad ( $3.26 \text{ g/cm}^3$ ) y presentar una de las conductividades térmicas más elevadas entre toda la gama de materiales cerámicos posibles (110-260 W/mK). Las propiedades del AlN se resumen en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6** Propiedades fundamentales del nitruro de aluminio [32].

<b>Propiedad</b>	
Densidad	$3.26 \text{ g/cm}^3$
Punto de fusión	2232 °C
Módulo elástico	300 GPa
Dureza	560 HV
Conductividad térmica	110-260 W/m K
Coeficiente de expansión térmica	$4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Resistividad eléctrica	$>10^{12} \text{ } \Omega\text{m}$

Debido a la amplia combinación de propiedades, el AlN es deseado para aplicaciones a alta temperatura, en dispositivos semiconductores, en empaquetamiento electrónico y como material de refuerzo [33,34]. El AlN se ha utilizado para mejorar las propiedades térmicas en materiales compuestos. Xu y col.[35] reportan el uso de AlN para mejorar las propiedades

térmicas de materiales compósitos de matriz polimérica donde lograron mejoras de 97% en la conductividad térmica. En el caso de compósitos cerámicos, Feng y col. [36] prepararon compósitos cerámicos SiC-AlN a temperatura de 2080°C por tecnología de polvos. La conductividad térmica, difusividad y CET resultó en valores altos a elevada temperatura, permitiendo ser candidato para el uso en aplicaciones de energía solar. En otro trabajo, Kim y col. [37] lograron controlar la interdifusión entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y AlN obteniendo como resultado compósitos de 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5AlN con conductividad térmica de 69 W/mK y resistividad eléctrica de 0.9x10<sup>14</sup> Ω·cm. Zhang y col. [38] prepararon materiales compósitos de hojuelas de grafito reforzados con 20 %peso de AlN, obteniendo materiales con resistencia a la flexión mayor a 80 MPa, conductividad térmica de 442 W/m K en el plano x-y, y un valor de CET de 7.3x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.

Sankaranarayanan y col. [39] introdujeron nanopartículas de AlN en una matriz de Mg a través de metalurgia de polvos. Mostraron que la adición de las nanopartículas de AlN reduce el coeficiente de expansión térmico cuando se compara con Mg monolítico. En el caso de compósitos de matriz de aluminio, los compósitos Al/AlN son considerados atractivos para satisfacer la demanda en materiales de empaquetamiento electrónico y disipación térmica [40–42]. Wang y col. [43] reportan que los compósitos Al/AlN presentan mejores propiedades mecánicas y bajo CET comparado con la matriz de Al. Dun y col. [44] muestran que materiales compósitos Al/AlN sinterizados a 1550°C muestran máxima densidad y conductividad térmica de 99% y 97.5 W/mK, respectivamente.

## **2.5 Síntesis de compósitos Cu/AlN**

Puesto que el presente trabajo está enfocado en la preparación y caracterización termofísica de materiales compósitos Cu/AlN con posible aplicación en control térmico, se desarrolla este apartado con el estado del arte de compósitos base Cu y AlN. La Tabla 2.7 presenta una compilación de compósitos de matriz de cobre con nitruro de aluminio reportados en la literatura.

**Tabla 2.7** Compilado de compósitos de matriz de cobre con nitruro de aluminio reportados en estudios previos.

Refuerzo (%)	Ruta de procesamiento	Densidad relativa	Coefficiente de expansión térmica	Conductividad térmica	Ref.
	Infiltración	90 %	-	100 W/m K	[45]
10-40 % vol.	Prensado en caliente	98.6-96.9%	13-10x10 <sup>6</sup> /K	304.4-164.4 W/m K	[46]
30-60 % vol.	Spark plasma	96.6-88.3%	13.1-8.9x10 <sup>6</sup> /°K	180-71 W/m K	[47]
0-50 % vol.	Prensado en caliente	98.4-96.7%	18-12.6x10 <sup>6</sup> /K	400-160 W/m K	[48]
1 % peso	Prensado en caliente	97.8 %	-	220 W/m K	[49]

Hsu y col.[45] prepararon compósitos Cu/AlN mediante una técnica de infiltración. Debido a que la mojabilidad del cobre en AlN es baja, la infiltración fue asistida con CaSO<sub>4</sub>. Sin embargo, la presencia de componentes de Cu-S y Cu-O formados durante la infiltración, resultó perjudicial para la conductividad térmica. Un valor de 100 W/m K fue alcanzado para el compósito Cu/AlN procesado a 1400°C, con densidad alrededor de 90%.

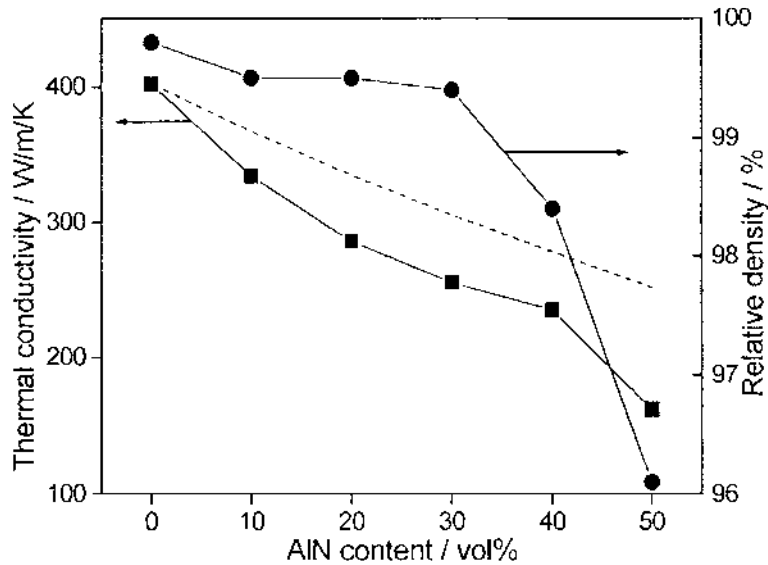
Chmielewski y Weglewski [46] reportan un incremento en la porosidad con el aumento del contenido cerámico en fracciones de volumen de 0.1-0.4 para compósitos Cu/AlN fabricados por tecnología de polvos y prensado en caliente a 600° C. El incremento en porosidad fue la principal razón por la cual la conductividad térmica de compósitos Cu/AlN disminuyó de 304.45 W/mK para 90Cu-10AlN, a 164.40 W/mK para 60Cu-40AlN. Los poros presentes entre los contactos de partículas cerámicas aumentaron con el contenido cerámico y estos constituyen barreras térmicas para la transferencia de calor. Adicionalmente, la adición de la fase cerámica causó la disminución del CET de los compósitos Cu/AlN cuando se compara con el cobre puro. Este efecto positivo es más visible cuando el contenido de AlN fue incrementado.

Similarmente, León y col. [47] reportan que por el incremento del contenido de AlN de 30 a 60 %vol., el CET de compósitos Cu/AlN cambia de 13.1 a 8.9x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>. El cambio representa una reducción en la expansión de 23 a 47 % comparado con el metal de cobre.

Contrario al comportamiento de CET, la conductividad térmica y eléctrica de los compósitos fue afectada por la porosidad, particularmente el compósito Cu/AlN con 60 %vol. Estos compósitos fueron preparados por la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica a temperatura de 900°C y presión de 100 MPa.

Man y col. [50] prepararon nanocompósitos Cu/AlN a través de tecnología de polvos y realizaron caracterización mecánica. La dureza Brinell de los compósitos incrementó después de ser sinterizados a 900°C, demostrando que la adición de nanopartículas de AlN fortalece la matriz. La resistencia a la flexión mostró cambios significativos. Cuando la cantidad de AlN incrementa, el valor de deflexión gradualmente decrece y posibilita el incremento de una fractura frágil.

Tian y col. [48] fabricaron compósitos de Cu/AlN con contenido en volumen de AlN de 10-50% usando prensado en caliente con una presión de 40 MPa y temperatura de 1050°C en atmósfera de N<sub>2</sub>. La conductividad térmica de los compósitos decrece con el incremento del contenido de AlN. El compósito con 40 %vol. de AlN alcanzó una conductividad de 235 W/mK. Con un contenido de 50 %vol. AlN, la conductividad térmica decrece rápidamente como se muestra en la Figura 2.2. Este comportamiento es asociado con la densidad relativa de los compósitos después de la sinterización en caliente, ya que la muestra con contenido de 40 %vol. está más densificada, mientras que el compósito con 50 %vol. AlN presenta una densidad de 96%. Esta porosidad remanente en la muestra afecta la conductividad térmica del compósito.



**Figura 2.2** Conductividad térmica y densidad relativa de compósitos Cu/AlN preparados por la técnica de prensados en caliente [48].

## 2.6 Tecnología de polvos

Muchos de los procesos de metalurgia de polvos son extensivos a materiales particulados no metálicos. En tal caso, es correcto hablar de procesos de tecnología de polvos. La tecnología de polvos permite procesar polvos metálicos, aleaciones de metales o mezclas metal-cerámico, con el fin obtener componentes útiles para la ingeniería. Esta ruta de procesamiento abarca las etapas de producción de polvos, mezclado, formado en verde y sinterizado. En el caso de materiales compósitos de matriz metálica, durante el mezclado se dispersan los polvos cerámicos en la matriz metálica en las fracciones deseadas. Posteriormente las mezclas son consolidadas en caliente para causar la unión de las partículas y mejorar la resistencia final de la pieza. La sinterización se realiza a una temperatura debajo del punto de fusión del metal, temperatura a la cual el refuerzo cerámico permanece inerte.

Algunas características de los procesos por tecnología de polvos son:

- Presenta un control dimensional muy exacto de las piezas fabricadas
- Implica un desperdicio mínimo de material; aproximadamente 97% de los polvos iniciales se convierten en producto

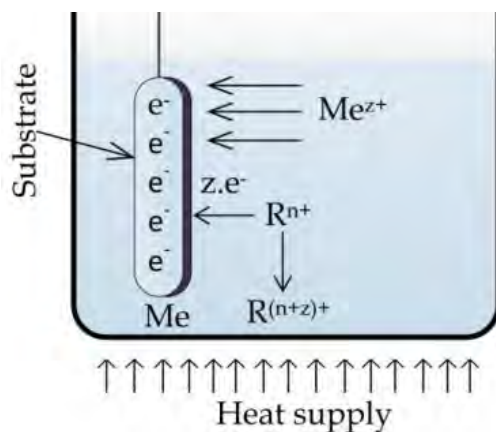
- Es posible formar materiales como los metales refractarios que son difíciles de conformar por otras técnicas
- Permite una producción económica de partes complejas
- Porosidad controlada
- Se obtienen propiedades únicas en microestructuras de metales porosos y materiales compósitos cerámicos y metálicos que no se pueden producir por otras técnicas

### ***2.6.1 Deposición autocatalítica***

En el caso de materiales compósitos por tecnología de polvos, la segregación de fases que induce el mezclado convencional se ve reducida con el uso de recubrimientos metálicos en la superficie cerámica. Tales recubrimientos, cumplen la función de mejorar la adherencia matriz-refuerzo y reducir los contactos verdaderos entre partículas cerámicas [6,51]. De igual manera, el recubrimiento metálico previene el crecimiento excesivo del grano durante el proceso de sinterización, dispersa la fase metálica uniformemente en las partículas cerámicas y mejora la resistencia a la fractura y la resistencia al desgaste [52,53].

Los recubrimientos pueden ser incorporados en partículas cerámicas usando técnicas de precipitación, molienda mecánica, deposición autocatalítica y reducción. Particularmente, la deposición autocatalítica ofrece diferentes ventajas respecto a otras técnicas de recubrimiento, tales como uniformidad de los depósitos, menor costo de procesamiento, espesor controlable y es independiente de las propiedades eléctricas del sustrato [7,54].

La deposición autocatalítica o *electroless plating* es un proceso que describe la depositación de un metal en ausencia de una fuente de corriente externa. El término autocatalítico fue adoptado debido a que una vez que ocurre la depositación en la superficie catalizada, los primeros depósitos metálicos actúan como catalizador para la siguiente capa de recubrimiento hasta cubrir la superficie [55]. El principio electroquímico de la depositación autocatalítica se muestra en la Figura 2.3. Los electrones requeridos por el proceso de reducción son provistos por agentes reductores (R), donde  $z$  electrones participan en la oxidación a  $R^{(n+z)}$ . Las ecuaciones generales de oxidación y reducción que ocurren simultáneamente en la superficie del sustrato son:



**Figura 2.3** Principio de depositación autocatalítica para la oxidación del agente reductor y la formación del recubrimiento por la reducción del ion metálico [56].

En consideración del proceso de depositación autocatalítica, se tienen que tomar en cuenta algunos hechos [57]:

- La reducción de iones metálicos puede tomar lugar en volumen o solo en la superficie catalítica activa.
- Cuando la depositación es llevada a cabo en la superficie del sólido, las superficies tienen que estar activadas para iniciar el proceso.
- La concentración, tanto del agente oxidante como la del agente reductor, tiene que elegirse apropiadamente para prevenir o evitar que se minimice la reducción dentro de la solución y, consecuentemente, la precipitación de los polvos metálicos.
- Todos los parámetros que tienen cierto grado de influencia en la reacción de óxido-reducción tienen que ser controlados para lograr el espesor y las propiedades deseadas del depósito.
- El crecimiento o incremento del espesor de la película está influenciado por la actividad catalítica de la superficie en la cual se deposita

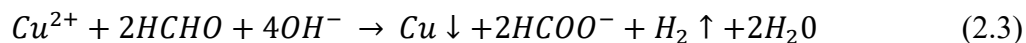
### 2.6.2 Depositación autocatalítica de cobre

La formulación de un baño de cobre autocatalítico debe contener los elementos listados en la Tabla 2.8. La fuente de cationes de cobre más utilizada es sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) mientras que el agente reductor más empleado es formaldehído ( $\text{HCHO}$ ). El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el tartrato mixto de potasio y sodio ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) son los químicos más empleados como agentes complejantes en un baño electrolítico de cobre preparado con formaldehído debido a su disponibilidad y bajo costo. En especial, el agente EDTA forma complejos con los iones cúpricos durante el depósito, haciendo el baño altamente estable, dando como resultado una tasa de depositación controlada [58]. La presencia de aditivos como 2,2-dipyridyl en la solución del baño, permite que el proceso de depositación sea más estable y mejora la microestructura de la capa de cobre depositada [59].

**Tabla 2.8** Principales componentes de un proceso de metalización [55].

Componente	Propósito
Sal metálica	Fuente del metal
Agente reductor	Reducción del ion metálico
Ajustador de pH	Ajustar pH
Agente complejante	Reducir la concentración de iones metálicos libres
Aditivos	Mejorar la estabilidad del baño o las propiedades de los depósitos

Los depósitos logrados por esta técnica consisten en cobre puro. La reacción de reducción de la sal de cobre en la metalización es la siguiente:

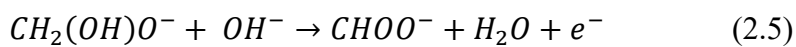
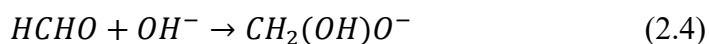


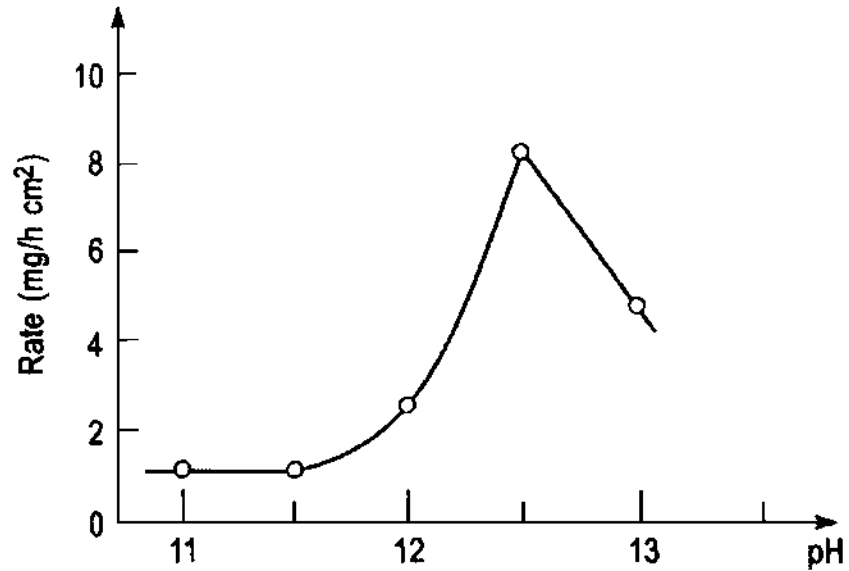
Esta reacción incluye la oxidación del formaldehído por los iones  $\text{OH}^-$ , y la reducción de los iones de cobre. La oxidación del formaldehído por  $\text{OH}^-$  es una reacción catalítica que ocurre en presencia de metales catalíticos como Au, Ag, Pd y Cu. Previo al proceso de metalización, la superficie a depositar debe ser activada por la implantación de núcleos de paladio (Pd) para iniciar la depositación de forma espontánea y homogénea. El proceso de  $\text{SnCl}_2$ - $\text{PdCl}_2$  es conocido como sensibilización-activación, es un método tradicional y típico para la

activación de la superficie del sustrato. Durante tal proceso, los núcleos de Pd, que son altamente efectivos para catalizar la deposición electrolítica, se generan mediante la reducción de  $\text{Pd}_2^+$  con  $\text{Sn}_2^+$  [60].

### ***2.6.3 Efecto del pH y temperatura sobre la deposición de cobre***

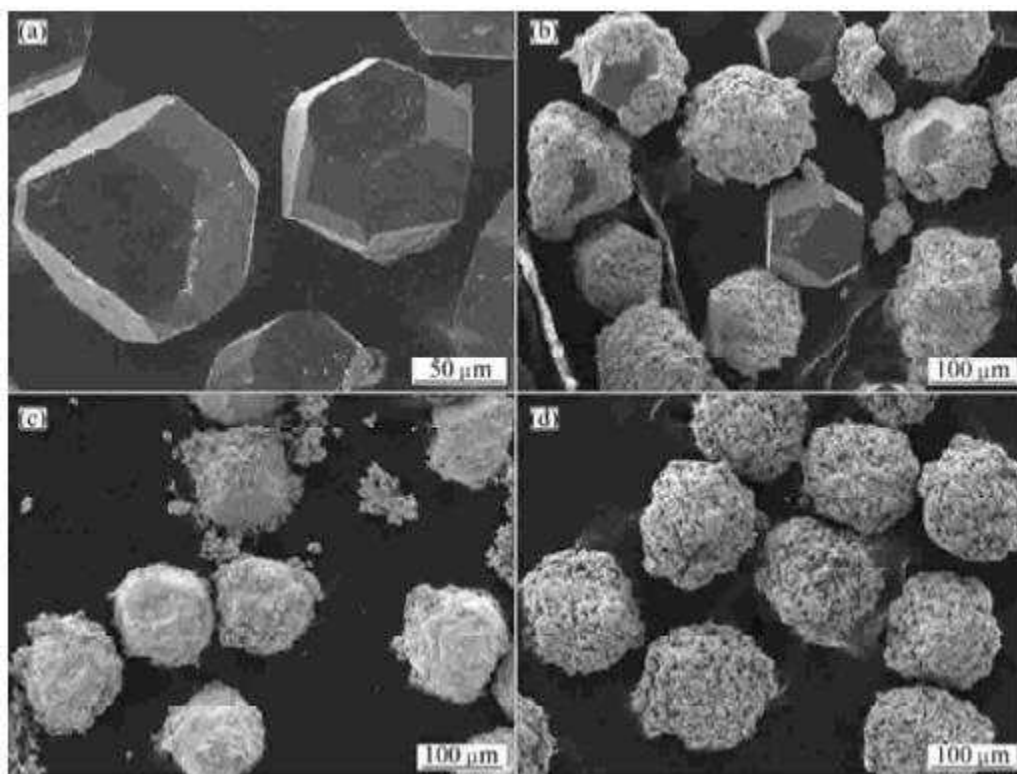
Uno de los parámetros que afectan significativamente la deposición de los recubrimientos de cobre es el pH de la solución. Durante la deposición son necesarios iones  $\text{OH}^-$ , como se puede deducir de la ecuación (2.3). La reducción del formaldehído incrementa por el incremento del pH. Deepa y col. [61] reportan que no se observa cobre depositado en la superficie de partículas de  $\text{B}_4\text{C}$  cuando emplean pH de 9 a 11. Niazi y col. [58] coinciden que la tasa inicial de deposición es baja para valores de  $\text{pH} < 12$ . Debido a que el producto de reacción consume iones  $\text{OH}^-$ , el valor del pH generalmente disminuye. Cuando el pH decrece a valores muy bajos, el HCHO puede perder la capacidad de reducir y la deposición de cobre puede terminar instantáneamente [62]. Paunovic [57] encontró que la tasa de depósito presenta un incremento a partir de  $\text{pH}=12$ , alcanza un valor máximo a  $\text{pH}=12.5$ , y luego disminuye (Figura 2.4). El principal efecto en la disminución de la tasa de deposición ha sido relacionado al gasto de iones  $\text{OH}^-$  por la hidrólisis del formaldehído a aniones de metilenglicol, seguido de su oxidación a iones formiato como se muestra en las Ec. (2.4) y (2.5) [63].





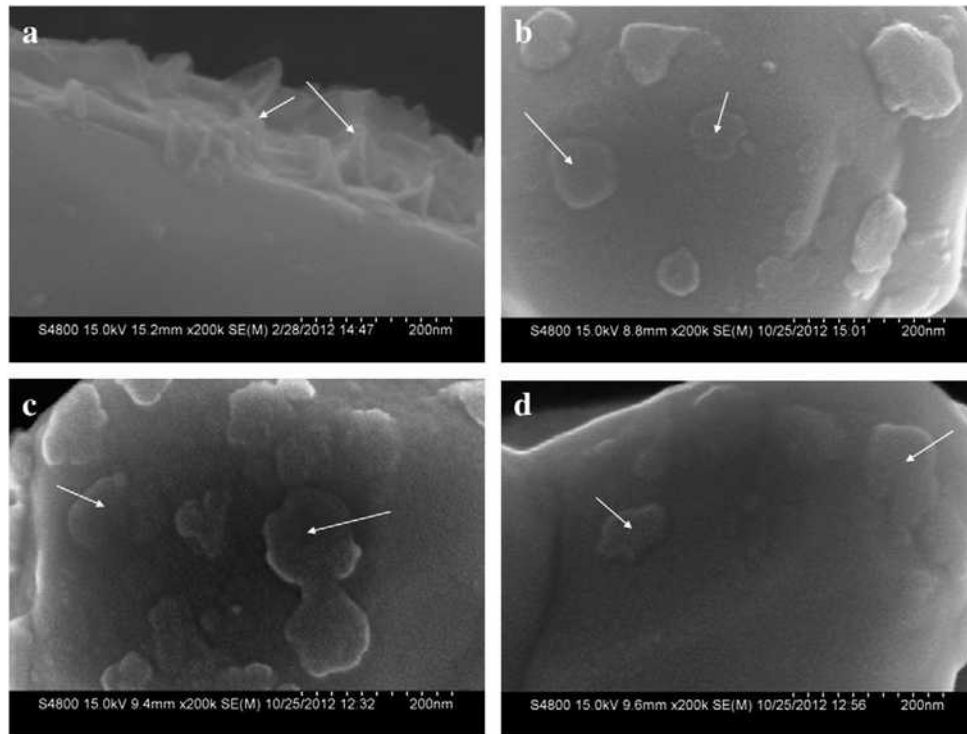
**Figura 2.4** Tasa de depositación de cobre en función del pH [57].

Debido a que el proceso de depositación autocatalítica de cobre es una reacción endotérmica que necesita absorber energía de los alrededores, la tasa del proceso incrementa con la temperatura. Así, temperaturas bajas no son suficientes para iniciar la depositación, pero temperaturas altas provocan la descomposición espontánea de la solución autocatalítica. Generalmente, la máxima tasa de depósito se encuentra entre 60-80°C [62]. Niazi y col. [58] estudiaron el efecto de la temperatura en la tasa de depósito de Cu en partículas de diamante. El efecto de la temperatura en el cobre depositado se muestra en la Figura 2.5. No se observó presencia del recubrimiento a 30°C. La depositación inicia a 40°C y fue acelerada con el incremento de la temperatura, obteniendo el mejor depósito a 60°C.



**Figura 2.5** Efecto de la temperatura en el proceso de depositación de cobre: (a) 30 °C; (b) 40 °C; (c) 50 °C; (d) 60 °C [58].

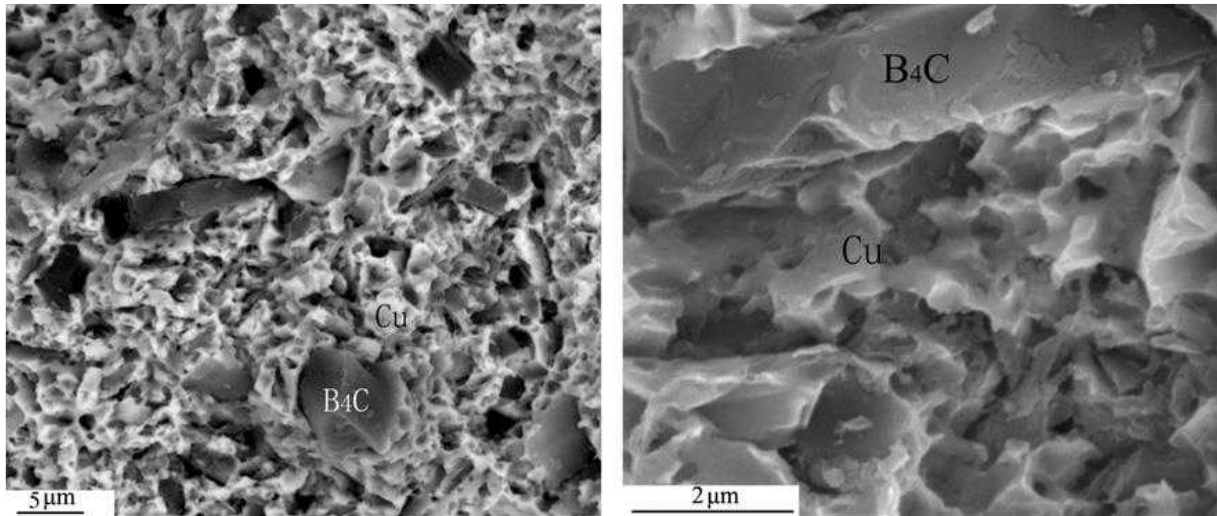
Beygi y col. [62] reportan recubrimientos electrolíticos de Cu homogéneos de 10 nm de espesor sobre partículas nanométricas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , optimizando el tipo de pretratamiento, la temperatura del baño electrolítico y el pH. Silvain y col. [64] demuestran que el pretratamiento con Sn y Pd son necesarios para promover la formación de numerosos sitios de nucleación para el recubrimiento de Cu. De igual manera, Huang y col. [65] muestran que un pretratamiento con ácido fluorhídrico en polvos de W antes del baño autocatalítico origina la formación de defectos (Figura 2.6), los cuales aumentan con el contenido de ácido fluorhídrico permitiendo recubrimientos exitosos de Cu en la superficie de W.



**Figura 2.6** Morfología superficial de polvos de W pretratados a condiciones de (a) 20 ml/L; (b) 40 ml/L; (c) 60 ml/L y (d) 80 ml/L ácido fluorhídrico (HF) [65].

#### ***2.6.4 Partículas recubiertas en la preparación de materiales compósitos***

El uso de partículas recubiertas permite una distribución más homogénea de las fases del compuesto y origina interfaces más limpias, lo que se traduce en la mejora de las propiedades mecánicas y físicas del compuesto. Bai y col. [66] evaluaron las propiedades termofísicas de compósitos de Cu reforzados con partículas de B<sub>4</sub>C (5 μm) fabricados por deposición autocatalítica y sinterizados por la técnica de spark plasma. La microestructura de los compósitos sinterizados (Figura 2.7) muestra que depósitos de cobre de alta calidad son obtenidos en la superficie de las partículas de B<sub>4</sub>C, con buen contacto interfacial entre el cobre y las partículas de B<sub>4</sub>C pretratadas. En cuanto a las propiedades termofísicas, el compuesto preparado con fracciones de volumen de B<sub>4</sub>C entre 40-70% presenta un coeficiente de expansión térmico relativamente bajo ( $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) en combinación con una conductividad térmica eficiente que puede eliminar el calor generado y mantener la alta confiabilidad en dispositivos.

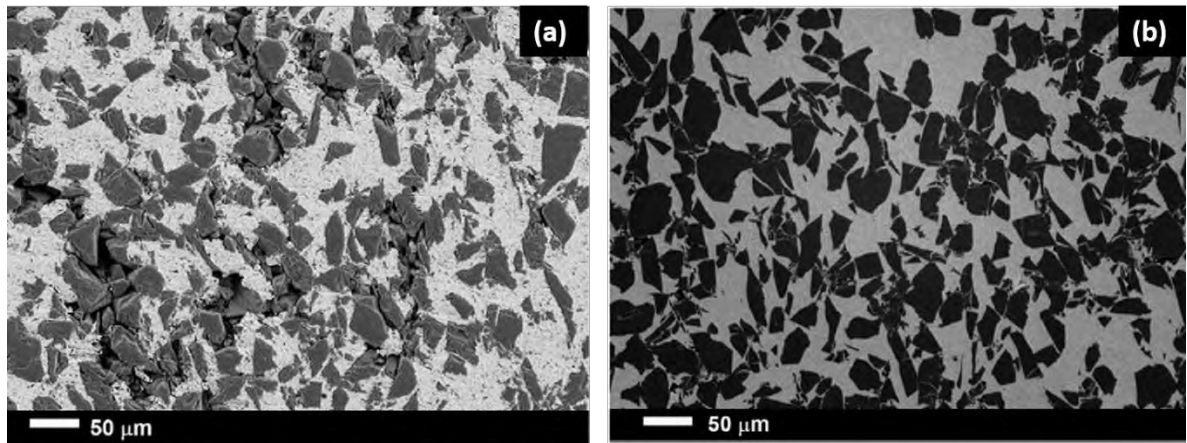


**Figura 2.7** Micrografías de compósitos B<sub>4</sub>C/Cu sinterizados [66].

Luo y col. [9] utilizaron el método de deposición autocatalítica, seguido de tecnología de polvos para preparar compósitos W-30Cu. Mediante microscopía electrónica de barrido los autores observaron un recubrimiento uniforme sobre la superficie de las partículas de W. La densidad relativa máxima fue de 95% usando una presión de compactación de 400 MPa y temperatura de sinterización de 1200°C. La conductividad eléctrica del compósito W-30Cu fue 53.2% del estándar nacional del cobre recocido (*International Annealed Copper Standard* o IACS) debido a que el compósito presenta alta densidad. La microdureza de estos compósitos aumentó de 153.7 HV a 181.5 HV indicando una microestructura homogénea por la presencia del recubrimiento de cobre. Mediante el uso de deposición autocatalítica, Daoush y col. [67] realizaron recubrimientos de Cu en la superficie de nanotubos de carbono (CNT), lo que permitió mejorar la homogeneidad entre el Cu y CNT. Los aglomerados de CNT en el límite de grano de Cu fueron también disminuidos. La densidad y la conductividad eléctrica disminuyeron por el aumento de la fracción de volumen de CNT, pero la dureza y el módulo de elasticidad se incrementaron al aumentar la fracción de volumen de CNT.

León y col. [68] realizaron un estudio de compresibilidad de polvos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a través de dos métodos. Uno por tecnología de polvos y mezcla convencional, y otro modificado con una etapa intermedia de deposición química. Los autores evaluaron el efecto del contenido cerámico (30, 40, 50 y 60% vol.) sobre la densificación axial en frío utilizando partículas de

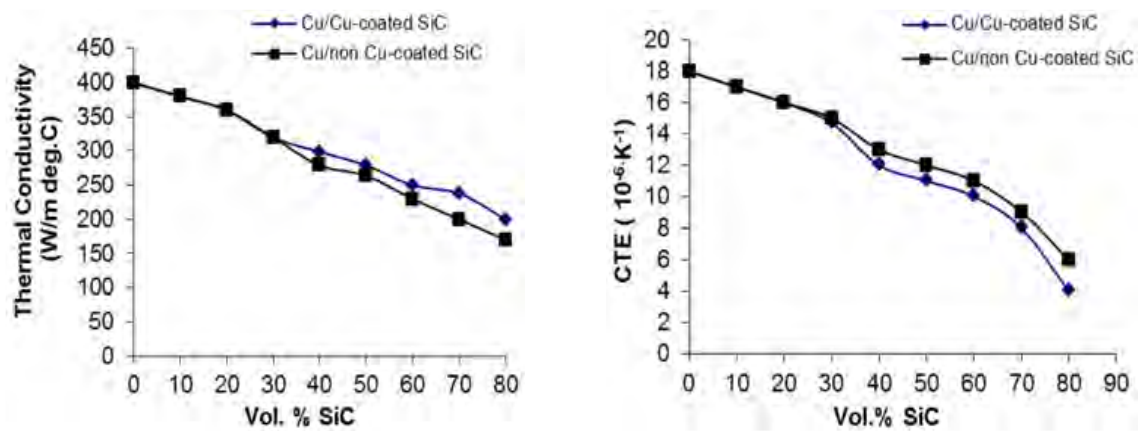
alúmina recubiertas de Cu con tamaño  $D_{50}$  de 58.3  $\mu\text{m}$ . La curva de compresibilidad mostró una disminución de la porosidad con el aumento de contenido de metal en la superficie cerámica. La densificación fue ligeramente superior (76.8%) cuando se utilizó material de relleno metalizado. En otro trabajo, los autores muestran la microestructura de estos compósitos después de la consolidación por la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica [6]. De la Figura 2.8 se puede apreciar que la distribución del refuerzo en la matriz metálica es mejorada por el uso de partículas de alúmina recubiertas con cobre. Los compósitos preparados con mezclas convencionales de cerámico sin recubrir muestran una gran cantidad de contactos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , permitiendo la formación de poros entre las partículas, lo cual no es benéfico para las propiedades térmicas de materiales compósitos de  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  para aplicaciones funcionales.



**Figura 2.8** Micrografía de  $\text{Cu/60vol. \% Al}_2\text{O}_3$  preparado con (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  recubierta con Cu [6].

Chee y col.[5] prepararon compósitos  $\text{Cu/SiC}$  utilizando como refuerzo polvos compósitos  $\text{SiC/Cu}$  y  $\text{SiC}$ . Para esto, prepararon mezclas con porcentajes cerámicos de 0-80 %vol. que posteriormente fueron compactadas y sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  por 2 horas. Reportan que la densidad de los compósitos  $\text{Cu/SiC}$  reforzados con partículas de  $\text{SiC}$  recubiertas de Cu, presentan mayor densidad para todos los contenidos, comparada con el compósito  $\text{Cu/SiC}$  reforzado sin recubrimiento. Esto se debe a un mejor enlace en la interfaz de la matriz de cobre y las partículas de  $\text{SiC}$  metalizadas. Así, los compósitos reforzados con partículas de

SiC recubiertas presentan mejores propiedades termofísicas, como coeficiente de expansión moderado y mayor conductividad térmica, con respecto a compósitos reforzados con SiC sin recubrimiento, como se muestra en la Figura 2.9.

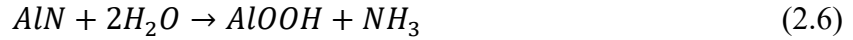


**Figura 2.9** Efecto de partículas de SiC recubiertas con cobre en la conductividad térmica y CET de compósitos Cu/SiC [5].

Similarmente, Wang y col. [8] demuestran que la capa de cobre formada por deposición autocatalítica en la superficie del refuerzo  $Ti_3AlC_2$  previene los contactos y la aglomeración de las partículas de  $Ti_3AlC_2$ , resultando en una distribución homogénea del refuerzo en la matriz, lo que permitió un incremento en la densificación y las propiedades del compuesto Cu-25 $Ti_3AlC_2$ . Por ejemplo, la conductividad eléctrica del compuesto incremento alrededor de 44.16%. La capa de cobre recubrió por completo la superficie de las partículas de  $Ti_3AlC_2$ , permitiendo una estructura continua con la matriz de cobre, lo cual también mejoró la conductividad eléctrica.

### 2.6.5 Hidrólisis del nitruro de aluminio

La baja estabilidad del AlN en medio acuoso hace de la deposición electrolítica de cobre una tarea difícil, pues presenta formación de hidróxidos de aluminio derivados de la reacción de hidrólisis. Bowen y col. [69] proponen el siguiente esquema de reacción entre el nitruro de aluminio y agua:



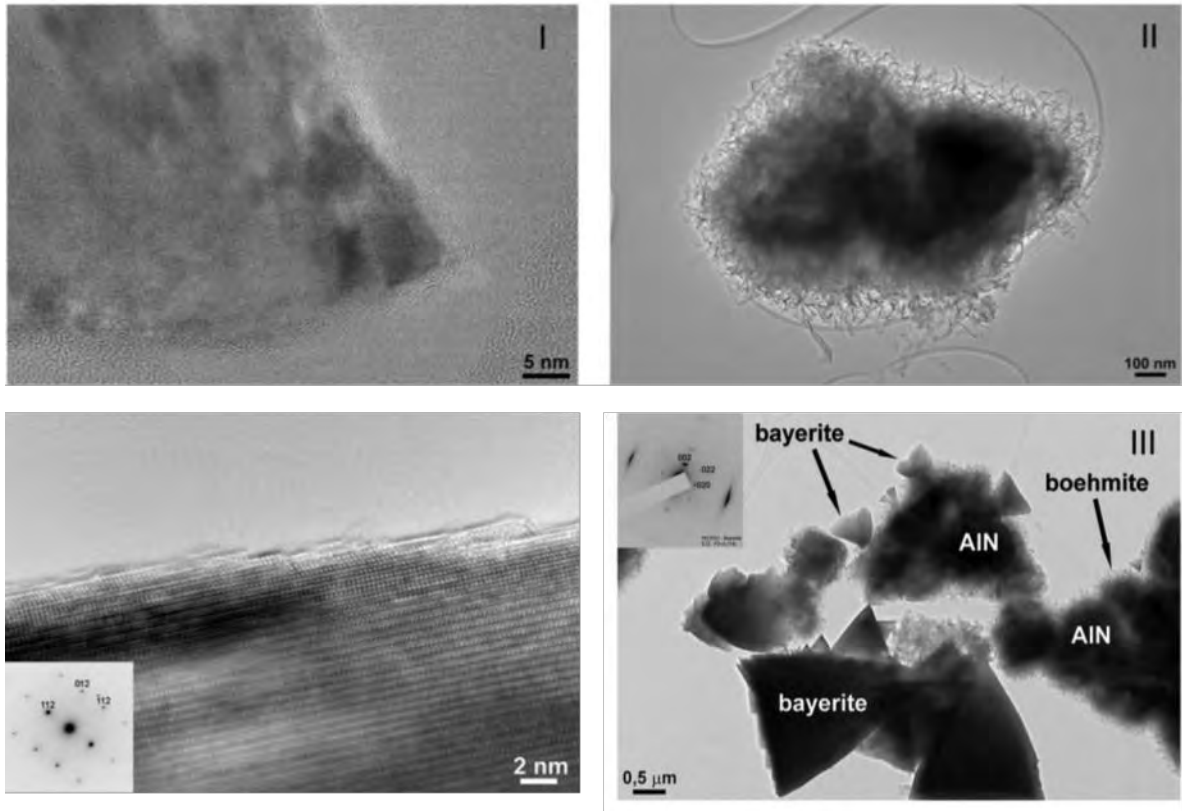
Inicialmente, el nitruro de aluminio reacciona con agua y forma hidróxido de aluminio amorfo (pseudobohemita, AlOOH), el cual posteriormente cristaliza como 3-hidróxido de aluminio (bayerita o gibbsita,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) de acuerdo con la reacción 2.8.

Kocjan y col. [70], describen las etapas de conversión de la hidrólisis del nitruro de aluminio, las cuales se muestran en la Figura 2.10 y describen a continuación:

*I) Periodo de incubación.* Iones  $\text{OH}^-$  arriban a la superficie del nitruro de aluminio y descomponen el enlace Al-N liberando iones  $\text{Al}^{3+}$  y amoníaco. Durante este periodo se forma un gel amorfo de hidróxido de aluminio en la superficie de las partículas del nitruro.

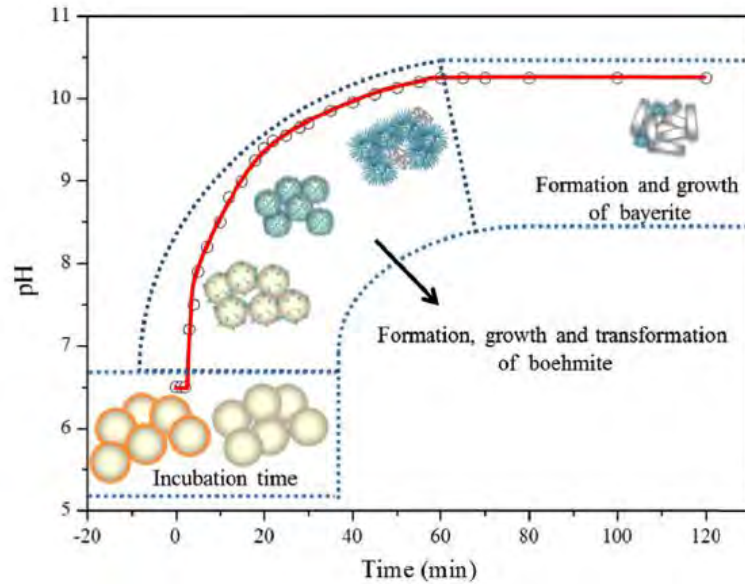
*II) Crecimiento de bohemita.* Se alcanza la concentración crítica de iones  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en la suspensión (a expensas de la disolución del gel amorfo de hidróxido de aluminio), lo cual resulta en la nucleación y crecimiento de una coraza porosa en la superficie del AlN que corresponde a la fase pseudobohemita AlOOH.

*III) Crecimiento de bayerita.* En la última etapa de la hidrólisis se forma la fase bayerita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Su nucleación inicia en la capa de bohemita, pero el crecimiento de las partículas tiende a crecer fuera de ésta. La fase bayerita está presente en los polvos hidrolizados en forma de partículas cónicas conocidas como somatoides.



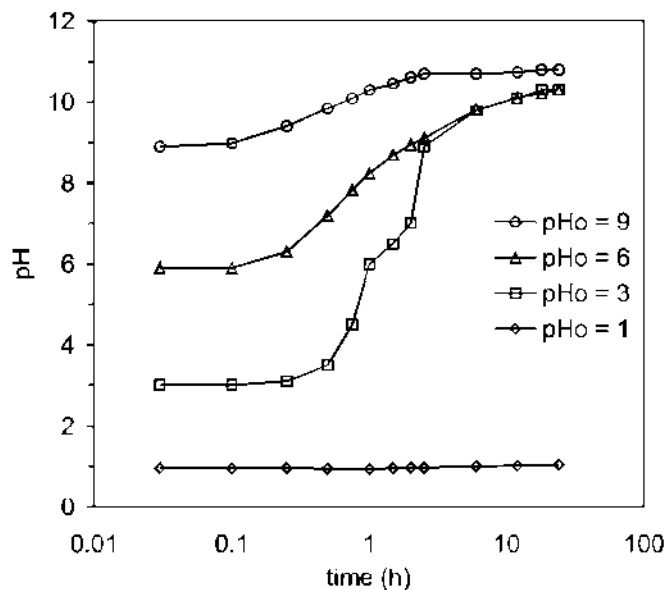
**Figura 2.10** Micrografías de conversión que representan las tres etapas características de la hidrólisis de AlN. I-periodo de inducción, II-crecimiento de bohemita, III- crecimiento de bayerita [70].

Wang y col. [71] demostraron que el esquema de conversión de AlN a hidróxidos de aluminio está relacionado con el incremento del pH debido a la formación de iones amonio  $\text{NH}_4^+$  (ecuación 2.7). La Figura 2.11 esquematiza el mecanismo de reacción a partir de una suspensión de 2% peso de AlN en agua a 60°C durante 2 horas. Se aprecia que, al finalizar el periodo de incubación, con el incremento del pH ocurre la nucleación de bohemita amorfa en la superficie del AlN, la cual crece para formar estructuras lamelares. Finalmente, a tiempo prolongado de reacción, el valor de pH se manifiesta estable por encima de 10.5, donde predomina la formación de bayerita.



**Figura 2.11** Esquema de reacción de 2% peso de AlN a 60 °C [71].

El efecto del pH inicial en la hidrólisis de polvos de AlN suspendidos en agua fue estudiado por Krnel y col. [72]. Como se muestra en la Figura 2.12, valores bajos de pH previenen la reacción de AlN y agua. Valores intermedios entre pH 3 y 6, presentan periodos de inducción prolongados. En medio alcalino, el periodo de inducción es corto y la reacción es acelerada. De acuerdo con esta conducta se entiende que el pH influye directamente en el periodo de inducción. La presencia de una mayor cantidad de iones  $\text{OH}^-$  disuelve la capa amorfa de hidróxido de aluminio en la superficie de AlN acelerando la reacción de hidrólisis. Similarmente, temperatura alta al inicio no sólo acelera la reacción del polvo de AlN con agua, sino también acorta el periodo de incubación. Kocjan y col. [70] indican que a 22°C la tasa de conversión por hidrólisis se completó después de 1350 min, mientras que a 50 y 90°C, se acortó a 29 y 2.5 min, respectivamente. En otro trabajo, el mismo autor muestra que la temperatura y el tiempo también influyen en los productos de reacción y su morfología [73]. A temperatura ambiente el principal producto de reacción fue bayerita, mientras que a elevada temperatura el producto cristalino es bohemita. Fukumoto y col.[74] reportan que el comportamiento de hidrólisis cambia a 78°C. Debajo de esta temperatura, la bayerita es la fase predominante, mientras que a superiores temperaturas existe un proceso de cristalización de la bohemita.

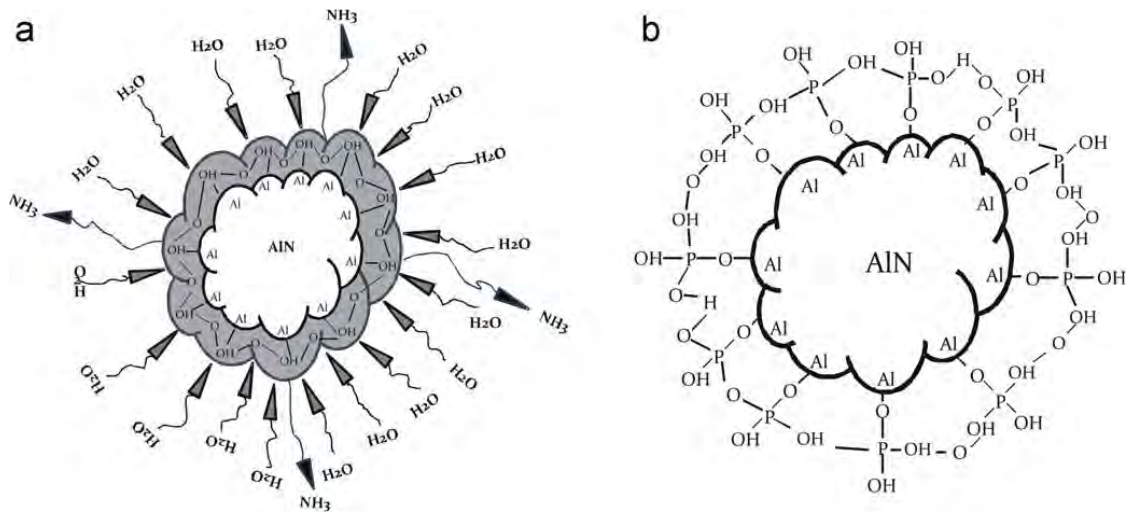


**Figura 2.12** Efecto del pH en la reacción de hidrólisis de polvos de AlN [72].

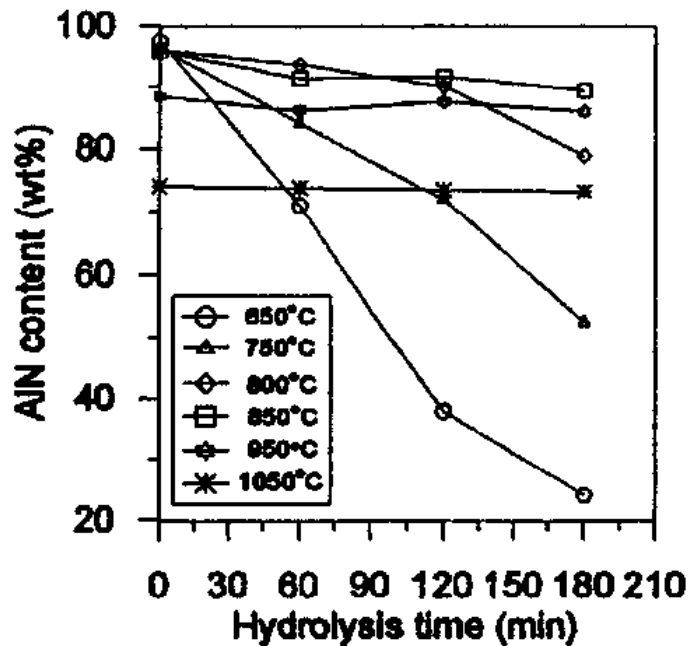
Oliveira y col. [75] muestran que la reacción de hidrólisis en medio acuoso puede ser controlada con la adición de agentes químicos modificadores de superficie como el ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Esta sustancia se caracteriza por ser hidrofóbica y previene el contacto entre el agua y las partículas de AlN [76–78]. Kumar y col. [79] coinciden que el tratamiento con  $H_3PO_4$  previene la reacción de hidrólisis mediante la formación de enlaces fosfato en la superficie del AlN, como se esquematiza en la Figura 2.13. La protección del aluminio mediante anodización da como resultado complejos de fosfato impermeables y poco solubles que previenen la reacción.

La hidrólisis también puede ser controlada mediante un proceso de oxidación que consiste en formar alúmina en la superficie de cada partícula, como muestran Li y col. [80] en un estudio del efecto de la oxidación en atmósfera de aire sobre la hidrólisis de polvos de AlN. Los resultados en la Figura 2.14 muestran que el contenido de AlN en los polvos disminuye gradualmente para muestras oxidadas a temperatura menor de  $800^\circ C$ , indicando una rápida tasa de hidrólisis. Los autores explican el fenómeno con la formación de una capa porosa y delgada de óxido de aluminio que puede ser fácilmente penetrada por el agua. A temperaturas mayores de preoxidación, el AlN en las partículas se mantiene casi constante después de la

prueba de hidrólisis, lo que sugiere que a tales condiciones la capa de alúmina formada es densa y gruesa y actúa como inhibidora de la hidrólisis.



**Figura 2.13** Esquema de partículas de AlN (a) durante la hidrólisis y (b) después de la modificación superficial con  $H_3PO_4$  [79]



**Figura 2.14** Contenido de AlN en función del tiempo de hidrólisis para polvos oxidados a diferentes temperaturas [80].

## 2.7 Sinterización por pulsos de corriente eléctrica

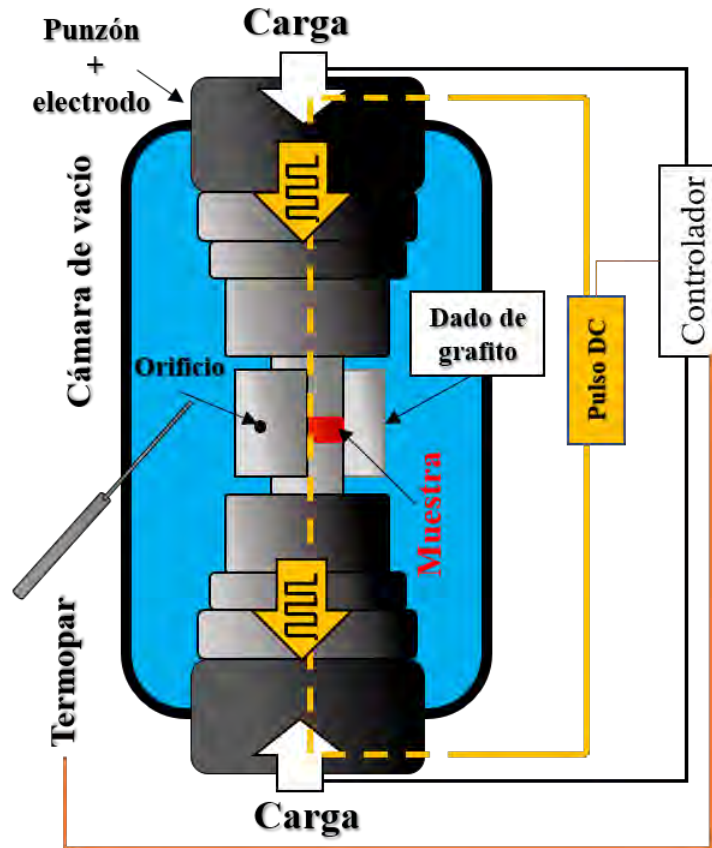
En el caso de materiales compósitos por tecnología de polvos, la densificación es un factor importante en las propiedades que puede ofrecer el sistema metal-cerámico. Los principales métodos de consolidación son sinterización convencional, prensado en caliente, prensado isostático y sinterización por pulsos de corriente eléctrica. La elección del método depende de las características deseadas de grado de consolidación, pureza e interfases limpias.

