



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLAS DE HIDALGO

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

**“DETERMINACIÓN DEL GRADO DE ADHESIÓN DE ARREGLOS DEL  
COMPÓSITO TiC/Cu A COBRE UNIDOS POR EL MÉTODO BRAZING”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN METALURGÍA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:  
**ING. JOSUÉ MARTÍNEZ ALCANTAR**

ASESOR:  
**DR. CARLOS A. LEÓN PATIÑO**

**MORELIA, MICHOACÁN, AGOSTO DE 2011.**



# INDICE

INDICE .....	2
INDICE DE FIGURAS .....	5
INDICE DE TABLAS .....	10
RESUMEN .....	11
OBJETIVOS	
OBJETIVO GENERAL .....	13
OBJETIVOS PARTICULARES .....	13
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN .....	14
CAPÍTULO II	
ANTECEDENTES .....	17
2. Material compuesto (compósito) .....	17
2.1 Compuestos de matriz metálica (cmm) .....	18
2.1.1 Compósitos de matriz metálica reforzados con partículas .....	19
2.2 Infiltración de compósitos de matriz metálica.....	21
2.2.1 Infiltración con presión externa.....	22
2.2.2 Infiltración sin presión externa.....	22
2.3 Aspectos interfaciales en compósitos metal-cerámico .....	25
2.3.1 Mojabilidad .....	25
2.3.2 Interfase por unión mecánica .....	28
2.3.3 Interfase por unión electrostática .....	29
2.3.4 Interfase por unión química .....	30

2.4 Modelos aplicables en la predicción de propiedades de mmc's .....	31
2.4.1 Regla de las mezclas .....	35
2.4.2 Modelo de halpin-tsai .....	35
2.4.3 Modelo de turner .....	36
2.4.4 Modelo de rayleigh .....	37
2.5 Aplicaciones funcionales de mmc's y su ensamble a otros substratos .....	38
2.6 Métodos de unión de materiales .....	40
2.6.1 Unión por difusión en fase líquida .....	42
2.6.2 Brazing .....	42
2.6.3 Parámetros experimentales de unión brazing .....	43
2.7 Unión de materiales compuestos por técnicas brazing .....	44
CAPÍTULO III	
DISEÑO EXPERIMENTAL .....	49
3.1 Fabricación del compuesto TiC/Cu.....	50
3.1.1 Compactación de preformas de TiC .....	51
3.1.2 Sinterización de preformas de TiC .....	51
3.1.3 Infiltración de compósitos TiC/Cu .....	53
3.2 Acondicionamiento de materias primas para el proceso de unión .....	54
3.3 Arreglos compuesto-metal (TiC/Cu – Cu) para el proceso de unión .....	56
3.4 Unión de los arreglos compuesto-metal (TiC/Cu – Cu) .....	57
3.5 Caracterización del material compuesto y ensambles unidos .....	59
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido.....	59
3.5.2 Dureza y módulo elástico .....	60
3.5.3 Determinación del grado de adhesión de los ensambles unidos.....	61
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63

4. Diseño y síntesis del compuesto TiC/Cu.....	63
4.1 Aplicación de modelos en el diseño del compuesto TiC/Cu.....	63
4.2 Síntesis del compuesto TiC/Cu (60 %vol TiC).....	67
4.2.1 Sinterización y caracterización de preformas .....	68
4.2.2 Infiltración y microestructura del compuesto TiC/Cu .....	70
4.2.3 Caracterización física y mecánica del compuesto TiC/Cu .....	72
4.3 Resultados de la unión brazing compuesto-cobre.....	76
4.3.1 Resultados de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu .....	77
4.3.2 Resultados de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu .....	79
4.4 Caracterización de arreglos brazing compuesto-cobre .....	80
4.4.1 Caracterización de arreglos brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu .....	80
4.4.2 Caracterización de arreglos brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu .....	81
4.5 Resultados de ensayo de resistencia al corte .....	89
CAPÍTULO V	
CONCLUSIONES.....	98
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	100

## INDICE DE FIGURAS

### CAPITULO II

Figura 2.1. Macro y microestructura de un compuesto reforzado con partículas. ...	19
Figura 2.2 Esquema del fenómeno de infiltración por inmersión parcial. ....	23
Figura 2.3 Esquema del fenómeno de infiltración por inmersión completa. ....	24
Figura 2.4 Esquema del fenómeno de infiltración capilar por contacto. ....	24
Figura 2.5. Representación esquemática de ángulos de mojado. a) Mojado; b) No mojado. ....	26
Figura 2.6. Esquemmatización de los ángulos posibles, en un sistema metal-cerámico. ....	28
Figura 2.7. Unión mecánica en un sistema metal-cerámico. Las líneas señalan los puntos de contacto donde se genera mayor unión. ....	29
Figura 2.8. Representación de una unión por atracción electrostática. ....	30
Figura 2.9. Zona interfacial de reacción en un compuesto de matriz metálica con formación de solución sólida y compuestos intermetálicos. ....	31
Figura 2.10 Estructura de un módulo transistor de potencia bipolar (IGBT, <i>Insulated Gate Bipolar Transistor</i> ) fabricado por la empresa ABB Semiconductors. ....	40
Figura 2.11 Categorías del proceso de unión brazing de acuerdo al estándar DIN 8505. ....	45

Figura 2.12 Micrografías de la unión del compuesto TiC/Ni a acero empleando las aleaciones de aporte Ag-31Cu-23Zn (a), y Ag-54Cu-33Zn (b), a 850°C durante 20 minutos. ....	47
Figura 2.13 Sitio de fractura de la unión brazing cermet TiC/Ag-54Cu-33Zn/acero unida a 850°C por 15 min, condiciones de máxima resistencia al corte.....	48
Figura 2.14 Efecto del tiempo y temperatura en la resistencia al corte de las uniones brazing del cermet TiC/Ni a acero empleando la intercapa Ag-54Cu-33Zn.....	48
 CAPITULO III	
Figura 3.1 Diagrama del procedimiento experimental. ....	49
Figura 3.2 Esquematización del dado de acero, proceso de compactación.....	51
Figura 3.3 Horno tubular Lindberg/Blue de atmósfera controlada. ....	52
Figura 3.4 a) Arreglo inicial de los componentes de infiltración; b) Proceso de ....	53
Figura 3.5 Cortadora de disco de diamante. ....	54
Figura 3.6 a) Barras del compuesto TiC/Cu para obtención de probetas de unión.....	56
Figura 3.7 Esquema y dimensiones de los materiales a unir. ....	56
Figura 3.8 Esquema y fotografía del ensamble de unión montado en dado de grafito tal y como se somete al ciclo térmico de unión.....	58
Figura 3.9 Horno de atmósfera controlada empleado en el proceso de unión. ....	58
Figura 3.10 Ciclo térmico de unión brazing.....	59

Figura 3.11 Equipo de microscopía electrónica de barrido, IIM UMSNH. ....	60
Figura 3.12 Esquema del funcionamiento del dispositivo diseñado para el ensayo de resistencia al corte. a) Ensamble montado; b) Ensamble separado por corte.....	62
 CAPITULO IV	
Figura 4.1 Comportamiento de la densidad del compuesto TiC/Cu en función de la fracción de refuerzo calculado por el modelo de la regla de las mezclas.....	64
Figura 4.2 Representación gráfica del comportamiento del Módulo de Young del compuesto TiC/Cu calculado por el modelo de Halpin-Tsai.....	64
Figura 4.3 Conductividad térmica del compuesto TiC/Cu en función del contenido de refuerzo calculado por el Modelo de Rayleigh.....	65
Figura 4.4 Comportamiento del coeficiente de expansión térmica (CET) en función de la cantidad de refuerzo en el compuesto TiC/Cu calculado por el Modelo de Turner. ....	65
Figura 4.5 Representación esquemática de la fracción volumen de TiC en los compósitos TiC/Cu simulados que ofrece propiedades dentro del rango enmarcado por los valores mínimo y máximo ofrecidos por los compósitos metal-cerámico mostrados en la Tabla 4.3. ....	66
Figura 4.6 Morfología de polvos de TiC. ....	68
Figura 4.7 Zona de fractura de un preformado de TiC sinterizado (60% sólidos). ....	69
Figura 4.8 Difractograma de rayos-x de la preforma de TiC sinterizada. ....	70

Figura 4.9 Microestructura característica del compuesto TiC/Cu. ....	71
Figura 4.10 Difractograma de rayos-x del compuesto TiC/Cu mostrando únicamente las reflexiones de cobre en la matriz y el refuerzo TiC.....	72
Figura 4.11 Densidad de compuesto TiC/Cu comparada con materiales empleados en empaquetamiento electrónico.....	74
Figura 4.12 Arreglos de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu que muestran la no-unión de las partes con la aleación de aporte ternaria.....	80
Figura 4.13 Unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. a) 895°C, 10 min; b) 995°C, 15 min.....	82
Figura 4.14 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. (885°C, 15 min)....	83
Figura 4.15 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. (885°C, 30 min)....	84
Figura 4.16 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. (935°C, 15 min)....	86
Figura 4.17 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu (935°C, 30 min).....	87
Figura 4.18 Mapeo de la difusión de Ag hacia el compuesto en la unión del arreglo Compuesto-Intercapa-Cobre a 895°C, a) 15 min, b) 30 minutos.. ..	88
Figura 4.19 Mapeo de la difusión de Ag hacia el compuesto en la unión del arreglo Compuesto-Intercapa-Cobre a 935°C, a) 15 min, b) 30 minutos.. ..	88
Figura 4.20 Microestructura característica de la fractura para 895°C y 15 minutos.....	91
Figura 4.21 Microestructura de la fractura para 895°C y 30 minutos .....	92
Figura 4.22 Microestructura de la fractura para 895°C y 30 minutos, desprendimiento de partículas cerámicas.....	92

Figura 4.23 Microestructura de la fractura para 935°C y 15 minutos, desprendimiento de partículas cerámicas.....	93
Figura 4.24 Valores de resistencia al corte de la probetas a diferentes condiciones.....	94
Figura 4.25 Microestructura de la fractura para 935°C y 30 minutos, tendía dúctil de la fractura..	94
Figura 4.26 Difractograma de rayos-x efectuado en la superficie de fractura del ensamble de unión brazing TiC/Cu a Cu empleando la aleación de unión.....	96

## INDICE DE TABLAS

### CAPITULO II

Tabla 2.1 Propiedades del TiC y Cu empleados en la fabricación del compósito TiC/Cu .....	33
Tabla 2.2 Propiedades de materiales empleados en empaques electrónicos.....	34

### CAPITULO IV

Tabla 4.1 Propiedades de compósitos metal-cerámico para empaques electrónicos .....	66
Tabla 4.2 Propiedades simuladas para el compósito propuesto TiC/Cu (60 %vol TiC) .....	67
Tabla 4.3 Densidad y porosidad de las preformas de TiC, en verde y sinterizadas .....	69
Tabla 4.4 Valores experimentales de módulo elástico en compósitos TiC/Cu .....	75
Tabla 4.5 Resultados de dureza HRC del compósito TiC/Cu.....	75
Tabla 4.6 Dureza HRC y modulo elástico del compuesto TiC/Cu comparados con otros compuestos de TiC fabricados por la misma técnica de infiltración capilar .....	76
Tabla 4.7 Composición del material de aporte en los arreglos de unión compósito-cobre. ....	77
Tabla 4.8 Resultados de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu .....	78
Tabla 4.9 Resultados de unión brazing TiC/CU • CU-AG-ZN + TI • CU.....	79
Tabla 4.10 Valores de fuerza máxima al corte para los diferentes ensambles de unión de arreglos TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. ....	90
Tabla 4.11 Resistencia al corte de los diferentes ensambles de unión de arreglos TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu.....	97
Tabla 4.12 Comparación de resistencia al corte diferentes ensambles con relación a la mejor resistencia mostrada en los ensambles TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu.....	97

# RESUMEN

Materiales compuestos de matriz metálica con efectivas propiedades de conductividad térmica y eléctrica, y moderada dilatación térmica, pueden ser empleados en componentes de la industria eléctrica y electrónica como material de empaquetamiento electrónico y disipación térmica. Tal aplicación requiere unirlos a pares metálicos y/o cerámicos en la preparación de arreglos de unión substrato-semiconductor, unión que requiere un alto grado de adhesión y resistencia al impacto. El presente trabajo propone una técnica de unión disímil por el método brazing del compósito TiC/Cu a cobre metálico, sistema compósito novedoso propuesto en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH; el compósito está dotado de alta rigidez y bajo coeficiente de expansión térmica, y es investigado para aplicaciones de disipación térmica. El propósito de la unión es investigar el grado de adhesión del par compósito-cobre para su empleo en arreglos para disipación de calor en sistemas electrónicos; para ello, la adherencia del ensamble compósito TiC/Cu a Cu, es medida mediante ensayos de resistencia al corte.

El material compósito TiC/Cu propuesto fue diseñado en el laboratorio empleando diferentes modelos teóricos para el cálculo de propiedades termofísicas, encontrando la relación exacta matriz-refuerzo para la aplicación deseada, de esta manera se fabricó el compósito TiC/Cu con 60% vol. de refuerzo. El compósito presenta una distribución homogénea del refuerzo en la matriz interconectada de cobre, con una densidad de  $5.57 \text{ gr/cm}^3$  y porosidad residual cercana a 1%, mostrando una dureza de 36 HRC y un módulo elástico de 173.3 GPa.

Para el proceso de unión brazing, el compósito fue seccionado en muestras de  $1 \text{ cm}^2$  y dos milímetros de espesor; contrapartes de Cu electrolítico fueron seccionadas con las mismas dimensiones, dichas dimensiones, consecuencia de

que el tubo empleado por el horno requiere que las piezas sean pequeñas y de que se parte de barras de compuesto de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  y el cobre empleado tiene un espesor de 2 mm. La unión fue posible empleando laminillas de aporte de una aleación ternaria Cu-Ag-Zn de 45-50  $\mu\text{m}$  de espesor, diseñada y sintetizada en el laboratorio. Durante la unión brazing fue necesaria la adición de polvo de titanio como elemento activo de unión, adición que da paso a la formación *in-situ* de aleación de aporte 55.99Cu-19.98Ag-23.99Zn-0.01Ti. De esta manera, las uniones compuesto-cobre fueron identificadas como  $\text{TiC/Cu} \cdot \text{Cu-Ag-Zn} + \text{Ti} \cdot \text{Cu}$ .

Mediante el uso de la herramienta termodinámica FactSage6.1, se encontró que la composición cuaternaria presenta una temperatura de fusión de  $885^\circ\text{C}$ , por lo cual, con objeto de estudiar el efecto de la temperatura y tiempo de trabajo, se practicaron uniones a  $895^\circ\text{C}$  y  $935^\circ\text{C}$  (10 y 50 $^\circ\text{C}$  por encima de esta temperatura respectivamente) en tiempos de 15 y 30 minutos. Mientras que la aleación ternaria Ag-Cu-Zn no permite la unión del ensamble compuesto-cobre, la adición de titanio permite la unión a las diferentes condiciones practicadas. Los ensambles así obtenidos se caracterizan por la uniformidad de la junta formada, la cual resultó continua y libre de porosidad. El estudio microestructural muestra diferente grado de difusión de plata hacia la matriz de cobre del lado del compuesto, motivo al cual se atribuye variación en el comportamiento de los ensayos de resistencia al corte, propiedad que varía de 69 MPa para aquellas uniones efectuadas a  $895^\circ\text{C}$  y 15 minutos a 92 MPa para aquellas realizadas a  $935^\circ\text{C}$  y un tiempo de permanencia de 30 minutos. La interfase de unión muestra una fase principal enriquecida en cobre, en la cual se encuentra inmersa una segunda fase rica en plata. De manera general, los valores de resistencia muestran un excelente grado de adhesión de las partes, lo cual les hace promisorias para estudios subsecuentes de conductividad térmica y eléctrica a través de la interfase de unión, con la posibilidad de aplicación en componentes de disipación térmica.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

El objetivo general del trabajo consiste en evaluar el grado de adherencia de arreglos de unión disímil del compósito TiC/Cu a cobre metálico mediante ensayos de resistencia al corte cuando se emplea el método de unión brazing con intercapas de unión Ag-Cu-Zn con adiciones de titanio. Se estudia el efecto que la temperatura y el tiempo de permanencia tienen sobre el grado de unión, encontrando los parámetros óptimos para que la unión del arreglo se lleve a cabo satisfactoriamente.

## Objetivos particulares

- Sintetizar compuestos TiC/Cu con alto contenido cerámico (60%vol.) mediante una técnica de infiltración espontánea; los compuestos serán empleados en la preparación de probetas para el proceso de unión disímil.
- Fabricar laminillas de aleación ternaria Cu-Ag-Zn como materiales de intercapa en la preparación de uniones brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu.
- Estudiar el efecto de la temperatura y tiempo de permanencia en la unión por brazing del compuesto TiC/Cu a cobre metálico empleando intercapas de aleaciones Cu-Ag-Zn con adiciones de titanio.
- Caracterizar la interface de unión formada en las uniones TiC/Cu-Cu mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido, y su relación con el grado de adhesión evaluado mediante ensayos de resistencia al corte.

## INTRODUCCIÓN

La unión de materiales siempre ha sido una necesidad de aplicaciones ingenieriles; estructurales y/o funcionales. La unión formada debe poseer características microestructurales apropiadas que permitan el desempeño adecuado de la parte o componente, condición que envuelve aplicar la técnica correcta de unión. Los materiales compuestos de matriz metálica (MMC's) con características de baja densidad y alta resistencia mecánica, diseñados originalmente para aplicaciones estructurales o de uso reservado a la industria aeroespacial y militar, han sido introducidos en los últimos años a mercados de gran volumen, particularmente las industrias automotriz, aeronáutica, eléctrica y electrónica. Consecuencia de ello, estos materiales tienen que ser unidos a pares metálicos o cerámicos para su aplicación. Su respuesta a la ingeniería del diseño de propiedades termofísicas y electrónicas hace extensiva su aplicación funcional en dispositivos que optimizan propiedades tales como conductividad térmica, resistividad eléctrica y expansión térmica.

Los materiales compuestos de matriz metálica consisten de aleaciones de ingeniería que contienen una fase reforzante de naturaleza cerámica. Los refuerzos pueden ser partículas, fibras cortas, o fibras largas, y la fracción volumen de éstos en los compuestos varía de 10 a 60%, aproximadamente. Estos materiales presentan usualmente elevada resistencia y módulo elástico, y se caracterizan por retener sus propiedades a elevada temperatura. Sin embargo tales características dificultan operaciones secundarias, tales como forjado y maquinado. Resultado de ello, es relevante el estudio de diversas técnicas de unión de los materiales compuestos para la obtención de productos complejos.

Una de las técnicas de soldadura no convencional que son investigadas para la unión de compuestos es el método brazing. Esta técnica constituye una alternativa interesante para uniones compuesto-compuesto y compuesto-metal. La unión por brazing requiere de una mínima energía para la unión y moderadas temperaturas de exposición, eliminando o minimizando el riesgo de fractura y la interacción química entre los constituyentes del compuesto. A la fecha, existe poca información en la aplicación de la técnica brazing en la unión de compuestos metal-cerámico. Uno de los trabajos más importantes de interés para la presente investigación es el realizado en un cermet TiC/Ni por Zhang y col. [1], donde reporta la posibilidad de unir por brazing el compuesto en mención a un acero comercial empleando aleaciones Ag-Cu-Zn. Dicho trabajo presenta la particularidad de unir un compuesto de alta temperatura con alto contenido de carburo de titanio empleando aleaciones Ag-Cu-Zn, de manera similar a lo pretendido en el presente trabajo.

En el Laboratorio de Materiales Compuestos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, se han estudiado sistemas compuestos de aleaciones ligeras tales como Al/TiC, Mg/TiC, Mg/AlN, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre otros. Un área recientemente explorada y de gran interés es la de los compuestos con aplicaciones térmicas y/o a elevada temperatura. Para tal efecto, se han sintetizado compuestos del tipo TiC/Ni [2], TiC/Cu [3], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu [4] y AlN/Cu [5]. Como parte de un proyecto integral, se pretende unir compuestos TiC/Cu, con alto grado de densificación y mínima porosidad, a pares de cobre metálico por la técnica brazing empleando intercapas de aleación Cu-Ag-Zn con adiciones de titanio. Entre otras aplicaciones, estos compuestos son de uso potencial en disipación térmica en la industria electrónica, por lo cual resulta interesante explorar su capacidad de unión con el propósito de diseñar piezas complejas sin necesidad de maquinado.

El capítulo II del trabajo muestra de manera resumida información relevante de la obtención de compósitos por infiltración de metal líquido; aspectos interfaciales en

compósitos metal-cerámico; tipos de unión metal-cerámico; modelos teóricos aplicables en la predicción de propiedades de compósitos; aplicaciones funcionales de compósitos y su ensamble a otros sustratos; métodos de unión de materiales; y unión de compósitos por técnicas brazing. El capítulo III describe la metodología seguida en la fabricación del compósito TiC/Cu con 60 vol.% de refuerzo, diseñado para cumplir funciones de disipación térmica, y su unión brazing a cobre metálico. Finalmente, el capítulo IV presenta los resultados de la evaluación mecánica al corte de los ensambles unidos y la discusión generada en base a la caracterización microestructural de la interface compósito/cobre por técnicas de microscopía electrónica de barrido.

# ANTECEDENTES

## 2. Material compuesto (compósito)

Los *materiales compuestos* o *compósitos* son una nueva generación de materiales sintéticos, definidos como la unión no química de dos o más materiales insolubles entre sí, cuyas propiedades físicas y/o mecánicas son diseñadas para ser superiores a las correspondientes de los materiales que lo forman actuando de manera independiente. En este tipo de materiales una de las fases es continua a lo largo de todo el material y es llamada *matriz*, la cual puede ser de naturaleza orgánica, metálica o cerámica. Una segunda fase, denominada *refuerzo*, se encuentra dispersa en la matriz y puede estar en forma de fibras, láminas o de partículas. En ocasiones debido a la interacción química o por otros efectos del procesamiento, puede haber formación de una fase adicional entre la matriz y el refuerzo; esta fase es denominada *interface*.

En general, cuando no se especifica, se entiende por compósito a aquel material compuesto formado por fibras rectas y largas embebidas en una matriz que mantiene a las fibras unidas y distribuye los esfuerzos. Las fibras soportan la mayor parte de la carga, mientras que la matriz es responsable de la tolerancia al daño y del comportamiento a fatiga [6, 7]. Estos compósitos se conocen también como compósitos de refuerzo continuo, mientras que aquellos reforzados por fibras cortas o partículas dispersas se conocen como compósitos particulados.

De acuerdo al diseño y la aplicación para la cual son fabricados, los materiales compuestos pueden poseer propiedades mejoradas, como lo es densidad, resistencia a la corrosión, dureza, módulo de elasticidad, conductividad térmica,

conductividad eléctrica, bajo coeficiente de expansión térmica, entre otras; todo esto, combinando las propiedades de los materiales constituyentes y el método de fabricación. La importancia de los materiales compuestos radica en los valores de sus propiedades específicas, como son las relaciones, resistencia/densidad y módulo elástico/densidad.

Algunas limitaciones o desventajas de estos materiales pueden ser los costos; la tecnología de fabricación; para aplicaciones específicas, la porosidad remanente; e incluso las técnicas de caracterización, debido a que en ciertos casos se presentan problemas de reproducibilidad.

## **2.1 Compuestos de matriz metálica (CMM)**

Los compósitos de matriz metálica son producto de mezclas de dos o más componentes muy distintos. Uno de ellos puede ser ligero y fuerte, pero demasiado frágil para emplearse solo; el otro componente puede ser tenaz y dúctil, pero deficiente en resistencia mecánica. Cuando se combinan adecuadamente dos de estos materiales, se forma un compósito dotado de excelentes cualidades [8].

Para obtener un compósito de alta resistencia se necesitan refuerzos con una alta fuerza *in situ* y baja densidad crítica de defectos, así como gran cantidad de espacios inter-partículas para dotar de una determinada fracción volumen de matriz metálica. Estos materiales presentan propiedades físicas y mecánicas muy interesantes, particularmente módulo específico y resistencia mejoradas, además de moderada estabilidad dimensional respecto de las correspondientes matrices sin reforzar. En general, la combinación de propiedades físicas, mecánicas, tribológicas y químicas de los MMC's, los hacen candidatos atractivos para ser empleados en la industria aeroespacial, automotriz, y otras numerosas aplicaciones [6, 9].

Un problema asociado a los compósitos de matriz metálica es la pobre vinculación entre los constituyentes al momento de la fabricación, lo que origina frecuentemente una falla prematura; defectos comunes son grietas interfaciales o cavitación. Otro factor de importancia para muchos compósitos es la reacción química interfacial, particularmente aquellos cuyos componentes son expuestos a elevada temperatura durante la fabricación, con o sin presencia de fase líquida. La alta reactividad del metal, a menudo conduce al incremento del espesor de las interfaces (por ejemplo, formación de compuestos intermetálicos), lo cual tiende a hacer defectuoso y frágil el material fabricado. Los productos interfaciales no deseables por lo general debilitan el compuesto en su conjunto [10].

### *2.1.1 Compósitos de matriz metálica reforzados con partículas*

Este tipo de compósitos están formados por partículas uniformemente dispersas en la fase matriz, razón por la que se denominan compósitos particulados (Fig. 2.1). El tamaño de partícula del refuerzo suele ser pequeño (diámetro de 1-250  $\mu\text{m}$ ). A temperaturas normales de trabajo, los compósitos resultan más resistentes que las aleaciones, pero su resistencia disminuye de forma inversa con el incremento de la temperatura [11].

Las características que debe cumplir un sistema formador de un compósito de matriz metálica reforzado discontinuamente son:

- La fase reforzante es generalmente un óxido duro y estable
- No debe haber reacción química entre el refuerzo y la fase matriz
- Debe existir una buena adhesión entre los constituyentes



Figura 2.1. Macro y microestructura de un compósito reforzado con partículas.

