Recubrimientos metálicos sobre alúmina mediante procesos de reducción autocatalítica

J. M. GÓMEZ DE SALAZAR¹, A. UREÑA², I. BENEITE¹

¹Dpto. de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid

²Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles (Madrid)

En el presente trabajo se describe un método de obtención de recubrimientos de cobre sobre un cerámico tenaz como es la alúmina. Una de sus principales aplicaciones se encuentra en la industria electrónica, aunque también puede ser empleado como intermediario en la fabricación de uniones disimilares entre un metal y un cerámico mediante técnicas de unión en estado sólido o en soldadura fuerte reactiva. Se describen las condiciones óptimas de activación de la alúmina mediante sales de Ni, y la influencia que posee la preparación superficial de este sustrato (Al_2O_3) sobre las capas de Cu obtenidas. Este proceso se realiza mediante reducción autocatalítica, habiéndose estudiado como influye la velocidad de deposición sobre la adherencia de la capa de cobre. También se realizaron estudios cinéticos del proceso de recubrimiento mediante ensayos gravimétricos y electroquímicos. Con el fin de obtener recubrimientos que tuvieran una elevada resistencia (adherencia) fue necesario aplicar tratamientos térmicos posteriores al metalizado. El principal objetivo fue que se estableciera una unión química entre la alúmina y el cobre, por formación de espinelas Al-Cu. Por este motivo, en el trabajo se describen igualmente estos aspectos de la investigación.

Palabras clave: Recubrimientos, electroless, adherencia, alúmina, cobre.

Metalic coating on alumina substrates by autocatalytic reduction processes (electroless)

In this work, a method for obtaining copper coating on alumina is described. One of the main applications for this coating is in the electronic industry, although it can be used as well as interlayer for dissimilar bonding between metals and alumina, both by solid state joining and by active brazing. The optimal activation conditions for the alumina using Ni salts and the influence of the surface preparation on the copper coating characteristic are described. The coating application is based on an autocatalytic reduction method. The influence of the deposition rate on the adherence of the copper coating has been studied as well. A kinetic study was carried out applying gravimetric and electrochemical methods. To obtaining coating with high adherence, it was necessary to apply heat treatments after the metallization process. The main objective of them was to achieve a chemical bond between the alumina substrate and the copper coating by formation of Al-Cu spinels, instead of the single mechanical bond.

Key words: Coating, electroless, adherence, alumina, copper.

1.- INTRODUCCION.

La metalización por reducción autocatalítica, conocida por "electroless", permite obtener recubrimientos metálicos, similares a los que se obtienen por procesos electroquímicos, pero sin el empleo de una fuente de una corriente externa. El sustrato (cerámico, polímero, etc.) es sumergido en una disolución constituida por la sal del metal a depositar, un reductor y un complejante. Este último, al dosificar la cantidad de catión metálico libre, cumple la función de impedir que se alcance el producto de solubilidad del hidróxido metálico, ya que la metalización se realiza en un medio alcalino. De esta forma, se evita la descomposición del baño originada por la reducción descontrolada del ión metálico en el seno de la disolución. Otras formulaciones químicas del baño incluyen diversos compuestos que permiten incrementar la cinética del proceso, son los denominados aceleradores. Otros son añadidos para aumentar la estabilidad de la disolución, denominados inhibidores (1-6).

Aunque el mecanismo de deposición metálica por esta vía química ha sido estudiado por gran cantidad de autores, todos ellos coinciden en afirmar que la metalización autocatalítica transcurre a través de un mecanismo electroquímico. En la superficie del sustrato, se producen simultáneamente tanto las reacciones de deposición del metal como la oxidación del reductor, cumpliendo la denominada teoría del potencial mixto (7, 8).

Para que tenga lugar la metalización, es necesario que el sustrato posea suficiente actividad catalítica, con el fin de que la reacción de oxidación tenga lugar a una velocidad razonable. Cu, Ni, Au, Ag y, en general, el resto de metales nobles serán capaces de catalizar el proceso, y serán los únicos que puedan ser empleados como recubrimiento. Esto es debido a que una vez que comienza la deposición del metal, éste será el encargado de catalizar la reacción anódica del proceso.