Alrededor de 1933, Taylor y col. [81] patentaron el método en el cual se usa una descarga o corriente eléctrica para inducir la sinterización y la unión de polvos metálicos. La técnica consiste en la sinterización de una masa de polvos bajo la influencia simultánea de presión y corriente eléctrica directa, y es conocida como spark plasma (SPS) o sinterización mediante pulsos de corriente eléctrica (*Pulsed Electric Current Sintering Process*, PECS).

En comparación con técnicas convencionales de consolidación de polvos como prensado en caliente (HP, *hot pressing*), PECS puede reducir las temperaturas y tiempos de sinterización, así favorece las propiedades de los materiales consolidados y reduce el gasto de energía. Los beneficios de la técnica pueden ser enumerados como siguen [82]:

- I) Tasas rápidas de calentamiento y enfriamiento
- II) Aplicación de alta presión, lo cual permite alta densidad a baja temperatura
- III) Se estima que la presencia de la corriente eléctrica incrementa y/o activa la sinterización

El esquema del montaje experimental se presenta en la Figura 2.15. Consiste en un dispositivo de presión, un generador de pulsos DC y un controlador de temperatura. Los polvos son cargados en dados, normalmente fabricados de grafito, y una presión uniaxial es aplicada a través de émbolos. A diferencia de otras técnicas, el calentamiento se da por pulsos de corriente DC que se hacen pasar a través del dado y la muestra (si es conductora). Los pulsos consisten en una secuencia de pulsos de corriente, seguidos de un periodo de no corriente. El patrón por defecto consiste en una secuencia ON-OFF igual a 12:2 con una duración de 3.3 ms por pulso. La temperatura es monitoreada en la superficie del dado por inserción de un termopar o enfocando un pirómetro. El termopar puede ser usado desde temperatura ambiente, pero es limitado a temperaturas por debajo de 1000°C. El pirómetro trabaja a temperaturas superiores a 600°C.



**Figura 2.15** Esquema del montaje experimental de la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica.

### 2.7.1 Mecanismo de sinterización de metales y cerámicos

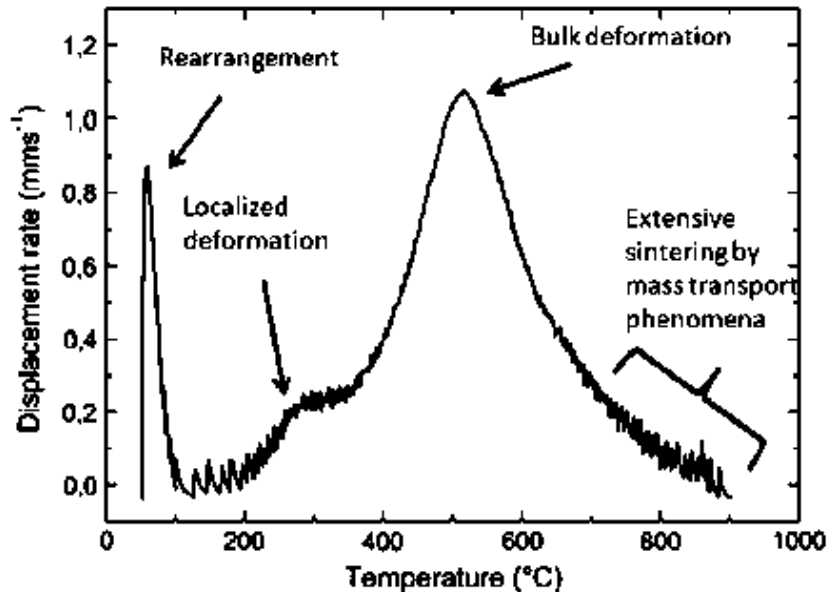
El comportamiento típico durante la sinterización por PECS para polvos cerámicos y metálicos depende del pulso de corriente eléctrica y la presión. Song y col. [11] compararon la conducción de temperatura en muestras de Ti,  $Al_2O_3$  y 40Ti-60 $Al_2O_3$  usando PECS bajo idénticas condiciones de sinterización. De los tres materiales, el titanio mostró un rápido incremento de temperatura, la alúmina pura presentó el más bajo, y el compuesto presentó un valor intermedio. Esto es debido a que, durante la sinterización de materiales conductores, la corriente fluye principalmente a través del dado y el cuerpo en verde. En materiales no conductores, el pulso de corriente fluye principalmente a través del dado de grafito; en tal caso la muestra es calentada por el flujo de calor de la pared y punzones del dado. La temperatura en la superficie de un material no conductor es menor que la superficie interna

del dado [83]. Este comportamiento de conducción origina un gradiente de temperatura entre la muestra y la superficie del dado. Zavaliangos y col. [84] mostraron que existe un gradiente de temperatura para materiales conductores y no conductores, siendo este gradiente 10-15% menor en materiales no conductores como la  $Al_2O_3$  respecto a materiales conductores. En materiales compósitos Cu/ $Al_2O_3$  preparados por León y col. [6] se reporta un mayor gradiente de temperatura entre la superficie en compósitos con menor fracción de alúmina; esto es, la mayor conductividad del cobre permitió mayor paso de corriente a través de la muestra.

Durante la sinterización PECS de mezclas metal-cerámico, la presión aplicada produce inicialmente un reacomodo de partículas. Se eliminan los puentes formados durante el llenado de polvos, se reduce el espacio de poros, e incrementa el número de puntos de contacto entre partículas. Al incrementar la presión, las partículas metálicas se deforman plásticamente. La deformación se basa en el movimiento de dislocaciones, movimiento de maclas y deslizamiento de fronteras de grano. Contrariamente, los cerámicos presentan dificultad para deformarse debido al fuerte enlace covalente. Esta cualidad hace que los cerámicos, duros y frágiles, usualmente fracturen antes de que empiecen a deformar. Así, los intersticios remanentes entre partículas pueden ser cubiertos por el flujo plástico del material metálico entre los huecos, y la fragmentación de partículas cerámicas permite también su llenado por un tipo de reacomodo secundario.

El mecanismo de sinterización en PECS puede ser estudiado con el desplazamiento y la tasa de desplazamiento de los punzones durante la sinterización. S. Diouf y A. Molinari [85] investigaron la conducta de densificación para polvos de cobre sinterizados a  $900^{\circ}C$ , 60 MPa y 2 minutos. Un ejemplo, de los fenómenos que ocurren en los polvos es mostrado en la Figura 2.16. Durante la etapa inicial, existe reordenamiento de partículas debido a la presión inicial, posteriormente ocurre deformación localizada en los puntos de contactos de las

partículas y deformación del bulto. El incremento de la sinterización por el fenómeno de transporte de masa ocurre en la última parte del ciclo de sinterización.

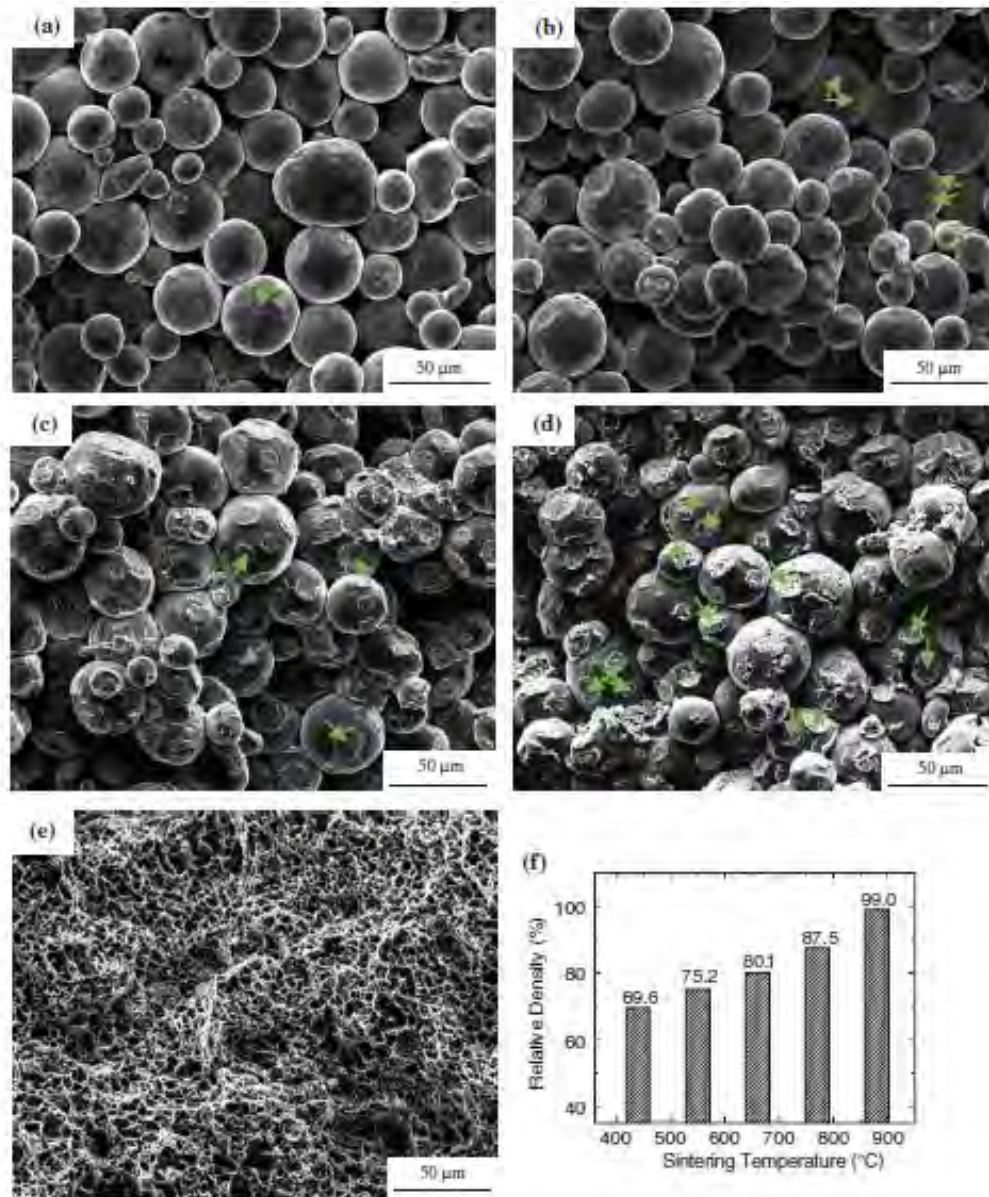


**Figura 2.16** Mecanismo de densificación de polvos de cobre durante la sinterización por PECS [85]

### 2.7.2 Parámetros que afectan la consolidación de una masa de polvos

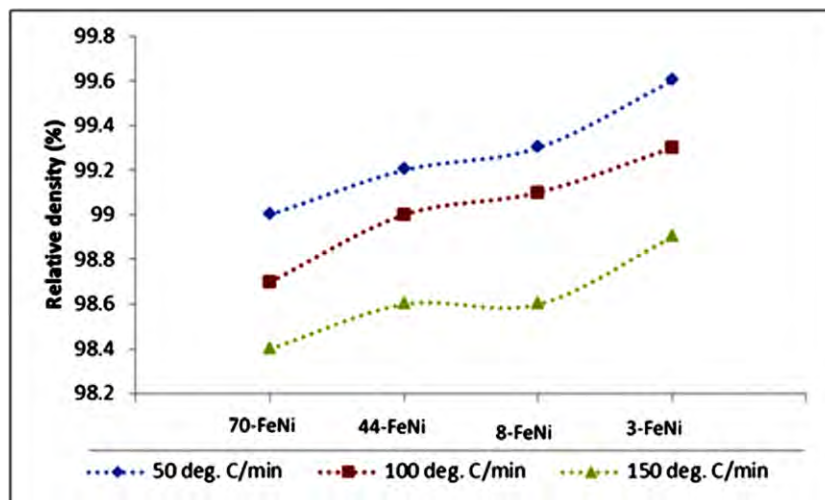
Características de los polvos tales como microestructura, tamaño y distribución de partícula, al igual que los parámetros experimentales intrínsecos de la técnica PECS, tienen gran influencia en el comportamiento de una masa de polvos durante la sinterización [86]. Song y col. [87] estudiaron el efecto del pulso de corriente DC en la formación y crecimiento de cuellos en partículas esféricas de cobre a diferentes temperaturas durante la sinterización por PECS. Para disminuir el efecto de la deformación plástica, eligieron una presión externa relativamente baja a un valor constante de 20 MPa. La Figura 2.17 muestra el efecto de la temperatura en la morfología y densificación. Los resultados indicaron un incremento en el número y tamaño de cuellos con la temperatura, generando un aumento en la densificación relativa de las partículas. De acuerdo con los autores, el intenso calentamiento por efecto Joule generado por el paso del pulso de corriente permite la formación de cuellos, los cuales se originan por un proceso de fundición local en la superficie de contacto de las partículas,

seguido de una rápida solidificación a temperaturas de sinterización menores al punto de fusión del material. El crecimiento de los cuellos depende de la distribución local de la intensidad de corriente



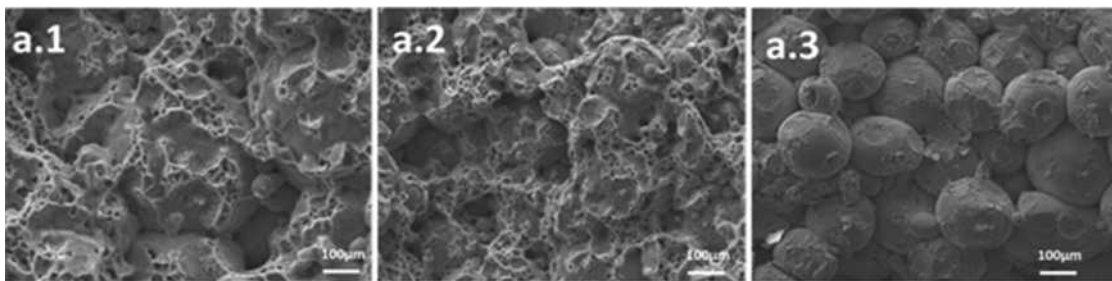
**Figura 2.17** Superficie de fractura de muestras de cobre sinterizadas a diferentes temperaturas. (a) 440°C, (b) 550°C, (c) 660°C, (d) 770°C, (e) 880°C. (f) Densidad relativa de las muestras en función de la temperatura de sinterización [79].

Sheng y col. [88] estudiaron el efecto del tamaño de partícula en la sinterización por SPS. Para ello, usaron tres diferentes tamaños de Mg ( $<38 \mu\text{m}$ ,  $75\text{--}150 \mu\text{m}$ ,  $270\text{--}550 \mu\text{m}$ ) a las mismas condiciones de sinterización. Los resultados indicaron que la densificación del Mg es mejorada por la reducción del tamaño de partícula. Esto es causado por diferentes factores, tal como una mayor fuerza motriz intrínseca que causa la migración de partículas y el aumento de las áreas de contacto especialmente en las partículas  $< 38 \mu\text{m}$ . Adicionalmente, reportan que, para partículas de mayor tamaño, la densificación es dominada por deformación plástica debido al gran tamaño de la partícula, mientras que el pulso de corriente a través de partículas de menor tamaño fue tan alto que un considerable calentamiento por efecto Joule causó fácil reblandecimiento térmico y fusión localizada. La formación y crecimiento de cuellos y llenado de poros por el flujo metálico en los puntos de contacto permitieron una rápida densificación. De forma similar, Shongwe y col. [89] encontraron un menor grado de densificación al aumentar el tamaño medio de partícula ( $\leq 70 \mu\text{m}$ ,  $\leq 44 \mu\text{m}$ ,  $\leq 8 \mu\text{m}$  y  $\leq 8 \mu\text{m}$ ) en la aleación Fe-40Ni a diferentes tasas de calentamiento, como se muestra en la Figura 2.18.



**Figura 2.18** Efecto del tamaño inicial de partícula y la tasa de calentamiento en la densidad relativa de Fe-40Ni [89].

El efecto de la tasa de calentamiento también se observa en la fractografía de la Figura 2.19 de la muestra preparada con tamaño de partícula de 3  $\mu\text{m}$ . En las aleaciones preparadas a tasas de calentamiento de 50 y 100  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se aprecia una estructura de microhoyuelos característica de materiales dúctiles, lo que sugiere la consolidación del material. Contrariamente, los polvos sinterizados a 150  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  muestran partículas altamente empaquetadas, pero no la microestructura de microhoyuelos, lo que sugiere ausencia de consolidación. Los resultados indican que altas tasas de calentamiento no proveen suficiente tiempo para lograr una microestructura homogénea y mejorar la densidad de la aleación Fe-40Ni.



**Figura 2.19** Fractografía de las muestras 3-FeNi sinterizadas a (1) 50 $^{\circ}$ /min, (2) 100 $^{\circ}$ /min y (3) 150 $^{\circ}$ /min [89].

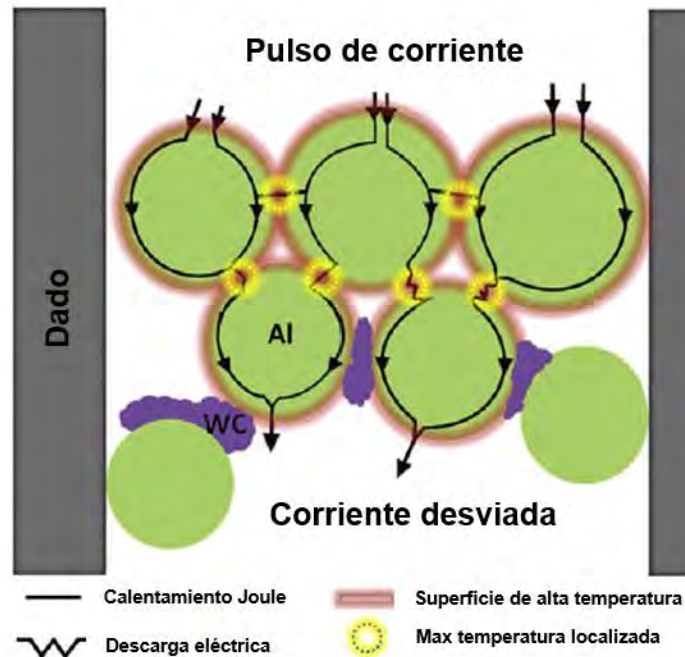
### **2.7.3 Densificación de compósitos metal-cerámico**

Diferentes autores destacan las ventajas de la técnica de PECS en la consolidación de materiales compósitos de matriz metálica. Por mencionar algunos ejemplos, E. Ghasali y col. [90] fabricaron compósitos Al-15SiC-5TiC por sinterización convencional y SPS. Los resultados indicaron que la sinterización por SPS permitió mejores propiedades mecánicas y mejor microestructura en tiempos cortos de sinterización. Por ejemplo, la dureza de los compósitos fue 92 HV y 312 HV para la sinterización convencional y SPS, respectivamente. Los autores atribuyen este resultado a una microestructura mejorada por el pulso entre las partículas Al-Al que permiten la formación de cuellos sinterizados, posibilitando una microestructura libre de poros.

En un trabajo del sistema compósito Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado por microondas, se reporta 53.1% de densidad, mientras que la sinterización por SPS resultó en la formación de compósitos completamente densos [91]. Para la preparación de los compósitos fue necesario agregar un

polímero durante el mezclado. En el caso del calentamiento por microondas, la evaporación del polímero condujo a la formación de porosidad. En la experimentación con PECS, las condiciones de vacío aceleraron la eliminación de gases y las porosidades eliminadas con la difusión de Mg por la presión aplicada.

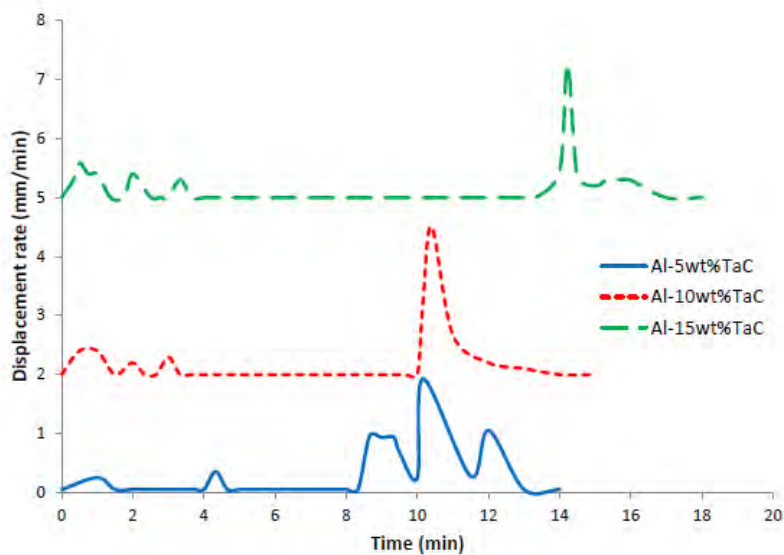
Existen reportes de compósitos de matriz metálica preparados por PECS que indican que el grado de densificación depende de la relación metal-cerámico. Sweet y col. [92] estudiaron la densificación de CMM con matriz de Al empleando diferentes refuerzos, entre ellos SiC y AlN. La densificación de los compósitos disminuyó por el aumento del contenido cerámico. Adicionalmente, reportan que los compósitos que incorporan partículas cerámicas finas presentan segregación del refuerzo, lo que origina porosidad residual. Por su parte, Falodun y col. [93] encontraron que la densidad relativa de la matriz de Ti-6Al-4V incrementó de 97.3 a 99.5 con el aumento de la temperatura de sinterización de 800°C a 1000°C. Para los compactos Ti-6Al-4V/TiN sinterizados a 1000°C, se observó que la densidad relativa decrece de 99% a 97% cuando el contenido de TiN es incrementado de 1 a 5% vol. El aumento de la fase cerámica generó mayor porosidad debido a la dificultad de comprimir partículas cerámicas duras en una matriz dúctil [94]. Un resultado similar fue obtenido por Pakdel y col. [95] en el estudio de la densificación de CMM con matriz de Al empleando WC como refuerzo. El valor más alto de densificación fue obtenido para los compósitos Al-1WC con densidad relativa de 99.8%, mientras que los compósitos reforzados con 5 y 10 % peso de WC presentaron valores de densidad de 98.9 y 96.6%, respectivamente, a la temperatura de sinterización de 500°C. De acuerdo con estos autores, el incremento de la fase cerámica puede crear un aumento de la resistividad eléctrica localizada causando la desviación de la corriente eléctrica, lo que afecta el calentamiento por efecto Joule como se ilustra en la Figura 2.20. Cuando la corriente eléctrica es aplicada en los punzones de grafito durante la sinterización, un pulso de alta energía es creado y principalmente fluye por la matriz conductora, de esta forma los polvos son calentados rápidamente por diferentes mecanismos; calentamiento por efecto Joule en los contactos de los polvos, o la descarga eléctrica entre polvos con distancia cercana. Sin embargo, cuando la corriente alcanza las partículas cerámicas no conductoras de WC, esta es desviada alrededor de las uniones Al-WC-Al. Como resultado, el calentamiento por efecto Joule y el nivel de densificación en esos puntos disminuyen.



**Figura 2.20** Ilustración esquemática del proceso de SPS en un sistema metal-cerámico[95].

El efecto del contenido cerámico en el mecanismo de sinterización de polvos de Al reforzados con TaC fue estudiado por Ghasali y col. [96]. Los compósitos fueron sinterizados por SPS a 450°C y 30MPa. La Figura 2.21 muestra la tasa de desplazamiento en función del tiempo de sinterización para compósitos con diferente contenido cerámico. Como se aprecia, el tiempo de sinterización incrementa con la cantidad de partículas de TaC. Este incremento fue relacionado con el aumento de la resistividad de los compósitos por un mayor contenido cerámico, el cual requiere de más energía para lograr la temperatura de sinterización de 450°C. Los picos máximos corresponden a la zona de sinterización, la cual es correlacionada con el reordenamiento de las partículas, formación de cuellos y sinterización. La contracción total del compósito Al-5TaC fue mayor que los compósitos con 10 y 15% de TaC. Esto se adjudica a que la mayor cantidad de aluminio, de menor punto de fusión que el refuerzo cerámico, deforma fácilmente al aumentar la temperatura. También se observa, que el cambio de desplazamiento en los compósitos con 10 y 15% TaC es mayor en la primera etapa de

sinterización y este incrementa con la cantidad de refuerzo. Esto es atribuido a la formación de agregados durante el proceso de mezcla que colapsan durante la sinterización.



**Figura 2.21** Tasa de desplazamiento en función del tiempo de sinterización de compósitos de aluminio reforzados con 5, 10 y 15 %peso de TaC [96].

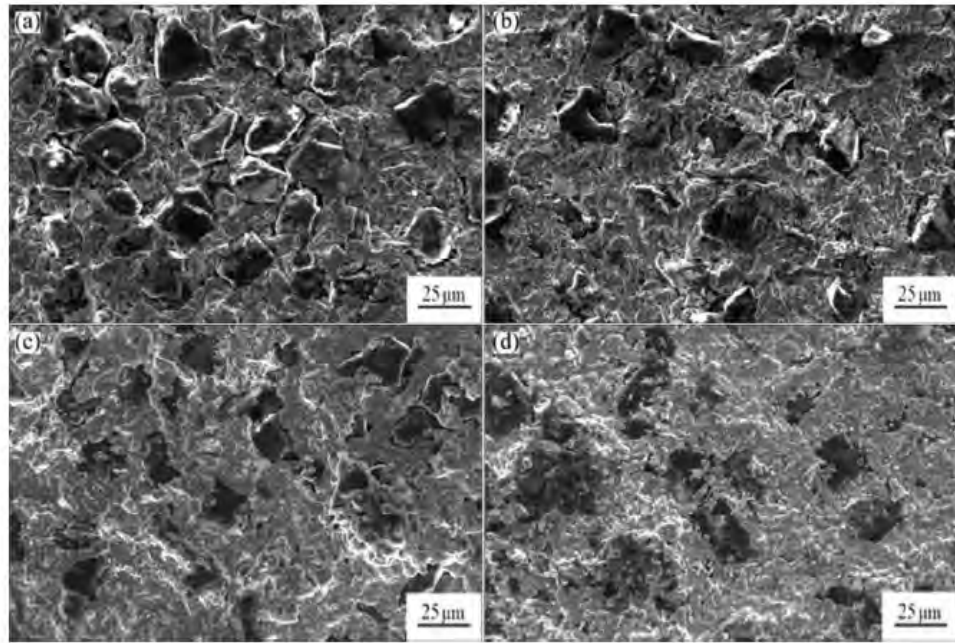
F. Chen y col. [97] reportan que la distribución de láminas de grafeno en una matriz de cobre es afectada por su concentración. Compósitos con 2 y 4 %vol. de láminas de grafeno fueron alineados en la dirección perpendicular a la presión de consolidación durante la sinterización por SPS, encontrando que afecta la difusividad térmica de los compósitos Cu/grafeno debido a la baja adherencia entre el cobre y el grafeno. La densidad relativa de los compósitos además disminuyó con el incremento del contenido de grafeno, porosidad remanente que actúa como barreras para la conducción de calor.

En el caso de refuerzos nanométricos, estos presentan aglomeración cuando el porcentaje en volumen es alto, lo que causa porosidad en los compósitos procesados por SPS. Tal es el caso de compósitos Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por K. Dash y col. [98], quienes reportan que la naturaleza de la porosidad varía con el volumen de nanopartículas de alúmina. Los compósitos con 1 %vol de alúmina presentan poros aislados, mientras que las muestras con 5 %vol de alúmina tienen poros interconectados. Esto ocurre por el incremento del área

superficial, lo que provoca mayor fricción entre las partículas y limita su mejor distribución durante la sinterización. De igual manera, Nayan y col. [99] reportan que en compósitos de Cu reforzados con alto volumen de nanotubos de carbono (CNT) presentan porosidad en los contactos donde los CNT están aglomerados

Por medio de PECS, Sulima y col. [86] fabricaron compósitos AISI316L reforzados con  $TiB_2$ . La cantidad de refuerzo de  $TiB_2$  fue variada en porcentaje en volumen de 2, 4, 6 y 8%. El efecto del tiempo fue evaluado mediante la sinterización con 5 y 30 minutos de permanencia, reportando que el incremento del tiempo no altera significativamente la densidad. Los materiales sinterizados a  $1100^\circ C$  presentaron densidades relativas entre 97-98% y 98-99% para 5 y 30 min, respectivamente. Lo que sugiere que en el método de PECS, la densificación se logra principalmente en los primeros minutos del proceso de sinterización. Similarmente, G. Rodriguez [100] encontró en la preparación de compósitos Cu/alúmina que el transporte de masa por difusión durante el tiempo de residencia a elevadas temperaturas es poco significativo, pues el tiempo de residencia no afectó de manera significativa el valor de densificación. Rosinski y col. [101] coinciden que la mayor densificación se da durante los primeros minutos del ciclo de sinterización, lo cual atribuyen a la elevada generación de temperatura en la muestra que permite la formación de líquido en la matriz metálica, provocando un rápido crecimiento de cuellos. Por tanto, el tiempo de permanencia a altas temperaturas no afecta significativamente el valor de densificación. El efecto de la temperatura de sinterización fue evaluado por Jing-mei Tao y col. [102] en la preparación de compósitos Cu/diamante por el método SPS en el rango de temperatura de  $700-950^\circ C$  a presión de 50 MPa y tiempo de permanencia de 5 min. La microestructura de los compósitos sinterizados a las diferentes temperaturas se presenta en la Figura 2.22. El compósito sinterizado a  $700^\circ C$  exhibe bajo enlace interfacial con fracturas entre el cobre y el diamante (Figura 2.22a). Para temperaturas mayores (Figura 2.22b-d), la adherencia interfacial de los compósitos fue mejorada, especialmente para la muestra sinterizada a  $950^\circ C$ . El reblandecimiento de la matriz es activado a alta temperatura, la presión aplicada permite el flujo de la matriz alrededor y entre las partículas cerámicas contribuyendo al incremento de la densificación. Este resultado, confirió mejores propiedades al material; la conductividad térmica del compósito Cu/diamante sinterizado a  $700^\circ C$  fue de tan solo 71.8

W/(mK), mientras que un incremento de 190.5 W/(mK) fue obtenido después de ser sinterizados a 950°C.



**Figura 2.22** Microestructura de compósitos Cu/diamante sinterizados a temperaturas de: (a) 700 °C; (b) 750 °C; (c) 850 °C; (d) 950 °C [100].

# Capítulo 3

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo presenta la metodología empleada en la preparación y caracterización de los compósitos Cu/AlN obtenidos a partir de mezclas de polvos Cu/AlN y Cu/AlN-Cu y sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS). Se describen también los materiales, procedimientos y técnicas de caracterización de las propiedades microestructurales, termofísicas y mecánicas de los compósitos. La Figura 3.1 muestra un diagrama que esquematiza el procedimiento experimental.

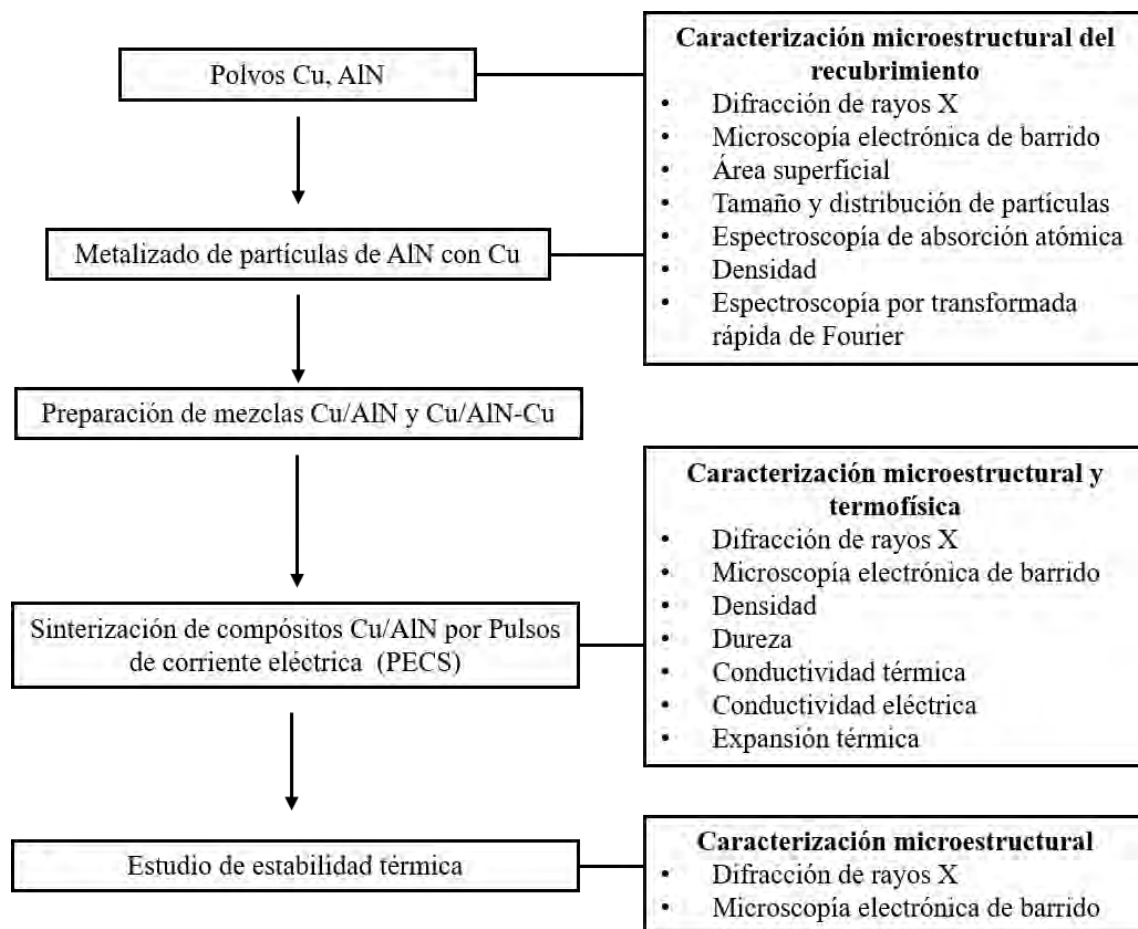


Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental.

### 3.1 Materiales

Polvos comerciales de nitruro de aluminio (AlN, *Sigma Aldrich*) y cobre (Cu, *Atlantic Equipment engineers*) fueron adquiridos con las características requeridas de tamaño de partícula, morfología y pureza. Las características de los polvos precursores provistas por el fabricante son: AlN  $\geq 98\%$ , 10  $\mu\text{m}$ ; Cu 99.9%, malla -325. Los polvos fueron sometidos a mayor caracterización, técnicas que se describen posteriormente.

### 3.2 Síntesis de partículas compósito AlN-Cu

#### 3.2.1 Evaluación de la hidrólisis del AlN

Como se expone en la sección 2.6.5 de la revisión bibliográfica, la depositación electrolítica de cobre en AlN es complicada por la reacción de hidrólisis del nitruro en medio acuoso a las condiciones alcalinas del baño electrolítico. Por tal motivo, se estudió la formación de hidróxidos de aluminio en las partículas de AlN recién recibidas, en una solución con la misma composición, pH y temperatura del baño electrolítico de cobre. La evolución de los productos de la reacción de hidrólisis se evaluó a tiempos de 0.5, 1, 2 y 4 horas, después de agregar 15 g de AlN en un litro de solución.

#### 3.2.2 Pasivación de partículas de AlN

Estudiada la reacción de hidrólisis de los polvos precursores de AlN en su condición de recién recibidos, se implementó un procedimiento de pasivación para obtener partículas pasivadas de AlN que pudieran ser metalizadas con cobre sin sufrir degradación. Una película estable de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue formada en la superficie de las partículas de AlN a través de una reacción sólido-gas controlada. La película de óxido constituye una barrera pasiva que reduce la hidrólisis del nitruro. Para la pasivación, las partículas de AlN se colocaron en un crisol de mullita en el interior de un horno tubular *Lindberg/Blue* por 1 hora. Se estudiaron dos atmósferas oxidantes: aire extra seco y oxígeno puro. Los resultados guiaron a efectuar un mayor estudio bajo la atmósfera oxidante de aire extra seco, por lo que se implementaron temperaturas de trabajo de 950, 1000, y 1050°C. Las partículas de AlN oxidadas que se seleccionaran para la etapa de metalización, son aquellas que combinaran la menor cantidad de óxido formado, y que garantizaran una superficie densa y continua de la capa de óxido.

De manera complementaria se efectuaron análisis por termogravimetría (*TA SDT Q600*) para evaluar la cinética de oxidación isotérmica de los polvos de AlN. Los experimentos se

efectuaron bajo las atmósferas de aire extra seco y oxígeno puro, por un tiempo de 1 hora a 1000°C. La tasa de calentamiento fue de 20°C/min bajo flujo de argón.

Para determinar la efectividad de la película de pasivación, muestras de polvos de AlN en condición de recibidos y los polvos pasivados seleccionados para metalización, se sometieron a reacción de hidrólisis controlada durante 30 min en agua destilada a 70°C y pH=12 ajustado con NaOH. Los polvos fueron limpiados con acetona y secados a 100°C por 30 min para llevar a cabo una completa caracterización microestructural de la superficie.

### ***3.2.3 Metalización con Cu de partículas de AlN***

El procedimiento de metalización de las partículas de AlN mediante depositación autocatalítica de cobre implementado, ha sido usado con éxito en investigaciones anteriores por el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos [68] y se describe a continuación:

Para proveer la reacción catalítica que induzca el proceso de recubrimiento de cobre en la superficie no-activa del cerámico, 20 g de partículas de AlN pasivadas fueron sometidas a un proceso de sensibilización y posteriormente a un proceso de activación superficial, por inmersión consecutiva en 100 ml de soluciones ácidas de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ) 0.0527 M y cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ) 0.0014 M, respectivamente. Las etapas se llevaron a cabo a temperatura ambiente por 20 minutos bajo agitación continua. El pH se ajustó con ácido clorhídrico concentrado a un valor de 2.7 para la etapa de sensibilización, y 3.3 para la solución de activación. Los polvos fueron cuidadosamente lavados con agua destilada entre etapas con la finalidad de evitar la contaminación de las soluciones. El exceso de agua fue retirado con una pipeta de succión y las partículas puestas a secar en una mufla a 120°C durante 1 hora.

La solución del baño electrolítico se preparó con 8 g/L de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) como fuente del metal y 7 ml/L de formaldehído (HCHO) como agente reductor. La composición completa del baño para un litro de solución se muestra en la Tabla 3.1. El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el tartrato mixto de potasio y sodio ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) son agentes complejantes, haciendo el baño altamente estable, mientras que el 2,2-dipyridyl mejora la microestructura de la capa de cobre depositada. El baño alcalino se ajustó a pH 12 con una solución 0.5 M de NaOH, mientras que la temperatura de depositación fue de 70°C.

El cambio de pH de la suspensión fue directamente monitoreado cada minuto, y de ser necesario, ajustado al pH original con la solución de NaOH. Para este propósito, se empleó un medidor de pH *Sension+ PH3 Basic laboratory* (HACH) calibrado con soluciones estándar pH4, pH7 y pH10.

Una vez alcanzadas las condiciones de depositación del baño, 15 g/L de partículas de AlN activadas fueron adicionadas a la solución para ser recubiertas durante 10 minutos. Durante este tiempo, la suspensión se mantuvo bajo agitación magnética constante para asegurar que las partículas estuviesen siempre expuestas a la solución electrolítica. Las partículas fueron metalizadas en tres etapas consecutivas de metalización con la finalidad de incrementar la cantidad de cobre depositada. En el caso de la segunda y tercera metalización, no se requirió activar las superficies con paladio, puesto que el recubrimiento de la primera depositación actúa por sí mismo como superficie autocatalítica permitiendo la depositación del cobre. Similar al proceso de activación, después de la tercera metalización, las partículas fueron separadas de la solución por decantación, lavadas con agua destilada y secadas a 120°C por 1 hora.

**Tabla 3.1** Composición del baño electrolítico de cobre para un litro de solución.

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

El contenido de cobre depositado en las partículas se determinó por espectrometría de absorción atómica (*Perkin Elmer PINNACLE 900H*). Para ello, el metal presente en 2 g de polvos AlN-Cu fue disuelto en 30 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado por inmersión de las partículas metalizadas durante 30 minutos. La solución resultante fue diluida con agua destilada a un volumen de 250 ml para la correcta determinación del cobre.

### **3.3 Síntesis de compósitos Cu/AlN**

#### **3.3.1 Preparación de mezclas**

Con el propósito de estudiar el efecto de los precursores de nitruro de aluminio recubierto con cobre (AlN-Cu) en el comportamiento de sinterización y microestructura de los compósitos resultantes Cu/AlN, se realizó un análisis comparativo de mezclas preparadas a partir de cobre con partículas de AlN puro, con el de mezclas de cobre con partículas metalizadas AlN-Cu. En ambos casos se efectuaron los balances de carga para variar el contenido de la fase AlN en 10, 20 y 30 %volumen, y la diferencia el cobre matriz. Las mezclas a sinterizar se prepararon en seco por molino de bolas en atmósfera ambiente durante 1 hora. Se utilizaron bolas de alúmina de 2.5 mm de diámetro como medio de mezclado, con una relación peso-bolas 1:1.

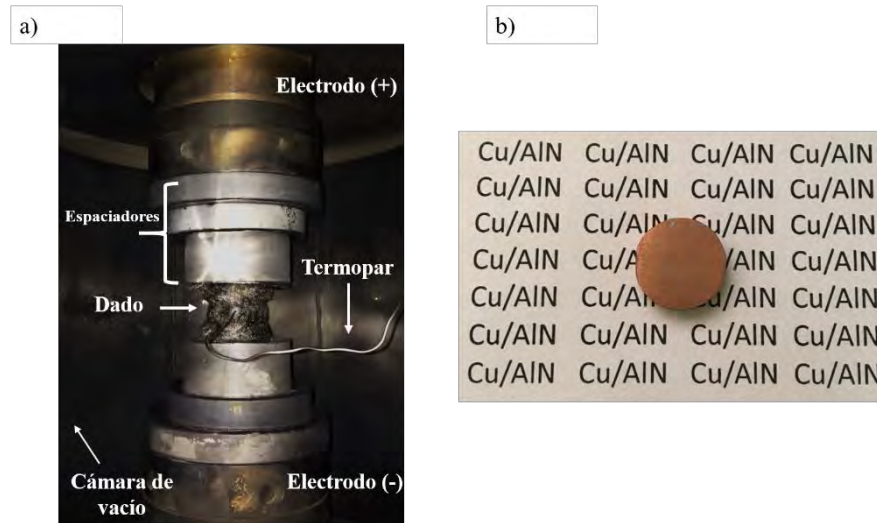
#### **3.3.2 Conducta a la compresibilidad de mezclas**

Se elaboraron curvas de compresibilidad, presión vs. densificación, para cada composición a partir de aproximadamente 5 g de polvos. Las mezclas fueron compactadas en una prensa hidráulica *Carver* por compactación axial en frío en un dado cilíndrico de acero de 1.3 cm de diámetro interno. La curva de compresibilidad se construyó en el rango de presión de 34 a 600 MPa en intervalos de 37 MPa, intervalo equivalente a cargas de media tonelada. El tiempo de permanencia a la presión aplicada fue de un minuto.

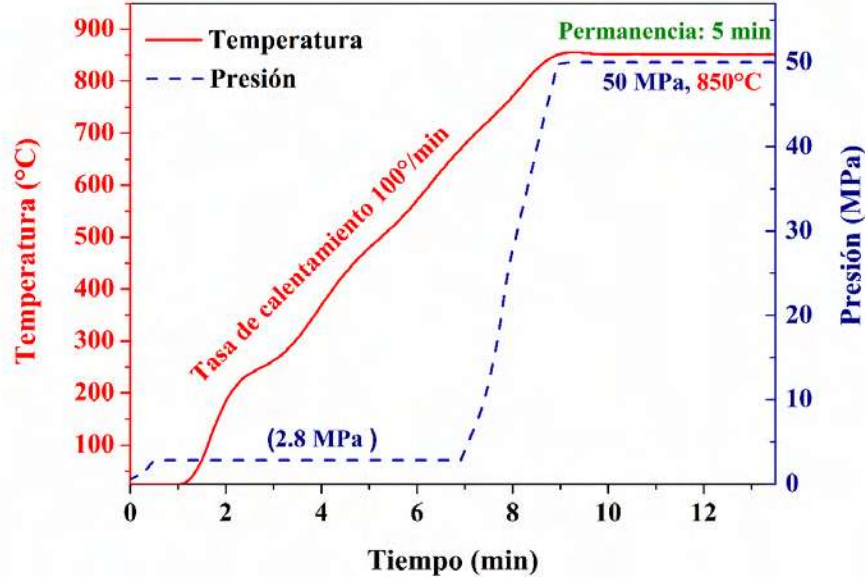
#### **3.3.3 Consolidación en caliente de compósitos Cu/AlN**

La consolidación de las mezclas Cu-AlN se llevó a cabo por la técnica de Sinterización de Pulsos de Corriente Eléctrica (*Pulsed Electrical Current Sintering*, PECS) en un equipo LABOX-1550i75S (*SinterLand Co. Ltd., Japan*). Aproximadamente 6 gramos de polvos fueron cargados en un dado de grafito con un diámetro interno de 15 mm. Para evitar que los polvos se adhirieran a la pared del dado, se usó hoja de grafito de 0.2 mm de espesor. El exterior del dado fue cubierto con una tela de grafito para evitar pérdidas de calor. Con la muestra en posición, la cámara del equipo fue evacuada a una presión menor de 5 Pa. Con el propósito de monitorear la temperatura, se utilizó un termopar tipo K insertado en la superficie del dado, como se muestra en la Figura 3.2. La relación de pulsos ON/OFF fue de 12/2, correspondiente a una secuencia de 12 pulsos de corriente directa por 2 periodos de cero corriente. La temperatura de sinterización de 850°C se alcanzó por calentamiento a

100 °C/min. El tiempo de permanencia a la máxima temperatura de sinterización fue de 5 minutos. Durante este tiempo, se aplicó una presión constante de 50 MPa. Al final del tiempo de permanencia, la corriente y la presión fueron retiradas para permitir un rápido enfriamiento del dado a través del sistema de enfriamiento por agua de la cámara de vacío. El perfil de sinterización por PECS de los compósitos Cu/AlN se presenta en la Figura 3.3. El tiempo total del ciclo de sinterización fue de 14 minutos.



**Figura 3.2** (a) Fotografía del montaje experimental del dado de grafito al interior de la cámara de vacío previo a la sinterización. (b) Fotografía de un compuesto Cu/AlN obtenido por sinterización PECS.



**Figura 3.3** Perfil de sinterización por PECS de los compósitos Cu/AlN.

### 3.4 Caracterización microestructural de polvos precursores y compósitos

#### 3.4.1 Difracción de rayos X

Se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X usando radiación monocromática de Cu con longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , voltaje de aceleración de 40 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA, en un equipo *BRUKER D8 Advance*. Los polvos sueltos de AlN, Cu y mezclas Cu-AlN, en sus diferentes momentos de preparación, fueron colocados en el portamuestras de polvos para tal propósito, mientras que los compósitos fueron examinados en cortes transversales sin más preparación adicional que limpieza superficial. El rango de barrido  $2\theta$  fue 10 a  $80^\circ$ , tamaño de paso  $0.02^\circ$  y tiempo de adquisición de 0.5 segundos por paso. Las fases presentes en las muestras examinadas fueron identificadas con apoyo del software de análisis de perfiles y estructuras *TOPAS* con datos de tarjetas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

### ***3.4.2 Microscopía electrónica de barrido***

La examinación microscópica de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *JEOL JSM-7600F* en modo de electrones secundarios y retrodispersados, efectuando estudios complementarios de microanálisis químicos EDS, mapeos de distribución de elementos y análisis de composición en línea, con el detector instalado *BRUKER XFlash 6130*. Dado el contenido metálico del material estudiado, en el caso de los polvos compósitos Cu-AlN y los compósitos Cu/AlN, no fue necesario recubrir las muestras para su estudio.

### ***3.4.3 Distribución y tamaño de partícula***

El tamaño y distribución de tamaño de partícula de los polvos precursores, los polvos compósitos AlN-Cu y las mezclas Cu-AlN, se determinó con un analizador centrífugo automático de partícula *LS 1000 Beckman Coulter*. El principio de funcionamiento del equipo es el fenómeno de sedimentación y la medición se efectúa por un método de transmisión óptica. Las características de tamaño de partícula se mostraron como funciones de distribución acumulativa y el parámetro tamaño medio de partícula  $D_{50}$ , definido como el tamaño de partícula para el cual la cantidad de partículas corresponde al 50%.

### ***3.4.4 Área superficial***

El área superficial específica de las partículas se midió con un analizador de área superficial por la técnica BET mediante el método de adsorción de una monocapa de gas nitrógeno en la superficie problema, empleando un determinador *Horiba 9600*. Para realizar la medición, la superficie de los polvos se sometió a un proceso de desgasificación de limpieza superficial, consistente en calentamiento aislado a 150°C por 1 hora bajo atmósfera dinámica de nitrógeno. La medición se efectuó por adsorción de una mezcla de gas de relación 70N<sub>2</sub>-30He.

### ***3.4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada rápida de Fourier***

Los polvos de AlN recubiertos con cobre fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) en un espectrómetro de infrarrojo por transformada de *Fourier Tensor 27 BRUKER*, con el principal propósito de examinar los posibles productos de reacción de hidrólisis del AlN en medio acuoso en la etapa de estudio de la hidrolización de los precursores de nitruro, así como el análisis del producto final de metalizado de polvos

compósitos AlN-Cu. Los datos fueron recolectados en el rango de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Para el análisis, se prepararon pastillas del material de estudio y bromuro de potasio (KBr).

### 3.4.6 Densidad

La densidad aparente de los polvos se midió con un densímetro *Micrometrics Accupyc 1330* por el método del desplazamiento de gas empleando gas helio como fluido en la calibración del volumen de celda del picnómetro y determinar el volumen de muestra.

En la determinación de la densidad de los compósitos Cu/AlN se aplicó el método de Arquímedes empleando tolueno como medio de desplazamiento. Se registró el peso de las muestras secas y luego se dejaron inmersas en tolueno por 24 horas. La masa de los compósitos fue medida con una balanza marca *Ohaus* con una exactitud de 0.0001 g. La densidad aparente de los consolidados y la porosidad abierta se determinó mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Densidad aparente} = \frac{m_d}{(m_w - m_{in})} \rho_T \quad (3.1)$$

$$\text{Porosidad abierta} = \frac{m_w - m_d}{m_w - m_{in}} \quad (3.2)$$

Donde  $m_d$  es el peso de la muestra seca,  $m_{in}$  es el peso de la muestra sumergida en tolueno y pesada mientras está suspendida,  $m_w$  es el peso de la muestra después de remover el exceso de tolueno de la superficie, y  $\rho_T$  es la densidad del tolueno ( $\rho_T = 0.88412 - 0.00092248 * T(^{\circ}C)$ ).

La densidad relativa ( $D_r$ ) de los compósitos se calculó a partir de la ecuación (3.3). El valor de densidad teórica ( $D_t$ ) para cada caso se calculó a partir del modelo de la regla de las mezclas, considerando valores de densidad teórica de 8.96 g/cm<sup>3</sup> y 3.26 g/cm<sup>3</sup> para el cobre y nitruro de aluminio, respectivamente. Los valores de densidad que se reportan corresponden al promedio de cuatro muestras por composición.

$$\% \text{Densificación} = \left( \frac{D_a}{D_t} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

La porosidad cerrada se calculó de la diferencia entre la porosidad total menos la porosidad abierta.