Algunas de las ventajas del uso de refuerzos particulados son:

- Bajo costo
- Proveen alta rigidez y resistencia
- Proveen buena resistencia al desgaste
- Compósitos de fabricación más sencilla
- Propiedades isotrópicas del compósito

Dependiendo de la matriz metálica de que esté formado, los compósitos de matriz metálica pueden ser tratados térmicamente para modificar sus propiedades. Sin embargo, las características del compósito no son siempre modificadas para cumplir con funciones estructurales. Sus aplicaciones, que dependen de las características físicas y mecánicas que ostentan, se pueden dividir en dos grandes grupos:

Materiales con aplicación estructural:

- Poseen alto módulo de elasticidad y resistencia
- Tienen baja densidad
- Propiedades altamente dependientes de la forma de la partícula (si es angulosa, concentración de tensiones)

Materiales con aplicaciones funcionales:

- Materiales con moderado coeficiente de expansión térmica (CTE)
- Conductividad térmica controlable
- Conductividad eléctrica controlable

Los materiales de refuerzo en forma de partículas más comúnmente empleados son los carburos y los óxidos. Los nitruros (que son menos estudiados) aparecen como materiales de refuerzo con ventajas importantes sobre los refuerzos tradicionales debido a la baja reactividad que presentan a elevadas temperaturas, lo cual promueve un mejor desempeño mecánico de la intercara matriz/refuerzo en aquellas aplicaciones a temperatura relativamente elevada donde se presentan fenómenos de superplasticidad y fractura, fundamentalmente dúctil. En un intento

por optimizar la estructura y las propiedades de los MMC's reforzados con partículas, se han desarrollado varias técnicas alternativas de manufactura durante los últimos veinte años. Estos procesos pueden clasificarse en cinco grandes categorías:

- Procesos en estado líquido
- Procesos en estado sólido
- Procesos en estado semisólido
- Procesos de deposición
- Producción in situ

## **2.2 Infiltración de compósitos de matriz metálica**

Las tecnologías para el procesamiento en estado líquido utilizan una variedad de métodos para combinar físicamente la matriz y el refuerzo. En base a esto se identifican cuatro categorías principales: 1) Procesos o técnicas de dispersión; 2) Procesos o técnicas de rociado y depositación; y 3) Procesos o técnicas reactivas (in situ). La cuarta categoría corresponde a procesos o técnicas de infiltración, los cuales corresponden a procesos de infiltración con aplicación de presión externa y procesos de infiltración sin presión externa.

De manera particular, las técnicas de infiltración son versátiles en la manufactura de formas diversas en condición de semiterminadas, y constituyen técnicas industriales en la manufactura de compósitos de matriz metálica. El principio de la técnica consiste en introducir un metal líquido en un sólido poroso (normalmente cerámico), el cual una vez enfriado y solidificado, da paso a un compósito de matriz interconectada reforzado discontinuamente. En el presente trabajo se emplea un proceso de infiltración capilar (sin presión externa) en la obtención de los compósitos Cu/TiC, razón por la cual se presentan a continuación conceptos del fenómeno de infiltración.

### 2.2.1 Infiltración con presión externa

En caso de un sistema de pobre mojabilidad, es decir, que el líquido metálico no humecte la fase cerámica, se aplica una fuerza externa que obligue al metal a penetrar en la preforma. Aun cuando el propósito principal de aplicar una fuerza externa es superar las fuerzas de capilaridad, las presiones elevadas pueden traer beneficios adicionales, como es un incremento en la velocidad de infiltración; mejor control sobre las reacciones químicas; refinamiento de la microestructura de la matriz; y un mejoramiento completo del producto.

Las técnicas de infiltración con aplicación de fuerza externa pueden ser de dos tipos de acuerdo a la naturaleza de la fuerza aplicada:

- Presión ejercida por un gas (*pressure casting*)
- Presión ejercida mecánicamente (*squeeze casting*)

### 2.2.2 Infiltración sin presión externa

El proceso de infiltración sin presión externa, considera el movimiento de un líquido metálico a través de la porosidad interconectada de un sólido poroso. El sólido poroso es previamente fabricado de manera controlada, usualmente por técnicas de compactación de polvos. El líquido al contacto con el sólido poroso produce fuerzas de capilaridad induciéndolo hacia el interior.

Para que el líquido pueda infiltrar espontáneamente en el refuerzo, se requiere de un sistema con mojabilidad metal-cerámico. Se dice que un líquido moja a un sólido cuando el ángulo de contacto (llamado también ángulo de mojado) que se forma entre la gota del líquido y el sólido es menor a  $90^\circ$ . Cuando esto sucede, las fuerzas de adhesión son mayores que las fuerzas de cohesión. Bajo estas condiciones, en un cerámico poroso en contacto con líquido metálico, se desarrolla una presión capilar que provoca el ascenso del líquido y su penetración espontánea por las cadenas de poros interconectados en el preformado. El flujo

del líquido es continuo, pues las moléculas del mismo se atraen mutuamente por las fuerzas electroquímicas que operan a corta distancia, conocidas con el nombre de atracción molecular. Carburo de titanio reforzado con cobre, acero o aleaciones base níquel se han estado produciendo por infiltración espontánea [12].

De acuerdo al arreglo de contacto entre la preforma porosa y la fuente de matriz metálica las técnicas de infiltración sin presión externa se clasifican de la siguiente manera:

*i) Inmersión parcial (Capillary-Dip)*

En esta técnica, la preforma porosa es parcialmente inmersa en un baño de metal fundido (matriz) contenido en un crisol (Fig. 2.2). El metal líquido es atraído por las fuerzas capilares y asciende, desplazando los gases contenidos en los poros (*drain-age*). El baño puede ser medido para llenar exactamente el volumen de poros de sólido. Esta técnica es atractiva para la fabricación de compuestos de matriz metálica, ya que permite la fabricación de materiales con un alto contenido cerámico sin el uso de una fuerza externa. La técnica se ha utilizado en la fabricación de materiales compuestos de aleaciones de aluminio Al-2024, Al-6061, Al-7075, Cu, y Ni, reforzados con partículas de carburo de titanio (TiC). Utilizando aleaciones se reduce el ángulo de contacto entre el cerámico y la matriz, obteniendo buenas propiedades físicas y mecánicas debido a su alto contenido de refuerzo [3, 13, 14].

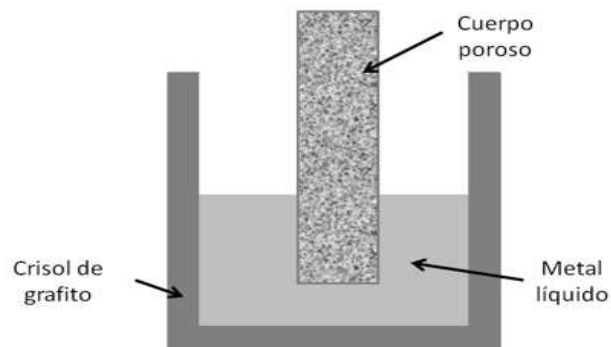


Figura 2.2 Esquema del fenómeno de infiltración por inmersión parcial.

ii) Inmersión completa (*Full-Dip*)

En este arreglo el preformado es completamente sumergido en el metal fundido (Fig. 2.3). La penetración del líquido ocurre por todas las caras hacia el centro de la preforma; por lo tanto, el volumen de gas contenido en los poros puede ser desplazado por difusión a través del líquido. Para evitar que el gas quede atrapado (habitualmente aire), la inmersión de la preforma debe ser lenta o en etapas. La aplicación de vacío facilita la desgasificación y el exceso de metal.

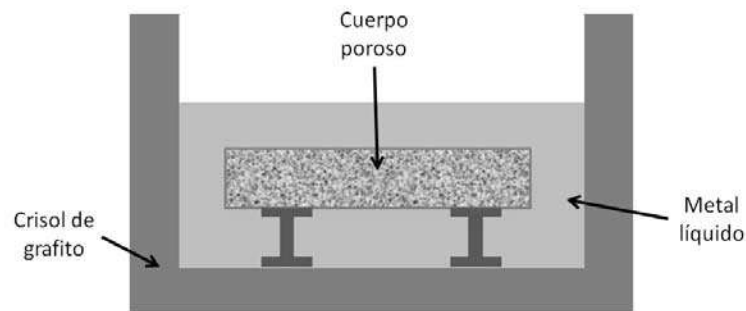


Figura 2.3 Esquema del fenómeno de infiltración por inmersión completa.

iii) Contacto.

En esta técnica la preforma porosa a infiltrar es puesta de inicio en contacto directo con metal sólido, ambos colocados dentro de un crisol. El arreglo es sometido a un incremento de temperatura para que el metal funda y reemplace el gas contenido en los poros por efecto de fenómenos capilares favorecidos por la buena mojabilidad del sistema metal-cerámico (Fig. 2.4).

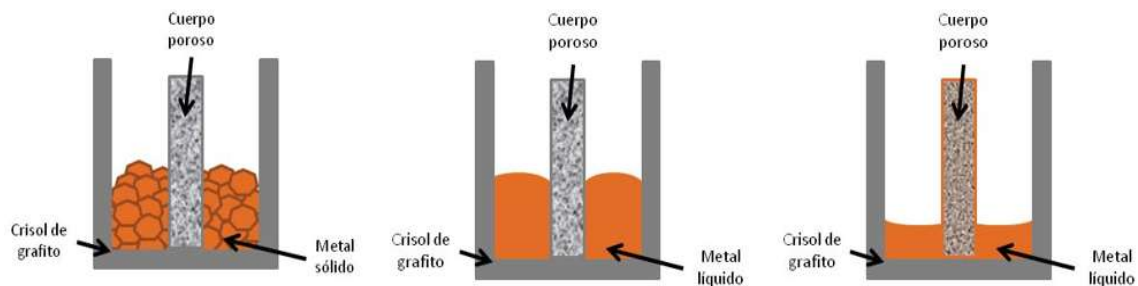


Figura 2.4 Esquema del fenómeno de infiltración capilar por contacto.

## **2.3 Aspectos interfaciales en compósitos metal-cerámico**

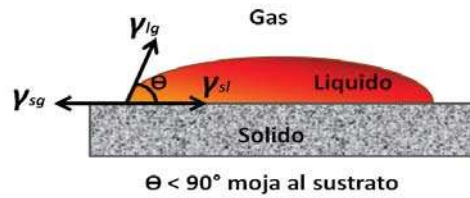
La interfaz entre la matriz y el refuerzo es importante en todo tipo de material compuesto. La naturaleza de la interfaz puede influir en los diversos aspectos del rendimiento del compósito. Por ejemplo, puede ser esencial para asegurar que la carga se transfiera de manera eficiente entre las dos fases. En otros casos, puede ser convenientemente empleada para desviar la propagación de grietas en el material, y por lo tanto, para promover la absorción de energía y aumentar la resistencia. Otro requisito relativo a la región interfacial es que sea altamente resistente al ataque químico y a la penetración de especies del medio ambiente. Debido a estas y otras consideraciones, es bastante difícil generalizar sobre una óptima estructura de interfaces en compósitos. Sin embargo, es posible identificar ciertos principios aplicables en el diseño de materiales compuestos específicos.

Hay dos enfoques principales que identifican los parámetros que caracterizan la fuerza de una interfaz en un compósito. Lo más simple es suponer algún nivel de esfuerzo crítico que hace que la interfaz pueda sufrir desprendimiento. Esto podría ser un esfuerzo normal actuando transversal a la interfaz (grieta por apertura), o un esfuerzo cortante que actúe paralelamente a la interfaz (corte por carga). En la práctica, ambos tipos de esfuerzos pueden actuar al mismo tiempo (carga en modo mixto). Es de mencionar que, mientras que en un material monolítico una grieta tiende a seguir una ruta de propagación, en un material compuesto la interfaz con frecuencia representa un plano de debilidad a lo largo del cual una grieta se propaga aun si el estado de esfuerzo en la punta de la grieta es del modo mixto o de corte puro [15, 16].

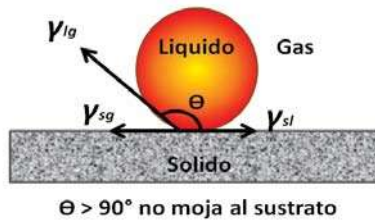
### *2.3.1 Mojabilidad*

En el procesamiento de compósitos en estado líquido, la mojabilidad de la fase refuerzo (cerámico) por el componente líquido (metal), es un factor determinante para el diseño del sistema matriz-refuerzo. La mojabilidad puede definirse como la

extensión a la cual un líquido se dispersa sobre una superficie sólida, y está indicada a través del ángulo de contacto ( $\theta$ ) formado entre una gota del líquido y la superficie del sustrato sólido (Fig. 2.5) [12].



a)



b)

Figura 2.5. Representación esquemática de ángulos de mojado. a) Mojado; b) No mojado.

La mojabilidad está controlada por la energía superficial del sistema, gota líquida-sustrato. El mojado se favorece cuando la viscosidad de la fase líquida es baja y cuando se baja la energía libre del sistema.

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} < \gamma_{sg} \quad (2.1)$$

Donde:

$\gamma_{sl}$  , energía superficial en la fase sólido-líquido

$\gamma_{lg}$  , energía superficial en la fase líquido-gas

$\gamma_{sg}$  , energía superficial en la fase sólido-gas

Esta ecuación lleva a definir el concepto de coeficiente de dispersión:

$$\text{Coeficiente de dispersión} = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad (2.2)$$

Para que el mojado se lleve a cabo, el coeficiente debe tener un valor positivo. Así pues, si el valor de  $\gamma_{sg}$  es similar o menor que  $\gamma_{lg}$ , entonces el mojado o dispersión del líquido sobre el sustrato no ocurrirá. Lo anterior demuestra lo significativo de los valores relativos para las energías superficiales involucradas en el proceso de mojado, pero no produce un parámetro que especifique condiciones intermedias de mojado.

La energía libre de una interface es medida en  $\text{J/m}^2$  y puede demostrarse que es igual a la tensión superficial, la cual tiene unidades de fuerza por unidad de longitud ( $\text{N/m}$ ). Thomas Young propuso tratar el ángulo de contacto como el resultado del equilibrio mecánico bajo la acción de las tres tensiones superficiales, líquido-sólido, sólido-gas y líquido-gas.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (2.3)$$

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

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (2.4)$$

La figura 2.6 esquematiza la relación de las energías superficiales con diferentes ángulos de contacto posibles en un sistema metal-cerámico. Además de la viscosidad del líquido metálico, otros factores que afectan la mojabilidad de la gota son la rugosidad de la superficie y la limpieza del sólido [12, 17].

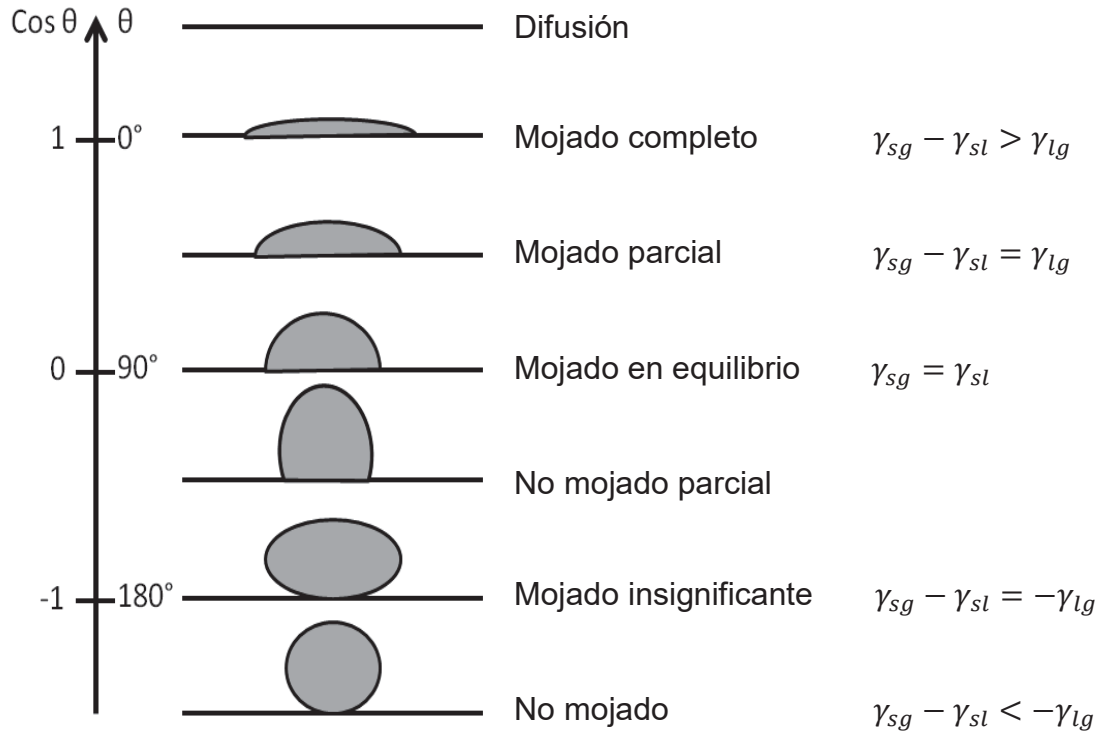


Figura 2.6. Esquemmatización de los ángulos posibles, en un sistema metal-cerámico.

Además de las condiciones de mojado, la combinación de diferentes parámetros físicos y fisicoquímicos conlleva a diferente grado de interacción entre la matriz y el refuerzo. Resultado de ello, la unión metal-cerámico formada presenta tres tipos posibles de unión interfacial: unión mecánica, unión electrostática y unión química.

### 2.3.2 Interfase por unión mecánica

La unión mecánica se lleva a cabo por la interacción puramente mecánica de dos superficies. En el caso de los materiales compuestos de matriz metálica procesados por infiltración líquida, la unión se lleva a cabo cuando el líquido formado moja completamente la superficie de las partículas del refuerzo, de tal manera que éste regresa a su estado sólido quedando entrelazados la matriz y el

refuerzo (Fig. 2.7). La resistencia de esta interfase probablemente no es muy alta a menos que exista un gran número de valles y crestas sobre la superficie de las partículas. Así pues, la resistencia es significativamente dependiente del grado de rugosidad. La resistencia de la unión depende necesariamente de las propiedades intrínsecas de los materiales de unión como lo son la contracción y expansión térmica [18].

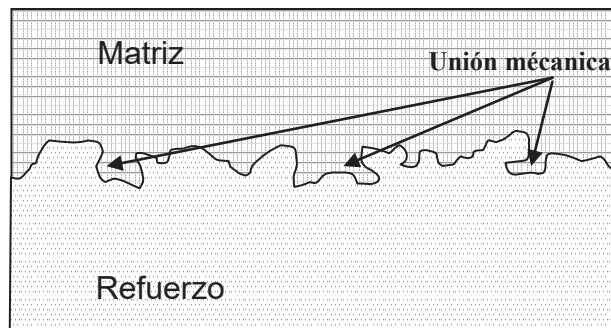


Figura 2.7. Unión mecánica en un sistema metal-cerámico. Las líneas señalan los puntos de contacto donde se genera mayor unión.

### 2.3.3 Interfase por unión electrostática

Este tipo de unión es posible debido a las fuerzas de atracción que se producen entre dos superficies cuando una de ellas tiene carga positiva y la otra carga neta negativa, siempre y cuando los materiales empleados son o presenten propiedades magnéticas en un grado considerable (Fig. 2.8). La fuerza de la interface dependerá de la intensidad de la carga. Aunque la atracción electrostática probablemente no haga una contribución principal a la resistencia final de la unión matriz-refuerzo de los materiales compuestos, bien puede tener una importante función en la forma en que los agentes que se unen se fijan sobre la superficie del refuerzo. Para que este tipo de unión se lleve a cabo, las superficies deben estar completamente limpias de cualquier suciedad o impureza contaminante [18].

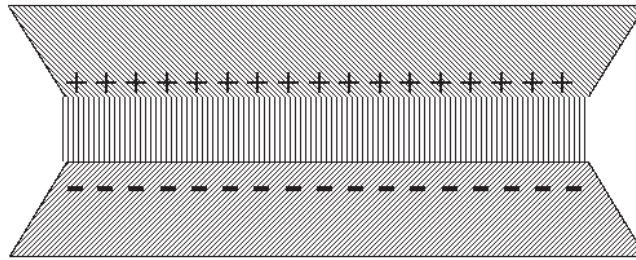


Figura 2.8. Representación de una unión por atracción electrostática.

#### 2.3.4 Interfase por unión química

El enlace químico implica el transporte atómico o molecular de especies, siendo posible la formación de solución sólida y/o compuestos químicos, lo que resulta en una zona interfacial de reacción con espesor definido. Es posible cualquier tipo de enlace; covalente, iónico o metálico. En el enlace químico, las fuerzas primarias y energía de enlace están en el rango aproximado de 40 a 400 kJ/mol. Existen dos tipos principales de conexión identificados en un producto químico:

- a) *Unión por disolución.* La interacción entre los componentes se produce en un balance electrónico. Debido a que estas interacciones son de corto alcance, es importante que los componentes entren en íntimo contacto a escala atómica. La contaminación de las superficies, y el aire atrapado o burbujas de gas en la interface, obstaculizan el contacto entre los componentes. La figura 2.9 representa esquemáticamente la formación de solución sólida e intermetálicos en la interface de reacción de un metal y refuerzo. Se ilustra el gradiente de concentración de especies químicas a lo largo de la interface formada.
  
- b) *Unión por reacción.* En este caso existe transporte de moléculas, átomos o iones a partir de uno o ambos de los componentes de reacción. Este transporte atómico es controlado por los procesos de difusión. Tal vinculación

puede existir en una variedad de interfases como lo son, vidrio/polímero, metal/metal, metal/cerámica o cerámica/cerámica [19].

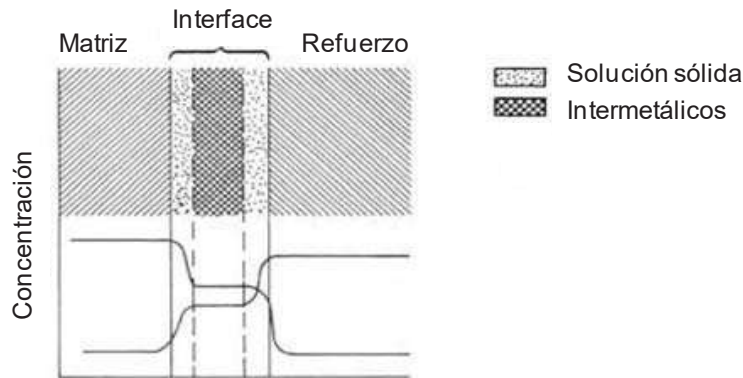


Figura 2.9. Zona interfacial de reacción en un compuesto de matriz metálica con formación de solución sólida y compuestos intermetálicos [19].

Una de las principales razones por la cual se forman capas interfaciales durante el procesamiento de compósitos de matriz metálica, es el requerimiento de elevadas temperaturas de trabajo. La difusión es rápida a elevada temperatura porque el coeficiente de difusión,  $D_d$ , incrementa exponencialmente con la misma. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius [5]:

$$D_d = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Donde  $Q_d$  es la energía de activación para la difusión;  $D_0$  es una constante específica para la reacción en particular;  $R$  es la constante de los gases; y  $T$  es la temperatura.

## 2.4 Modelos aplicables en la predicción de propiedades de MMC's

Un aspecto importante en la fabricación de los materiales compuestos de matriz metálica lo constituye el diseño mismo del material. El diseño de un compuesto implica conocer los requerimientos del material final de acuerdo con la aplicación

y condiciones en que éste será utilizado. De manera concreta, las propiedades del compuesto son función directa de las propiedades de los constituyentes que le forman, así como de la cantidad y distribución de los mismos. El uso de modelos teóricos en el diseño de compósitos con propiedades funcionales para el control de la conductividad térmica (CT) y del coeficiente de expansión térmico (CET) permite desarrollar materiales únicos para la fabricación de conectores eléctricos, substratos y empaquetamiento electrónico, placas de batería y alambres superconductores, entre otros. En los últimos años, se han concentrado esfuerzos en desarrollar compósitos reforzados con partículas, las cuales son más baratas que los refuerzos en fibra, empleando comúnmente carburos como el SiC y otras partículas cerámicas como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Motivo de esta investigación es la fabricación de compósitos particulados TiC/Cu con características funcionales, materiales que fueron diseñados empleando diferentes modelos propuestos en la literatura.

Un material compuesto es fabricado con el propósito de obtener un material único que supere las propiedades específicas de los materiales monolíticos que lo componen para una aplicación dada. El compuesto TiC/Cu es diseñado y sintetizado para cumplir con un número de características que lo ubiquen como material de empaquetamiento electrónico, particularmente, como componente de disipación térmica y amortiguador de dilatación entre partes ensambladas con diferencias en coeficiente de expansión térmica.

El cobre y sus aleaciones resulta atractivo para aplicaciones en las cuales se requiere una buena combinación de cualidades eléctricas, mecánicas, conducción térmica y eléctrica, y resistencia a la corrosión y al desgaste. Estas aplicaciones incluyen componentes eléctricos y electrónicos. Sin embargo, a pesar de su alta conductividad térmica (397 W/mK que lo hace propicio para aplicaciones de intercambio de calor, el cobre metálico resulta ser pesado en la miniaturización de componentes electrónicos al presentar una densidad de 8.9 g/cm<sup>3</sup>, además de tener un elevado coeficiente de dilatación lineal de 17x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Una manera de resolver estas dificultades, es la incorporación de una segunda fase para formar

un material compuesto que continúe ofreciendo buenas propiedades de conducción, pero reduzca su peso y grado de dilatación térmica. Entre los posibles materiales de relleno, el carburo de titanio (TiC), cerámico poco explorado como refuerzo hasta la fecha, puede proveer de excelentes propiedades tales como dureza, resistencia al desgaste, baja densidad, y moderado coeficiente de expansión térmico. La debida combinación de las propiedades individuales de estos componentes (Tabla 2.1) puede conducir a la obtención de un compuesto del tipo TiC/Cu con excelentes propiedades termofísicas para aplicaciones funcionales.

Tabla 2.1 Propiedades del TiC y Cu empleados en la fabricación del compuesto TiC/Cu

Propiedad	Cu	TiC
Módulo elástico (GPa)	118	451
CTE (K <sup>-1</sup> )	1.7×10 <sup>-5</sup>	7.0×10 <sup>-6</sup>
Módulo Volumétrico (GPa)	140	108.4
Conductividad térmica (W/mK)	397	21
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	8.96	4.92

Las características que debe cumplir un compuesto para aplicaciones funcionales como material de empaquetamiento electrónico son: alta conductividad térmica, baja resistividad eléctrica, moderado coeficiente de dilatación térmica, moderada a baja densidad, y suficiente rigidez. La Tabla 2.2 resume las propiedades de materiales comerciales empleados en empaquetamiento electrónico, donde se puede apreciar una gama de diversos materiales polímeros, metálicos, cerámicos y compuestos. Existe un compromiso entre las diferentes propiedades mostradas; su debida combinación garantiza el uso de los materiales en componentes. Así, se puede observar materiales pesados pero con buenas propiedades térmicas, o aquellos de menor conductividad pero ligeros.