Si el sustrato no posee la suficiente actividad catalítica, como ocurre con los materiales cerámicos, poliméricos, metales o aleaciones pasivables, éstos deben ser sometido a un proceso previo denominado “catalización superficial”. Este consiste en depositar sobre su superficie agregados (clusters) de un metal noble que actúan como centros activos sobre los que se inicia la metalización. En teoría, cualquiera de los metales antes mencionados podrían servir para este propósito, aunque en la práctica y debido a su mayor eficacia, suele utilizarse el paladio. Las referencias sobre la activación de superficies no catalíticas mediante este metal son muy numerosas; sin embargo, resulta muy difícil encontrar trabajos que empleen otros metales como son el Cu, Ni, etc. para este propósito (1).

Aunque este tipo de recubrimientos metal-cerámico se utilizan con gran profusión en muchas tecnologías, una de las posibles aplicaciones es la de facilitar la unión estructural entre un metal y un cerámico tenaz.

En la actualidad, para lograr una unión Cu-Al₂O₃ se emplean métodos de soldadura como son: soldadura eutéctica, soldadura en estado sólido (difusión), metalización en fase vapor (PVD), etc. Esta última es la más aplicada a nivel industrial al ser la que mejor se adapta a los procesos de fabricación en serie. Sin embargo, la mayoría de los estudios relacionados sobre los mecanismos de formación de la interfase Cu-Al₂O₃ y la termodinámica del sistema, están basados en los resultados obtenidos mediante las primeras (12 a 16).

Durante la formación de una interfase metal-cerámico pueden intervenir mecanismos de unión mecánica, física y/o química (17 y 18). La mayor parte de las técnicas de metalización empleadas para la obtención de estas interfases heterogéneas pueden producir interacciones de tipo mecánico y físico entre sustrato y recubrimiento. Sin embargo, no suelen darse las condiciones termodinámicas necesarias para la formación de nuevas especies por reacción química.

Los esfuerzos realizados en el campo de la metalización de sustratos cerámicos por reducción autocatalítica (“electroless”), suelen centrarse en conseguir unas condiciones óptimas de activación del sustrato y/o metalización que permitan incrementar la cinética del proceso y mejorar distintas propiedades de los depósitos (19 a 21). Sin embargo, no se han encontrado trabajos que estudien la posibilidad de mejorar la adherencia de los recubrimientos mediante la formación de nuevos compuestos en la interfase como son las espinelas CuAl₂O₄ y CuAlO₂.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1 Materiales Base.

El material cerámico utilizado en la presente investigación, fue alumina de pureza 99,9% (calidad electrónica) suministrado en forma de placas con las dimensiones de 12x12x1 mm.

2.2 Técnica de recubrimiento.

El proceso de metalización se realizó utilizando disoluciones recientemente preparadas y según el siguiente método operativo:

- **Lavado** del sustrato y ataque en medio ácido mediante baños sucesivos de acetona, NaOH 10% y HF 35%, en ultrasonidos a 60 °C.

TABLA I. CONDICIONES DE SENSIBILIZACIÓN.

NiCl ₂	T. DE SENSIBILIZACIÓN (min)
0,1 (C1)	1
	30
	60
	180
	300
0,2 (C2)	1
	30
	60
	180
	300
0,3 (C3)	1
	30
	60
	180
	300

TABLA II. CONDICIONES DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

TRATAMIENTO	TT1	TT2
PRESIÓN DE O ₂	Constante 4•10 ⁻³ Pa (Para alcanzarla se abría vacío al llegar a 950°C)	4•10 ⁻³ Pa durante 30 min (Para alcanzarla se abría vacío al llegar a 950°C)
TRATAMIENTO	TT3	TT4
PRESIÓN DE O ₂	10 Pa durante 5 min (Para alcanzarla se abría vacío al llegar a 950°C)	Constante: 2•10 ⁻³ Pa.

- **Sensibilización** de la superficie mediante una disolución de NiCl₂. En la Tabla I se recogen las concentraciones y tiempos utilizados para tal fin (9).

- **Activación** mediante una disolución compuesta por KBH₄ y NaOH (9).

- **Metalización** en una disolución básica (pH=12,25) constituida por CuSO₄, HCHO y EDTA. El pH de la disolución se controla constantemente adicionando pequeñas cantidades de NaOH cuando existían modificaciones de los valores de pH fijados (9).

Entre las etapas de sensibilización, activación y metalización el sustrato se sumergió en un baño de acetona con el fin de eliminar los restos de las disoluciones y así evitar la contaminación de los distintos baños. Las características químicas y microestructurales de los recubrimientos fueron analizadas mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), y microanálisis EDS y espectroscopía Auger.