### 3.4.7 Dureza

La dureza Vickers de los consolidados se determinó con un durómetro *Zwick/Roell Indentec* utilizando un indentador de punta piramidal de cuatro caras con ángulo de vértice de 136°. El ensayo se realizó con una carga de 500 gramos, aplicada durante 10 segundos en la superficie de las muestras pulidas a espejo. Con la ayuda de un sistema de video se midieron las diagonales que resultan después de aplicar la carga. La magnitud de la dureza Vickers en la zona de contacto indentador-muestra, que representa la resistencia del material a la deformación plástica, se calcula por la relación:

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2}}{d^2} \quad (3.5)$$

Donde  $d$  es la media aritmética de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  producidas por el indentador,  $\alpha$  es el ángulo de vértice del indentador y  $P$  es la carga aplicada. Los valores de dureza reportados corresponden al promedio de 10 indentaciones por muestra.

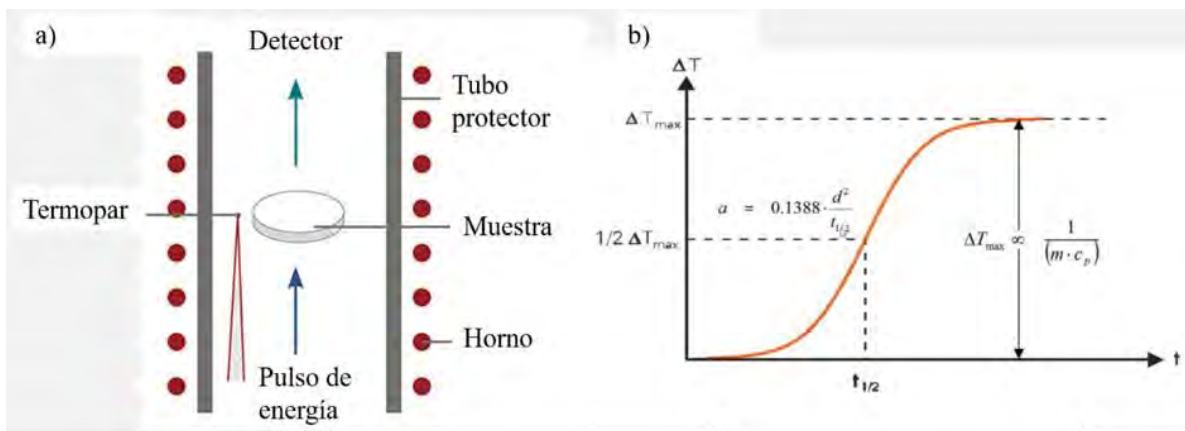
## 3.5 Caracterización térmica de compósitos Cu/AlN

### 3.5.1 Conductividad térmica

La conductividad térmica de los consolidados Cu/AlN se determinó por el método del pulso láser (*laser flash*) utilizando un equipo *Netzsch LFA 467 HT HyperFlash*. La técnica permite medir experimentalmente el parámetro termofísico de difusividad térmica ( $\alpha$ ) del material, necesario para, en conjunto con la conductividad térmica, describir las propiedades de transporte de calor de un material. En la medición, la superficie inferior de la muestra es calentada con un pulso de energía. El cambio de temperatura resultante en la superficie superior se registra con un detector infrarrojo (Figura 3.4.a). El curso típico de las señales se presenta en la Figura 3.4.b. Con el tiempo medio de subida (*half time*,  $t_{1/2}$ , valor de tiempo a la altura media de la señal de subida), el grosor de la muestra ( $d$ ) y la difusividad térmica ( $\alpha$ ), se calcula la conductividad térmica ( $\lambda$ ) a través de la ecuación 3.6. El calor específico ( $C_p$ ) de la muestra se determina usando la altura de la señal ( $\Delta T_{\max}$ ) comparada con la altura de la señal de un material de referencia.

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T) \quad (3.6)$$

Las muestras con tamaño de 10 x 10 mm con 2 mm de espesor fueron pulidas a espejo en ambas caras y recubiertas con grafito para evitar la reflexión de la luz. La medición se realizó en un rango de temperaturas de 30 a 600°C en atmósfera de argón. Con el propósito de medir la capacidad calorífica de las muestras ( $C_p$ ), se utilizó una muestra estándar de grafito como referencia.



**Figura 3.4** (a) Método light Flash y (b) Curva característica del incremento de la temperatura de la muestra después de ser irradiada por un pulso de alta energía.

### 3.5.2 Coeficiente de expansión térmica

El coeficiente de expansión térmico de los compósitos Cu/AlN se midió por ensayos de dilatometría en un equipo *Netzsch DIL 402 PC/4* en función de la temperatura. Para la calibración del equipo, se empleó un estándar de alúmina. Las muestras analizadas en forma de barras rectangulares de 4x4x10 mm, preparadas por corte con disco de diamante y rectificadas con papel de SiC número 600, fueron colocadas horizontalmente al interior de la cámara del horno entre un vástago extensor que detecta el cambio dimensional y una plataforma fija de alúmina. El ciclo de calentamiento consistió en elevar la temperatura hasta 600°C a una tasa de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de argón. El coeficiente de expansión térmico se determinó mediante la ecuación 3.7, que representa el producto del cambio de longitud ( $L$ ) de la muestra con la temperatura ( $T$ ) por el inverso de la longitud inicial ( $L_0$ ).

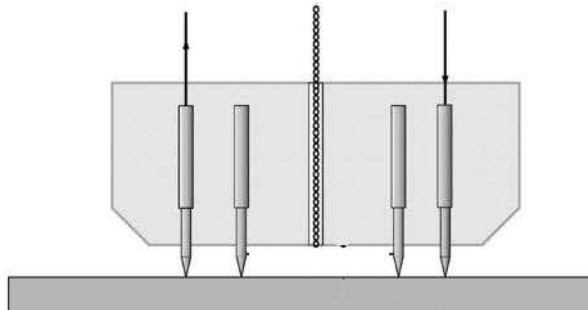
$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T} \quad (3.7)$$

### 3.6 Conductividad eléctrica

Se realizaron mediciones de conductividad eléctrica de los compósitos Cu/AlN a temperatura ambiente utilizando la técnica de caída de potencial de corriente alterna (ACPD) para determinar la resistencia eléctrica. Se utilizó una variación del sensor típico con cuatro electrodos colocados en línea recta, como se muestra en la Figura 3.5. En la medición se hizo incidir una corriente eléctrica de 10 mA en los electrodos de los extremos, registrando la caída de voltaje en los electrodos internos. Con la resistencia eléctrica se calculó la conductividad eléctrica mediante la ecuación 3.8:

$$\sigma = \frac{1}{R\pi A} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (3.8)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $A$  es la separación de los cuatro electrodos desplegados que inducen la corriente al material (en este caso, 4 mm) y  $R$  es la resistencia eléctrica medida. En el arreglo experimental se utilizó un puente de resistencias AC marca Stanford Research Systems modelo SIM 921.

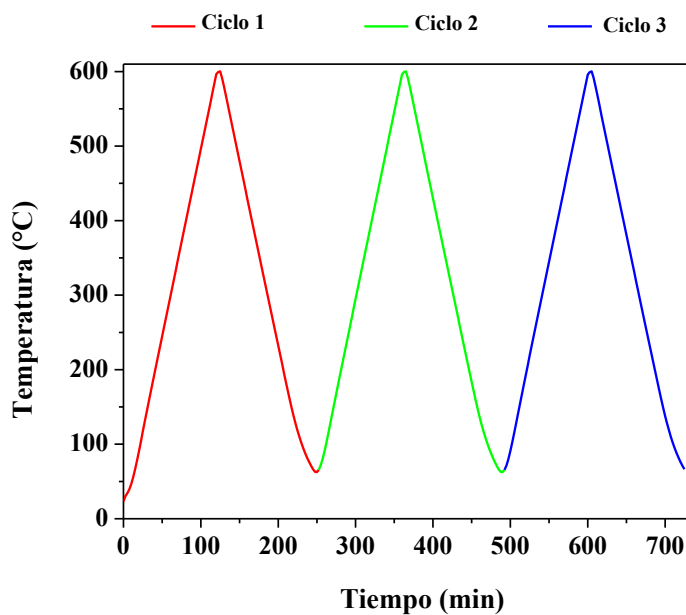


**Figura 3.5** Sistema de medición de caída potencial de cuatro puntos.

### 3.7 Estabilidad térmica y dimensional de los compósitos Cu/AlN

Con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica dimensional de los compósitos Cu/AlN, se realizaron tres ciclos térmicos consecutivos de calentamiento-enfriamiento hasta 600°C en el dilatómetro *Netsch DIL 402 PC/4*, como muestra el ciclo térmico de la Figura 3.6. Las mediciones se realizaron a una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 K/min en atmósfera de argón.

Adicionalmente, se realizaron estudios de oxidación a temperatura elevada en el compuesto Cu-30AlN para evaluar su estabilidad por exposición a diferentes condiciones. La atmósfera de trabajo fue aire ambiente y la temperatura 400, 500 y 600°C, con tiempos de exposición de 1, 4, 8, 12 y 24 horas. Se registró cuidadosamente la ganancia en peso utilizando una balanza marca *Ohaus* con una exactitud de 0.0001 g.



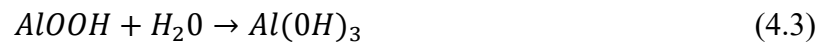
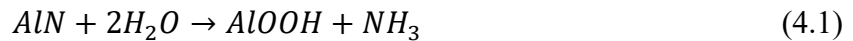
**Figura 3.6** Régimen de temperatura utilizado para evaluar la estabilidad térmica de los compósitos Cu/AlN.

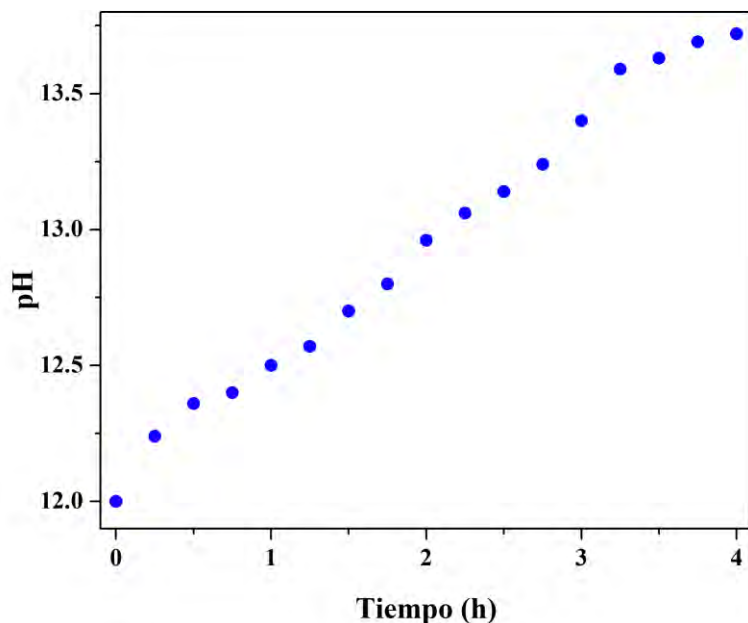
# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Obtención de polvos compósito AlN-Cu mediante recubrimiento autocatalítico

#### 4.1.1 Evaluación de la reacción de hidrólisis de partículas de AlN en la solución electrolítica de cobre

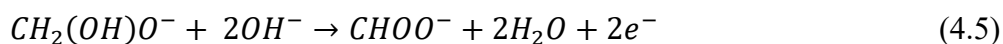
Como se expuso en la revisión de la literatura, la depositación electrolítica de cobre en AlN es complicada por la reacción de hidrólisis del nitruro en medio acuoso a las condiciones alcalinas del baño electrolítico. Por tal motivo, en la definición de un entorno óptimo de metalización, en una primera etapa se estudió la evolución de la reacción de hidrólisis de los polvos de AlN en su condición de recién recibidos, monitoreando la variación del pH de la solución electrolítica hasta por un tiempo de 4 h a la temperatura de 70 °C. El pH inicial se ajustó a un valor de 12, condición alcalina necesaria para la reducción de cobre en la reacción autocatalítica [9,103], pero que induce la hidrólisis del AlN [70,74]. Como se observa en la Figura 4.1, el pH incrementó a 13.7 después de las 4 h de exposición, en respuesta al desarrollo de NH<sub>3</sub> por la reacción de hidrólisis[69]:





**Figura 4.1** Cambio del pH de la solución electrolítica al metalizar partículas de AlN a 70 °C.

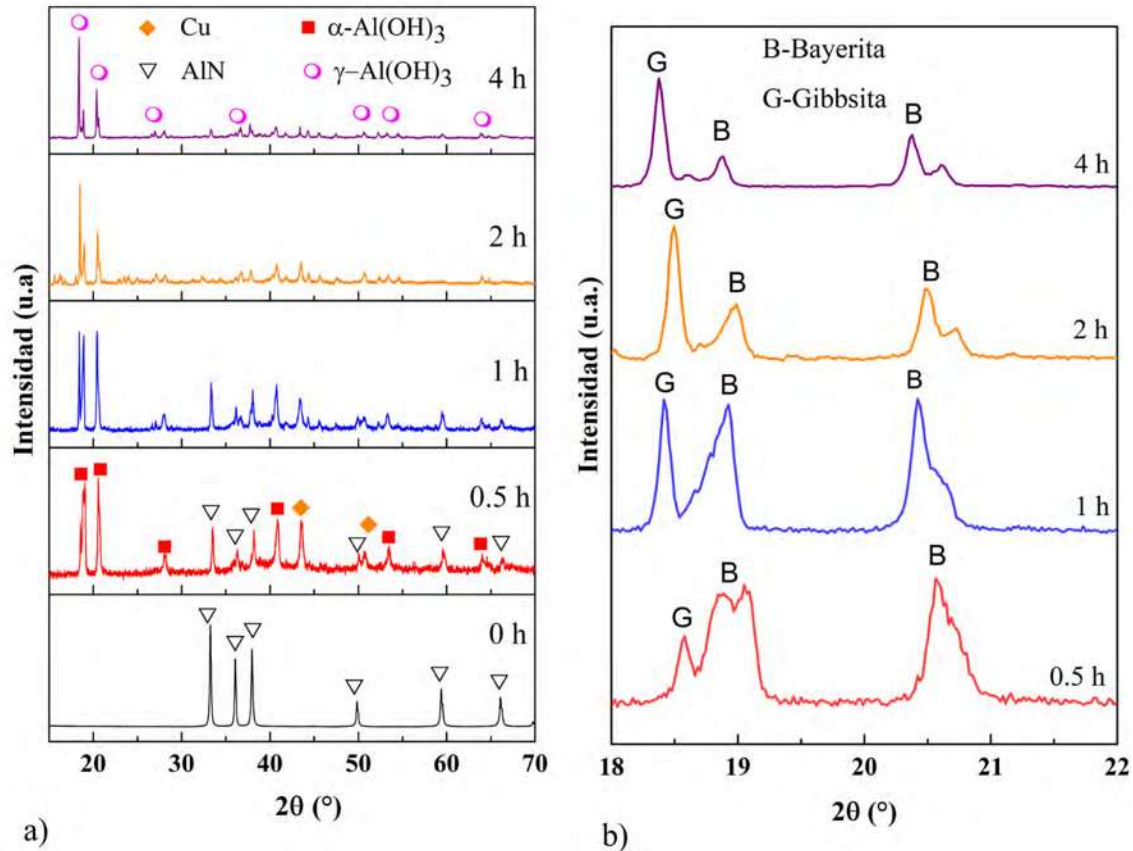
El contenido de cobre depositado en la superficie de los polvos de AlN, determinado mediante espectroscopia de absorción atómica, se muestra en la Tabla 4.1. El resultado confirma que el incremento del pH afecta la tasa de depositación, causando una disminución de cobre de 19.1% peso a 6.5% peso, cuando el tiempo de depositación aumenta de 0.5 a 4 h. La disminución en la tasa de depositación a pH mayor a 12.5 se debe al consumo de iones  $\text{OH}^-$  por la hidrólisis del formaldehído a metilenglicol, seguido de su oxidación a iones formiato, como reporta F. Hanna y col. [63]:



**Tabla 4.1** Contenido de cobre en los polvos de AlN hidrolizados por inmersión en la solución electrolítica a diferentes tiempos

Tiempo (h)	%peso de Cu
0.5	19.1
1	16.7
2	10.4
4	6.5

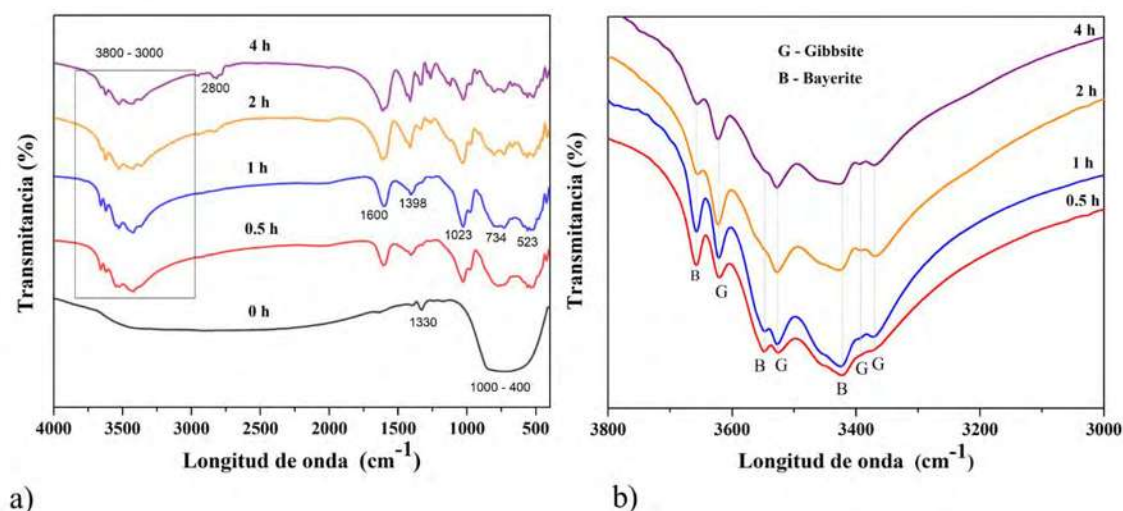
Los difractogramas de rayos X de los polvos de AlN en condición de recibidos y de metalizados, expuestos a diferentes tiempos en la solución electrolítica a 70 °C, se muestran en la Figura 4.2. En el patrón del AlN (0 h), sólo se observan picos que corresponden a la estructura hexagonal de la fase del AlN, mientras que los polvos metalizados muestran reflexiones características del cobre, particularmente a tiempos de 0.5 y 1 h. En consistencia con el análisis cuantitativo por absorción atómica, la intensidad relativa del Cu decrece con el tiempo de metalizado, lo cual indica la reducción de la tasa de depositación por la reacción de hidrólisis, mientras que la degradación de AlN queda demostrada por la disminución de la intensidad relativa de los picos de AlN, debido a la aparición de hidróxidos de aluminio. Para tiempos prolongados, los hidróxidos de aluminio fueron el mayor componente entre las fases. La indexación de los patrones revelaron la formación de dos politipos de hidróxidos de aluminio: bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) y gibbsita ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>). La transformación de bayerita a gibbsita ocurre con el incremento del tiempo de inmersión, como se muestra en la Figura 4.2b. A 0.5 h, la fase de hidróxido predominante fue la bayerita. De acuerdo con la reacción de hidrólisis (Ec.4.1), inicialmente el AlN es parcialmente descompuesto para formar AlOOH. Sin embargo, no se observaron reflexiones asociadas con esta fase, indicando una rápida cristalización de la fase bayerita. Con el incremento del tiempo de exposición, se presentó un incremento en el pH y la transformación de bayerita a gibbsita. La fase inicial OH-Al producida fue inestable y se disoció en iones OH<sup>-</sup> que fueron depositados como gibbsita por un mecanismo de disolución-reprecipitación [104]. Después de 4 h, la fase en mayor proporción fue la gibbsita, indicando ser la fase termodinámicamente más estable, lo que coincide con reportes de la literatura [105].



**Figura 4.2** Patrones DRX de polvos de AlN inmersos a diferentes tiempos en la solución electrolítica a 70°C. (a) Formación de fases. (b) Detalle de la región de transformación de bayerita a gibbsita. Tarjetas JCPDS número 01-076-0565, 00-020-001, 00-012-0460 y 04-00-004-0836 para AlN,  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> y Cu, respectivamente.

Los grupos funcionales en las muestras hidrolizadas fueron caracterizados por FT-IR en el rango de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.3). Similar a lo reportado en la literatura [77], los polvos de AlN exhiben una amplia banda de transmitancia entre 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  y otra pequeña banda a 1330  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.3a) debido a los diferentes modos de estiramiento del AlN [16]. En el caso de los polvos metalizados, el perfil FT-IR exhibe bandas características adicionales. La banda en el rango de 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a hidróxidos de aluminio [71], confirmando la degradación de los polvos de AlN en el baño electrolítico. A baja longitud de onda, la banda centrada a 1600  $\text{cm}^{-1}$  fue caracterizada como presencia de agua físicamente absorbida. La banda localizada en 1398  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a moléculas de agua ligadas a iones de aluminio en coordinación tetraédrica de la fase bayerita, y la banda en 1023  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación O-H de la gibbsita. Las bandas de bayerita en 734  $\text{cm}^{-1}$  y 523  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a la coordinación hexagonal y tetragonal del Al, respectivamente [10-12].

Adicional a las bandas de transmitancia de la bayerita y la gibbsita, las muestras tratadas a 2 y 4 h también revelan bandas débiles en 2950 y 2925  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de estiramiento de grupos CH, indicando la presencia de componentes orgánicos derivados de las reacciones (4.4) y (4.5). Detalles del perfil de FT-IR en el rango de 3800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  se presentan en la Figura 4.3b. La transformación de bayerita a gibbsita es clara con el aumento del tiempo de inmersión a través del progreso de las bandas de bayerita en 3657, 3549 y 3423  $\text{cm}^{-1}$  a las bandas características de gibbsita en 3623, 3527, 3394 y 3375  $\text{cm}^{-1}$  [106]. Este resultado confirma la formación de las fases bayerita y gibbsita durante el metalizado de polvos de AlN, corroborando el resultado obtenido por difracción de rayos X.

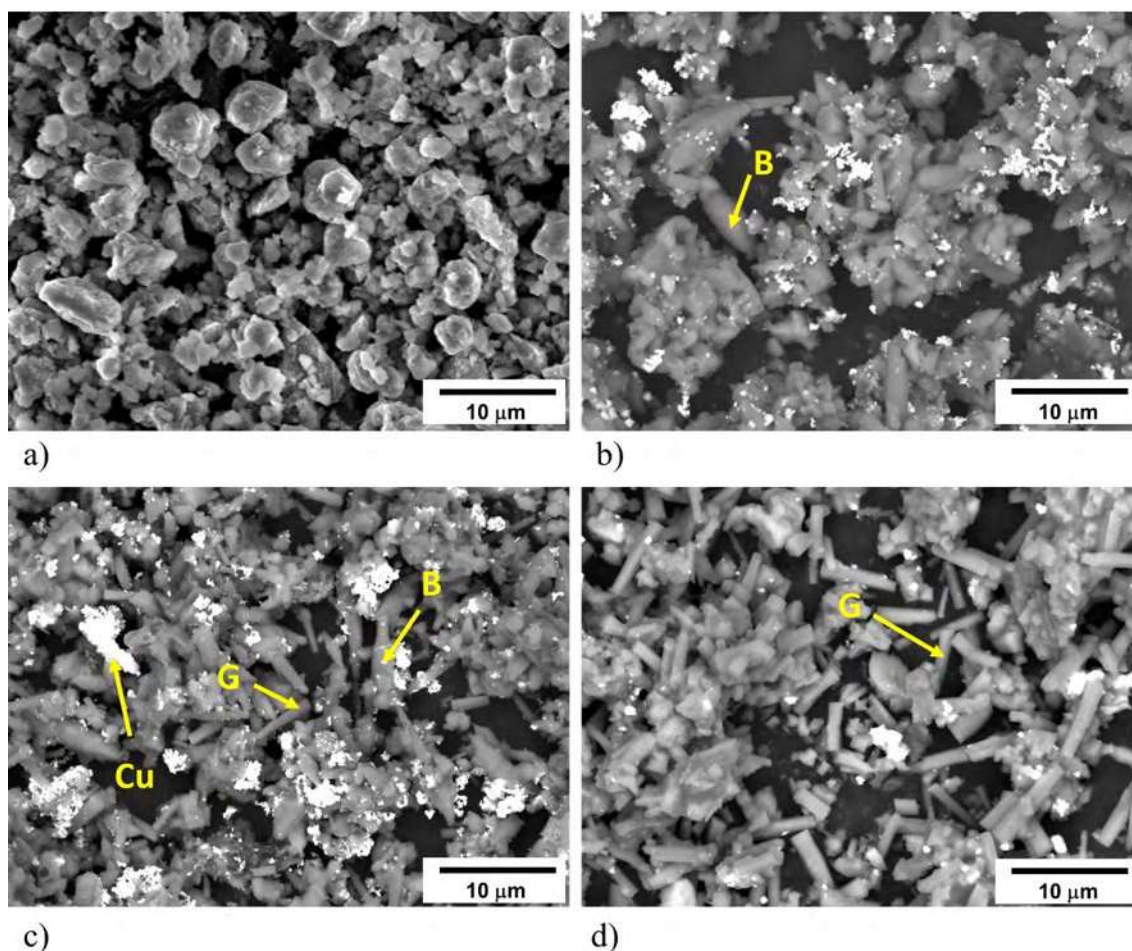


**Figura 4.3** Perfil FT-IR de polvos de AlN inmersos en la solución electrolítica a 70°C por diferentes tiempos. (a) Región 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . (b) Detalles de las bandas de transmitancia en la región 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Los cambios morfológicos de las muestras hidrolizadas se muestran en la Figura 4.4. La morfología del polvo precursor del AlN es aproximadamente equiaxial, con bordes suaves y caras redondeadas (Figura 4.4a). Con el incremento del tiempo de exposición, la evolución de bayerita a gibbsita se identificó a través de sus morfologías características [71,107], lo cual coincide con los resultados encontrados por DRX y el análisis FT-IR. A 0.5 h se forman largos somatoides de bayerita (B) como resultado de la hidrólisis de los polvos de AlN (Figura 4.4b). Es evidente un pequeño incremento en el tamaño de partícula por aglomeración. Después de 1 h, la conformación de fases en la muestra cambió. Las partículas

elipsoidales de bayerita son acompañadas por una alta fracción de partículas prismáticas que corresponden a la fase gibbsita (G) (Figura 4.4c). A 2 h de exposición, la mayoría de las partículas corresponden a la fase gibbsita, como se encontró por análisis DRX y FR-IR, teniendo las partículas una relación de aspecto 1:5. El fenómeno de hidrólisis no sólo disminuye la tasa de metalización con el tiempo, también induce la precipitación de cobre, pero no como recubrimiento.

En conclusión, debido a la degradación del AlN en el proceso de obtención de polvos compósitos AlN-Cu por metalización a partir de una solución electrolítica en condiciones alcalinas, es necesario acondicionar la superficie del AlN con una película de pasivación que evite la formación de los diferentes politipos de hidróxido de aluminio.



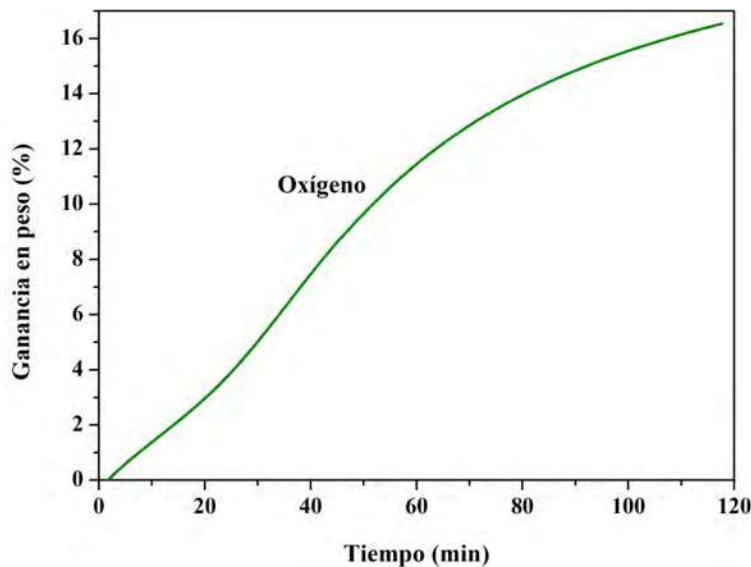
**Figura 4.4** Morfología de las muestras hidrolizadas en función del tiempo de exposición. (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h. Fase bayerita (B), fase gibbsita (G), fase cobre (Cu).

#### ***4.1.2 Pasivación de partículas de AlN y su impacto en la reacción de hidrólisis***

La literatura reporta que es posible preparar polvos compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$  por depositación autocatalítica de cobre en medio alcalino [62,68,108], al ser la alúmina químicamente estable en el medio acuoso a pH 11.5-12.5, condición alcalina necesaria para la depositación de cobre. Es de esperar entonces que una película pasiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie del AlN pudiera evitar su hidrolización en la obtención de los polvos compósitos AlN-Cu. Un estudio de Li y col. [80] muestra cómo la formación de una capa protectora de óxido por tratamiento de oxidación térmica inhibe la hidrólisis de partículas de AlN en soluciones ácidas de agua destilada a temperatura ambiente. En el presente trabajo se investigó la pasivación de las partículas de AlN en atmósferas de oxígeno puro y aire seco y su impacto para evitar la degradación por hidrólisis en el baño alcalino electrolítico de cobre.

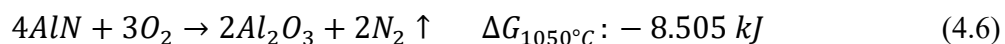
##### ***4.1.2.1 Formación de película de pasivación en atmósfera de oxígeno***

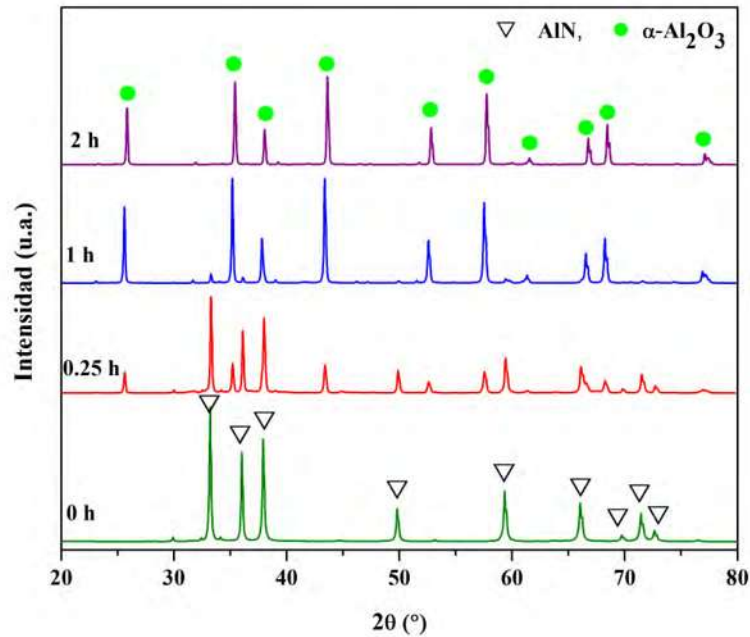
La superficie del AlN fue pasivada con la formación de una capa de óxido de aluminio por reacción sólido-gas en oxígeno puro. Se eligió la temperatura de 1050 °C por antecedentes en la literatura [80]. La Figura 4.5 muestra el resultado del estudio termogravimétrico de oxidación isotérmica de los polvos de AlN a 1050°C por 2 horas. La curva de ganancia en peso presenta un comportamiento parabólico lineal, con un inmediato incremento de masa cuando el flujo de oxígeno entra en contacto con la muestra, lo que indica la reacción altamente espontánea entre el nitruro de aluminio y oxígeno. La oxidación completa del AlN debiera ser acompañada por una ganancia en masa de 24.4% [109]. En el estudio se obtuvo una ganancia aproximada de 16.5% después de 2 h de oxidación, indicando un alto grado de conversión a ese tiempo, por lo cual debe formarse una capa gruesa de alúmina que disminuya demasiado el volumen del AlN, que es el material de interés. Se realizaron entonces oxidaciones en un horno tubular a los tiempos de permanencia de 0.25, 1 y 2 h, que de acuerdo al análisis termogravimétrico representan ganancias en peso por oxidación de 4, 11.5 y 16.5 % para una mayor caracterización.



**Figura 4.5** Curva de oxidación de polvos de AlN bajo atmósfera de oxígeno hasta un tiempo de 2 horas a 1050°C.

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos AlN precursores y polvos oxidados se presentan en la Figura 4.6 El análisis de rayos X muestra que el producto de oxidación es  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la intensidad de sus picos característicos incrementa con el tiempo de oxidación. A tiempo de permanencia 0.25 h las reflexiones del AlN son mayores comparadas con aquellas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; conforme incrementa el tiempo de exposición, sólo se observan reflexiones de óxido. La reacción de formación de alúmina a partir de los polvos de nitruro sucede conforme a la reacción de la ecuación 4.6. La intensa conversión bajo atmósfera de oxígeno puro puede dificultar el control del crecimiento de una capa fina y uniforme en la superficie de partículas de AlN en el proceso de obtención de partículas pasivadas.

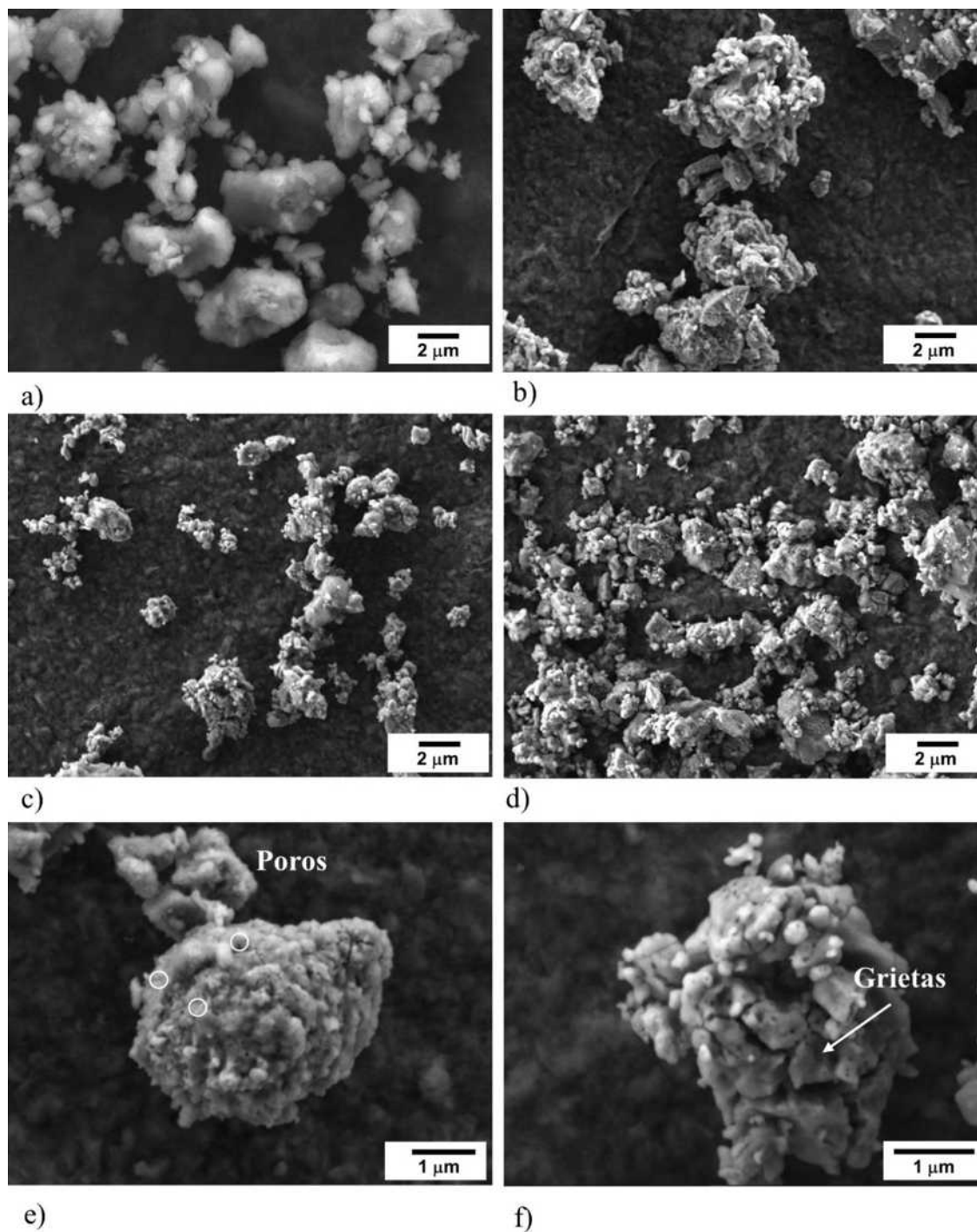




**Figura 4.6** Patrones de difracción de polvos de AlN en función del tiempo de oxidación (0, 0.25, 1 y 2 horas). Tarjetas JCPDS número 01-076-0565 y 04-004-2852 para AlN y  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

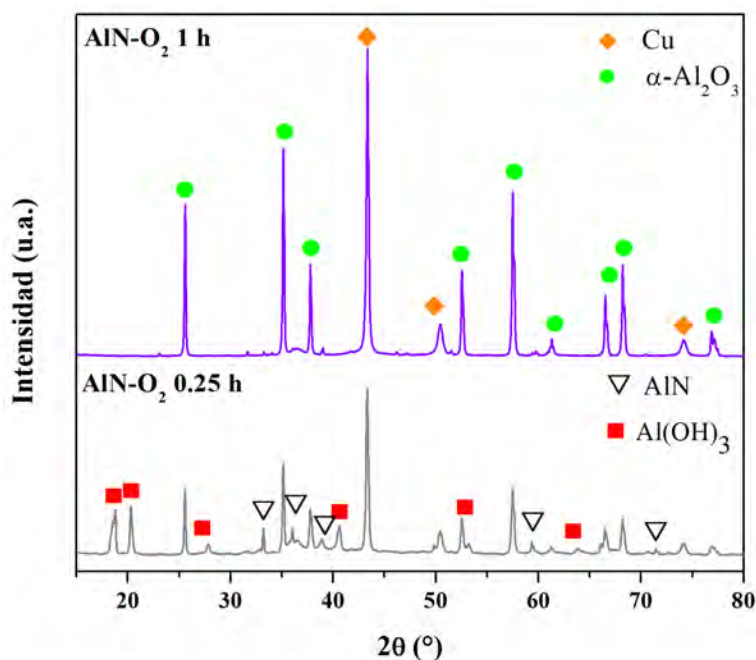
La morfología de los polvos precursores y las muestras oxidadas se muestra en la Figura 4.7. El polvo precursor de AlN (Figura 4.7a) consiste en partículas de forma irregular con una amplia distribución de tamaño de partículas. Las partículas del polvo oxidado (Figura 4.7 b-d) tienen morfología granular con efecto de agregación. Según Chaudhuri y col. [110] la oxidación del AlN presenta un crecimiento inicial capa por capa que es seguido por el crecimiento de islas que hacen que las partículas se aglomeren. Las Figura 4.7e y Figura 4.7f revelan la formación de poros y grietas en la microestructura de los polvos de AlN oxidados. El alto potencial oxidante acelera la reacción 4.6, donde la liberación de producto gaseoso puede formar una capa fracturada. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, cada mol de nitruro que se descompone y oxida a alúmina representa un incremento volumétrico de 2.7%, lo que origina estrés superficial con el consecuente desprendimiento y formación de grietas. Además, mientras mayor es el espesor del óxido formado, la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el núcleo de AlN y la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , origina

mayor esfuerzo en la intercara de contacto y el desprendimiento y ruptura del óxido formado [111].



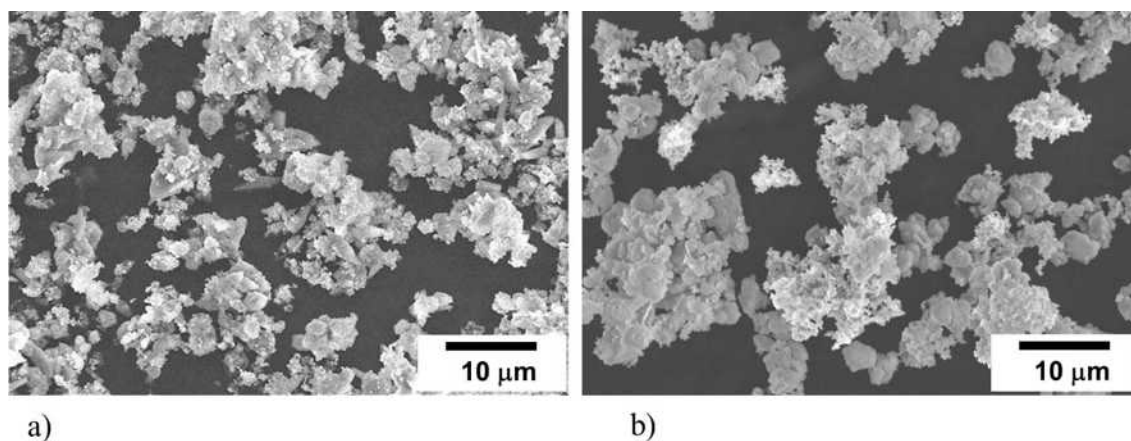
**Figura 4.7** Morfología de polvos de AlN en función del tiempo de oxidación (a) 0 h, (b) 0.25 h, (c) 1 h y (d) 2 h. Evidencia de porosidad y microfracturas en polvos oxidados durante (e) 0.25 h y (f) 1h.

Para evaluar el efecto de la capa de óxido en el AlN sobre la capacidad de evitar la hidrólisis, los polvos tratados térmicamente a 0.25 y 1 h fueron inmersos en la solución del baño autocatalítico. El tiempo de 2 horas se descartó a causa de la excesiva transformación de nitruro a alúmina. El patrón de rayos X de los polvos expuestos a la solución electrolítica durante 20 minutos se presenta en la Figura 4.8. Se aprecia que fue posible la metalización con cobre de los polvos, como lo indican las reflexiones de la fase de Cu del recubrimiento. Sin embargo, la reacción de hidrólisis aún ocurre en la muestra oxidada a 0.25 h a pesar de la presencia de la alúmina protectora, lo cual se desprende de la aparición de los picos característicos de la fase bayerita. De acuerdo con la morfología observada en la Figura 4.7e, la oxidación origina poros que sirven como canales para el contacto entre el núcleo de AlN y la solución alcalina, lo que conlleva a la reacción de hidrólisis. En la muestra oxidada por 1 h, el difractograma DRX muestra las fases de cobre y alúmina, indicando una más efectiva inhibición de la reacción de hidrólisis. Sin embargo, la ausencia de reflexiones de AlN indica una alta conversión a la fase de óxido, de tal forma que la fase de interés AlN desaparece en gran proporción.



**Figura 4.8** Patrón de difracción de polvos de AlN oxidados a 0.25 h y 1 h después del baño electrolítico de cobre.

La morfología de los polvos después de ser metalizadas confirma la formación de bayerita cuando el tiempo de oxidación fue de 0.25 h (Figura 4.9.a). La morfología de las partículas metalizadas que se oxidaron por 1 h muestra una morfología similar a las partículas originales de AlN (Figura 4.9.b). En ambas imágenes se aprecia la presencia de cobre en la superficie. Se concluye que la oxidación del AlN en oxígeno puro a tiempo prolongado de 1 h ayuda a disminuir la reacción de hidrólisis en el metalizado. Sin embargo, es necesario mejorar el control de la capa de pasivación formada para evitar una alta pérdida del AlN de interés por transformación masiva a la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pasivante.



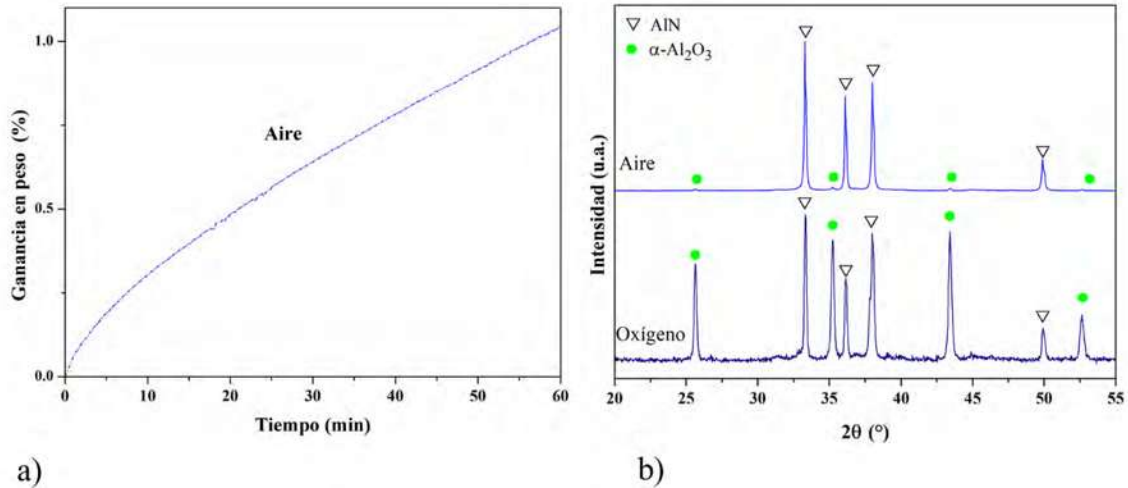
**Figura 4.9** Morfología de polvos de AlN oxidados a (a) 0.25 h y (b) 1 h después de la metalización por la técnica de deposición autocatalítica de cobre. Fase bayerita (B), fase de cobre (Cu).

#### ***4.1.2.2 Control de la película de pasivación en atmósfera de aire seco***

Además de las variables temperatura y tiempo de exposición, una alternativa para moderar las características de espesor y morfología de la capa pasiva de óxido formada sobre la superficie de las partículas de AlN durante la reacción sólido-gas, es el uso de una atmósfera de reacción con menor potencial oxidante. Para mejorar las características observadas de la película de pasivación formada se optó por realizar el tratamiento térmico con aire extra seco. Cálculos termodinámicos con el software Factsage [112] indican que a 1000 °C las energías libre de Gibbs para la reacción de oxidación (Ec.4.6) en atmósferas de aire (0.79 N<sub>2</sub>/0.21 O<sub>2</sub>) y de O<sub>2</sub> puro son -0.075kJ y -0.376 kJ, respectivamente. Es evidente que el proceso de oxidación es altamente espontáneo bajo atmósfera de oxígeno, y que en consecuencia la

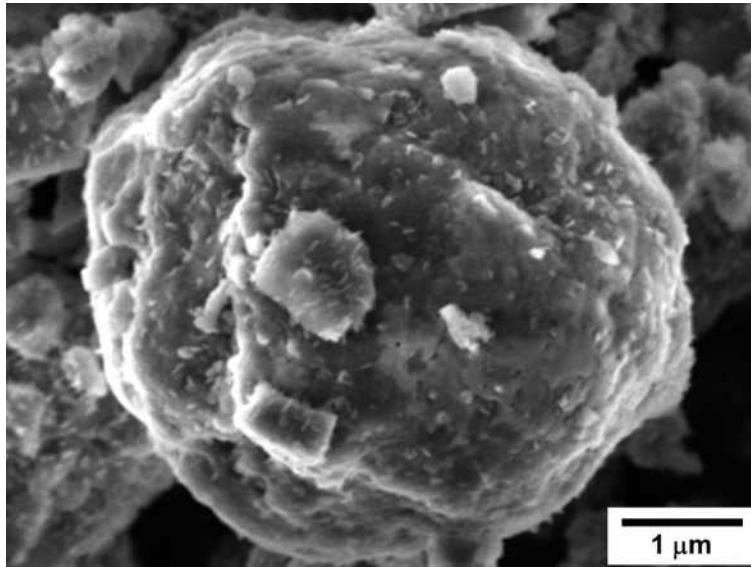
reacción violenta produce una elevada cantidad de alúmina, como se observó en la Figura 4.6.

La Figura 4.10 muestra el análisis termogravimétrico de la oxidación isotérmica de polvos de AlN en atmósfera de aire seco durante 1 h. El comportamiento de la oxidación es similar a lo observado en atmósfera de oxígeno, registrando una inmediata ganancia en peso cuando la atmósfera oxidante entra en contacto con la muestra. La ganancia en peso después de 1 h de exposición fue de sólo 1.04%, comparado con 11.4% registrado en la atmósfera de O<sub>2</sub> (Figura 4.5) para el mismo tiempo. El análisis de rayos X de los polvos oxidados (Figura 4.10b) muestra picos de las fases nitruro de aluminio y alúmina. La relación de intensidad ( $I_{\text{AlN}}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) entre los picos de difracción más intensos del AlN (100) en  $2\theta$  33.2° y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (202) en  $2\theta$  43.5° fue de  $(I_{\text{AlN}}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3})_{\text{aire}}=58.8$  para la oxidación en atmósfera de aire y de  $(I_{\text{AlN}}/I_{\text{Al}_2\text{O}_3})_{\text{O}_2}=1.13$  para la oxidación en atmósfera de oxígeno, relación que confirma el alto grado de oxidación en oxígeno puro y el control sobre el grado de oxidación que puede permitir la atmósfera de aire. Este grado de oxidación parcial del AlN, respecto al máximo posible que puede lograrse por oxidación completa del AlN, se asocia con la formación de una capa protectora de alúmina de bajo espesor que crece hacia el interior de la superficie, situación deseable para obtener partículas de estructura coraza/núcleo pasivadas que preserven la máxima cantidad en volumen de AlN y sean pasivas a la hidrólisis superficial por la protección del óxido formado.



**Figura 4.10** Efecto de la oxidación en atmósfera de aire en el comportamiento de polvos de AlN a 1000°C y tiempo de 1 hora. (a) Análisis termogravimétrico. (b) Fases detectadas por difracción de rayos X.

La morfología de superficie de las partículas de AlN oxidadas en aire se muestra en la Figura 4.11. La partícula presenta una capa de óxido más uniforme y libre de grietas que aquella obtenida en atmósfera de oxígeno (Fig. 4.7f). La capa oxidada resulta más delgada por el menor potencial de oxidación en aire, derivado de una ganancia en peso mucho menor, comparada con las partículas oxidadas en atmósfera de oxígeno. Esta capa de óxido delgada es más elástica y resistente. En términos de la morfología superficial deseada, una capa de óxido continua es más apropiada que la capa discontinua y permeable que permite la reacción de hidrólisis por la exposición del núcleo de nitruro.



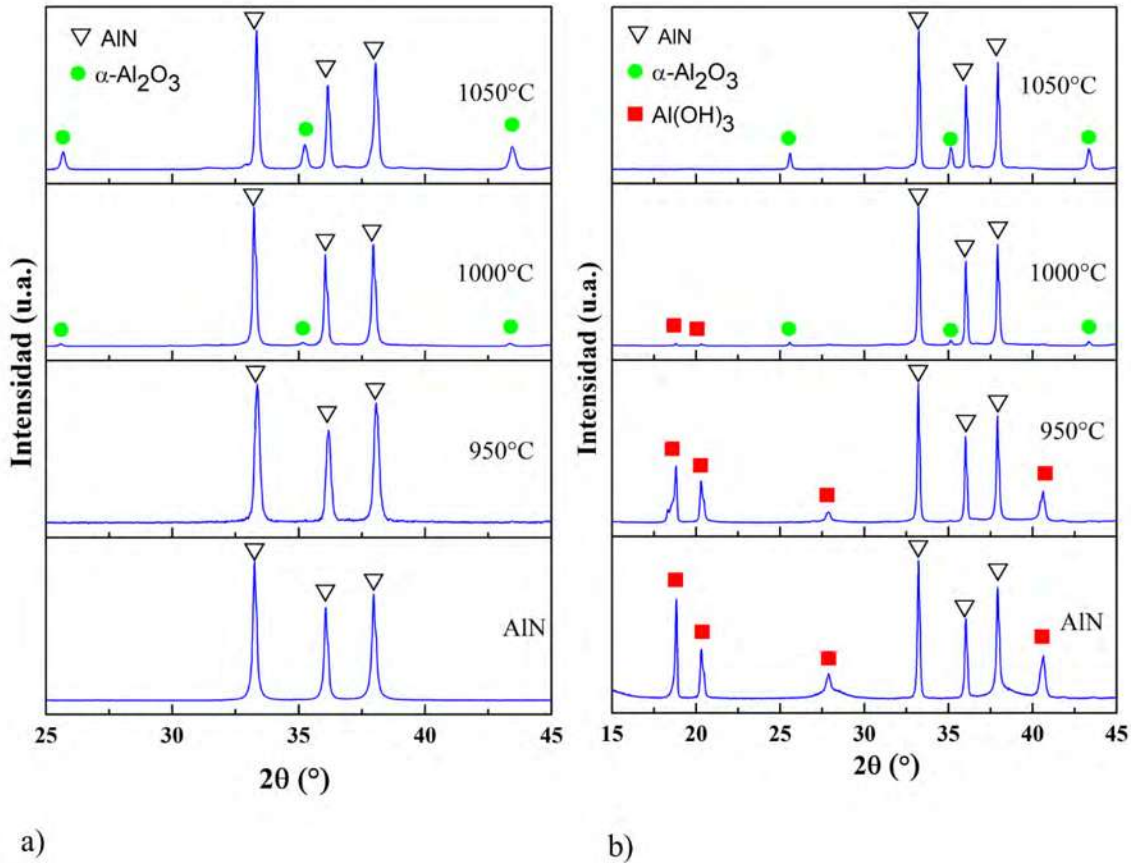
**Figura 4.11** Morfología de la superficie de una partícula de AlN oxidada bajo atmósfera de aire a 1000 °C.