Tabla 2.2 Propiedades de materiales empleados en empaques electrónicos [34,35]

Refuerzo	Matriz	Conductividad térmica (W/mK)	CTE ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	Módulo elástico (GPa)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
-	Silicio	150	41		2.3
-	Alúmina	20	67	380	3.9
-	Aluminio	120	230	69	2.7
-	Cobre	400	170	117	8.9
-	Epoxy	1.7	540	3	1.2
-	Kovar	17	59	131	8.3
Cobre	Tungsteno	167	65	248	16.6
Cobre	Molibdeno	184	70	282	10.0
Berilio	Aluminio	210	139	179	2.1
"Invar"	Plata	153	65	110	8.8
Fibra de carbono (K1100)	Epoxy	300	-11	186	1.8
Fibra de carbono (K1100)	Cobre	400	65	158	7.2
Fibra de carbono (K1100)	Aluminio	290	65	131	2.5
Fibra de Carbono interrumpidas (K1100)	Polímero	20	47	30-50	1.6
Fibra de carbono (K1100)	Carbono	350	-10	255	1.9
Partículas de silicio	Aluminio	126-160	65-135	100-130	2.5-2.6
Partículas de carburo de silicio	Aluminio	170-220	62-73	225-265	3.0
Partículas de óxido de berilio	Berilio	240	61	330	2.6

En la predicción de las propiedades de materiales compuestos, existen modelos teóricos que anticipan cuantitativamente las propiedades del material fabricado. Regularmente, dichos modelos consideran los valores de las propiedades individuales de los constituyentes, así como diferentes factores geométricos como son la forma, tamaño y fracción volumétrica de los componentes. A continuación se describen particularidades de modelos teóricos empleados en el presente estudio para diseñar el compuesto TiC/Cu con propiedades funcionales.

#### 2.4.1 Regla de las mezclas

Algunas de las propiedades de los compósitos reforzados con partículas dependen sólo de la fracción volumétrica y propiedades relativas de sus constituyentes, matriz y refuerzo. La regla de las mezclas puede predecir con exactitud estas propiedades. Por ejemplo, la densidad de un compuesto particulado se define por la ecuación:

$$\rho_c = \sum f_i \rho_i = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 + \dots + f_n \rho_n \quad (2.6)$$

Donde  $\rho_c$  es la densidad del compuesto;  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ , son las densidades de cada uno de los constituyentes del compuesto;  $f_1, f_2, \dots, f_n$ , son las fracciones volumétricas de cada constituyente.

Otras propiedades como resistencia, y conductividad térmica o eléctrica, también pueden ser determinadas con el modelo de la regla de las mezclas. Sin embargo, su predicción tiene como limitante que sólo puede evaluarse con buena aproximación para el caso de compósitos reforzados con fibras largas unidireccionales y continuas y en la dirección de estas [11].

#### 2.4.2 Modelo de Halpin-Tsai

Las ecuaciones de Halpin-Tsai son una serie de relaciones empíricas que permiten definir propiedades de un material compuesto en términos de las propiedades individuales, proporción y geometría de las fases matriz y refuerzo. El modelo no sólo demuestra lo significativo del efecto geométrico del refuerzo, sino también de su orientación misma, para lo cual considera refuerzos desde una forma esférica hasta una fibra larga. Estas ecuaciones resultan del ajuste de una curva para las soluciones exactas de elasticidad y se confirman por mediciones experimentales. Los resultados de dichas mediciones concuerdan en buena medida con los valores predichos.

Halpin-Tsai demostró que la propiedad de un material compuesto,  $P_c$ , puede ser expresada en términos de las propiedades de la matriz  $P_m$  y del refuerzo  $P_r$  usando las siguientes relaciones:

$$P_c = P_m \left( \frac{1 + \zeta \eta f}{1 - \eta f} \right) \quad (2.7)$$

$$\eta = \frac{\left( \frac{P_r}{P_m} \right) - 1}{\left( \frac{P_r}{P_m} \right) + \zeta} \quad (2.8)$$

Donde  $f$  es la fracción en volumen del refuerzo. El parámetro  $\zeta$  no tiene bases científicas ni se relaciona con ningún material en particular o propiedad geométrica; se usa para describir la influencia de la geometría de la fase refuerzo sobre una propiedad determinada y se le conoce como factor de forma. Este factor varía para diferentes propiedades en el mismo compuesto [5, 20]. Para el caso de partículas esféricas o semiesféricas el factor de forma utilizado para el cálculo del modulo elástico es:

$$\zeta = 2 + 40f^{1.0} \quad (2.9)$$

#### 2.4.3 Modelo de Turner

El comportamiento de expansión térmica de un material compuesto es importante cuando éste es utilizado en un medio donde la temperatura de trabajo se verá incrementada o está sujeta a ciclos. El grado de expansión de un material de dos fases está limitado por la expansión del material constituyente que presente menor dilatación. En un compuesto de matriz metálica, la matriz tiene mayor dilatación que el refuerzo cerámico. La diferencia entre las propiedades de ambas fases induce tensión por esfuerzo térmico y muestra una fuerte dependencia de las constantes elásticas.

No son muchos los modelos disponibles para la predicción del coeficiente de expansión térmica de compuestos, y menos aun que consideren las propiedades elásticas de los componentes. Aun más, los datos experimentales de CTE reportados para materiales de dos fases también son escasos, y aquellos que cubren el rango de toda la composición matriz/refuerzo son incluso menos [21]. El modelo propuesto por Turner en 1946, considera el efecto de esfuerzos isostáticos en fases adyacentes; los valores predichos por este modelo son menores que la aproximación por la regla de las mezclas, pero también son más precisos. El modelo asume las siguientes consideraciones [5]:

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

$$\alpha_c = E_m \cdot \frac{\alpha_m \cdot V_m \cdot k_m + \alpha_r \cdot V_r \cdot k_r}{V_m \cdot k_m + V_r \cdot k_r} \quad (2.10)$$

$E$ , Módulo elástico

$k$ , Módulo volumétrico (GPa)

$\alpha$ , Coeficiente de Expansión Térmica ( $K^{-1}$ )

$V$ , Fracción Volumétrica

$c, m, r$ , compuesto, matriz, refuerzo

#### 2.4.4 Modelo de Rayleigh

La conductividad térmica de un material compuesto es una propiedad difícil de predecir debido a la irregularidad de formas y tamaños del refuerzo. Lord Rayleigh (1892) amplió un modelo existente realizado por Maxwell para predecir la conductividad. El nuevo modelo presume una matriz donde las partículas de refuerzo están homogéneamente distribuidas y se consideran hipotéticamente

esferas de tamaño uniforme; además, considera un contacto íntimo y libre de barreras entre estas[30], obteniendo la siguiente ecuación:

$$k_c = k_m \cdot \frac{1 + 2V_r \cdot \frac{1 - \left(\frac{k_m}{k_r}\right)}{\left(\frac{2k_m}{k_r}\right) + 1}}{1 - V_r \cdot \frac{1 - \left(\frac{k_m}{k_r}\right)}{\left(\frac{2k_m}{k_r}\right) + 1}} \quad (2.11)$$

Donde:

$K$ , conductividad térmica

$V$ , fracción volumen

$c, m, r$ , subíndices para compósito, matriz y refuerzo

## 2.5 Aplicaciones funcionales de MMC's y su ensamble a otros substratos

La industria electrónica requiere de materiales novedosos que agrupen ciertas propiedades termofísicas para su uso como materiales de empaquetamiento electrónico que sean capaces de soportar y proteger estructuralmente los componentes electrónicos, les provean de protección de efectos ambientales hostiles, y disipen el exceso de calor generado. Las características mecánicas, físicas y térmicas de mayor importancia que se requieren para este tipo de aplicaciones incluyen alta rigidez, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmico, y moderada a baja densidad [3,23].

La industria de la microelectrónica y de tableros de circuitos impresos demanda cada día de mejores materiales para el control térmico por la elevada densidad de circuitos que contienen. El calor generado por sus componentes, es uno de los principales problemas asociados al buen desempeño de todo aparato electrónico, y se debe eliminar del sistema en la mayor medida posible. Los disipadores de calor son esenciales en todo equipo informático y unidades de procesamiento, lo

que implica prácticamente cualquier ramo de la ingeniería. Muchos de los materiales de refuerzo del tipo carburos, nitruros y óxidos, tienen un coeficiente de dilatación extremadamente bajo que, cuando es combinado con aluminio, magnesio o cobre, proveen un material con moderado coeficiente de expansión térmico y alta conductividad. En la actualidad, dentro de los compuestos de matriz metálica para aplicaciones electrónicas, se muestra que matrices de Al y Cu, rellenas de fibras y partículas de grafito de alta conductividad, son usadas para aplicaciones de disipación de calor. El Al reforzado con partículas de SiC se emplea en semiconductores de potencia en comunicación satelital; como material de empaque térmico de dispositivos microondas; en placas con base cerámicas de componentes electrónicos; y para el control térmico de estaciones base de teléfonos celulares, computadores portátiles y componentes para locomotoras eléctricas [24].

Motivados por la reducción de peso y el aumento de fiabilidad del sector electrónico y aeroespacial, en los últimos años se han fortalecido las ventajas de los compuestos de matriz de cobre sobre el cobre metálico, especialmente para aplicaciones relacionadas con la disipación de calor en equipo electrónico. Las aleaciones de Cu se consideran materiales versátiles en aplicaciones donde se requiere alta conductividad, sin embargo, la disminución de la resistencia mecánica a alta temperatura y su gran expansión térmica son aspectos limitantes de este material. Está comprobado que compósitos base cobre reforzados con fibras de SiC, resultan en materiales de excelente conductividad térmica con resistencia mecánica mejorada a alta temperatura [21]. Estos materiales tienen conductividad y resistencia mecánica aún superiores a las proporcionadas por los compósitos base aluminio [11,25]. Una necesidad asociada es la reducción en peso de los actuales componentes de disipación de calor base cobre, tungsteno y molibdeno. Se ha reportado que compósitos Al/SiC/20-70, de buen desempeño termofísico, reducen en hasta un 80% el peso de compuestos Cu/W/65 [24].

En dispositivos electrónicos, partes de material compuesto son unidas a diferentes sustratos, principalmente cerámicos, donde además de cumplir con funciones específicas asociadas a sus propiedades térmicas y eléctricas, funcionan como atenuadores de las diferencias de expansión térmica entre los componentes que conforman el dispositivo, como se ilustra en la figura 2.10. Si la disipación del calor y la expansión térmica no son direccionadas apropiadamente, la trayectoria de calor entre los materiales ensamblados en una tarjeta electrónica puede conducir a altos esfuerzos de corte interfaciales y a la falla prematura del componente. Para que la unión disímil pueda ser llevada a cabo, se requiere del uso de técnicas de unión especiales, pues por la naturaleza del ensamble a formar, no es posible emplear técnicas convencionales de soldadura.

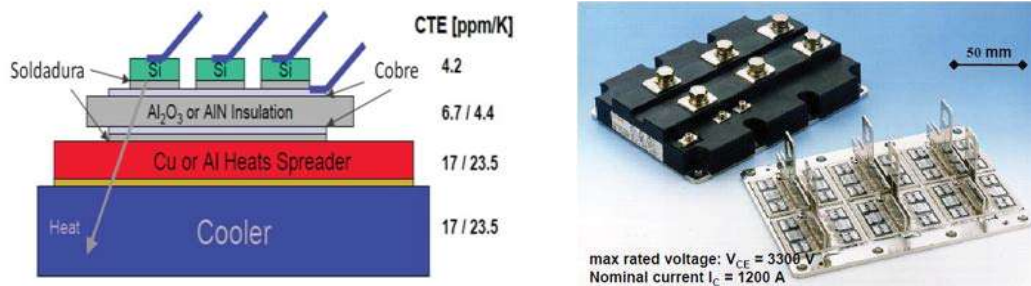


Figura 2.10 Estructura de un módulo transistor de potencia bipolar (IGBT, *Insulated Gate Bipolar Transistor*) fabricado por la empresa ABB Semiconductors [26].

## 2.6 Métodos de unión de materiales

Debido a la dificultad técnica para fabricar estructuras cerámicas de formas complejas que involucren procesos difíciles y económicamente no factibles, las piezas pueden producirse por ensambles de unión de pequeños componentes de fabricación sencilla. Si se trata de configuraciones muy complejas que contengan partes metálicas y cerámicas, la pieza metálica es manufacturada por separado y entonces el cerámico unido en las zonas específicas que estarán en contacto con abrasivos, corrosivos y medios calientes. Actualmente se han desarrollado y

estudian diferentes técnicas para la unión de materiales disímiles, técnicas de unión que se clasifican de la siguiente manera [9,27]:

- Uniones mecánicas
  - Ensamblado
  - Roscado
  
- Uniones indirectas
  - Fase sólida
    - i) Fricción
    - ii) Difusión
  - Fase líquida
    - i) Soldadura blanda (*soldering*)
    - ii) Soldadura fuerte (*brazing*)

Dentro de las técnicas de unión indirecta, la difusión representa un proceso de enlace en estado sólido capaz de unir un amplio rango de metales, cerámicos o sus combinaciones para producir formas complejas, grandes y pequeñas. La unión por difusión implica mantener bajo carga los componentes a unir en un rango de presión que varía de 5-100 MPa, lo cual depende de la naturaleza de las contrapartes a unir.

La presión aplicada induce un contacto íntimo entre las partes, contacto favorecido a temperaturas de trabajo de 0.5-0.8 la temperatura de fusión del metal base. Generalmente se trabaja en atmósfera inerte o al vacío para evitar contaminación de la interface, y poros por gases atrapados. El tiempo de unión varía dependiendo de los materiales a unir y las propiedades requeridas de la interface unida. Este proceso se logra a través de la migración atómica en la interface de unión sin macro deformación de los componentes [6, 9].

### 2.6.1 Unión por difusión en fase líquida

En la unión de contrapartes con material de aporte es posible la formación de fase líquida en la intercara a unir. La unión por difusión en fase líquida se define como el proceso de unir dos materiales por calentamiento, similares o disímiles, utilizando una aleación de relleno de temperatura de fusión inferior a la de las partes a unir. En el proceso del brazing, la temperatura de fusión del metal de relleno es superior a los 450°C [8, 9].

### 2.6.2 Brazing

La *American Welding Society* (Sociedad Americana de Soldadura), define el brazing o soldadura fuerte, como *el conjunto de procesos de soldadura en los cuales se produce coalescencia de materiales por calentamiento (metal base) a una temperatura conveniente (temperatura de trabajo) y el empleo de una aleación de aporte (metal de aporte) que tenga una temperatura líquida superior a 450°C e inferior a la temperatura sólida de los materiales base a unir.*

Durante el proceso de unión térmica, el metal de aporte en estado líquido es conducido por las hendiduras y cavidades de la junta por acción capilar, uniendo sus superficies por atracción atómica y mediante difusión. La técnica produce uniones sanas libres de defectos superficiales y microestructurales como poros y microgrietas, resultando en buenas propiedades mecánicas de resistencia, ductilidad, tenacidad y resistencia a la fatiga. La fuerza ténsil de una soldadura, apropiadamente hecha, muchas veces supera la de los metales base; de hecho, en acero inoxidable, es posible desarrollar una soldadura con una fuerza ténsil de 130 GPa. El brazing al ser ejecutado relativamente a bajas temperaturas, reduce la posibilidad de deformaciones y sobrecalentamientos, además de ser altamente adaptable a métodos de automatización. El costo de cada unión es bajo [28,29].

Una ventaja importante del brazing es la facilidad con la que se pueden unir materiales no similares. Tomando en cuenta que las contrapartes nunca se

funden, ellos retienen básicamente intactas todas sus propiedades mecánicas y físicas. En casi todas las juntas hechas con brazing el requerimiento principal es simplemente la fuerza; la otra consideración importante es ventilar el ensamblaje para que durante el proceso el aire o los gases atrapados puedan escapar del material fundido que fluye por la junta [30].

### *2.6.3 Parámetros experimentales de unión brazing*

La temperatura, tiempo y atmósfera de trabajo, constituyen los principales parámetros experimentales que determinan el grado de adhesión, el espesor de la intercapa, y la resistencia de un ensamble brazing.

Una temperatura de trabajo igual o menor de la temperatura de fusión del material de aporte puede significar que el material no alcance su estado líquido y que la unión no se lleve a cabo, o bien, que la unión generada tenga a lo largo de su superficie diversos defectos a causa de la falta de dispersión del material de aporte sobre las superficies a unir. Por el contrario, cuando la temperatura se eleva muy por encima del punto de fusión del material de aporte, se genera un corrimiento del material hacia fuera de las superficies que se pretenden unir, como consecuencia de la disminución de la viscosidad y la tensión superficial. Una elevada temperatura también puede generar formación de intermetálicos por reacción química, compuestos que fragilizan la interface formada.

El tiempo de unión o permanencia, muestra también consecuencias en el grado de adhesión de los materiales unidos, pues aun cuando la temperatura de trabajo sea la adecuada y el material de aporte se encuentre en estado líquido, el empleo de tiempos cortos puede no permitir una distribución uniforme a través de toda la superficie de los materiales a unir. De igual forma, tiempos prolongados pueden dar paso a una interacción prolongada entre los componentes, generando nuevas fases y un crecimiento excesivo de la intercapa de unión formada. Este fenómeno podría generar fragilidad, y por ende una posible falla en esta zona.

El uso de una atmósfera tiene como principal función evitar la oxidación en un proceso de unión; para ello se recurre al uso de gases nobles o inertes, cuyo uso se relaciona directamente con el cumplimiento de diferentes funciones.

- Evitar, reducir o controlar las reacciones químicas que por la naturaleza de los componentes a unir y de alguna impureza existente, se pueden llevar a cabo dentro del horno; dichas reacciones pueden ser de oxidación, reducción y descomposición, entre otras.
- El empleo de una atmósfera estática puede ayudar a disminuir la evaporación no deseable del componente principal o elementos aleantes presentes en el proceso.
- Una atmósfera dinámica puede favorecer la remoción de productos de descomposición presentes dentro de la cámara del horno.

## **2.7 Unión de materiales compuestos por técnicas brazing**

La figura 2.11 muestra una clasificación del proceso de unión térmico brazing de acuerdo al estándar DIN 8505 [31]. Por la temperatura de trabajo empleada, la unión de compósitos vía brazing usualmente se cataloga en el rango de unión fuerte a unión de alta temperatura. La unión de materiales compósitos de matriz metálica es cada vez más popular para aplicaciones industriales tan diversas como lo son el ámbito aeroespacial, automoción y electrónica. Sin embargo, pocos registros existen pues son protocolos de manufactura protegidos.

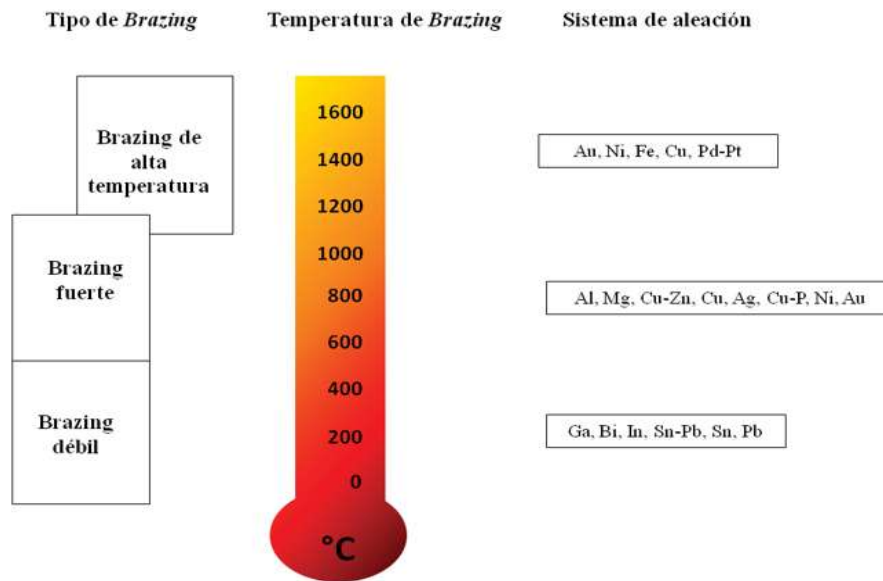


Figura 2.11 Categorías del proceso de unión brazing de acuerdo al estándar DIN 8505 [31].

Entre los sistemas de unión brazing reportados, correspondientes a compósitos que emplean carburo de titanio (TiC) como refuerzo, se tiene registro de los sistemas WC-TiC-Co/acero al carbono [13], TiC cermet/Ag-Cu-Zn/acero [1], y TiC cermet/acero [32]. El propósito principal de estas investigaciones es el estudio y caracterización de la microestructura de la interfaz compuesto-material de aporte como una función de los parámetros experimentales de unión, tiempo y temperatura.

Yajiang y colaboradores [13] unieron por brazing un acero al carbono (0.45% C) a una aleación dura WC-TiC-Co, siendo el cobalto la fase cohesiva de la aleación. El material de aporte empleado fue una aleación Cu-Zn-Ni con 8-10% níquel. Encontraron que los parámetros óptimos de unión corresponden a una temperatura de trabajo de 940-960°C y tiempo de permanencia de 10-15 minutos en atmósfera de argón con enfriamiento controlado. La microestructura de la aleación de aporte corresponde al eutéctico  $\alpha + \beta$ . Encontraron la formación de una interface consistente en WC, TiC, y CuZn (fase- $\alpha$ ) sin presencia de micro

fracturas o inclusiones, reportando que el incremento de temperatura favorece la interdifusión de la aleación dura y la aleación de aporte.

En un estudio diferente, Zhang y colaboradores [1] reportan la unión exitosa vía brazing del cermet TiC/Ni, con 40 %volumen de níquel, a un acero con 0.43% de carbono. Encontraron uniones fuertes empleando las aleaciones de aporte Ag-31Cu-23Zn (850°C, 20 min) y Ag-54Cu-33Zn (850°C, 20/25 min). Independientemente de la aleación de aporte empleada, reportan la formación de solución sólida Cu, solución sólida Ag, y solución sólida (Fe,Ni) en la unión formada; sin embargo, la microestructura de la unión se vio modificada con la composición del material de aporte. Encontraron que cuando se emplea la aleación de aporte Ag-31Cu-23Zn, la interfase consiste de una capa densa y continua de producto del lado del compuesto, seguida de estructuras eutécticas en forma de cintillas y bloques, una segunda capa continua, y finalmente una delgada capa de reacción del lado del acero (Fig. 2.12a). Las fases correspondientes a las estructuras observadas son solución sólida Cu, una mezcla de fases de solución sólida Cu y solución sólida Ag, nuevamente solución sólida Cu, y finalmente (Fe, Ni)+(Cu, Ni), respectivamente. Cuando se emplea la aleación de aporte Ag-54Cu-33Zn, se forma también una capa densa del lado del compuesto, seguida de una zona de precipitados en bloques, una segunda capa densa, y finalmente una delgada capa de reacción, posicionadas desde el cermet de TiC hacia el lado del acero (Fig. 2.12b). Las fases correspondientes a las morfologías observadas corresponden a solución sólida Cu, solución sólida Cu solución sólida Ag, solución sólida Cu, y solución sólida (Fe, Ni)+(Cu, Ni).

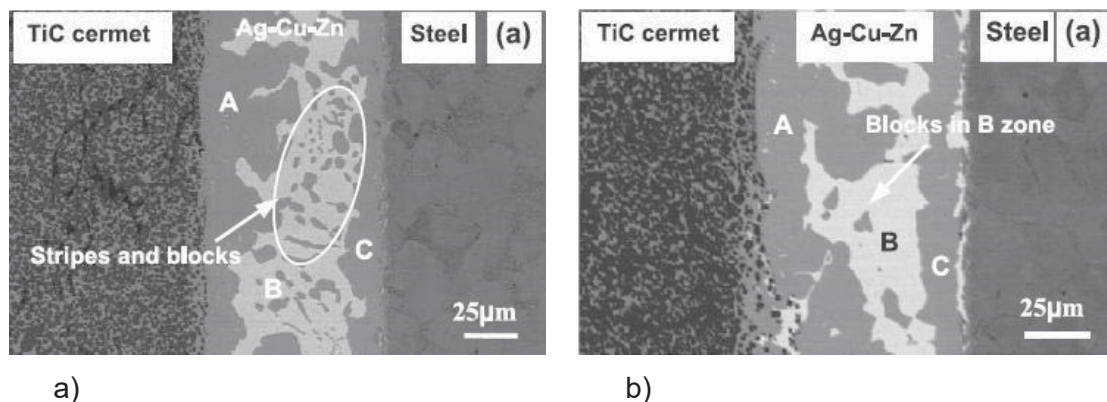


Figura 2.12 Micrografías de la unión del compuesto TiC/Ni a acero empleando las aleaciones de aporte Ag-31Cu-23Zn (a), y Ag-54Cu-33Zn (b), a 850°C durante 20 minutos [1].

En una continuación a su estudio, Zhang y colaboradores [32], investigaron el efecto de la temperatura y tiempo de unión en las propiedades mecánicas del cermet TiC/Ni unido al acero con la aleación de aporte Ag-54Cu-33Zn. Los resultados de la caracterización microestructural indican que los productos de reacción son (Cu, Ni), Ag (s.s) + Cu (s.s), (Cu, Ni), y (Cu, Ni) + (Fe, Ni), productos formados en la interface desde el lado del cermet hacia el acero, respectivamente. Cuando la temperatura de trabajo es menor a 800°C o tiempos menores a 15 minutos, la unión no es satisfactoria, y el sitio de fractura está en la interface (Cu, Ni) / Ag (s.s) + Cu (s.s). Cuando la temperatura y tiempo incrementan a 850°C y 15 minutos, las uniones alcanzan la máxima resistencia al corte observada (95.7 MPa) entre los ensambles formados; en este caso, la fractura ocurre a lo largo de la zona Ag (s.s) + Cu (s.s), como se aprecia en la figura 2.13. Puesto que el producto Ag (s.s) + Cu (s.s) presenta la menor dureza entre todos los productos de reacción, los esfuerzos residuales son mínimos, mostrando así la máxima resistencia de la interface. Si continua aumentando la temperatura o tiempo de unión, la muestra se debilita y fractura en la zona (Cu, Ni) + (Fe, Ni) o en la zona (Cu, Ni). Los gráficos de la Figura 2.14 resumen el efecto del tiempo y temperatura de unión sobre la resistencia al corte de las uniones brazing del cermet TiC/Ni a acero empleando la intercapa Ag-54Cu-33Zn.

