



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

ALEACIONES DE COBRE: DESARROLLOS RECIENTES Y NUEVAS PERSPECTIVAS.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS
INDUSTRIALES

Autor: Javier Crespo Cánovas
Directora: María Dolores Avilés González
Codirector: Isidoro J. Martínez Mateo

Cartagena Julio 2021



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Índice.

1. Introducción.....	1
2. Desarrollo histórico.....	2
2.1 Evolución de los procesos de fabricación.....	8
2.2 Extracción y procesamiento del cobre en la actualidad.....	11
3. El cobre y aleaciones del cobre.....	13
3.1 Cobre puro y sus propiedades.....	13
3.2 Aleaciones del cobre.....	21
3.2.1 Latón.....	24
3.2.1.1 Latones alfa.....	29
3.2.1.2 Latones alfa-beta.....	29
3.2.1.3 Latones de silicio.....	30
3.2.1.4 Latones amarillos.....	30
3.2.1.5 Latones de estaño.....	31
3.2.1.6 Latones rojos y latones rojos con plomo.....	31
3.2.1.7 Latones de níquel.....	32
3.2.2 Bronce.....	32
3.2.2.1 Bronces de aluminio.....	36
3.2.2.2 Bronces de manganeso.....	39
3.2.2.3 Bronces de silicio.....	39
3.2.2.4 Bronces con plomo.....	39
3.2.3 Cobre – Berilio.....	41
3.2.4 Cobre – Níquel (Cuproníquel).....	44
3.2.4.1 Aleación Cu-Ni-Si.....	46
3.2.4.2 Aleación Cu-Ni-Sn.....	47
4. Nuevos materiales de matriz de cobre.....	49
4.1 Adición de grafito a la matriz de cobre.....	50
4.1.1 ¿Qué es el grafito?.....	50
4.1.2 Compuesto formado por cobre – grafito.....	50

4.1.2.1	Tipos de procesamiento cobre – grafito.....	51
4.1.2.2	Cobre reforzado con partículas de grafito.....	52
4.1.2.3	Cobre reforzado con bigotes/ fibras cortas.....	52
4.1.2.4	Compuestos de matriz de cobre reforzados con fibras continuas.....	53
4.1.2.5	Propiedades tribológicas.....	53
4.2	Adición de grafeno a la matriz de cobre.....	55
4.2.1	¿Qué es el grafeno?.....	55
4.2.2	Adición de grafeno.....	56
4.2.2.1	Algunos tipos de procesamiento para la adición de grafeno.....	56
4.2.2.2	Propiedades mecánicas.....	58
4.2.2.3	Propiedades eléctricas.....	59
4.2.2.4	Propiedades térmicas.....	60
4.2.2.5	Propiedades tribológicas.....	61
4.2.2.6	Perspectivas y aplicaciones.....	61
4.3	Adición de nanotubos de carbono (CNT) al cobre.....	62
4.3.1	¿Qué son los CNT?.....	62
4.3.2	Adición de CNT	64
4.3.2.1	Propiedades mecánicas.....	64
4.3.2.2	Propiedades eléctricas.....	67
4.3.2.3	Propiedades térmicas.....	68
4.3.2.4	Propiedades tribológicas.....	69
4.4	Adición de partículas cerámicas a la matriz de cobre.....	71
4.4.1	Procesos para la adición de partículas cerámicas a la matriz.....	72
4.4.1.1	Dispersión de óxidos en la matriz.....	72
4.4.1.2	Deformación plástica a alta velocidad (HPC).....	73
4.4.1.3	Mezcla de fundición.....	73
4.4.1.4	Sinterización por plasma (SPS).....	74
4.4.1.5	Pulvimetalurgia.....	74
4.4.2	Compuestos de matriz de cobre reforzados con elementos cerámicos.....	75
4.4.2.1	Matriz de cobre reforzada con Al ₂ O ₃	75
4.4.2.2	Matriz de cobre reforzada con Al ₂ O ₃ recubierta de plata.....	77
4.4.2.3	Matriz de cobre reforzada con SiC.....	79
4.4.2.4	Matriz de cobre reforzada con TiC.....	81
4.4.2.5	Matriz de cobre reforzada con ZrO ₂	84



4.5 Conclusión.....	86
5. Bibliografía.....	88

1. Introducción.

Mirando atrás en la historia, podemos observar cómo el cobre, es el material metálico que más importancia y relevancia ha tenido con el paso de los siglos, desde su descubrimiento hace ya casi 7 milenios, hasta nuestros días. Esto ha sido así, gracias a que el cobre es un material muy versátil, y posee unas buenas propiedades mecánicas, alta conductividad tanto eléctrica, como térmica, y una muy buena resistencia a la corrosión.

El cobre y sus aleaciones han sido, y son utilizadas para numerosas aplicaciones: aplicaciones eléctricas, y en dispositivos electrónicos, donde es necesaria una buena conductividad eléctrica; o haces de tubos de condensadores e intercambiadores de calor, debido a su buena conductividad térmica; racores, válvulas, elementos de instalaciones de transporte de fluidos y aplicaciones para elementos marinos, debido a su excelente resistencia a la corrosión; y también, para aplicaciones estructurales, aeronáuticas y espaciales.

Sin embargo, su baja resistencia, tanto frente al desgaste, como frente a las altas temperaturas, restringen su uso para aplicaciones. Gracias al desarrollo de las tecnologías, y los continuos estudios realizados, los materiales compuestos de matriz de cobre, son unos de los materiales más prometedores para múltiples aplicaciones donde el cobre sin reforzar no podía ser utilizado.

En este trabajo se hará una revisión bibliográfica sobre el cobre y las aleaciones del cobre más utilizadas a día de hoy, y sobre los diferentes materiales compuestos de matriz de cobre, ampliando así el ámbito de aplicación. Por un lado se explicará cómo afecta la adición de elementos carbonosos como grafito, nanotubos de carbono, y grafeno a la matriz de cobre, para intentar conseguir características físicas y mecánicas superiores a los anteriores. Por otro lado, se verá cómo influye la adición y el tipo de elemento cerámico a la matriz en las propiedades mecánicas del nuevo material, como la dureza, la resistencia al desgaste, o la capacidad para soportar altas temperaturas.

2. Desarrollo histórico.

El cobre es uno de los metales más importantes en la historia de la humanidad. Ha sido extraído y fundido a lo largo de casi 7 milenios. Las primeras manufacturas donde aparece el cobre, son piezas de cobre martilleadas en frío que datan del siglo XII a.C, en el norte de Iraq[1], pero no fue hasta el 4100 a.C cuando se empezó a extraer cobre de otros materiales por medio de la fundición. La aparición de la fundición fue uno de los primeros avances tecnológicos de los humanos, y ha ido evolucionando constantemente a lo largo de los años, especialmente en lo que respecta al procedimiento de operación, y al tipo de horno empleado para la fundición de metales. Los parámetros de fundición evolucionaron conforme se aprendía a separar el mineral del metal de la manera más eficiente[2][3]. Fueron los egipcios los primeros en descubrir que añadiendo pequeñas cantidades de estaño, se hacía más sencilla la fusión del metal, dando lugar al bronce, una aleación de Cu con Sn, perfeccionando así los métodos de obtención de cobre de la época.

Los primeros moldes y hornos utilizados para el tratamiento del cobre fueron encontrados en Egipto, por lo que se piensa que es allí donde se descubrió y desde donde se inició su difusión. También se tiene constancia de que, alrededor del 1200 a.C, ya se fabricaban en China bronce de excelente calidad.

Por otra parte, el cobre llegó a Grecia de mano de los fenicios. Con esto se produjeron grandes explotaciones de cobre en las minas griegas, aunque durante mucho tiempo fue Chipre el país dominador del cobre[4]. En la siguiente imagen podemos ver el ejemplo de un molde para la cabeza del hacha en arenisca, que data de la época de los egipcios.



Figura 1. Molde para cabeza de hacha.

Durante el devenir de la Edad Media, se produjo un cambio drástico en los procesos de extracción de cobre. Frente a los procesos que se habían venido utilizando, fue necesaria la producción de cobre a temperaturas más altas lo que permitió ampliar sus aplicaciones, pudiendo aumentarse su producción, a partir de minerales de sulfuro más abundantes, a base de calcopirita (pirita de cobre) CuFeS_2 . El proceso pirometalúrgico de obtención de cobre a partir de minerales sulfurados, se implementó en altos hornos de reverberación, que entraron en funcionamiento en el siglo XVI. El funcionamiento del horno de reverberación se basaba en el principio de oxidación parcial de concentrados de sulfuros, puesto que la oxidación completa de los sulfuros, con posterior reducción del metal, supone consumos importantes de combustible y escorias ricas en cobre, produciendo así un cobre con un elevado nivel de impurezas. Como materia prima se utilizaba un aglomerado de cobre, fundente, y combustible de base carbono, éste se vertía por la parte superior y desde allí iba moviéndose hacia la inferior. Conforme el combustible iba quemándose, el aire se movía hacia la carga, y el resto de componentes se derretían. El resultado, una masa fundida de sulfuro (mata), quedaba depositada en el fondo. Esta tenía una composición aproximada de: 30 a 55% de Cu, 15 a 50% de Fe, 20 a 30% de óxidos de S, Si, Al y Ca, además de aditivos de oro y plata. Debido al alto contenido de impurezas, era necesario someter la mata a un proceso de refinado a fuego en hornos de reverberación, donde se oxidan los sulfuros y las impurezas pasan a la escoria[5].

Gracias a su alta plasticidad y resistencia a la corrosión, el cobre tuvo numerosas aplicaciones en la Edad Media y etapas posteriores, que ayudaron al desarrollo de los procesos metalúrgicos industriales. Durante este periodo, las láminas de cobre fueron utilizadas para la construcción de tejados en palacios y templos, gracias a su alta resistencia a la corrosión, pues se producía en su superficie una capa fina de óxido de color verdoso a causa de la humedad (pátina), lo cual lo hacía más resistente ante los fenómenos atmosféricos como la lluvia. Como ejemplo de lo comentado, a día de hoy se puede observar el tejado de la catedral de Hildesheim (Alemania), que fue construido con láminas de cobre forjado a mano de 5 mm de espesor. Posteriormente, en el reinado del rey Juan III de Suecia (1568-1592), el castillo real se cubrió con un techo de cobre que se ha mantenido intacto a lo largo de los siglos [5]. En Rusia muchas cúpulas de las iglesias ortodoxas también fueron construidas a partir de láminas de cobre dorado.

Pero la mayor importancia que ha tenido el cobre para la civilización actual, sobre todo en Europa, desde la Edad Media hasta nuestros días, es la utilización del cobre en la fabricación

de monedas: el cobre y algunas de sus aleaciones, junto con la plata y el oro, han sido los metales más utilizados para la fabricación de monedas en Europa.

A principios de la Edad Media, en Europa, no se acuñaban monedas de cobre, debido a que se trataba de un metal de escasa importancia y valor económico. Esto fue evolucionando poco a poco debido a su mayor abundancia y a la facilidad de su extracción, lo que hizo que finalmente terminase por imponerse el cobre en la acuñación de monedas. Lo anteriormente expuesto se observa claramente en nuestros días, ya que, un claro ejemplo, son las monedas de 1, 2 y 5 céntimos, las cuales están hechas de acero recubierto de cobre para evitar la corrosión, y las monedas de 10, 20 y 50 céntimos, realizadas con una aleación de cobre aluminio, zinc y estaño[6][7]. También las monedas de 1 y 2 euros están hechas mayormente de latón, una aleación de cobre y zinc.

En la siguiente figura se muestra lo que se ha comentado arriba, sobre la composición de las monedas de euro.

Valor	Composición		Color
	Exterior	75% cobre, 25% níquel	Plateado
	Interior (3 capas)	95% latón, 5% níquel	Dorado
		níquel	
		95% latón, 5% níquel	
	Exterior	95% latón, 5% níquel	Dorado
	Interior (3 capas)	75% cobre, 25% níquel	Plateado
		níquel	
		75% cobre, 25% níquel	
	Oro nórdico	89% cobre 5% aluminio 5% cinc 1% estaño	Dorado
	Acero recubierto de cobre		Rojizo

Figura 2. Composición de las monedas de euro

En Suecia, de 1644 a 1776 se acuñó, una moneda que pesaba 1,35 kilogramos, a partir del cobre extraído en la “Gran Montaña de Cobre de Falun”, de donde se llegaron a extraer en el siglo XVII dos tercios de las necesidades de cobre de Europa. Para satisfacer las necesidades de cobre que requería Europa, fue necesaria la construcción de la refinería de cobre más grande del mundo hasta esa fecha (1644-1656) en Falun. El cobre blíster, “material metálico con un nivel de pureza de alrededor de 99,5% de cobre”, era utilizado en dicha refinería como materia

prima, para elaborar productos de alta calidad como el cobre refinado a fuego (RAF) y, especialmente, los cátodos de cobre. El cobre se refinaba en dos etapas diferentes en la planta, la primera etapa constaba de una fundición preliminar a 1100 °C, y la segunda se encargaba de oxidar las impurezas que pasaban a escoria [8].



Figura 3. Explotación minera de Falun.

El cobre puro se forjaba primero, y después se aplanaba con un martillo, mediante un proceso de deformación en frío. Cuando el cobre se encontraba totalmente plano, era colocado en una máquina para ser laminado con rodillos de acero endurecido, que tenían una impresión invertida, según la moneda deseada. Por último, cuando se obtenía la impresión de la moneda en la lámina plana, estas eran cortadas para obtener monedas cuadradas o se perforaban para hacer monedas redondas.

Durante el transcurso de los siglos XVIII y XIX, fue necesaria la extracción de grandes cantidades de cobre puro (99% como mínimo), debido a la alta demanda de la época, ya que este posee muy conductividad tanto eléctrica, como térmica, resistencia a la corrosión... Los primeros episodios de industrialización en el sector del cobre se vivieron en Reino Unido a partir del siglo XVIII, cuando grandes enclaves mineros como Anglesey o Cornualles, junto con las fundiciones del Valle de Swansea (Gales del Sur), produjeron alrededor de las tres cuartas partes del cobre consumido en el planeta hasta mediados del siglo XVIII. Así, Gran Bretaña se configuró tempranamente como el centro de la industria mundial del cobre, tanto en lo que respecta a su minería como a su metalurgia. A partir de 1830 comenzaron a explotarse de manera industrial los yacimientos de Chile, y poco más tarde los australianos, norteamericanos y españoles, aumentando el flujo de barcos que llegaban a Swansea cargados de minerales para ser procesados en las fundiciones locales[9].

Los inicios de la producción moderna del cobre primario en el siglo XIX se centran en la pirometalurgia, rama de la metalurgia extractiva en la que se emplean procesos para obtención y refinado de metales utilizando calor, como en el caso de la fundición. En Europa como se produjo un cambio hacia una mayor dependencia de concentrados importados, y, como el reciclaje nacional dentro de cada país fue adquiriendo una importancia considerable. Un aspecto significativo en el desarrollo de la tecnología fue el gran aumento de la producción, gracias al estudio que realizaron Manhes y Hollway sobre la conversión, ya que idearon un método que hizo que se pasase de la producción en altos hornos, a la producción de cobre blíster en hornos de reverberación (el proceso "galés").