En base a los resultados anteriores, se consideró conveniente pasivar la superficie de las partículas de AlN en atmósfera de aire por permitir mejor control sobre el grado de oxidación y morfología de superficie. Se realizaron experimentos adicionales de oxidación a las temperaturas de 950 y 1050 °C por 1 h. Como se aprecia en los patrones de DRX de la Figura 4.12a, el producto de oxidación  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se detectó al oxidar a temperatura de 1000 °C y mayor, pero no a 950 °C. En consecuencia, la intensidad de los picos asociados con la fase de alúmina aumentó con la temperatura de oxidación. Aplicando el método de refinamiento de Rietveld, utilizando el software de análisis TOPAS [113], se cuantificó la cantidad de 3.9 y 23.3% de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las muestras oxidadas a 1000 y 1050 °C, respectivamente.

Para conocer el impacto del tratamiento de pasivación sobre la hidrólisis de las muestras, se llevaron a cabo experimentos de inmersión en agua destilada a 70 °C. Los patrones de DRX de la Figura 4.12b revelan el efecto positivo de la capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al inhibir la reacción entre AlN y agua. La degradación de las partículas de AlN puro fue evidente debido a la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , una reacción que también se manifestó de forma importante en la muestra oxidada a 950 °C. Las muestras tratadas a 1000 y 1050 °C redujeron la tasa de hidrólisis de AlN. De los resultados se concluyó que, los polvos seleccionados para la

preparación de los polvos compósito AlN-Cu por deposición química serían los tratados a 1000 °C porque contienen suficiente  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para inhibir la formación de hidróxidos y mantienen el mayor porcentaje de la fase AlN después del proceso de pasivación. En comparación con Li y col. [80], quienes reportan que la hidrólisis del AlN en medio ácido puede ser controlada por oxidación de la superficie a partir de 800°C, en el presente trabajo se encontró que la hidrólisis se controla a partir de 1000°C a pH alcalino. Se debe considerar que la oxidación del AlN depende de factores como tamaño, forma de partícula y presión parcial de oxígeno [114–116]. El valor de área superficial reportado por Li y col. [80] fue de 6.8 m<sup>2</sup>/g, mientras que los polvos empleados en este trabajo tienen un área de 3.7 m<sup>2</sup>/g. Es claro que, al presentar un área superficial mayor, los polvos de AlN pueden interactuar más con la atmósfera oxidante y lograr la formación de alúmina en menor rango de temperatura.

Debido a que la capa de óxido formado en las partículas pasivadas es extremadamente delgada, no fue posible preparar muestras por corte o desbastado transversal para observar su espesor por técnicas de microscopía. Mediante un simple cálculo matemático, considerando el modelo topoquímico del núcleo sin reaccionar para una reacción sólido-gas y un supuesto de forma esférica de las partículas de AlN, a partir del peso ganado por oxidación determinado por el análisis TG, el tamaño promedio de partícula y la densidad del AlN (Tabla 4.2), se efectuó el cálculo del espesor aproximado de la película oxidada, resultando ser de 15 nm.



**Figura 4.12** (a) Patrón de difracción de rayos X de polvos de AlN oxidados en aire a diferentes temperaturas. (b) Patrón de difracción de rayos X de polvos de AlN oxidados en aire después de ser expuestos a hidrólisis en agua a 70 °C.

La Tabla 4.2 resume los valores del tamaño, densidad y área superficial de los polvos de AlN en condiciones de recibido y pasivado a 1000 °C. La densidad y el área superficial se mantuvieron casi iguales, mientras que hubo un aumento aparente en el tamaño de partícula del polvo pasivado debido a la adhesión de partículas finas a gruesas durante la oxidación. Como referencia al cambio en la composición elemental, en la tabla se incluyen los resultados del análisis EDS realizado en la superficie de una cama de polvos. Un mayor contenido de oxígeno es evidente en las muestras pasivadas. Para el propósito de aplicación de los polvos compósitos AlN-Cu como precursores de materiales CMM funcionales, fue importante no perjudicar el rendimiento del AlN pasivándolo con capas gruesas de óxido, pues estas constituyen barreras que degradan la difusividad térmica y reducen la conducción térmica en sistemas AlN-metal [117].

**Tabla 4.2** Características de polvos de AlN en condición de recibido y pasivado.

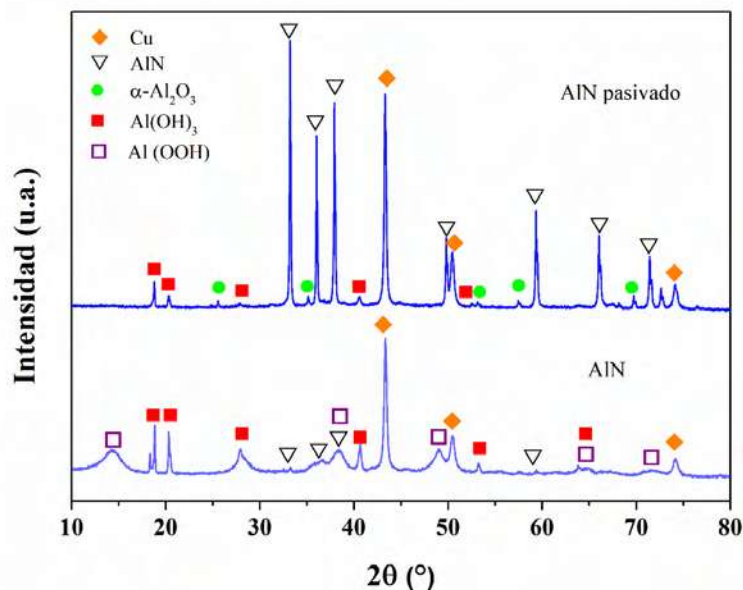
AlN	D <sub>50</sub> (μm)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	EDS (Al:N:O) % at.
Recibido	2.4	3.26	3.7	49.6, 47.2, 2.7
Pasivado	3.3	3.22	3.8	49.7, 36.1, 14.2

#### ***4.1.3 Depositación autocatalítica de cobre en partículas pasivadas***

La depositación autocatalítica de cobre se realizó en la superficie de polvos de AlN pasivados. Como se describe en la sección experimental, el pH inicial del baño electrolítico se ajustó con NaOH a 12 y el tiempo de recubrimiento se redujo a 10 min, considerando que tiempo prolongado de recubrimiento promueve la descomposición del AlN.

La Figura 4.13 muestra los perfiles de DRX de los polvos de AlN metalizados con cobre, cuando el metalizado se aplica en los polvos en la condición de recibidos y de pasivados, después de efectuar una etapa de metalización. La extensa hidrolización que sucede en los polvos de AlN en su condición de recibidos se evidenció por la presencia de intensas reflexiones de la fase bayerita, a expensas que disminuye en gran proporción la intensidad de las reflexiones de AlN. En contraste, el perfil de los polvos metalizados de AlN pasivado exhibe reflexiones características de las fases AlN y Cu, y picos menores de Al(OH)<sub>3</sub>, lo que sugiere que aún pudo haber una fracción de superficie de AlN sin pasivar. Sin embargo, la intensidad de los picos de AlN y Cu claramente demuestran la disminución de la hidrólisis y

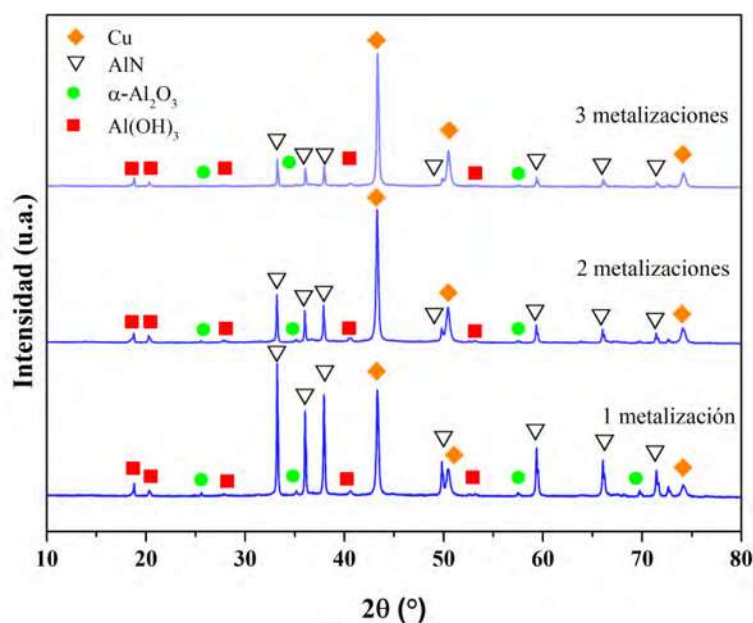
la deposición eficiente de cobre sobre el nitruro pasivado, en la preparación de polvos compósitos AlN-Cu.



**Figura 4.13** Patrón de difracción de polvos compósitos AlN-Cu en función de las etapas de metalización. a) AlN y b) AlN pasivado después de la primera etapa de metalización.

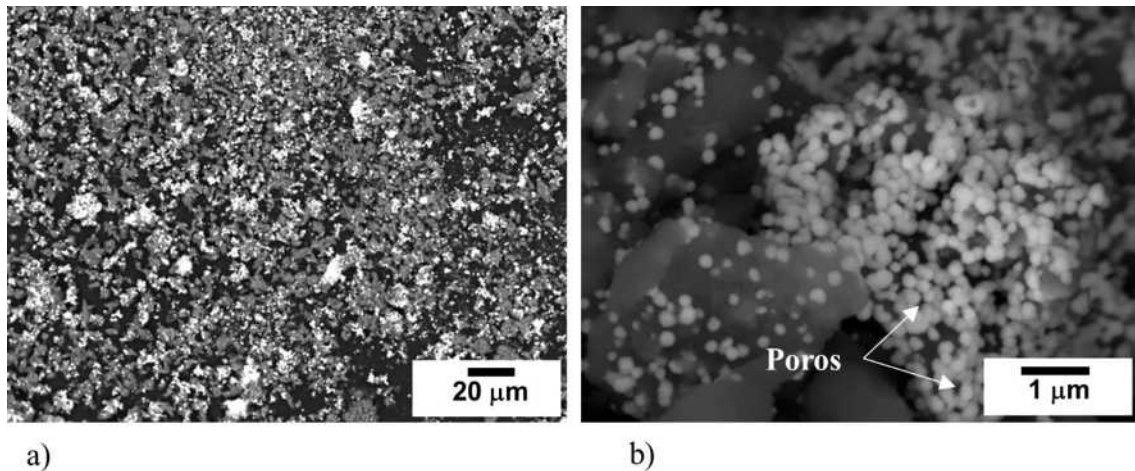
A efecto de incrementar la cantidad de Cu en la superficie de AlN, se implementó un procedimiento de aplicar tres etapas de metalización consecutivas. La activación de las superficies cerámicas sólo fue necesaria en el primer paso de metalizado, porque después de la primera deposición de cobre, el depósito de metal actúa como superficie catalítica para la nueva deposición. Un proceso similar de metalizado múltiple de Cu en alúmina ha sido reportado con resultados satisfactorios [68]. La Figura 4.14 muestra los perfiles DRX del proceso de metalizado múltiple en los polvos de AlN pasivados. La intensidad de los picos de AlN decrece gradualmente con la metalización consecutiva, indicando una mayor cobertura de la superficie y un mayor contenido de cobre. Aún cuando el recubrimiento se hace mas grueso, pequeños picos de la fase bayerita fueron observados después de la tercera metalización. Puesto que en el proceso de remetalización el contacto de la solución electrolítica con el núcleo de AlN es casi nulo, aparentemente no existe más formación de bayerita en la segunda y tercera metalizaciones, sin embargo, puesto que el metalizado de

cobre es de unidades de micras de espesor, la bayerita inicialmente formada y la alúmina de la capa de pasivación, pueden aún detectarse en mínima proporción.



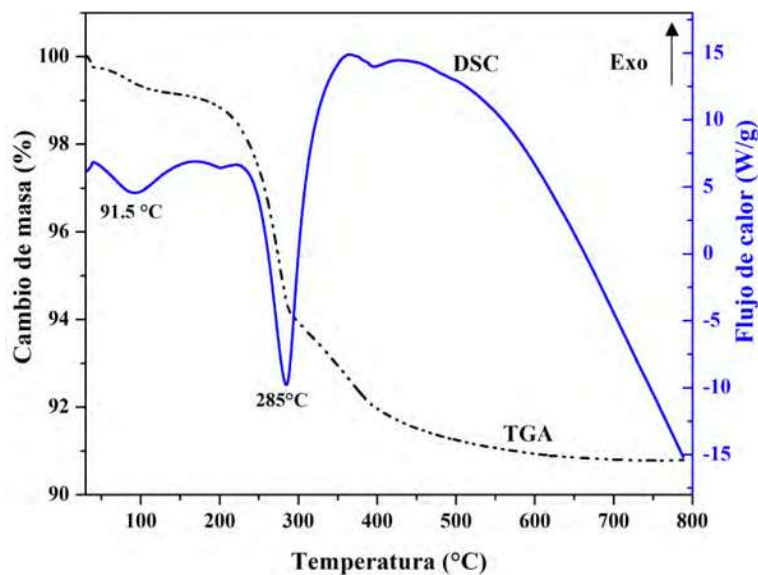
**Figura 4.14** Patrón de difracción de rayos X de polvos compuesto AlN-Cu preparados desde 1, 2 y 3 etapas de metalización.

La micrografía de la Figura 4.15a muestra las partículas de AlN recubiertas con cobre después de una etapa de metalización. El recubrimiento se encuentra en la superficie de las partículas sin importar su tamaño y forma. A mayor magnificación (Figura 4.15b) se aprecia que el recubrimiento de cobre está conformado por una red de nanoesferas adheridas en la superficie cerámica. Amrollahi y col. [118] indican que el crecimiento del recubrimiento ocurre capa por capa. De esta forma, el acomodo nanestructurado en la superficie da origen a la formación de huecos, como se muestra en Figura 4.15b.



**Figura 4.15** (a) Recubrimiento de cobre sobre la superficie de AlN; (b) morfología del recubrimiento de cobre.

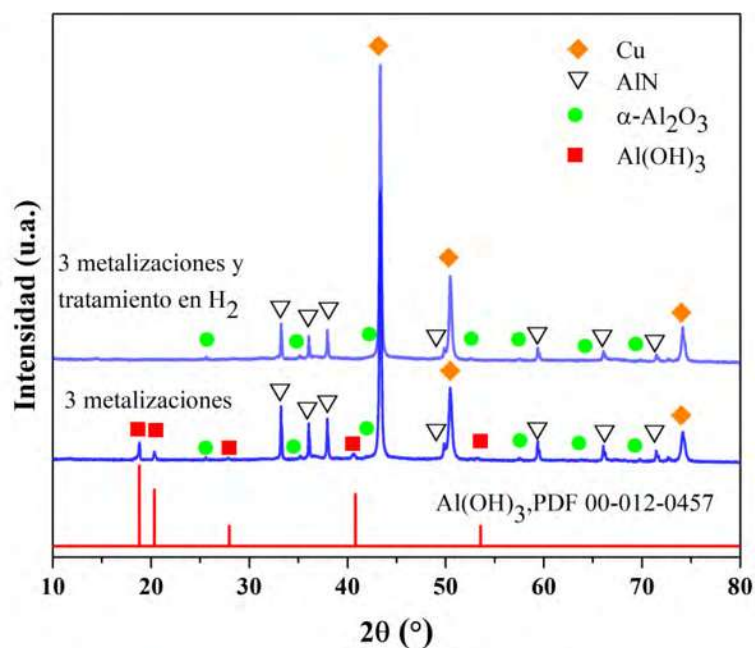
En el diseño y propiedades termofísicas esperadas de los compósitos Cu/AlN a partir de los polvos metalizados, cualquier cantidad de bayerita presente en los polvos compósitos AlN-Cu puede modificar las propiedades deseadas, pues además de disminuir la conductividad del material, modifica también la microestructura y características interfaciales entre la matriz y relleno. En consecuencia, es conveniente remover la bayerita, que puede ser por transformación a una forma más estable mediante tratamiento térmico. La descomposición térmica de hidróxidos de aluminio por calcinación [10, 28] sucede de acuerdo a la reacción  $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$ . Los hidróxidos de aluminio son deshidratados y se transforman en  $\alpha$ - $Al_2O_3$  vía formación de alúminas de transición [120,121]. Así, los polvos compósitos AlN-Cu de la tercera metalización fueron tratados para eliminar la bayerita remanente. Análisis térmicos simultáneos de los polvos AlN-Cu en el rango de temperatura 30-800 °C se muestran en la Figura 4.16. Dos picos endotérmicos son visibles. El primero en el rango de 80-110 °C se debe a la pérdida de humedad. El segundo evento en 285 °C, con una pérdida de peso pronunciada de 9%, está asociado a la descomposición de la fase bayerita a alúminas de transición [119]. Del anterior resultado, se estableció un tratamiento de calcinación por 20 min a 400 °C para transformar la bayerita. Para prevenir la oxidación del recubrimiento metálico y del núcleo de AlN, el tratamiento se llevó a cabo en atmósfera protectora de hidrógeno.



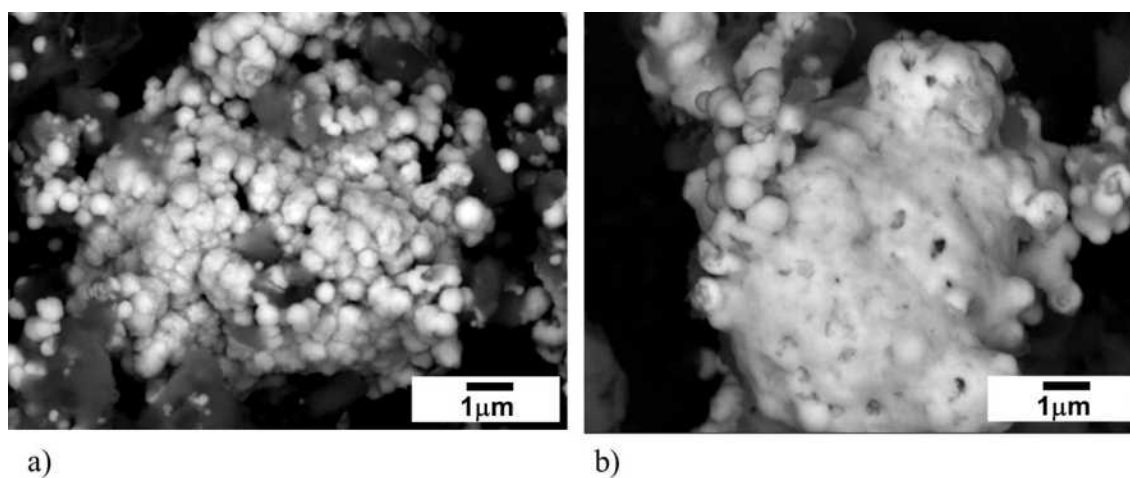
**Figura 4.16** Evolución de la eliminación de bayerita a través de curvas TG-DSC de polvos compósitos AlN-Cu preparados después de la tercera metalización.

La Figura 4.17 compara los patrones de difracción de rayos-X de muestras de polvo compósito AlN-Cu con tres metalizaciones, antes y después del tratamiento de calcinación en hidrógeno. La eliminación de la bayerita fue evidente en el producto calcinado, donde sólo se observan reflexiones características del recubrimiento de Cu, del núcleo de AlN y de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  de las intercaras nitruro-cobre. De acuerdo con Du y col. [119] la secuencia de deshidratación térmica de la bayerita es  $Al(OH)_3 \rightarrow \gamma AlOOH \rightarrow \gamma Al_2O_3 \rightarrow \theta Al_2O_3 \rightarrow \alpha Al_2O_3$ , encontrando en las muestras calcinadas solamente la fase  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Resultado del tratamiento térmico, el recubrimiento de cobre con estructura original tipo coliflor, densifica en la superficie de las partículas cerámicas. La Figura 4.18 muestra imágenes MEB a alta magnificación de los polvos AlN-Cu con tres metalizaciones, antes y después del tratamiento térmico, donde es evidente el cambio morfológico de la superficie por densificación del recubrimiento de cobre bajo el efecto térmico. La micrografía es una imagen de composición obtenida en modo de electrones retrodispersados a 15 kV, donde la fase brillante y nodular corresponde al cobre depositado, y la fase gris y lisa es la superficie de AlN remanente todavía expuesta. Inicialmente, el recubrimiento electrolytico en la superficie del AlN es nanoestructurado con morfología tipo coliflor [65,122]. Debido a la gran área superficial de

los nódulos de cobre y el alto coeficiente de interdifusión característico de la escala nanométrica, la calcinación a 400 °C aporta la suficiente energía para alcanzar un alto grado de sinterización en el recubrimiento, un factor que contribuye a mejorar el grado de adhesión del cobre en la superficie cerámica.

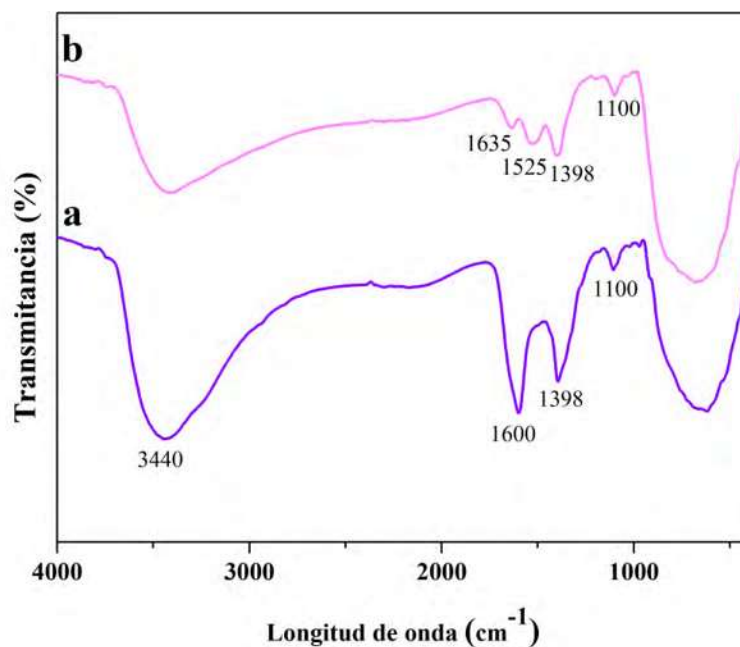


**Figura 4.17** Patrones de difracción de rayos X de polvos compósitos AlN-Cu después de tres metalizaciones, antes y después del tratamiento bajo atmósfera de H<sub>2</sub>.



**Figura 4.18** Imágenes de electrones retrodispersados de polvos compósitos AlN-Cu. (a) Polvos Al-Cu con tres etapas de metalización. La fase brillante y nodular corresponde al cobre depositado. (b) Polvos AlN-Cu después del tratamiento a 400 °C en atmósfera de H<sub>2</sub>.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo de los polvos compósito AlN-Cu, antes y después del tratamiento térmico en H<sub>2</sub>, se muestra en la Figura 4.19. En los polvos AlN-Cu (Figura 4.19a) se aprecia la banda principal del AlN ubicada entre 400-1000 cm<sup>-1</sup>, además de tres bandas intensas en las longitudes de onda 3440, 1600 y 1398 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas fueron identificadas previamente en muestras hidrolizadas (Figura 4.3) e indican la presencia de agua ligada a aluminio en la bayerita. El perfil IR de los polvos AlN-Cu calcinados presenta una disminución de intensidad de estas bandas, comprobando que ocurrió la deshidratación de los polvos. A diferencia del perfil de los polvos AlN-Cu sin tratar, los polvos tratados térmicamente muestran bandas en 1635 y 1525 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con Hosseini y col. [123], este espectro de infrarrojo se asocia a bandas correspondientes a la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así mismo, asocian una banda cercana a 1637 cm<sup>-1</sup> a modos de estiramiento y flexión de agua adsorbida, debido a la tendencia de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de adsorber agua. En este caso, esa banda aparece en longitud 1635 cm<sup>-1</sup>. La literatura establece también que la banda en 1525 cm<sup>-1</sup> se asocia con impurezas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [124]. Una banda adicional aparece en 1100 cm<sup>-1</sup>, que se debe a la vibración de estiramiento Al-O-Al. Sin embargo, también se suponen bandas en 874 cm<sup>-1</sup> y en 584 cm<sup>-1</sup> correspondientes al modo de flexión Al-O-Al y al modo de estiramiento Al-O, que no fueron observadas en los perfiles de la Figura 4.19 debido a que en esa región se encuentra la banda del enlace Al-N. Conforme a estos resultados, es posible que en la calcinación de los polvos metalizados AlN-Cu, la deshidratación de la Al(OH)<sub>3</sub> remanente diera origen a la formación de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Li y col. [125] reportan que la descomposición completa de Al(OH)<sub>3</sub> ocurre a temperaturas de 800-1000 °C, mientras que a temperaturas de 400-600°C, la reacción es parcialmente completa, por tal motivo aún son observables las bandas asociadas a la hidratación de los polvos, mas no se intentó calcinación a mayor temperatura en los polvos metalizados AlN-Cu para no inducir una probable agregación de las partículas metalizadas por efecto de sinterización del recubrimiento de cobre entre las partículas primarias.



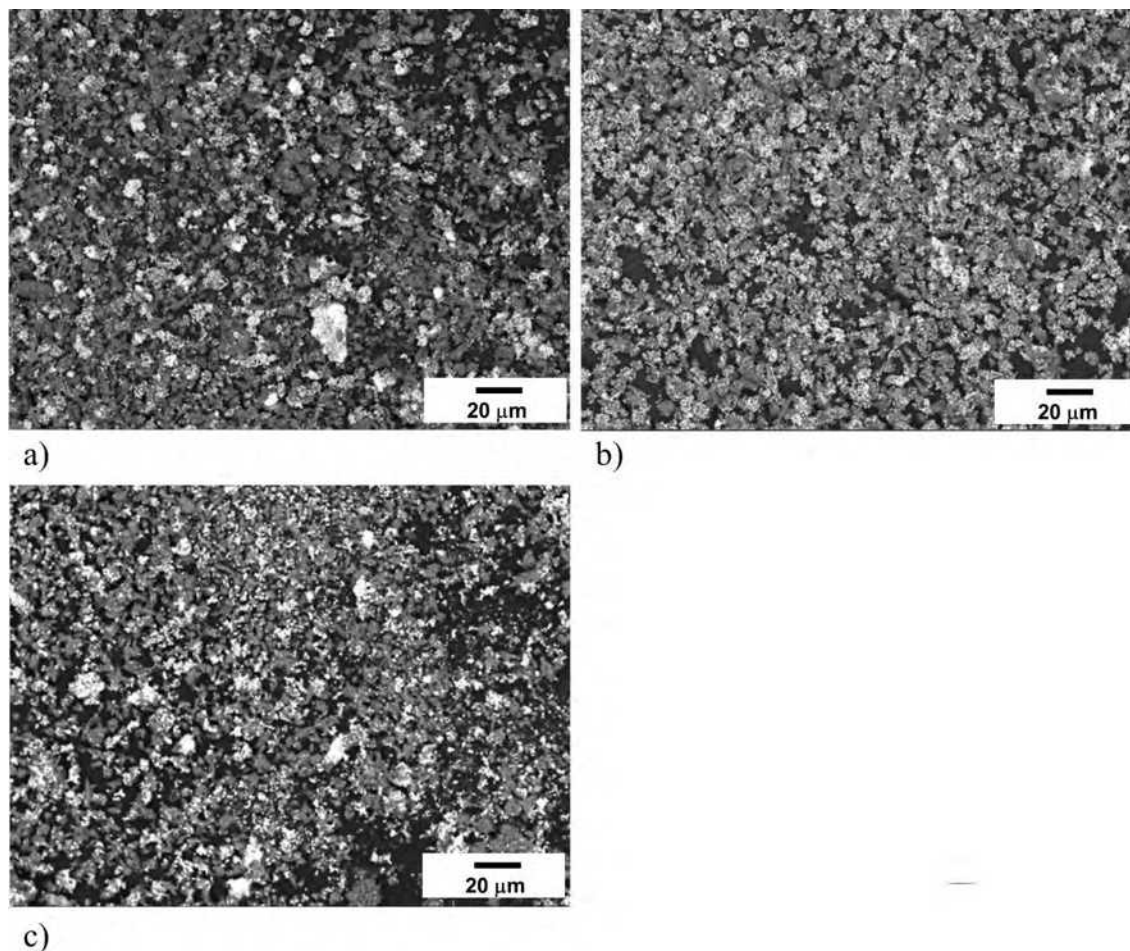
**Figura 4.19** Espectro de infrarrojo de (a) polvos compósitos AlN-Cu y (b) polvos compósitos AlN-Cu después de tratamiento térmico en H<sub>2</sub>.

La Tabla 4.3 resume las características de los polvos compósitos finales AlN-Cu, preparados por el procedimiento de pasivación, metalización múltiple y calcinación. Los resultados de absorción atómica mostraron el creciente contenido de Cu con el número de metalizaciones, aunque de manera individual, la cantidad de Cu depositado en la primera metalización fue mayor que logrado en la segunda y tercera etapa, a pesar de que gran parte de la superficie a recubrir en las dos últimas etapas ya contenían cobre electrolítico que actuó como superficie catalítica para las siguientes deposiciones. La reducción en la tasa de deposición de cobre se adjudica a la separación de los nódulos superficiales del recubrimiento durante la agitación del baño al aplicar la segunda y tercera etapa de metalizado. El contenido final de cobre alcanzado en los polvos después de la tercera metalización fue del 29.4%. Era de esperar un aumento de la densidad de los polvos compósitos con el aumento del recubrimiento, lo cual así sucedió. La densidad de AlN pasivado de 3.2 g/cm<sup>3</sup> aumentó proporcionalmente con la deposición de cobre hasta un máximo de 4.2 g/cm<sup>3</sup>. Las partículas individuales de AlN pasivado de tamaño de D<sub>50</sub>=3.3 μm presentaron aglomeración con el recubrimiento aplicado, lo que condujo a un tamaño de partícula del polvo compósito AlN-Cu de D<sub>50</sub>=6.9 μm después de tres metalizaciones.

**Tabla 4.3** Características de los polvos compósitos AlN-Cu sintetizados después de tres metalizaciones y tratamiento térmico.

Etapa de metalización	%peso Cu	%vol. Cu	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	D <sub>50</sub> (μm)
1	13.5	5.3	3.4	5.3
2	20.3	8.5	3.7	6.1
3	29.4	12.9	4.2	6.9

La Figura 4.20 muestra imágenes por microscopía a baja magnificación de los polvos compósito AlN-Cu tratados térmicamente después una, dos y tres etapas consecutivas de metalización. La fase brillante corresponde al cobre metálico. La microestructura muestra claramente que, cuanto mayor es el número de metalizaciones, mayor es la presencia de cobre, como se confirma de los análisis químicos cuantitativos resumidos en la Tabla 4.3. Dadas las características del polvo compósito AlN-Cu obtenido, se propone como material precursor en la síntesis de compósitos de matriz metálica Cu/AlN a través de técnicas de consolidación en caliente para aplicaciones de disipación térmica, en las que el recubrimiento mejore la consolidación y evite contactos entre superficies cerámicas para eliminar posibles barreras térmicas en los compósitos formados.



**Figura 4.20** Micrografías de composición de polvos compuestos AlN-Cu tratados térmicamente después de metalizar (a) uno, (b) dos y (c) tres etapas consecutivas. La fase brillante corresponde al cobre depositado.

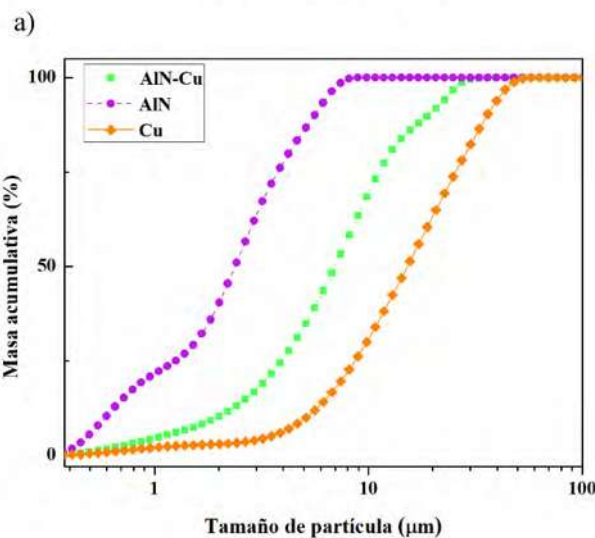
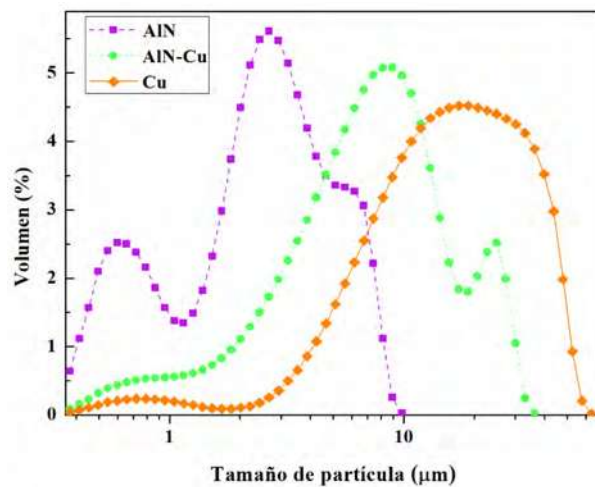
## 4.2 Caracterización de polvos precursores, mezclado y compresibilidad de mezclas

### 4.2.1 Caracterización micro estructural de polvos precursores

La consolidación de materiales compuestos depende en gran medida del tamaño y forma de partículas, por tal motivo es importante caracterizar la morfología de los polvos precursores. Como se señaló en la sección experimental para la preparación de los compactados Cu/AlN-Cu se usaron polvos con tres metalizaciones.

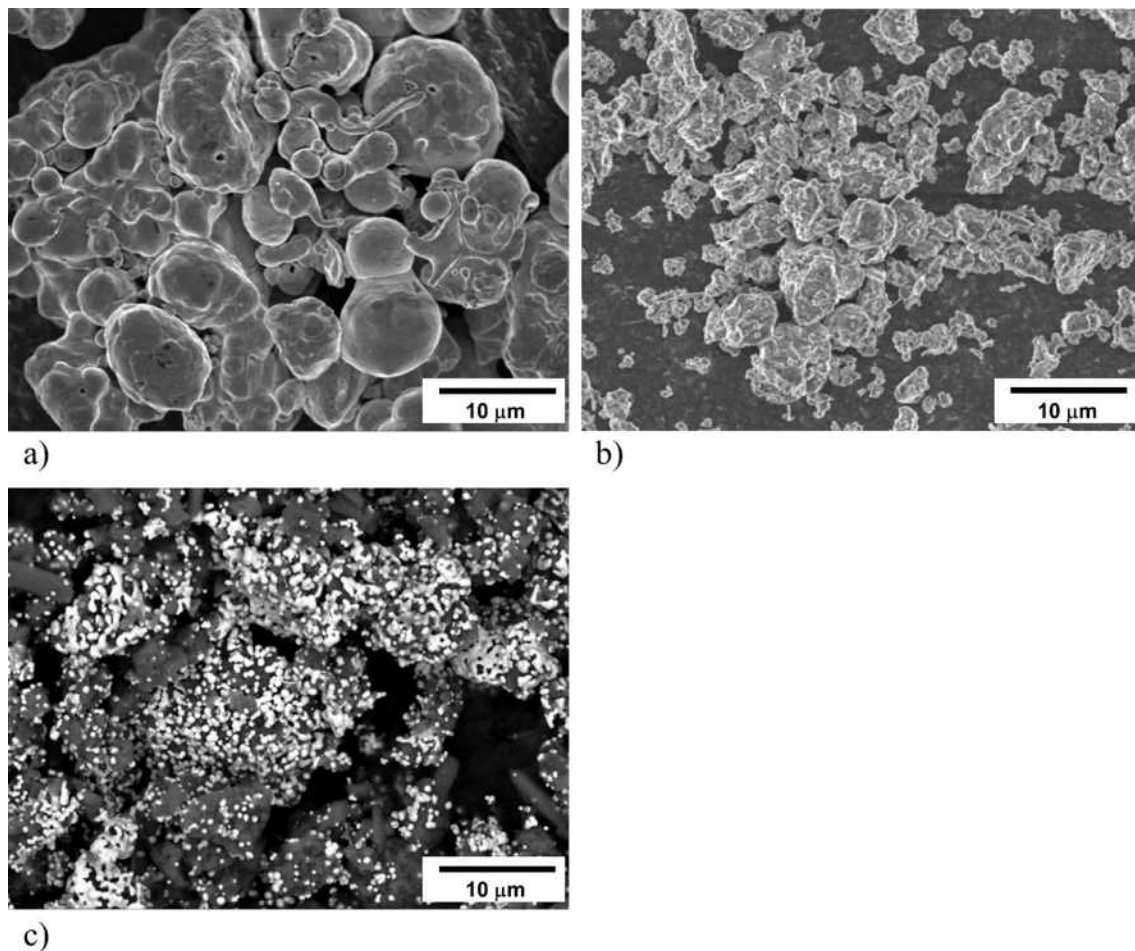
La Figura 4.21 muestra los histogramas de frecuencia y distribución acumulativa de tamaño de partícula de los polvos precursores de Cu, AlN y polvos compósitos AlN-Cu (29.4% peso Cu). Las partículas de AlN y AlN-Cu tienen menor tamaño que las partículas de Cu, con

valores  $D_{50}$  de 2.4  $\mu\text{m}$ , 6.9  $\mu\text{m}$  y 17.2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. En la preparación de mezclas homogéneas entre partículas duras y suaves mediante molino de bolas, la literatura establece la ventaja de usar partículas gruesas de la fase metal, pues favorece la adhesión e impregnación de las partículas duras por los mecanismos de deformación plástica y pliegue que sufre la fase metálica, como lo mostró Fogagnolo y col. [126] en mezclas con refuerzos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{AlN}$  de tamaños 8.6 y 8.0  $\mu\text{m}$ , en una matriz PM-6061 de tamaño 75  $\mu\text{m}$ . De la Figura 4.21, se aprecia que los tres materiales presentan una amplia distribución de tamaños, siendo más estrecha para Cu y AlN-Cu, además que estos, a diferencia del polvo de Cu, presentan una conducta de frecuencia aproximadamente bimodal.



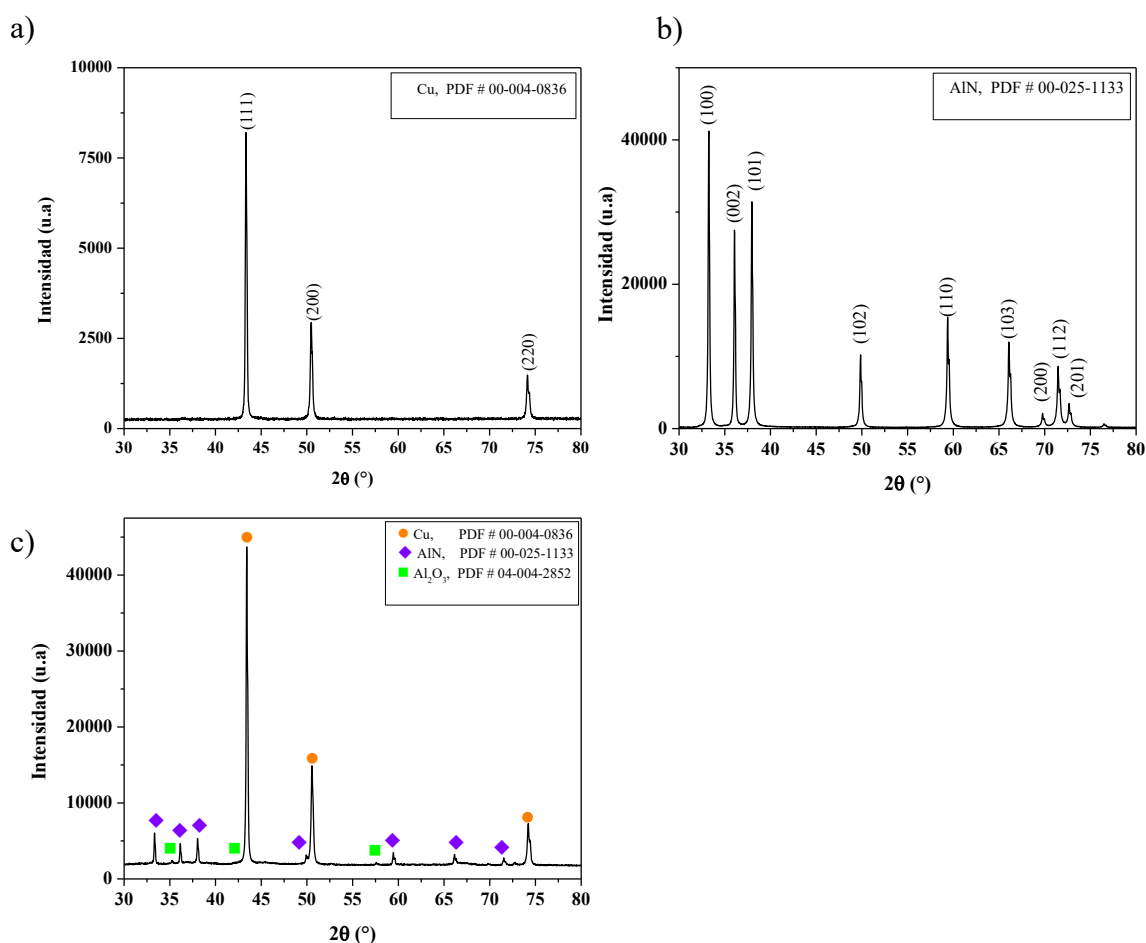
**Figura 4.21** (a) Distribución de frecuencia de tamaño de partículas y (b) histograma de tamaño acumulativo para polvos precursores Cu, AlN y AlN-Cu.

Las micrografías de la Figura 4.22 muestran la morfología característica de los tres precursores. El polvo de Cu tiene un alto grado de redondez, con morfología globular, presencia de microporos en la superficie y adhesión de partículas (Figura 4.22a), mientras que el polvo de AlN (Figura 4.22b) es irregular con caras facetadas y formación de aglomerados, morfología característica de un material frágil sometido a reducción de tamaño por acción mecánica. El polvo compuesto AlN-Cu (Figura 4.22c) corresponde a las partículas pasivadas, metalizadas en tres etapas consecutivas de metalización y tratadas térmicamente, donde se aprecia la presencia del recubrimiento de cobre en la mayor parte de las superficies cerámicas.



**Figura 4.22** Morfología de los polvos precursores. (a) Cobre; (b) Nitruro de aluminio; y (c) Nitruro de aluminio metalizado con cobre.

Las fases cristalinas presentes en los polvos Cu, AlN y AlN-Cu se determinaron por análisis de difracción de rayos-X. Los patrones de difracción correspondientes se muestran en la Figura 4.23. La indexación se realizó con apoyo de las tarjetas ICDD 00-004-0836, 00-025-1133 y 04-004-2852 para el cobre, nitruro de aluminio y alúmina, respectivamente, que fueron las fases detectadas. La presencia de alúmina en el polvo compuesto AlN-Cu tiene origen en el proceso de pasivación necesario para aplicar el recubrimiento, como se mostró en la sección 4.1.2.1. No necesariamente la alúmina está expuesta a la superficie, sino que puede ser detectada por estar próxima a la película de cobre, de la misma manera que se detecta a la fase nitruro.



**Figura 4.23** Patrón de difracción de rayos x de polvos precursores de: (a) cobre, (b) nitruro de aluminio y (c) nitruro de aluminio metalizado.

Se determinó el área superficial específica y la densidad aparente de los polvos precursores. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4. Debido al terminado superficial irregular y porosidad interna del recubrimiento, los polvos AlN-Cu presentan más de tres veces el área superficial de las partículas de AlN de donde provienen, a la vez que los polvos irregulares de AlN tienen mayor área que las partículas gruesas y globulares de Cu.

**Tabla 4.4** Valores de área superficial específica y densidad aparente para los polvos precursores

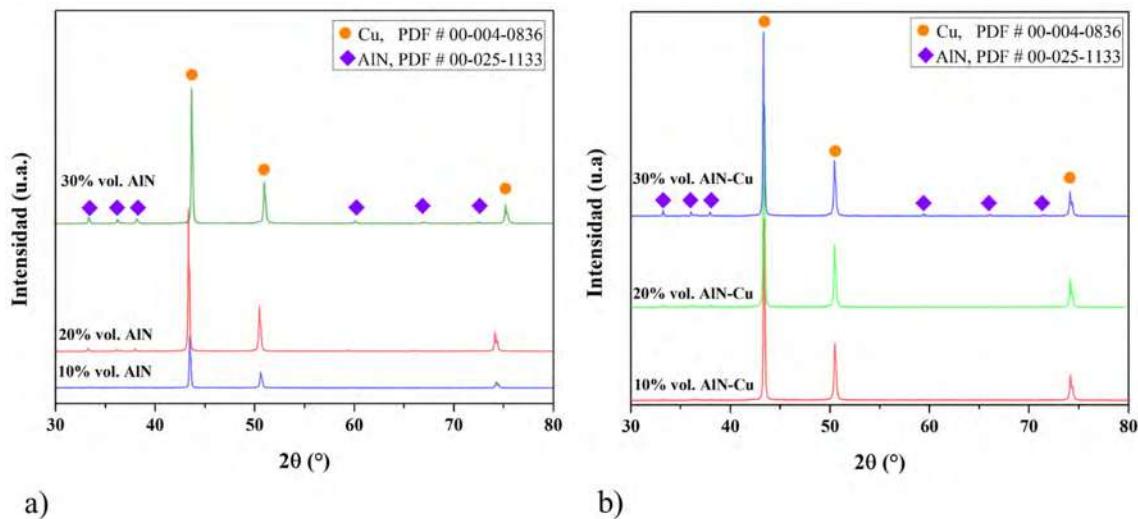
<b>Polvo</b>	<b>Tamaño D<sub>50</sub> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Área superficial específica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Densidad (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>
Cu	17.2	0.12	8.3
AlN	2.4	3.67	3.2
AlN-Cu	6.9	12.04	4.2

El valor de densidad aparente del cerámico AlN está acorde con el valor teórico. La densidad del polvo AlN-Cu es mayor con respecto al AlN debido a la presencia del recubrimiento de cobre, siendo el valor el esperado por cálculos hechos mediante la regla de las mezclas. Sin embargo, el valor de densidad aparente de las partículas de Cu es menor que la densidad teórica ( $8.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ). Los polvos empleados son grado electrolítico, ultra alta pureza, entonces la única razón para que sea menor su densidad es que las partículas tengan micro huecos en el interior. Como muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de la Figura 4.22a, las partículas muestran poros en la superficie. La densidad aparente incluye la porosidad cerrada, no la abierta, y es determinada a través del volumen total de la muestra. Al efectuar la medición con el picnómetro de helio, el gas no tiene la capacidad de llegar dentro de la porosidad cerrada que existe en el material, y por tanto no es sustraído el volumen de los huecos en el cálculo, lo que registra un menor valor de densidad aparente.

#### **4.2.2 Preparación y caracterización de mezclas**

La microestructura de un material preparado por tecnología de polvos es función de las condiciones de procesamiento, de manera particular, la conducta a la consolidación es muy sensible al mezclado homogéneo de los componentes. La preparación por molienda mecánica de las mezclas Cu/AlN a partir de los polvos monolíticos de Cu y AlN, y de Cu con polvo compuesto AlN-Cu, fue ajustada para contenidos de 10, 20 y 30 %vol. AlN. Los patrones de

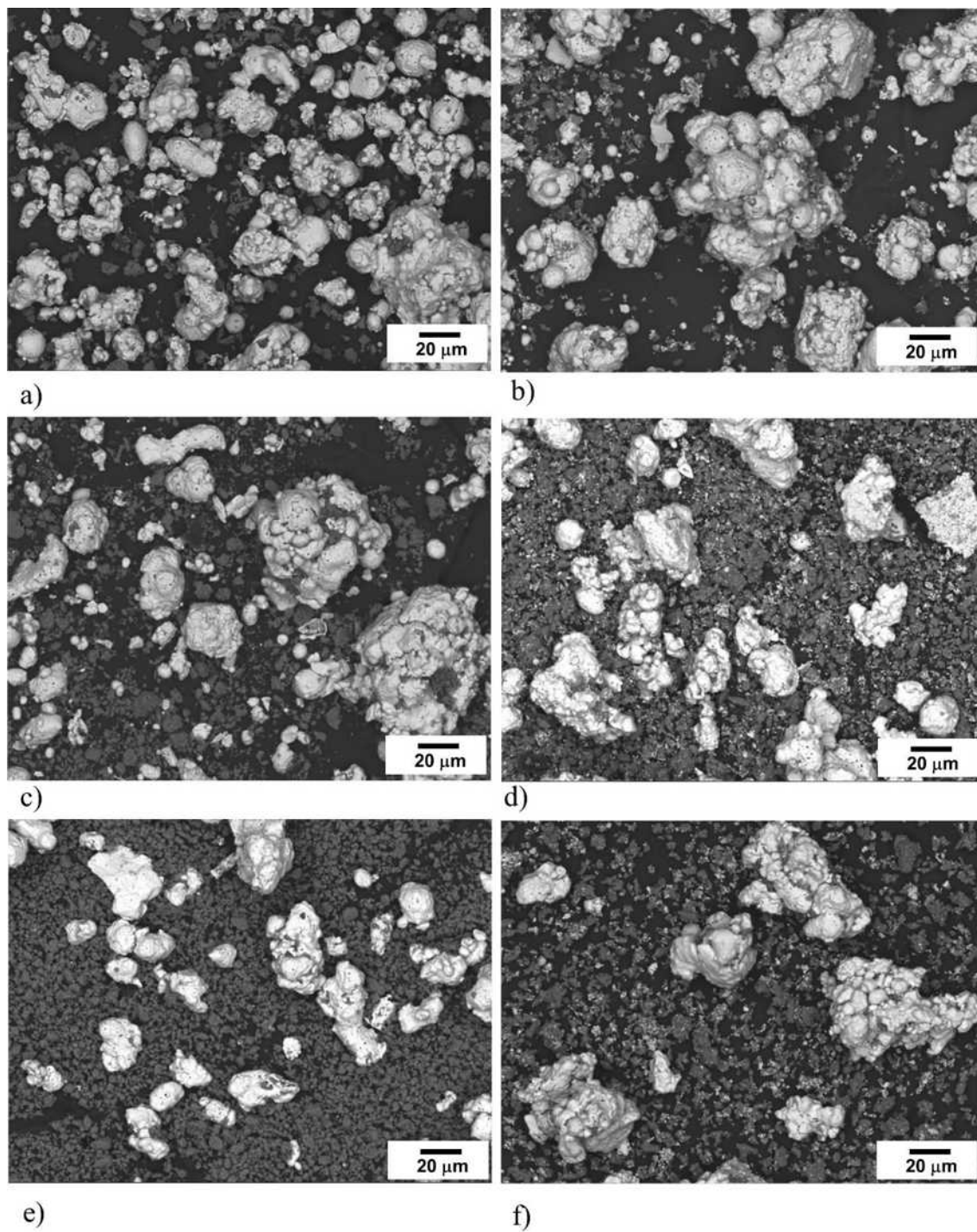
difracción de rayos-X de las mezclas se presentan en la Figura 4.24. La principal fase difractada corresponde a Cu. Los picos de AlN son ligeramente más intensos conforme mayor es el volumen de cerámico en las mezclas. No se detectaron fases adicionales a los constituyentes o productos de oxidación por efecto del mezclado.



**Figura 4.24** Patrones de difracción de rayos X de mezclas Cu-AlN reforzadas con (a) polvos de AlN y (b) polvos compósitos AlN-Cu en función del contenido cerámico.