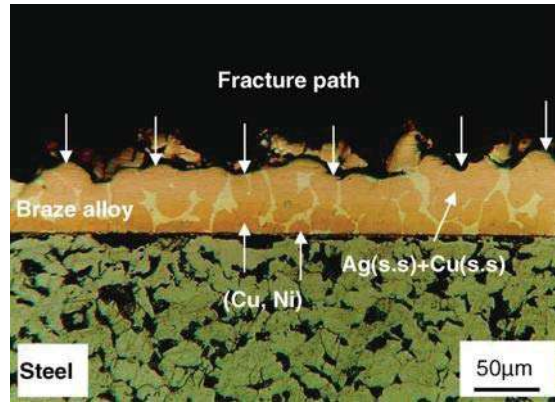


Fig. 2.13 Sitio de fractura de la unión brazing cermet TiC/Ag-54Cu-33Zn/acero unida a 850°C por 15 min, condiciones de máxima resistencia al corte [32].

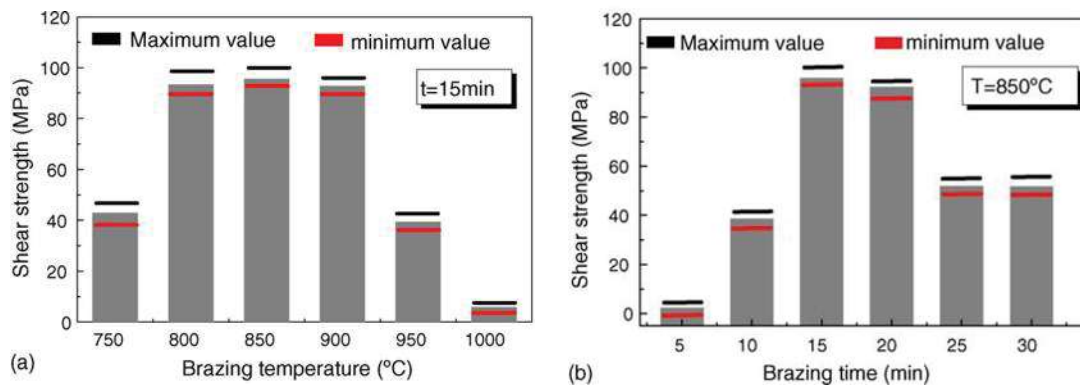


Fig. 2.14 Efecto del tiempo y temperatura en la resistencia al corte de las uniones brazing del cermet TiC/Ni a acero empleando la intercapa Ag-54Cu-33Zn [32].

## DISEÑO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental empleado en la fabricación de los materiales compuestos y la técnica de unión de los mismos. Se presenta la descripción de los equipos y técnicas experimentales de caracterización de materias primas y uniones resultantes. La figura 3.1 muestra un diagrama de bloques del procedimiento experimental efectuado.

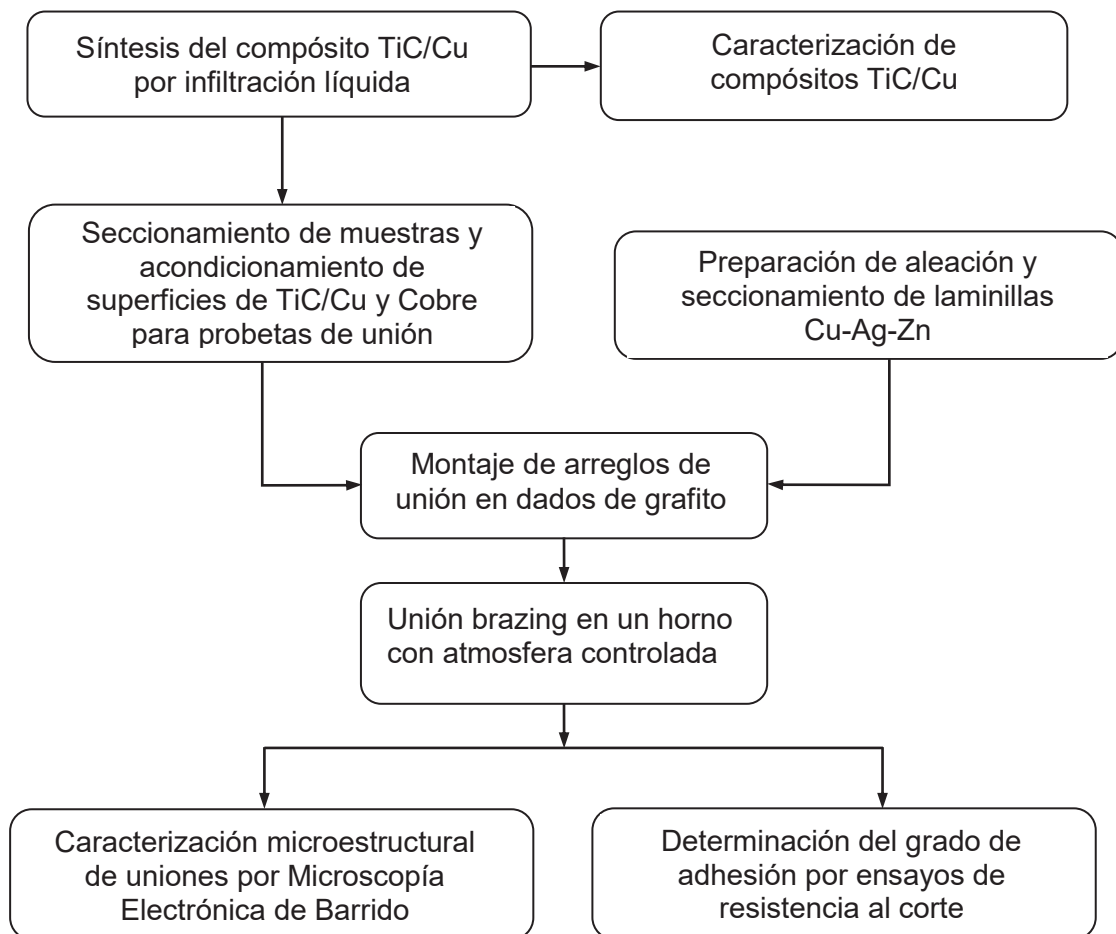


Figura 3.1 Diagrama del procedimiento experimental.

### 3.1 Fabricación del compuesto TiC/Cu

El trabajo de investigación propone una técnica de unión disímil por el método brazing del compuesto TiC/Cu a cobre metálico. El compuesto fabricado en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH, empleando una técnica de infiltración capilar sin presión externa, está dotado de alta rigidez y bajo coeficiente de expansión térmico, y es investigado para aplicaciones de disipación térmica en arreglos de sistemas electrónicos. El principal objetivo del estudio es determinar el grado de unión del compuesto a pares metálicos de cobre en la preparación de arreglos de unión substrato-semiconductor, unión que requiere un alto grado de adhesión y resistencia al impacto; sin embargo, es necesario tener de inicio un compuesto TiC/Cu que ofrezca las características deseadas para la aplicación dada.

El material compuesto fue diseñado empleando diferentes modelos para el cálculo de propiedades termofísicas, modelos descritos en la sección de revisión bibliográfica. Básicamente, se modeló el efecto de la relación metal/refuerzo en propiedades tales como módulo elástico, conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica y densidad, empleando los modelos de Regla de las mezclas [11], Halpin-Tsai [20], Modelo de Turner [5] y Modelo de Rayleigh [22], con el propósito de determinar el rango óptimo de contenido de TiC para que el compuesto TiC/Cu presentase la combinación de propiedades termofísicas requeridas. En base a los valores predichos, se usó un compuesto TiC/Cu con un contenido de 60 vol.% de TiC.

El procedimiento de fabricación empleado por una ruta de infiltración capilar sin presión externa ha sido previamente estudiado en el Laboratorio de Materiales Compuestos; detalles de la técnica experimental son reportados por M. Cano [3]. Tres son las etapas implementadas en el proceso de infiltración capilar, las cuales consisten en compactación en frío de preformados porosos de TiC; sinterización

de preformas cerámicas de TiC; e infiltración espontánea de cobre líquido en sinterizados.

### 3.1.1 Compactación de preformas de TiC

En la preparación de las preformas en verde, se emplearon 19.5 gramos de polvo de carburo de titanio TiC (*H.C. Starck* grado c.a.s.) con tamaño promedio de partícula de 11.3  $\mu\text{m}$ . La masa de polvos fue compactada en un dado de acero diseñado para obtener barras rectangulares de 6.5x1x1 centímetros (Fig. 3.2). Se empleó una prensa hidráulica CARVER en un arreglo de carga uniaxial en frío aplicando una presión de 2 MPa.

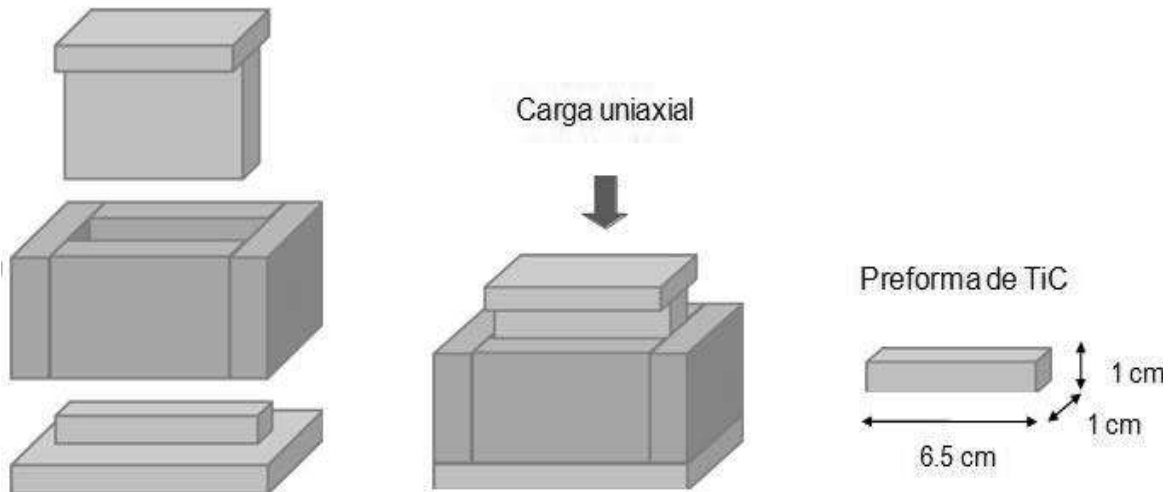


Figura 3.2 Esquematación del dado de acero, proceso de compactación, y preforma obtenida.

### 3.1.2 Sinterización de preformas de TiC

Los preformados en verde son sinterizados para proveerles de mayor resistencia durante su manejo en el proceso de infiltración. Está demostrado que cuando se infiltran preformados verdes, el flujo de metal líquido en su interior ocasiona aperturas y fractura interna del componente cerámico, lo que ocasiona la

formación de canales infiltrados libres de refuerzo cerámico y la consecuente falta de homogeneidad del compósito resultante. La sinterización de las preformas facilita su manipulación, y reduce los defectos asociados con la apertura y fractura interna por el paso del flujo de metal líquido durante la infiltración.

El proceso de sinterizado de las barras de TiC es en realidad un proceso de presinterización, pues sólo se incrementa el grado de resistencia del compacto por fusión superficial de las partículas, sin disminuir la porosidad de los mismos. Los preformados verdes de TiC fueron colocados sobre su base a lo largo del eje horizontal en un substrato plano de grafito en forma de crisol, e introducidos en un horno tubular de alta temperatura y atmósfera controlada con cámara cerámica de mullita (*Lindberg/Blue*, capacidad máxima 1500°C), como se muestra en la figura 3.3. El ciclo térmico de sinterización consiste en una rampa de calentamiento a velocidad de 20°C/min, de temperatura ambiente hasta 1250°C, y un tiempo de permanencia de 1 hora a esta temperatura bajo atmósfera dinámica de argón alta pureza 99.97 % MIN.



Figura 3.3 Horno tubular Lindberg/Blue de atmósfera controlada.

### 3.1.3 Infiltración de compósitos TiC/Cu

Una vez sinterizados, los compactos porosos de TiC fueron colocados verticalmente y de manera individual dentro de un crisol cilíndrico de grafito de una pulgada de diámetro interno conteniendo aproximadamente 24 gramos de pedacería de cobre grado electrolítico. El crisol es introducido en un horno tubular vertical Lindberg/Blue bajo atmósfera continua de argón ultra alta pureza (99.999 % MIN), e infiltrado a una temperatura de 1350°C durante 30 minutos. Dicho arreglo se representa esquemáticamente en la figura 3.4. En el proceso de infiltración capilar, la porosidad del cuerpo cerámico es reemplazada por el frente ascendente de cobre líquido; una vez alcanzada la infiltración completa, se permite enfriar y solidificar la matriz metálica, obteniendo así un compuesto de matriz interconectada de cobre reforzado discontinuamente con partículas de carburo de titanio.

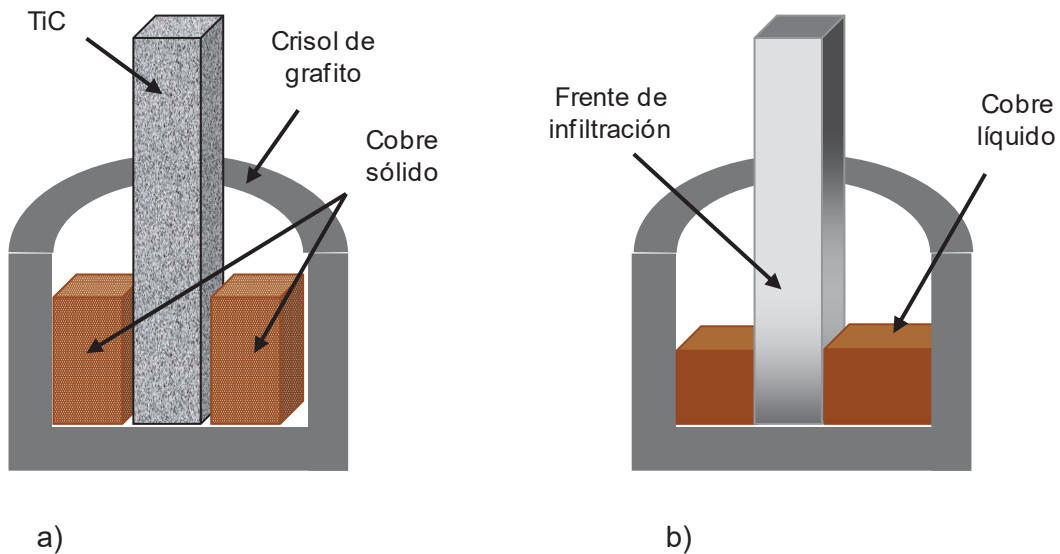


Figura 3.4 a) Arreglo inicial de los componentes de infiltración; b) Proceso de infiltración espontánea por contacto.

### 3.2 Acondicionamiento de materias primas para el proceso de unión

Barras del compuesto TiC/Cu de  $1\text{cm}^2$  de sección transversal, obtenidas por el proceso de infiltración capilar descrito, fueron seccionadas en porciones de 2 mm de espesor empleando una cortadora de disco de diamante *Buehler Isomet* (Figura 3.5). El corte preciso asegura caras expuestas planas y uniformes, obteniendo probetas de TiC/Cu de aproximadamente  $1 \times 1 \times 0.2$  cm.



Figura 3.5 Cortadora de disco de diamante.

La contraparte de unión al compuesto TiC/Cu consiste de cobre metálico grado electrolítico. Placas de cobre electrolítico (aleación C-1100, 99.9% Cu) de 2 mm de espesor fueron igualmente seccionadas empleando cortadora de disco de diamante. Las probetas obtenidas son aproximadamente de las mismas dimensiones que sus contrapartes de compuesto, es decir, piezas de  $1 \times 1 \times 0.2$  cm de dimensión; estas dimensiones además de son requeridas por el dado que dará sujeción al arreglo propuesto, debido a las dimensiones máximas aceptadas por el dado y el tubo empleado por el horno para controlar la atmosfera, también se requiere que tanto el compuesto como su contraparte a unir, tengan las mismas dimensiones y considerando que la barra de compuesto mide  $1 \times 1 \times 6.5$  cm y el cobre tiene un espesor máximo de 2 mm, las dimensiones máximas en las que pueden coincidir son la marcadas en este trabajo.

Tanto las probetas del compuesto TiC/Cu como las de Cu metálico, fueron sometidas a un proceso de limpieza. Primeramente fueron inmersas en acetona para remover rastros de grasa debido al uso de lubricante durante el proceso de corte. Posteriormente fueron terminadas superficialmente por desbastado manual con papel de carburo de silicio grado 600, con objeto de obtener piezas de textura reproducible. Finalmente, las probetas fueron nuevamente limpiadas en acetona.

El material empleado como intercapa de unión consistió en laminillas de la aleación Cu-Ag-Zn (56-20-24 %peso). La aleación ternaria fue sintetizada en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH por un proceso convencional de fundición a 915°C empleando un crisol de alúmina bajo condiciones de atmósfera controlada. Los materiales de partida consisten en las cantidades necesarias de plata pura y una aleación de bronce (70Cu-30Zn). El botón de aleación Cu-Ag-Zn formado fue seccionado en láminas con un espesor aproximado de 270  $\mu\text{m}$ . Las laminillas de aleación fueron mecánicamente desbastadas con papel de carburo de silicio hasta alcanzar espesores en el rango de 45-50  $\mu\text{m}$ , para ser entonces recortadas en secciones de 1x1  $\text{cm}^2$  y cumplir con el mismo tamaño de las probetas de unión de compuesto TiC/Cu y Cu metálico.

La Figura 3.6 muestra imágenes de las barras y secciones del compuesto TiC/Cu preparadas, así como de la laminilla de aleación ternaria, mostrando las dimensiones finales tanto de probetas como de material de aporte para el proceso de unión.

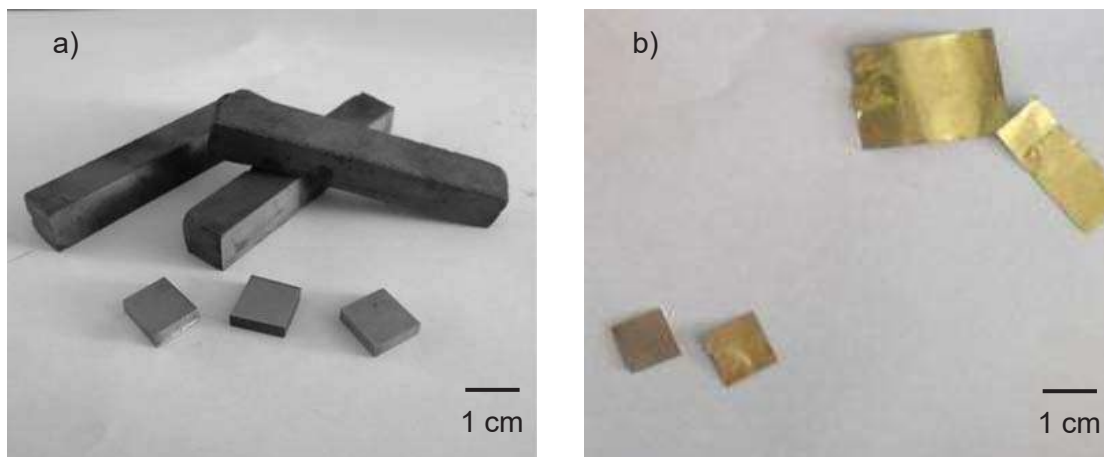


Figura 3.6 a) Barras del compuesto TiC/Cu para obtención de probetas de unión; b) Cortes de laminillas del material de aporte Cu-Ag-Zn.

### 3.3 Arreglos compósito-metal (TiC/Cu – Cu) para el proceso de unión

Las muestras a unir consisten de ensambles tipo sándwich integrados por la laminilla de aleación como intercapa entre las superficies de probetas de compuesto TiC/Cu contra Cu metálico. La figura 3.7 esquematiza los materiales que participan en el arreglo de unión. La forma final del arreglo unido es rectangular, con dimensiones de área de contacto de  $1 \text{ cm}^2$ , y una altura aproximada de 4.5 mm. Las superficies a unir fueron siempre TiC/Cu a Cu, empleando como intercapa la laminilla de la aleación Cu-Ag-Zn, con pequeñas adiciones de Ti en polvo. El titanio metálico en polvo (Ti 99.7%, malla –100, *Aldrich*) cumple la función de elemento activador del proceso de unión interfacial.

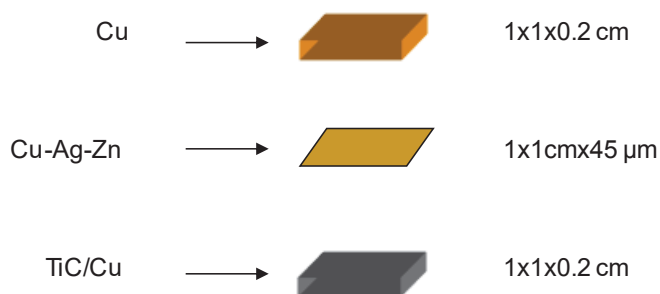


Figura 3.7 Esquema y dimensiones de los materiales a unir.

El material de aporte o liga se preparó de igual forma para todos los experimentos, de tal manera que el peso de la laminilla de aleación Cu-Ag-Zn (56-20-24) adicionada, medido en balanza de precisión, fue aproximadamente 0.2701 gramos; mientras que la adición de polvos de Ti como elemento activo en la formación de nuevas aleaciones fue de 0.0109 gramos. De esta manera, con la adición de polvos de Ti, se da paso a la formaron *in-situ* de aleaciones de unión de naturaleza cuaternaria (Ag-Cu-Zn-Ti), material del que se detallan cálculos estequiométricos de su composición química en la sección de resultados.

### **3.4 Unión de los arreglos Compósito-Metal (TiC/Cu – Cu)**

Los arreglos de unión preparados fueron montados de manera individual en un dado de grafito para ser sometidos a las condiciones de temperatura y tiempo de unión investigada. La figura 3.8a ilustra cómo se realizó el montaje de las muestras en el dado de grafito; el interior del dado fue recubierto con una película de nitruro de boro (BN) preparada a partir de una suspensión de polvos del cerámico y alcohol, aplicada manualmente con pizeta o brocha fina. Una vez seca la suspensión por evaporación al ambiente del alcohol contenido, el BN permanece recubriendo las paredes internas del dado, lo que evita el contacto directo de la muestra con el grafito, reduciendo a su vez la posibilidad de contaminación de la unión. El nitruro de boro es un material cerámico termodinámicamente estable a alta temperatura que no interacciona con los componentes del arreglo a unir a las condiciones experimentales estudiadas.

El tornillo dispuesto en el dado cumple la función de aplicar presión sólo para mantener el arreglo en posición estable; la presión aplicada es mínima y garantiza el contacto entre las superficies de unión, mas no constituye un parámetro de unión por aplicación de presión externa. La figura 3.8b anexa para ejemplo una fotografía de un arreglo de unión ya montado tal y como se somete a los ciclos de unión temperatura-tiempo.

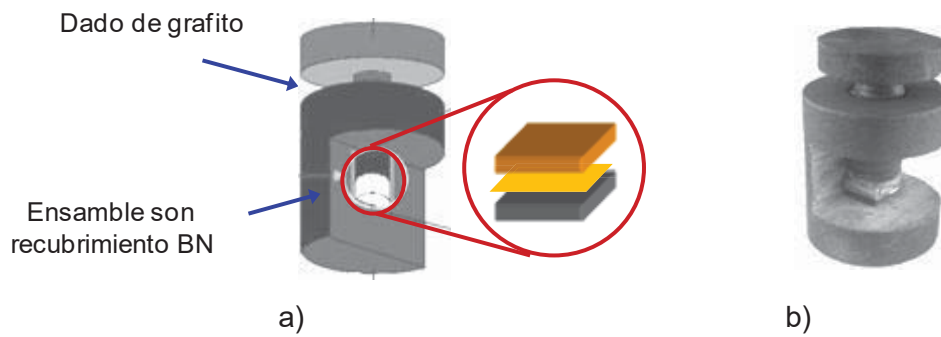


Figura 3.8 Esquema y fotografía del ensamble de unión montado en dado de grafito tal y como se somete al ciclo térmico de unión.

Las probetas de unión montadas en el dado de grafito se introducen en un horno tubular horizontal *Lindberg/Blue* con atmósfera controlada y cámara de mullita (fig. 3.9). El horno fue previamente calibrado con un termopar externo tipo K desde temperatura ambiente hasta 1200°C, de tal manera que durante los experimentos de unión la temperatura fue medida de manera precisa. Los experimentos se realizaron a las temperaturas de 895°C y 935°C, siendo la temperatura de fusión de la aleación 885°C. El tiempo de residencia, denominado también tiempo de unión, se fijó en 15 y 30 minutos.



Figura 3.9 Horno de atmósfera controlada empleado en el proceso de unión.

El gráfico de la Figura 3.10 presenta el ciclo térmico del proceso de unión. Como se aprecia, el calentamiento hasta la temperatura de trabajo se realizó en dos etapas. Primero se elevó la temperatura del horno hasta 700°C a una velocidad

de calentamiento de 22°C/min; el calentamiento se redujo entonces a una velocidad de 4°C/min para evitar sobrecalentamiento en el punto de temperatura de trabajo. El enfriamiento de la muestra unida se efectuó dentro de la cámara por convección natural hasta temperatura ambiente. La unión se efectuó en presencia de atmósfera dinámica de argón alta pureza (99.97 %MIN).

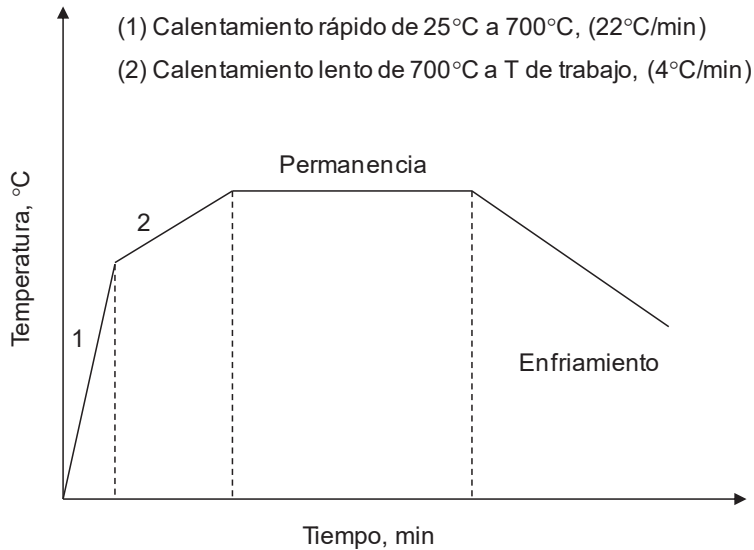


Figura 3.10 Ciclo térmico de unión brazing.