Manhes y Hollway, se dieron cuenta, de que en un alto horno no existía solo el problema de la acumulación de metal en la parte inferior del convertidor, también estaba el problema de la gran cantidad de escoria producida. Estos idearon un método para reducir esta cantidad de escoria, mediante el uso de dos convertidores Bessemer en serie, que dividía la escoria en dos unidades. Así se producía cobre Blister a partir de mata de cobre, arrojándolo hacia fuera, refundiéndolo en el segundo convertidor, y finalmente, soplando para formar Blister. Esta práctica se mantuvo hasta 1885[10]. En la figura 4 se puede ver el convertidor de hierro Bessemer, patentado en 1860, que luego fue mejorado por Manhés y Hollway, muestra la innovación de fundir, soplar y luego verter el producto de acero en una cuchara.

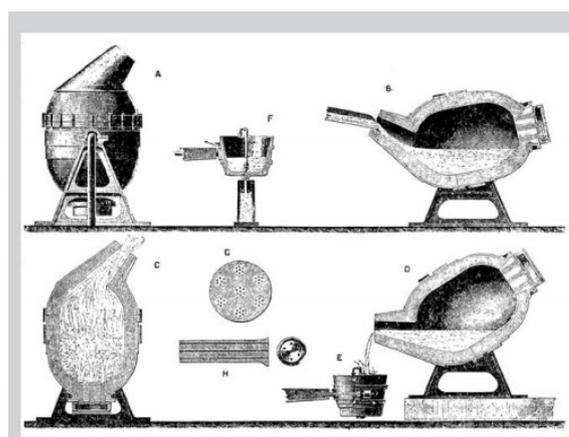


Figura 4. Horno de Bessemer

La introducción del convertidor Peirce-Smith de soplado lateral en los Estados Unidos a principios del siglo XX, estableció un patrón para el procesado pirometalúrgico de los minerales sulfurados. En esos convertidores la mata de cobre, que se producía de forma continua, al principio en hornos de reverberación más grandes y después en un horno de fundición flash o de baño, era convertida mediante un proceso de producción en lotes, en cobre. Este cobre obtenido era un material adecuado para ser fundido en ánodos, tras someterlo a un proceso de oxidación-reducción y refinado electrolítico.

El desarrollo de la tecnología de procesos actual, a finales del siglo XIX, fue de la mano con avances de importancia crucial en la producción de concentrados de sulfuro por flotación y otros métodos. Estos nuevos métodos de procesamiento de minerales que se arraigan en la primera década del siglo XX, hicieron que aumentase la producción de cobre alrededor del mundo, en un momento en que la demanda estaba creciendo rápidamente. El cambio resultante de la fundición mineral, a la fundición de concentrados, supuso modificaciones en los procesos y las metodologías de trabajo. En el período de 1850 a 1870, las fundiciones personalizadas de Swansea, donde se concentraban las plantas más grandes de Europa, produjeron la mayor parte cobre refinado del mundo.

Pero en la década de 1920, se originó un cambio en la producción de cobre, siendo EEUU quien produjo alrededor del 60% del cobre refinado mundial, principalmente en nuevas plantas de producción de cobre, colocadas dentro de las nuevas y grandes minas.[2] En la figura 5, podemos ver cómo ha ido variando la producción de cobre en el mundo a lo largo de los siglos XIX y XX. Se aprecia lo comentado anteriormente, como a principios del siglo XIX la producción la realizaba mayormente Europa y la posterior evolución en el siglo XX con el cambio de la producción hacia Norte América.

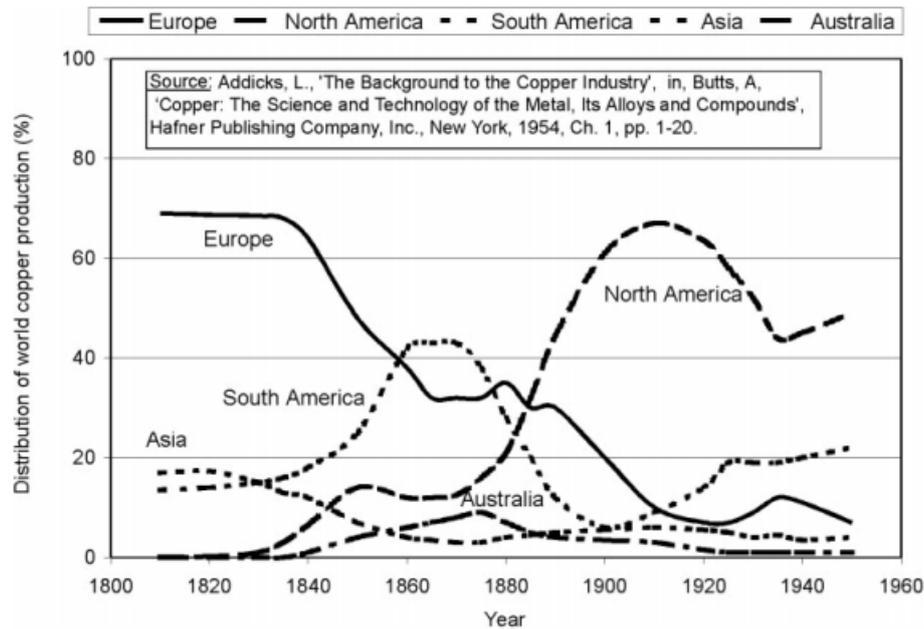


Figura 5. Variación de la producción de cobre siglos XIX Y XX [2].

2.1 Evolución de los procesos de fabricación.

La industria del cobre y del latón, aleación de cobre y zinc, fue pionera en algunas innovaciones industriales que luego se aplicarían en muchos otros ámbitos. El horno de reverberación antes mencionado fue usado industrialmente en la producción del cobre, desde la década de 1680.

Hubo dos importantes innovaciones que mejoraron la producción de placas y alambre de lingotes de cobre. En un comienzo, la producción de cobre se llevaba a cabo mediante el uso de martillos para reducir el grosor de los lingotes y luego darles forma. A finales del siglo XVII, este método fue sustituido por trenes de laminación, aunque continuó usándose para martillar placas redondas de metal en ollas, sartenes y artículos similares hasta finales del siglo XVIII.

En segundo lugar, el trefilado en la segunda mitad del siglo XVI, se hacía con un método muy rudimentario: los hombres se sentaban en columpios uno frente al otro, con una placa delgada de latón unida a una faja, atada alrededor de sus cinturas, extendiendo sus pies contra un muñón y ejerciendo presión hasta que el metal era estirado en un alambre.

A finales de 1697 los platos de latón alrededor de 70 libras se cortaban en 7 u 8 tiras, y estas tiras eran estiradas con el rodillo hasta llegar al espesor establecido. Luego, las tiras se cortaban en numerosos hilos largos y se pasaban a través agujeros de hierro del tamaño requerido. Hacia 1700, la fundición, un proceso en realidad bastante antiguo, comenzó a reemplazar el martilleado para el procesamiento de pequeños artículos metálicos.

Sobre 1770 se desarrolló el proceso de estampación, con el impulso del uso del laminado de molinos. Consistía en una máquina con un peso móvil o un martillo, revestida de metal blando, que se movía entre las varillas. Se dejaba que el martillo cayera sobre la chapa, está se colocaba en un bloque de golpeo sobre un dado fijo o modelo en relieve del patrón deseado, hecho evidentemente en una hoja de metal, formando la impresión. Cuando se comenzó a aplicar este método a la fabricación de botones de cobre para textiles, provocó un aumento de la eficiencia, ya que, antes de eso, los patrones tenían que ser grabados a mano. También se utilizaron trenes de laminación para evitar la corrosión resultante del uso de pernos de hierro en revestimientos de cobre.

Además se produjeron pernos de cobre de alta dureza en 1783. La aplicación de los trenes de laminación ya en la década de 1690, indica que los molinos en la industria del cobre y del latón fueron pioneros en establecer procesos industriales continuos, una característica clave del sistema moderno de fabricación a gran escala, en el que el ritmo de producción lo dicta la maquinaria. La industria del cobre anticipó a la de hierro, que utilizaría trenes de laminación solo en la década de 1780 [11].

El principal hito en el proceso de industrialización, fue la invención de maquinaria puesta en movimiento sin la necesidad de gasto de energía humana, siendo, en primera instancia, el carbón la principal fuente de energía. A mediados del siglo XVIII, en los inicios de la revolución industrial, Benjamin Frankiln inventó el pararrayos, figura 6, el cual estaba hecho íntegramente con aleaciones de cobre.



Figura 6. Para rayos de Benjamin Franklin

El invento de la máquina a vapor en 1765 por James Watt supuso una gran revolución en el mundo industrial y en el consumo de cobre, conocido hasta la fecha. A partir de este momento se utilizó en múltiples aplicaciones como las hélices propulsoras de los barcos, que estaban hechas de bronce (Inglaterra), la dínamo eléctrica con bobina de cobre (Alemania) y el teléfono, en Estados Unidos, que permitió la transmisión de voz por cable. El gran auge en la utilización de aplicaciones de cobre llega a finales del siglo XIX, con la segunda revolución industrial. En primer lugar, se inventó el generador eléctrico en el que eran necesarios cables de cobre para la transmisión de electricidad, lo que hizo posible la utilización de hornos de arco eléctrico para fundir el cobre, y la introducción de la técnica de refinado electrolítico. Una de las propiedades del cobre que se aprovechó, fue su alta capacidad de conducción térmica para la construcción de intercambiadores de calor. También para la construcción de tuberías sin soldadura, para el transporte de fluidos, para suministros de agua y sistemas de calefacción y aire acondicionado, debido a la buena resistencia química que posee el cobre. El cobre más puro, que tiene una alta plasticidad y una conductividad térmica y eléctrica muy alta en comparación con otros grados de cobre, se obtiene actualmente mediante refusión por arco al vacío (VAR) después del refinado electrolítico. Al ser de alta calidad y pureza, el cobre libre de oxígeno se utiliza en cables coaxiales, guías de ondas, transformadores de corriente, aceleradores lineales, así como en circuitos y cables microelectrónicos de capa fina.

En relación con la producción y consumo mundial de metales, el cobre ocupa actualmente el tercer lugar, solo por detrás del hierro y el aluminio. A partir de 2012, se produjo una producción que superó los 20 millones de toneladas anuales. Los principales productores de cobre son Chile, Perú y Estados Unidos de América [5].

2.2 Extracción y procesamiento del cobre en la actualidad.

A día de hoy, la extracción de cobre continua sin ser sencilla, ya que debe ser sometida previamente a una serie de procesos, para que el producto inicial de cobre quede en condiciones óptimas para su comercialización. La localización del cobre como materia prima alrededor de todo el mundo, se encuentra repartida en diferentes áreas, además, puede estar mezclada con una gran variedad de sales y otros elementos, además de roca estéril. Esto hace que se deban tratar adecuadamente con el fin de separar el cobre del resto de minerales. Se pueden destacar dos grupos de cobre en estado natural en la Tierra: los que tienen un alto contenido de azufre, minerales sulfatados (malaquita, calcantita, atacamita y cuprita); y los que contienen una gran cantidad de óxidos (calcosina, calcopirita y bornita). Esto hace que sea necesario un tratamiento posterior a su extracción en minas ya sea a cielo abierto, o subterráneas, para obtener el cobre en estado puro. [12].

El proceso comienza con la extracción de minerales de óxido y sulfuro mediante excavación o voladura, para su posterior trituración en trozos del tamaño de una nuez. El mineral triturado se muele con bolas o varillas en grandes máquinas giratorias cilíndricas, hasta que se convierte en un polvo, que generalmente contiene menos del 1% de cobre. Los minerales de sulfuro se mueven a una etapa de concentración, mientras que los minerales de óxido se envían a tanques de lixiviación. Los minerales se concentran en una suspensión que contiene aproximadamente un 15% de cobre. Los relaves (tierra sobrante) que contienen óxido de cobre se dirigen a los tanques de lixiviación o se devuelven al terreno circundante. Una vez que el cobre se ha concentrado, puede convertirse en cátodo de cobre puro de dos formas diferentes: lixiviación y electrodeposición, o fundición y refinación electrolítica.

El mineral de óxido y los relaves son lixiviados por una solución ácida débil, produciendo un sulfato de cobre débil. La solución cargada de cobre se trata y se transfiere a un tanque de proceso electrolítico. Cuando se cargan eléctricamente, los iones de cobre puro migran directamente de la solución, formando cátodos hechos de lámina de cobre puro. Los metales preciosos se pueden extraer de la solución. Varias etapas de fusión y purificación del contenido de cobre dan como resultado, sucesivamente, mata de cobre, cobre Blister y, finalmente, 99% de cobre puro. El cobre reciclado comienza su viaje de nuevo para ser refundido.[13]

A continuación, se muestra un esquema desde el proceso de extracción de cobre de la naturaleza a su posterior refinado para los dos tipos de minerales comentados anteriormente.

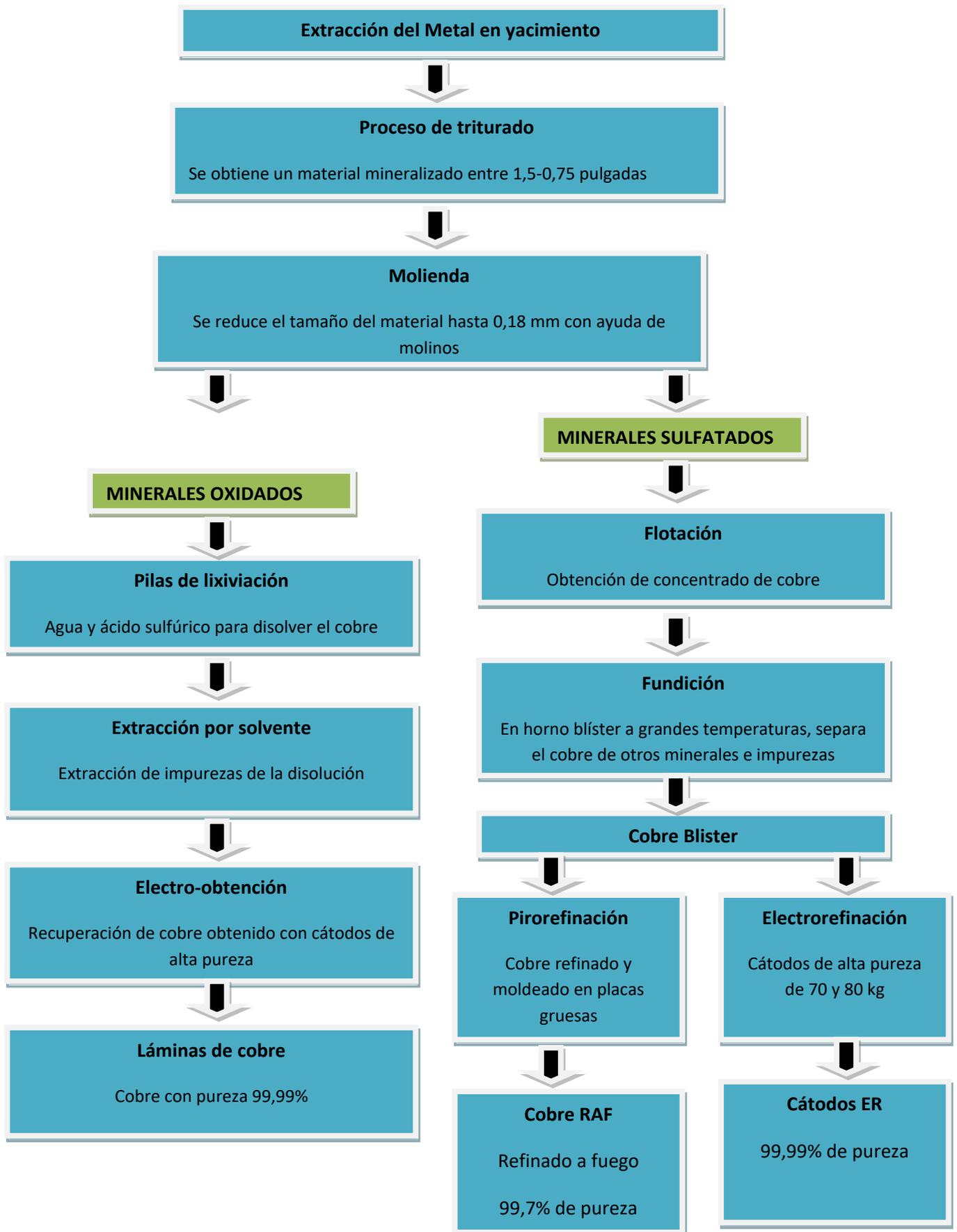


Figura 7. Proceso de extracción y refinado del cobre

3. El cobre y aleaciones del cobre.

Como se ha visto hasta ahora, el uso de cobre y sus aleaciones se remonta a miles de años. El cobre es el metal más antiguo extraído y procesado por la humanidad. Gracias a las buenas propiedades que posee el cobre, como buena resistencia y ductilidad, además de buena maquinabilidad y resistencia a la corrosión, se hizo posible la creación continua de objetos con cobre para múltiples aplicaciones a lo largo de los siglos. Hoy en día el cobre se utiliza en su estado puro, principalmente en aplicaciones que requieren una alta conductividad eléctrica o térmica, mientras que sus aleaciones (bronces y latones) se utilizan ampliamente en varios campos gracias a su excelente resistencia a la corrosión y al desgaste. El cobre ha sido, y sigue siendo, un gran recurso natural para el desarrollo de la humanidad.