- **Tratamientos Térmicos.** Las muestras fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 950°C, en un horno de vacío Edwards. El calentamiento hasta alcanzar la isoterma se realizó con una velocidad de 10°C/min.. El tiempo de mantenimiento en la isoterma fue de 60 minutos en todos los ensayos; el enfriamiento fue en el horno de vacío a la velocidad de 3°C/min., hasta temperatura ambiente. En la Tabla II, se recogen las condiciones de presión parcial de oxígeno utilizadas en los ensayos.

- **Estudios cinéticos.** Los ensayos cinéticos se realizaron mediante el estudio comparativo de estudios electroquímicos y gravimétricos según el siguiente método operativo.

• **Ensayos electroquímicos:** Obtención de E_{dep} e i_{dep} a partir de medidas de potencial en circuito abierto, resistencia de polarización y curvas de polarización, para cada valor de pH estudiado: 11,75 12 12,25 12,5.

- Electrodo de referencia AgCl/Ag

- Contraelectrodo: Pt

- Electrodo de trabajo: Placa de alúmina recubierta con cobre por "electroless"

• **Ensayos gravimétricos:** Pesadas efectuadas sobre recubrimientos obtenidos en las distintas condiciones de pH y ataque ácido (HNO_3 6N o HF 35%), y tiempo de metalización de 4h.

• **Ensayos de adherencia** (tracción): Se realizaron sobre muestras tratadas térmicamente y sin tratar, con una maquina universal de ensayos bajo la norma ASTM C-633-79.

3.- RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1 Catalización superficial.

La primera etapa de sensibilización determina la cantidad de níquel que quedará adsorbida sobre el sustrato y activará la posterior metalización con Cu. Con objeto de establecer cuales son las condiciones óptimas de sensibilización, se diseñaron diferentes experimentos con concentraciones variables. Igualmente, los tiempos de residencia en estas disoluciones se modificaron con el objeto de encontrar las condiciones óptimas del proceso. Las concentraciones máximas de Ni sobre la superficie de la alúmina que se obtuvieron cuando se utilizaban las disoluciones C2 y C3 (ver Tabla I), y para tiempos de residencia en la solución de sensibilización iguales o superiores a 60 min. (figura 1). En esta etapa del proceso, puede aparecer el desprendimiento de H_2 según la reacción:

Figura 2a. Núcleo de Ni, formado durante las primeras etapas de sensibilización.

Figura 3. Superficie sensibilizada, distribución homogénea.

Figura 1. Contenido de Ni en la etapa de sensibilización en función de la concentración y el tiempo de sensibilización.

Este fenómeno puede originar la presencia de porosidad en el recubrimiento de Cu durante la posterior etapa de metalización.

Cuando se estudia la superficie activada de la alúmina mediante SEM se comprueba que durante las primeras etapas del proceso, aparecen sobre dicha superficie de la alúmina pequeñas formaciones de Ni (fig. 2 a). La distribución de la radiación $K\alpha$ del Ni se muestra en la figura 2b, comprobándose que la mayor intensidad de puntos coincide con los núcleos de Ni depositado, la distribución de níquel sobre la superficie es no obstante muy homogénea, como queda recogido en la figura 3. Este tipo de activación y sensibilización genera durante el posterior proceso de metalización, recubrimientos de cobre muy uniforme y con un tamaño de grano extremadamente fino, que es el óptimo para posteriores aplicaciones (figura 4).

Figura 2b. Imagen de rayos X de la radiación $K\alpha$ del Ni.

Figura 4. Aspecto del recubrimiento de Cu como resultado de la metalización

Los análisis ESCA (Figura 5) realizados sobre la superficie del sustrato activado, muestran la presencia de elementos como Al, O, Ni, B y K. La presencia de K puede explicarse como consecuencia de haber realizado un inadecuado proceso de lavado, después del etapa de activación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que un aclarado demasiado enérgico puede provocar el desprendimiento de los agregados de níquel depositados en la superficie. Otro detalle que se debe destacar es la presencia de boro procedente del BH_4^- empleado en la reducción del Ni^{2+} , que formaría agregados de Ni_2B (10), que se adhieren al sustrato de alúmina.