La Figura 4.25 muestra imágenes MEB en modo electrones retrodispersados de la morfología característica de las mezclas. Se observan las dos fases presentes. Las partículas de cobre de color gris claro y la fase más oscura que corresponde al AlN. El proceso de molienda convencional aplicado no induce mayor cambio en la morfología entre muestras. Únicamente la muestra con mayor contenido de AlN muestra una ligera reducción de tamaño del cerámico. El aumento de la tendencia a la fractura metal-cerámico con la presencia de un mayor volumen de refuerzo se debe a un mayor número de colisiones entre las bolas y las partículas cerámicas duras, especialmente en procesos de molienda de alta energía [127]. Se observa que las partículas grandes de cobre son aglomerados con enganchamiento metálico, quedando algunas partículas de AlN envueltas en los aglomerados de metal. En el caso de las mezclas preparadas con partículas de AlN-Cu (Figura 4.25 d,e,f) el recubrimiento de cobre se mantiene en la superficie de las partículas cerámicas.

La literatura reporta que en la preparación de compósitos con altos contenidos cerámicos existen problemas de segregación de fases que deterioran las propiedades [1,128]. A pesar del alto contenido cerámico (30 %vol.) se observa una distribución relativamente homogénea en las mezclas, ayudando el metalizado a una mejor dispersión del cobre. El recubrimiento cumple la función de disminuir los contactos verdaderos entre partículas cerámicas, como ha sido reportado por Wan y col. [8] en compósitos Cu/  $Ti_3AlC_2$ . Esto se relaciona con el mejoramiento en las propiedades mecánicas y termoeléctricas de los compósitos.

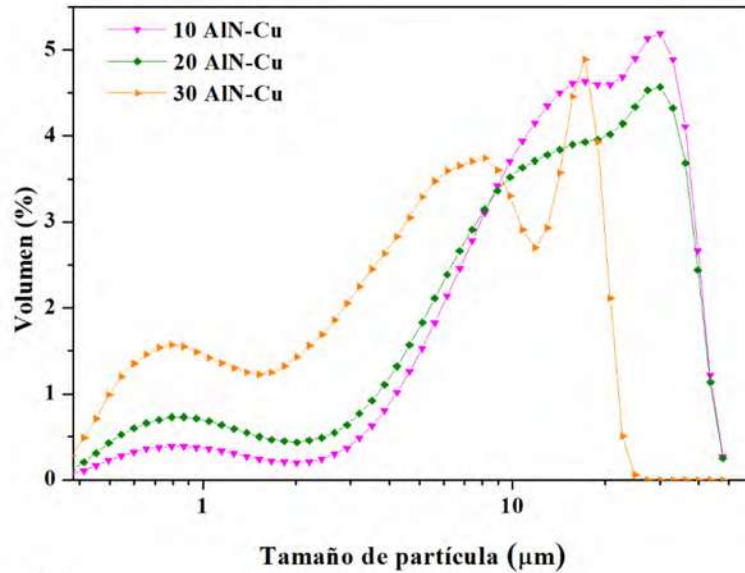


**Figura 4.25** Imágenes MEB de las mezclas metal-cerámico preparadas por molienda convencional en función del refuerzo AlN (lado izquierdo) y AlN metalizado (lado derecho) y el contenido cerámico 10% vol. (a y b), 20 % vol. (c y d) y 30% vol. (e y f).

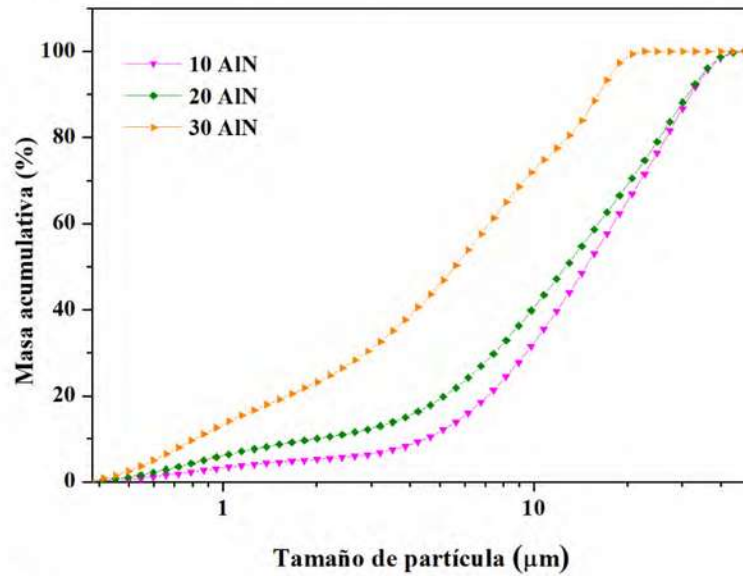
Para que exista un acomodamiento favorable de partículas en la primera etapa de densificación durante la compactación, es conveniente que exista una distribución amplia de tamaños de partículas para que las partículas de menor tamaño se coloquen en los huecos que dejan las partículas grandes. Se encontró que la distribución de tamaño de partícula para las mezclas a partir de polvos puros de Cu y AlN es amplia. A los contenidos de 10 y 20 %vol. AlN existe mayor volumen de partículas gruesas en el límite de mayor tamaño de partícula, comparado con la mezcla de 30 %vol. AlN, por lo que se deduce que un mayor contenido de fase dura reduce la soldadura en frío de las partículas metálicas, de tal manera que disminuye la formación de aglomerados más gruesos, como se muestra en la Figura 4.26a. Se sabe que la tendencia a la fractura en el proceso de mezcla metal-cerámico aumenta a mayor volumen de refuerzo como respuesta a un mayor número de colisiones entre las bolas y las partículas cerámicas duras [129]. Estas partículas dispersas contribuyen a reducir ligeramente el tamaño de los aglomerados formados. La curva de distribución de frecuencias de la Figura 4.26b muestra que las mezclas presentan distribución trimodal debido a la diferencia de tamaños de partícula del cobre y el cerámico. Así mismo, se confirma la presencia de partículas más gruesas para las mezclas con menor contenido cerámico. El tamaño medio de partícula de las mezclas se resume en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de mezclas Cu-AlN obtenidas a diferentes contenidos cerámicos.

<b>Contenido AlN</b>	<b>D<sub>10</sub></b>	<b>D<sub>50</sub></b>	<b>D<sub>90</sub></b>
<b>%vol.</b>	<b>% &lt; μm</b>		
<b>10</b>	4.9	16.2	35.1
<b>20</b>	2.2	13.9	34.4
<b>30</b>	0.9	6.1	17.7



a)



b)

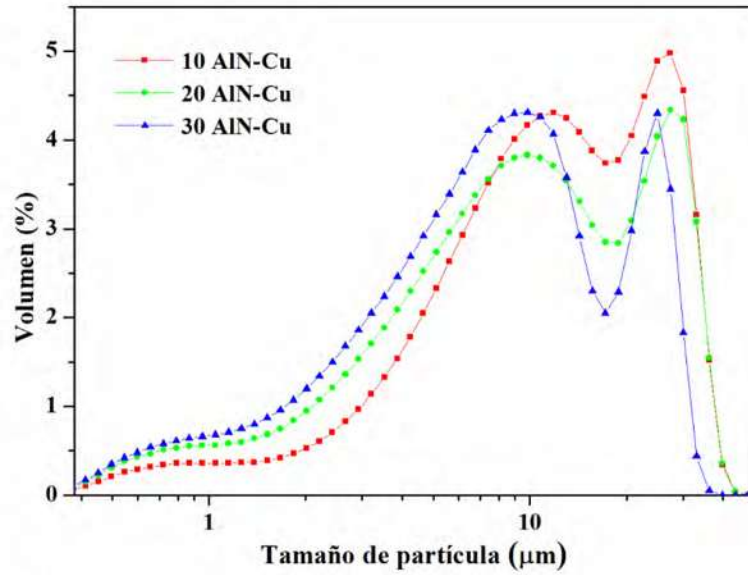
**Figura 4.26** (a) Histograma de tamaño acumulativo y (b) distribución de frecuencia de tamaño de partícula para las mezclas Cu-AlN.

En el caso de las mezclas preparadas a partir de los polvos compósitos AlN-Cu, se encontró una distribución de tamaño similar entre las mezclas, como se muestra en la Figura 4.27. Los polvos con 10% vol. AlN-Cu tienen el mayor tamaño de partícula  $D_{50}=12.4 \mu\text{m}$ , mientras que los polvos con 20 y 30% vol. AlN-Cu muestran tamaños de partícula de  $D_{50}=10.1 \mu\text{m}$  y

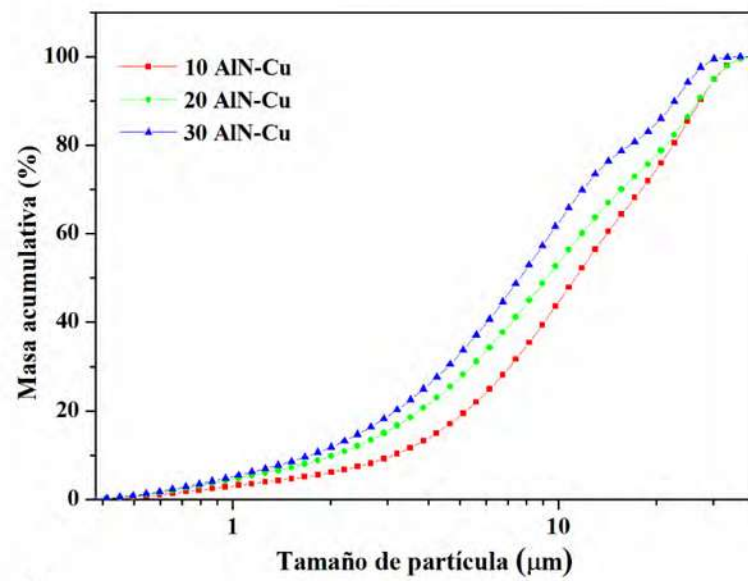
8.4  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Considerando que el tamaño original de las partículas de Cu es de  $D_{50}= 17.2 \mu\text{m}$ , las mezclas presentan menor tamaño medio conforme aumenta el contenido de cerámico. Los datos estadísticos de los tamaños de partícula se resumen en la Tabla 4.6. Del gráfico de distribución de frecuencias (Figura 4.27b) se observa que estas mezclas presentan menor aglomeración para tamaños por debajo de las 5  $\mu\text{m}$ , en comparación a las mezclas preparadas con los polvos monolíticos. Así mismo, tampoco muestran la conducta trimodal previa. El uso de las partículas AlN-Cu metalizadas permite una distribución de tamaños más gradual en todo el rango de tamaños, pues la presencia de cobre como metalizado disminuye la cantidad de partículas de cobre puro a agregar para lograr las composiciones deseadas, lo que impacta en lograr menor soldadura en frío entre partículas metálicas.

**Tabla 4.6** Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de mezclas Cu-(AlN-Cu) obtenidas a diferentes contenidos cerámicos.

<b>Contenido AlN-Cu</b>	<b>D<sub>10</sub></b>	<b>D<sub>50</sub></b>	<b>D<sub>90</sub></b>
<b>%vol.</b>	<b>%&lt; <math>\mu\text{m}</math></b>		
<b>10</b>	3.4	12.4	29.9
<b>20</b>	2.2	10.1	29.6
<b>30</b>	1.9	8.4	24.9



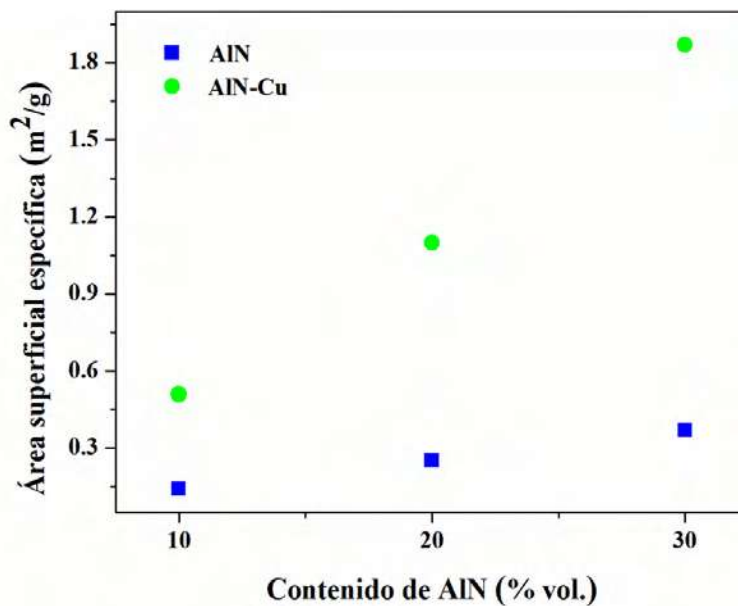
a)



b)

**Figura 4.27** (a) Distribución de frecuencia y (b) distribución acumulativa de tamaño de partícula para la matriz reforzada con AlN-Cu en función del contenido cerámico.

El área superficial específica de las mezclas preparadas a través de la técnica BET, mostró un incremento proporcional del área con la adición de partículas de AlN, como se muestra en la Figura 4.28. Se encontró una relación inversamente proporcional entre el área superficial específica y el tamaño de partícula, además que el área superficial específica de las mezclas preparadas con AlN-Cu es mayor que aquellas reforzadas con AlN. Esto obedece al alto valor de área superficial específica de las partículas compuestas AlN-Cu ( $12.04 \text{ m}^2/\text{g}$ ) respecto del AlN ( $3.67 \text{ m}^2/\text{g}$ ), debido a la porosidad y textura propia del recubrimiento de cobre. Este aumento es importante para la consolidación del material en caliente, ya que partículas con mayor área superficial específica son más reactivas con la temperatura, lo que permite un mejor llenado de huecos cuando los polvos alcanzan la etapa de flujo plástico en la sinterización, aunado a que el acabado metálico de la superficie motiva la difusión.



**Figura 4.28** Valor de área superficial específica de mezclas Cu-AlN.

La densidad aparente de las mezclas se enlista en la Tabla 4.7. Se encontró que la densidad de las mezclas con la misma composición, independientemente de los materiales precursores, fue exactamente la misma, y disminuye con la presencia de la fase cerámica. El valor experimental para todas las mezclas Cu-AlN fue siempre ligeramente menor que el valor

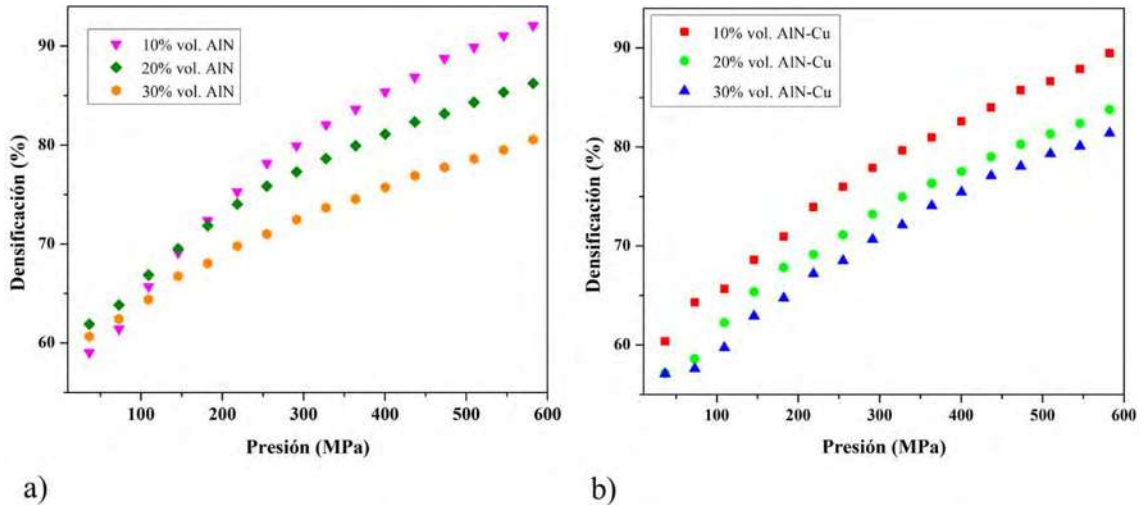
estimado por la regla de las mezclas. En la estimación se tuvo en cuenta la densidad teórica del Cu ( $8.9 \text{ g/cm}^3$ ), sin embargo, como se mostró en la Tabla 4.4, las partículas de Cu metálico tienen porosidad interna, por lo que su densidad aparente es menor ( $8.3 \text{ g/cm}^3$ ). De esta manera, la densidad aparente medida a las mezclas resulta también menor.

**Tabla 4.7** Valores de densidad aparente para las mezclas Cu-AlN en función del refuerzo y contenidos cerámicos.

<b>Contenido cerámico (% vol.)</b>	<b>Densidad aparente (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>Densidad teórica (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
10 AlN	7.9	8.4
20 AlN	7.4	7.8
30 AlN	6.9	7.2
10 AlN-Cu	7.9	8.4
20 AlN-Cu	7.4	7.8
30 AlN-Cu	6.9	7.2

#### **4.2.3 Compresibilidad de mezclas Cu-AlN**

En mezclas metal-cerámico la densificación es similar a la de los metales no reforzados, pero con menor tasa de densificación debido al efecto de partición de carga [68]. La Figura 4.29 presenta el efecto de la adición de partículas de AlN y AlN-Cu en la densificación de la matriz de cobre. La densificación de las mezclas incrementa con la carga aplicada, siendo éste el comportamiento típico de compactación en metales. Sin embargo, es evidente que la fase cerámica disminuye la densificación. Esto es independiente del tipo refuerzo usado. 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 porque las partículas cerámicas restringen la capacidad de deformación plástica del cobre, además de la dificultad que presenta el metal para llenar los huecos generados entre contactos cerámico-cerámico. Las partículas cerámicas forman una red de percolación que soporta una parte de la presión restringiendo la deformación plástica del metal [130–132].

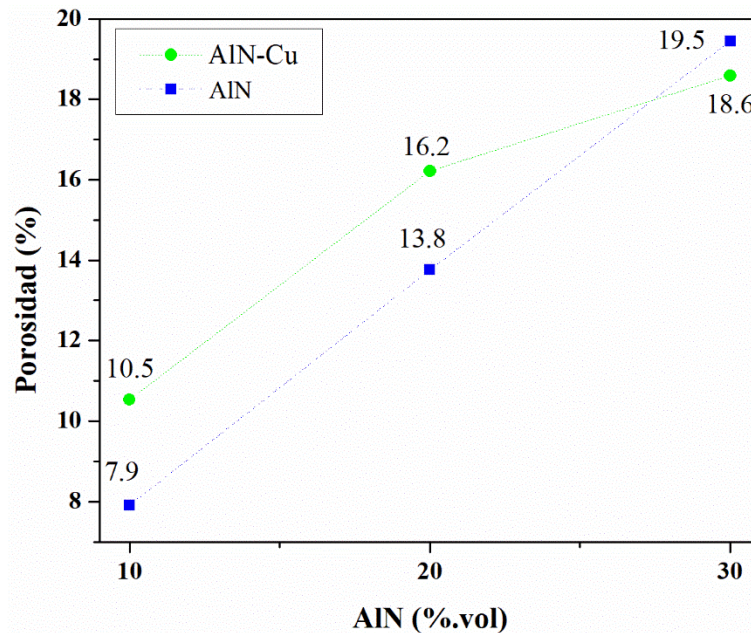


**Figura 4.29** Curvas de presión vs. densificación de las mezclas de cobre reforzadas con (a) AlN y b) AlN-Cu en función de la adición de partículas cerámicas.

De las curvas se identifica un cambio de pendiente en aproximadamente 200 MPa, lo que indica que por debajo de este valor prevalece la etapa de reacomodo de partículas. Las mezclas reforzadas con partículas metalizadas AlN-Cu tienen un reacomodo similar que aquellas con AlN sin metalizado, pero a contenido de 20 y 30 %vol. de AlN, su grado de densificación es menor. En este caso, se requiere mayor carga para colapsar la porosidad interna presente en el recubrimiento, además que la textura rugosa implica cavidades y espaciamentos a eliminar por la carga. La mayor área superficial de los polvos AlN-Cu implican mayor fricción entre partículas, lo que limita el deslizamiento cuando los polvos alcanzan la etapa de deformación plástica. Al incrementar la presión de compactación por encima de 200 MPa, se presenta una etapa caracterizada por la deformación plástica de la fase metálica. Es evidente que la densidad relativa de las mezclas con 10 %vol. AlN es mayor en comparación con las mezclas con mayor porcentaje de fase dura. También se concluye una ligera pero mayor densificación del bulto de las mezclas preparadas a partir de los polvos puros, en los casos de 10 y 20 % de refuerzo.

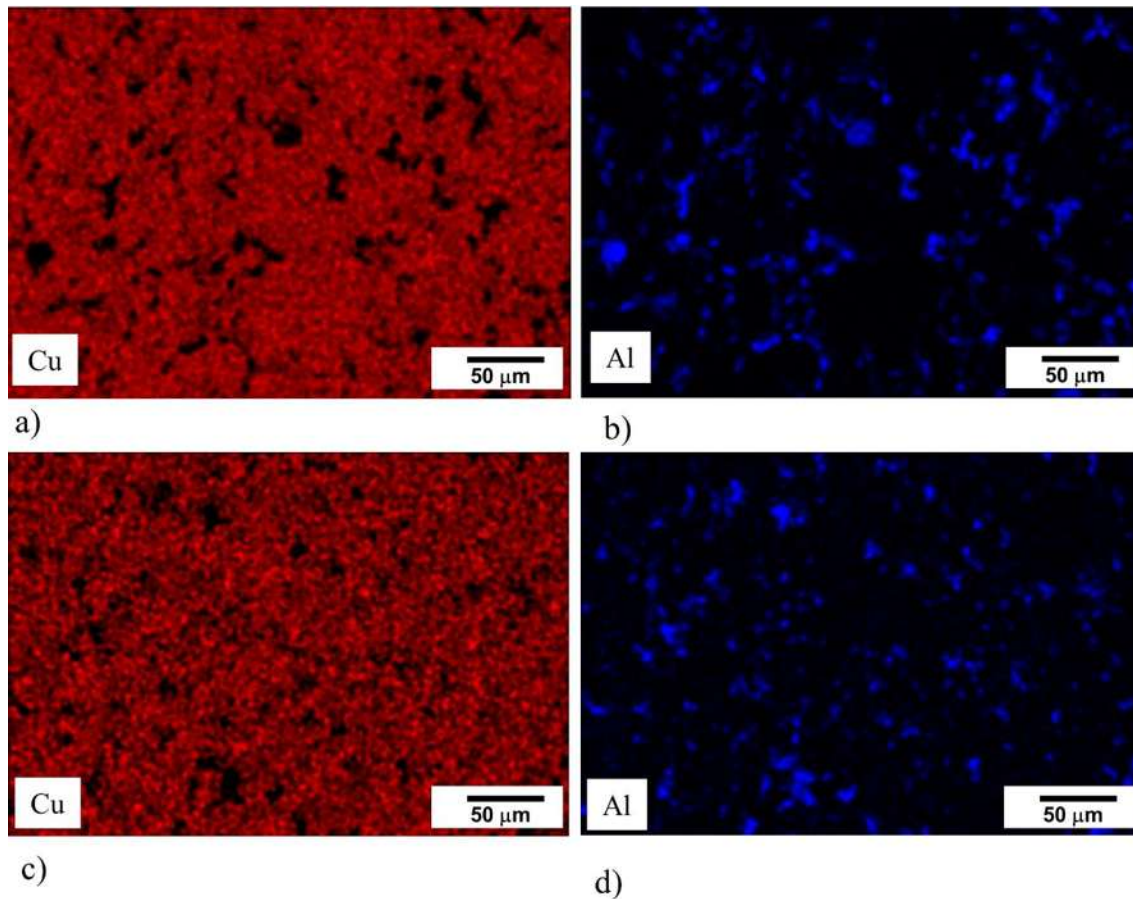
De manera complementaria, la Figura 4.30 grafica la porosidad residual en los preformados en verde a la máxima presión aplicada, en función del contenido cerámico. La porosidad de los compactos incrementa de forma lineal con el contenido de AlN. Sin embargo, en las

mezclas preparadas con polvos compósitos AlN-Cu, la porosidad disminuye al máximo contenido de 30 %vol. AlN. Así, la presencia de un mayor volumen de partículas recubiertas posibilita un rango de deformación plástica mayor disminuyendo el grado de porosidad de los compactos.



**Figura 4.30** Porosidad residual de los compactos en verde Cu/AlN a la máxima presión de compactación aplicada. Las líneas que conectan los puntos son para apoyo visual.

El recubrimiento favoreció la distribución del refuerzo cerámico en la matriz de Cu y la disminución de contactos entre partículas de AlN, como se muestra en el mapeo de distribución de elementos de la Figura 4.31. Las micrografías corresponden al mapeo elemental de las partículas de AlN en la superficie perpendicular a la carga de compactación. Se aprecian más contactos AlN-AlN en el compacto preparado con AlN puro respecto de aquel preparado a partir de los polvos compuesto AlN-Cu.

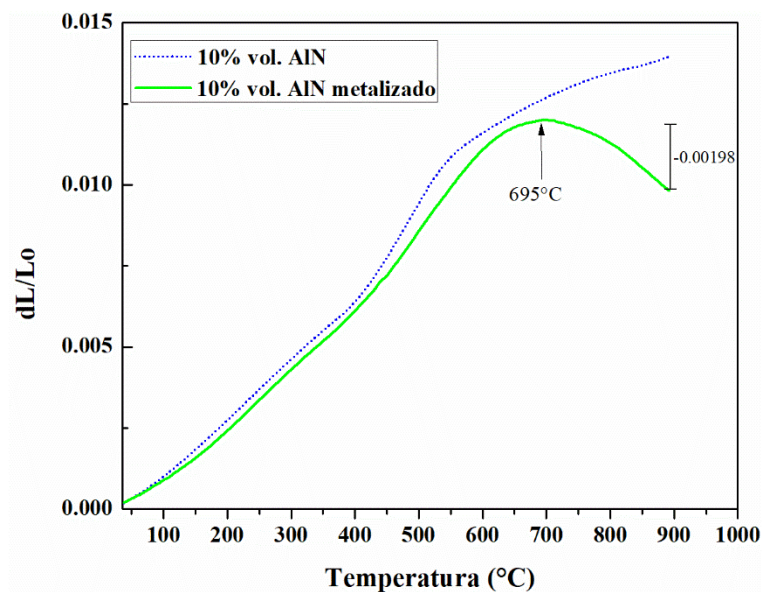


**Figura 4.31** Distribución de partículas cerámicas en la superficie de los compactos en verde de Cu-AlN: (a) y (b) 10 % vol. AlN y (c) y (d) 10 % vol. AlN-Cu.

#### 4.3 Densificación sin presión externa: estudios de dilatometría

Los ensayos de dilatometría son útiles en el diseño de ciclos térmicos de sinterización. Debido a que la sinterización de un material normalmente está acompañada por cambios en el volumen, la dilatometría permite determinar la temperatura específica a la cual el material presenta cambio dimensional. En base a los resultados de compresibilidad, las mezclas con 10 %vol. de cerámico se compactaron axialmente en forma de barra rectangular a una presión de 586 MPa para alcanzar una densidad relativa cercana a 90%. Se registró el peso y las dimensiones de la barra antes y después de la prueba para determinar el cambio de densidad aparente. Las muestras se corrieron a 10°C/min de 25 a 900°C en atmósfera de argón. La temperatura máxima de trabajo se seleccionó en función de la temperatura de fusión de la fase metálica (1083°C). La Figura 4.32 presenta los resultados para los compactos de las

mezclas preparadas con AlN y con AlN-Cu. El gráfico muestra el cambio longitudinal de la muestra en función de la temperatura. La muestra reforzada con partículas de AlN-Cu se expande hasta los 697°C, por efecto de dilatación de los componentes con la temperatura, para después contraerse de forma continua hasta el fin del experimento a 900°C. La máxima contracción registrada, después de la cima de expansión, fue de -0.00198. La temperatura donde sucede la contracción indica el inicio de la sinterización del componente cobre, ya que la temperatura es muy baja para densificar la fase AlN. El área superficial de la mezcla preparada con AlN-Cu es mayor en comparación a la mezcla con AlN. Partículas con área superficial mayor tienden a sinterizar a menor temperatura, debido al aumento de energía que favorece la difusión de materia en la superficie. El recubrimiento de cobre en la superficie del AlN favorece la unión interfacial de la matriz de cobre y el recubrimiento. De manera similar, Hao y col. [133] reportan el inicio de la contracción a 700°C para compactos de Cu con diferentes elementos de aleación ensayados por dilatometría.

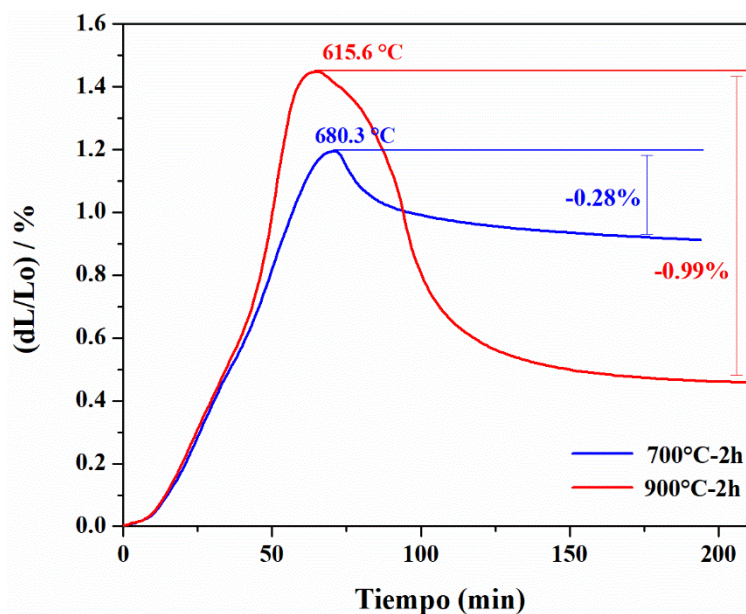


**Figura 4.32** Cambio longitudinal en función de la temperatura para compactos en verde con 10% vol. AlN en función del refuerzo.

Una vez determinada la temperatura de inicio de la sinterización, se realizaron estudios complementarios por dilatometría a las temperaturas de 700 y 900°C por un tiempo de permeancia de 2 horas, a efecto de conocer el grado de densificación de las mezclas metal-

cerámico preparadas con las partículas metalizadas. Como se aprecia de la Figura 4.33, la muestra a 900°C presentó mayor contracción lineal (0.99%) que la muestra a 700°C (0.28%) por efectos del aporte térmico del ciclo de calentamiento. A pesar del tiempo prolongado de sinterización, la densidad relativa de las barras en verde (90%) solamente aumentó a 90.3% y 92.5% para las temperaturas de 700 y 900°C, respectivamente.

Para la aplicación pretendida de los compósitos Cu/AlN se requiere una mínima porosidad en beneficio de elevar la conductividad térmica, por lo que la sinterización sin presión externa no es la alternativa a los compósitos con baja porosidad remanente. Se muestra la necesidad de utilizar una técnica de sinterización por aplicación de temperatura y presión simultánea. Por tal motivo, para la consolidación del material se eligió utilizar la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica.



**Figura 4.33** Curva de dilatación para 10% vol. AlN-Cu a temperaturas de 700 y 900°C y tiempos de permanencia de 2 horas.

#### 4.4 Sinterización de compósitos Cu/AlN por pulsos de corriente eléctrica (PECS)

En la síntesis de materiales por tecnología de polvos para aplicaciones en empaquetamiento electrónico, la conductividad eléctrica y térmica se maximiza a valores reducidos de

porosidad, ya que los poros representan barreras térmicas y eléctricas. La etapa final de procesamiento de un compuesto vía tecnología de polvos es el proceso de sinterización, cuyo objetivo es la densificación por difusión de masa en un sistema térmicamente activado. En esta sección se presenta la densificación de los materiales compósitos Cu/AlN por la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica PECS a partir de las mezclas con adiciones de 10, 20 y 30 %vol. AlN, cuando se usan polvos monolíticos y mezclas de las partículas metalizadas AlN-Cu.

#### ***4.4.1 Evolución de la temperatura de la muestra en el arreglo PECS***

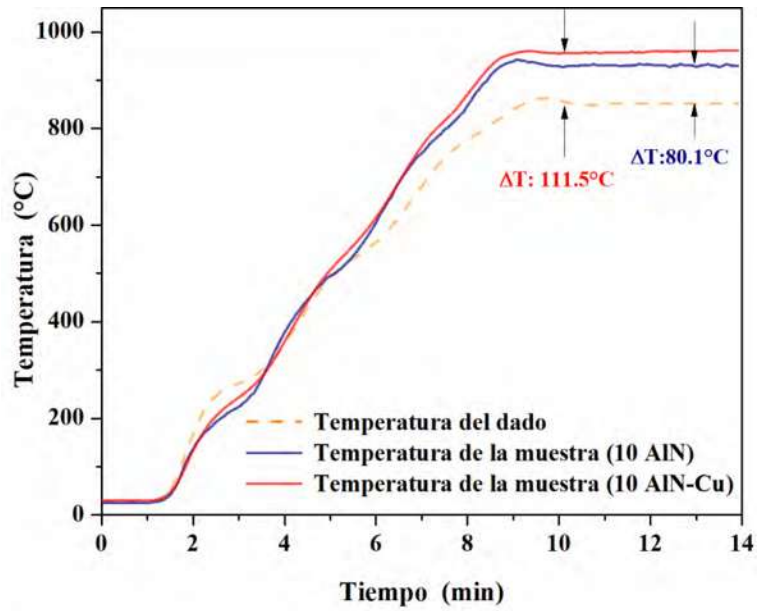
Una de las características de la técnica PECS es el calentamiento de la muestra por efecto Joule cuando la corriente DC fluye a través de los punzones del dado. La distribución de corriente eléctrica durante el proceso de sinterización puede tener diferente intensidad y curso, lo que depende de las características del polvo trabajado [134]. Si la muestra es eléctricamente conductora, parte de la corriente pasará a través de ésta, lo que genera un gradiente entre la temperatura registrada en la superficie del dado y la temperatura real de la muestra. Zavaliangos y col. [135] demostraron a través de modelación que en el proceso PECS la temperatura de la muestra es mayor que la de la superficie del dado, temperatura que es usada como temperatura de referencia.

Considerando que los compósitos sintetizados están constituidos hasta con 70% de cobre, material reconocido por ser un excelente conductor eléctrico, se midió la diferencia de temperatura entre las muestras consolidadas Cu/AlN y la superficie del dado de grafito. La temperatura se midió con termopares insertados en la superficie del dado y en el interior del punzón superior cerca de la superficie de la muestra. Las mediciones confirmaron el gradiente de temperatura, que depende de la cantidad y tipo de refuerzo empleado en los compósitos Cu/AlN, como se muestra en la Figura 4.34. En general, la temperatura en la superficie de las muestras fue mayor que la de referencia a partir de aproximadamente el minuto 5 del ciclo de calentamiento, es decir, la velocidad de calentamiento real de la muestra fue ligeramente mayor que la supuesta al registrar la temperatura en el dado de grafito. La temperatura máxima de sinterización permaneció constante durante el tiempo de permanencia. La existencia del diferencial de temperaturas coincide con las observaciones realizadas por Song y col. [87] en la consolidación de polvos de cobre mediante PECS,

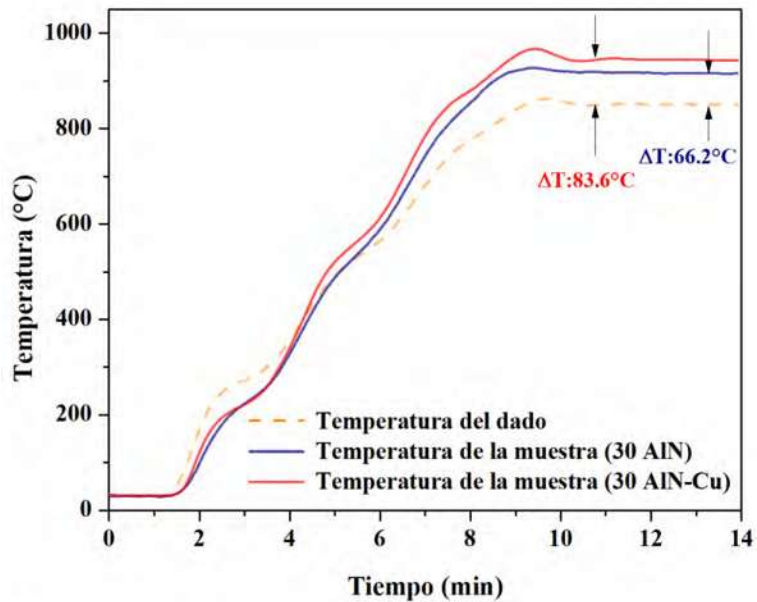
quienes atribuyen una disminución de la resistividad eléctrica de los polvos con la temperatura de sinterización debido al incremento de la densificación. De esta forma, la mayoría de la corriente total fluyó a través de la muestra, y lo hizo en mayor proporción con el proceso de densificación. Así, el calor producido por el paso de la corriente (efecto Joule) es usado para incrementar la temperatura de la muestra.

A la máxima temperatura programada de 850°C (Figura 4.34a), los compósitos con 10 %vol. de refuerzo presentaron gradientes de temperatura de 80.1 y 111.5°C, cuando se usó AlN y AlN-Cu, respectivamente. El gradiente de temperatura  $\Delta T$ , disminuyó con el contenido de 30 %vol. cerámico a valores de 66.2 y 83.6°C para AlN y AlN-Cu, respectivamente (Figura 4.34b). Es claro que un mayor contenido de AlN limita el flujo de corriente eléctrica que pasa a través de la muestra causando una disminución en el calentamiento del bulto, que se traduce en un menor  $\Delta T$ . De esta forma, la menor resistencia eléctrica de los compósitos con 10 %vol. cerámico induce mayor calentamiento en las muestras comparado con aquellas preparadas con 30 %vol. cerámico. El resultado coincide con el de Vanmeensel y col. [83], quienes reportan un mayor gradiente térmico durante la sinterización PECS de un conductor eléctrico de TiN, comparado con un aislante de 3Y-ZrO<sub>2</sub>.

De los gráficos de la Figura 4.34 se observa también que la diferencia  $\Delta T$  fue mayor cuando se usaron partículas metalizadas AlN-Cu como relleno. El esquema de la Figura 4.35 permite idealizar lo que ocurre al interior del dado en los consolidados con AlN o AlN-Cu. En el caso de mezclas a partir de AlN puro (Figura 4.35a), cuando la corriente alcanza las partículas no conductoras de AlN, ésta es desviada alrededor de las uniones entre partículas. Como resultado, el calentamiento por efecto Joule en esos puntos disminuye. Para mezclas a partir de polvo compósito AlN-Cu (Figura 4.35b), la película de cobre en la superficie cerámica sirve como puente para el paso de corriente DC, evitando sea desviada. Asimismo, el recubrimiento metálico hace más eficiente el uso de PECS al aprovechar más la energía aplicada en forma de calor.

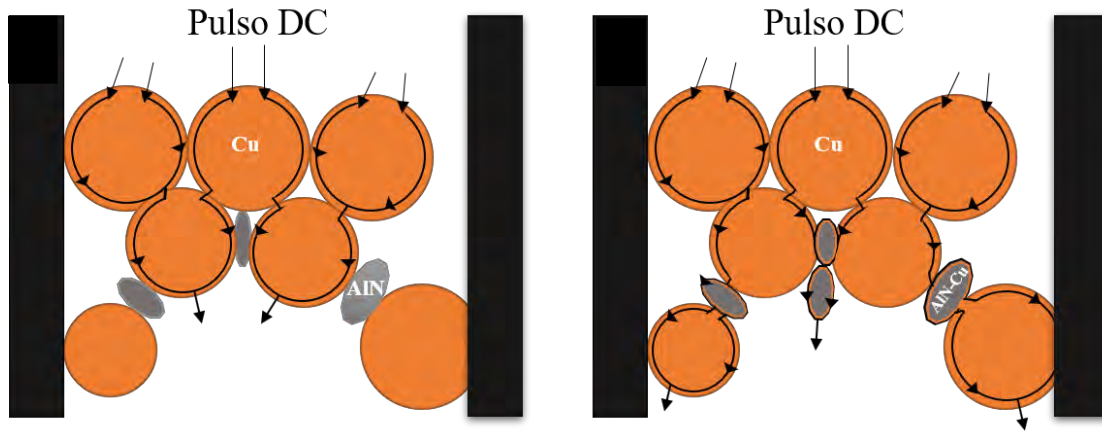


a)



b)

**Figura 4.34** Evolución de la temperatura medida en el dado de grafito y la superficie de la muestra en función del refuerzo; AlN y AlN-Cu (a) 10 % vol. y (b) 30 % vol.



**Figura 4.35** Esquema representativo de la distribución del pulso DC durante la sinterización por PECS en función del refuerzo cerámico (a) AlN y (b) AlN-Cu.

#### 4.4.2 Conducta a la sinterización PECS de compósitos Cu/AlN

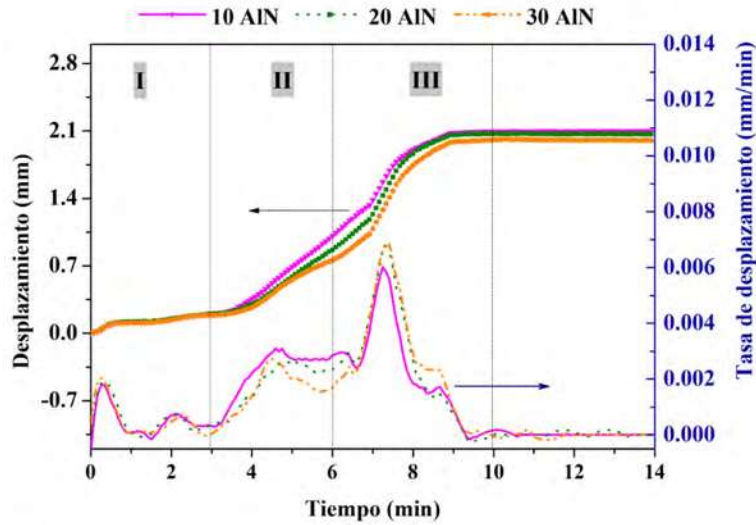
La evaluación del mecanismo de sinterización PECS considera las características de desplazamiento del émbolo de carga en función del tiempo durante el proceso de consolidación [136]. El desplazamiento se asocia con el cambio de espesor de la muestra por efecto de densificación. Esto brinda información de la secuencia de densificación que siguen los polvos y permite realizar una correlación del fenómeno de estudio con las variables temperatura, presión y tiempo. Las curvas y tasa de desplazamiento en la sinterización de los compósitos Cu/AlN se muestran en la Figura 4.36. Aparentemente, los gráficos para la matriz reforzada con AlN (Figura 4.36a) y con AlN-Cu (Figura 4.36b) son similares para los diferentes contenidos de cerámico. La tasa de desplazamiento muestra cuatro picos. Dos picos durante el tiempo inicial de sinterización a tiempo menor de 3 minutos, un pico intermedio entre 3 y 6 minutos y un pico ancho con la máxima tasa de desplazamiento entre 6 y 10 minutos de sinterización. De esta forma, se identifican tres etapas en función del tiempo. En la etapa (I) ocurre el empaquetamiento inicial en frío, donde la temperatura no sobrepasa los 200°C (Figura 4.34). Los gases atrapados entre partículas son liberados y ocurre reacomodo de partículas por la presión inicial aplicada (2.8 MPa). La amplia distribución de tamaño de partícula de los polvos contribuyó a un mayor grado de empaquetamiento de las mezclas metal-cerámico. En la etapa (II) sucede el empaquetamiento en caliente, que corresponde al rango de 200-600°C, donde los polvos despliegan mayor reacomodo. Dado

que en esta etapa la presión se mantuvo constante a 2.8 MPa, el cambio de densificación se debe al incremento de la temperatura. Debido a la tasa de calentamiento aplicada de 100°C/min, se presume que el aumento del desplazamiento se generó por efecto Joule en la superficie de las partículas metálicas. De acuerdo con la teoría de sinterización PECS, el paso de la corriente eléctrica a través del cuerpo en verde genera una elevada cantidad de energía térmica por efecto Joule, lo que permite que la superficie de las partículas sea limpiada y activada, lo cual lleva a una favorable unión por difusión entre las partículas, lo que acelera la densificación del compactado. En la etapa (III) ocurre la deformación del bulto y transporte de masa. La presión fue aumentada hasta 50 MPa, lo que generó un incremento de distancia desplazada. En esta etapa ocurre la mayor densificación del ciclo PECS por efecto simultáneo de presión y temperatura. La presión ejercida sobre los polvos fue suficientemente alta para lograr una rápida deformación del bulto, al mismo tiempo que la elevada temperatura promueve difusión por termofluencia de la fase dúctil, la cual es la deformación plástica que puede sufrir un material a elevada temperatura y que es causada por el movimiento de las dislocaciones.

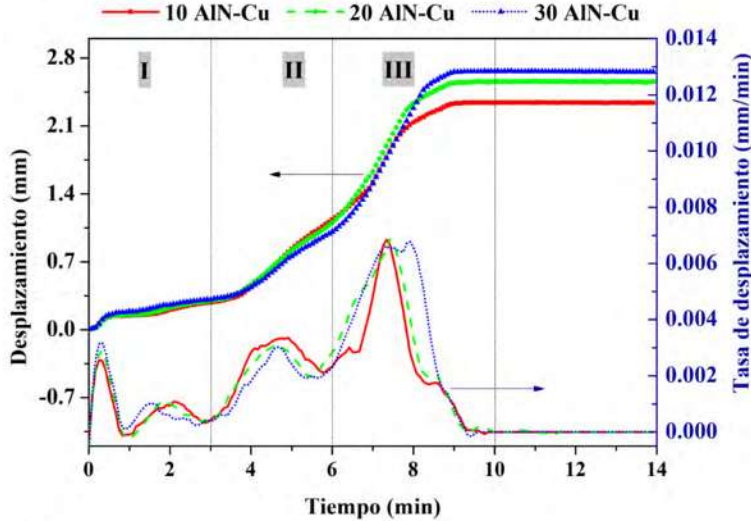
A la temperatura de trabajo, las partículas refractarias de AlN no sinterizan por su elevado punto de fusión ( 2232° C ) [46] manteniéndose inertes. La densificación del sistema metal-cerámico se debe pues, principalmente, a la contribución de la fase dúctil a través de fenómenos de deformación plástica activados por la presión y temperatura. La fase dúctil de cobre reblandece con la temperatura y se comporta como un fluido viscoso que difunde por la presión aplicada alrededor de las partículas cerámicas, permitiendo un incremento del grado de densificación. Al finalizar la etapa III, el desplazamiento observado fue prácticamente nulo aun cuando se mantuvieron la presión (50 MPa) y temperatura (850 °C) aplicadas. La tasa de desplazamiento cero es respuesta a que los polvos han sido densificados.

Como se esperaba, en las mezclas preparadas con AlN puro se observó un menor desplazamiento al densificar las muestras de mayor contenido cerámico (Figura 4.36a). Las partículas de AlN se comportan como una barrera al flujo de la matriz metálica en la porosidad de los compactos. Durante todo el ciclo de compactación fue mayor la densificación para la muestra de 10 %vol. AlN, particularmente en la etapa II de empaquetamiento y reacomodo por termofluencia, hasta lograr finalmente desplazamientos

bajo carga similares entre muestras. Contrariamente, en las mezclas preparadas con partículas compósito AlN-Cu (Figura 4.36b), al aumentar la presión de compactación a un valor de 50 MPa, las curvas de desplazamiento se transponen, de tal manera que las mezclas con 20 y 30 %vol. AlN-Cu presentaron un mayor desplazamiento que la mezcla con 10 % vol. AlN-Cu. Este comportamiento se mantuvo hasta el final del ciclo de sinterización, siendo evidente la diferencia de desplazamiento entre muestras, con mayor desplazamiento conforme mayor fue el contenido de fase AlN. El evento se manifiesta por picos más anchos en la zona III de tasa de desplazamiento, respecto de los observados en las muestras con AlN puro. La amplitud del tercer pico de sinterización se correlaciona con la intensidad de deformación, es decir, mayor deformación en el bulto que promueve una gran densificación [85]. El mayor volumen de partículas metalizadas de AlN en la mezcla indujo mayor rango de deformación plástica en el límite con la superficie cerámica, haciendo posible el llenado de poros entre los contactos cerámico-cerámico.



a)



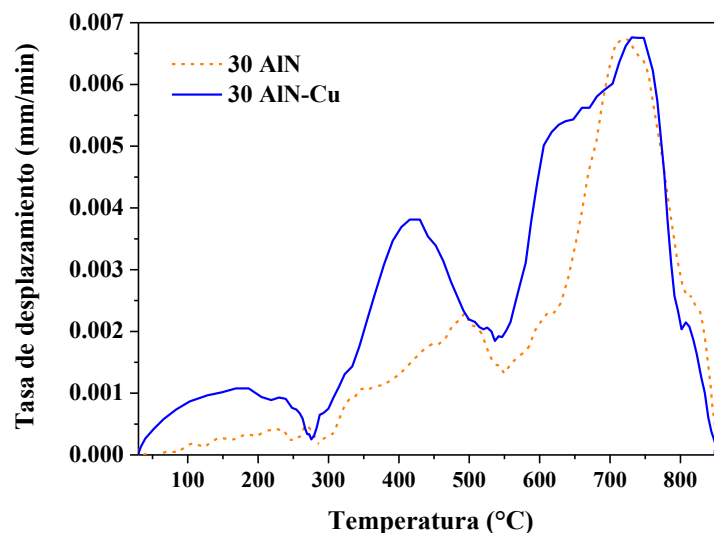
b)

**Figura 4.36** Desplazamiento y tasa de desplazamiento en función del tiempo durante el ciclo de sinterización por PECS para la matriz de cobre reforzada con contenidos de 10, 20 y 30 % vol. cerámico, (a) AlN y (b) AlN-Cu.

La Figura 4.37 muestra la variación de la tasa de desplazamiento respecto de la temperatura para las muestras preparadas con 30 % vol. de fase cerámica. La tasa de desplazamiento consta de tres picos. Se observa que los fenómenos de sinterización de los compósitos preparados con AlN-Cu presentan mayor intensidad con la temperatura que aquellos preparados con AlN sin metalizar. Para conocer la evolución microestructural por

sinterización entre etapas, la sinterización se interrumpió en 300, 600 y 850°C y los compósitos fueron fracturados y examinados por microscopia electrónica de barrido (Figura 4.38).

La morfología de las superficies fracturadas de muestras sinterizadas a 300°C corresponde principalmente a un efecto de densificación por reordenamiento de partículas. La amplia distribución de partículas de los polvos precursores promovió un buen acomodo de partículas. Se aprecia que las partículas cerámicas de AlN se localizan en los límites de las partículas de matriz de Cu, especialmente en la muestra con relleno de AlN puro (Figura 4.38a). La densificación del compósito es hasta esa temperatura sólo efecto de deformación plástica y enganchamiento y soldadura de la fase metálica. La distribución de tamaños de las partículas de Cu facilita este proceso [137]. En el caso de los compósitos fabricados con cerámico metalizado (Figura 4.38b), la mayor intensidad del primer pico de desplazamiento es en parte resultado de la coalescencia de los microporos en el recubrimiento por la aplicación de presión. Sin embargo, como se aprecia en la parte inferior derecha de la micrografía, debido a la alta área superficial expuesta y textura del propio metalizado, se promueve la sinterización del cobre, siendo menos evidente la aparición de partículas cerámicas alrededor de las partículas del metal, pues están en cierta medida envueltas y ocultas por la fase cobre del metalizado.