3.1 Cobre puro y sus propiedades.

El cobre es un metal no alótropo, con estructura cúbica centrada en las caras (FCC). El cobre puro es de un color rojizo, mientras que la adición de zinc produce un color amarillo y la adición de níquel produce un color plateado. La temperatura de fusión es de 1083°C y la densidad es de 8900 kg/m^3 , tres veces más pesado que el aluminio.

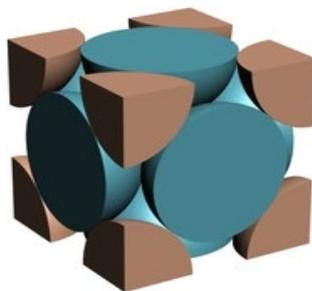


Figura 8. Estructura FCC presentada por el cobre.

La conductividad térmica y eléctrica del cobre es más pequeña que la de la plata, pero aun así sigue teniendo una gran conductividad eléctrica, cuyo valor es de 1,5 veces más grande si se

compara con el aluminio [14]. El cobre es un material resistente, dúctil y maleable. Estas propiedades hacen que sea el adecuado para conformado de tubos, trefilado e hilado. Seguidamente se indican algunas de las propiedades del cobre.

Tabla 1. Propiedades del Cobre puro.[15]

PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Número atómico	29	
Peso atómico	63,54	
Densidad	8,92	g/cm ³
Punto de fusión	1083	° C
Punto de ebullición	2595	° C
Calor latente de fusión	205	J/g
Coefficiente de expansión térmica en: 25 ° C - 100 ° C	16,8 x 10 ⁻⁶	cm/cm°C
Calor específico (capacidad térmica) a: 20 ° C 100 ° C	0,386 0,393	J/g°C J/g°C
Conductividad térmica a: 20 ° C 100 ° C	3,94 3,85	Wcm/cm ² °C Wcm/cm ² °C
Conductividad eléctrica (volumen) a: 20 ° C Recocido 20 ° C Trabajo en frio	58,0-58,9 56,3	MS/m(mΩmm ²) MS/m(mΩmm ²)
Resistividad eléctrica (volumen) a: 20 ° C Recocido 20 ° C Trabajo en frio	1,7241-1,7 1,78	μΩ·cm μΩ·cm
Módulo de elasticidad (tensión) a: 20 ° C Recocido	118.000	MPa
Módulo de rigidez (torsión) a: 20 ° C Recocido	44.000	MPa

- Excelente conductividad eléctrica y térmica:

La conductividad eléctrica del cobre sólo es superada por plata. El cobre ha sido y sigue siendo, el material más utilizado para aplicaciones donde es necesaria una buena conductividad eléctrica, debido a que es más barato y fácil de extraer. Sin embargo, en ocasiones, como en la gran mayoría de líneas aéreas de alto voltaje, se utiliza aluminio en vez de cobre, ya que éste tiene un peso menor. Si comparamos la relación peso/conductividad, la del aluminio es aproximadamente el doble que la de cobre. Las aleaciones de aluminio utilizadas, necesitan ser reforzadas con un galvanizado o alambre de acero de alta resistencia recubierto de aluminio en cada hebra para aumentar su resistencia. Aunque las adiciones de otros elementos mejoran algunas propiedades como la resistencia, esto también hace que se produzca pérdida de la conductividad eléctrica[16].

La conductividad eléctrica es la característica principal que distingue al cobre de otros metales. La conductividad eléctrica de los materiales se comparan con los de una barra estándar de cobre "puro", a la que en 1913 se le asignó un valor de 100% IACS (Norma Internacional de Cobre Recocido)[17]. Las variaciones que se producen durante el procesamiento térmico y mecánico para producir aleaciones comerciales, pueden provocar cambios profundos en su conductividad, como se ha expuesto con anterioridad. Las aleaciones con conductividades más altas poseen una resistencia más baja, y viceversa.

Los valores de IACS, se publican normalmente como valores mínimos durante el recocido. Los productos templados (trabajados en frío) pueden tener de 1 a 5 % menos del valor de recocido. Las aleaciones que poseen mayor resistividad eléctrica, son aquellas donde se malgasta mayor cantidad de energía, ya que el calor/potencia generado/a por una corriente eléctrica es proporcional al valor de la resistencia. El calor generado incrementa la temperatura del material, ampliando la posibilidad de fallo, y situaciones adversas en algunas aplicaciones. Las aleaciones de conductividad térmica más alta permiten al diseñador disipar parte de ese calor, minimizando cualquier aumento de temperatura.

Dentro de las familias de aleaciones, la conductividad térmica tiende a ser relacionada con la conductividad eléctrica; es decir, las aleaciones de mayor conductividad eléctrica tenderán a tener una mayor conductividad térmica.[18] .

La mayoría de los cobres utilizados para transmisión eléctrica e interconexión tienen una conductividad eléctrica de 85% IACS o incluso mayor. El cobre comercialmente puro tiene un

101% de IACS al igual que varios de los cobres libres de oxígeno (puros) como C10100 y C10200. Hay que tener en cuenta que la conductividad del cobre de fósforo desoxidado, es de 85% IACS. Esta aleación se compone de (en porcentaje en peso) 99,90% de cobre y 0,02% fósforo, y son utilizados de forma extensa para condensadores y evaporadores. El cobre desoxidado es el material estándar para la transferencia de calor del vapor al agua o aire, debido a su excelente resistencia a la corrosión, y su gran capacidad de conductividad térmica” [19].

La conductividad eléctrica de las aleaciones del cobre va variando, dependiendo del elemento de aleación. Aleaciones con alto contenido de cobre aditivado con telurio, circonio, magnesio, cromo y hierro, proporciona una mayor resistencia con conductividades en el rango entre el 75% a 90%. Otro grupo de aleaciones, con combinaciones de elementos que incluyen boro, hierro, estaño, zinc, cobalto, magnesio y fósforo, proporciona buena resistencia con conductividad en el rango de 50% a 75% IACS. Ciertos cobres de berilio, latones, latones de estaño, bronce fosforosos y aleaciones de cobre-silicio oscilan entre el 25% y el 50% de conductividad IACS.

- Buena resistencia a la corrosión:

La inmensa mayoría de las aleaciones de cobre resisten la corrosión por agua dulce y vapor, en la mayoría de los ambientes rurales, marinos e industriales. El cobre es resistente a las soluciones salinas, suelos, minerales no oxidantes, ácidos orgánicos y soluciones caústicas. Sin embargo, el amoníaco húmedo, halógenos, sulfuros, soluciones que contienen iones amoníaco y ácidos oxidantes, como el ácido nítrico, atacarán al cobre. La resistencia a la corrosión de las aleaciones de cobre proviene de la formación de películas adherentes sobre la superficie del material. Estas películas son relativamente impermeables a la corrosión protegiendo así el metal base de más ataques. Aleaciones de cobre-níquel, aluminio, latón y los bronce, demuestran una resistencia superior a la corrosión en el agua salada.

La estabilidad química inherente del cobre y las aleaciones de cobre le hacen superior a otras muchas aplicaciones. Instalaciones de agua dulce, líneas de suministro y accesorios de fontanería, que requieren resistencia a la corrosión por varios tipos de agua y suelo, pueden estar hechas de una gran variedad de aleaciones de cobre. Componentes marinos, líneas de suministro de agua y agua de mar, intercambiadores de calor, condensadores, ejes y vástagos de válvulas, están hechos de aleaciones de cobre gracias a su resistencia a la corrosión de agua salada[20]. También los condensadores, y aplicaciones para equipos que trabajan con procesos

químicos, utilizan aleaciones de cobre. El cobre también es una opción preferida en industrias y productos químicos, donde la exposición a agentes orgánicos e inorgánicos son una preocupación. La “Copper Development Association” ha compilado mucha información en este campo a través de muchas experiencias, en forma de calificaciones que enumeran el comportamiento de diferentes aleaciones de cobre en ciertos entornos [21][15]. Para aplicaciones en construcciones subterráneas, los metales que más destacan son cobre, zinc, plomo y hierro, aunque el cobre es el que mayor resistencia presenta de los cuatro. El uso más frecuente del tubo de cobre, es el transporte tanto de agua fría como agua caliente en las tuberías de viviendas y edificios. El cobre se utiliza cuando la fiabilidad a largo plazo es primordial.



Figura 9. Tubos de cobre

- Resistencia, maleabilidad y conformabilidad:

El cobre es un metal relativamente blando y maleable, posee una muy buena conformabilidad, haciéndolo un material idóneo para aplicaciones arquitectónicas como tejados, revestimientos de paredes, canalones y bajantes. Las adiciones de otros elementos al cobre lo fortalecen, esto hace que sea recomendable utilizar aleaciones de cobre, como latón, bronce de fósforo y níquel de cobre, para determinadas aplicaciones. Las aleaciones de cobre tienen propiedades de resistencia a tracción que pueden ser superiores a algunas aleaciones de aluminio, y están cerca de los aceros inoxidables, haciendo que su rango de aplicación sea elevado [15].

La excepcional conformabilidad del cobre se ilustra más fácilmente por su capacidad para producir alambre de tamaño micrométrico, con un mínimo ablandamiento durante el

recocido. En general, las aleaciones de cobre exhiben un aumento de la resistencia proporcional a la cantidad y la naturaleza del elemento de aleación. En latones, bronces, níquel plateado, níquel de cobre y otras familias de aleaciones, aumenta la resistencia en proporción a la cantidad de trabajo en frío. La embutición profunda, acuñar, estirar y doblar son métodos de fabricación comunes, utilizados para formar componentes como accesorios de baño y otros productos domésticos [22].

- Unión:

El cobre y las aleaciones de cobre se pueden unir fácilmente mediante métodos comunes de soldadura, soldadura fuerte, atornillado, remachado, prensado y pegado. La instalación de accesorios y componentes de fontanería proporcionan ejemplos de aplicaciones típicas de soldadura fuerte. Por ejemplo, los tubos/tuberías de suministro de aguas, intercambiadores de calor, y unidades de aire acondicionado, son soldados.

El método más utilizado durante años, para unir dos componentes de cobre es la soldadura. Para unir un tubo de cobre con otro, se suele utilizar un conector de cobre, o un accesorio de aleación de cobre, en donde se insertan los tubos. Esta articulación capilar o solapa creada por la superposición de la conexión y el extremo del tubo se sella mediante la fusión del metal de aportación en el espacio capilar. El metal de aportación debe ser una aleación que tiene una temperatura de fusión por debajo de la del tubo o del racor. La soldadura y la soldadura fuerte son métodos de unión rápidos y eficientes. La diferencia entre los dos procesos, según la American Welding Society (AWS), se basa en el punto de fusión del material de aporte, si el metal de aporte se funde debajo 450°C, el proceso que se está realizando es soldadura, si pasa a líquido por encima de esa temperatura, el proceso es de soldadura fuerte.

Los metales de aportación de soldadura suelen ser aleaciones de estaño. Su bajo punto de fusión y afinidad por el cobre aseguran la adherencia a los componentes de la aleación de cobre. Previo a esto, hasta 1986, el metal de aportación de soldadura de cobre más común era 50% de estaño y 50% de plomo. Las aleaciones sin plomo nuevas, y más fuertes son comúnmente utilizadas para todas las aplicaciones de soldadura.

- El cobre como micronutriente:

El cobre es un micronutriente, y como tal, es necesario para el funcionamiento normal de plantas, animales y la mayoría de los microorganismos. Se incorpora a una variedad de proteínas que realizan funciones metabólicas específicas. Debido a que se trata de un metal

imprescindible, varios organismos han recomendado los requisitos dietéticos diarios [23]. El Departamento de la Agricultura y la Academia Nacional de Ciencias en EEUU, ha recomendado 0,9 mg / día como requerimiento dietético para los adultos [24]. Algunos de los usos del cobre están relacionados con su capacidad para controlar el crecimiento de organismos. Esto sólo ocurre cuando el cobre está biológicamente disponible y en determinadas concentraciones. Como resultado, el cobre se usa en una variedad de agentes biocidas. Por ejemplo, se ha demostrado que el cobre es un agente antibacteriano eficaz, y se utiliza en enjuagues bucales y pastas dentales. El cobre también sigue utilizándose ampliamente para el control de organismos no deseados en el agua de mar, para ciertas aplicaciones como la piscicultura.

- Comportamiento antimicrobiano.

El cobre es antimicrobiano. Los atributos antimicrobianos del cobre y sus aleaciones son intrínsecos y han sido explotados durante siglos. Louis Pasteur desarrolló la teoría de *El germen de la enfermedad* en el siglo XIX. Afirmaba que las infecciones son causadas por microbios invadiendo el cuerpo humano. Sin embargo, mucho antes de eso, los beneficiosos atributos antimicrobianos del cobre, latón y bronce habían sido ya reconocidos. La colección *Corpus Hippocraticum* de Hipócrates, 460 a 380 a.C., a la que contribuyó el padre de la medicina, recomienda el uso de cobre para úlceras de piernas relacionadas con varices.

El cobre tiene en su última capa un electrón libre, lo que explica el comportamiento antimicrobiano del cobre, ya que ataca a los patógenos en varios frentes. Gerald Larrouy-Maumus afirmó: “básicamente el cobre genera radicales libres que dañan el ADN o el ARN de las bacterias o virus, impidiéndoles replicarse”. Como manifestó el profesor Roberto Vidal, director del programa de microbiología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Chile, “El cobre daña a las bacterias antes de que puedan generar resistencia y reproducirse pasando esa resistencia a la siguiente generación”[25]. Es por esto que el cobre es un material ideal para los elementos de las camas hospitalarias, en concreto las de la sección de cuidados intensivos.