3.2. Cinética de la metalización.

El estudio cinético realizado mediante técnicas electroquímicas y gravimétricas ha demostrado que el espesor de la capa de Cu^+ , es función del pH. Se comprueba como, al aumentar el pH, aumenta la ganancia de peso, hasta valores de pH iguales a 12,25. Sin embargo, a partir de este valor el incremento de pH no origina un aumento de espesor de la capa de recubrimiento apreciable. Este tipo de comportamiento determinado por gravimetría, también se ha observado a partir de medidas electroquímicas, aunque la cantidad de cobre depositada y determinada por el método electroquímico (Tabla III), es algo mayor que el determinado por el gravimétrico. Las ecuaciones siguientes muestran el incremento de peso por unidad de área en función del pH para una preparación superficial con HF (35%)

- Método gravimétrico: $\text{mg/cm}^2 = -220,1 + 35,9\text{pH} - 1,5\text{pH}^2$
- Método electroquímico: $\text{mg/cm}^2 = -324,9 + 52,7\text{pH} - 2,1\text{pH}^2$

3.3 Influencia de la preparación superficial del sustrato y de la cinética de metalización sobre la adherencia del recubrimiento.

La unión entre el recubrimiento metálico y el sustrato cerámico se produce principalmente mediante un mecanismo de anclaje mecánico. Por lo tanto, la topografía de la superficie del sustrato jugará un papel determinante en la adherencia final del recubrimiento. La rugosidad superficial de los sustratos cerámicos puede incrementarse mediante métodos como pueden ser lixiviación química, ataque térmico y desbaste mecánico. En este caso, se utilizaron ataques con ácidos inorgánicos como HNO_3 , con una concentración 6N, y HF al 35%. Se compararon las adherencias obtenidas para recubrimientos depositados en ambas condiciones, para determinar cual de los dos tratamientos ácidos es el óptimo para tal fin. La figura 6 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de adherencia, estos valores de adherencia son similares los obtenidos por K. Yoshino (11). Los mejores resultados obtenidos para la alúmina tratada con la disolución de HF 35% son consecuencia de la superficie más abierta que se genera en el sustrato cerámico en estas condiciones, lo que permite que la deposición del cobre tenga lugar en los huecos intergranulares. Con ello se favorece el anclaje mecánico de la lámina de Cu depositada, como se observa en la imagen de SEM de la figura 7.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que los valores de adherencia están influenciados por los niveles de pH de la disolución de metalización. Para unas condiciones de preparación superficial determinadas, el incremento de la concentración de OH^- , produce un aumento en la velocidad de deposición, y participa directamente en la semirreacción anódica:

Sin embargo, una velocidad de metalización excesivamente

Figura 5. Análisis Auger de la superficie de sensibilización.

TABLA III. ESTUDIO CINÉTICO.

pH	Gravimetría mg/cm^2	Ensayos electroquímicos mg/cm^2
11,75	2,8	3,2
12,00	3,2	3,8
12,25	3,5	4,3
12,50	3,55	4,35

Figura 6. Variación de la resistencia de adherencia en función del Ph y de las condiciones de ataque superficial.

Figura 7. Aspecto de la superficie de metalización, y estructura abierta de alúmina.

alta provoca que la superficie quede rápidamente recubierta, impidiéndose de esta forma la deposición del cobre entre los huecos del substrato. En la figura 8, se muestra un esquema del posible proceso de metalización, cuando se tiene una cinética de metalización lenta o rápida. El ataque con HF 35% permite obtener un valor de adherencia máximo con una velocidad de metalización elevada. Esto se logra gracias a que la disolución metalizante penetraría a través de los huecos intergranulares del cerámico, permitiendo la deposición de cobre en el interior de ellos. De esta forma, se consigue un anclaje mecánico entre ambas superficies (principal responsable de la adherencia del recubrimiento en ausencia de tratamiento térmico) al mismo tiempo que se facilitaría una posible unión de tipo químico durante un posterior tratamiento térmico.

3.4.- Tratamientos térmicos.

Las figuras 9 y 10 muestran los cortes transversales de muestras recubiertas que han sido sometidas a los tratamientos TT2 y TT3, respectivamente (ver Tabla II). El orden ascendente en la denominación del tratamiento indica condiciones cada vez más oxidantes.

Las micrografías de los recubrimientos observados muestran la existencia del desprendimiento de la capa superficial. Esta capa ha sido identificada mediante difracción de rayos X como la fase Cu_2O (Figura 11). En estas condiciones, no fue posible realizar el ensayo de adherencia debido a la gran heterogeneidad y falta de espesor que presentan los recubrimientos obtenidos.