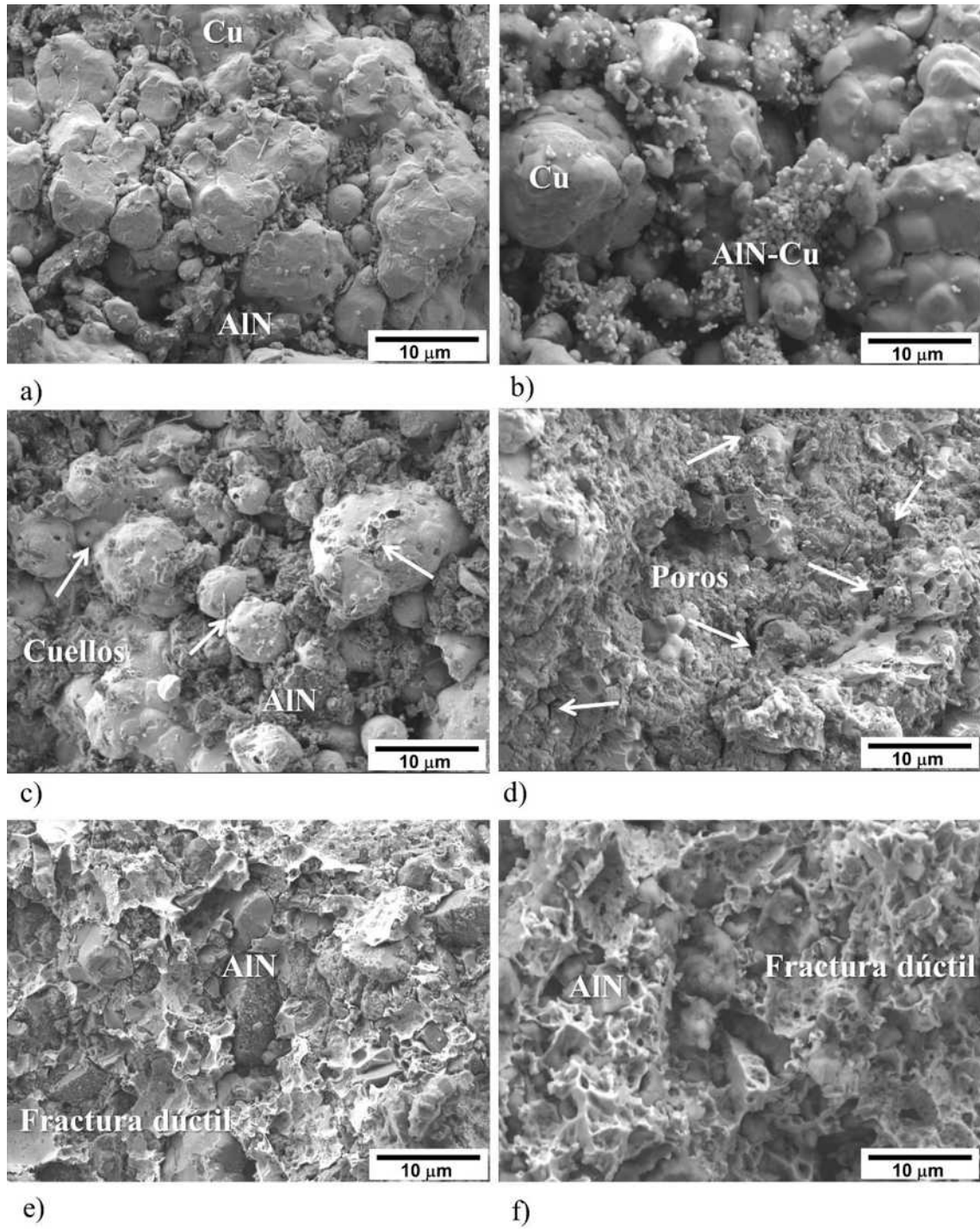
**Figura 4.37** Tasa de desplazamiento en función de la temperatura para compósitos Cu/AlN preparados con 30%.vol.

A la temperatura de 600°C en la muestra preparada con AlN (Figura 4.38c) ya no se observan líneas de soldadura en frío entre partículas de cobre, sino que hay formación y crecimiento de cuellos, e impregnación de partículas de nitruro en su superficie. En comparación, los compósitos preparados con AlN-Cu muestran una fase metálica más continua sin la morfología globular de las partículas de origen (Figura 4.38d). El calentamiento localizado en la superficie de las partículas metalizadas por efecto Joule (Figura 4.34b) causa reblandecimiento térmico y fundición en la superficie promoviendo el crecimiento de cuellos y sinterización. El área bajo la curva del segundo pico de la tasa de densificación (Figura 4.37) implica una gran reducción del volumen de la muestra por densificación. La fuerza motriz que promueve la sinterización es el cambio de área superficial posible a eliminar [138]. Por el ciclo de presión y temperatura aplicado, a 600°C corresponde la aplicación de sólo 2.8 MPa, presión suficiente para deformar las partículas de cobre y promover la deformación del bulto. Esta observación coincide con resultados de Cipolloni y col. [139], que reportan deformación en bulto a 400-650°C en polvos de cobre procesados a condiciones similares al presente trabajo.

Finalmente, la superficie de fractura de los compósitos sinterizados a 850°C muestra los materiales a la máxima densificación lograda. Aun cuando se observa un modo de fractura dúctil en el compósito preparado a partir de AlN puro, se observan algunas cavidades que indican consolidación no completa. Pero más de destacar, son las superficies limpias de AlN que se observan, y las separaciones en intercaras AlN-Cu, lo que indica falta de adhesión metal-cerámico a las condiciones de proceso. En el caso de los compósitos preparados con partículas metalizadas AlN-Cu, el cobre depositado en la superficie mejoró la adherencia con la matriz, pues no se observan intercaras expuestas, y en cambio sí prevalece el modo de fractura dúctil con una gran cantidad de micro hoyuelos por la plasticidad de la matriz de cobre. Las imágenes demuestran que el metalizado contribuye a una microestructura más homogénea, con matriz interconectada y de mayor plasticidad, pero sobre todo que mejora la densificación y aísla el contacto limpio entre cerámicos, lo cual constituye en barreras térmicas para las propiedades de conductividad.

A pesar de las diferencias morfológicas observadas en los compósitos preparados con las mezclas de composición 30 %vol. AlN sin metalizar o metalizado, las observaciones

coinciden con la descripción de Diouf y Molinari [85] para la consolidación de polvos de cobre, al mostrar tres picos de tasa de desplazamiento atribuidos a los fenómenos de reordenamiento de partículas, deformación localizada y deformación del bulto, reconociendo para el presente caso el impacto positivo de interconectividad de la matriz y mejora de la adhesión metal-cerámico con el uso de las partículas metalizadas AlN-Cu.



**Figura 4.38** Superficie de fractura de compósitos Cu/AlN con contenido de 30 vol.% AlN sinterizados a (a y b) 300°C, (c y d) 600°C y (e y f) 850°C. Lado izquierdo, AlN (a,c,e); lado derecho, refuerzo recubierto con cobre, AlN-Cu (b,d,f).

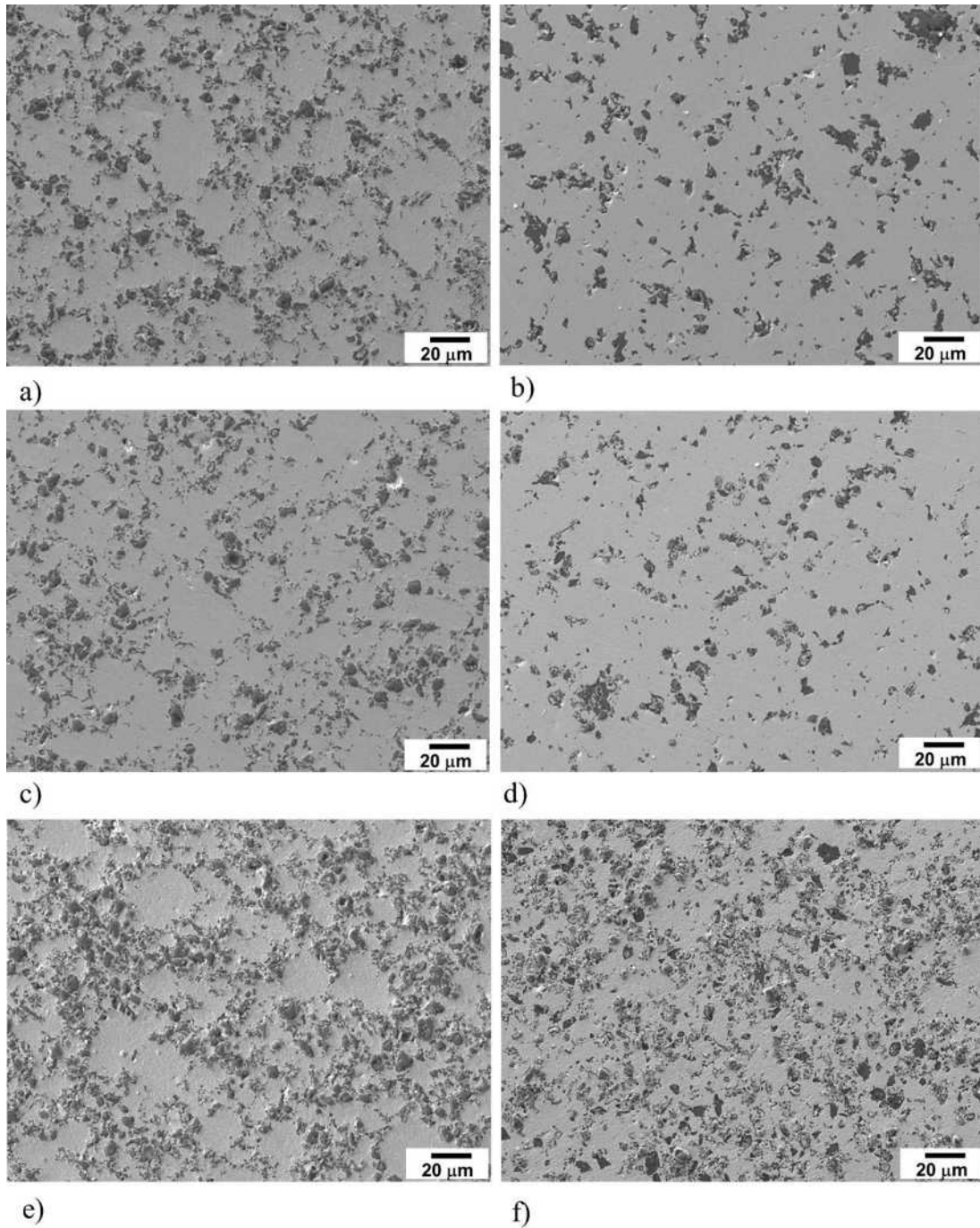
#### **4.5 Caracterización física y microestructural de los compósitos Cu/AlN**

La microestructura final de los materiales preparados es determinante en las propiedades termofísicas del sistema metal-cerámico. A continuación, se presentan características microestructurales y físicas de los compósitos Cu/AlN consolidados por PECS, destacando las diferencias encontradas al usar mezclas con AlN sin metalizar y mezclas con AlN-Cu metalizado.

##### ***4.5.1 Microestructura característica por microscopia y difracción de rayos-X***

Imágenes de microscopia electrónica de barrido de los compósitos Cu/AlN preparados a partir de polvos sin metalizar AlN y metalizados AlN-Cu se presentan en la Figura 4.39. Las micrografías corresponden a la cara superior de la pastilla, superficie en contacto con el punzón de carga uniaxial. En las tres composiciones de 10, 20 y 30 vol.% AlN, es mínima la porosidad en las superficies independientemente del tipo de relleno usado, lo que infiere porosidad residual cerrada. En general, se observa una matriz de cobre continua e interconectada con distribución aleatoria de las partículas cerámicas. Sin embargo, en los compósitos rellenos con partículas AlN sin metalizar, es evidente la presencia de lagunas de cobre de aproximadamente 20 micras de extensión en las cuales no hay partículas cerámicas, y que, de acuerdo con el análisis hecho de distribución de tamaños de partículas a los polvos precursores, coincide con el tamaño más grande de las partículas de cobre en la mezcla. Alrededor de las mismas, hay cierto grado de arreglo de las partículas de AlN, lo que implica que aun cuando están embebidas en la matriz, sin concentrarse o segregarse en el bulto del material, si lo hacen de forma parcial formando en algunas regiones una red de puentes de partículas cerámicas.

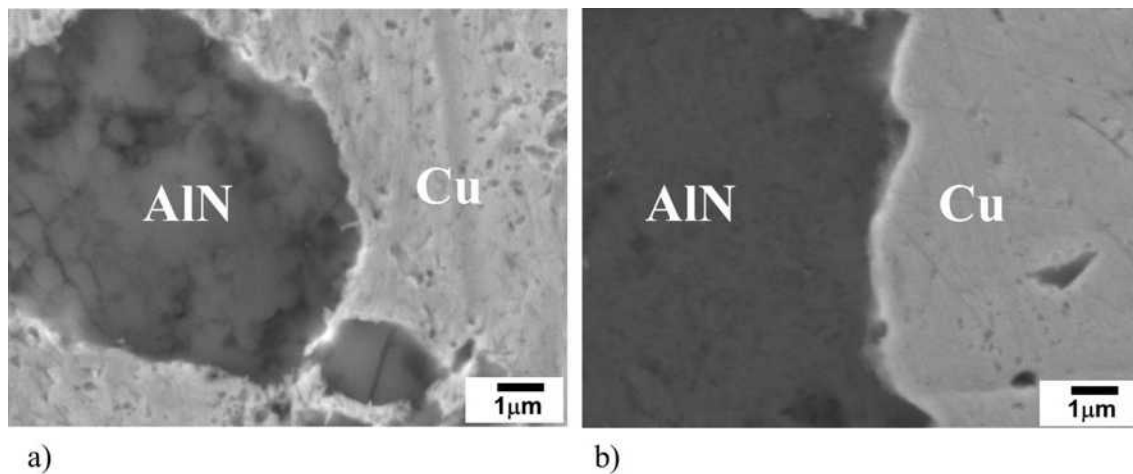
Los compósitos de precursores metalizados AlN-Cu tienen una distribución más homogénea del relleno, sin presentar la acumulación de partículas. El metalizado de cobre ayuda a una mejor dispersión, y en el caso de partículas contiguas, evita el contacto directo cerámico-cerámico por el cobre en su superficie. La distribución homogénea y aleatoria del refuerzo y el alto grado de interconexión de la matriz son características que favorecen las propiedades isotrópicas en un material compuesto. La microestructura de las muestras pulidas confirma la densificación del material por difusión y deformación plástica de la matriz.



**Figura 4.39** Microestructura de compósitos Cu/AlN. Lado izquierdo AlN y lado derecho AlN-Cu. (a) y (b) 10% vol, (c) y (d) 20% vol y (e) y (f) 30% vol.

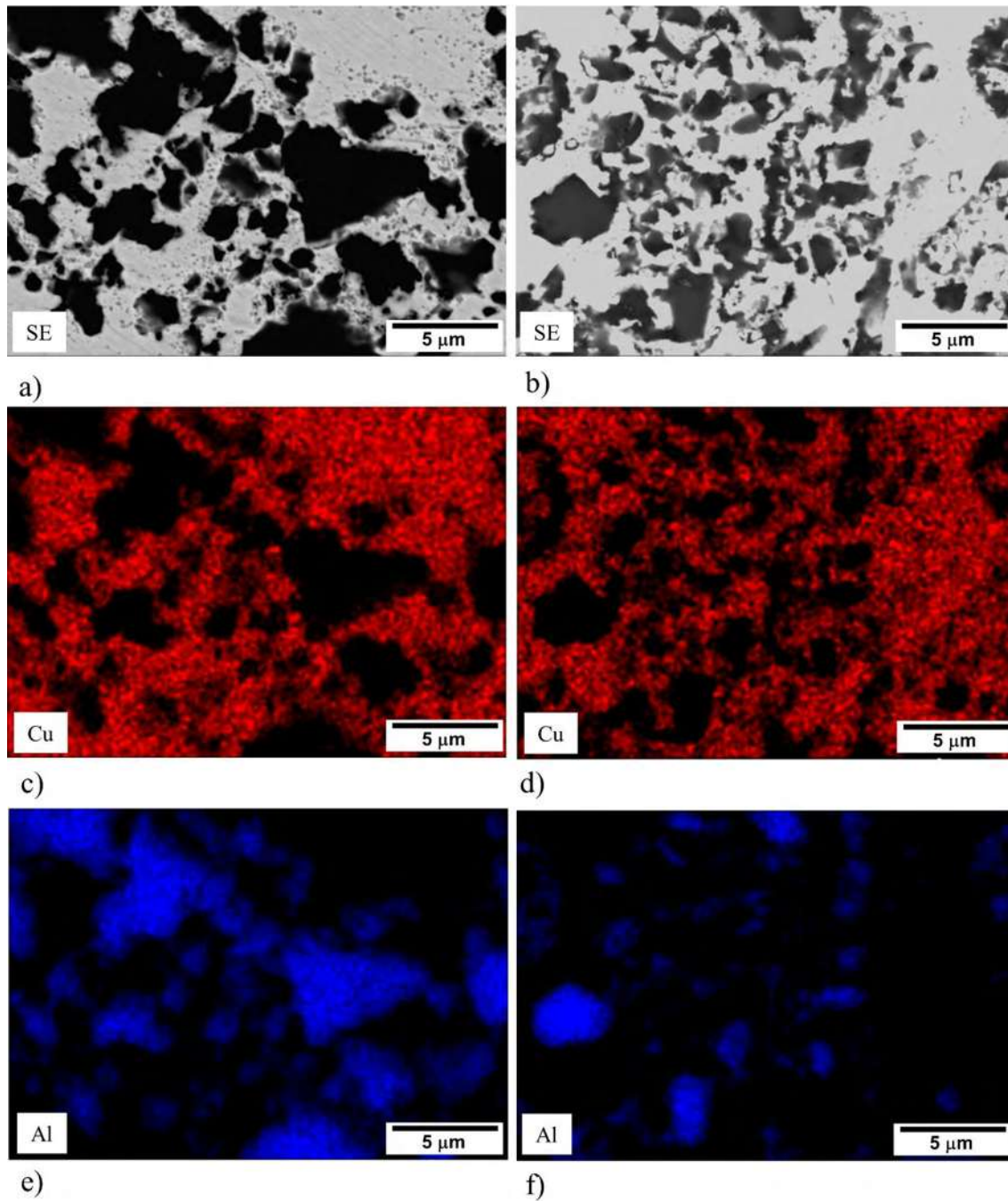
La Figura 4.40 muestra micrografías a alta magnificación de los compósitos preparados con 10 %vol. AlN. Es evidente la ausencia de huecos o porosidad en la intercara matriz-refuerzo,

pero se observa una interfaz más continua para el caso del relleno metalizado AlN-Cu (Figura 4.40b). El ciclo de sinterizado presión-temperatura-tiempo resultó benéfico para lograr un alto grado de densificación y promover la adhesión entre las fases. La alta temperatura permitió el reblandecimiento de la matriz, y la presión aplicada su flujo y penetración en los huecos. De la Figura 4.40.a se aprecian fracturas y formación de grietas en las partículas de AlN. Pakdel y col. [95] mencionan que la fractura ocurre preferentemente durante la etapa inicial de densificación en frío, en este caso, sería la primera etapa cuando la temperatura no sobrepasa los 200°C. Las partículas más grandes tienden a fragmentarse bajo la carga aplicada debido a factores como la proximidad con otras partículas y la concentración de estrés. En el caso de los compósitos con relleno AlN-Cu metalizado fue casi nula la presencia de partículas con fractura. El recubrimiento de cobre evita el contacto verdadero entre partículas duras, de tal manera que ayuda a absorber y transferir parte de la carga al resto de la matriz de cobre, disminuyendo la posibilidad de fractura del AlN. El recubrimiento ayuda también a que, al existir inicialmente cobre en la superficie del cerámico, la sinterización de las partículas de metal en contacto directo con el recubrimiento, favorece la adhesión de las partículas a la matriz, y elimina la posibilidad de huecos en la interfaz, la cual es limpia sin productos de reacción.



**Figura 4.40** Imágenes de alta magnificación de compósitos Cu/AlN con 10%.vol de (a) AlN y (b) AlN-Cu sinterizado a 850°C y 50 MPa.

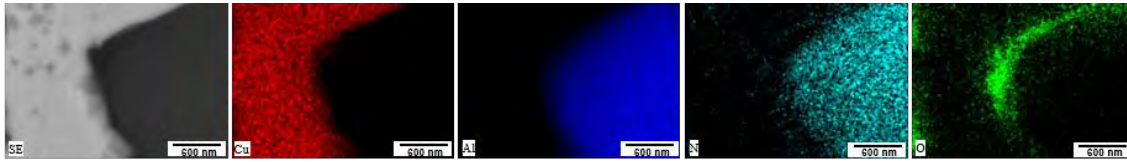
Se efectuaron mapeos de distribución química elemental para ubicar las fases en el compuesto. La Figura 4.41 presenta el mapeo para los elementos Al y Cu en muestras con 30 %vol. AlN. El mapeo en rojo indica la presencia de cobre y el azul el aluminio asociado a la fase de nitruro. Se observa la distribución e interconectividad de cobre en la matriz. Cuando se empleó el refuerzo metalizado (lado derecho), las partículas de AlN aparecen casi siempre separadas por fase cobre y no hay acumulación de la fase cerámica, como es el caso del compuesto relleno con AlN sin metalizar (lado izquierdo). Estas características evitan las barreras térmicas que se forman por los contactos verdaderos entre cerámico-cerámico. Sin embargo, puesto que el recubrimiento de cobre no fue siempre uniforme y continuo en la superficie del AlN, algunos contactos cerámico-cerámico en el material son observados.



**Figura 4.41** Imagen MEB de la microestructura del compuesto Cu/AlN preparado con (a) 30 AlN y (b) 30 AlN-Cu, y mapeo químico elemental.

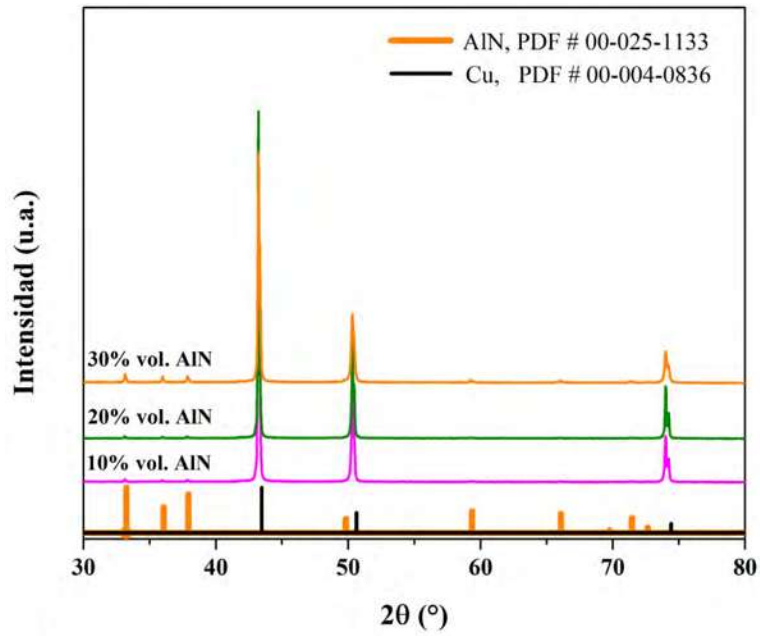
La distribución de elementos químicos en la región de la interfaz no revela la presencia de fases adicionales que pudieran formarse durante la sinterización por PECS. Sin embargo, mapeos de distribución de los compósitos Cu/AlN preparados con partículas metalizadas

(Figura 4.42) revelan la presencia de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie de las partículas de  $\text{AlN}$ , la cual fue formada como película pasiva para disminuir la reacción de hidrólisis en la preparación de los polvos compósitos  $\text{AlN-Cu}$  en el baño electrolítico.

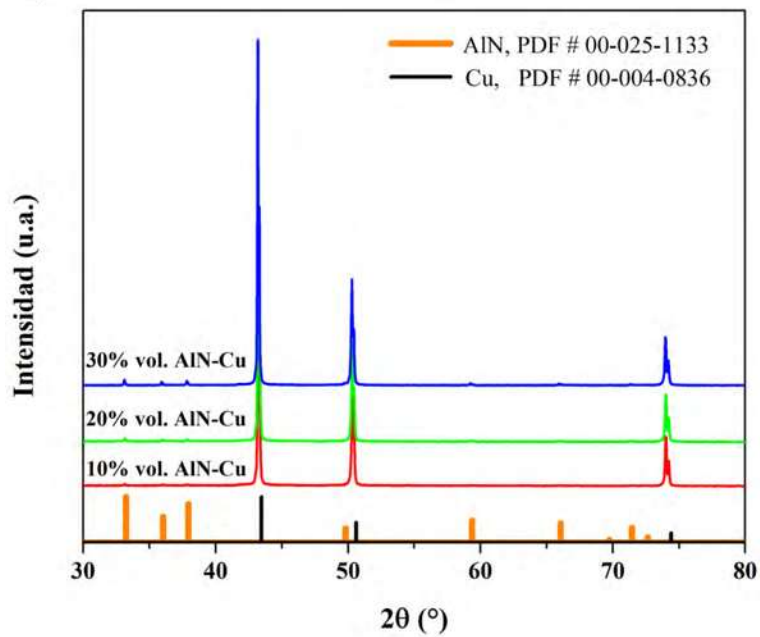


**Figura 4.42** Mapeo elemental de Cu, Al, N y O en compósitos Cu/ $\text{AlN}$  preparados con 30  $\text{AlN-Cu}$ .

Los patrones de difracción de rayos-X de los compósitos  $\text{Cu/AlN}$  con adición de 10, 20 y 30 %vol.  $\text{AlN}$  se presentan en la Figura 4.43. Las fases difractadas corresponden a los constituyentes del sistema metal-cerámico  $\text{Cu-AlN}$ . La ausencia de reacción química entre la matriz de  $\text{Cu}$  y  $\text{AlN}$  fue posible por la atmósfera de vacío empleada durante la sinterización que reduce la presencia de oxígeno y la formación de óxidos del metal u óxidos complejos. El corto tiempo de permanencia y la alta tasa de calentamiento en la consolidación de las muestras elimina la posibilidad de productos de reacción. La intensidad de los picos correspondiente a la fase  $\text{AlN}$  aumentó conforme se introdujo un mayor volumen de la fase en los compósitos  $\text{Cu/AlN}$ . En los difractogramas de las muestras preparadas con partículas metalizadas  $\text{AlN-Cu}$  no se identificó la película de alúmina de pasivación, debido al escaso volumen que representa respecto a las fases  $\text{AlN}$  y  $\text{Cu}$ .



a)



b)

**Figura 4.43** Difractogramas de rayos X de compósitos Cu/AlN en función del contenido cerámico preparado con a) AlN y b) AlN-Cu.

#### ***4.5.2 Densidad y dureza de compósitos Cu/AlN***

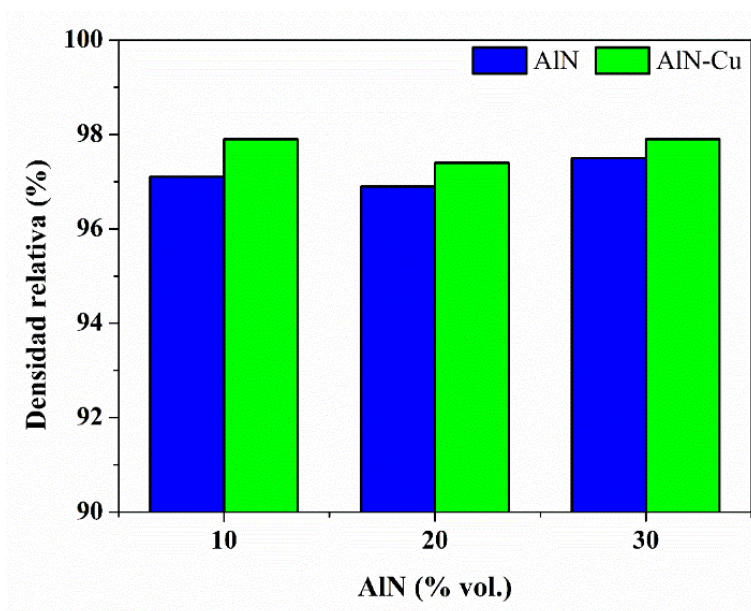
La densidad teórica de los compósitos Cu/AlN calculada por la regla de las mezclas y la densidad real evaluada por el método de Arquímedes se resumen en la Tabla 4.8. Los compósitos presentaron buena densificación, con porcentaje de densidad mayor que 97% en todos los casos. Es indiscutible que la sinterización PECS es efectiva para obtener elevada densificación, independiente del contenido cerámico, lo que se logra a tiempo corto de sinterización. La porosidad abierta del material fue eliminada casi en su totalidad, lo que indica que los parámetros de sinterización empleados brindaron condiciones de deformación del bulto y localizada para ocupar con la fase matriz los espacios dejados entre partículas cerámicas adyacentes. Esto fue posible en parte por el buen mezclado que proveyó de mezclas homogéneas.

El efecto del volumen de AlN en la densificación de las muestras consolidadas se aprecia en la Tabla 4.8. Es claro, que la densidad de los compósitos Cu/AlN disminuyó al incrementar la cantidad de AlN de 10 a 30 %vol., lo que se debe a la menor densidad del AlN ( $3.26 \text{ g/cm}^3$ ) respecto de la matriz de cobre ( $8.96 \text{ g/cm}^3$ ). Sin embargo, la diferencia en el porcentaje de densificación de las muestras en función del contenido de AlN fue mínima y sin tendencia clara, lo que indica el impacto de la técnica PECS en lograr altos valores de consolidación a pesar de la diferencia en el contenido de la fase metal. Lo que sí se observa es el impacto positivo de los precursores metalizados AlN-Cu para incrementar ligeramente el grado de densificación respecto del AlN sin metalizar, como respuesta al sobrecalentamiento de la muestra y deformación de la superficie de metal en el cerámico constituida por el recubrimiento de cobre. El recubrimiento de cobre nanoestructurado alcanza los espacios entre las partículas cerámicas donde la matriz de cobre no puede llegar durante la consolidación, permitiendo un mejor llenado de poros y una mejor adhesión entre los constituyentes. Resultados de la literatura en sistemas metal-cerámico señalan una notoria reducción de porosidad para porcentajes altos de refuerzo metalizado [5,140]. Tal condición no es la de los presentes compósitos, como se observa gráficamente en la Figura 4.44. Sin embargo, hay otros efectos microestructurales que resultan de emplear partículas metalizadas, como es el fortalecimiento interfacial y la disminución de contactos y aglomerados entre partículas cerámicas, lo que resulta en una distribución más homogénea del relleno en la matriz, mejorando propiedades de los compósitos como conductividad

eléctrica y dureza [8]. Estas características microestructurales sí se presentan en los actuales compósitos Cu/AlN fabricados con las partículas metalizadas AlN-Cu.

**Tabla 4.8** Valores de densidad para compósitos Cu/AlN en función del contenido cerámico y el tipo de refuerzo.

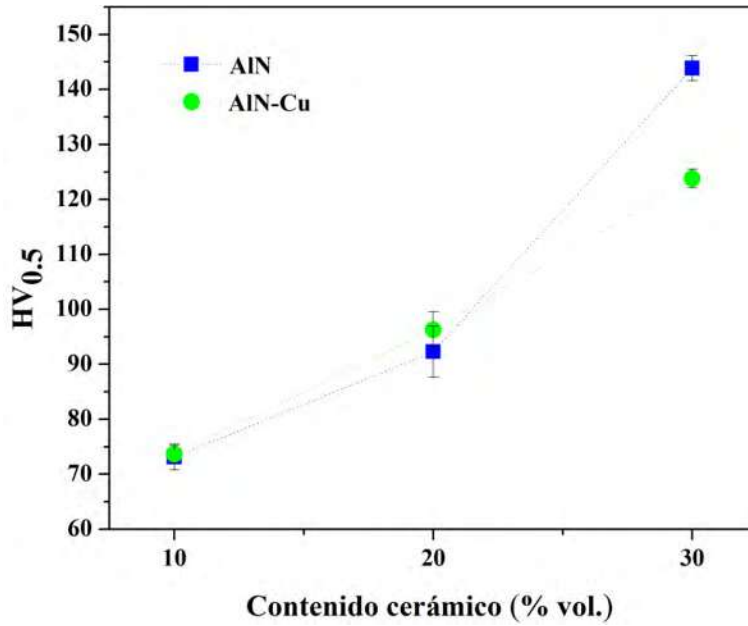
	AlN (% vol)	Densidad teórica (%)	Densidad real (%)	Densidad relativa (%)	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)
AlN	10	8.39	8.15	97.14 ± 0.04	0.07	2.81
	20	7.82	7.58	96.93 ± 0.08	0.21	2.90
	30	7.25	7.07	97.51 ± 0.26	0.07	2.43
AlN-Cu	10	8.39	8.21	97.85 ± 0.09	0.01	2.15
	20	7.82	7.62	97.44 ± 0.06	0.12	2.52
	30	7.25	7.09	97.79 ± 0.17	0.13	2.07



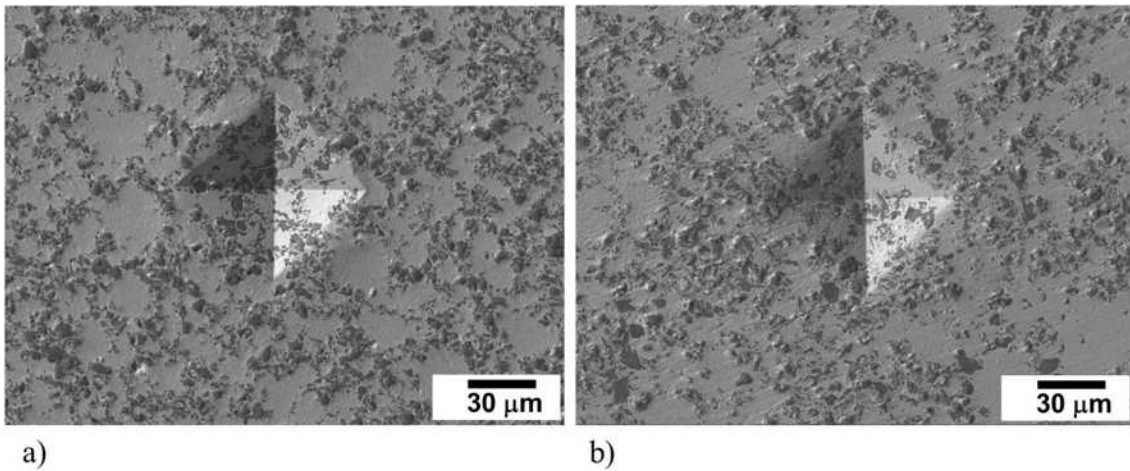
**Figura 4.44** Densidad relativa de compósitos Cu/AlN preparados con AlN y AlN-Cu en función del contenido cerámico.

La microestructura de los compósitos afecta de manera importante sus propiedades mecánicas, las cuales usualmente aumentan con la adición de partículas duras [27,152].

Como se muestra en la Figura 4.45, la incorporación de partículas de AlN en la matriz de cobre induce un aumento remarcable de la microdureza de los compósitos Cu/AlN. Las partículas cerámicas soportan parte de la carga aplicada, confiriendo mayor resistencia a la penetración del indentador en la superficie de los compósitos. La densificación de los compósitos influye en la transmisión de carga de la matriz hacia el cerámico, y ésta es menor si existen discontinuidades o porosidad en el material. Los valores de densidad en las muestras consolidadas con AlN y AlN-Cu son similares al ser composiciones equivalentes. La mayor diferencia se encontró en la muestra preparada con 30 %vol. de cerámico, donde el compósito preparado con AlN sin metalizar presentó dureza  $\approx 14\%$  mayor que la de su contraparte con relleno metalizado. Posiblemente la formación de puentes de partículas que se mostró en los resultados de examinación microscópica pudo tener efecto en reducir la deformación de la matriz metálica. Sin embargo, los resultados no dejan de ser similares entre muestras de composición equivalente. Las huellas de indentación para los compósitos con 30 %vol. AlN se muestran en la Figura 4.46. Se trata de huellas limpias y áreas representativas del metal-cerámico. Como se aprecia de la Figura 4.45, la microdureza de los compósitos preparados con partículas de AlN-Cu metalizadas presentan un incremento lineal con el aumento del contenido cerámico, lo que se relaciona con la distribución más homogénea del refuerzo.



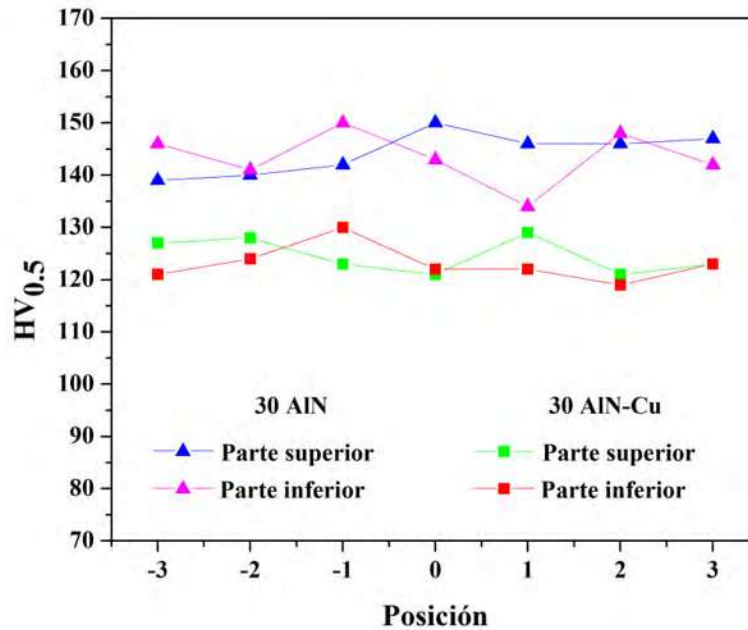
**Figura 4.45** Valores de microdureza Vickers de los compósitos Cu/AlN en función del refuerzo y contenido cerámico.



**Figura 4.46** Huellas de indentación en compósitos Cu/AlN preparados con 30 % vol. en función del refuerzo a) AlN y b) AlN-Cu.

Los valores de microdureza reportados son el resultado de siete mediciones realizadas en la superficie superior y siete en la superficie inferior de los compósitos Cu/AlN. Esto permitió determinar la desviación estándar (DS) de las mediciones. La Figura 4.47 muestra que los compósitos presentan similar distribución de microdureza en la parte superior e inferior. Por

ejemplo, la muestra preparada con 30 AlN-Cu presenta valores de dureza de 124.6 HV (DS = 3.4) y 123.0 HV (DS = 3.5) en la parte superior e inferior, respectivamente. Este resultado fue reproducible en todos los compósitos Cu/AlN independiente del tipo de refuerzo y la composición. La baja desviación estándar mostrada indica una respuesta isotrópica de las propiedades del material, lo que se relaciona con una efectiva consolidación y distribución de fases.



**Figura 4.47** Distribución de microdureza en diferentes zonas de los compósitos Cu/AlN preparados con 30 % vol.

#### 4.6 Caracterización termofísica de compósitos Cu/AlN

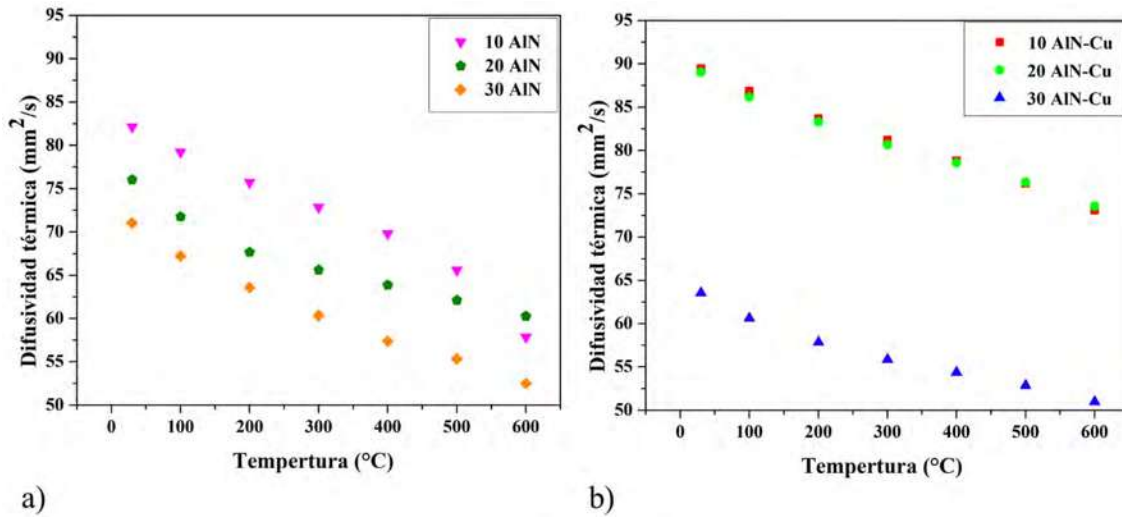
El control térmico es un aspecto importante en el diseño de equipamiento mecánico, eléctrico y electrónico moderno, pues el desempeño es afectado significativamente por la temperatura. Para esto, es necesario proveer materiales de alta conductividad térmica para la disipación del calor generado. Es recomendable además coeficientes de expansión térmico (CET) de  $2-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para que coincida con el de sustratos semiconductores y cerámicos, evitando la acumulación de tensión residual en el área de contacto. Tomando esto en consideración, la caracterización termofísica de los compósitos Cu/AlN consistió en evaluar la difusividad, capacidad calorífica y conductividad térmica, además del coeficiente de expansión térmico.

#### **4.6.1 Conductividad térmica**

La conductividad térmica de los materiales compósitos depende, además de las propiedades intrínsecas de sus constituyentes, de características microestructurales como el porcentaje y distribución del refuerzo, la porosidad residual y la conductividad en la interfaz metal-cerámico [38,142,143]. El AlN tiene una buena conductividad térmica (170-200 W/mK) entre los cerámicos y conduce el calor a través de vibraciones de la red (fonones), mientras que el conductor térmico cobre conduce mediante electrones libres. La conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN se determinó al medir la difusividad térmica y el calor específico (Cp) por la técnica de pulsos láser, desde temperatura ambiente hasta 600°C en intervalos de 100°C, realizando tres mediciones para cada temperatura.

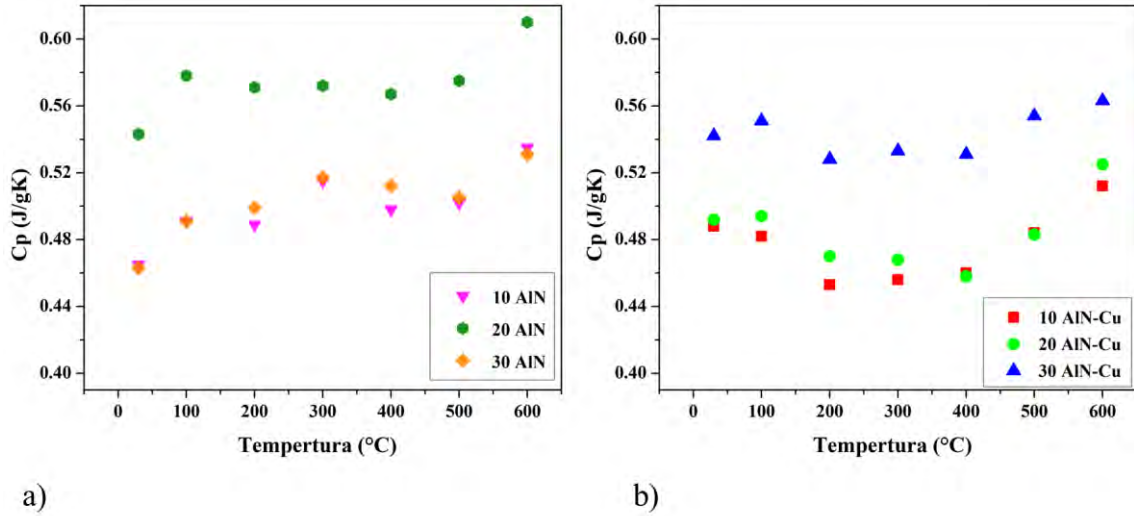
La difusividad térmica de los compósitos Cu/AlN preparados con AlN y AlN-Cu se muestra en la Figura 4.48. La difusividad térmica describe cuán rápido un material reacciona a un cambio de temperatura. De los gráficos se observan dos características comunes: la difusividad disminuye con el incremento de la temperatura y también con el volumen de relleno AlN. La disminución de la difusividad térmica inducida por la temperatura se debe a que la transferencia de calor ocurre principalmente por el movimiento de electrones libres de la matriz de cobre. Cuando el material es calentado, la distancia entre átomos y las vibraciones de red incrementan y esto obstaculiza el flujo de electrones libres para la transferencia de calor. Por su parte, la adición de AlN reduce la difusividad térmica del material pues limita el flujo de calor.

En el caso de los compósitos Cu/AlN preparados con partículas metalizadas AlN-Cu, los valores de difusividad térmica son mayores que aquellos preparados con AlN sin recubrir, lo cual es notoriamente claro a contenido de 10 y 20 %vol. AlN. Esto se atribuye a una microestructura mejorada, que incluye una sobresaliente distribución del cerámico y mayor continuidad de la interfaz metal-cerámico, lo que disminuye la distorsión de las líneas de flujo de calor. Es conocido que la resistencia térmica que ofrece una interfaz al paso de calor ocurre por distorsión de la trayectoria de las líneas de flujo de calor entre la matriz y el refuerzo. Esta modificación de la trayectoria es consecuencia del cambio de mecanismo de transmisión del calor que se produce cuando las líneas se encuentran con una partícula embebida en un material monolítico [17].



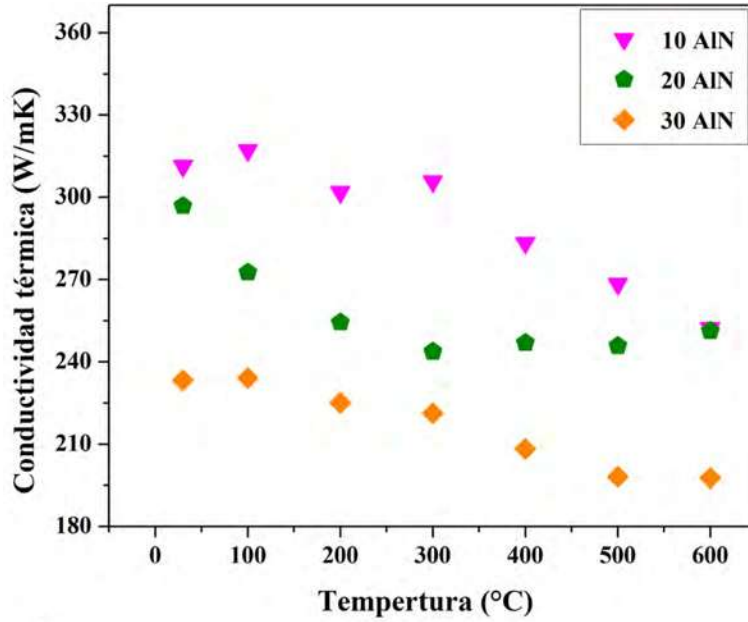
**Figura 4.48** Difusividad térmica para compósitos Cu/AlN en función de la temperatura y el contenido del refuerzo. a) AlN y b) AlN-Cu.

La Figura 4.49 muestra la relación entre el calor específico ( $C_p$ ) y la temperatura para los compósitos Cu/AlN reforzados con AlN y AlN-Cu con diferentes contenidos cerámicos. La conducta del  $C_p$  con la temperatura obedece el comportamiento que presentan los metales bajo calentamiento, los cuales presentan mayor  $C_p$  con el aumento de la temperatura [144,145]. Chun-Ting y col. [111] reportan los valores de  $C_p$  de 0.39, 0.72 y 0.45 J/gK para sustratos de Cu, AlN y Cu/AlN, respectivamente. Como se puede apreciar, los valores medidos para los compósitos Cu/AlN son muy cercanos a los valores del Cu especialmente los compósitos fabricados con el relleno metalizado. Generalmente, los materiales conductores presentan bajo  $C_p$  respecto a materiales no conductores debido a que un buen conductor es un buen radiador y no puede almacenar calor por periodo largos de tiempo.

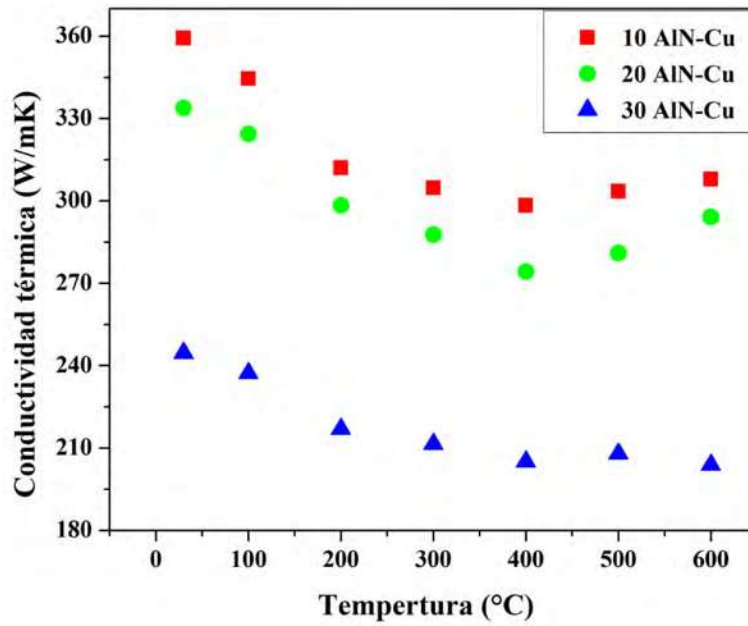


**Figura 4.49** Calor específico para compósitos Cu/AlN en función de la temperatura y el contenido del refuerzo. a) AlN y b) AlN-Cu.

La Figura 4.50 muestra la conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN. La incorporación del relleno cerámico y la temperatura decrece la conductividad térmica de los compósitos, lo que obedece principalmente al comportamiento de la difusividad térmica discutido previamente. A temperatura ambiente la conductividad térmica disminuyó a mayor contenido cerámico de 311 a 233 W/mK para AlN (Figura 4.50a) y de 359 a 244 W/mK para AlN-Cu (Figura 4.50b), cuando la fase AlN cambia de 10 a 30 %vol. Este rango de valores era de esperarse debido a la diferencia de conductividad térmica entre el AlN (180 W/mK) y el cobre (400 W/mK). La adición de AlN a la matriz de cobre no sacrificó de manera crítica la conductividad térmica de la matriz. Los valores medidos a temperatura ambiente representan una reducción de 22, 26 y 42 % con el relleno AlN, y de 10, 17 y 39 % con el relleno AlN-Cu, respecto al valor de cobre puro, debido al incremento de la probabilidad de dispersión de electrones. Sin embargo, los valores de conductividad térmica están en el rango de materiales propuestos para cumplir la demanda en aplicaciones de control térmico. Incluso, a elevada temperatura (600°C), los compósitos Cu/AlN presentan una conductividad tan alta como la máxima reportada en compósitos 50Al/50SiC a temperatura ambiente (200 W/mK) [146].



a)



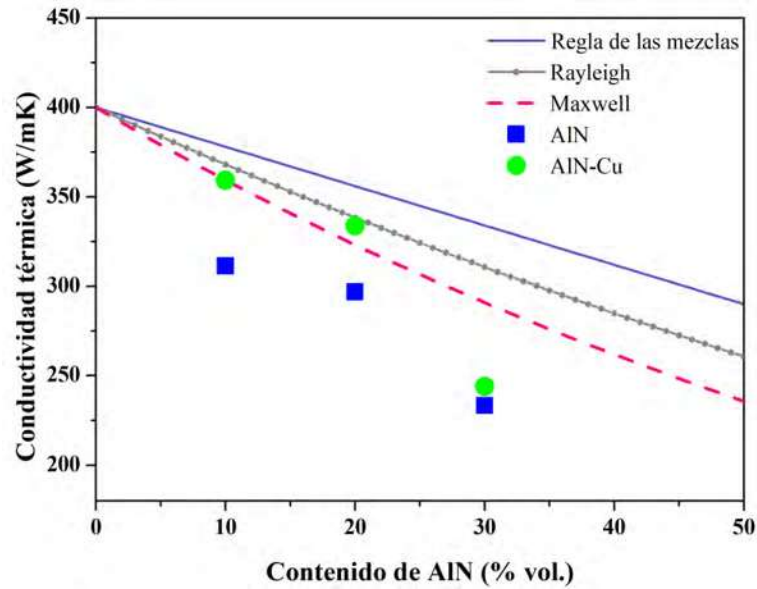
b)

**Figura 4.50** Conductividad térmica para los compósitos Cu/AlN en función de la temperatura y el contenido del refuerzo. a) AlN y b) AlN-Cu.

La distribución aleatoria del AlN, la continuidad de la matriz de cobre, la disminución de los contactos verdaderos cerámico-cerámico y la baja porosidad, contribuyeron a obtener mayor conductividad térmica en los compósitos rellenos con partículas metalizadas AlN-Cu, siendo la fracción volumen de AlN el factor principal para ajustar la conductividad térmica de los compósitos. Sin embargo, una variable a considerar es la alúmina presente en la red cristalina del relleno AlN-Cu metalizado, alúmina que se formó como película de pasivación previo a la depositación autocatalítica con cobre, fase de óxido que puede reducir una efectiva conductividad térmica de los compósitos. Concretamente, derivado del mayor contenido cerámico, el compósito preparado con 30 %vol. AlN-Cu es el que contiene mayor cantidad de alúmina al haber más superficies de nitruro pasivadas, y fue este compósito el que observó un valor de conductividad térmica prácticamente igual que su contraparte relleno con AlN sin metalizar, a pesar de su alto valor de densidad (97.8%) y su microestructura mejorada. De acuerdo con De Faoite y col. [147], a temperatura ambiente los defectos relacionados con el oxígeno son el mecanismo dominante que limita la conductividad térmica de AlN debido a la menor conductividad de la alúmina (25 W/mK) en comparación con el nitruro de aluminio (180 W /mK) [22]. Dun y col. [44] coinciden que la presencia de un dispersor de fonones en el límite de grano del AlN puede producir resistencia térmica y reducir la conductividad térmica en compósitos.