En un estudio [26] se indica que el virus del Covid-19 permanece con vida durante 3 días en superficies de plástico y acero inoxidable, mientras que en el cobre no dura más de 4 horas. Otro estudio sobre superficies que están continuamente en contacto humano se roció cobre en superficies de acero, mediante pulverización en frío, mostró como esta adición reducía el tiempo de estancia del SARS-CoV-2 (Covid-19). Las pruebas realizadas mostraron que el 96% del virus que existía sobre esa superficie desaparecía a las 2 horas, más rápido que la superficie

de acero sin cobre, ya que las muestras recubiertas de cobre reducen la vida del COVID-19 en aproximadamente 5 horas [27].

- Otras propiedades :
 - ✓ Cobre y aleaciones de cobre tienen un olor peculiar y gusto desagradable. Estos pueden ser transferidos por contacto y, por lo tanto, debe mantenerse alejado de productos alimenticios, aunque algunas cacerolas de cocción utilizan rieles de cobre.
 - ✓ La mayoría de los metales utilizados comercialmente tienen un color blanco o plateado, sin embargo, el cobre y aleaciones de cobre tienen un gama de colores amarillo / dorado / rojo.[22][15][28]

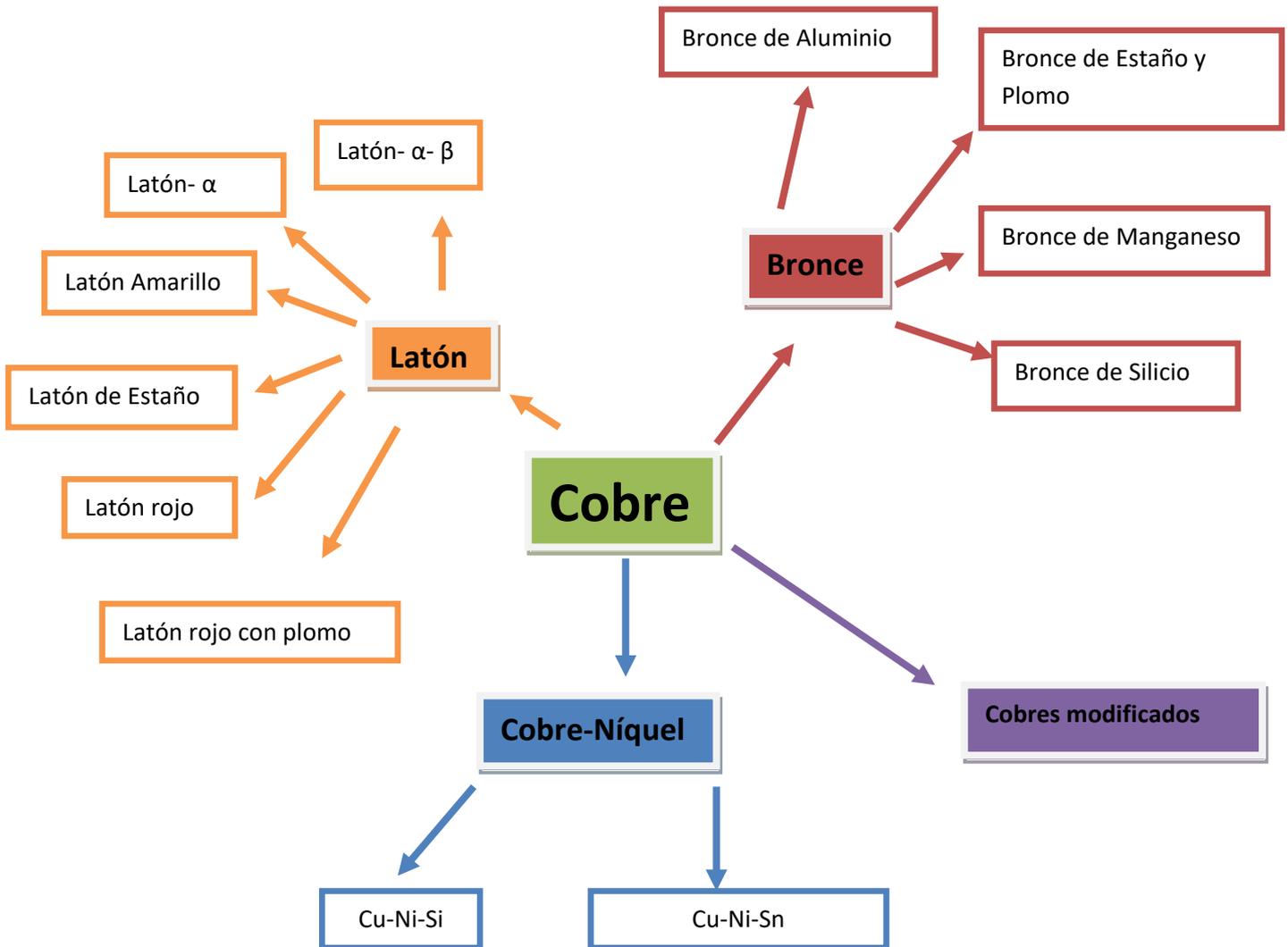
Las características de fundición del cobre se pueden mejorar mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos como berilio, silicio, níquel, estaño, zinc, cromo y plata. Se utilizan 14 elementos de aleación, casi siempre en la zona de disolución de la solución sólida. La mayoría de las aleaciones industriales son monofásicas y no muestran cambios alotrópicos durante el calentamiento o enfriamiento. Para algunas aleaciones en base de cobre, es posible el endurecimiento por precipitación. Para las aleaciones con recristalización alotrópica, es posible realizar un tratamiento térmico, mientras que las aleaciones con alto contenido en cobre, se refuerzan mediante trabajo en frío.

El cobre y las aleaciones a base de cobre se pueden dividir en 3 grupos según el elemento químico de composición:

- Cobre y aleaciones con alto contenido de cobre, en donde se encuentran el cobre-níquel, cobre-níquel-plata...
- Latones (Cu-Zn + otros elementos de aleación).
- Bronces (Cu + otros elementos excepto Zn).

3.2 Aleaciones del cobre.

Existen una gran variedad de aleaciones de cobre, cada una de ellas con unas propiedades determinadas, que las hace ideales para aplicaciones determinadas. A continuación se ven algunas de las aleaciones de cobre más utilizadas.



El proceso pirometalúrgico ha ido evolucionando a lo largo de los siglos, especialmente en lo que respecta al uso y tipos de hornos aplicados para la fundición de metales. Los parámetros de fundición han ido cambiando a medida que se aprendía a separar el mineral y metal de la manera más eficiente. La temperatura es un factor crucial que es necesario controlar para lograr la extracción del metal a partir del mineral. Actualmente, el proceso está estrictamente controlado y las temperaturas en el horno están bien controladas con equipos avanzados, pero

este proceso está lejos de ser exacto[29]. Según el elemento base, y la cantidad de los elementos aleantes, la temperatura de fusión puede ir variando, en la siguiente tabla se pueden ver algunos ejemplos de puntos de fusión para diferentes aleaciones de cobre:

Tabla 2. Puntos de fusión de algunas aleaciones del cobre. [30]

Aleación	Porcentaje de composición				Punto de Fusión °C
	Cu	Zn	Sn	Pb	
Latón Rojo	88	2	10	-	995
Bronce rojo	85,5	2	9,5	3	980
Latón	85	5	3	5	970
Bronce con plomo	80	-	10	10	945
Latón menor	82	10	3	5	980
Bronce con zinc	85	5	-	-	980
Latón amarillo	67	31	-	2	895
Latón naval	61,5	37	1,5	-	855

Las aleaciones del cobre pueden utilizarse para casi cualquier cosa, esto es debido a que existen más de 400 aleaciones de cobre; cada aleación es única, y posee un conjunto de propiedades características, que pueden adaptarse para dar diferentes usos y aplicaciones. Para obtener un cobre lo más versátil posible, es necesario que sea aleado o mezclado con diferentes metales, lo que le hace modificar sus propiedades iniciales en función de la aplicación que sea requerida. Dos de las aleaciones de cobre más conocidas, son el latón (donde se alea con zinc) y el bronce (donde se alea con estaño) [31].

Las aleaciones del cobre tienen múltiples aplicaciones en sectores como el aeroespacial, los ferrocarriles de alta velocidad, electrodomésticos, y muchas más, debido a su alta conductividad y excelentes propiedades mecánicas. Para mejorar las propiedades mecánicas del cobre, muchos investigadores intentaron agregar elementos de aleación, como Co, Al, Mg, Fe, Ti, Ag, Cr, Zn. Se han logrado resultados, demostrando que la adición de elementos de aleación puede producir un refinamiento de grano, retrasar el proceso de recristalización y mejorar la resistencia y dureza de aleaciones de cobre. En las últimas décadas, las aleaciones de cobre de uso más común incluyen: Cu-Ni-Si, Cu-Ni-Al, Cu-Cr-Zn, Cu-Mg [32][33][34][22][23][37][38][39].

Desde el punto de vista de la solidificación, las aleaciones de cobre se pueden dividir en tres grupos:

- 1) Aleaciones del Grupo I: aleaciones que tienen un rango de solidificación estrecho, es decir, un rango de 50°C entre las líneas de *líquidus* y *sólidus*. Estos son los latones amarillos, latones de manganeso y aluminio, bronce, bronce de níquel, aleaciones de bronce de manganeso, cobre de cromo y cobre.
- 2) Aleaciones del Grupo II: aleaciones que tienen un rango de solidificación intermedio, es decir, un rango de solidificación de 50 a 110°C entre las curvas *líquidus* y *sólidus*. Estos son los cobres de berilio, bronce de silicio, latón de silicio y aleaciones de cobre-níquel.
- 3) Aleaciones del Grupo III: aleaciones que tienen un amplio rango de solidificación. Estas aleaciones tienen un rango de solidificación de más de 110°C, incluso hasta 170°C. Estos son los latones rojo y semi-rojo plomados, estaño y bronce de estaño con plomo, y aleaciones de bronce de estaño con alto contenido de plomo.

La adición de elementos para formar aleaciones de cobre produce precipitaciones de elementos secundarios a diferentes temperaturas, y estas precipitaciones pueden mejorar o empeorar las propiedades de la aleación deseada. Por eso, es muy importante el control de la temperatura y el método de procesamiento para la formación de la aleación. La tecnología de procesamiento de aleaciones de cobre incluye principalmente deformación en caliente, envejecimiento y deformación en frío. La deformación en caliente es un componente básico del tratamiento térmico y es ampliamente utilizado para investigar las propiedades de trabajo en caliente de las aleaciones de cobre. En términos generales, la temperatura de deformación en caliente y la tasa de deformación son los principales parámetros que afectan al comportamiento de deformación en caliente de las aleaciones de cobre [40].

Por ejemplo, la unión de Ni y Si puede hacer que se formen compuestos intermetálicos de Ni₂Si en aleaciones de cobre. La solubilidad de Ni₂Si en la matriz de cobre se reduce drásticamente con la disminución de la temperatura, y puede hacer que se formen aglomeraciones de Ni₂Si, empeorando así algunas de las propiedades mecánicas de la aleación. Sin embargo, se puede obtener una alta resistencia en la aleación Cu-Ni-Si mediante la combinación del proceso de laminación en frío y envejecimiento, con un rendimiento máximo

de envejecimiento de 381 HV (dureza), 1155,8 MPa (resistencia máxima), 3,5% (alargamiento) y 25,2% IACS (conductividad eléctrica)[41].

Otro ejemplo son los efectos de la transformación de la microestructura, y las propiedades en la aleación Cu-Cr-Zr durante el proceso de deformación en frío y envejecimiento. Los resultados de un estudio mostraron que la plasticidad está estrechamente relacionada con la transformación de la textura y la precipitación de una gran cantidad de partículas de Cr, aumentando la conductividad eléctrica y resistencia mecánica[36]. La alta resistencia y conductividad pueden atribuirse a los finos granos y rápida precipitación de fases secundarias. Con el rápido desarrollo de la tecnología y la economía, se plantean requisitos de rendimiento más altos de la aleación de cobre, especialmente para los que se utilizan para marcos de tuberías y trenes de alta velocidad [42].

A continuación se desarrollan las aleaciones de cobre más importantes

3.2.1 Latón.

Los latones son aleaciones Cu-Zn, que pueden contener hasta un máximo de 46% aproximadamente de zinc. Pueden ser monofásicos o bifásicos en función de la cantidad de zinc que contengan. Dependiendo de la cantidad de cobre, el color puede ir variando significativamente, desde rojo, haciendo referencia a aleaciones que poseen alto contenido de cobre, hasta amarillo en las aleaciones que poseen menos.

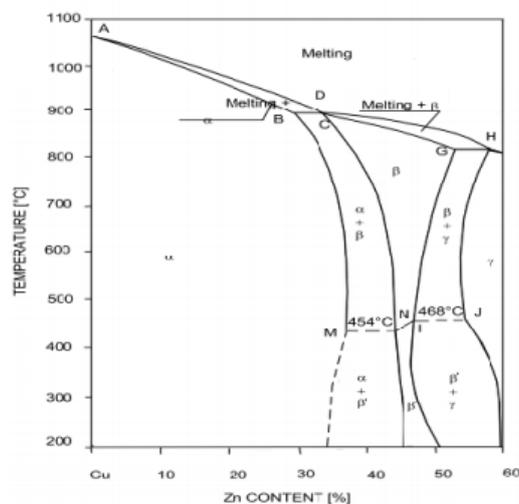


Figura 10. Diagrama de fases del latón. Cu-Zn

Estas aleaciones compuestas de cobre y zinc, tienen una gran resistencia y ductilidad, y son fáciles de trabajar en frío. Algunas propiedades mejoran cuanto mayor sea el contenido de zinc que posea el latón. Entre los nombres más conocidos que se les atribuyen a estas aleaciones de latón con contenido específico de zinc están: metal dorado, Latón alfa, Latón rojo y Latón amarillo. Los latones que contienen entre 32% y 39% de zinc exhiben excelentes características de trabajo en caliente pero capacidad limitada de trabajo en frío. Latones que contienen más del 39% de zinc, tienen alta resistencia y menor ductilidad que las aleaciones con menos zinc.

En la figura 11, podemos ver como varían las propiedades mecánicas según el contenido o porcentaje de cobre y zinc que se posea la aleación. A mayor contenido de zinc, resulta más fácil estirarlo en forma de alambre, es decir someterlo a trefilado. También como aumenta la resistencia a tracción con el aumento de contenido de zinc. A menor cantidad de zinc o mayor porcentaje de cobre en la aleación también se detecta como disminuyen tanto el modulo de elasticidad, como el modulo de rigidez.