### 3.5 Caracterización del material compuesto y ensamblajes unidos

#### 3.5.1 Microscopía electrónica de barrido

Muestras de material compuesto TiC/Cu y de las uniones compuesto-metal logradas, fueron seccionadas y montadas en resina epóxica para su preparación metalográfica. Las muestras de las uniones consisten en cortes transversales de los ensamblajes con la interface de unión expuesta a pulido. Los cortes fueron realizados con cortadora de disco de diamante. Las muestras se sometieron a un proceso de desbaste en papel de carburo de silicio a partir de lija grado 180 para terminar con lija grado 2000. Las muestras fueron acabadas a espejo por pulido en paño con suspensiones de diamante de 9, 6 y 1  $\mu\text{m}$  en una pulidora Buehler Ecomet 3.

Las muestras pulidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido; su carácter metálico permite el libre flujo de electrones emanados del haz del filamento, lo que evita se carguen electrónicamente favoreciendo su estudio. Se obtuvieron imágenes en el modo de electrones secundarios empleando un microscopio JEOL JSM-6400 ubicado en las instalaciones del IIM-UMSNH (Fig. 3.11). Se realizaron también microanálisis de composición química EDS y mapeos de distribución de elementos.



Figura 3.11 Equipo de microscopía electrónica de barrido, IIM UMSNH.

### 3.5.2 Dureza y módulo elástico

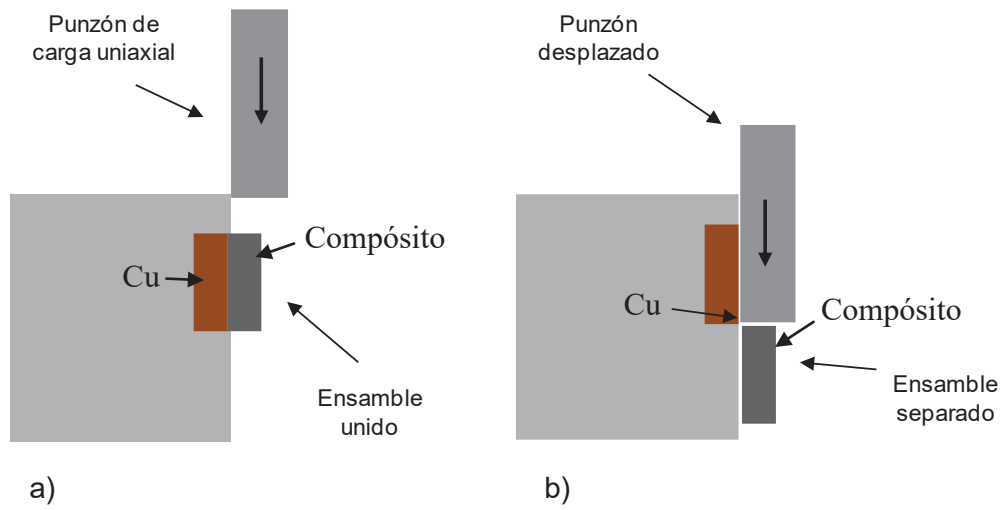
Las muestras utilizadas para la determinación de la dureza fueron preparadas superficialmente con lija de carburo de silicio para obtener superficies planas. En la determinación de dureza, se empleó la escala Rockwell C, escala que aplica una carga de 150 kg con penetrador cónico de diamante con ángulo de  $120^\circ \pm 30'$ . El ensayo consiste en disponer el material sobre una superficie plana en la base de la máquina. Se aplica una precarga de 10 kg para reducir la deformación elástica de la muestra, y entonces se aplica la carga total durante 15 segundos. Para determinar la dureza del compuesto TiC/Cu, el ensayo se repitió seis veces en diferentes zonas de dos probetas distintas; de los valores obtenidos, se calculó un promedio.

La medición del módulo elástico se realizó por ensayos no-destructivos empleando un equipo GrindoSonic. La técnica basa su funcionamiento en la excitación por impulsos de la muestra; la excitación mecánica se logra por la aplicación de diminutos golpes en diferentes posiciones del material. Dicha señal es aislada y medida, siendo el resultado final proporcional a la frecuencia de vibración de la muestra.

### *3.5.3 Determinación del grado de adhesión de los ensambles unidos*

Los ensambles de unión brazing fueron sometidos a un ensayo de resistencia al corte para determinar el grado de adhesión de las uniones efectuadas a las diferentes condiciones experimentales. Para tal objetivo, se diseñó y fabricó un dispositivo mecánico adaptado a una máquina de ensayos universales Zwick modelo Z100 de 100 kN de capacidad. El arreglo diseñado toma en consideración diferentes recomendaciones de autores que emplean arreglos semejantes como una técnica eficaz de medir el grado de adhesión de ensambles unidos por el método brazing [33]. El dispositivo en cuestión está constituido de dos partes (Fig. 3.12). Una parte consiste en una mordaza dotada con tornillos que sujeta fuertemente una de las contrapartes de la unión; esta porción de la unión permanecerá sujeta en su lugar una vez desprendida la contraparte por el ensayo al corte. La parte mecánica complementaria del dispositivo de corte es un punzón que aplica carga variable hasta lograr la separación de la contraparte de la unión ensayada.

La máquina de ensayos universales está conectada a una computadora dotada de un software capaz de analizar los datos registrados en el ensayo y graficarlos en forma de una curva esfuerzo-deformación. Del gráfico generado se obtienen los valores de resistencia máxima que las uniones pueden soportar antes de desprenderse. Los resultados de resistencia al corte son directamente relaciones con la fuerza de adhesión de los ensambles unidos.



c)

Figura 3.12 Funcionamiento del dispositivo diseñado para el ensayo de resistencia al corte. a) Ensamble montado; b) Ensamble separado por corte; c) Dispositivo fabricado para ensayo de resistencia al corte.

## Capítulo IV

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4. Diseño y síntesis del compósito TiC/Cu

#### 4.1 Aplicación de modelos en el diseño del compósito TiC/Cu

De acuerdo a la Tabla 2.2 del capítulo II, el rango en el cual varían las propiedades de interés, únicamente en los materiales compósitos de matriz metálica del tipo metal-cerámico, son las siguientes: conductividad térmica (126-400 W/mK); coeficiente de expansión térmico ( $62-135 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ); módulo elástico (100-265 GPa); densidad (2.5-7.2 g/cm<sup>3</sup>). En base a esta serie de valores, se emplearon los modelos de la regla de las mezclas, modelo de Halpin-Tsai, modelo de Rayleigh, y Modelo de Turner, para determinar el rango óptimo de contenido cerámico de TiC que puede ser introducido en una matriz de cobre en el diseño de un material compósito TiC/Cu con aplicaciones funcionales.

El gráfico de la figura 4.1 presenta la variación de la densidad del compósito TiC/Cu en función del contenido de refuerzo, calculado por la regla de las mezclas. Se observa un decremento lineal de la densidad con el contenido cerámico. Esta tendencia es lógica, pues el peso específico del Cu es casi el doble que el del TiC. La adición de TiC en el compósito reduce su peso, factor que beneficia el ahorro de peso y la miniaturización de componentes. Ahora bien, si bien es cierto que las propiedades termofísicas son de mayor importancia para aplicaciones funcionales, estructuralmente sólo se requiere que el material sea suficientemente rígido, lo cual se evalúa mecánicamente midiendo el módulo de elasticidad. Los resultados de la gráfica de la Figura 4.2 muestran la variación del Módulo de Young del compósito particulado TiC/Cu con adición de cerámico de 0 a 100%, calculado con las ecuaciones de Halpin-Tsai. Es claro que para

deformaciones idénticas de compósitos TiC/Cu, se requiere mayor tensión inducida conforme el contenido cerámico aumenta.

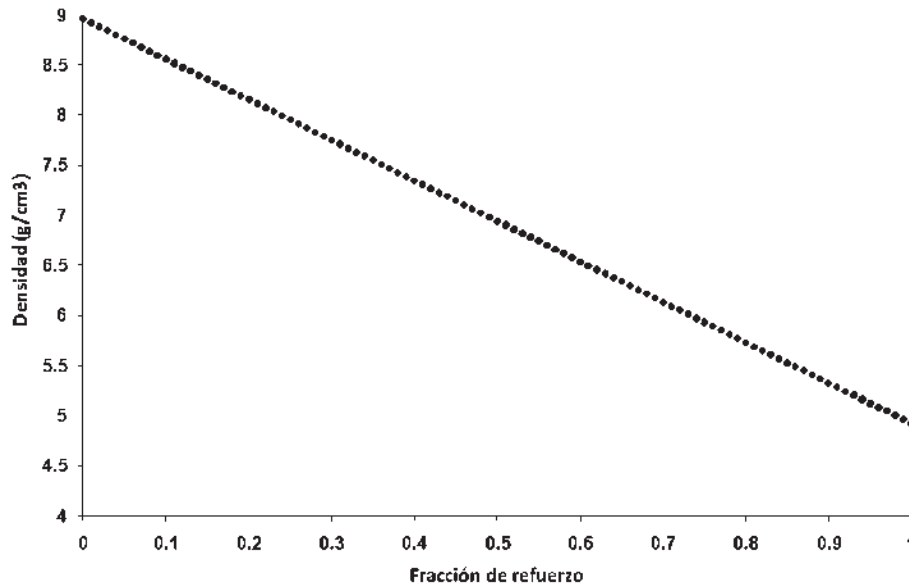


Figura 4.1 Comportamiento de la densidad del compuesto TiC/Cu en función de la fracción de refuerzo calculado por el modelo de la regla de las mezclas.

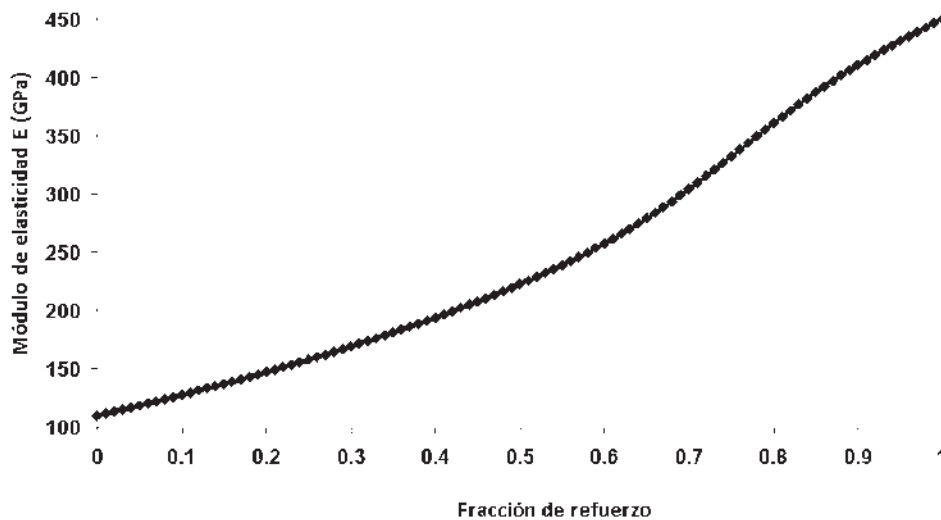


Figura 4.2 Representación gráfica del comportamiento del Módulo de Young [5,20] del compuesto TiC/Cu calculado por el modelo de Halpin-Tsai.

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran los resultados de aplicar los modelos de Rayleigh y Turner, en el cálculo simulado de la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmico, respectivamente, de compósitos particulados TiC/Cu. Es

evidente que el contenido de cobre mantiene una buena conductividad a expensas de un aumento de la dilatación térmica del material.

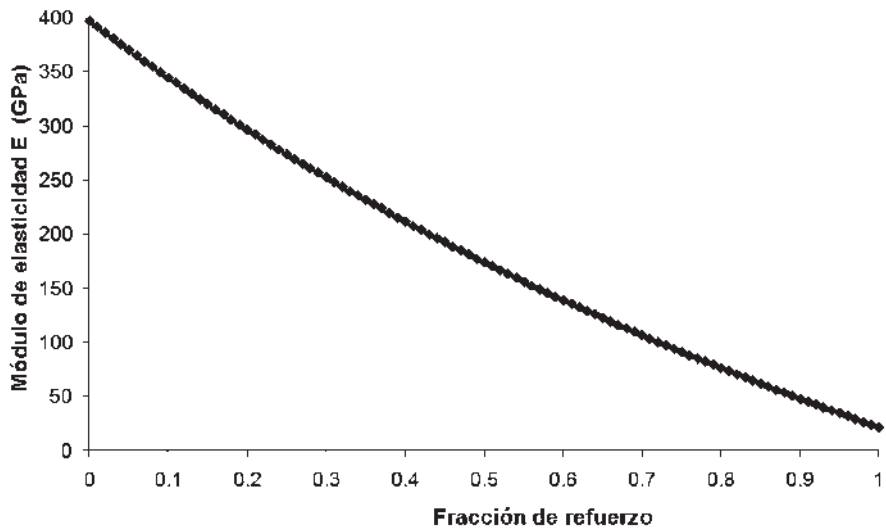


Figura 4.3 Conductividad térmica del compuesto TiC/Cu en función del contenido de refuerzo calculado por el Modelo de Rayleigh[22].

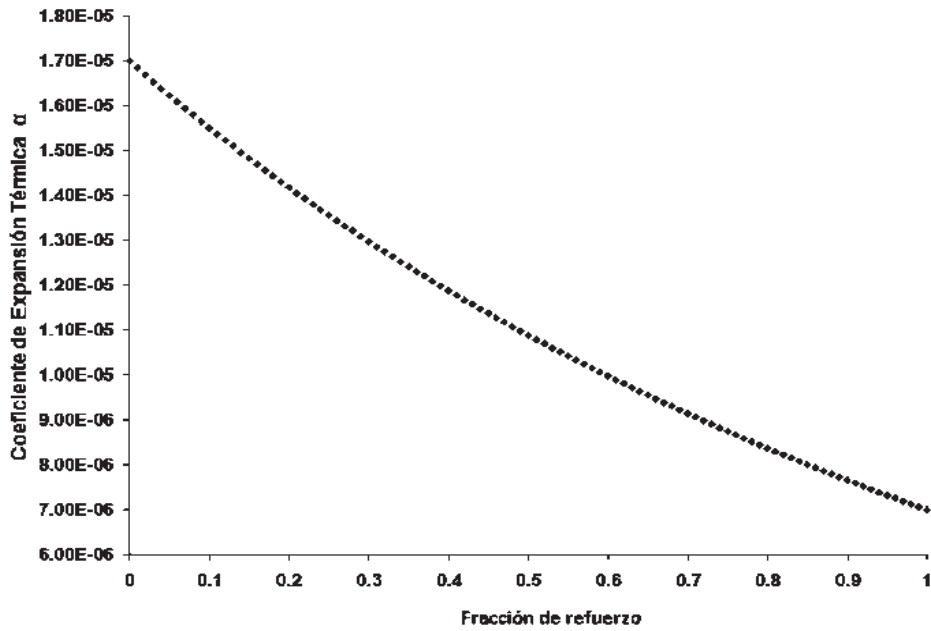


Fig. 4.4 Comportamiento del coeficiente de expansión térmica (CET) en función de la cantidad de refuerzo en el compuesto TiC/Cu calculado por el Modelo de Turner [21].

La Tabla 4.1 muestra un extracto de la Tabla 2.2, donde se presentan únicamente las propiedades termofísicas de los compósitos metal-cerámico empleados en aplicaciones de empaquetamiento electrónico. Si se consideran los valores

máximo y mínimo de cada propiedad entre los materiales señalados, y se superponen como un rango óptimo en cada uno de los gráficos simulados, se concluye que es en el rango de composición de 46 a 63 %vol TiC, donde las propiedades calculadas convergen (Fig. 4.5). Es decir, por debajo de 46 %vol de TiC, o por encima de 63%vol de TiC, la fracción de fase cerámica no ofrece un rango de coincidencia de todas las propiedades calculadas. En base a esta simulación, teóricamente cualquier compuesto TiC/Cu reforzado discontinuamente, con una fracción de refuerzo de 46-63 %vol TiC, debe ser competitivo en sus propiedades termofísicas respecto a los compósitos con que se compara en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Propiedades de compósitos metal-cerámico para empaques electrónicos [35,35]

Compósito	K (W/mK)	CTE ( $10^{-7} K^{-1}$ )	M.Y. (GPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
C <sub>f</sub> /Cu	400	65	158	7.2
C <sub>f</sub> /Al	290	65	131	2.5
Si <sub>p</sub> /Al	126-160	65-135	100-130	2.5-2.6
SiC <sub>p</sub> /Al	170-220	62-73	225-265	3.0

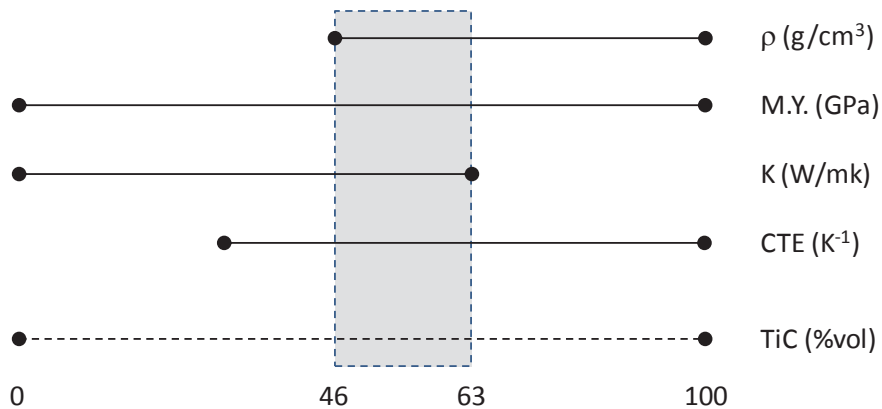


Figura 4.5 Representación esquemática de la fracción volumen de TiC en los compósitos TiC/Cu simulados que ofrece propiedades dentro del rango enmarcado por los valores mínimo y máximo ofrecidos por los compósitos metal-cerámico mostrados en la Tabla 4.3.

De los resultados anteriores, se optó por sintetizar un compuesto TiC/Cu reforzado con 60 %vol de partículas de TiC. La decisión de acercarse al límite máximo que resulta del diseño, es que a mayor contenido cerámico se logrará disminuir en mayor medida la densidad del material, pero particularmente, se tendría un mejor control del grado de dilatación térmica del compuesto, manteniendo el máximo posible de conductividad térmica. La Tabla 4.2 resume los valores de las propiedades simuladas que corresponden al compuesto propuesto TiC/Cu (60 % vol. TiC), y es sintetizado por infiltración capilar de cobre líquido en un preformado poroso de TiC.

Tabla 4.2 Propiedades simuladas para el compuesto propuesto TiC/Cu (60 %vol TiC)

Propiedad	TiC/Cu (60% TiC)
Densidad, (g/cm <sup>3</sup> )	6.54
Módulo elástico, (GPa)	207.9
Coefficiente de expansión térmica, CET (10 <sup>-7</sup> /K)	99.8
Conductividad térmica, (W/m·K)	138.8

#### 4.2 Síntesis del compuesto TiC/Cu (60 %vol TiC)

En la fabricación del material compuesto de matriz de cobre reforzado con partículas de carburo de titanio, se utilizó el método de infiltración capilar sin presión externa, proceso por el cual la interface sólido-gas de las preformas de porosidad interconectada es sustituida por una interface sólido-líquido por ascenso del cobre líquido. Anteriormente, esta técnica de fabricación ha sido explorada en este sistema metal-cerámico por el grupo de trabajo de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH, trabajo reportado por M. Cano [3]. En la presente investigación, las variables experimentales de temperatura y tiempo de infiltración son reproducidas, pero con preformados porosos de diferente constitución de poro y tamaño de partícula.

#### 4.2.1 Sinterización y caracterización de preformas

La figura 4.6 muestra la morfología de los polvos de TiC empleados en la fabricación de los preformados porosos. Se observa una morfología irregular de las partículas, con aglomeración de finos menores a una micra en la superficie de las partículas gruesas. Las partículas muestran aristas y caras planas de textura rugosa, preferentemente. Un estudio de distribución de tamaño de partícula indica una amplia distribución de tamaños en el rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, con tamaño promedio  $D_{50}$  de 11.3  $\mu\text{m}$ . Se determinó el área superficial de los polvos TiC mediante un determinador de área superficial BET marca Horiba, encontrando un área superficial específica de 1.3  $\text{m}^2/\text{g}$

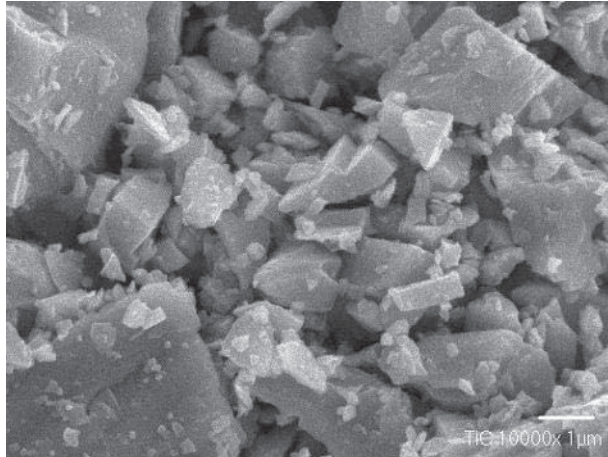


Figura 4.6 Morfología de polvos de TiC.

El tamaño y forma de las partículas constituyen un factor importante en la capacidad de compactación de los polvos. La irregularidad de las partículas y textura superficial contribuye en determinado grado al enganchamiento de las mismas, lo cual fortalece la consistencia del cuerpo poroso formado por compactación uniaxial en frío. La distribución de tamaños del TiC favoreció el empaquetamiento de las partículas durante la compactación; la existencia de finos promueve un reacomodo natural que disminuye las zonas de grandes poros y deriva en barras en verde de TiC con una estructura de porosidad aleatoria libre

de grandes lagunas, mientras que la presión ejercida promueve la unión mecánica y un alto número de contactos entre partículas.

Las barras en verde obtenidas por prensado axial fueron sometidas a un proceso de presinterización con objeto de proveer de mayor resistencia al preformado. La figura 4.7 muestra una imagen SEM de un preformado de TiC sinterizado. Se observa un elevado número de contactos entre partículas, aunque el cambio del grado de densificación de las barras antes y después del sinterizado es mínimo, como se presenta en los resultados de la Tabla 4.3. La densidad de las barras de TiC fue determinada a partir de su volumen y peso, y relacionadas con la densidad teórica del TiC para calcular el grado de densificación.

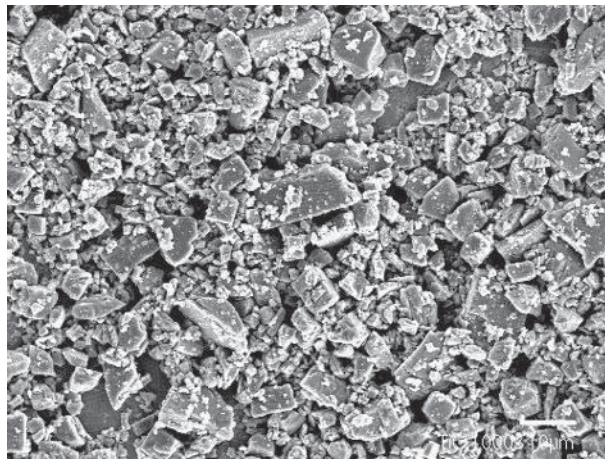


Figura 4.7 Zona de fractura de un preformado de TiC sinterizado (60% sólidos).

Tabla 4.3 Densidad y porosidad de las preformas de TiC, en verde y sinterizadas

	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
Preforma en verde	2.89	41.47
Preforma sinterizada	2.94	40.36

Es claro que el aporte térmico durante la sinterización genera la adhesión de las partículas por formación de cuellos, y reduce en un mínimo la porosidad del

preformado. Sin embargo, su resistencia incrementa significativamente, lo que permite su fácil manejo durante el proceso de infiltración. La figura 4.8 muestra un difractograma de rayos-x de una barra de TiC sinterizada. Se aprecia que no existe la formación de óxidos, por lo cual la atmósfera protectora de argón empleada cumple con su función de evitar la oxidación masiva del compacto de TiC. En conclusión, la combinación de la masa de polvos de TiC empleada durante la compactación; la presión de compactación aplicada; y la temperatura, tiempo y atmósfera de sinterización, derivó en preformados de TiC con la cantidad de sólidos deseable (60 %vol) que de paso a los compósitos TiC/Cu con la relación matriz/refuerzo óptima estimada al aplicar los modelos de diseño del compósito requerido.

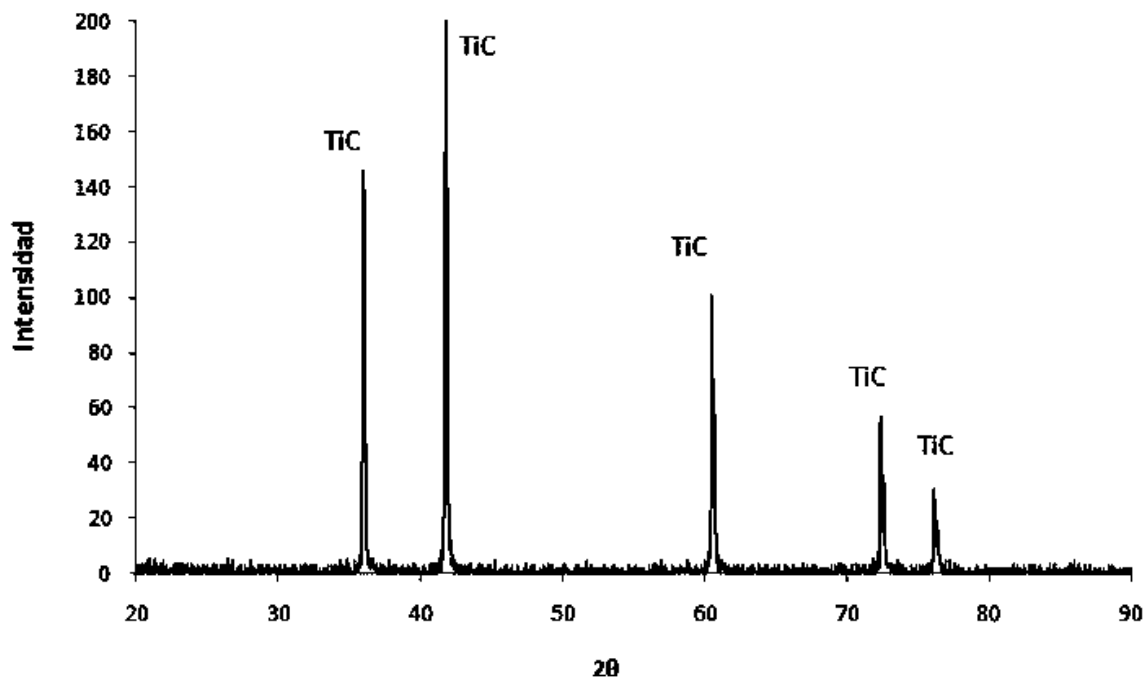


Figura 4.8 Difractograma de rayos-x de la preforma de TiC sinterizada.