Las muestras recubiertas que fueron sometidas al tratamiento TT1, presentan una microestructura muy similar a la de un material compuesto de matriz metálica con partículas de Al_2O_3 (Figura 12). Este hecho puede deberse a la cooperación de dos fenómenos:

- Fusiones parciales de cobre en la proximidad de la interfase que habrían permitido su penetración a través de la superficie abierta de la alúmina.
- Tensiones generadas como consecuencia de la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre ambos materiales, lo que puede conducir a la separación de algunos granos de alúmina en la interfase. Estos pueden tener cierta movilidad debido a la elevada plasticidad del cobre a la temperatura del tratamiento, lo que facilitaría la migración hacia la superficie durante los procesos de recristalización y crecimiento del grano de Cu.

La adherencia determinada con este tipo de tratamientos térmicos es superior a los 20 MPa, no habiéndose podido medir valores superiores dado que el adhesivo empleado en el ensayo no tenía la resistencia suficiente. La rotura se producía en todos los casos por la intercara adhesivo-recubrimiento. Sin embargo, este valor es notablemente más elevado que los obtenidos sin tratamiento térmico, lo cual permite deducir la posible presencia de productos de reacción en la interfase, como consecuencia de la reacción química entre el substrato y el recubrimiento durante el tratamiento térmico.

Los estudios realizados mediante difracción de rayos X de los distintos recubrimientos tratados (figura 11), no muestran la presencia de fases mixtas oxidadas como son las espinelas CuAl_2O_4 y CuAlO_2 . Sin embargo, estos resultados no son concluyentes, ya que las condiciones de presión parcial de oxígeno utilizadas en la atmósfera del horno no son lo suficientemente oxidantes como para formar una cantidad elevada de estos óxidos mixtos. La presencia de estas espinelas ha

Figura 8. Esquema mostrando los mecanismos de metalización, cuando las cinéticas son rápida o lenta.

Figura 9. Superficie obtenida después del tratamiento térmico TT2 (capa de Cu, agrietada y parcialmente oxidada).

Figura 10. Superficie obtenida después del tratamiento térmico TT3 (capa de Cu, agrietada y parcialmente oxidada).

Figura 11. Difractogramas de rayos X de los recubrimientos tratados térmicamente.

sido, sin embargo, confirmada mediante microanálisis de espectros de rayos X (EDS). En la figura 13, se muestra el análisis EDS de la zona de reacción química cuyo resultado es una composición relativa de cobre y aluminio, muy próxima al de la espinela CuAl_2O_4 . Como conclusión se puede señalar, que el oxígeno necesario para su formación puede llegar a través de los microporos presentes en el recubrimiento (inherentes a esta técnica de metalización) y del propio disuelto en el cobre. Dicho oxígeno daría lugar a la formación de los óxidos de cobre (CuO y Cu_2O), que reaccionarían con la alúmina, originando las fases anteriormente comentadas.

4.- CONCLUSIONES

1.- El método empleado de catalización superficial con Ni permite sustituir el proceso más extendido (sensibilización con SnCl_2/HCl y activación con PdCl_2/HCl), con resultados aceptables, en cuanto a la calidad del recubrimiento.

2.- Las condiciones de catalización superficial son las principales responsables de la microestructura final del recubrimiento obtenido.

3.- Se ha observado que el desprendimiento de hidrógeno durante la etapa de activación, provoca la formación de acumulaciones locales de níquel, que son las responsables de una falta de homogeneidad en el espesor de la capa metalizada.

4.- La velocidad de deposición determina el mecanismo de crecimiento de la capa de cobre, lo que afecta especialmente al anclaje mecánico entre el recubrimiento y el sustrato.

5.- El empleo de HF 35% permite aumentar la adherencia del recubrimiento al producir un ataque intergranular más energético sobre la alúmina que el obtenido mediante el HNO_3 (6N), lo que hace posible operar a una velocidad de metalización más elevada sin penalizar esta propiedad.

6.- Los tratamientos térmicos realizado a la temperatura de 950°C , han permitido que la adherencia entre sustrato y el recubrimiento de cobre se eleve hasta valores superiores a los 20 MPa, al favorecerse un anclaje químico por formación de las espinelas CuAl_2O_4 y CuAlO_2 .

AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo agradecen a la CAM, la subvención del proyecto N°07N0038/98.