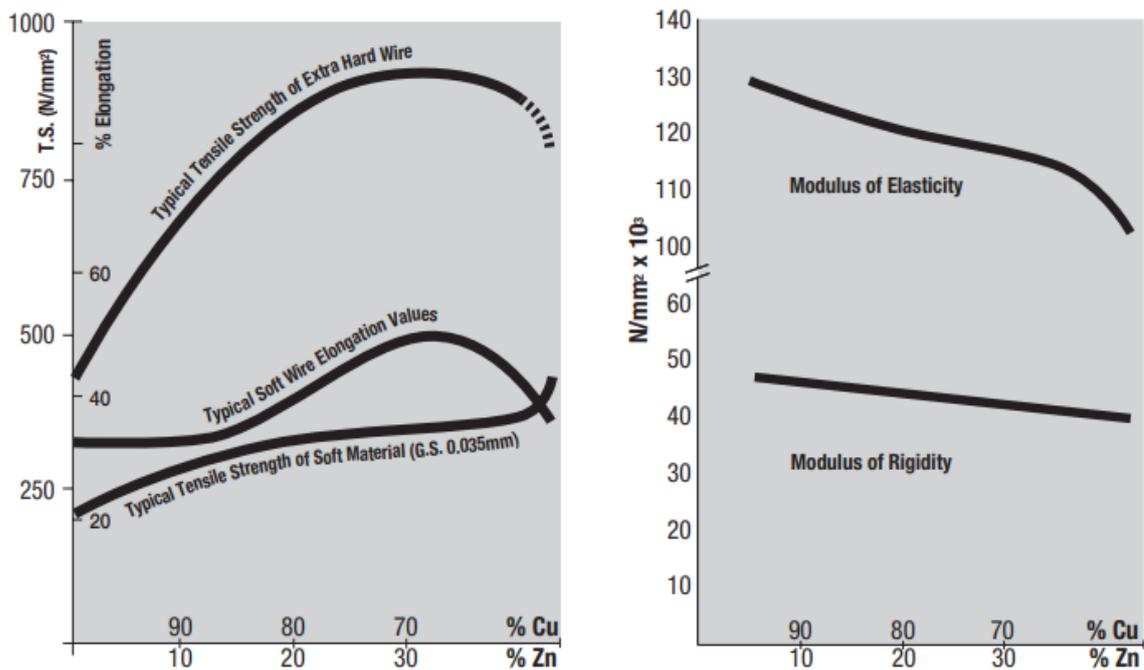


Figura 11. Comparación de propiedades mecánicas en función del % de Zn que contiene el Latón.

En la figura 12, se puede ver como al aumentar el contenido de zinc de la aleación, se produce un aumento de la resistividad eléctrica, llegando a un máximo de $7 \mu\Omega / \text{cm}$ para un porcentaje en torno al 39% de Zn, pero una disminución de la conductividad térmica. Gracias a la

excelente ductilidad de los latones, estos son sometidos a procesos de ablandamiento, embutición, perforación y acuñación, para que puedan ser utilizados en distintas aplicaciones como: resortes, extintores, joyería, núcleos de radiador, componentes de aparatos luminosos, municiones y mangueras flexibles. Los latones fundidos se utilizan como accesorios de tuberías, herrajes decorativos, molduras arquitectónicas, válvulas de baja presión, engranajes y aspectos.[43]

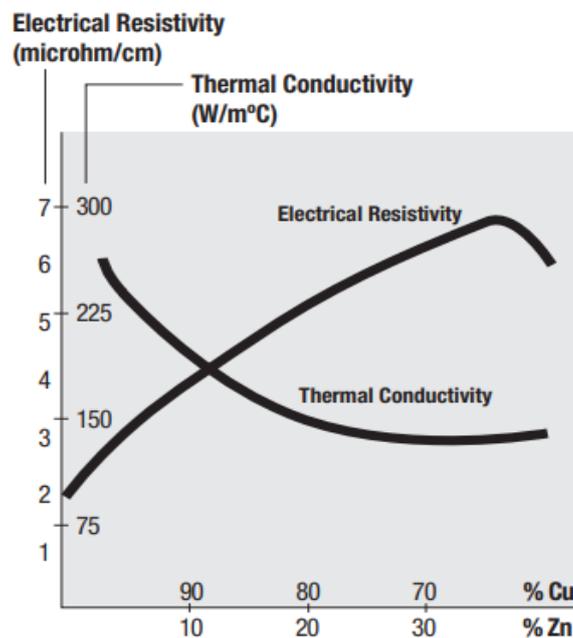


Figura 12. Variación de conductividades eléctrica y térmica en función del contenido de Zn.

En la siguiente tabla podemos ver como varían las propiedades mecánicas de los latones con el porcentaje de zinc que contienen.

Tabla 3. Variación de las propiedades mecánicas según el contenido de Zn [43] [44].

Composición (%Zn)	Resistencia tracción (MPa)	Ductilidad (%)	Dureza Brinell HB
0	220	46	38
5	250	49	49
10	280	52	54
15	290	56	58
20	297	59	56
30	320	65	55
40	375	45	75

Se puede ver, lo comentado anteriormente como a mayor contenido de Zn, la aleación muestra una mayor resistencia a tracción y un mayor alargamiento a la rotura, llegando a un máximo cuando el contenido de zinc esta en torno al 30%.

La historia de la fabricación del latón tiene sus inicios casi con la del cobre, pero ha sido solo durante este último milenio cuando ha sido fabricada y apreciada como una aleación de ingeniería, utilizada para fabricar bienes producidos en masa. Antes del siglo XVIII, no se podían fabricar aleaciones de zinc debido a su temperatura de fusión de 420°C, y, a que se produce la vaporización a unos 950°C por debajo de la temperatura necesaria para reducir el óxido de zinc con carbón. En ausencia de zinc nativo, fue necesario hacer latón mezclando mineral de smithsonita molido (calamina) con cobre y calentando la mezcla en un crisol. El calor fue suficiente para reducir el mineral a estado metálico, pero no para fundir el cobre. El vapor del zinc impregnaba el cobre para formar latón, que luego podía fundirse para dar una aleación uniforme. Cuando Swansea, en el sur de Gales, se convirtió en el centro de la industria mundial del cobre, el latón se hizo a partir de calamina que se encontraba en las Colinas de Mendip en Somerset. El latón se hizo muy popular para la construcción de los monumentos fúnebres, para las placas delgadas e inscritas para conmemorar a los muertos. Estos por lo general contienen 23-29% de zinc, con frecuencia con pequeñas cantidades de plomo y estaño.

Con la llegada de la revolución industrial, la producción de latón se volvió aún más importante. En 1738, William Champion pudo obtener una patente para la producción de zinc

por destilación de calamina y carbón vegetal. Inicialmente, el alambre se producía mediante trefilado a mano. La fabricación de alfileres de latón, que también tuvo su importancia en la época, se realizaba a partir de un plato que pesaba alrededor de 30 kg. Este era cortado en tiras, posteriormente, era estirado en un laminador accionado por agua, a la vez que se producían recocidos periódicos entre las etapas, hasta que eran aptos para el trefilado.

La invención del latón 60/40 por Muntz en 1832, hizo posible la utilización de placas de latón para suplantar al cobre en los revestimientos de los barcos de madera, para evitar la bioincrustación y los ataques de los gusanos. Un ejemplo de revestimiento de latón fue el Cutty Sark construido en 1869[5]. El latón de Muntz tenía un precio aproximadamente de dos tercios del precio del cobre, teniendo propiedades idénticas al cobre para esta aplicación.



Figura 13. Barco-museo-Cutty Sark ubicado en Greenwich.

La continua demanda de nuevos productos, con mejores propiedades, mayor calidad y cantidad, han provocado que la industria del latón haya ido en continuo desarrollo. Hoy en día, el latón es el mejor material para fabricar muchos componentes debido a su combinación única de propiedades. Buena resistencia y ductilidad se combinan con una excelente resistencia a la corrosión, color atractivo y excelente maquinabilidad.

Los principales tipos de latones son: [15][45][46][21]

3.2.1.1 Latones Alfa

Los latones alfa, o latones de trabajo en frío contienen un mínimo del 63% de cobre. Poseen una buena ductilidad a temperatura ambiente, pudiendo deformarse extensamente mediante procesos como redondeado, plegado, hilado, embutición y laminación. El material más conocido de este grupo contiene un 30% zinc y a menudo se conoce como latón "70/30" o "cartucho", CuZn30, debido a la facilidad que posee la aleación para la fabricación de cartuchos.



Figura 14. Cartuchos de caza de latón

La aleación Cu70%-Zn30% posee la combinación óptima de propiedades de resistencia, ductilidad y mínima direccionalidad que lo hacen capaz de ser estirado en frío. La aleación tiene mejor resistencia a la corrosión que la de latones con mayor contenido de zinc. Los tubos para intercambiadores de calor se fabrican frecuentemente a partir de los latones alfa, normalmente de composición 70/30 pero a menudo que contienen elementos de aleación que mejoran la resistencia a la corrosión. También se utilizan cantidades sustanciales de aleaciones alfa para la fabricación de sujetadores como tornillos para madera, remaches y cremalleras. Para fabricaciones menos exigentes, como contactos de resorte en una toma de corriente doméstica, se puede usar aleaciones con mayor contenido de zinc (y por lo tanto un precio más bajo), como CuZn33 (Latón 2/1), CuZn36 y CuZn37 (latón común). Estas aleaciones no son tan dúctiles como el CuZn30, aunque otras las propiedades mecánicas son similares.

3.2.1.2 Latones alfa-beta.

Los "latones alfa-beta", "latones dúplex" o "latones de trabajo en caliente", engloban también al llamado latón naval, y suelen contener entre 38% y 41% de zinc. Su capacidad para deformarse a temperatura ambiente y mediante trabajo en frío es más limitada, debido a la presencia de la fase beta. Sin embargo, son significativamente más funcionales que los latones alfa a temperaturas elevadas. Puede extruirse en barras de sección compleja, ya sean sólidas o

huecas, y pueden ser forjadas en caliente en matrices cerradas (estampado en caliente) en formas complejas. El rango de temperatura de trabajo en caliente ideal, mientras el latón se enfría, oscila entre 750°C y 650°C. El proceso de trabajo mecánico descompone la fase alfa en pequeñas partículas a medida que se deposita, dando como resultado buenas propiedades mecánicas. Hay que tener en cuenta la necesidad de un control cuidadoso de la temperatura de recocido y la velocidad de enfriamiento si es necesario obtener una estructura alfa monofásica en un latón de alto contenido de zinc como el latón común y latón resistente a la descincificación. El uso actual de técnicas de recocido continuo para láminas, tiras, alambres y tubos, proporciona una velocidad de enfriamiento mucho más rápida que el recocido por lotes anterior en hornos de campana de atmósfera controlada. La adición de plomo a estas aleaciones ayuda a la rotura de la viruta durante el mecanizado, produciendo virutas que se eliminan fácilmente del área de corte para mejorar la maquinabilidad. Dado que el costo del zinc es menor que el del cobre, los latones con mayor contenido de zinc tienen un costo inicial menor.

3.2.1.3 Latones de Silicio.

Los latones de silicio contienen un máximo del 5% de Si, y poseen un elevado contenido de cobre, entre un 79 y un 81%. Como en el caso de otros latones, los latones de silicio pueden ser forjados o fundidos. Tienen muy buena resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas, también a bajas temperaturas (- 183°C). La adición de plomo, (3 a 3,5%), afecta positivamente las propiedades de desgaste de los materiales y, por lo tanto, estas aleaciones son adecuadas para rodamientos y cajas de cojinetes (Cu 80%, Si 3%, Pb 3%). Los latones de silicio se utilizan en barcos, para producción de locomotoras y vagones de ferrocarril. También se utilizan para la producción de cajas de cojinetes, piñones y ruedas dentadas.

3.2.1.4 Latones amarillos.

Los latones amarillos contienen entre un 23-41% de zinc como elemento principal de la aleación, pero también pueden contener hasta un 3% de plomo, y hasta un 1,5% de estaño. Cuando estas aleaciones son quemadas a temperaturas cerca del punto de fusión, el mineral pierde zinc, debido a la vaporización de este. La vaporización de zinc puede ser minimizado por la adición de aluminio (0,15 a 0,35%), que también aumenta la fluidez de los metales fundidos. En el caso de una mayor cantidad de aluminio, se producen contracciones durante el enfriamiento; esto debe resolverse mediante el uso de aditivos. Se trata de una fusión simple,

donde no es necesario el uso de fundente. El zinc perdido durante la fusión debe volver a agregarse antes de verterlo.

3.2.1.5 Latones de estaño.

Los latones de estaño contienen de 2-40% de zinc y de 0,2-3% de estaño. Esta familia de aleaciones incluye latones de almirantazgo, latones y latones de estaño de mecanizado libre. Estas aleaciones se utilizan para fabricar elementos de sujeción de alta resistencia, conectores eléctricos, resortes, productos mecánicos resistentes a la corrosión, herrajes marinos y ejes de bombas. Proporcionan mayor resistencia a la corrosión, y mayor resistencia en comparación con el resto de latones. Poseen buena forjabilidad en caliente y buena conformabilidad en frío. Estos materiales tienen una resistencia moderada, alta resistencia a la corrosión atmosférica y acuosa, y, excelente conductividad eléctrica.

3.2.1.6 Latones rojos y latones rojos con plomo.

Los latones rojos y los latones rojos con plomo son aleaciones de cobre, que contienen 2-15% de zinc como elemento de aleación principal, hasta un 5% de estaño, y hasta un 8% de plomo. La temperatura de vertido para la ausencia de fallas o cierres en frío debe ser la más baja posible. El proceso de fundición debe realizarse a partir de cargas compuestas, contrahuellas limpias y sin arena. La fusión debe hacerse rápidamente en un ambiente ligeramente oxidante, como al aire exterior. Cuando esté la temperatura del horno a la temperatura de vertido adecuada para permitir la manipulación y el enfriamiento, se quita el crisol o se golpea ligeramente el metal en un cucharón. En este punto, se agrega un desoxidante (15% de fósforo y cobre). El fósforo es un agente reductor (desoxidante) y debe medirse cuidadosamente para poder ser eliminado posteriormente, aun así, queda una pequeña cantidad que hace mejorar la fluidez. Este nivel residual de fósforo debe ser controlado por análisis químico. La cantidad máxima que se acepta de este es de 0,010 y 0,020%, en el caso de que esta sea mayor, puede producirse porosidad interna. El zinc agregado reemplaza el zinc perdido durante la fusión y el sobrecalentamiento. Con estas aleaciones, rara vez se utilizan fundentes de cobertura. En algunas fundiciones en las que la combustión no se puede controlar adecuadamente, se añaden fundentes oxidantes durante la fusión, seguida de la desoxidación final con cobre fosforoso.

3.2.1.7 Latones de níquel.

La gama de aleaciones de cobre-níquel-zinc que contienen entre un 10 y un 20% de níquel y se conocen como plata de níquel, pueden considerarse como latones especiales. Tienen un aspecto plateado en lugar del típico cobrizo. En la mayoría de los aspectos, muestran características de corrosión similares a los latones alfa, pero las versiones de níquel tienen una resistencia superior al deslustre (*“capa delgada de corrosión que se forma sobre el cobre, latón, aluminio, magnesio”*), y presentan una baja resistencia al agrietamiento por corrosión. Se utilizan para hacer equipos de manipulación de alimentos y bebidas, decorativos de ferretería, vajilla galvanizada, óptica y fotográfica, equipos e instrumentos musicales. Se trata de latones de mecanizado sin plomo que surgen debido a la preocupación de que el plomo se filtre con el agua en las tuberías. Este también podría formar parte en las aleaciones de cobre-níquel. [15][45][46][21]

3.2.2 **Bronce.**

El bronce es una aleación compuesta de Cu-Sn mayoritariamente. Dicha aleación tiene múltiples aplicaciones industriales como en el caso de los cojinetes, manguitos, casquillos y conectores eléctricos, debido a su buena resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y buenas conductividades térmica y eléctrica. El bronce también se ha implementado en la industria marina, debido a la alta resistencia a la corrosión en agua salada. A medida que aumenta el contenido de Sn en las aleaciones de Cu – Sn, mejoran las propiedades mecánicas y la resistencia química; por lo tanto, se están intentando fabricar aleaciones con alto contenido de Sn, para ampliar el ámbito de aplicación. [47]

Para la fabricación de estas aleaciones de forma precisa y con formas complejas, fue necesaria la implementación de procesos de mecanizado como forjado, laminado, trefilado, y/o doblado. Sin embargo, la procesabilidad de las aleaciones de Cu-Sn es pobre debido a la presencia de fases intermetálicas frágiles Cu_xSn_{100-x} , como $\delta-Cu_{41}Sn_{11}$, que afectan negativamente a la ductilidad y, en consecuencia, reduce la resistencia del material [48]. Por lo tanto, las aleaciones de Cu-Sn con alto contenido de Sn no son adecuadas para uso técnico, y el contenido de Sn requerido de las aleaciones de Cu-Sn, es generalmente menos de 10% en peso.

principios de la Edad Media con la expansión del budismo en el este y el sudeste de Asia. Los monasterios budistas estaban decorados con estatuas de bronce de leones, tigres y dragones hechos mediante el procesamiento de fundición a la cera perdida. Las estatuas de Buda a menudo estaban cubiertas con pan de oro. El bronce fue venerado en China y otros países del Este. Se consideró un 'regalo del cielo' y se llamó 'tun'. Esta palabra estaba formada por dos caracteres: 'dorado' y 'similar'. La tecnología de fundición de bronce en los países con religión budista predominante alcanzó la perfección. Así, la estatua de bronce más grande del mundo que ha sobrevivido hasta nuestros días fue construida e instalada en la ciudad de Nara (Japón) en el siglo XIII. La estatua representa a Buda sentado: mide 16 m de altura y pesa 250 toneladas.