#### 4.2.2 Infiltración y microestructura del compósito TiC/Cu

La figura 4.9 muestra imágenes en modo de electrones secundarios de la microestructura característica del compósito infiltrado TiC/Cu. La zona oscura

corresponde a las partículas de refuerzo de TiC, y la fase clara a la matriz interconectada de cobre. Se aprecia una distribución homogénea del refuerzo en la matriz metálica, lo que supone, en conjunto con las características de ser un compuesto reforzado discontinuamente, que el material ofrezca propiedades isotrópicas. Se aprecia la aparición de pequeñas microporosidades, que por cálculos efectuados no constituyen más del 1% del material.

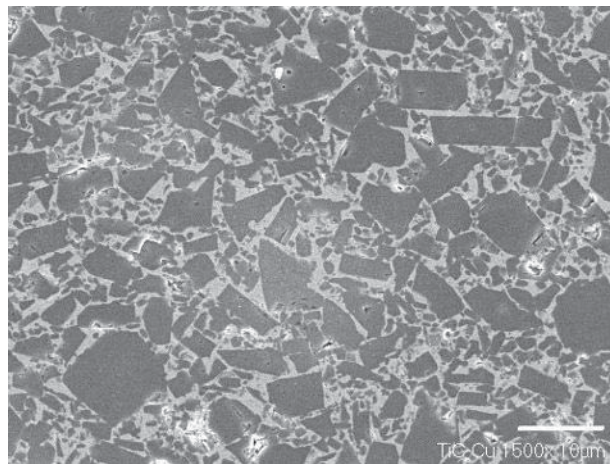
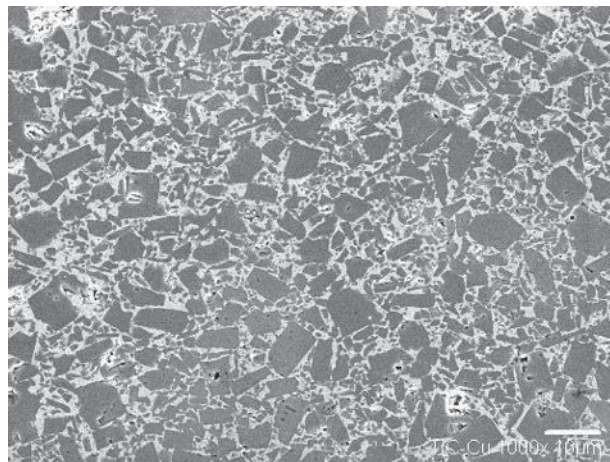


Figura 4.9 Microestructura característica del compuesto TiC/Cu.

Se observó una perfecta adhesión de las partículas de TiC en la matriz, lo cual actúa en beneficio de las propiedades térmicas del material y la distribución de esfuerzos bajo carga. Sin embargo, no existe interacción química entre las fases

constituyentes, como se aprecia en el patrón de difracción del compuesto TiC/Cu mostrado en la figura 4.10. Del difractograma únicamente se observan las fases TiC y Cu; este tipo de comportamiento interfacial en sistemas metal-cerámico cumple con el objetivo de formación de compósitos constituidos por fases físicamente unidas sin formación de productos interfaciales de reacción.

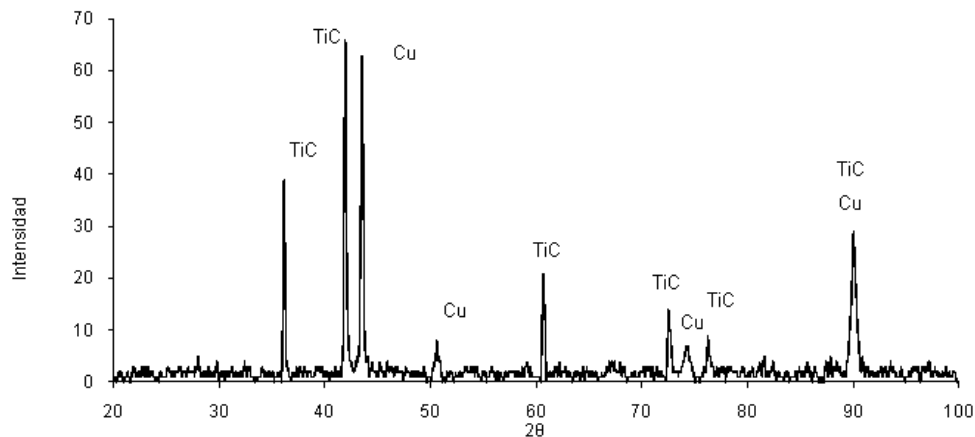


Figura 4.10 Difractograma de rayos-x del compuesto TiC/Cu mostrando únicamente las reflexiones de cobre en la matriz y el refuerzo TiC.

#### 4.2.3 Caracterización física y mecánica del compuesto TiC/Cu

El objetivo del diseño y fabricación de un material compuesto es que cumpla con ciertas propiedades específicas, superiores o diferentes a las de los materiales monolíticos que lo forman, acorde a la aplicación que tendrá objeto, y por encima de las propiedades de otros materiales existentes. El compuesto TiC/Cu fabricado, con un contenido aproximado de 60 %vol. de TiC, fue caracterizado en términos de densidad, dureza y módulo de elasticidad.

La densidad del compuesto es de suma relevancia para aplicaciones electrónicas, específicamente en empaquetamiento electrónico, debido a la tendencia de esta industria por reducir el tamaño y el peso de equipos portátiles, tales como computadoras y teléfonos celulares, entre otros. En la fabricación del compuesto TiC/Cu, el valor de densidad disminuyó considerablemente respecto del cobre metálico debido a la adición de 60 %vol de TiC. De manera experimental, a partir

de sus dimensiones y peso, se determinó una densidad de  $6.47 \text{ g/cm}^3$  para el compuesto, valor que está muy cercano al  $6.54 \text{ g/cm}^3$  estimado teóricamente a partir de la regla de las mezclas (Tabla 4.4). A partir de estos valores, se estima que la porosidad residual en el compuesto está muy próxima a 1%, porosidad que se caracteriza por ser del tipo cerrada y se ubica de manera aislada en las zonas donde convergen contactos entre partículas cerámicas.

Dentro de la gama de materiales de mayor uso en aplicaciones de empaquetamiento electrónico, se encuentra que el Kovar (Ni-Fe) y el compuesto metálico Cu-W, muestran excelente compatibilidad en sus propiedades térmicas con respecto a los sustratos cerámicos con los que están en contacto, sin embargo, presentan una elevada densidad, y a pesar de ello son comercialmente muy demandados. La Figura 4.11 muestra un gráfico en el cual se compara el valor de densidad del compuesto TiC/Cu diseñado y fabricado en este trabajo, respecto de otros materiales propuestos comercialmente. Es claro que el peso específico del compuesto TiC/Cu lo hace muy competitivo dentro de los materiales posibles, mostrando ser más ligero que otras combinaciones que también emplean matriz de cobre, pero rellenas con grafito, tungsteno o molibdeno, por ejemplo. La densidad experimental del compuesto corresponde de manera muy aproximada con el valor diseñado y estimado por la regla de las mezclas. El primero de los factores, y muy demandado por la industria electrónica, la densidad, cumple satisfactoriamente para el compuesto TiC/Cu propuesto.

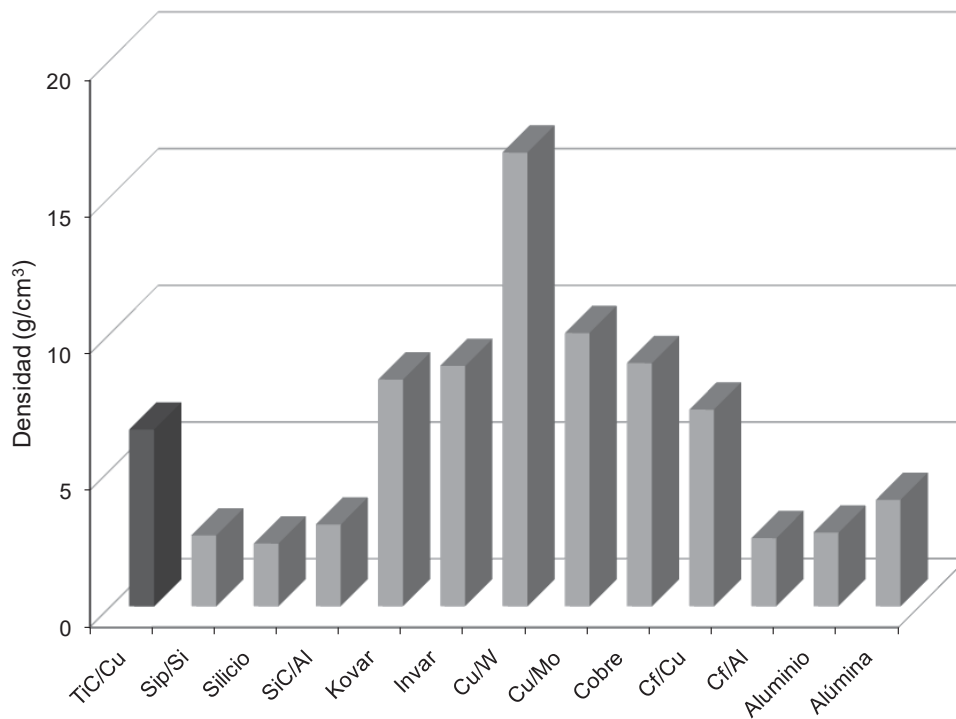


Figura 4.11 Densidad de compuesto TiC/Cu comparada con materiales empleados en empaquetamiento electrónico [35].

El módulo elástico del material compuesto fue medido por ensayos no-destructivos empleando un equipo Grindosonic, herramienta que evalúa el Módulo de Young del material en cuestión considerando los impulsos transversales y longitudinales generados cuando el material es mecánicamente estimulado. La Tabla 4.4 presenta un resumen de los valores calculados. Cada valor experimental es el resultado de un promedio de cinco a diez evaluaciones hechas sobre una misma muestra; todas las evaluaciones son entonces consideradas para el cálculo promedio de la propiedad. De esta manera, se obtiene que el compuesto TiC/Cu (60 % vol. TiC) tiene un módulo elástico de 176.3 GPa. Retomando los valores de diseño de la Tabla 4.4, las ecuaciones de Halpin-Tsai indican un estimado de módulo elástico de 207.9 GPa. La diferencia del valor predicho por el modelo, respecto del valor experimental es aceptable, y se atribuye principalmente a limitaciones del modelo respecto a no tomar

consideraciones tales como distribución de tamaños de refuerzo, a pesar de incluir un factor geométrico de forma.

Tabla 4.4 Valores experimentales de módulo elástico en compósitos TiC/Cu

Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Promedio
183.12	180.78	172.25	171.35	177.54	172.92	176.3 GPa
Desviación STD						4.9

La determinación de dureza se efectuó empleando la escala Rockwell C, para lo cual se realizaron diversas mediciones por indentación en el centro y extremos de las caras perpendiculares al eje de infiltración de distintas probetas de compuesto TiC/Cu. La Tabla 4.5 muestra un resumen de las mediciones efectuadas, obteniendo una dureza de 36 HRC. Indiscutiblemente que el 60 %vol de partículas de TiC introducidas en el compuesto incrementa significativamente la dureza de la matriz; la combinación de una distribución homogénea del refuerzo, y la homogeneidad y continuidad de la matriz de cobre, se ve reflejada en el mínimo valor de desviación estándar calculado.

Tabla 4.5 Resultados de dureza HRC del compuesto TiC/Cu

Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Promedio
35.2	34.5	36.0	38.0	35.0	37.0	36.0 HRC
Desviación STD						1.3

Los resultados de módulo elástico y dureza obtenidos para el compuesto TiC/Cu, son tabulados y comparados con los valores de las mismas propiedades para otros sistemas de materiales compósitos metal-cerámico fabricados por la misma técnica de infiltración capilar en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH (Tabla 4.6). Se observa que la dureza y módulo son menores que su equivalente compuesto hecho en matriz de níquel, pero la dureza mayor que aquellos compósitos hechos en matrices de aleaciones ligeras. Aun cuando las

propiedades mecánicas no son consideradas como un parámetro de consideración en aplicaciones funcionales de empaquetamiento electrónico y disipación de calor, si es conveniente que los materiales muestren rigidez, característica que reúne el compuesto fabricado en cuestión.

Tabla 4.6 Dureza HRC y módulo elástico del compuesto TiC/Cu comparados con otros compuestos de TiC fabricados por la misma técnica de infiltración capilar [3]

Compósito	Dureza (HRC)	Módulo elástico (GPa)
Ni/TiC (60%)	47.0	294.0
Al2024/TiC (52%)	34.5	195.0
Al2024/TiC (55%)	38.5	200.0
Al-1Mg/TiC (55%)	24.0	170.5
Al-4Mg/TiC (55%)	27.6	164.3
Al-8Mg/TiC (55%)	31.5	160.0
<b>Cu/TiC (60%)</b>	<b>36.0</b>	<b>176.3</b>
Al-1Cu/TiC (55%)	23.0	172.1
Al-4Cu/TiC (55%)	24.5	174.3
Al-8Cu/TiC (55%)	29.0	187.0
Al-20Cu/TiC (55%)	36.0	194.5
Al-33Cu/TiC (55%)	42.0	179.8
Al/TiC	19.0	170.0

### 4.3 Resultados de la unión brazing compuesto-cobre

El objetivo principal de esta investigación es lograr la unión coherente del arreglo compuesto-metal (TiC/Cu • Cu) a través de la técnica brazing. La unión se practica entre el compuesto sintetizado TiC/Cu (60 %vol TiC) y cobre metálico (C-1100, 99.9% Cu), empleando laminillas de aleación Cu-Ag-Zn (45-50  $\mu$ m) con y sin adiciones de polvo de Ti (99.7%). La aleación ternaria sintetizada en el laboratorio tiene una composición 56Cu-20Ag-24Zn. En el caso del material de aporte con adición de titanio, la adición del elemento activo es mínima, de tal manera que

realizando un ejercicio estequiométrico en base a la cantidad de Ti agregada, se tiene que durante el proceso de unión se forma in-situ una aleación cuaternaria de composición 55.99Cu - 19.98Ag - 23.99Zn - 0.01Ti. De esta manera, los dos posibles arreglos de unión compósito-cobre son identificados como TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu, y TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu.

Con ayuda del paquete termodinámico FactSage 6.1 se determinó la temperatura de fusión de las dos diferentes composiciones en condiciones de equilibrio. Como se muestra en la Tabla 4.7, la composición ternaria Cu-Ag-Zn tiene una temperatura de fusión de 885.4°C, mientras que la aleación con adición de titanio incrementa su temperatura de fusión en menos de un grado. Al ser tan próximas las temperaturas de fusión de los materiales de aporte, con fines prácticos de comparación de resultados de unión brazing, las temperaturas de trabajo se fijaron aproximadamente diez, cincuenta y cien grados por encima de la de fusión de la aleación ternaria; esto es, temperaturas de trabajo de 895, 935 y 985°C.

Tabla 4.7 Composición del material de aporte en los arreglos de unión compósito-cobre

<b>Arreglo: TiC/Cu • intercapa • Cu</b>	<b>Composición del material de aporte (% peso)</b>	<b>Temperatura de fusión (°C)</b>
TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu	56Cu-20Ag-24Zn	885.4
TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu	55.99Cu-19.98 ag23.99Zn-0.01Ti	886.0

#### 4.3.1 Resultados de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu

Los resultados del proceso de unión brazing empleando la aleación de aporte de composición ternaria 56Cu-20Ag-24Zn se muestran en la Tabla 4.8. Para ninguna de las temperaturas de trabajo, el material de aporte muestra capacidad de unir las partes de compósito a cobre, independientemente del tiempo de residencia. Aun cuando se encontró humectabilidad de la probeta de cobre por la aleación de

aporte, lo que permite su esparcimiento capilar y adherencia a la pieza metálica, y que se vio favorecido con el incremento de la temperatura, la unión del arreglo es nula, o no satisfactoria. No se observó tendencia de mojado significativo del lado de la cara del compuesto TiC/Cu, a pesar de la porción de 40 %vol de la fase matriz de cobre. El alto contenido y arreglo dispuesto de las partículas de TiC dispersas en el compuesto disminuye la capacidad de mojado por la aleación de aporte. Se concluye entonces que las propiedades superficiales del sistema integrado por TiC y aleación Ag-Cu-Zn controlan la falta de unión interfacial aleación de aporte-compósito.

Tabla 4.8 Resultados de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu

Temperatura de trabajo (°C)	Tiempo de permanencia (min)	Atmósfera	Grado de unión
895	15	Argón	No unido
	30	Argón	No unido
	45	Argón	No unido
	60	Argón	No unido
935	15	Argón	No unido
	30	Argón	No unido
	45	Argón	No unido
	60	Argón	No unido
985	15	Argón	No unido
	30	Argón	No unido
	45	Argón	No unido
	60	Argón	No unido

#### 4.3.2 Resultados de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu

La Tabla 4.9 muestra los resultados de unión obtenidos para el arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. Como se menciona previamente, la combinación de la laminilla ternaria Cu-Ag-Zn con adiciones controladas de Ti, resulta en la formación in-situ de una aleación cuaternaria Cu-Ag-Zn-Ti. Mediante la adición del elemento activo titanio, se logró la unión satisfactoria del compuesto TiC/Cu a probetas de Cu a partir de 895°C y tiempos de residencia de 15 y 30 minutos. La adición de titanio permite que la aleación resultante, 55.99Cu-19.98Ag23.99Zn-0.01Ti, humecte la superficie del compuesto. El efecto benéfico del Ti en la mojabilidad ha sido observado en diferentes sistemas [39]. Para el presente estudio, se considera que el titanio logra reducir la superficie oxidada del compuesto que resulta del proceso de preparación de la superficie de unión, lo que conduce a la unión metalúrgica de las partes. Evidentemente, existe esparcimiento de la aleación cuaternaria de aporte en ambas contrapartes; al haber mojado del lado del compuesto, la rugosidad que este presenta por el desnivel superficial entre matriz expuesta y partículas superficiales, dado su diferencia en dureza, promueve la acción capilar de transporte líquido. Es claro que la unión es posible por la acción activa del Ti en la aleación, fenómeno que se conoce como unión brazing por agente activo. El buen contacto del compuesto con la superficie de la probeta humectada de Cu induce el fenómeno de unión brazing.

Tabla 4.9 Resultados de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu

Temperatura de trabajo (°C)	Tiempo de permanencia (min)	Atmósfera	Grado de unión
895	15	Argón	Unida
	30	Argón	Unida
935	15	Argón	Unida
	30	Argón	Unida

## 4.4 Caracterización de arreglos brazing compuesto-cobre

### 4.4.1 Caracterización de arreglos brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu

Los arreglos de unión fueron seccionados transversalmente al perfil de unión, montados en resina epóxica y pulidos a espejo para su exanimación al microscopio electrónico de barrido. La figura 4.12 presenta micrograffas correspondientes a la unión brazing del compuesto TiC/Cu a Cu empleando la aleación ternaria Ag-Cu-Zn. Es claro que la aleación de aporte funde y se une con la probeta de cobre, mostrando difusión de especies a la parte metálica, lo que origina una unión fuerte y coherente. Sin embargo, del lado del compuesto se observa que no existe humectabilidad de la superficie por la aleación de aporte. El arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu mostrado en la imagen no tiene ningún grado de unión, simplemente permanece una contraparte junto de la otra al estar montadas en resina, sin embargo realmente no existe adhesión del compuesto. Estas condiciones de no-unión, caracterizada por la presencia de cavidades en la interface, se observaron siempre para las diferentes temperaturas de trabajo y tiempos de residencia empleando la aleación de aporte ternaria.

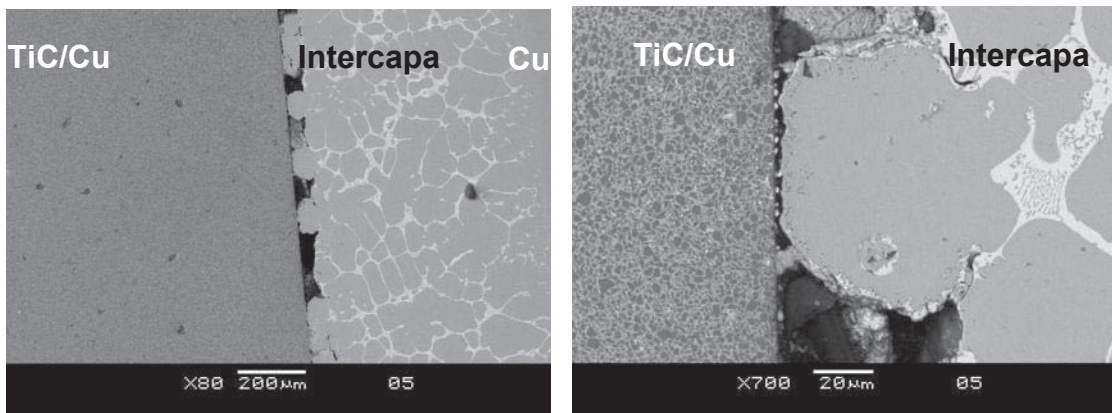


Figura 4.12 Arreglos de unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn • Cu que muestran la no-unión de las partes con la aleación de aporte ternaria.

#### 4.4.2 Caracterización de arreglos brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu

La caracterización por microscopía electrónica de barrido de los ensambles que emplean la aleación de aporte Cu-Ag-Zn con adiciones de Ti, presentaron condiciones de unión para las combinaciones de temperatura de 895 y 935°C, y tiempo de residencia de 15 y 30 minutos. La principal característica de la interface de unión en estos arreglos es la ausencia de porosidad o cavidades a lo largo de toda la superficie unida, lo que indica un excelente grado de adhesión de las contrapartes. Como se ha mencionado con anterioridad, para aplicaciones funcionales es importante que no exista porosidad entre las partes unidas, pues la porosidad constituye una barrera térmica y/o eléctrica que actúa en detrimento de las capacidades de conducción a través de la unión formada, demeritando el uso de los arreglos para aplicaciones de empaquetamiento electrónico.

Aquellas uniones que fueron sometidas a temperaturas de trabajo mayores de 935°C o tiempos de residencia menores a 15 minutos, presentaron defectos en la interface que las clasifica como arreglos de unión parcial. En este tipo de uniones, se encontró que las partes no están completamente unidas a lo largo de toda la superficie, encontrando lagunas de porosidad y en ocasiones desprendimiento de partículas del compósito a alta temperatura.

La figura 4.13 presenta dos arreglos brazing con la aleación cuaternaria que presentan defectos de unión. El primer caso (Fig. 4.13a) corresponde a una unión TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu practicada a 895°C a tiempo corto de 10 minutos. En este caso se observa que el tiempo de residencia no es suficiente para lograr el proceso completo de fundición del elemento de aporte, difusión de especies y adhesión a las contrapartes. La unión a tiempos cortos se caracteriza por ser una unión parcial, que presenta regiones con cavidades alongadas como las mostradas en la imagen de la figura 4.13a; es claro que las lagunas porosas evitan la unión continua entre las partes.

La figura 4.13b corresponde a una unión TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu practicada a un tiempo de 15 minutos pero temperatura elevada de 985°C. En este caso, se entiende que la temperatura de unión resulta demasiado elevada, que el aporte térmico provisto implica el desprendimiento de partículas de TiC, e incluso de porciones completas de la superficie de compuesto, todo ello como resultado de la fundición y migración de material de aporte de manera preferente hacia la cara del compuesto. Esta migración preferente, particularmente de plata, se debe a que la rugosidad del compuesto promueve a su interior mayor impulso capilar del líquido interfacial formado, el cual forma superficialmente una composición de matriz de menor punto de fusión al del cobre metálico, razón que puede originar reblandecimiento o formación de semisólido que favorece el desprendimiento de las partículas embebidas de TiC hacia la región líquida del material de aporte.

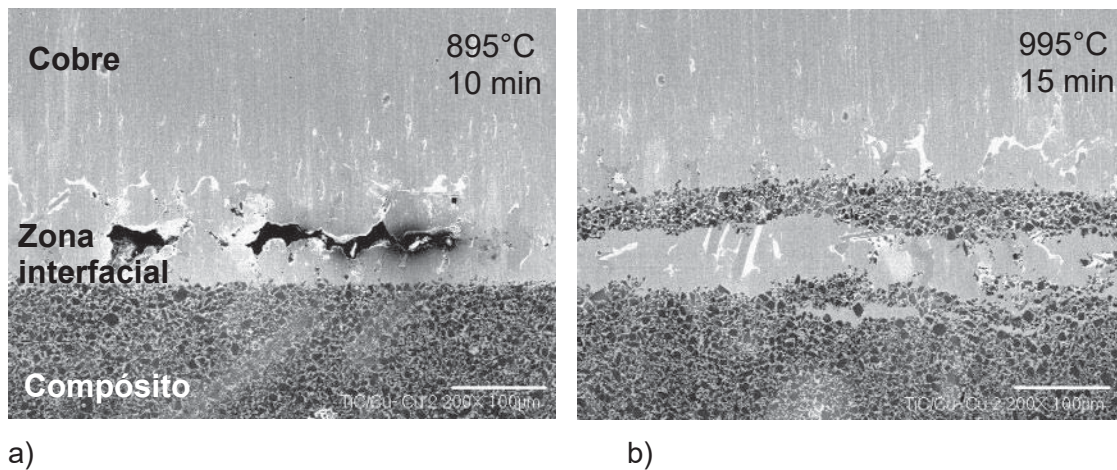


Figura 4.13 Unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu.  
 a) 895°C, 10 min; b) 995°C, 15 min.