5.- BIBLIOGRAFÍA

1. C. A. Deckert. "Electroless Copper plating". Metal Handbook. Vol. 5. American Society for Metals. pp: 311-322. 1994.
2. N. M. Martyak, B. McDuffie. Plat. "Determination of the mixed potential on synthetic electroless copper bath". Surf. Finish. 2. pp: 69-71. Septiembre 1992
3. M. Paunovic. "Kinetics and mechanism of electroless metal deposition". "Electroless Deposition of Metals and Alloys", Elec. Soc. Ed: INC, NJ. pp: 3-19. 1988
4. K. G. Mishra, R. K. Paramguru.. "Kinetics and mechanism of electroless deposition of copper". J. Elect. Soc.. 143, (2), pp: 510-516. 1996.
5. L. M. Abrantes, J. P. Correia. "On the mechanisms of electroless Ni-P plating". J. Elect. Soc.. 141, (9), pp: 2356-2360. 1994.
6. I. Ohno. "Electrochemistry of electroless plating". Mat. Sci. and Eng. A 146, pp:33-49. 1991.
7. F. E. Stone. "Electroless copper in printed circuit fabrication". "Electroless Plating: Fundamentals and Applications", Ed.: G. O. Mallory, J. B. Hajdu (AESF), Orlando, FL, pp:331-376. 1990.
8. M. Scfflesinger. "Electroless deposition on noncatalytic surfaces". "Electroless Deposition of Metals and Alloys". Elec. Soc. INC., pp: 93-99. 1988.
9. A. E. Duque, N. Romero. "Procedimiento de acondicionamiento por metalización de grafito radioactiva procedente de instalaciones nucleares o su desmantelamiento". EP. N°: P94020-10.

Figura 12. Aspecto del recubrimiento, después del tratamiento térmico TT2. Cristales de alúmina en el interior del Cu.

EDS DE LA FASE CuAl_2O_4

Figura 13. Espectro EDS de zonas de reacción química, formación de la espinela CuAl_2O_4

10. G. O. Mallory. "The fundamental aspects of electroless nickel plating". "Electroless Plating: Fundamentals and Applications", Ed. G. O. Mallory, J. B. Hajdu (L-ds.). AESF, Orlando, FL, pp:1-56. 1990.
11. K. Yoshino, N. Ebina. "Electroless plating on ceramics" Electrochemically Deposited Thin Films", (Proc. Conf.), Honolulu, Hawaii, US. pp: 370-378. 1993.
12. M. D. Baldwin, P. R. Chidambarn, G. R. Edwards. "Spreading and interlayer formation at the copper-copper oxide/polycrystalline alumina interface". Met. and Mat. Trans. A, 25A, pp: 2497-2506. 1994.
13. J. M. Howe. "Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 2. Interface fracture behavior and property measurement". Int. Mater. Rev., 38, (5), pp: 233-256. 1993.
14. C. Beraud, M. Courbiere, C. Esnouf, D. Juve y D. Treheux. "Study of copper-alumina bonding". J. Mat. Sci., 24, pp: 4545-4554. 1989
15. A. Ureña, J. M. Gómez de Salazar, J. Quiñones. "Interface reactions and bonding strength in aluminium alloys AA7075-Alumina diffusion bonds". J. Mater. Sci. 27, pp: 5291-5296. 1992.
16. K. T. Jacob, C. B. Alcock. "Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 ". J. Amer. Ceram. Soc., 58, pp: 192-195. 1975.
17. V. A. Greenhut. "Aluminum/alumina joining". Met.-Ceram. Joining, Proc. Symp. TMS Fall Meet. Miner. Met. Mater. Soc., pp: 119-131. 1991.
18. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Shimada. "Acoustic emission from ceramic/metal joints on cooling" "Surfaces and interfaces in ceramics". Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (7), pp:1060-1064. 1984
19. W. S. Chung, S. Y. Chang, S. J. Lin. "Electroless nickel plating on SiC with hypophosphite as a reducing agent". Plat. Surf. Finish, pp: 68-71. Marzo 1996.
20. S. Y. Chang, S. J. Lin. "Fabrication of SiCw reinforced copper matrix composite by electroless copper plating". Scr. Mat. 35, (2), pp: 225-231. 1996.
21. K. L. Lin, C. S. Jong. "The deposition behaviour of electroless nickel on alumina substrate". Mat. Chem. and Phys., 35, pp: 53-57. 1993.

Recibido: 21-10-98

Aceptado: 1-4-99