Figura 16. Buda de bronce de la ciudad de Nara

En la Europa occidental medieval, la producción de estatuas ecuestres mediante fundición de bronce se llevó a cabo imitando las romanas. El ejemplo más antiguo de estas esculturas es una pequeña estatua (23 cm de altura) que representa al emperador Carlomagno (742-814) o su nieto, el rey Carlos el Calvo (823-827). Esta pequeña estatua refleja la sencillez de las muestras romanas, además del uso de una tecnología simplificada, pues estaba hecha en partes separadas que eran unidas posteriormente por soldadura. Desde esa época, hasta nuestros días, muchas ciudades del mundo fueron decoradas con estatuas de bronce y monumentos en honor a las personalidades eminentes y acontecimientos históricos memorables.

Una de las aplicaciones del bronce que más destacó durante la Edad Media fue la fundición de campanas en la Europa cristiana, para las iglesias, que invitaban a los feligreses a orar. La composición de la campana de bronce se perfeccionó a lo largo de los siglos, siendo aproximadamente un 20% de estaño y un 80% de cobre, para garantizar un buen sonido de la campana y una alta resistencia, tenacidad y dureza. Si el contenido de estaño es inferior al 17%, las características acústicas de la campana se deterioran. Un contenido de estaño superior al 22% mejora el sonido, pero el metal se vuelve quebradizo. A veces se añadían pequeñas cantidades de zinc, plomo y hierro a la aleación, lo que mejoraba ligeramente sus propiedades de fundición, pero afectaba al sonido de la campana.



Figura 17. Campana de bronce

El punto de fusión del metal de campana es de aproximadamente 880°C. En el proceso de solidificación del bronce, la velocidad de enfriamiento debe ser lo suficientemente alta para evitar la separación de fases y la distribución desigual del estaño. Para fundir campanas grandes, el molde tenía que fabricarse en las proximidades del horno de fundición. El molde estaba ubicado debajo del crisol con metal fundido para ser llenado bajo presión. Se lograba un moldeado preciso de la superficie interna girando un patrón de la forma requerida (plantilla) sobre la arcilla cruda del núcleo, que luego se secaba y horneaba. Se utilizaba como molde, una caja de arcilla seca y cocida, cuya superficie interior reproducía la superficie exterior de la campana, donde era vertido el metal. Después del llenado de metal y enfriamiento natural, el molde se rompía y la campana se sometía a un proceso de acabado (eliminación del material de moldeo, molienda).

En el XV, se desarrolló la técnica y la tecnología para la fundición de bronce para cañones de cañón largo, gracias a un proceso de perforación profunda en el cañón. Posteriormente, se empezaron a utilizar armas de asedio de gran tamaño, las cuales estaban hechas en su mayor parte de bronce. Las más grandes de ellas fueron las bombas turcas, con un calibre de 900-1200 mm, cargadas con bolas de piedra. Las armas con un calibre de 250-300 mm disparando bolas de piedra con un peso de 45-48 kg a una distancia de 2 km o perdigones de piedra de disparo eran las más comunes.

La Revolución Industrial en los siglos XVIII y XIX abrió nuevas oportunidades para aplicar el bronce en la tecnología. Junto con las composiciones de bronce tradicionales e históricas, se crearon varios bronce nuevos y especializados para la ingeniería mecánica teniendo en cuenta diversas condiciones de funcionamiento. Actualmente existen una gran cantidad de grados estandarizados, cuyas composiciones están enfocadas a aplicaciones específicas. Según las características del proceso, los bronce modernos se pueden dividir en distintos tipos, además, las propiedades mecánicas de algunos bronce pueden mejorarse mediante tratamiento térmico (temple, revenido). [5]

Dentro de la familia o aleaciones de bronce se pueden encontrar las siguientes aleaciones, dependiendo del elemento que sea añadido.

3.2.2.1 Bronce de aluminio.

Los bronce de aluminio, contienen entre un 6% y 12% de aluminio, hasta 6% de hierro y 6% de níquel, que proporcionan una alta resistencia mecánica, y excelente resistencia a la corrosión (9 veces más fuerte que Cu-Sn) y al desgaste. El trabajo en frío y la precipitación de una fase rica en hierro contribuyen al fortalecimiento de la solución sólida. Las aleaciones con alto contenido de aluminio se pueden someter a un proceso de templeado y revenido. Las aplicaciones de estas aleaciones van desde su implementación en componentes marinos, ejes y componentes de bombas, y válvulas para manipular agua de mar, aguas ácidas de minas, que contienen ácidos no oxidantes y hasta fabricación de equipos para transportar fluidos de procesos industriales. También se utilizan para la fabricación de cojinetes de deslizamiento en maquinaria pesada.

Los bronce de aluminio son los bronce más baratos, poseen una estructura monofásica (α) hasta 10% de Al, y estructura bifásica ($\gamma + \alpha \leftrightarrow \beta$), cuando pasa de ese 10% Al. Los elementos

de aleación como hierro, manganeso y níquel hacen aumentar la resistencia a la corrosión y al calor. Las impurezas perjudiciales para estos bronce son el bismuto, azufre y zinc que reducen las propiedades mecánicas. Los bronce deformables por laminado en caliente o en frío, forja, extrusión, con 8 a 11% Al, están diseñados para cuerpos prensados: asientos de válvulas, casquillos, correderas, vástagos de pistones. Mientras que los bronce de fundición con 7,5 a 11% Al, están diseñados para las piezas de la industria de aviación (asientos de válvulas, guías de casquillos), construcción naval (hélices, timones, herrajes), plantas de energía hidráulica (válvulas de vapor sobrecalentado, accesorios de calderas, piezas para turbinas de vapor, carcasas, engranajes, ruedas helicoidales, varillas, ejes, guías).

Las piezas de fundición de bronce de aluminio tienen una resistencia a la corrosión excepcional, alta resistencia, tenacidad y resistencia al desgaste. También exhiben buenas características de fundición y soldadura. El bronce de aluminio debe fundirse cuidadosamente bajo una atmosfera oxidante y calentarse a la temperatura adecuada. En ocasiones es necesario disponer de desgasificadores que eliminan el hidrogeno y el oxígeno del metal fundido.[50]

Algunos bronce de aluminio exhiben resistencias comparables a los aceros de baja aleación, y muchos son más resistentes mecánicamente que la mayoría de los aceros inoxidables. Además, las aleaciones retienen una sustancial proporción de su resistencia a temperatura elevada, y a bajas temperaturas, ganan resistencia ligeramente conservando la ductilidad.[51] La tensión de cizalladura se puede estimar en dos tercios de la resistencia a tracción. La resistencia a fluencia no es tan fácil de medir como la resistencia a la tracción en este caso porque, a diferencia de los aceros, las aleaciones de cobre no muestran una deformación repentina de "fluencia" cuando la tensión aumenta hasta superar el valor crítico. Por ejemplo, la tensión de fluencia para la mayoría de las aleaciones de cobre se expresa como la tensión correspondiente a una deformación del 0,5% bajo carga.

La dureza de los bronce de aluminio aumenta con el contenido de aluminio (como en otras aleaciones), así como con las tensiones provocadas por el trabajo en frío. Los bronce de manganeso-níquel-aluminio exhiben transformaciones como los de la martensita, similares a los que se ven en los aceros, pero si bien estas reacciones producen propiedades mecánicas superiores, por lo general, no se los considera mecanismos primarios de endurecimiento. La mayoría de los bronce de aluminio muestran una amplia ductilidad para proporcionar una vida útil adecuada y resistir la fatiga. Nuevamente, los valores alcanzables varían con el

contenido de aleación y la cantidad de trabajo en frío previo. En la siguiente tabla se puede ver como varía las diferentes propiedades mecánicas en función de los porcentajes y componentes aleantes que se le añaden al bronce de aluminio [52].

Tabla 4. Propiedades mecánicas de las Aleaciones Cu-Sn-Al [52].

Composición aproximada (%)	Resistencia tracción (N/mm ²)	Resistencia fluencia (N/mm ²)	Dureza(Brinnell)
9 Al%, 3% Fe	550	190	125
10% Al, 5% Ni, 4% Fe, 1% Mn	660	25	160
11% Al, 4% Ni, 4% Fe,	830	10	230
18% Mn, 8% Al, 3% Fe, 2% Ni	600	15	220
13% Al, 4%Fe			250

Los tres tipos de bronce de aluminio más importantes son los siguientes:

- Las aleaciones alfa de baja aleación, con estructura monofásica FCC (cúbica centrada en las caras) que contienen menos de 8% de aluminio. Estas aleaciones tienen una buena ductilidad, tanto en frío como en caliente, y son ideales para trabajar en frío para la obtención de tubos, láminas, tiras y alambres. Las aleaciones de este tipo que contienen 3% de hierro, son monofásicos en composiciones que exceden el 9% de aluminio.
- Las aleaciones bifásicas (dúplex), que contienen del 8% al 11% aluminio y, por lo general, adiciones de hierro y níquel, para mayor resistencia. Como el contenido de aluminio se incrementa entre el 8% y el 10%, las aleaciones se van progresivamente reforzando por la aparición de una estructura cúbica centrada en el cuerpo más dura, la fase beta, que además hace que los bronce sean más adecuados para el trabajo en caliente y la fundición. En estas aleaciones se desarrolla una resistencia y dureza aún mayores. Los otros elementos de aleación mencionados anteriormente, también modifican la estructura y aumenta así la resistencia mecánica, y la resistencia a la corrosión: el hierro mejora la resistencia a tracción y actúa como refinador de grano; el níquel mejora la tensión de fluencia

y la resistencia a la corrosión, y tiene un efecto estabilizador beneficioso. El manganeso también realiza una función estabilizadora.

- Las aleaciones de cobre-aluminio-silicio, o bronce de silicio-aluminio. Estos son principalmente aleaciones de fase alfa y, por lo tanto, tienen buena resistencia y ductilidad. Se trata de aleaciones que tienen contenidos de silicio que van hasta aproximadamente el 2% y aluminio hasta aproximadamente el 6%. Estas aleaciones son más fuertes que las no modificadas y se pueden fundir y trabajar en caliente más fácilmente. Como otros bronce de aluminio, tienen una baja permeabilidad magnética y excelente resistencia al impacto. El silicio también mejora la maquinabilidad [13].

3.2.2.2 Bronce de Manganeso

Los bronce de manganeso son latones amarillos compuestos con cantidades idóneas de estaño, hierro, manganeso y aluminio. Cuando el metal se calienta a la temperatura de llama, o al punto donde se puede detectar vapor de óxido de zinc, es necesario retirar del horno y verterlo. No es necesario de la utilización fundente con estas aleaciones. La única adición necesaria es el zinc, que se produce por su vaporización. La cantidad necesaria es la que devolverá el contenido de zinc al análisis original.

3.2.2.3 Bronces de Silicio.

Los bronce de silicio son relativamente fáciles de fundir y deben ser vertidos a la temperatura adecuada. La solubilidad del silicio en la fase alfa es de 5,3%, a una temperatura de 850 ° C, y va disminuyendo con la temperatura. La reacción eutectoide a 555 ° C es muy lenta, por lo que las aleaciones que contienen menos del 5% de Si son aleaciones monofásicas. Se trata de una de las aleaciones de cobre más fuertes, ya que poseen una gran dureza, comparable con los aceros de medio carbono y una buena resistencia a la corrosión similar a la del cobre. Entre sus aplicaciones destacan su utilización para la composición de recipientes de presión, tanques, para construcciones marítimas y elementos del sector naval, y conductos hidráulicos que deben aguantar una gran presión. También se utilizan en la realización de esculturas y en ocasiones para la fundición de joyería.

3.2.2.4 Bronces con plomo.

El plomo es de gran importancia pues ayuda a mejorarla impermeabilidad y la maquinabilidad, aunque también disminuye la ductilidad, y la resistencia a la tracción de los bronce. Se puede

conseguir un equilibrio en la resistencia y la maquinabilidad de los bronce, ajustando la composición de estos. Los bronce con alto contenido de plomo, poseen un mecanismo de rotura lenta que evita el agarrotamiento y el desgaste de forma temporal. Durante el funcionamiento de este mecanismo, el plomo se escapa de la aleación y se mancha sobre la superficie.

Los bronce con plomo, y los bronce con alto contenido de plomo, se tratan de la misma manera con respecto a la fusión y fundición. Su tratamiento es el mismo que en el caso de los latones rojos y los latones rojos con plomo, debido a que poseen un amplio rango de solidificación. Las aleaciones con rangos de solidificación muy amplios, forman una zona blanda durante la solidificación, lo que produce contracciones interdendríticas o microcontracciones. Para superar este efecto, es necesario un buen diseño y una buena colocación del molde, que asegure una rápida velocidad de solidificación.

Como en el caso de latones rojos emplomados, los bronce con plomo también tienen problemas de porosidad. Las piezas fundidas contienen del 1 al 2% de porosidad y solo las piezas pequeñas tienen una porosidad inferior al 1%. La solidificación direccional es mejor para piezas fundidas relativamente grandes y gruesas, y para piezas fundidas más pequeñas y de paredes delgadas se recomienda una solidificación uniforme.

Se moldean normalmente secciones de hasta 25 mm de espesor, aunque, se pueden moldear secciones de hasta 50 mm de espesor, pero sólo con dificultad y en condiciones cuidadosamente controladas.

Para deformación, se utilizan bronce con alrededor del 9% de Sn (es posible calentar estas aleaciones a estado monofásico por encima del 5% de Sn). Para fundición, se utilizan bronce con mayor contenido de Sn, hasta un 20%. Los bronce fundidos se utilizan con más frecuencia que los bronce forjados[47], ya que estos poseen una buena resistencia y tenacidad, alta resistencia a la corrosión y también buena resistencia al desgaste (la resistencia al desgaste viene dada por la estructura heterogénea). Los bronce tienen sufren pequeñas contracciones durante la solidificación (1%) pero tienen peores propiedades durante la alimentación, ya que tienen una mayor tendencia a la creación de microcontracciones [48].

3.2.3 Cobre - Berilio.

Se trata de una aleación de cobre que contiene entre 0,2-3% de berilio. Estas aleaciones poseen una alta resistencia y no emiten chispas, cuando se produce la fricción con otro metal, lo que lo hace ideal para aplicaciones donde se requiere una alta ductilidad, alta resistencia a fatiga, buena resistencia a la corrosión y buen límite de fluencia. También se utilizan estas aleaciones cuando es necesario una conductividad eléctrica relativamente alta, o un comportamiento no magnético. Aunque el berilio puede tener efectos nocivos para la salud, ya que el berilio es un metal que sí se respira puede dañar los pulmones y causar neumonía.