La figura 4.14, muestra la unión brazing TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu, unida a 895°C durante 15 min. Los detalles de las micrografías a diferente magnificación muestran la presencia de una interfase limpia, coherente, libre de discontinuidades y defectos. Se aprecia la presencia de una fase rica en Ag a lo largo del ensamble, fase que se forma por aporte de la plata contenida en la laminilla de aleación inicial. La plata de la aleación de aporte difunde hacia ambas

caras de la unión, cobre y compuesto. Inicialmente, el espesor de la laminilla de aporte es de 45-50  $\mu\text{m}$ ; en la muestra unida se aprecia un espesor de aproximadamente 110  $\mu\text{m}$  con contenido en plata, lo que indica que de manera aproximada hubo difusión de plata hasta una penetración de 60  $\mu\text{m}$  del lado de la probeta de cobre. Esta característica de la unión formada se debe a la interdifusión de cobre de la aleación de aporte hacia el material base y viceversa.

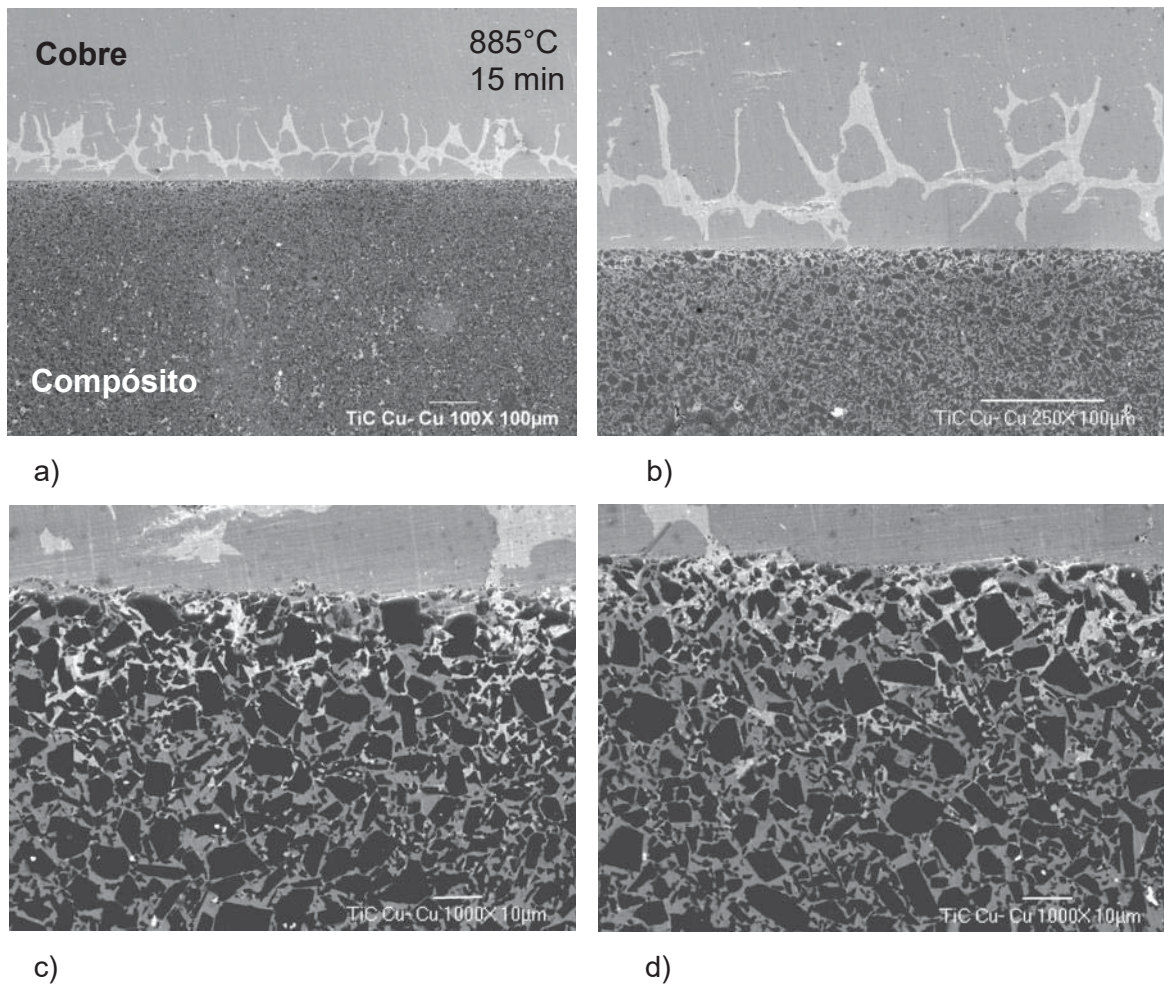


Figura 4.14 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. (885°C, 15 min).

Las imágenes a mayor magnificación de la figura 4.14 muestran con detalle la unión limpia de la intercapa de unión al compuesto TiC/Cu. En ninguno de los casos de unión se observó segregación de las partículas del refuerzo TiC hacia la

intercapa, lo que indica su alto grado de conformidad a la matriz metálica de cobre. Sin embargo, se aprecia la difusión de especies de la intercapa a la matriz, lo cual se manifiesta en las imágenes como zonas claras en la matriz. La difusión de plata hacia el compuesto alcanzó una penetración máxima de aproximadamente  $50\ \mu\text{m}$ , pero su acumulación es mayor mientras más próximo se está a la interface de unión.

El ensamble mostrado en la figura 4.15, cuyo tiempo de permanencia es de 30 minutos, muestra dos características importantes que le diferencia del primero:

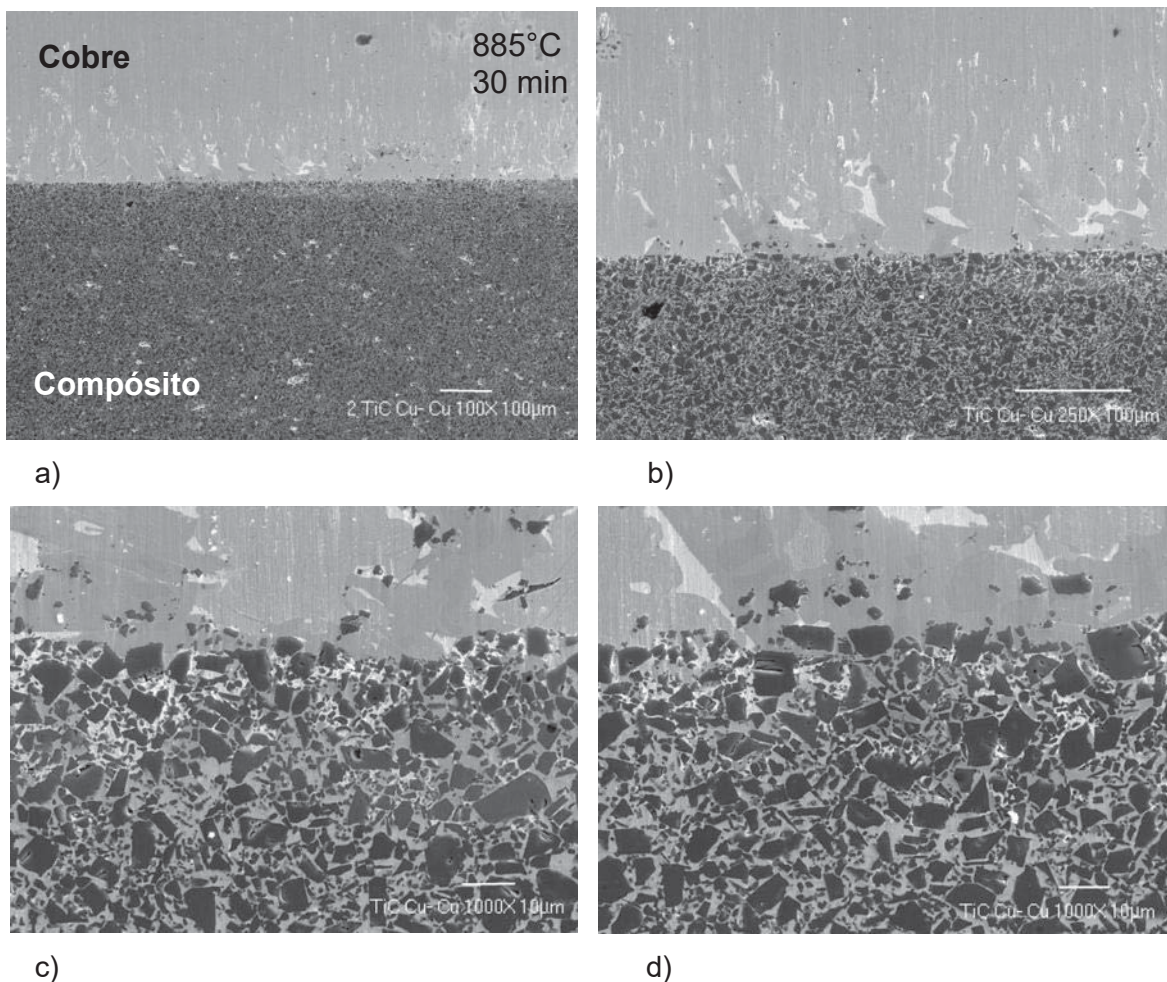


Figura 4.15 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. (885°C, 30 min).

- 1) Un espesor de interfase mayor, debido a que con el incremento del tiempo de permanencia, se incrementa también el tiempo para que el fenómeno de difusión se lleve a cabo, engrosando con ello la interfase formada.
- 2) Una disminución de la cantidad de plata concentrada en la interfase, pues al igual que el elemento cobre la plata tiende a difundir, preferencialmente hacia el material compuesto, pues tiende a migrar hacia la micro porosidad remanente presente en este material, siendo entonces este un fenómeno que se ve favorecido con el incremento del tiempo.

La figura 4.16 muestra claramente que aún cuando el tiempo de permanencia de los arreglos de unión es corto, en este caso 15 minutos, otro factor que puede acelerar el fenómeno de difusión es la temperatura, pues con un incremento de 50°C con respecto a la temperatura aplicada a los arreglos anteriores, la cantidad de plata presente en la interfase ha disminuido considerablemente con respecto a las imágenes mostradas anteriormente, sin embargo, debido a este incremento de temperatura el espesor de la capa de interfase también incrementa, resultados que concuerdan con el estudio realizado por L.X. Zhang y colaboradores [1], donde se relaciona de manera directa el espesor de la interfase con la temperatura y el tiempo de unión, al igual que en este estudio dichos autores descartan la formación de algún compuesto secundario o fase nueva formada durante el proceso, pues para que ello ocurra, explican, debería permanecer en contacto directo más tiempo a mayor temperatura, confirmando con ello los resultados obtenidos en este trabajo explicados en un apartado posterior. De igual forma cabe mencionar la limpieza de las uniones obtenidas, pues estas se encuentran homogéneas y libres de porosidad, una de las principales características necesarias en estos ensambles, pues como se mencionó anteriormente los poros o lagunas sin unir podrían funcionar como barreras y limiten o disminuyan la conducción térmica o eléctrica del material.

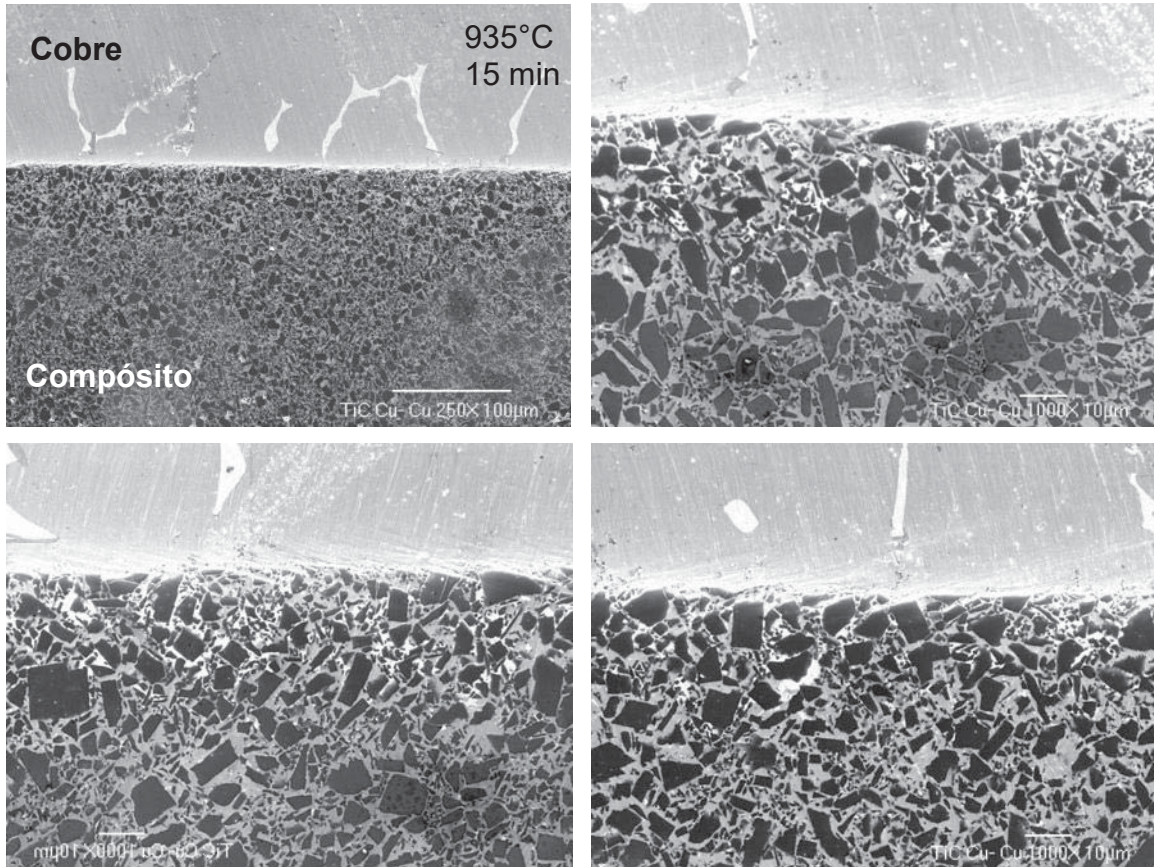


Figura 4.16 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. (935°C, 15 min).

La combinación de incremento de temperatura con tiempos prolongados de permanencia (condiciones 935°C y 30 minutos respectivamente) mostrados gráficamente en las micrografías de la figura 4.17, muestran como resultado una disminución importante, casi en su totalidad, de la cantidad de plata presente en la interfase, elemento que se encontró distribuido a lo largo del material compuesto, alcanzando a penetrar a este hasta  $70 \mu\text{m} \pm 15$ , siendo estas últimas condiciones la que mayor grado de penetración mostraron, este aspecto es de gran importancia, pues se puede relacionar directamente con la resistencia al corte presentada por los diferentes arreglos. Este última propiedad, también se podría ver favorecida por la falta de poros o defectos formados en las interfases de unión, característica importante que prevalece en todos los ensambles de

arreglos TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu obtenidos por la técnica Brazing en este estudio.

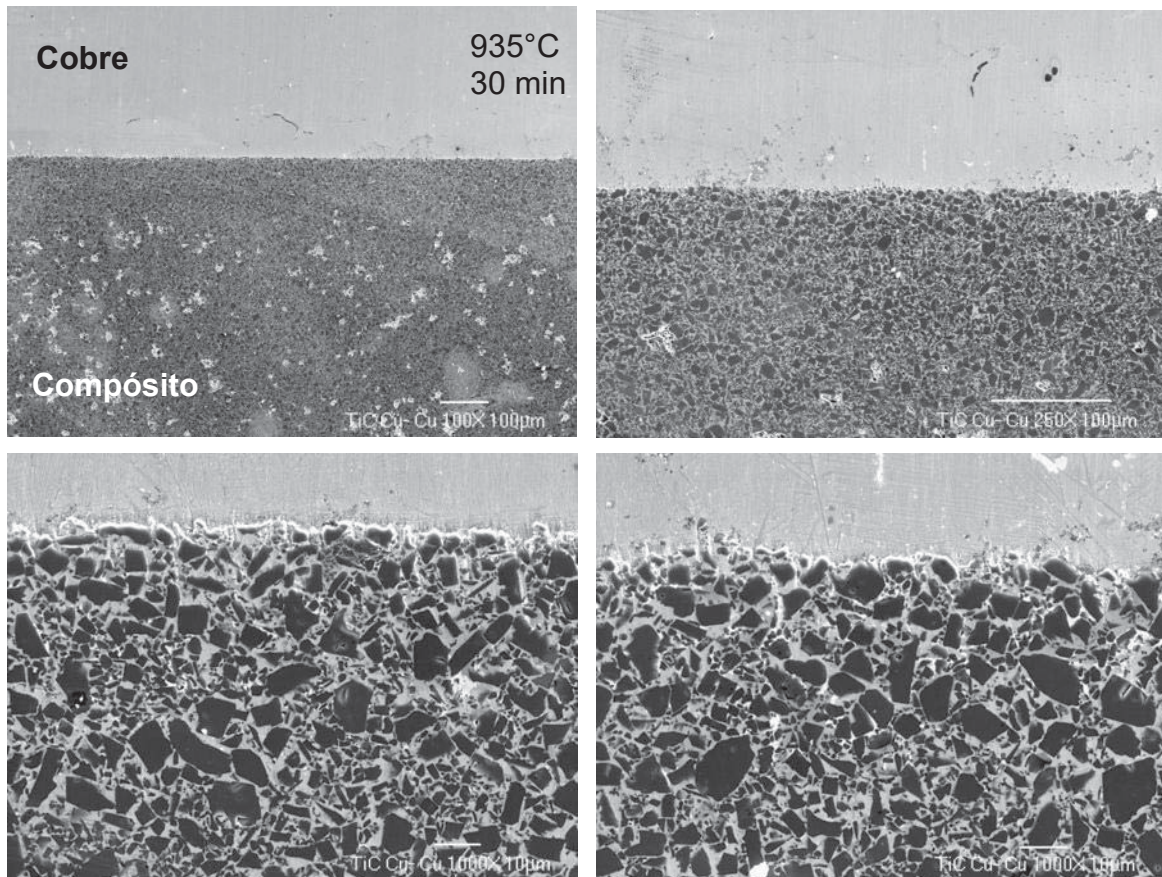


Figura 4.17 Unión brazing del arreglo TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu. (935°C, 30 min).

Mediante la microscopia electrónica de barrido MEB, y el uso de mapeos se pudo observar de manera más clara la penetración por difusión de la plata en el material compuesto figuras 4.18 y 4.19, ratificando con esta técnica que a mayor temperatura y tiempos prolongados la difusión de este elemento se ve favorecida, y con ello la disminución de este elemento en la interfase de unión, encontrando que la cantidad el elemento plata en la interfase es mínima y que este elemento se encuentra en grandes concentraciones en el material compuesto en la parte más cercana a la interfase de unión, sin embrago también alcanza a penetrar hasta 55 µm para las condiciones de 895°C y 30 minutos y 70 µm para las condiciones de 935°C y 30 minutos.

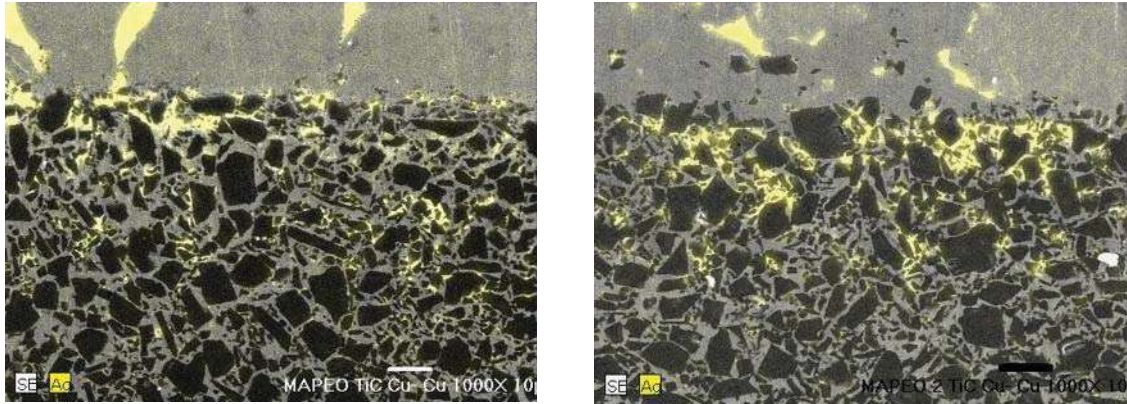


Figura 4.18 Mapeo de la difusión de Ag hacia el compuesto en la unión del arreglo Compuesto-Intercapa-Cobre a 895°C, a) 15 min, b) 30 minutos.

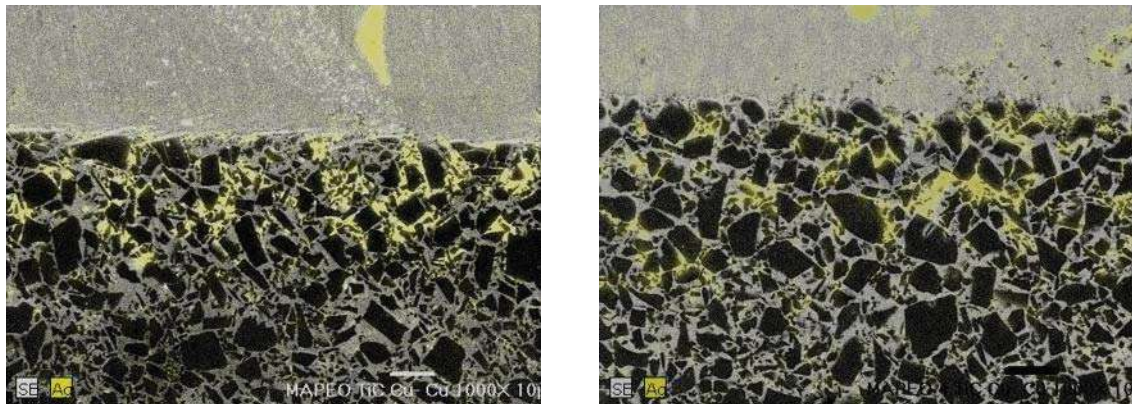


Figura 4.19 Mapeo de la difusión de Ag hacia el compuesto en la unión del arreglo Compuesto-Intercapa-Cobre a 935°C, a) 15 min, b) 30 minutos.

Así pues de manera general, y de acuerdo a observaciones al microscopio electrónico de barrido, este arreglo presenta buenas características de unión, todas las probetas muestran estar libres de cualquier defecto y no presentan la formación de nuevas fases consecuencia del proceso, que pudieran afectar el comportamiento de la resistencia de la unión obtenida, todo lo anterior empleando las temperaturas y tiempos sugeridos. La aleación de unión está completamente adherida a las probetas de cobre y compuesto, formando un ensamble disímil pero coherente. Sin embargo de manera complementaria al estudio de MEB, y para corroborar el grado de adhesión entre en TiC/Cu y el Cu por medio de la aleación de aporte, tal y como se explico en la metodología experimental, se

empleo una prueba de resistencia al corte, la cual nos dará una idea del comportamiento y la resistencia presentada por estos ensambles.

#### **4.5 Resultados de ensayo de resistencia al corte**

Con el objetivo de observar la resistencia máxima soportada por este tipo de ensambles, recalcando que dicho valor solo dará un indicativo del comportamiento, así como de la efectividad del ensamble realizado, y como complemento del estudio realizado por MEB, pues aunque el valor es relevante la aplicación de dichos ensambles está dirigido para aplicaciones funcionales, por lo tanto el valor esperado no tiene que ser forzosamente igual o similar a aquellos valores de ensambles que serán sometidos a aplicaciones estructurales. Tal y como se describió en el capítulo anterior, las uniones obtenidas fueron sometidas a un ensayo de resistencia al corte, tomando como referencia diseños de mecanismos empleados por algunos autores como Zhihong Zhonga, Riccardi, Ye Dameng, Xiaoei Wu [33, 40, 41, 42] entre otros, los cuales realizaron este tipo de pruebas para los ensambles obtenidos en su estudio, resultados de serán comentados y comparados más adelante.

Los ensayos se efectuaron a 4 probetas para cada condición, obteniendo valores máximos de fuerza para cada una, valores que se muestran en la Tabla 4.10. De manera complementaria, la Tabla 4.11 presenta los valores de resistencia al corte cálculos para las diferentes condiciones de unión. Se muestra además del promedio, la desviación estándar para cada una de las condiciones ensayadas.

Tabla 4.10 Valores de fuerza máxima al corte para los diferentes ensambles de unión de arreglos Ti/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu

Muestra 895°C 15 min	F <sub>max</sub> (N)	Muestra 895°C 30 min	F <sub>max</sub> (N)	Muestra 935°C 15 min	F <sub>max</sub> (N)	Muestra 935°C 30 min	F <sub>max</sub> (N)
A	8620	A	8360	A	7930	A	8210
B	-	B	9860	B	7860	B	11900
C	6500	C	8380	C	8600	C	8240
D	5270	D	8290	D	8230	D	8300
Promedio	6976.7		8722.5		8155		9162.5

Tabla 4.11 Resistencia al corte de los diferentes ensambles de unión de arreglos Ti/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu

Muestra 895°C 15 min	Muestra 895°C 30 min	Muestra 935°C 15 min	Muestra 935°C 30 min
67.9 MPa	87.2 MPa	81.6 MPa	91.6 MPa
STD 16.9	STD 7.6	STD 6.6	STD 15.7

En la tabla anterior, se puede observar un incremento significativo en los valores de resistencia al corte para las diferentes condiciones, resultado de:

- 1) Del incremento de tiempo de permanencia
- 2) Del incremento de temperatura

Ambos factores determinantes en el fenómeno de difusión de la plata hacia el material compuesto, y de la interdifusión del cobre presente en la aleación y en el metal base Cu a unir, lo cual generaría la tendencia creciente de la resistencia. Así pues, el aumento en los valores podría atribuirse al incremento del espesor de la interfase y a la homogeneidad que esta alcanza al incrementar la temperatura o el tiempo de permanencia; factor que dista a coincidir con el estudio realizado por

L.X. Zhang[32], donde al unir un Acero a un compuesto TiC/Ni (60% refuerzo) por medio de una aleación Cu-Ag-Zn, encuentra que por encima de cierta temperatura (850°C) y tiempos de permanencia mayores de 15 minutos, los valores decrecen significativamente, consecuencia de diferentes factores, como lo son: a) el incremento del espesor de la interfase formada, b) de la disminución de algunas zonas ricas en plata, c) la formación de intermetálicos generados por la excesiva interacción entre los materiales debido al tiempo de permanencia, otro fenómeno que aunque no se menciona que influya en el comportamiento de la resistencia, es el desprendimiento de partículas cerámicas del material compuesto hacia la interfase de unión. De las probetas ensayadas, el comportamiento final, llámese así a la fractura, se puede observar en la micrografía en las figura 4.20 para las probetas con las condiciones de 895°C y 15 minutos.