La conductividad térmica en función del contenido cerámico de AlN calculada a partir de los modelos teóricos de la regla de las mezclas, modelo de Maxwell y modelo de Rayleigh, se presentan en la Figura 4.51. Estos modelos empíricos son útiles en el diseño y predicción de propiedades de sistemas metal-cerámico [48,148], cada uno con sus limitaciones y consideraciones. Los valores de conductividad térmica de los compósitos preparados con AlN-Cu resultaron próximos a los estimados por los modelos de Rayleigh y Maxwell, especialmente a contenido de 10 y 20 %vol. de cerámico. Estos modelos consideran que las partículas del refuerzo se encuentran distribuidas aleatoriamente en la matriz, pero no consideran la formación de reacción interfacial entre los componentes. La aproximación de los valores estimados con la conductividad de los compósitos reforzados con AlN sin metalizar fue también aproximadamente buena, con diferencia no mayor al 15%, pero su valor experimental fue siempre menor al de los compósitos rellenos con AlN-Cu metalizado y más lejanos respecto a las predicciones, lo que se debe a la segregación del refuerzo en

algunas zonas de la matriz y características microestructurales no consideradas en los modelos.



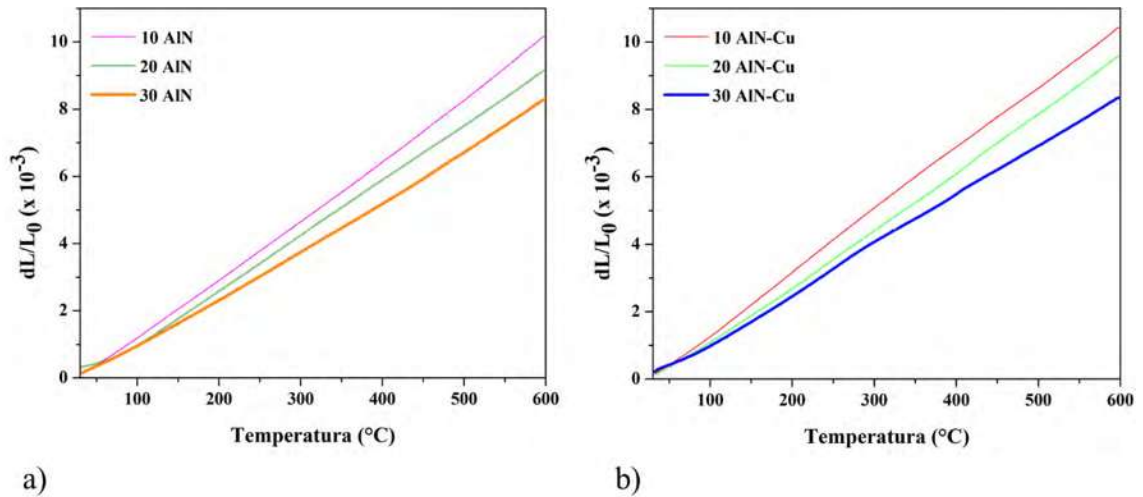
**Figura 4.51** Comparación entre los valores de conductividad térmica a temperatura ambiente de los compósitos Cu/AlN con los modelos teóricos.

Estudios similares de la conductividad térmica de compósitos de matriz de Cu con partículas de AlN dispersas fueron realizados por Chmielewski y col.[46], León y col. [47] y Tian y col. [42]. La conductividad térmica reportada por estos investigadores es comparable con la reportada en el presente estudio. Los compósitos Cu/AlN preparados con partículas AlN-Cu metalizadas presentan considerablemente mayor conductividad térmica que los fabricados por estos autores [46–48]. Específicamente, la conductividad térmica obtenida en el presente estudio es 359-244 W/mK para la fracción de AlN-Cu entre 10 y 30 %vol. AlN, mientras que Chmielewski y col. [46] reportan 304 W/mK a 10 %vol. AlN , León y col. [47] reportan 180 W/mK para 30 %vol. AlN y Tian y col. [48] reportan 325 W/mK para 10 %vol. AlN. Cabe resaltar, que la conductividad térmica del sistema Cu/AlN a temperatura ambiente puede competir con los disipadores de calor empleados en el mercado fabricados con compósitos Al/SiC, los cuales presentan una conductividad térmica  $\approx 200$  W/mK [146].

#### ***4.6.2 Coeficiente de expansión térmica***

Es recomendable que los materiales compósitos de matriz metálica con aplicaciones funcionales tengan coeficiente de expansión térmico bajo, particularmente en la fabricación de componentes electrónicos, pues una diferencia notable de expansión térmica con los sustratos para los dispositivos puede generar elevada tensión residual, lo que afecta la integridad y tiempo de vida de los componentes [149]. La expansión térmica es una propiedad intrínseca de los sólidos que se asocia con el desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio por efecto de la temperatura, lo que aumenta la separación entre átomos. El coeficiente de expansión térmica depende entonces del enlace entre los átomos en un material. El nitruro de aluminio tiene un valor de expansión térmico relativamente bajo ( $4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) porque el enlace interatómico es principalmente covalente. Los átomos del cobre están enlazados por enlaces metálicos, enlace débil respecto al enlace covalente y, por lo tanto, tiene un coeficiente de expansión térmico alto ( $17 \times 10^{-6}/\text{K}$ ).

La Figura 4.52 presenta la expansión térmica de los compósitos Cu/AlN en el rango 30-600°C. La longitud de los compósitos incrementó gradualmente con la temperatura, mostrando una expansión térmica de comportamiento lineal creciente. Se encontró que la pendiente de las líneas de expansión en función de la temperatura disminuyó conforme aumentó la fracción volumétrica del cerámico de 10 a 30 vol.%, independientemente del relleno AlN metalizado o no metalizado, lo que implica una reducción de dilatación de los materiales.

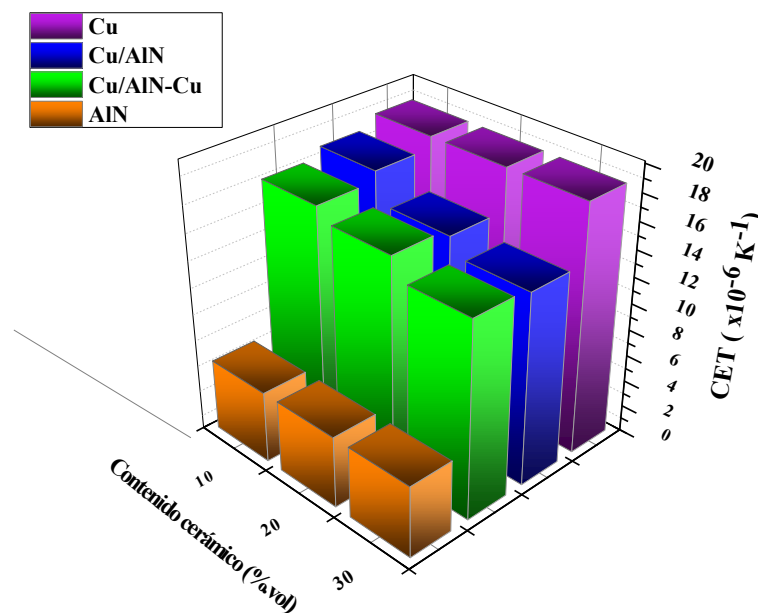


**Figura 4.52** Cambio dimensional en función de la temperatura para compósitos Cu/AlN preparados con a) AlN y b) AlN-Cu.

La Figura 4.53 muestra el efecto del volumen de AlN sobre el CET de los compósitos. La expansión de la matriz de Cu es restringida por las partículas duras, resultando en una reducción gradual de dilatación térmica con el incremento de la fase cerámica. Los valores de CET de los compósitos Cu/AlN fueron  $17.8$ ,  $15.7$  y  $14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para 10, 20 y 30 %vol. AlN, respectivamente, y  $17.2$ ,  $16.1$  y  $14.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para 10, 20 y 30 AlN-Cu, respectivamente. Es clara la reducción del CET con el volumen de cerámico. Sin embargo, no hay un efecto claro del tipo de relleno empleado, metalizado o no metalizado, pues los valores de CET fueron similares entre composiciones equivalentes. El comportamiento del CET en función de la adición de la fase dura fue similar a lo reportado por Lee y col. [150] y Tian y Shobu [48] en la preparación de compósitos Cu/AlN preparados por técnicas de PECS y prensado en caliente, respectivamente, y confirma que la dilatación térmica del cobre puede ajustarse con el control de la fracción volumétrica de relleno.

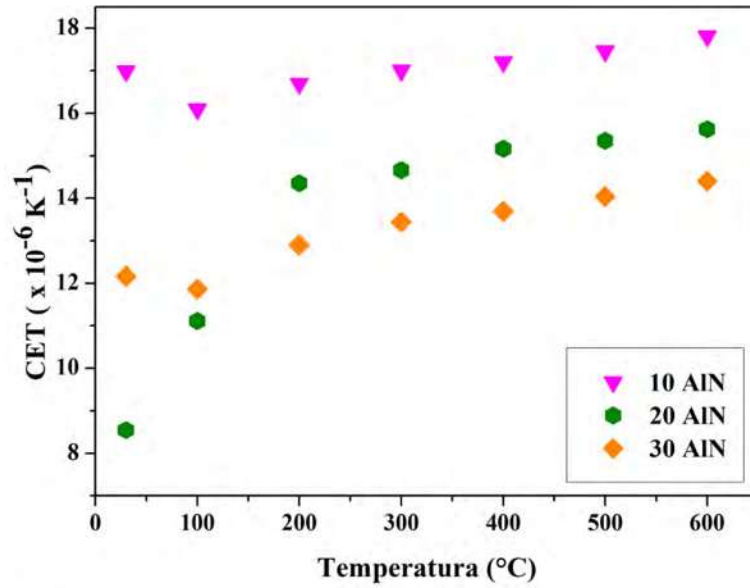
De acuerdo a Yih y Chung [140] en un estudio comparativo de compósitos Cu/Mo, Cu/TiB<sub>2</sub> y Cu/SiC preparados por tecnología de polvos usando refuerzo metalizado y no metalizado, los compósitos con refuerzo metalizado presentan una disminución del CET más efectiva a un alto contenido cerámico, pues el área de la interface incrementa y la adhesión entre la matriz y el refuerzo es mejorada por la presencia de la película metálica, y por tal motivo, la restricción hacia la matriz es más efectiva en los compósitos. Mismo resultado de Chee y col.

[5] en un sistema Cu-SiC con hasta 30 %vol. SiC. Sin embargo, en el presente estudio, aún cuando los compósitos fabricados con relleno metalizado AlN-Cu presentaron mejor distribución de fases y adhesión interfacial, ello no impactó significativamente en el valor de expansión térmica en todas las composiciones. Únicamente la composición de 10 %vol. AlN tuvo menor CET cuando se usaron partículas metalizadas AlN-Cu. En tal caso, la restricción del grado de deformación de la matriz inducida por calentamiento fue favorecida por la distribución homogénea de las partículas cerámicas y por la fuerte adhesión matriz-refuerzo. Contrariamente, para contenidos de 20 y 30 %vol. AlN, el CET fue ligeramente menor para los compósitos con AlN sin metalizar. En tal caso puede suponerse que, aun cuando la densificación fue ligeramente mayor en los compósitos rellenos con AlN-Cu metalizado (Tabla 4.8), a mayor contenido de AlN la porosidad residual en los compósitos con cerámico sin metalizar se ubicó principalmente en contactos verdaderos cerámico-cerámico, además de tener una adhesión metal-cerámico menos efectiva que en el caso de partículas metalizadas, de tal manera que bajo calentamiento, la matriz de cobre pudo expandir a expensas de deformarse parcialmente a estas cavidades, mostrando menor cambio longitudinal del bulbo.

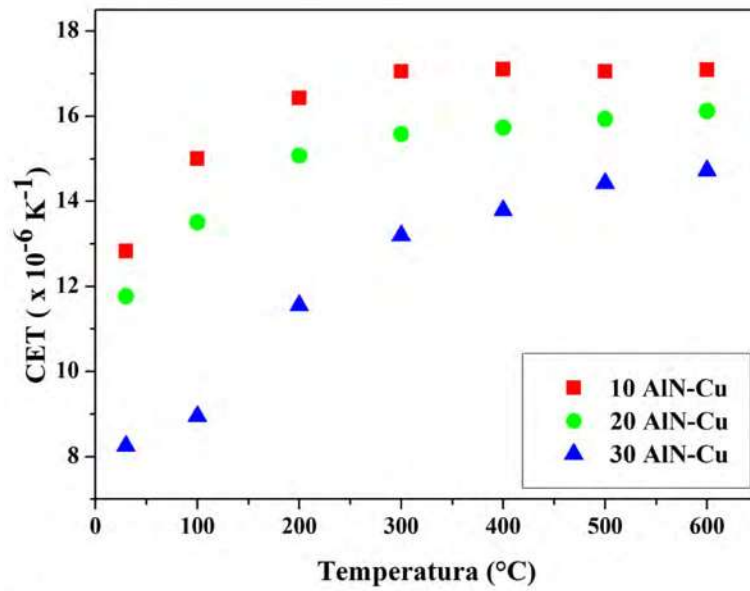


**Figura 4.53** Coeficiente de expansión térmica de los compósitos Cu/AlN fabricados con AlN y AlN-Cu, además del de componentes en forma monolítica cobre y nitruro de aluminio.

La dilatación de los compósitos Cu/AlN, como en cualquier sólido, varía con la temperatura de trabajo. La Figura 4.54 presenta el CET de los compósitos en función del tipo de refuerzo, medido en intervalos de temperatura de 100°C. Es evidente el efecto de restricción a dilatar que ofrece el cerámico a la matriz, disminuyendo el CET con el aumento de la cantidad de AlN. A la vez, se observa un crecimiento aproximadamente asintótico de la expansión térmica conforme aumenta la temperatura. Los compósitos preparados con partículas metalizadas AlN-Cu presentaron menor expansión desde temperaturas bajas en comparación con aquellos preparados con partículas no metalizadas. A baja temperatura, los compósitos tienen baja tasa de expansión debido a un efecto de tensión térmica residual [151]. De acuerdo a Yang y col. [152] los materiales compósitos pueden presentar dos clases de esfuerzos residuales. El primero se origina por la diferencia de rigidez entre la matriz y el refuerzo y es generado después del enfriamiento en la etapa de sinterización, y el segundo, es causado por la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el refuerzo y la matriz al incrementar la temperatura. De esta forma, la tensión térmica residual inducida por el enfriamiento en los compósitos restringe la expansión de la matriz al inicio del calentamiento. Con el incremento de la temperatura, el estrés es relajado elásticamente, por lo tanto, a temperaturas mayores, el cobre se expande con menor restricción, lo que provoca valores mayores del coeficiente de expansión térmica. A temperatura mayor a 300°C, los esfuerzos residuales son casi liberados y los valores de CET alcanzan un valor más estable.



a)



b)

**Figura 4.54** Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura a) compósitos preparados con AlN y b) compósitos preparados con AlN-Cu.

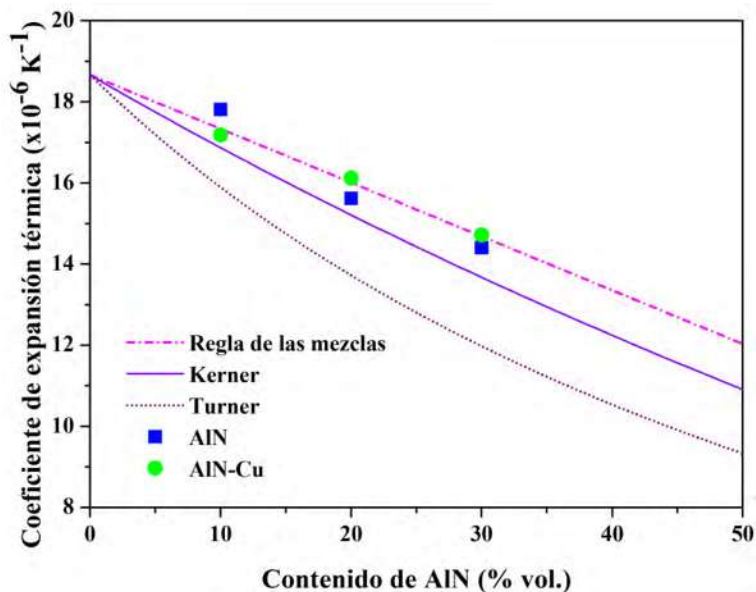
La literatura propone diferentes modelos teóricos para predecir el comportamiento del CET en materiales compósitos. La principal característica de los modelos es que idealizan la distribución homogénea de las fases en el material. Además, consideran constantes elásticas que influyen en la restricción que ofrece el cerámico a la matriz. Entre los modelos más

empleados en sistemas metal-cerámico destaca el modelo de regla de las mezclas, que solamente considera la contribución en dilatación de los volúmenes de las fases presentes, así como los modelos de Turner y de Kerner descritos en el apéndice A.1. A partir del valor de CET obtenido experimentalmente para el cobre puro, y valores de las constantes elásticas y CET teórico del AlN [46], se estimó el CET de los compósitos en función del contenido cerámico. Los valores de módulo elástico, módulo volumétrico y módulo de corte empleados en los modelos se enlistan en la Tabla 4.9

**Tabla 4.9** Valores de constantes elásticas y CET para Cu y AlN

	<b>Cu</b>	<b>AlN</b>
Módulo elástico, E (GPa)	130	310
Módulo volumétrico, K (GPa)	72.5	172
Módulo de corte G, (GPa)	54.3	129
Coefficiente de expansión térmica $\alpha$ ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	18.7	5.4

La Figura 4.55 compara los valores experimentales de los simulados con los modelos empleados. La regla de las mezclas predice el valor más alto de CET, seguido por las predicciones de los modelos de Kerner y Turner. Los valores experimentales para los compósitos Cu/AlN coinciden con el modelo de la regla de las mezclas. Este modelo asume que no hay transferencia de tensiones entre el refuerzo y la matriz a través de la interface. Un comportamiento similar es reportado por Lee y col. [150] en compósitos Cu/AlN, cuando la fracción de Cu fue mayor a 60%, encontró que el valor de CET tuvo mayor coincidencia con la regla de las mezclas. Un factor que influye en la diferencia entre el valor experimental y el calculado por los modelos de Turner y Kerner son las constantes elásticas. En el presente estudio se asumió que las constantes elásticas del Cu y del AlN son constantes sin importar la temperatura, a pesar de que el rango de medición fue 30-600°C, pues no hay suficiente información que permita establecer su valor con la temperatura. Adicionalmente, las características microestructurales de los compósitos son pobremente consideradas en estos modelos.



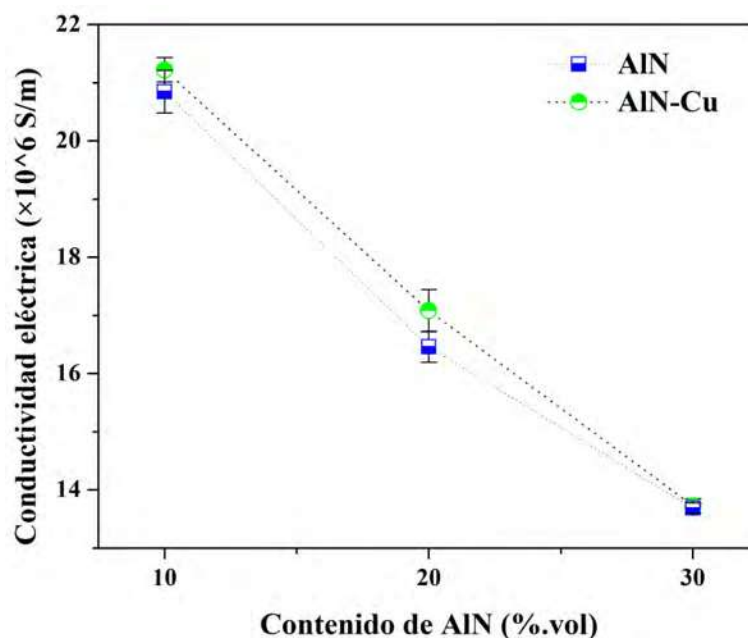
**Figura 4.55** Comparación entre el valor de CET medido experimentalmente y teórico de compósitos Cu/AlN en función del contenido cerámico.

#### 4.7 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica difiere con la naturaleza del material. En los metales los electrones libres tienen una interacción débil con el núcleo, se mueven libremente en presencia de un campo eléctrico, lo que confiere buena conductividad eléctrica. Los materiales cerámicos y semiconductores presentan baja conductividad eléctrica porque los electrones están firmemente enlazados a los átomos por enlaces covalentes y es necesario vencer la brecha de energía aplicando un voltaje para que los electrones libres pasen a la banda de conducción y ocurra la conducción eléctrica. De esta forma, el fenómeno de conductividad eléctrica de los compósitos Cu/AlN está regido por los electrones libres de la matriz de cobre.

La conductividad eléctrica de los compósitos Cu/AlN se determinó a temperatura ambiente mediante el método de cuatro puntas. Los resultados de las mediciones se muestran en la Figura 4.56. Los valores de conductividad eléctrica de los compósitos rellenos con AlN y AlN-Cu presentan el mismo comportamiento. Tal como se esperaba, la muestra con mayor contenido de cobre posee la conductividad eléctrica más alta y esta disminuye conforme aumenta la cantidad de partículas cerámicas en los compósitos Cu/AlN. Es decir, al disminuir la fracción de cobre, disminuye el número de electrones libres en el material para la

conducción. La adición de partículas de AlN presenta un efecto inhibitor en el movimiento de los electrones de Cu. Adicionalmente, la disminución de la conductividad eléctrica con el incremento del contenido de cerámico se debe a la resistividad eléctrica intrínseca del AlN ( $>10^{12} \Omega \text{ m}$ ). León y col. [47] reportan un comportamiento similar en la preparación de compósitos Cu/AlN empleando fracciones cerámicas de 30 a 60 %vol., donde la resistividad eléctrica de los compósitos incrementó con el contenido cerámico. El aumento de la resistividad también fue atribuido al grado de porosidad de los compósitos que constituyen centros para la dispersión de electrones. Buytoz y col. [24] reportan que la conductividad eléctrica en compósitos también es afectada por imperfecciones como densidad de dislocaciones en la interfaz, inducida por la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre la matriz y el refuerzo, lo cual intensifica la dispersión de electrones resultando en la disminución de la conductividad eléctrica. Los valores de conductividad eléctrica representan el 36, 29 y 23 % de la conductividad teórica del cobre puro ( $59.6 \times 10^6 \text{ S/m}$ ).



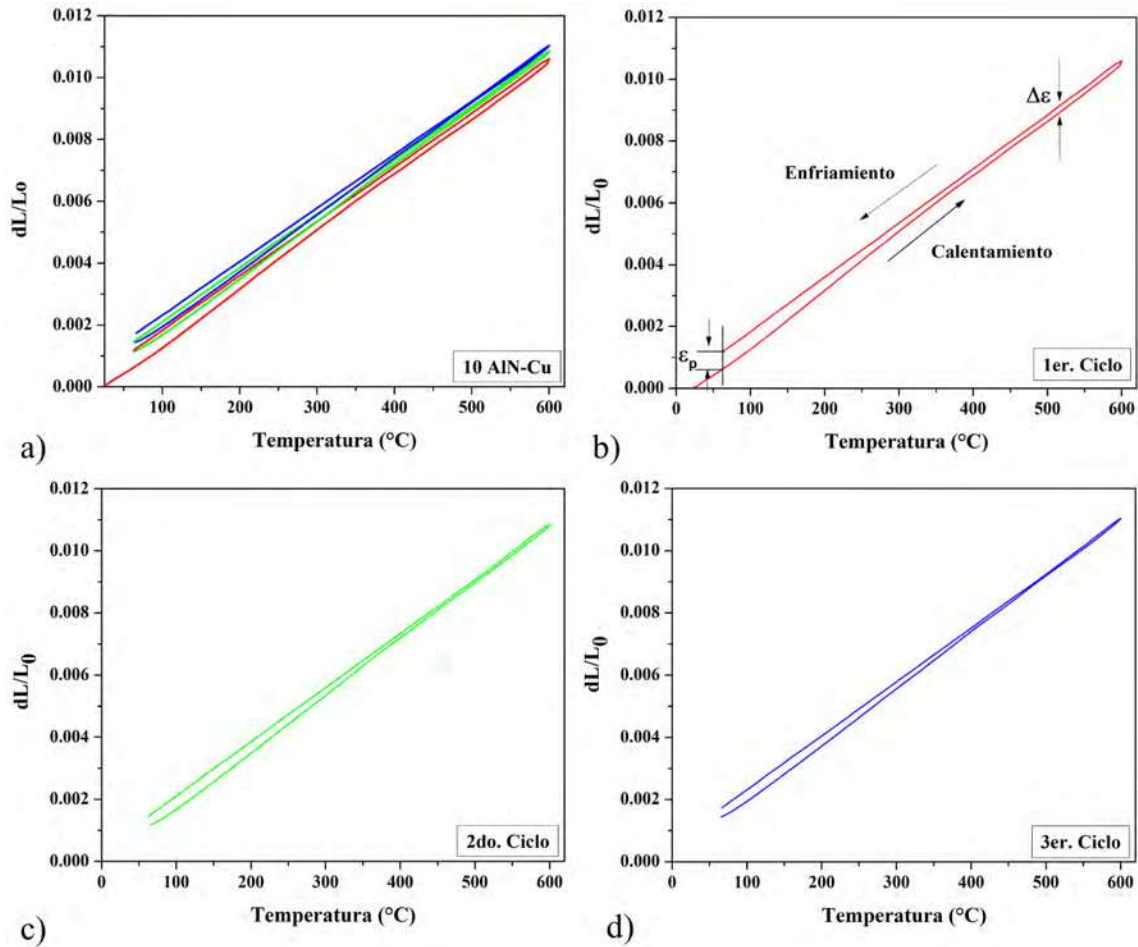
**Figura 4.56** Conductividad eléctrica de los compósitos Cu/AlN a temperatura ambiente.

#### 4.8 Estabilidad térmica dimensional de los compósitos Cu/AlN

Para aplicaciones de control térmico, los materiales deben ser capaces de soportar ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento mientras mantienen las propiedades térmicas

aceptables, lo que se conoce como estabilidad a largo plazo [153]. La estabilidad dimensional en compósitos puede verse afectada por el estrés residual derivado de la diferencia de propiedades de la matriz y el refuerzo, y puede resultar en daños en la estructura tales como fractura y desunión interfacial.

La estabilidad dimensional de un material puede ser evaluada mediante curvas de dilatación térmica midiendo el grado de reproducibilidad del coeficiente de expansión térmico [152]. En un ejemplo gráfico de los experimentos practicados a todos los compósitos fabricados, la Figura 4.57 presenta las curvas típicas de dilatación obtenidas para el compósito Cu/AlN con 10 %vol. de cerámico AlN-Cu metalizado, donde se aprecia la respuesta dimensional a los tres ciclos térmicos continuos de calentamiento-enfriamiento de 30 a 600°C en atmósfera de argón. Como se observa de las líneas de expansión, el CET es prácticamente el mismo después de los tres ciclos continuos. En el punto de temperatura donde inicia y terminan los ciclos de calentamiento, se aprecia una separación en la curva de expansión. El estrés térmico residual tiene efecto como respuesta a los ciclos térmicos y se manifiesta por esta separación entre curvas de calentamiento-enfriamiento y evidencia la histéresis térmica, la cual es el resultado de deformación plástica residual en los compósitos y disminuye gradualmente con los ciclos (Figura 4.57). Esto ocurre cuando dos materiales diferentes conectados presentan diferente respuesta a los cambios de temperatura, específicamente, el relleno permanece en estado elástico y restringe el movimiento de los átomos de la matriz de cobre durante el calentamiento. Pero si el cambio de temperatura es suficientemente grande para inducir estrés térmico que exceda el límite de cedencia de la matriz, puede existir deformación plástica [154].



**Figura 4.57** Curvas de respuesta a la tensión térmica del compuesto Cu/10AlN-Cu en el rango 30 a  $600^{\circ}\text{C}$ , después de tres ciclos de calentamiento-enfriamiento.

Una curva de histéresis se caracteriza por dos parámetros útiles indicados en la Figura 4.57b. El primero es usado para cuantificar el ancho de la curva de histéresis y es la amplitud vertical más grande (a una temperatura dada) entre la curva de calentamiento y enfriamiento,  $\Delta\epsilon$ . El segundo,  $\epsilon_p$ , hace referencia al estrés plástico residual al final de cada ciclo. La Figura 4.58 resume el historial de estrés térmico después de los tres ciclos de calentamiento-enfriamiento para todo el conjunto de materiales compósitos Cu/AlN estudiados. Los gráficos de histéresis de los diferentes compósitos empleados para calcular el estrés plástico residual  $\epsilon_p$  y la diferencial de deformación máxima calculada  $\Delta\epsilon$  se resumen en el apéndice C.1. De las Figura 4.58a y Figura 4.58b es evidente que el estrés plástico  $\epsilon_p$  de los compósitos Cu/AlN disminuye con el incremento del número de ciclos térmicos. Después del primer ciclo, el

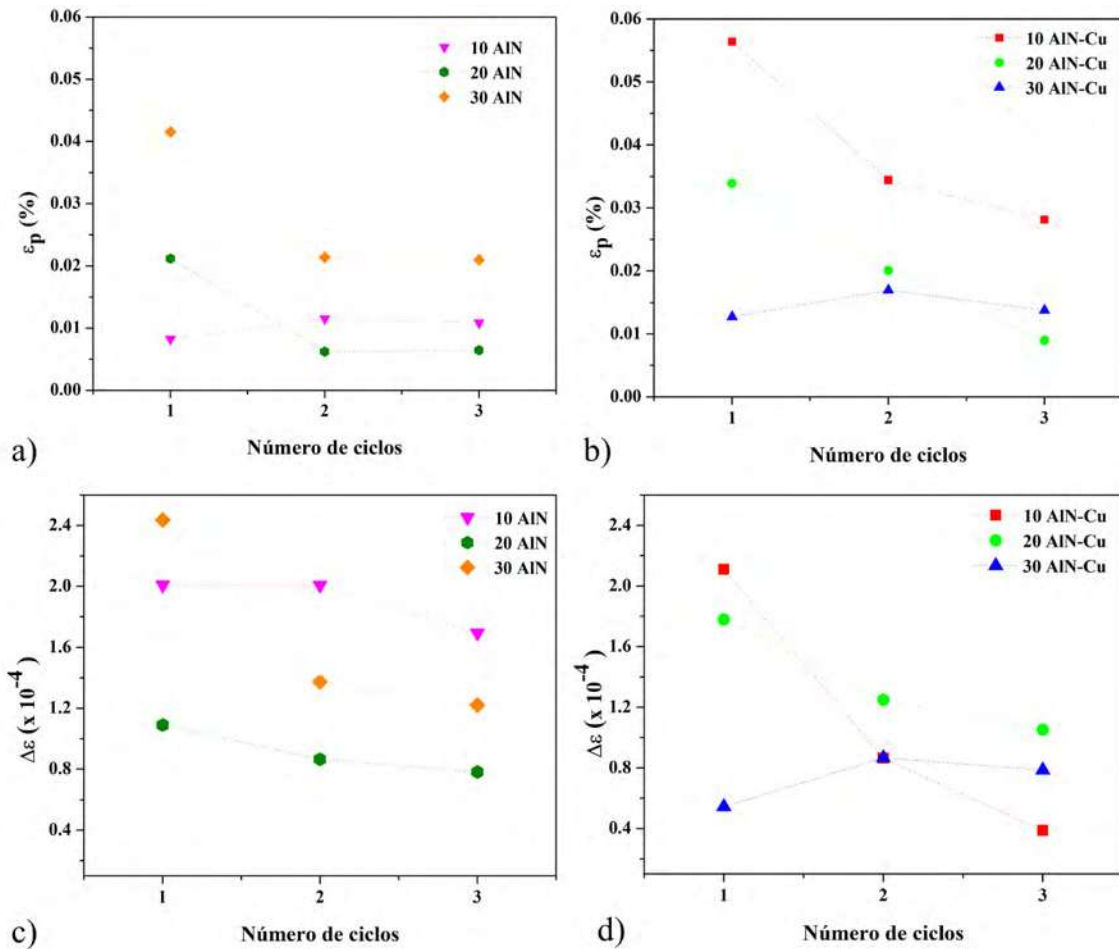
estrés en la matriz al inicio de cada ciclo es bajo debido al mecanismo de operación durante ciclos previos y, por tanto, se observa la disminución de la amplitud del estrés plástico residual  $\epsilon_p$ . Del mismo modo, las Figura 4.58c y Figura 4.58d muestran como la deformación máxima  $\Delta\epsilon$ , medida a aproximadamente 500°C, disminuye con el número de ciclos de calentamiento, lo que indica que la deformación plástica de la matriz se reduce por relajación de tensiones y un efecto de endurecimiento derivado de deformación inducida. Consecuentemente, la estabilidad térmica del material mejora gradualmente.

Se encontró que a 10 y 20 %vol. de fase cerámica, las muestras con AlN puro presentaron menor deformación plástica residual  $\epsilon_p$ . Explicado en base a la etapa de enfriamiento, esto se puede asociar a las diferencias de adhesión interfacial entre compósitos, pues en los materiales rellenos con partículas metalizadas AlN-Cu, la buena adherencia interfacial maximiza el efecto de transferencia de esfuerzo y consecuente restricción a la deformación de la fase matriz, derivado del endurecimiento por deformación inducida a que se exponen los compósitos durante el calentamiento-enfriamiento. Cuando el contenido de cerámico aumentó a 30 %vol., se invierten los resultados y son las muestras de AlN puro las que presentaron una mayor deformación residual, como se aprecia de la curva de histéresis donde la contracción de las muestras al enfriamiento mostró menor expansión lineal. En tal caso, los puntos localizados de menor adherencia matriz-cerámico permiten una contracción libre del metal amortiguada por los espacios interfaciales de bajo contacto, lo que implica una aparente menor dilatación del bulto.

En general, la variación de estrés residual entre los compósitos Cu/AlN fue marginal, siendo para todos los casos, prácticamente menor a 0.02% para casi todos después de los tres ciclos de calentamiento-enfriamiento. Comparado con resultados de la literatura, Zhang y col. [155] evaluaron la histéresis térmica en compósitos de Cu reforzados con 57-68% de partículas de SiC, encontrando un valor de deformación plástica residual  $\epsilon_p$  de 0.018% después del primer ciclo térmico y su disminución con ciclos subsecuentes. En cierto modo es de esperar este resultado, pues fue más del doble la cantidad de refuerzo empleado en los compósitos reportados. En su caso, Wang y col. [156] reportan un valor bajo de estrés residual de 0.021% en compósitos Cu-diamante metalizados con Ti después de un ciclo de calentamiento-

enfriamiento, indicando que el enlace en la interfaz es mejorado por el recubrimiento para contenidos de refuerzo empleados de 60%.

De esta forma, es posible indicar que las características microestructurales de los compósitos Cu/AlN, que presentan una distribución homogénea de AlN y una matriz continua de cobre, con escasa porosidad y una interfaz fuertemente unida, proveen una efectiva restricción a la deformación de la matriz, conduciendo a una mínima deformación plástica residual, lo que indica que los compósitos tienen características de alta estabilidad térmica en el rango de temperatura estudiado.

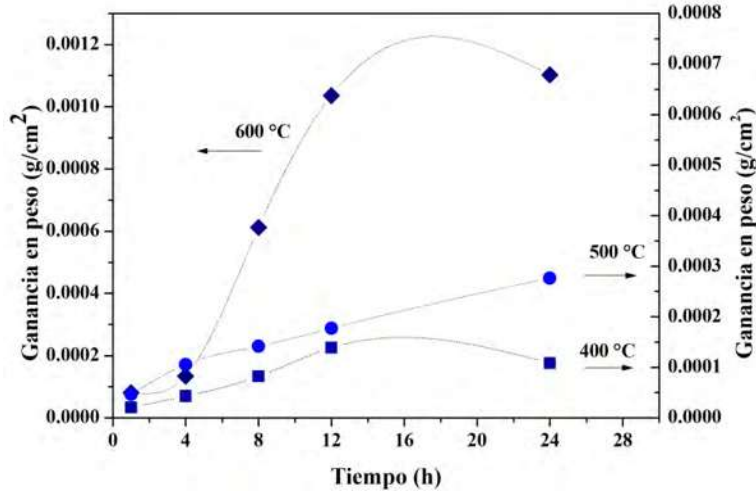


**Figura 4.58** (a) y (b) estrés plástico residual  $\epsilon_p$ , (c) y (d) diferencial de deformación máximo  $\Delta\epsilon$  en función de ciclos térmicos continuos. Lado izquierdo compósitos reforzados con AlN, lado derecho compósitos reforzados con AlN-Cu.

#### **4.9 Estudio de oxidación a elevada temperatura de los compósitos Cu/AlN**

El cobre, como la mayoría de los metales, reacciona con el oxígeno y se oxida fácilmente cuando está expuesto al aire, lo que puede limitar su uso a elevada temperatura. Considerando que el cobre es la fase en mayor porcentaje en los compósitos sinterizados, se estudió el comportamiento a la oxidación térmica en el rango de 400 a 600°C para el compósito con 30 vol.% AlN. La oxidación se llevó a cabo en atmósfera de aire ambiente, por lo que la presión parcial de oxígeno puede considerarse constante.

El mecanismo de oxidación puede evaluarse por la rapidez de crecimiento del óxido. La formación y crecimiento varía con la temperatura y el tiempo de exposición a la atmósfera. La Figura 4.59 muestra la ganancia en peso, por unidad de área, a temperatura de 400 a 600°C para el compósito Cu/30AlN oxidado por 24 horas. Se aprecia que, al incrementar la temperatura de oxidación, incrementa la ganancia en peso, presentando mayor ganancia cuando se oxidó a 600°C. El máximo valor registrado fue de 1.10 mg/cm<sup>2</sup> obtenido a 600°C para el tiempo de oxidación de 24 horas. Para el mismo tiempo de oxidación, pero a 400°C, el peso ganado fue sólo de 0.11 mg/cm<sup>2</sup>. El proceso de oxidación involucra la difusión de vacancias. La concentración de vacancias de la matriz aumenta con la temperatura ya que existe más energía térmica disponible para alcanzar la energía de activación requerida para el movimiento de vacancias en el proceso de difusión. La conducta de ganancia en peso fue aproximadamente parabólica, de tal manera que la rapidez de oxidación disminuyó a tiempos prolongados, por lo que la difusión de los iones a través de la zona oxidada es quien controla el proceso de oxidación. Así, el óxido formado actúa como protector de tal manera que limita el acceso continuo de oxígeno al metal.

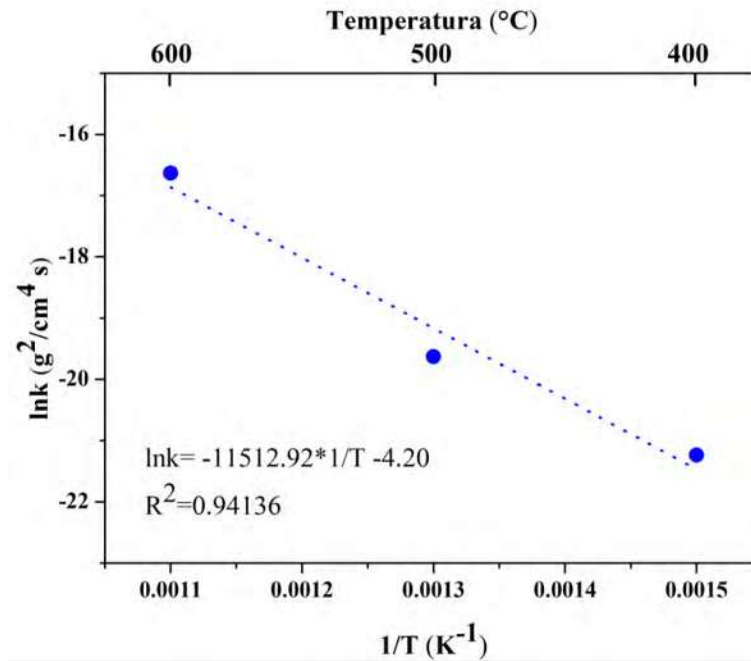


**Figura 4.59** Ganancia en peso de la oxidación del compuesto Cu/30AlN en función del tiempo y temperatura.

La constante de reacción parabólica para cada temperatura se determinó y utilizó para calcular la energía de activación en el rango 400-600°C aplicando la ley de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.7)$$

donde  $k_0$  es una constante del material,  $Q$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura absoluta y  $R$  es la constante de los gases. La energía de activación para la oxidación del compuesto, calculada de la pendiente de la línea recta reportada en la Figura 4.60, es de 99.5 kJ/mol. Para comparación, la Tabla 4.10 muestra la energía de activación de la oxidación de cobre puro reportada en la literatura. Como se aprecia, la energía de activación depende de la pureza del cobre y el tipo de especies oxidantes. El valor calculado en el presente trabajo para el compuesto Cu/AlN (30 %vol. AlN) es cercano al reportado para el cobre metálico y está por debajo del valor requerido para la oxidación del AlN [157]. El cobre por naturaleza tiene alta afinidad con el oxígeno y tiende a oxidarse fácilmente cuando se lleva a elevada temperatura, por lo tanto, cuando el oxígeno difunde en el compuesto, el componente que se oxida preferentemente bajo las condiciones de estudio es el cobre. De esta forma, el compuesto Cu/30AlN presenta una oxidación selectiva como se muestra posteriormente.



**Figura 4.60** Gráfico de Arrhenius de la constante parabólica a temperaturas de 400-600°C

**Tabla 4.10** Comparación de la energía de activación para cobre y AlN bajo diferentes regímenes de oxidación.

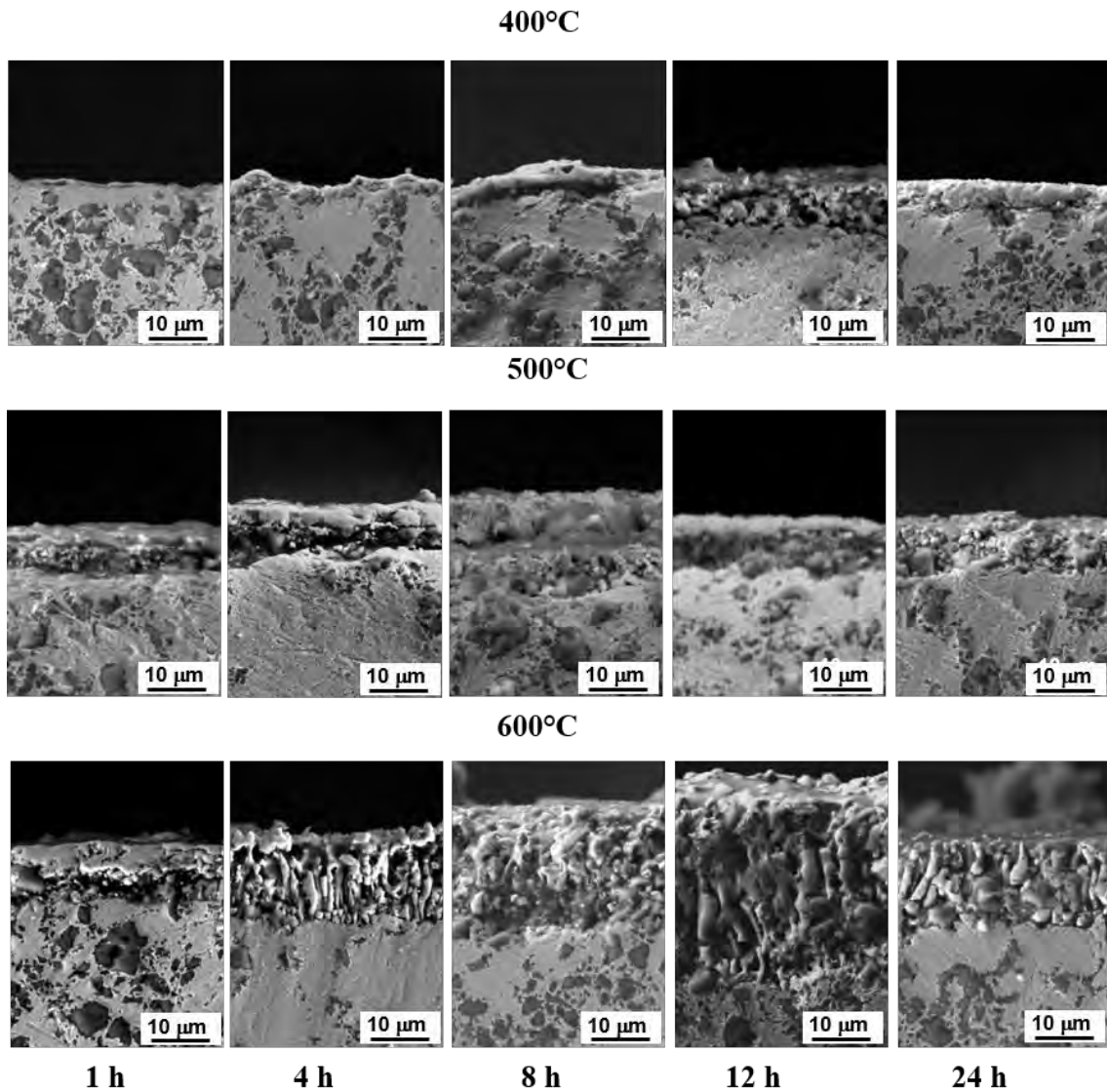
Tipo de cobre	Atmósfera	Rango de temperatura (°C)	Energía de activación (kJ/mol)	Referencia
OFHC	0.1 MPa O <sub>2</sub>	300-550	84	[158]
OFHC	Aire	300-450	39	[159]
99.999%	Aire	450-800	84	[160]
	Ar+1% O <sub>2</sub>	300-500	58	[161]
99.9999%	0.1 MPa O <sub>2</sub>	300-500	40	[161]
*AlN	Aire	600-1400	366	[157]
Cu/30AlN	Aire	400-600	99.5	Presente trabajo

*OFHC: oxygen free high conductivity*

La morfología de la superficie oxidada del compuesto Cu/30AlN para las temperaturas de 400, 500 y 600°C a los diferentes tiempos de oxidación se muestra en la Figura 4.61. En

general, se aprecia que el espesor de la capa de óxido incrementa con el tiempo y la temperatura, conforme al comportamiento observado en la Figura 4.59. Es aceptado que los átomos de oxígeno inicialmente se adsorben en la superficie del metal y forman una película de óxido. Con el incremento del tiempo de exposición la nucleación del óxido en la superficie incrementa y éste crece lateralmente en la superficie, similar a lo observado en la Figura 4.61. La difusión hacia la superficie de los cationes de cobre es energéticamente más favorable [162], lo que controla el crecimiento del óxido por formación de vacancias catiónicas, seguido por su difusión en la interfaz metal-óxido [163]. Por lo tanto, el aumento de la temperatura necesariamente aumenta el movimiento de las vacancias permitiendo la formación de un óxido con mayor espesor. Sin embargo, con el aumento del tiempo a una misma temperatura, la distancia a la cual los iones deben difundir incrementa y es por ello la menor rapidez de formación de óxido con el tiempo.

La velocidad de oxidación es guiada por el transporte de una o más especies a través de la capa de óxido formada e influye en la morfología de los óxidos que crecen. El crecimiento de la capa de óxido a alta temperatura, como 600°C, causa la formación de grietas en la capa. Esta naturaleza conduce a una difusión más rápida de oxígeno hacia la interfaz metal-óxido.

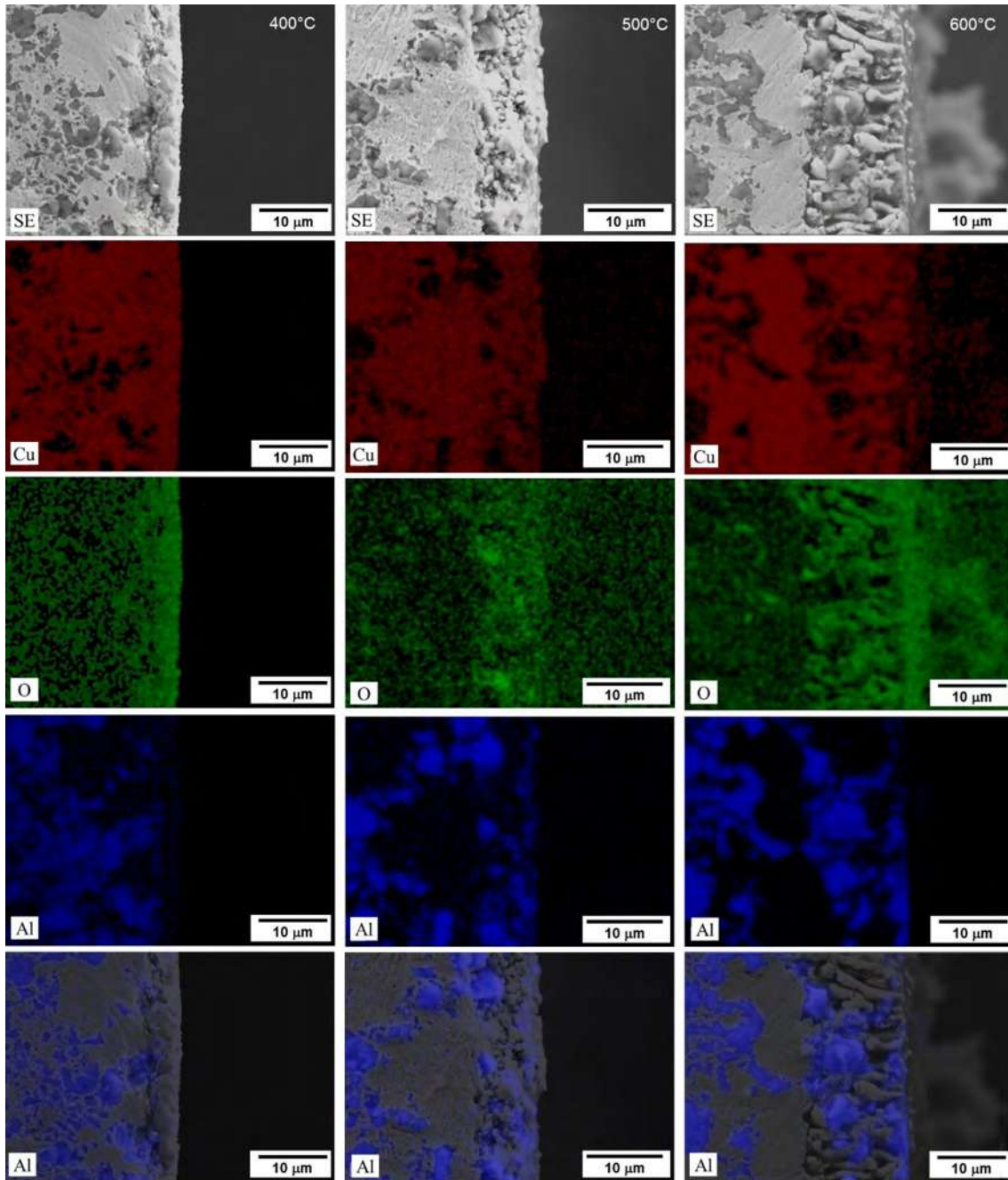


**Figura 4.61** Imágenes de la sección transversal del compuesto Cu/30AlN oxidado a diferentes tiempos y temperaturas.

La Figura 4.62 muestra los mapeos realizados al compuesto para obtener la concentración de elementos del óxido formado durante 24 horas a 400, 500 y 600°C. La presencia de oxígeno (indicado por color verde) uniformemente distribuido en la superficie del compuesto es evidencia de la formación del óxido de cobre. El mapeo da como resultado que para 24 h existe una alta concentración de oxígeno y cobre en la zona lateral derecha del compuesto. Con el incremento de la temperatura, el espesor incrementa y aparecen porosidades en la

zona oxidada, con un crecimiento columnar de la fase oxidada de cobre en dirección perpendicular a la superficie expuesta, y mayor incorporación de partículas cerámicas de AlN. La capa también contiene grietas inducidas por el crecimiento de la capa y/o esfuerzos térmicos. Estos esfuerzos térmicos pueden ser causados en el enfriamiento debido a la diferencia de CET del metal y el óxido formado [164].