El berilio es poco soluble en el cobre (máx. 3%), y en estado sólido la solubilidad disminuye (0,2% a temperatura ambiente). Las aleaciones binarias con bajo contenido de berilio (0,25 a 0,7%) tienen buena conductividad eléctrica, pero propiedades mecánicas más bajas, por lo que no se utilizan casi nunca. Las que si tienen mayor utilidad son las aleaciones con mayor contenido de Be, y otros elementos de aleación como Ni, Co, Mn y Ti. El cobalto (0,2 a 0,3%) mejora la resistencia térmica y las propiedades de fluencia, el níquel mejora la tenacidad y el titanio afecta como afinador de grano. El grupo principal de esta familia es el cobre de berilio con un 2% de contenido de Be. El tratamiento térmico del cobre de berilio consiste en un recocido disuelto (700 a 800 °C / 1h) y enfriamiento en agua. La aleación después del tratamiento térmico es blanda, moldeable y se puede mejorar solo por envejecimiento artificial. El endurecimiento se produce en un rango de temperaturas de 280 a 300 °C. Después del endurecimiento, la resistencia a la tracción de la aleación es mayor de 1200 MPa y la dureza 400 HB. Si aplicamos un proceso de conformado en frío después del enfriamiento, desde la temperatura de recocido, se puede mejorar la resistencia a la tracción de los materiales.

El diagrama de fase binario permite una mejor comprensión del mecanismo de los tratamientos térmicos para esta aleación.

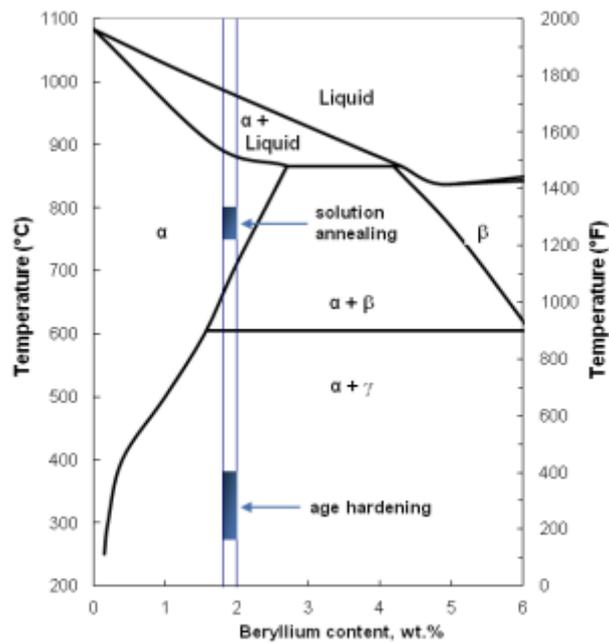


Figura 18. Diagrama de fases Aleación Cu-Be

La solubilidad del berilio en cobre aumenta con aumento de temperatura, desde prácticamente cero, a temperatura ambiente, a más del 2% en peso a temperaturas superiores a 800 ° C. Esta zona está representada a la izquierda del diagrama donde se representa la fase alfa, con estructura cubica centrada en las caras (FCC). Para la aleación típica Cu-Be (1,8 a 2% de berilio), la aleación está entre la fase alfa desde 720 ° C y 860 ° C.

Para fines industriales, el tratamiento térmico de la solución sólida/fase se realiza entre 750 y 800 °C. Al enfriar rápidamente el metal, usando agua, la solución puede mantenerse sobresaturada a temperatura ambiente. En esta condición, el berilio de cobre es preparado y listo para el endurecimiento estructural por precipitación que le hará adquirir las interesantes propiedades a esta aleación. El endurecimiento estructural, se produce cuando la aleación intenta volver a la fase de equilibrio ($\gamma + \alpha$). La fase γ , con estructura cúbica centrada en el cuerpo, es una fase rica en berilio. La formación de esta fase γ produce una reducción del berilio contenido en la matriz α , que a su vez mejora las conductividades eléctrica y térmica. Al mismo tiempo produce una contracción del material que equivale a una contracción lineal no uniforme de aproximadamente un 0,2% de media.

El endurecimiento estructural es el resultado de la precipitación de esta fase γ pasando a través de una serie de fases intermedias. La dureza de la aleación es producida por estas fases intermedias. El endurecimiento por precipitación se produce a temperaturas entre 300 y 400 °C durante 15 min a 4 horas a temperatura, dependiendo del tipo de horno utilizado y las propiedades deseadas. Las propiedades mecánicas máximas se obtienen cuando se aplica un tratamiento térmico a 310-330 °C durante un período de 2 a 3 horas a temperatura, dependiendo del temple inicial del metal.

Los rangos de temperatura para el recocido de solubilización y para endurecimiento por envejecimiento son mayores para estas aleaciones que para las aleaciones de alta resistencia [53]. La estabilidad del endurecimiento de la fase a temperatura elevada en esta familia de aleaciones da como resultado una alta resistencia a la fluencia.

Las propiedades del cobre-berilio están determinadas en parte por la composición química, como hemos ido viendo anteriormente, pero el tratamiento térmico y el trabajo en frío también son de gran importancia, pudiendo obtenerse una resistencia a tracción de 1463 MPa, que es la mayor resistencia alcanzada en aleaciones de cobre comerciales.

En la primera tabla podemos ver como varían las propiedades mecánicas de la aleación Cu-Be 2%, en función del tratamiento térmico que se le aplique. Y en la segunda tabla podemos ver como varían dichas propiedades si variamos el % de Be y el tratamiento. [54]

Tabla 5. Propiedades Mecánicas de aleación Cu-2%Be según el tratamiento térmico [53][55].

TRATAMIENTO TÉRMICO	PROPIEDADES MECÁNICAS		
	Resistencia a tracción (MPa)	Ductilidad (% Deformacion)	Dureza Brinell (HB)
Temple con agua desde 800 °C	50	30	100
Temple con agua desde 800 °C y envejecimiento a 325 °C	120	4	37

Tabla 6. Propiedades Mecánicas de Cu-Be en función de su composición y tratamiento térmico [53][55].

Composición	Tratamiento	Res. Tracción (MPa)	Ductilidad (% Deform)	Dureza
1,9-2,15% Be	Solubilizado	415-550	35-50	45-65 HRB
	Solubilizado y envejecido	1140-1240	5-8	36-40 HRC
1,6-1,8% Be	Solubilizado	425-550	35-50	45-65 HRB
	Solubilizado y envejecido	1035-1140	5-8	33-37 HRC

Estas aleaciones se utilizan principalmente para aplicaciones donde se necesitan herramientas de alta dureza, resortes de alta resistencia mecánica, muelles, celdas de carga y aplicaciones en donde deben mantener su forma a pesar de la aplicación continua de tensiones. También se utiliza en la industria minera o química, debido a que este cobre de berilio no produce chispa alguna cuando impacta repetidamente con un metal o roca [53].

3.2.4 Cobre-Níquel (cuproníquel).

La aleación de cobre-níquel consta de cobre y níquel como elementos básicos, a los que se le puede añadir otros elementos, como el zinc, aluminio, hierro, estaño y otros elementos que pueden estar presentes en menos del 1%, que le proporcionan ciertas características, además, las aleaciones de fundición también pueden llevar niobio y silicio.

El níquel puro muestra un efecto considerable sobre las características físicas y mecánicas en las aleaciones de Cu-Ni. La resistencia a tracción, el límite elástico, resistencia en caliente, solidificación y temperatura de solidificación, y la resistencia a la corrosión mejoran con la adición de níquel. Como punto negativo, la conductividad térmica y eléctrica se reducen. La capacidad de deformación elástica también aumenta con un aumento en el contenido de níquel.

El diagrama de fases de la aleación cobre-níquel es relativamente sencillo, pues la aleación posee una solubilidad total tanto en estado líquido, como en estado sólido, que está

compuesta por una serie de soluciones sólidas, con estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Si miramos el diagrama podemos ver como la fase líquida y la sólida, coexisten en el intervalo de temperatura entre los 1083 °C y los 1453 °C a medida que se va aumentando la cantidad de níquel. También se aprecia que cuando la composición de níquel es cercana al 70%, la aleación adquiere un comportamiento ferromagnético[56].

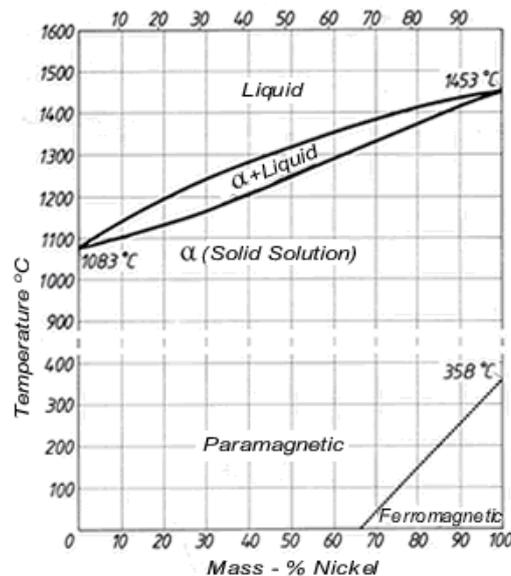


Figura 19. Diagrama de fases Cu-Ni

El sistema de aleación de cobre-níquel es relativamente simple, mejorando las propiedades del cobre en términos de resistencia y resistencia a la corrosión, manteniendo una alta resistencia inherente a la bioincrustación. La aleación de cobre-níquel 90-10 (CW352H, C70600) es la que más se utiliza en hoy en día. Esta aleación de cobre forjado, tiene su principal aplicación en la ingeniería marina debido a la gran resistencia a la corrosión por agua de mar que posee, en sistemas de transporte naval y comercial, producción de petróleo y gas en alta mar, así como en desalación y acuicultura.

Las aleaciones con mayor contenido de níquel y aquellas que se encuentran altamente aleadas con cromo, aluminio y estaño, son utilizadas para aplicaciones en las que es necesaria una mayor resistencia al flujo de tensiones, mejores propiedades mecánicas y moldeabilidad, en condiciones de abrasión por arena, desgaste y exoriación.

Mientras que la aleación Cu90-Ni10 (C70600) es la más utilizada, pues es la más económica, la aleación Cu70-Ni30 posee mejores propiedades, pues es más resistente y puede soportar velocidades de flujo mayores, esto hace que sea la preferida en el Reino Unido para los submarinos (barcos) o sistemas de submarinos. Los niveles de hierro y manganeso, dentro de los estándares internacionales, son importante para optimizar la resistencia a la corrosión de ambas aleaciones. También existe una aleación Cu70-Ni30 modificada, que contiene 2% de Mn y 2% de Fe (C71640), la cual solo se comercializa para tubos de condensadores, que posee una mayor resistencia a la corrosión por erosión en presencia de sólidos suspendidos. Ha tenido un gran éxito en plantas de desalinización flash de múltiples etapas, particularmente en la difusión de calor y salmuera en las secciones del calentador. Entre las destacadas existe una cuarta aleación tiene 16% de Ni y 0,5% de Cr (C72200), que fue desarrollada para permitir velocidades de flujo más altas en la tubería del condensador. Entre las aplicaciones de la aleación de cobre-níquel Cu90-Ni10, la cual es ampliamente elegida en la ingeniería eléctrica, se encuentran muelles, relés, interruptor de corriente nominal y empalmes de enchufe.

El cobre-níquel tiene una alta resistencia a la corrosión por picaduras por la presencia de cloruros, corrosión por grietas y agrietamiento por corrosión bajo tensión, y no se produce corrosión localizada, causadas por la temperatura [57].

Las aleaciones de Cu-Ni son el material adecuado para fabricar las tuberías para barcos y puertos, instalaciones situadas en el mar, agua salobre y vapor de cubierta. Estos también se utilizan para ejes de buques de admisión, anillos y discos para las plantas hidráulicas[58]. Las válvulas, bombas, conexiones, bridas y componentes pequeños hechos de aleaciones de Cu-Ni y son excelentes para los componentes de barcos.

Las aleaciones de Cu-Ni también se utilizan en los sistemas de agua contra incendios y botes salvavidas. La lámina de cobre-níquel se utiliza en enfriadores de aceite y condensadores. La funcionalidad aprobada de la tubería de aleación de Cu-Ni en las operaciones marinas, lo ha convertido en la mejor opción para el comercio offshore.

Se pueden encontrar gran variedad de aleaciones de Cu-Ni, y a continuación, se citan las más utilizadas.

3.2.4.1 Aleación Cu-Ni-Si.

La adición de silicio a la aleación Cu-Ni, hace que se mejoren la capacidad de fundición y actúa como desoxidante. En el diagrama Cu-Ni, la solubilidad de silicio se produce con un aumento

de la cantidad de níquel en la aleación, si uno aumenta, el otro también. Este aumento de Si hace aumentar la resistencia y reduce la ductilidad. Es por ello que, aunque la aleación Cu-Be posee una alta conductividad y una gran resistencia, la aleación Cu-Ni-Si ha ido reemplazando poco a poco a la anterior en algunas aplicaciones, en las últimas décadas, debido a que esta produce efectos nocivos para la salud humana.

Cuando la aleación posee un contenido alto de Ni y Si, la aleación adquiere una alta resistencia, pero a costa de una baja conductividad, esto tiene sus aplicaciones por ejemplo para resortes de conducción elásticos, y otros materiales donde sea más importante su resistencia a tracción que su conducción. En cambio, si la aleación posee un bajo contenido de Ni y Si, la aleación de cobre adquiere una alta conductividad y resistencia teniendo en este caso múltiples aplicaciones como los materiales de los marcos de tuberías.[41]

En las últimas décadas, las aleaciones de Cu-Ni-Si han atraído una gran atención debido a sus buenas propiedades físicas y mecánicas, que los convierten en materiales potencialmente interesantes para la aplicación en diferentes campos como el eléctrico, electrónico e industrias de transporte terrestre. Esta aleación se puede utilizar en la producción de marcos de tuberías y conectores eléctricos empleados en la fabricación de circuitos integrados, así como otros dispositivos microelectrónicos, disyuntores, y jaulas de ardilla de rotor para bastidores de motores grandes. Además, en la industria ferroviaria, se han propuesto aleaciones de Cu-Ni-Si para la fabricación de pinzas para cables de contacto, para su empleo en sistemas de conectores catenarios [59].

3.2.4.2 Aleación Cu-Ni-Sn

La adición de estaño a esta aleación produce un incremento importante en la resistencia al desgaste y en la opacidad de las aleaciones Cu-Ni. Las aleaciones que poseen un contenido mínimo del 2% de Sn tienen una buena resistencia a la fluencia, lo que hace ideal a aleaciones con esta composición para la fabricación de resortes. Las aleaciones que poseen un contenido de estaño mayor, del 4% al 10% pueden ser sometidas a procesos de endurecimiento por envejecimiento.

Las aleaciones de Cu-Ni-Sn se utilizan normalmente en aplicaciones bajo el agua, donde se requieren buenas propiedades como el rendimiento del rodamiento, carácter no magnético, y con una alta resistencia mecánica y a la corrosión, como sucede en el caso de los casquillos y

cojinetes. Poseen una alta resistencia con valores que puede oscilar desde los típicamente 690 MPa, hasta en algunos casos llegar a superar los 1000 MPa.