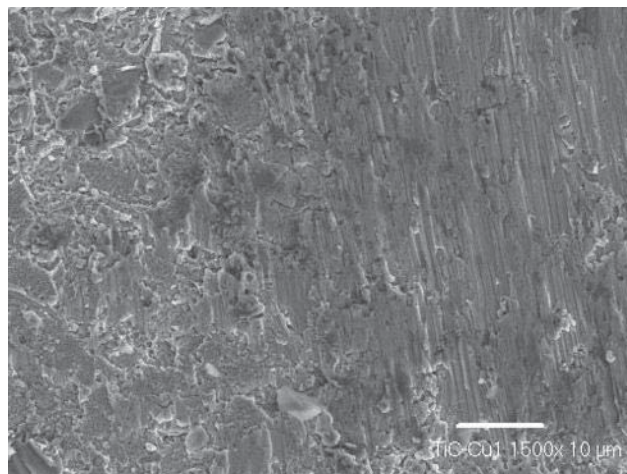


Figura 4.20 Microestructura característica de la fractura para 895°C y 15 minutos.

En la imagen anterior se puede observar la conducta de la fractura generada en el ensayo, siendo esta en partes frágil y en otras dúctil, fenómeno que se puede atribuir a el grado de adhesión entre las partes metálica y cerámica que tiene el compuesto, pues la fractura generada, preferencialmente se dio sobre la interfase formada entre el material compuesto y la aleación de aporte, encontrando que

cierta cantidad de partículas cerámicas se desprendieron durante el ensayo, generando estos dos tipos de fractura.

A diferencia de los ensambles generados anteriormente, los generados con el incremento de tiempo de permanencia llegando hasta 30 minutos, la fractura observada (Fig. 4.21), muestra una mayor tendencia a que esta se comporte como una fractura dúctil, debido a que el incremento de tiempo genera que la difusión aumente y genere con ello una interfase entre el Cu y la aleación más coherente, con una composición más homogénea a lo largo del ensamble, enriqueciendo con ello la interfase compuesto-aleación del elemento plata, muestra de ello es que la fractura se genera en esta zona, desprendiendo cierta cantidad de partículas como se muestran en la figura 4.22.

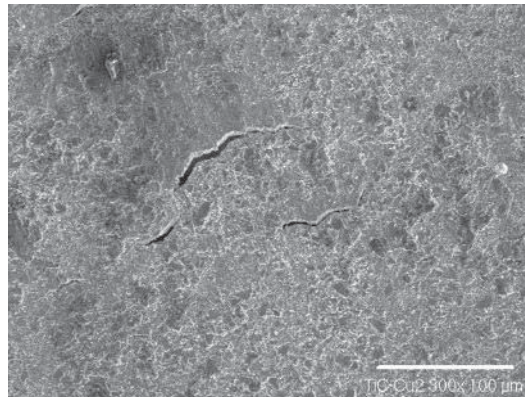


Figura 4.21 Microestructura de la fractura para 895°C y 30 minutos

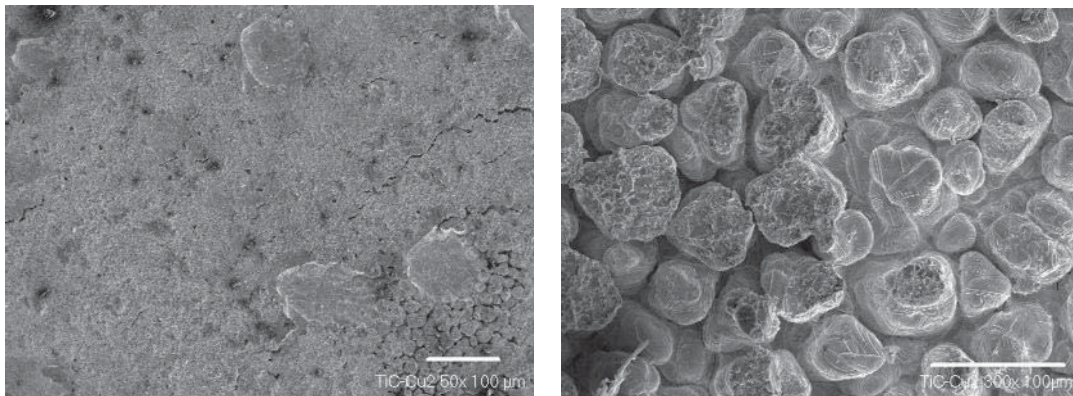


Figura 4.22 Microestructura de la fractura para 895°C y 30 minutos, desprendimiento de partículas cerámicas.

Con el incremento de la temperatura, hasta 935°C (Fig. 4.23) el comportamiento de la resistencia aumento, de igual forma incremento el desprendimiento de las partículas de TiC, pues la interfase entre la aleación y el cobre disminuyo significativamente su contenido de plata, y esta difundió en gran medida hacia el compuesto incrementando con ello las propiedades del ensamble, comportamiento mostrado en la tabla 4.12 mostrada anteriormente, y en la figura 4.24, donde se grafican los valores promedio del comportamiento de las probetas a diferentes condiciones.

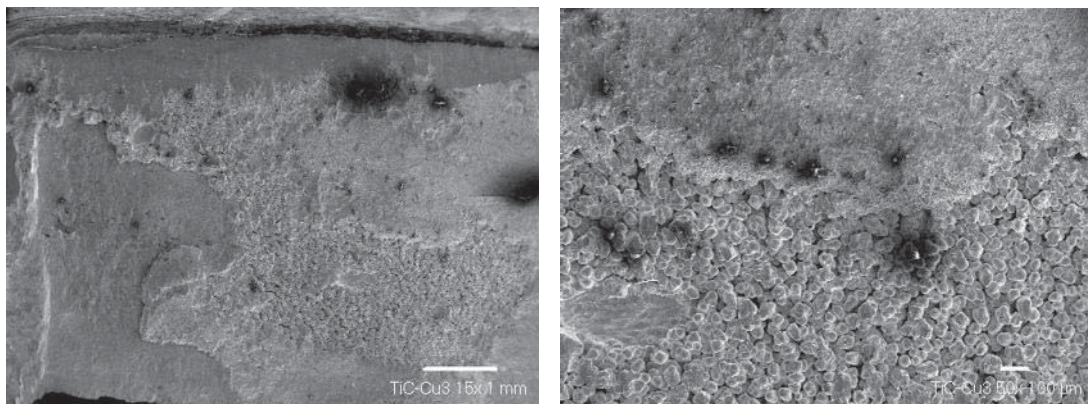


Figura 4.23 Microestructura de la fractura para 935°C y 15 minutos, desprendimiento de partículas cerámicas.

La figura muestra dos diferentes zonas de la intercapa expuesta. Las imágenes fueron tomadas únicamente a los residuos de unión remanentes sobre la cara del compuesto. En la imagen (a) se observa una zona en la cual se encontró cobre, posiblemente parte del mismo provenga de la probeta de unión adherida a la aleación de aporte. La imagen (b) presenta otra zona de la unión en la que se observa parte de la superficie del compuesto (parte inferior), y zona metálica, aparentemente procedente en este caso de la intercapa de unión.

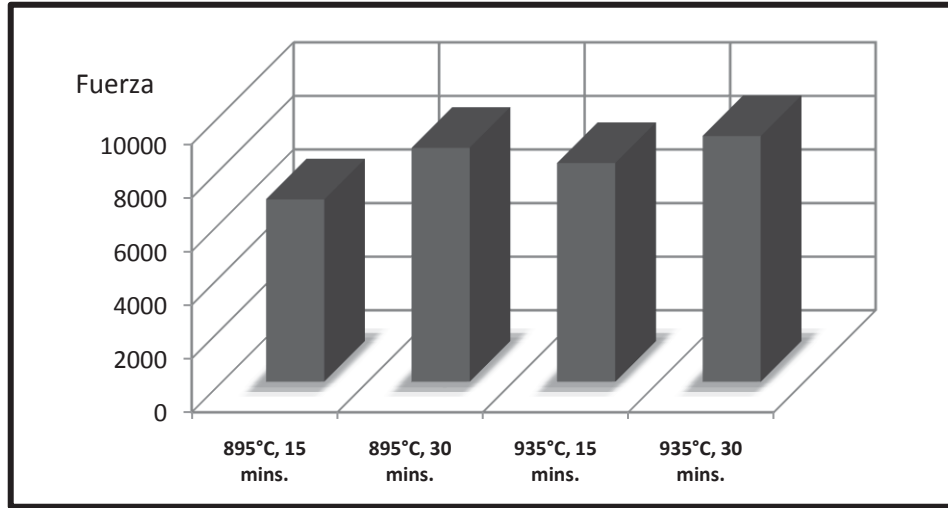


Figura 4.24 Valores de resistencia al corte de la probetas a diferentes condiciones.

Tal y como se observa en la gráfica de la figura 4.24 y congruentemente con la tendencia mostrada y mencionada anteriormente, los valores de resistencia al corte para las arreglos unidos a 935°C y 30 minutos (Fig. 4.25) fue el que mejor resultados presento, pues al enriquecerse de plata en la superficie próxima a la interfase, la fractura incremento su tendencia a comportarse de manera dúctil, sin embargo al igual que las probetas unidas en otras condiciones esta también fallo entre en la zona formada entre el material compuesto y la aleación de aporte.

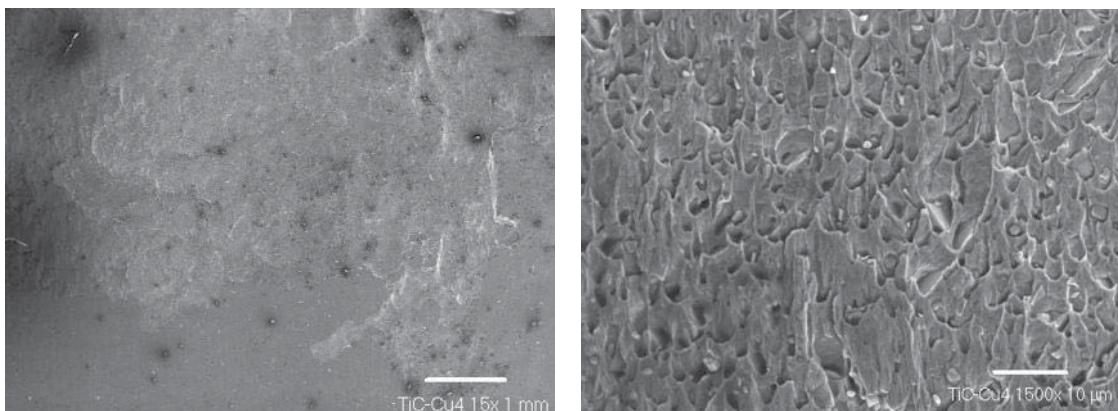


Figura 4.25 Microestructura de la fractura para 935°C y 30 minutos, tendía dúctil de la fractura.

La figura, muestra claramente dos zonas, la primera una clara proveniente del Cu adherido a la cara expuesta del material compuesto, y una granulosa, que al examinar a mayor magnificación, permitió observar que se trata de la superficie del compuesto TiC/Cu. Aparentemente las protuberancias claras corresponden a ligas metálicas formadas entre la intercapa de unión y la matriz de cobre del compuesto fracturada por tensión. Este fenómeno indicaría que tales ligas retardan el proceso de fractura interfacial de la unión, pues la fractura del lado del compuesto sucede preferencialmente a través de las caras expuestas del refuerzo cerámico TiC que constituye la zona de menor adhesión del arreglo unido.

La superficie de fractura mostrada, con dimensiones de cara expuesta de  $1 \text{ cm}^2$ , fue analizada por difracción de rayos-x con el propósito de evaluar posibles productos interfaciales de reacción en el arreglo de unión. Como se muestra en el difractograma correspondiente (Fig. 4.26), las únicas fases presentes resultaron ser CuTi y TiC.

Esto indica la detección de TiC y la matriz de cobre en la cara de compuesto expuesta en la fractura. No se obtuvo señal por difracción rayos-x correspondiente a las reflexiones de la plata, por lo que se considera que finalmente la combinación cuaternaria de la aleación de aporte Ag-Cu-Zn-Ti, presenta buena adhesión y consecuente unión a los materiales a unir Cu y TiC/Cu, que incluso la fractura ocurre preferentemente a través de la interface de estos con la aleación de aporte y no a través de la intercapa misma.

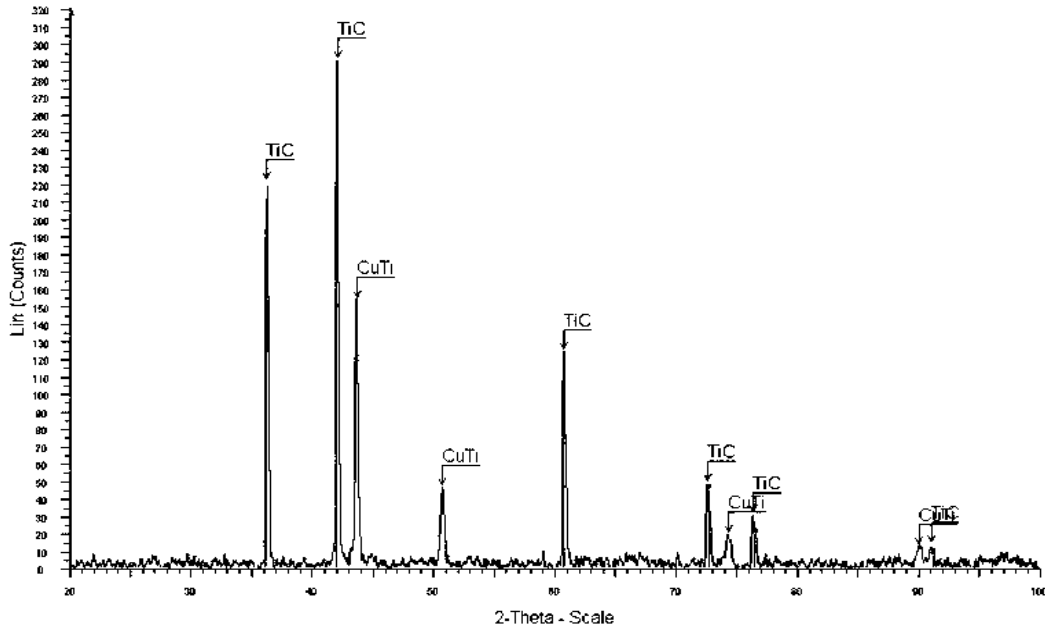


Figura 4.26 Difractograma de rayos-x efectuado en la superficie de fractura del ensamble de unión brazing TiC/Cu a Cu empleando la aleación de unión.

Los compuestos mostrados en el Difractograma anterior, fueron los mismos observados para todas las probetas examinada por esta técnica, es por ello que solo se muestra uno de los cuatro difragtogramas obtenidos.

Los valores obtenidos en este estudio mediante el ensayo de resistencia al corte son comparados en la Tabla 4.12 con la propiedad de resistencia de otros sistemas reportados en la bibliografía. Las resistencias actuales fluctúan de 67.9 a 91.6 MPa, valores de resistencia que demuestran excelente adhesión para aplicaciones funcionales, y en cierta medida, cercanos a aquellos empleados en aplicaciones estructurales.

Tabla 4.12 Comparación de resistencia al corte diferentes ensambles con relación a la mejor resistencia mostrada en los ensambles TiC/Cu • Cu-Ag-Zn + Ti • Cu

Unión	Aleación	Condiciones	Resistencia al corte (MPa)	Aplicación
<sup>[46]</sup> TiC/Ni – Acero	13Ag-54Cu-33Zn	15 min 850°C	100	Estructural
<sup>[3]</sup> Ti(C,N) – Acero	43Ag-29Cu-26Zn-2Ni	15 min 870°C	180	Estructural
<sup>[48]</sup> Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Cu	72Ag-28Cu	30 min 840°C	40	Funcional
<b>TiC/Cu – Cu</b>	<b>Cu-Ag-Zn-Ti</b>	<b>30 min 935°C</b>	<b>91.6</b>	<b>Funcional</b>
<sup>[47]</sup> Inconel X-750 - Inconel 718	AMS 4777	120 min 1150°C	550	Estructural

# CONCLUSIONES

Con objeto de ser sometidos a un proceso de unión disímil, fue posible fabricar compuestos particulados TiC/Cu con un contenido cerámico de 60% volumen. La temperatura, atmósfera de trabajo y tiempo de infiltración capilar, aseguran obtener compósitos libres de productos de reacción y porosidad residual cercana a 1%, mostrando una densidad de  $6.47 \text{ g/cm}^3$ , dureza de 36 HRC y módulo elástico de 173.3 GPa.

Es posible producir uniones brazing a partir de  $895^\circ\text{C}$  y tiempos de permanencia desde 15 minutos en arreglos compósito-intercapa-cobre, donde la intercapa es de naturaleza cuaternaria y formada *in situ* al agregar cantidades mínimas de Ti en polvo a la laminilla Cu-Ag-Zn, para una composición química final de la aleación de aporte de 55.99Cu - 19.98Ag - 23.99Zn - 0.01Ti. Los parámetros de estudio indican la necesidad de la adición de Ti para llevar a cabo la unión metal a compósito; el proceso es por tanto una unión brazing por metal activo. La aleación ternaria 56Cu-20Ag-24Zn no es capaz de promover la unión disímil por sí sola.

Las interfaces formadas, TiC/Cu-intercapa e intercapa-Cu, producto del proceso de unión brazing, se caracterizan por su uniformidad y estar libres de defectos microestructurales tales como poros y/o grietas. La aleación de unión está completamente adherida a las probetas de cobre y compuesto, formando un ensamble disímil pero coherente.

La difusión de Ag, procedente de la laminilla del material de aporte, hacia el material compuesto, incrementa con el tiempo de permanencia y la temperatura de trabajo. El grado de adherencia de las partes se asocia al fenómeno difusivo,

encontrando que para el arreglo unido a 895°C y 15 minutos, la resistencia al corte es de 69 MPa, mientras que la unión a 935°C por 30 minutos muestra una resistencia de 92 MPa. Los valores de resistencia son competitivos con otros ensambles estructurales, a pesar de su atención pretendida para aplicaciones funcionales.

Aplicando las variables de unión brazing propuestas, sería posible efectuar la unión de formas complejas TiC/Cu a Cu con aplicaciones en la industria electrónica. Los valores de resistencia y la caracterización microestructural de la interface de unión, indican una unión continua libre de defectos, características deseables en una interface a través de la cual se genere un flujo térmico.

# REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Lixia Zhang, Jicai Feng, Baoyou Zhang, Xiangmeng Jing “Ag–Cu–Zn alloy for brazing TiC cermet/steel” National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Xidazhi Street No. 92, Harbin 150001, China
2. J. A. Rodríguez Infiltración de Compósitos TiC/Ni para aplicaciones de alta temperatura, Memoria de residencias profesionales.
3. Edgar Martín Cano Tavera “Síntesis de materiales compuestos de matriz de cobre reforzados discontinuamente con carburos de titanio” Tesis profesional, Junio 2006
4. M. Braulio Sánchez “Caracterización de la unión brazing compuesto Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Cobre Metálico”, Tesis Profesional, Marzo 2010
5. G. Rodríguez O. “Síntesis de Compósitos de Magnesio con alto contenido de Nitruro de Aluminio”, Tesis Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas UMSNH, 2006
6. Handbook of joining technologies
7. Handbook of Composites, S.T. Peters. 1998 Chapman & Hall
8. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications. Hugh O. Pierson. Noyes publications.
9. William F. Smith. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, ED Thomson, Tercera Edición, 1998.
10. T.W.Clyne, F.R.Jones “Composites: Interfaces”. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, (ed.), Elsevier, 2001, p.p. 1-13
11. Donald R. Askeland, Pradeep P. Ciencia e Ingeniería de los Materiales 4a. edición, 2004, Edit. Thomson
12. F. L. Matthews, R. D. Rawlings. Composite Materials Engineering and Science, 1999

13. Li Yajiang, Zou Zengda, Holly Xiao, Feng Tao, Wang Xinghong “A study on microstructure in the brazing interface of WC–TiC–Co hard alloys” a) Key Lab of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of education, Shandong University, Jinan 250061, PR China; b) University of Northern Virginia, VA 20147, USA.
14. A. Contreras, M. Salazar, C. A. León, R. A. L. Drew and E. Bedolla, “Kinetic Study of Infiltration of Aluminium Alloy into TiC performs”, Material and manufacturing Processe.
15. “Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, 3.7 – “Composites: MMC, CMC, PMC”, A Mortensen (ed.), Elsevier, 2001
16. T. W. CLYNE, “Thermal and Electrical Conduction in MMCs” Comprehensive Composite Materials Elsevier Science, 2000, Volume 3; pp. 447-468
17. A. Albores M. “Influencia de las Energías Interfaciales en la Ebullición”. Escuela de Ingeniería y Ciencias, Universidad de las Américas, Puebla. Tesis profesional, 2008.
18. Derek Hull. An Introduction to Composite Materials. Cambridge University Press, Trumpington Street, Cambridge, CB2 1RP. Ed. Reverté
19. Krishan K. Chawla, Composite Materials: Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Ed. Springer Science, 1988
20. J. C. Halpin, “The Halpin-Tsai Equations: A Review”, Polymer Engineering and Science, 1976, Vol. 16. No. 5
21. C.L. Hsieh, W.H. Tuan, “Thermal expansion behavior of a model ceramic–metal composite”, Materials Science and Engineering 2007 p.p. 453–458
22. M. Kandula, On the Effective Thermal Conductivity of Porous Packed Beds with Uniform Spherical Particles, ASRC Aerospace, John F. Kennedy Space Center, FL, USA
23. Metals Handbook Vol. 1, Propierties and Selection of Materials, 9<sup>th</sup> Edition 1984.

24. Zhihong Zhonga,\*, Zhangjian Zhou, Changchun Ge. Brazing of doped graphite to Cu using stress relief interlayers. *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 2662–2670
25. Patricia Fernandez m. “Applications of Metal Matrix Composites in electric and electronic industries”, *DYNA Edición* 149 - 2006
26. Olivier Beffort. *Metal Matrix Composites (MMCs) Properties, Applications & Machining*, EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Research and Testing Dept. Materials Technology
27. Mel M. Schwartz, “Brazing” 2<sup>nd</sup> Ed. ASM International 2003
28. José Lemus R., *Diffusion Bonding of Silicon Nitride to Titanium*, Ph.D. Thesis. McGill, University, Canada, 2000.
29. Moreno Jesús, *Brazing “Soldadura Fuerte”, Curso soldadura fuerte, principios-proceso*, Julio 2006
30. M. G. Nicholas, *Joining Processes: Introduction to brazing and diffusion bonding*, Kluwer, Academic Publisher, 1998.
31. R. M. do Nascimento; A. E. Martinelli; A. J. A. Buschinelli. Recent advances in metal-ceramic brazing, *Ceramica* vol.49 no.312 Sao Paulo Oct.Dec. 2003
32. L.X. Zhang, J.C. Feng, P. He “Brazing temperature and time effects on the mechanical properties of TiC cermet/Ag–Cu–Zn/steel joints” National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.
33. B. Riccardi, C.A. Nannetti, J. Woltersdorf, E. Pippel, T. Petrisor, 2002 *Journal of Materials science* 37 (2002) 5029-5039
34. Leif Halbo and Per Ohlckers: *Electronic Components, Packaging and Production*, Chapter 3, Materials and Basic Processes, P 3.1-3.53
35. C. Zweben, "Composite Materials And Mechanical Design", *MECHANICAL ENGINEERS' HANDBOOK*, Second Edition, Myer Kutz, Ed, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998 (In Press).

36. Navarro Ugena Carlos, Barbero Pozuelo Enrique, Teoría de Estructuras. Mecánica de Medios Continuos y Teoría de estructuras. Universidad Carlo III de Madrid, abril 2008
37. Material selection and processing Engineering Department, University of Cambridge. Cambridge CB2 1PZ United Kingdom, Febrero 2002
38. J. Martínez “Unión de Compósitos TiC/Cu a Cobre por técnicas de Brazing” Tesis Profesional, Enero 2008
39. M. Singh, T.P. Shpargel, G.N. Morscher, R. Asthana “Active metal brazing and characterization of brazed joints in titanium to carbon-carbon composites” Materials Science and Engineering A 412 (2005) 123–128
40. Journal of materials science, 1996. v 31, n. 17. p 4545, 8p  
Bushby, R S; Hicks; Scott, VD
41. Ye Dameng, Zhang Xiuhai, Rare metals Elsevier Vol. 29 No1. Feb 2010 p.72
42. Xiaoei Wu, R. S. Chandel, Hang Li, Journal of Materials Science 36 (2001) 1539- 1546
43. Polanco Rodríguez Raquel, Procesos de unión y estudio de interfaces en  $Si_3N_4$  y  $ZrO_2$ , instituto de cerámica y vidrio consejo superior de investigaciones científicas Madrid 2007
44. M. B. D. Ellis. Joining of aluminium based metal matrix composites. International materials Reviews, 1996, V. 41, N. 2, P. 41, 18 P
45. Cam, G; Kocak, M. Progresss in joining of advanced materials. International materials reviews, 1988, V.43, N.1, P.1
46. C. F. David, F. M. Raquel, G. A. Lorena, G. G. Arturo “Materiales Compuestos”
47. Materiales Metálicos y Aleaciones, Ciencia de Materiales. 4o curso. Universidad de Málaga 2004/2005
48. Kalpakjian, Serope, Schmid, Steven R. Manufactura Ingeniería y Tecnología. 4a Ed. Prentice Hall, México 2002
49. Galvan Llopis V. Soriano Cubells M. Elson Zaragoza C. Materiales Metálicos. Ed. UPV

50. William D. Callister, Jr. Materials Science Engineering an Introduction. Seventh Edition. Departament of Metallurgical Engineering. The University of Utah