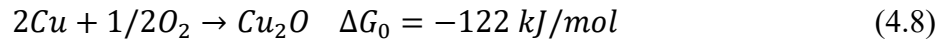
Como se mencionó anteriormente, el compuesto presenta oxidación selectiva. Los mapeos permiten apreciar que el óxido se formó alrededor de las partículas de AlN y estas quedaron embebidas en el óxido formado. Podría considerarse que el AlN es un obstáculo para la difusión de las especies oxidantes en la capa y por ende la energía de activación calculada fue ligeramente mayor cuando se compara con el cobre puro (Tabla 4.10).



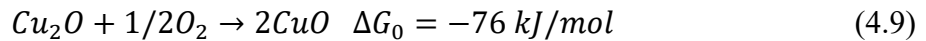
**Figura 4.62** Mapeo de elementos del óxido formado en el compuesto Cu/30AlN a un tiempo de 24 horas y temperaturas de 400, 500 y 600°C.

El efecto de la temperatura de oxidación en la estructura cristalina del óxido de cobre formado en el compuesto Cu/30AlN se presenta en los perfiles de difracción de rayos X de la Figura 4.63. La oxidación a diferentes temperaturas permite la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  seguido de la

formación de CuO. El compuesto presenta reflexiones características de Cu en las direcciones (111), (200) y (220). Sin embargo, a 400°C aparecen picos en 36.4° y 42.3° que corresponden a átomos de Cu enlazados con átomos de O<sub>2</sub> para formar Cu<sub>2</sub>O como primera fase de óxido. Esta oxidación se genera por la ecuación (4.8)

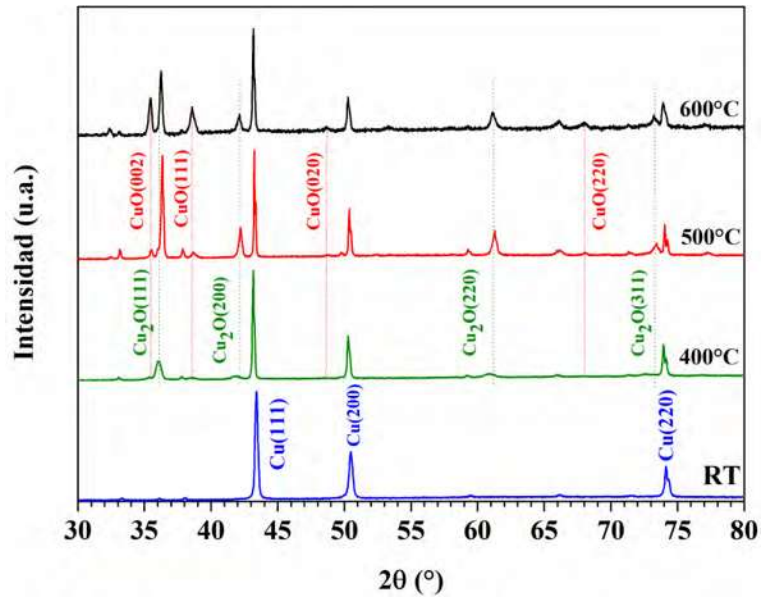


A 500°C, los picos de la fase Cu<sub>2</sub>O están mejor definidos y presentan mayor intensidad, lo que significa que el óxido de cobre cristaliza principalmente en esta fase. La aparición de las reflexiones (002) y (111) del óxido CuO revelan el inicio de la transformación de Cu<sub>2</sub>O a CuO. Esta transformación generalmente ocurre en la oxidación térmica del cobre y se debe a la siguiente ecuación:



La transformación de Cu<sub>2</sub>O en CuO es más evidente después de la oxidación a 600°C, donde el patrón de DRX revela picos intensos de las reflexiones (002) y (111) de CuO que coexisten con la fase Cu<sub>2</sub>O, lo que indica mayor formación de CuO que Cu<sub>2</sub>O a esta temperatura. Las reflexiones intensas del Cu revelan que la temperatura de oxidación no es suficiente para la completa oxidación del compuesto. En general, la formación del óxido obtenido en el presente trabajo sigue la secuencia  $Cu \rightarrow Cu + Cu_2O \rightarrow Cu + Cu_2O + CuO$ . Un resultado similar de la transformación de Cu<sub>2</sub>O/CuO a temperatura moderada (500 K) es reportado en estudios recientes [165].

De acuerdo con el anterior resultado, el Cu<sub>2</sub>O crece y protege la superficie del cobre del oxígeno. El tiempo de oxidación acelera el crecimiento de esta capa. Puesto que el cobre está protegido por la capa oxidada, es más difícil que el oxígeno acceda a la superficie de cobre sin reaccionar, por lo tanto, el Cu<sub>2</sub>O se oxida preferentemente para formar CuO.



**Figura 4.63** Patrón de difracción de rayos X del compuesto Cu/30AlN después de 24 horas de oxidación a diferentes temperaturas. Tarjetas JCPDS número 00-004-0836, 00-002-1067 y 00-002-1040 para Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y CuO, respectivamente.

### CONCLUSIONES

El procedimiento experimental permitió comprobar la hipótesis planteada al obtener recubrimientos autocatalíticos de Cu en la superficie de partículas de AlN pasivadas y emplearle como relleno en la fabricación de compósitos Cu/AlN mediante técnicas de tecnología de polvos, evaluando el impacto en sus propiedades termofísicas y estabilidad térmica dimensional para bajo contenido de relleno cerámico. Las conclusiones particulares responden a lo siguiente.

- La composición química del baño electrolítico de cobre, pH y temperatura típicas de trabajo para la metalización con cobre condujo a la formación y crecimiento de hidróxidos de aluminio por degradación del sustrato particulado de AlN a los tiempos de depósito evaluados. La degradación del AlN formó partículas elipsoidales de bayerita que transforman con el tiempo de exposición a partículas prismáticas de la fase más estable gibbsita. Bajo tales condiciones, no es posible emplear estas partículas metalizadas como relleno en compósitos de matriz metálica.
- La oxidación controlada del AlN por reacción térmica sólido-gas permitió formar una barrera protectora de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la superficie de las partículas de AlN, lo que redujo la degradación del nitruro durante en el baño electrolítico. Se encontró que la atmósfera de aire extra seco es más apropiada que oxígeno puro para la formación de una capa continua y densa, libre de grietas en la superficie cerámica.
- El proceso de remetalización autocatalítica de cobre en tres etapas consecutivas sobre partículas pasivadas de AlN permitió obtener polvos compósitos núcleo-coraza del tipo AlN-Cu con 29 %peso de cobre, adecuados para la preparación de compósitos metal-cerámico.
- La respuesta a la compactación en frío de las mezclas metal-cerámico Cu-AlN y Cu-(AlN-Cu) mostraron un aumento en porosidad con el incremento de la fase cerámica dura ya que ésta restringe la capacidad de deformación plástica de la matriz de cobre. Los

resultados de compresibilidad mostraron similar grado de densificación para ambos refuerzos, AlN y AlN-Cu.

- El recubrimiento metálico favoreció la distribución del refuerzo cerámico en los compactos en verde. La contribución más importante del metalizado es la disminución de contactos verdaderos entre partículas de AlN, lo que es importante para las propiedades del sistema Cu/AlN con aplicaciones funcionales.
- Los compósitos Cu/AlN fueron consolidados exitosamente por la técnica de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS), siendo las condiciones óptimas de procesamiento una temperatura de 850°C y presión de 50 MPa durante 5 minutos. La consolidación por PECS de los compósitos Cu/AlN presentó fenómenos de densificación por reordenamiento de partículas a baja temperatura, y deformación localizada y del bulto a mayor temperatura.
- La sinterización PECS fue efectiva para obtener valores altos de densificación, independientemente del contenido cerámico a tiempos cortos de procesamiento. El grado de densificación fue mayor a 97% para ambos rellenos. La densidad fue ligeramente mayor en los compactos preparadas con partículas metalizadas AlN-Cu para todo el rango de composiciones al mejorar la unión interfacial matriz-relleno.
- La conductividad térmica de los compósitos Cu/AlN fabricados disminuyó con el contenido cerámico. La adición de AlN a la matriz de cobre redujo en un límite práctico la conductividad térmica del metal. Los valores medidos a temperatura ambiente representan una reducción de 22, 26 y 42% respecto del cobre electrolítico cuando se empleó relleno de AlN, y 10, 17 y 39% cuando se usó relleno de partículas AlN-Cu. Las características microestructurales, principalmente la distribución aleatoria del AlN, la continuidad del cobre, la disminución de los contactos cerámico-cerámico y la baja porosidad, contribuyeron a obtener alta conductividad térmica en los compósitos reforzados con partículas metalizadas AlN-Cu. Los valores de conductividad térmica son suficientes para cumplir la demanda en aplicaciones de control térmico, conforme a reportes de la literatura.
- Estudios de dilatación térmica mostraron que la expansión de la matriz de Cu es restringida por las partículas duras y por la fuerte adhesión matriz-refuerzo, dando como resultado la reducción gradual del coeficiente de expansión térmico con el incremento de

fase cerámica. Caso contrario, la incorporación de partículas de AlN en la matriz de cobre indujo un aumento remarcable de la microdureza de los compósitos Cu/AlN.

- La conductividad eléctrica de los compósitos Cu/AlN disminuyó con la cantidad de partículas cerámicas. La adición de partículas de AlN presenta un efecto inhibitor en el movimiento de los electrones de la matriz de Cu. Adicionalmente, la disminución de la conductividad eléctrica con el incremento del contenido de cerámico se debe a la resistividad eléctrica intrínseca del AlN.
- La estabilidad térmica dimensional de los compósitos Cu/AlN, evaluada a través de ensayos cíclicos por dilatometría, es mejorada gradualmente con el número de ciclos térmicos. El estrés plástico residual de la matriz de cobre es ligeramente disminuido hasta encontrar menor diferencia entre ciclos, confiriendo características de alta estabilidad térmica en el rango de temperatura estudiado.
- Estudios de oxidación en aire de los compósitos Cu/AlN a elevada temperatura revelaron la formación y crecimiento de óxido superficial, que varía en cantidad y grosor de película con la temperatura y el tiempo de exposición en la atmósfera oxidante. La degradación por oxidación resultó mayor en el compósito de mayor contenido cerámico Cu/30AlN a la mayor temperatura de estudio. Sin embargo, se encontró que la oxidación de los compósitos es pasivada con el aumento del tiempo por la morfología del óxido formado.

## RECOMENDACIONES

- Durante la metalización de las partículas pasivadas de AlN, se encontró que a pesar de la película protectora de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  formada por oxidación térmica controlada sólido-gas en atmósfera de aire, hubo formación de bajos contenidos de la fase bayerita por hidrólisis en el baño electrolítico, por lo que fue necesario el tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno para mejorar la adhesión del recubrimiento en las partículas cerámicas, pero principalmente para eliminar por reducción a alúmina secundaria la presencia de las trazas de fases de hidróxido. Por tal motivo, se recomienda evaluar el efecto de formar una capa de óxido más gruesa en la capacidad de eliminar totalmente la reacción de hidrólisis durante la depositación autocatalítica, a la vez de evaluar su efecto sobre las propiedades termofísicas de interés en el material diseñado para aplicaciones de disipación térmica.
- Los resultados de propiedades termofísicas y estabilidad térmica dimensional obtenidos, muestran un impacto positivo de usar partículas metalizadas AlN-Cu como relleno en la matriz de cobre. No obstante, se observó que, a pesar del procedimiento ejecutado de tres etapas consecutivas de metalización, existen áreas en los polvos de AlN metalizados por depositación autocatalítica que no fueron completamente recubiertas por cobre. Dado los buenos resultados obtenidos, se esperaría una mejora al lograr superficies completamente recubiertas, por lo que se recomienda optimizar los parámetros de depositación que permitan alcanzar la totalidad de superficie cerámica recubierta.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chawla N, Chawla KK. *Metal Matrix Composites* [Internet]. Springer International Publishing; 2006.
2. Miracle DB. *Metal matrix composites – From science to technological significance*. **Composites Science and Technology**. 65(15–16), 2526–40, 2005.
3. Sepulveda JL, Vandermark LJ. *High Thermal Dissipation Ceramics and Composite Materials for Microelectronic Packaging BT - RF and Microwave Microelectronics Packaging*. In: Kuang K, Kim F, Cahill SS, editors. Boston, MA: Springer US; p. 207–322010.
4. Gan K, Gu M. *The compressibility of Cu/SiCp powder prepared by high-energy ball milling*. **Journal of Materials Processing Technology**. 199(1), 173–7, 2008.
5. Chee CY, Azmi A. *Preparation and characterization of copper/copper coated silicon carbide composites*. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**. 15(6), 1215–21, 2014.
6. Leon CA, Rodriguez-Ortiz G, Nanko M, Aguilar EA. *Pulsed electric current sintering of Cu matrix composites reinforced with plain and coated alumina powders*. **Powder Technology**. Elsevier B.V.; 252, 1–7, 2014.
7. Uysal M, Karslioğlu R, Alp A, Akbulut H. *The preparation of core-shell Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composite powders by electroless plating*. **Ceramics International**. 39(5), 5485–93, 2013.
8. Wang X, Feng Y, Qian G, Zhang J, Zhang Q, Ding F. *A new core-shell Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>/Cu composite powder prepared by electroless plating method*. **Surface and Coatings Technology**. Elsevier B.V.; 240, 261–8, 2014.
9. Luo L-M, Tan X-Y, Lu Z-L, Zhu X-Y, Zan X, Luo G-N, et al. *Sintering behavior of W–30Cu composite powder prepared by electroless plating*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. Elsevier Ltd; 42, 51–6, 2014.
10. Tokita M. *Mechanism of spark plasma sintering*. Sumitomo Coal Min. Co. Ltd 1999.

11. Song S, Wang Z, Shi G. *Heating mechanism of spark plasma sintering*. **Ceramics International**. Elsevier; 39(2), 1393–6, 2013.
12. ASM International Handbook Committee. *Composites*. **Technology**. 2, 3470, 2001.
13. Cardarelli F. *Composite Materials BT - Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. In: Cardarelli F, editor. Cham: Springer International Publishing; p. 1497–5172018.
14. Kuang K, Kim F, Cahill SS. *High Thermal Dissipation Ceramics and Composite Materials for Microelectronic Packaging*. *RF Microw. Microelectron. Packag.* 2010.
15. Hooker JA, Doorbar PJ. *Metal matrix composites for electronic packaging*. **Materials Science and Technology**. 16(7–8), 725–31, 2000.
16. Zweben C. *Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging*. **JOM**. 50(6), 47–51, 1998.
17. Prieto Alfonso RJ. *Fabricación de materiales compuestos de matriz metálica y base grafito para aplicaciones de control térmico de dispositivos electrónicos*. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, España. 2012.
18. White D, Keck S, Takanishi T. *New SiC/Al Baseplates for High Performance Power Modules*. **Proceedings PCIM Europe, 29th International. Power Conversion Conference**. p. 341–3461996.
19. Mizuuchi K, Inoue K, Agari Y. *Trend of the development of metal-based heat dissipative materials*. **Microelectronics Reliability**. Elsevier; 79(October), 5–19, 2017.
20. Zhang X, Wu D, Yang L, Shi CD, Wu YC, TANG WM. *Microstructures and properties of Cu/Ag(Invar) composites fabricated by powder metallurgy*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**. The Nonferrous Metals Society of China; 27(8), 1759–66, 2017.
21. Schubert T, Weißga T, Kieback B. *Interfacial design of Cu / SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications*. **Composites: Part A**. 38, 2398–403,

- 2007.
22. Schubert T, Trindade B, Weißg T, Kieback B. *Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications*. **Materials Science and Engineering A**. 475, 39–44, 2008.
  23. Dinaharan I, Akinlabi ET, Hattingh DG. *Microstructural Characterization and Sliding Wear Behavior of Cu/TiC Copper Matrix Composites Developed Using Friction Stir Processing*. **Metallography, Microstructure, and Analysis**. Springer US; , 1–12, 2018.
  24. Buytoz S, Dagdelen F, Islak S, Kok M, Kir D, Ercan E. *Effect of the TiC content on microstructure and thermal properties of Cu–TiC composites prepared by powder metallurgy*. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 117(3), 1277–83, 2014.
  25. Shehata F, Abdelhameed M, Fathy A, Elmahdy M. *Preparation and Characteristics of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite*. **Open Journal of Metal**. 1, 25–33, 2011.
  26. Fathy A, El-Kady O. *Thermal expansion and thermal conductivity characteristics of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites*. **Materials and Design**. Elsevier Ltd; 46, 355–9, 2013.
  27. Han T, Li J, Zhao N, Shi C, Liu E, He F, et al. *In-situ fabrication of nano-sized TiO<sub>2</sub> reinforced Cu matrix composites with well-balanced mechanical properties and electrical conductivity*. **Powder Technology**. Elsevier B.V.; 321, 66–73, 2017.
  28. Kumar Singh M, Kumar Gautam R. *Mechanical and electrical behaviour of developed copper based hybrid composites*. **Materials Today: Proceedings**. Elsevier Ltd; 5(2), 5692–700, 2018.
  29. Sule R, Olubambi PA, Sigalas I, Asante JKO, Garrett JC, Roos WD. *Spark plasma sintering of sub-micron copper reinforced with ruthenium-carbon nanotube composites for thermal management applications*. **Synthetic Metals**. Elsevier B.V.; 202, 123–32, 2015.
  30. Sule R, Olubambi PA, Sigalas I, Asante JKO, Garrett JC. *Effect of SPS consolidation parameters on submicron Cu and Cu-CNT composites for thermal management*. **Powder Technology**. Elsevier B.V.; 258, 198–205, 2014.

31. Shan X, Huang R, Han Y, Huang C, Liu X, Lu Z, et al. *La(Fe, Si, Co)<sub>13</sub>/Cu conductive composites with tailoring thermal expansion*. **Journal of Alloys and Compounds**. Elsevier B.V; 662, 505–9, 2016.
32. Sōmiya S, Aldinger F, Claussen N, Spriggs RM, Uchino K, Koumoto K, et al. *Handbook of Advanced Ceramics*. **Handbook of Advanced Ceramics**. p. 187–2642003.
33. Kim Y, Ahn C-W, Choi J-J, Ryu J, Kim J-W, Yoon W-H, et al. *Next Generation Ceramic Substrate Fabricated at Room Temperature*. **Scientific Reports**. Nature Publishing Group; 7(1), 6637, 2017.
34. Armijo J, Garrido Alzar CL, Bouchoule I. *Thermal properties of AlN-based atom chips*. **European Physical Journal D**. 56(1), 33–9, 2010.
35. Xu, Y.; Chung, D.D.L.; Mroz C. *Thermally conducting aluminum nitride polymer matrix composites*. **Compos. Pt. A-Appl. S**. 32, 1749–1757, 2001.
36. Feng M, Wang X, Chen J, Qu R, Sui Y, Cizmas L, et al. *Densification and characterization of SiC-AlN composites for solar energy applications*. **Water Research**. Elsevier Ltd; 103(Vi), 48–57, 2016.
37. Kim MK, Lee B, Koo MY, Ryu HJ, Hong SH. *Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN micro-composites designed for tailored physical properties*. **Materials and Design**. Elsevier Ltd; 86, 1–5, 2015.
38. Zhang X, Shi Z, Zhang X, Wang K, Zhao Y, Xia H, et al. *Three dimensional AlN skeleton-reinforced highly oriented graphite flake composites with excellent mechanical and thermophysical properties*. **Carbon**. Elsevier Ltd; 131, 94–101, 2018.
39. Sankaranarayanan S, Habibi MK, Jayalakshmi S, Jia Ai K, Almajid A, Gupta M. *Nano-AlN particle reinforced Mg composites: microstructural and mechanical properties*. **Materials Science and Technology**. Taylor & Francis; 31(9), 1122–31, 2015.
40. Liu ZY, Kent D, Schaffer GB. *Powder injection moulding of an Al-AlN metal matrix*

- composite. Materials Science and Engineering A.* 513–514(C), 352–6, 2009.
41. Lee JG, Ma HA, Lee XL, Zheng YJ, Zuo GH, Jia X. *Preparation and characterization of Al/AlN composites sintered under high pressure. Journal of Materials Science.* 42(22), 9460–4, 2007.
  42. Liu YQ, Cong HT, Wang W, Sun CH, Cheng HM. *AlN nanoparticle-reinforced nanocrystalline Al matrix composites: Fabrication and mechanical properties. Materials Science and Engineering A.* 505(1–2), 151–6, 2009.
  43. Wang J, Yi D, Su X, Yin F, Li H. *Properties of submicron AlN particulate reinforced aluminum matrix composite. Materials and Design.* 30(1), 78–81, 2009.
  44. Dun B, Jia X, Jia C, Chu K. *Thermal conductivity behavior of SPS consolidated AlN/Al composites for thermal management applications. Rare Metals.* 30(2), 189–94, 2011.
  45. Hsu H, Chou J, Tuan W. *Preparation of AlN/Cu composites through a reactive infiltration process. Journal of Asian ceramic societies.* Taibah University; 4(2), 201–4, 2016.
  46. Chmielewski M, Weglewski W. *Comparison of experimental and modelling results of thermal properties in Cu-AlN composite materials. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences.* 61(2), 507–14, 2013.
  47. León-Patino CA, Rodríguez-Ortiz G, Aguilar-Reyes EA, Nanko M, Takeda M. *Synthesis of AlN reinforced copper matrix composites by pulse electric current sintering. Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2010, MS and T'10.* 4(January), 2318–26, 2010.
  48. Tian J, Shobu K. *Hot-pressed AlN-Cu metal matrix composites. Journal of Materials Science.* 39, 1309–13, 2004.
  49. Xiaoyong Z, Jun Z, Junling C, Yucheng W. *Structure and Properties of W-Cu/AlN Composites Prepared via a Hot Press-Sintering Method. Rare Metal Materials and Engineering.* Northwest Institute for Nonferrous Metal Research (China); 44(11), 2661–4, 2015.

50. Gu M, Wu Y, Jiao M, Huang X. *Structure and Mechanical Properties of Cu/AlN Nano-composites with High Strength and High Conductivity*. **Rare Metal Materials and Engineering**. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research (China); 43(7), 1562–5, 2014.
51. Wang H, Zhang ZH, Hu ZY, Song Q, Yin SP, Kang Z, et al. *Improvement of interfacial interaction and mechanical properties in copper matrix composites reinforced with copper coated carbon nanotubes*. **Materials Science and Engineering A**. Elsevier B.V.; 715(January), 163–73, 2018.
52. Guo SY, Mao ZY. *Study of abrasion behavior of an advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-Co ceramic*. **Materials Science**. 209, 153–9, 1997.
53. Mithun BR, Nagaral M, Auradi V, Bharath V. *Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particulate Reinforced 6061 Al Metal Matrix Composite*. **Materials Today: Proceedings**. Elsevier Ltd; 4(10), 11015–22, 2017.
54. Beigi Khosroshahi N, Azari Khosroshahi R, Taherzadeh Mousavian R, Brabazon D. *Effect of electroless coating parameters and ceramic particle size on fabrication of a uniform Ni-P coating on SiC particles*. **Ceramics International**. Elsevier; 40(8 PART A), 12149–59, 2014.
55. Yutaka O, Tetsuya O. *Electroless Deposition Processes: Fundamentals and Applications*. *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* 1994.
56. Rehman A ur, Lee SH. *Crystalline Silicon Solar Cells with Nickel/Copper Contacts*. **Solar Cells - New Approaches and Reviews**. 2015.
57. Paunovic M. *Electroless deposition of copper*. **Modern Electroplating**. 1, 433–46, 2010.
58. Niazi AR, Li SK, Wang YC, Liu JX, Hu ZY, Usman Z. *Parameters optimization of electroless deposition of Cu on Cr-coated diamond*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**. The Nonferrous Metals Society of China; 24(1), 136–45, 2014.
59. Chen W, Luo G, Li M, Shen Q, Wang C, Zhang L. *Effect of 2,2-dipyridyl on the plating*

- rate, microstructure and performance of copper-coated tungsten composite powders prepared using electroless plating. Applied Surface Science.* 301, 85–90, 2014.
60. Wei L, Yu J, Hu X, Wang R, Huang Y. *Effects of Sn residue on the high temperature stability of the H<sub>2</sub>-permeable palladium membranes prepared by electroless plating on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate after SnCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub> process: A case study. Chinese Journal of Chemical Engineering.* Elsevier B.V.; 24(9), 1154–60, 2016.
61. Deepa JP, Resmi VG, Rajan TPD, Pavithran C, Pai BC. *Studies on the influence of surface pre-treatments on electroless copper coating of boron carbide particles. Applied Surface Science.* Elsevier B.V.; 257(17), 7466–74, 2011.
62. Beygi H, Sajjadi S a., Zebarjad SM. *An optimization analysis on electroless deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu core-shell nanostructures. Applied Surface Science.* Elsevier B.V.; 261, 166–73, 2012.
63. Hanna F, Abdel Hamid Z, Abdel Aal A. *Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating. Materials Letters.* 58(1–2), 104–9, 2004.
64. Silvain JF, Bobet JL, Heintz JM. *Electroless deposition of copper onto alumina sub-micronic powders and sintering. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 33(10), 1387–90, 2002.
65. Huang LM, Luo LM, Ding XY, Luo GN, Zan X, Cheng JG, et al. *Effects of simplified pretreatment process on the morphology of W-Cu composite powder prepared by electroless plating and its sintering characterization. Powder Technology.* Elsevier B.V.; 258, 216–21, 2014.
66. Bai H, Ma N, Lang J, Jin Y, Zhu C, Ma Y. *Thermo-physical properties of boron carbide reinforced copper composites fabricated by electroless deposition process. Materials & Design.* 46, 740–5, 2013.
67. Daoush WM. *Processing and characterization of CNT/Cu nanocomposites by powder technology. Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 47(9–10), 531–7, 2008.
68. Leon CA, Rodriguez-Ortiz G, Aguilar-Reyes EA. *Cold compaction of metal–ceramic powders in the preparation of copper base hybrid materials. Materials Science and*

- Engineering: A.** 526(1–2), 106–12, 2009.
69. Bowen P, Highfield J. *Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environmet.* **Journal of the American Ceramic Society.** 73(3), 724–8, 1990.
  70. Kocjan A, Dakskobler A, Krnel K, Kosmač T. *The course of the hydrolysis and the reaction kinetics of AlN powder in diluted aqueous suspensions.* **Journal of the European Ceramic Society.** 31(5), 815–23, 2011.
  71. Wang E, Chen J, Hu X, Chou KC, Hou X. *Evolution of aluminum hydroxides at the initial stage of aluminum nitride powder hydrolysis.* **Ceramics International.** Elsevier; 42(9), 11429–34, 2016.
  72. Krnel K, Dražič G, Kosmač T. *Degradation of AlN Powder in Aqueous Environments.* **Journal of Materials Research.** 19(04), 1157–63, 2011.
  73. Kocjan A, Krnel K, Kosmač T. *The influence of temperature and time on the AlN powder hydrolysis reaction products.* **Journal of the European Ceramic Society.** 28(5), 1003–8, 2008.
  74. Fukumoto S, Hookabe T, Tsubakino H. *Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions.* **Journal of Materials Science.** 35(11), 2743–8, 2000.
  75. Oliveira M, Olhero S, Rocha J, Ferreira JMF. *Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media.* **Journal of Colloid and Interface Science.** 261(2), 456–63, 2003.
  76. Wang Q, Olhero SM, Ferreira JMF, Cui W, Chen K, Xie Z. *Hydrolysis control of AlN powders for the aqueous processing of spherical AlN granules.* **Journal of the American Ceramic Society.** 96(5), 1383–9, 2013.
  77. Ganesh I, Thiyagarajan N, Sundararajan G, Olhero SM, Ferreira JMF. *A non-aqueous processing route for phosphate-protection of AlN powder against hydrolysis.* **Journal of the European Ceramic Society.** 28(11), 2281–8, 2008.
  78. Olhero SM, Kaushal A, Ferreira JMF. *Preventing hydrolysis of BaTiO<sub>3</sub> powders during aqueous processing and of bulk ceramics after sintering.* **Journal of the**

- European Ceramic Society.** 35(9), 2471–8, 2015.
79. Kumar RS, Hareesh US, Ramavath P, Johnson R. *Hydrolysis control of alumina and AlN mixture for aqueous colloidal processing of aluminum oxynitride.* **Ceramics International.** Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.; 37(7), 2583–90, 2011.
80. Li YQ, Qiu T, Xu J. *Effect of thermal oxidation treatment in air on the hydrolysis of AlN powder.* **Materials Research Bulletin.** 32(9), 1173–9, 1997.
81. TAYLOR GF. *US Patent No. 1,896,854.* USA; 1933.
82. Munir ZA, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method.* **Journal of Materials Science.** 41(3), 763–77, 2006.
83. Vanmeensel K, Laptev A, Hennicke J, Vleugels J, Van Der Biest O. *Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering.* **Acta Materialia.** 53(16), 4379–88, 2005.
84. Zavaliangos A, Zhang, J. Zavaliangos, A., & Groza J. *A model for simulation of temperature field evolution in field activated sintering.* **Materials Science.** 2003.
85. Diouf S, Molinari A. *Densification mechanisms in spark plasma sintering : Effect of particle size and pressure.* **Powder Technology.** Elsevier B.V.; 221, 220–7, 2012.
86. Sulima I, Putyra P, Hyjek P, Tokarski T. *Effect of SPS parameters on densification and properties of steel matrix composites.* **Advanced Powder Technology.** The Society of Powder Technology Japan; 26(4), 1152–61, 2015.
87. Song X, Liu X, Zhang J. *Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering.* **Journal of the American Ceramic Society.** 89(2), 494–500, 2006.
88. Cheng Y, Cui Z, Cheng L, Gong D, Wang W. *Effect of particle size on densification of pure magnesium during spark plasma sintering.* **Advanced Powder Technology.** Society of Powder Technology Japan; 28(4), 1129–35, 2017.
89. Shongwe MB, Ramakokovhu MM, Diouf S, Durowoju MO, Obadele BA, Sule R, et

- al. *Effect of starting powder particle size and heating rate on spark plasma sintering of Fe e Ni alloys*. **Journal of Alloys and Compounds**. Elsevier B.V; 678, 241–8, 2016.
90. Ghasali E, Pakseresht A, Rahbari A, Eslami-Shahed H, Alizadeh M, Ebadzadeh T. *Mechanical properties and microstructure characterization of spark plasma and conventional sintering of Al-SiC-TiC composites*. **Journal of Alloys and Compounds**. Elsevier B.V; 666, 366–71, 2016.
  91. Ghasali E, Alizadeh M, Shirvanimoghaddam K, Mirzajany R, Niazmand M, Faeghi-Nia A, et al. *Porous and non-porous alumina reinforced magnesium matrix composite through microwave and spark plasma sintering processes*. **Materials Chemistry and Physics**. Elsevier B.V.; 212, 252–9, 2018.
  92. Sweet GA, Brochu M, Hexemer RL, Donaldson IW, Bishop DP. *Consolidation of aluminum-based metal matrix composites via spark plasma sintering*. **Materials Science and Engineering A**. Elsevier; 648, 123–33, 2015.
  93. Falodun OE, Obadele BA, Oke SR, Ige OO, Olumbmbi PA, Lethabane ML, et al. *Influence of spark plasma sintering on microstructure and wear behaviour of Ti-6Al-4V reinforced with nanosized TiN*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**. The Nonferrous Metals Society of China; 28(1), 1–8, 2018.
  94. Durowoju MO, Sadiku ER, Diouf S, Shongwe MB, Olubambi PA. *Spark plasma sintering of graphite – aluminum powder reinforced with SiC / Si particles*. **Powder Technology**. Elsevier B.V.; 284, 504–13, 2015.
  95. Pakdel A, Witecka A, Rydzek G, Awang Shri DN. *A comprehensive microstructural analysis of Al–WC micro- and nano-composites prepared by spark plasma sintering*. **Materials and Design**. Elsevier Ltd; 119, 225–34, 2017.
  96. Ghasali E, Shirvanimoghaddam K, Hossein A. *Evaluation of microstructure and mechanical properties of Al-TaC composites prepared by spark plasma sintering process*. **Journal of Alloys and Compounds**. Elsevier B.V; 705, 283–9, 2017.
  97. Chen F, Ying J, Wang Y, Du S, Liu Z, Huang Q. *Effects of graphene content on the*

- microstructure and properties of copper matrix composites. Carbon.* Elsevier Ltd; 96, 836–42, 2016.
98. Dash K, Ray BC, Chaira D. *Synthesis and characterization of copper – alumina metal matrix composite by conventional and spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds.* Elsevier B.V.; 516, 78–84, 2012.
99. Nayan N, Shukla AK, Chandran P, Rao S, Murty SVSN, Pant B, et al. *Processing and characterization of spark plasma sintered copper/carbon nanotube composites. Materials Science & Engineering A.* Elsevier; 682(November 2016), 229–37, 2017.
100. Rodríguez Ortiz G. *Síntesis de materiales híbridos base cobre con alto contenido de cerámico para aplicaciones de disipación térmica. Tesis doctoral.* Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México; 2010.
101. Rosinski M, Fortuna E, Michalski A, Pakiela Z, Kurzydłowski KJ. *W/Cu composites produced by pulse plasma sintering technique (PPS). Fusion Eng. Des.* 2013.
102. Tao JM, Zhu XK, Tian WW, Yang P, Yang H. *Properties and microstructure of Cu/diamond composites prepared by spark plasma sintering method. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition).* The Nonferrous Metals Society of China; 24(10), 3210–4, 2014.
103. Zhai L, Liu X, Li T, Feng Z, Fan Z. *Vacuum and ultrasonic co-assisted electroless copper plating on carbon foams. Vacuum.* Elsevier Ltd; 114, 21–5, 2015.
104. Hsu PH. *Mechanisms of gibbsite crystallization from partially neutralized aluminum chloride solutions. Clays and Clay Minerals.* 36(1), 25–30, 1988.
105. Ramesh TN. *Polytypic transformations of aluminum hydroxide: A mechanistic investigation. Particuology.* Chinese Society of Particuology; 10(3), 359–64, 2012.
106. Musić S, Dragčević D, Popović S, Vdović N. *Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from AlCl<sub>3</sub>solutions in alkaline medium. Materials Chemistry and Physics.* 59(1), 12–9, 1999.
107. Sweegers C, De Coninck HC, Meekes H, Van Enkevort WJP, Hiralal IDK, Rijkeboer

- A. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. Journal of Crystal Growth.* 233(3), 567–82, 2001.
108. Wang H, Jia J, Song H, Hu X, Sun H, Yang D. *The preparation of Cu-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders by electroless plating. Ceramics International.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.; 37(7), 2181–4, 2011.
109. Gu Z, Edgar JH, Speakman S a., Blom D, Perrin J, Chaudhuri J. *Thermal oxidation of polycrystalline and single crystalline aluminum nitride wafers. Journal of Electronic Materials.* 34(10), 1271–9, 2005.
110. Chaudhuri J, Nyakiti L, Lee RG, Gu Z, Edgar JH, Wen JG. *Thermal oxidation of single crystalline aluminum nitride. Materials Characterization.* 58(8-9 SPEC. ISS.), 672–9, 2007.
111. Yeh C-T, Tuan W-H. *Pre-oxidation of AlN substrates for subsequent metallization. Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* Springer US; (May)2015.
112. Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Deckerov SA, Eriksson G, Hack K, et al. *FactSage thermochemical software and databases - recent developments. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 2009.
113. Bruker AXS. *Topas 4.2.* 2009.
114. Zhang GH, Hou XM, Chou KC. *Kinetics of non-isothermal oxidation of AlN powder. Journal of the European Ceramic Society.* 30(2), 629–33, 2010.
115. Wang YXLEH, Zhang XMHJL. *Morphological Development of AlN Powder in Wet Air Between 1273 and 1773 K. Oxidation of Metals.* Springer US; , 595–606, 2015.
116. Korbutowicz R, Zakrzewski A. *Preliminary comparison of three processes of AlN oxidation : dry , wet and mixed ones. Materials Science-Poland.* 34(1), 157–63, 2016.
117. Yeh C-T, Tuan W-H. *Pre-oxidation of AlN substrates for subsequent metallization. Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 26(8), 5910–6, 2015.

118. Amrollahi P, Krasinski JS, Vaidyanathan R, Tayebi L, Vashae D, Advanced H, et al. *Handbook of Nanoelectrochemistry* [Internet]. 2016.
119. Du X, Su X, Wang Y, Li J. *Thermal decomposition of grinding activated bayerite. Materials Research Bulletin.* 44(3), 660–5, 2009.
120. Du X, Wang Y, Su X, Li J. *Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. Powder Technology.* Elsevier B.V.; 192(1), 40–6, 2009.
121. Li J, Nakamura M, Shirai T, Matsumaru K, Ishizaki C, Ishizaki K. *Mechanism and kinetics of aluminum nitride powder degradation in moist air. Journal of the American Ceramic Society.* 89(3), 937–43, 2006.
122. Cetinkaya T, Uysal M, Guler MO, Akbulut H, Alp A. *Improvement cycleability of core-shell silicon/copper composite electrodes for Li-ion batteries by using electroless deposition of copper on silicon powders. Powder Technology.* Elsevier B.V.; 253, 63–9, 2014.
123. Hosseini SY, Khosravi Nikou MR. *Synthesis and Characterization of Different  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalysts for Methanol Dehydration to Dimethyl Ether. International Journal of Chemical Reactor Engineering.* 10(1)2012.
124. Gangwar J, Gupta BK, Surya KT, Srivastava AK. *Phase dependent thermal and spectroscopic responses of different morphogenesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures. Nanoscale.* 7(32), 13313–44, 2015.
125. Li X, Zhou C, Jiang G, You J. *Raman analysis of aluminum nitride at high temperature. Materials Characterization.* 57(2), 105–10, 2006.
126. Fogagnolo J., Velasco F, Robert M., Torralba J. *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders. Materials Science and Engineering: A.* 342(1–2), 131–43, 2003.
127. León-Patiño CA, Ramírez-Vinasco D, Aguilar-Reyes EA. *Densification Study of Cu-Al-SiC Composite Powders Prepared by Mechanical Milling. Materials Science Forum.* Trans Tech Publications; 793, 37–44, 2014.

128. Sivasankaran S, Sivaprasad K, Narayanasamy R, Iyer VK. *An investigation on flowability and compressibility of AA 6061100-x-x wt.% TiO<sub>2</sub> micro and nanocomposite powder prepared by blending and mechanical alloying.* **Powder Technology.** Elsevier B.V.; 201(1), 70–82, 2010.
129. Razavi Hesabi Z, Hafizpour HR, Simchi A. *An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling.* **Materials Science and Engineering A.** 454–455, 89–98, 2007.
130. Akbarpour MR, Salahi E, Alikhani Hesari F, Simchi A, Kim HS. *Microstructure and compressibility of SiC nanoparticles reinforced Cu nanocomposite powders processed by high energy mechanical milling.* **Ceramics International.** Elsevier; 40(1 PART A), 951–60, 2014.
131. Jeyasimman D, Sivasankaran S, Sivaprasad K, Narayanasamy R, Kambali RS. *An investigation of the synthesis, consolidation and mechanical behaviour of Al 6061 nanocomposites reinforced by TiC via mechanical alloying.* **Materials and Design.** Elsevier Ltd; 57, 394–404, 2014.
132. León CA, Ramírez D, Aguilar EA. *Densification behavior and modeling of Cu-5Al and Cu-5Al/SiC alloyed mixtures.* **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2014, Proceedings of the 2014 World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PM 2014.** p. 167–782014.
133. Spiegel M, Zahs A, Grabke HJ. *The role of alloying elements on the corrosion in oxidizing and chloridizing gases.* **Corrosion 2001.** Elsevier B.V; 684, 1–10, 2002.
134. Suarez M, Fernandez A, Menendez JL, Torrecillas R, U. H, Hennicke J, et al. *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials.* **Sintering Applications.** InTech; 2013.
135. Zavaliangos A, Zhang J, Krammer M, Groza JR. *Temperature evolution during field activated sintering.* **Materials Science and Engineering A.** 2004.
136. Ghasali E, Alizadeh M, Niazmand M, Ebadzadeh T. *Fabrication of magnesium-boron carbide metal matrix composite by powder metallurgy route : Comparison between*

- microwave and spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds.* Elsevier B.V; 697, 200–7, 2017.
137. Patel M, Singh V, Reddy JJ, Bhanu Prasad V V., Jayaram V. *Densification mechanisms during hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-20 vol.% SiC composite.* **Scripta Materialia.** Acta Materialia Inc.; 69(5), 370–3, 2013.
  138. Tib T, Nbo NK. *Spark Plasma Sintering Enhancing Grain Sliding , Deformation and Grain Size Control Doctoral Thesis 2010.* 2010.
  139. Cipolloni G, Pellizzari M, Molinari A, Hebda M, Zadra M. *Contamination during the high-energy milling of atomized copper powder and its effects on spark plasma sintering.* **Powder Technology.** Elsevier B.V.; 275, 51–9, 2015.
  140. Yih P, Chung DDL. *A comparative study of the coated filler method and the admixture method of powder metallurgy for making metal-matrix composites.* **Journal of Materials Science.** 32(11), 2873–82, 1997.
  141. Ye Y, Li X, Cheng Z, Zhang M, Qu S. *The influence of sintering temperature and pressure on microstructure and mechanical properties of carbonyl iron powder materials fabricated by electric current activated sintering.* **Vaccum.** Elsevier Ltd; 137, 137–47, 2017.
  142. Cao H, Xiong D, Tan Z, Fan G, Li Z, Guo Q, et al. *Thermal properties of in situ grown graphene reinforced copper matrix laminated composites.* **Journal of Alloys and Compounds.** Elsevier B.V; 771, 228–37, 2019.
  143. Balog M, Yu P, Qian M, Behulova M, Svec P, Cicka R. *Nanoscaled Al-AlN composites consolidated by equal channel angular pressing (ECAP) of partially in situ nitrated Al powder.* **Materials Science and Engineering A.** 562, 190–5, 2013.
  144. Eser E, Koç H. *Investigations of temperature dependences of electrical resistivity and specific heat capacity of metals.* **Physica B: Physics of Condensed Matter.** Elsevier; 492, 7–10, 2016.
  145. Abyzov AM, Kidalov S V., Shakhov FM. *High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application.*

**Applied Thermal Engineering.** Elsevier Ltd; 48, 72–80, 2012.

146. Chu K, Jia C, Tian W, Liang X, Chen H, Guo H. *Thermal conductivity of spark plasma sintering consolidated SiCp/Al composites containing pores : Numerical study and experimental validation.* **Composites Part A.** Elsevier Ltd; 41(1), 161–7, 2010.
147. De Faoite D, Browne DJ, Stanton KT. *Regression analysis of temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics.* **Journal of Materials Science.** 48(1), 451–61, 2013.
148. Esmati M, Shari H, Raeissi M, Atrian A, Rajaei A. *Investigation into thermal expansion coefficient, thermal conductivity and thermal stability of Al-graphite composite prepared by powder metallurgy.* **Journal of Alloys and Compounds journal.** 773, 503–10, 2019.
149. Wang XL, Hoffmann CM, Hsueh CH, Sarma G, Hubbard CR, Keiser JR. *Influence of residual stress on thermal expansion behavior.* **Applied Physics Letters.** 75(21), 3294–6, 1999.
150. Lee KM, Oh DK, Choi WS, Weissgarber T, Kieback B. *Thermomechanical properties of AlN-Cu composite materials prepared by solid state processing.* **Journal of Alloys and Compounds.** 434–435, 375–7, 2007.
151. Chang S-Y, Lin S-J, Flemings MC. *Thermal expansion behavior of silver matrix composites.* **Metallurgical and Materials Transactions A.** 31(1), 291–8, 2000.
152. Zrmgmo O, Yang J, Wang L, Tan X, Zhi Q, Yang R, et al. *Effect of sintering temperature on the thermal expansion behavior of ZrMgMo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>p/2024Al composite.* **Ceramics International.** Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.; 44(9), 10744–52, 2018.
153. Cai Z, Zhang C, Wang R, Peng C, Wu X, Li H. *High-temperature mechanical properties and thermal cycling stability of Al-50Si alloy for electronic packaging.* **Materials Science and Engineering A.** Elsevier B.V.; 728(May), 95–101, 2018.
154. Chen N, Zhang H, Gu M, Jin Y. *Effect of thermal cycling on the expansion behavior of Al/SiCp composite.* **Journal of Materials Processing Technology.** 209(3), 1471–

- 6, 2009.
155. Zhang L, Qu XH, He XB, Duan BH, Ren SB, Qin ML. *Thermo-physical and mechanical properties of high volume fraction SiCp/Cu composites prepared by pressureless infiltration*. **Materials Science and Engineering A**. 489(1–2), 285–93, 2008.
  156. Wang L, Li J, Catalano M, Bai G, Li N, Dai J, et al. *Enhanced thermal conductivity in Cu/diamond composites by tailoring the thickness of interfacial TiC layer*. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. Elsevier; 113(July), 76–82, 2018.
  157. Bellosi A, Landi E, Tampieri A. *Oxidation behavior of aluminum nitride*. **Journal of Materials Research**. 8(3), 565–72, 1993.
  158. Wallwork GR, Smeltzer WW. *The oxide scale on Cu in the temperature range 300–600°C*. **Corrosion Science**. Pergamon; 9(7), 561–3, 1969.
  159. Tylecote RF. *The composition and reduction of oxide films on copper*. **Metallurgia**. 531956.
  160. Park J, Natesan K. *Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides*. **Oxidation of Metals**. 39, 411, 1993.
  161. Zhu Y, Mimura K, Isshiki M. *Oxidation Mechanism of Copper at 623-1073 K*. **Materials Transactions**. 43(9), 2173–6, 2005.
  162. Su M, Cao J, Tian X, Zhang Y, Zhao H. *Mechanism and kinetics of Cu<sub>2</sub>O oxidation in chemical looping with oxygen uncoupling*. **Proceedings of the Combustion Institute**. Elsevier Inc.; 37(4), 4371–8, 2019.
  163. Rhodin TN. *Low Temperature Oxidation of Copper. I. Physical Mechanism*. **Journal of the American Chemical Society**. 72(11), 5102–6, 1950.
  164. De Los Santos Valladares L, Salinas DH, Dominguez AB, Najarro DA, Khondaker SI, Mitrelías T, et al. *Crystallization and electrical resistivity of Cu<sub>2</sub>O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates*. **Thin Solid**

- Films.** Elsevier B.V.; 520(20), 6368–74, 2012.
165. Maack B, Nilius N. *Oxidation of polycrystalline copper films – Pressure and temperature dependence.* **Thin Solid Films.** Elsevier; 651(June 2017), 24–30, 2018.
166. Maxwell JC. *A treatise of electricity and magnetism.* Clarendon Press, Oxford; 1873.
167. Rayleigh, Lord. *LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium.* **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.** Taylor & Francis; 34(211), 481–502, 1892.
168. Kerner EH. *The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media.* **Proceedings of the Physical Society. Section B.** IOP Publishing; 69(8), 808–13, 1956.
169. Turner PS. *Thermal Expansion Stresses in Reinforced Plastics.* **NIST Journal of Research.** 37, 239–50, 1946.

# APÉNDICE

## APÉNDICE A

### Modelos teóricos usados en la predicción de propiedades de materiales compósitos de matriz metálica.

#### A.1 Densidad

##### Regla de las mezclas

Ciertas propiedades de un compósito reforzado con partículas dependen únicamente de las propiedades de los constituyentes individuales y las cantidades relativas. La regla de las mezclas puede predecir de manera aproximada propiedades como densidad, conductividad térmica, modulo elástico y coeficiente de expansión térmica.

La masa total del compósito es la suma de la masa del refuerzo y la matriz

$$m_c = m_M + m_R \quad (\text{A.1})$$

Donde  $m$  es la masa, y los subíndices  $C$ ,  $M$  y  $R$  indican compósito, matriz y refuerzo, respectivamente. El volumen del compósito debe incluir el volumen de huecos o poros  $V_h$ . Así para el volumen del compósito se usa la siguiente ecuación:

$$V_c = V_M + V_R + V_h \quad (\text{A.2})$$

Por ejemplo, la densidad del compósito  $\rho_c = \frac{m_c}{v_c}$  esta dada por

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_c} = \frac{m_R + m_M}{V_c} = \frac{\rho_R V_R + \rho_M V_M}{V_c} \quad (\text{A.3})$$

Teniendo en cuenta que el volumen del compósito, expresado por fracción de volumen debe ser:

$$V_M + V_R + V_h = 1 \quad (\text{A.4})$$

En el caso de densidad se puede escribir:

$$\rho_c = \rho_R V_R + \rho_M V_M \quad (\text{A.5})$$

## A.2 Conductividad térmica

### Modelo de Maxwell

Este modelo es usado para predecir la conductividad térmica de la mezcla considerando la distribución aleatoria del refuerzo esférico en la matriz de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{k_c}{k_m} = \frac{2-2V_r+(1-2V_r)\frac{k_r}{k_m}}{2+2V_r+(1-2V_r)\frac{k_r}{k_m}} \quad (\text{A.6})$$

Donde  $k_c$ ,  $k_r$  y  $k_m$  es la conductividad térmica del compósito, refuerzo y matriz, respectivamente,  $V_r$  es la fracción volumétrica del refuerzo. Maxwell [166] considera que la fase matriz y el refuerzo son entidades con propiedades diferentes y no considera la formación de reacción interfacial entre ambos componentes.

### Modelo de Rayleigh

Rayleigh [167] propuso un modelo para predecir la conductividad térmica en materiales con partículas distribuidas aleatoriamente en un material homogéneo. Este modelo considera un contacto térmico perfecto entre ambas fases, es decir, libre de productos de reacción en la interfase. El modelo es representado por la siguiente ecuación:

$$k_c = k_m \frac{1+2V_r \frac{\left(1-\frac{k_m}{k_r}\right)}{\left(1+\frac{2k_m}{k_r}\right)}}{1-V_r \frac{\left(1-\frac{k_m}{k_r}\right)}{\left(1+\frac{k_m}{k_r}\right)}} \quad (\text{A.7})$$

## A.3 Coeficiente de expansión térmica

### Modelo Kerner

El modelo Kerner [168] considera que el refuerzo es esférico y discontinuo y está rodeado uniformemente por la matriz. Esto asume una distribución isotrópica y homogénea de las dos fases. Este modelo define el CET del compósito como:

$$\alpha_c = \alpha_p V_p + \alpha_m V_m + V_p (\alpha_p - \alpha_m) \frac{V_m (K_p - K_m)}{V_p K_p + V_m K_m + 0.75 (K_p K_m / G_m)} \quad (\text{A.8})$$

Donde  $K$  y  $G$  son el módulo volumétrico y cortante, respectivamente,  $V$  es la fracción volumétrica y  $\alpha$  es el CET.

El módulo volumétrico se calcula usando la relación estándar

$$K = \frac{E}{3(3-E/G)} \quad (\text{A.9})$$

### **Modelo Turner**

El modelo de Turner [169] considera el efecto de esfuerzos isostáticos en las fases adyacentes. La deformación de los constituyentes debido a estrés hidrostático no es considerada. El modelo asume un perfecto enlace entre los constituyentes, debido a lo cual, los dos constituyentes cambian de dimensión a la misma tasa con la temperatura. La expansión térmica de acuerdo con el modelo de Turner es:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_c K_m V_m + \alpha_r K_r V_r}{V_m K_m + V_p K_p} \quad (\text{A.10})$$

## APÉNDICE B

### Estimación de propiedades de un compuesto Cu/AlN

Las propiedades termofísicas de compósitos Cu/AlN fueron estimadas usando la regla de las mezclas (Apéndice A.1). Para el cálculo de las propiedades se tomaron los valores teóricos reportados para el cobre y nitruro de aluminio (Tabla 2.4 y Tabla 2.6). Los valores obtenidos para la matriz Cu con 10, 20 y 30% AlN se muestran en la Tabla B.1.

**Tabla B.1.** Propiedades termofísicas estimadas para compósitos Cu-AlN.

Propiedad	Unidades	Cu-10AlN	Cu-20AlN	Cu-30AlN
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	8.34	7.77	7.21
Conductividad térmica	W/(mK)	378	356	334
Expansión térmica	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	15.59	14.39	13.19

Al comparar los valores estimados para el sistema Cu-AlN con aquellas propiedades de materiales de empaquetamiento, dados en la Tabla B.2, se puede inferir que el material propuesto puede ser utilizado como material de empaquetamiento electrónico y disipación térmica.

**Tabla B.3** Propiedades de materiales de empaquetamiento selectas [100].

<b>Refuerzo</b>	<b>Matriz</b>	<b>Conductividad térmica (W/m-K)</b>	<b>CET (ppp/K)</b>	<b>Módulo elástico (GPa)</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>
	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

## APÉNDICE C

A continuación, se presentan los ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento para los compósitos Cu/AlN. A partir de estos gráficos fueron calculado el estrés plástico residual  $\epsilon_p$  la diferencial de deformación máximo  $\Delta\epsilon$  presentados en la Figura 4.58.