Las aleaciones Cu-Ni-Sn son soldables sometiénolas a un tratamiento de calor, posterior a la soldadura, necesario cuando están sometidos a altas cargas. Son las elegidas en aplicaciones marinas donde se produce movimiento deslizando y se requiere de una buena resistencia a la corrosión y a la bioincrustación. Las aleaciones retienen el 90% de las propiedades de resistencia a temperaturas elevadas, 300 °C. La aleación C72900 (cobre-níquel-titanio), es una de las que posee mayor resistencia bajo fricción, se utiliza para trabajar en condiciones de trabajo más duras.[21]

En la siguiente tabla podemos ver como varían las propiedades mecánicas de algunas aleaciones Cu-Ni, en función de la composición de la aleación.

Tabla 7. Propiedades mecánicas en función de la composición de algunas aleaciones Cu-Ni[21].

Composición	Resistencia a Tracción (MPa)	Ductilidad (%deformación)	Dureza HV
68,6%Cu, 30%Ni, 0,7%Fe, 0,7%Mn	350-520	12-35	90-190
87,5%Cu, 10%Ni, 1,5%Fe, 1%Mn	190-420	12-40	80-160
66,6%Cu, 30 Ni, 0,8%Fe, %0,8Mn, 1,8%Cr	480 (min)	18(min)	
80,7%Cu, 14,5%Ni, 3%Al, 1,5%Fe, 0,3%Mn	770-850	12(min)	229-240
77%Cu, 15%Ni, 8%Sn	825-1100	2-15	272-354

4. Nuevos materiales de matriz de cobre.

El cobre y sus aleaciones han sido empleados como materiales estructurales en mayor medida, en aplicaciones de ingeniería, debido a sus excelentes conductividades tanto, térmica, como eléctrica y su estabilidad química. Sin embargo, exhiben propiedades mecánicas relativamente pobres, especialmente cuando se trabaja con temperaturas elevadas, lo que hace que se limiten sus aplicaciones.

Se han realizado numerosos estudios e investigaciones, para intentar mejorar las propiedades ampliando así el rango de aplicación de estas aleaciones, gracias a la mejora continua de las tecnologías en nuestros días, el rápido desarrollo en maquinaria, electrónica, la industria del transporte y otras.

Los materiales compuestos son materiales de ingeniería o de origen natural que contienen dos o más componentes distintos con propiedades químicas, físicas y mecánicas significativamente diferentes. Entre los numerosos refuerzos que se pueden aplicar, los materiales carbonosos se encuentran de plena actualidad, ya que tienen muchos atributos favorables como alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, alta capacidad de amortiguación y buenas propiedades autolubricantes. Esta adición supone una mejora de las propiedades mecánicas y tribológicas, pero a costa de una pérdida significativa de conductividad tanto térmica, como eléctrica. Como aplicación más moderna, está la adición de grafeno y nanotubos de carbono, a la matriz de cobre, lo que significa un aumento de las propiedades mecánicas sin que se produzca una pérdida de conductividad.

Los compuestos de matriz metálica reforzados por partículas o fibras cerámicas (MMC), generalmente, tienen propiedades superiores, tales como alta resistencia y módulo específico, en comparación con las aleaciones no reforzadas. En general, los compuestos tienen la combinación de propiedades de los componentes, por ejemplo, heredan la ductilidad y la dureza, el alto módulo y resistencia del elemento que forma la matriz [60]. En este sentido, las aplicaciones de las MMC se han ampliado para su uso como materiales estructurales en las industrias aeroespacial, automotriz, marina y de defensa.

4.1 Adición de grafito a la matriz de cobre.

4.1.1 ¿Qué es el grafito?

El grafito es un mineral industrial versátil con propiedades únicas. Hoy en día es un componente clave en revestimientos refractarios de alto rendimiento, para la fabricación de acero, ánodos de alta capacidad de carga para baterías de litio, y una fuente de grafeno para inspirar una nueva generación de materiales inteligentes.

El grafito, como el diamante, es una forma alotrópica del carbono. En el grafito, cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos de carbono, formando fuertes capas bidimensionales, que son altamente estables, pero donde cada capa solo está débilmente vinculada a las capas adyacentes, mediante fuerzas de Van der Waals.

La presencia de un electrón de valencia suelto, hace que sea un excelente conductor eléctrico. El grafito es inerte a la mayoría de los productos químicos, y tiene un alto punto de fusión, 3550°C aproximadamente. La conductividad térmica del grafito es muy alta en la dirección paralela al plano de las capas. La densidad cristalina calculada del grafito es 2,266g/cm³. El grafito es un material suave y flexible, pero no elástico[61].

4.1.2 Compuesto formado por cobre-grafito

Uno de los principales motivos por los que se añade grafito a la matriz de cobre es para que el compuesto adquiera un carácter de autolubricación. Las escobillas son componentes que transfieren corriente eléctrica entre elementos estacionarios y giratorios, en motores o generadores. En esta aplicación, no se puede utilizar la lubricación convencional con una película lubricante gruesa, por lo que las escobillas, suelen estar formadas de grafito, y un metal conductor como el cobre.

El compuesto cobre-grafito, es un compuesto con buenas propiedades tribológicas. Se suele utilizar en contactores eléctricos deslizantes, donde se requiere una baja fricción y desgaste, además de una alta conductividad eléctrica[62]. La adición del grafito a la matriz de cobre

reduce la densidad, aumenta la rigidez, eleva la temperatura de trabajo, y proporciona un mecanismo para adaptar el coeficiente de expansión térmica.

4.1.2.1 Tipos de procesamiento cobre-grafito.

Son empleados una gran variedad de métodos de procesamiento para la producción del compuesto cobre-grafito. La selección de la ruta de procesamiento depende de varios factores que incluyen el tipo y volumen de fabricación.

- Procesamiento en estado líquido:

La agitación en estado fundido, es la técnica más sencilla de procesamiento en estado líquido. Esta consiste en mezclar los refuerzos de partículas de grafito en cobre fundido. Un problema de este proceso es la falta de buena humectación entre las partículas de grafito y el cobre fundido, para resolverlo se le añade un agente humectante como titanio o cromo [63]. La adición de grafito recubierto de cobre, también mejora la humectabilidad, y hará aumentar la resistencia interfacial. Existe un límite aconsejable del 20% en volumen de grafito añadido, ya que a partir de esa cantidad el refuerzo se vuelve difícil de aplicar.

La dispersión uniforme del grafito en la masa fundida de cobre se lleva a cabo mediante un agitador, fabricado normalmente en acero con un revestimiento cerámico específico, para evitar la contaminación de la masa fundida por el derretimiento del acero.

El proceso de fundición centrífuga se utiliza también para la producción del compuesto cobre-grafito. Este proceso genera mejores propiedades tribológicas en la periferia interior de la fundición cilíndrica de aleación de cobre, donde se encuentran segregadas las partículas de grafito[64]. Los compuestos de cobre-grafito producidos por fundición centrífuga, son ampliamente utilizados en componentes de rodamientos debido a sus buenas propiedades tribológicas.

Por último, está el proceso de infiltración. La infiltración de la preforma de la fibra de cobre requiere una buena humectación de las fibras mediante metal líquido. El cobre líquido no moja el grafito, ni induce reacciones químicas en la matriz. La falta de adherencia de cobre y grafito se puede resolver cubriendo las fibras de grafito con cobre, o agregando un agente humectante para fundir el cobre. Además, la infiltración depende de la naturaleza del refuerzo y su fracción de volumen[65]. Existe un límite de presión que se puede aplicar a la infiltración, a partir del cual si se supera dicho límite se podrían dañar las fibras.

- Procesamiento de estado sólido:

La pulvimetalurgia, o metalurgia en polvos, es útil para refuerzos de partículas y fibras cortas de grafito. Los procesos pulvimetalúrgicos ofrecen la posibilidad de obtener productos uniformes y de reducir los tediosos y costosos procesos de mecanizado para materiales avanzados. Estos procesos se realizan a una temperatura menor, lo que evita una fuerte reacción interfacial entre la matriz y el refuerzo. Se puede procesar por este método partículas de grafito en una concentración de volumen de 5 a 50%, y se pueden consolidar a presiones que varían de entre 490 a 875 MPa, y un tiempo de sinterización aproximadamente de tres horas[66].

Según el tipo de refuerzo de grafito, los compuestos cobre-grafito se pueden clasificar en tres tipos:

4.1.2.2 Cobre reforzado con partículas de grafito.

Se trata de añadir partículas con una relación longitud/peso inferior a 5 para reforzar la matriz del metal en una fase dispersa de partículas, aproximadamente equiaxiales. La adición de partículas de grafito entre 5-40% en volumen, refuerza la matriz de cobre, y da lugar a un compuesto ideal para aplicaciones estructurales y que requieren buena resistencia al desgaste[67]. Normalmente las partículas de grafito son añadidas por pulvimetalurgia, o metalurgia líquida. Además, estos dos métodos de fabricación son más rentables en comparación con la adición de fibras.

El compuesto de cobre reforzado con partículas de grafito, presenta propiedades mecánicas inferiores que los reforzados con fibra de grafito, pero superiores a las aleaciones sin reforzar. Estos compuestos requieren de procesos de fabricación como el laminado, forjado, extrusión y tratamiento térmico, para conseguir mejores propiedades mecánicas.

4.1.2.3 Cobre reforzado con bigotes/ fibras cortas.

Los bigotes se describen como partículas alargadas o fibras cortas, con una relación longitud/peso mayor que 5. Los componentes de forma simple, compuestos de fibras cortas, son fabricados mediante el método de fundición por compresión indirecta, método similar a la fundición a alta presión. Este método se suele utilizar para fundición de secciones más delgadas. La aplicación de la fundición por compresión indirecta, hace posible la fabricación de

piezas más complejas, pero da como resultado matrices y herramientas más costosas de fundir.

Los compuestos de cobre-fibras cortas de grafito, también pueden ser fabricados mediante infiltración. Estos compuestos tienen combinaciones atractivas de resistencia y estabilidad térmica, en relación con los reforzados con partículas, aunque su comercialización es mucho menor debido a que es más caro de producir [68].

4.1.2.4 Compuestos de matriz de cobre reforzados con fibras continuas.

Se trata de matrices de cobre reforzadas con estopas de varios cientos o miles de fibras continuas largas de grafito, con un diámetro de entre 5 y 20 μm . Las fibras continuas son excepcionalmente fuertes, y tienen mayor rigidez a lo largo de la dirección de la fibra. Conducen más energía térmica a lo largo de la dirección de la fibra, que, en otras direcciones, debido a su anisotropía. Estos compuestos se utilizan en la gestión térmica en aeroestructuras, donde se requiere una transferencia de calor direccional.

4.1.2.5 Propiedades tribológicas.

La fricción es la fuerza resistente que se produce cuando hay movimiento relativo entre dos superficies que están en contacto. La fuerza de resistencia o fuerza de fricción entre dos superficies (F_r), está relacionada con la fuerza normal (F_n), fuerza perpendicular a la superficie mediante el coeficiente de rozamiento o coeficiente de fricción de esa superficie (μ).

$$F_r = F_n * \mu$$

Como se comentó anteriormente, una de las aplicaciones más importantes que tienen los compuestos cobre-grafito son los contactos deslizantes eléctricos. Estudios sobre el comportamiento tribológico del compuesto cobre-grafito [69][70], indican que el coeficiente de fricción disminuye con el aumento de la cantidad de grafito añadida a la matriz. También se produce la disminución de la tasa de desgaste con el aumento la adición de grafito, como se puede ver en la figura 20. Esta mejora en el rendimiento de desgaste se atribuye a la formación de películas lubricantes en la superficie de deslizamiento. Los estudios de caracterización de películas superficiales, reafirmaron la distribución uniforme de partículas de grafito con orientación preferencial, con los planos paralelos a la superficie de fricción.

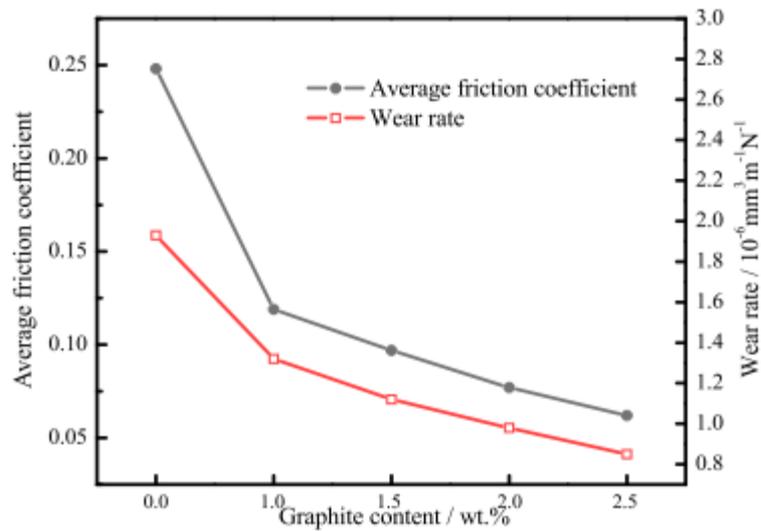


Figura 20. Variación del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste con el contenido de grafito [70].

Otro estudio realizado sobre las propiedades tribológicas de la adición de grafito recubierto de cobre (8, 15 y 20%), por pulvimetalurgia, nos dice que existe claramente una disminución del coeficiente de fricción con respecto a la matriz sin reforzar[71]. También se observa una disminución en la tasa de desgaste, que va aumentando conforme la carga aplicada es mayor. Zhao et al. [72] investigaron el comportamiento de desgaste del compuesto cobre-grafito fabricado mediante la técnica de electroformación. La adhesión y el desgaste por delaminación, fueron responsables del rápido desgaste del cobre y del compuesto cobre-grafito. Se examinó el comportamiento a la corrosión del compuesto cobre-grafito, en una solución aireada de NaCl al 3,5%. Se observó solamente una menor corrosión en el compuesto, respecto a la que tuvo el cobre puro, lo que reveló un mecanismo de corrosión diferente. En el compuesto de cobre-grafito, la corrosión avanza a lo largo de la interfaz entre la matriz de cobre y las partículas de grafito. La corrosión avanza a lo largo del límite de grano. Cuando la trayectoria de la corrosión entra en contacto con las partículas de grafito, el proceso de corrosión es obstaculizado, por lo que las partículas de grafito disminuyen la exposición del área metálica, mejorando así la resistencia a la corrosión[66].

4.2 Adición de grafeno a la matriz de cobre.

4.2.1 ¿Qué es el grafeno?

El grafeno está considerado un material bidimensional debido a su extremada delgadez, 100.000 más delgado que un cabello humano. Se trata de un material muy ligero, flexible, y elástico, pero con una gran superficie específica, 2600 m²/g [73].

A pesar de su flexibilidad, el grafeno es un material que posee una gran dureza y resistencia, para hacernos una idea es más duro que el diamante y posee una resistencia 200 veces mayor a la del acero. De hecho, debido a la fuerza entre los enlaces de carbono de su composición química, el grafeno es el material más fuerte descubierto hasta nuestros días, posee una resistencia a la tracción de 130 GPa [74]. El grafeno es un material casi transparente, debido a su pequeño espesor. Además, es el material conocido hasta la fecha que posee mejor conductividad térmica (5.000 W/mK), y además de tener una muy buena conductividad eléctrica (103,64 Ω · m⁻¹) [75], lo que hace que pueda ser conductor de grandes corrientes eléctricas sin calentarse excesivamente.

A continuación se puede ver un esquema de las propiedades y aplicaciones del grafeno [76].

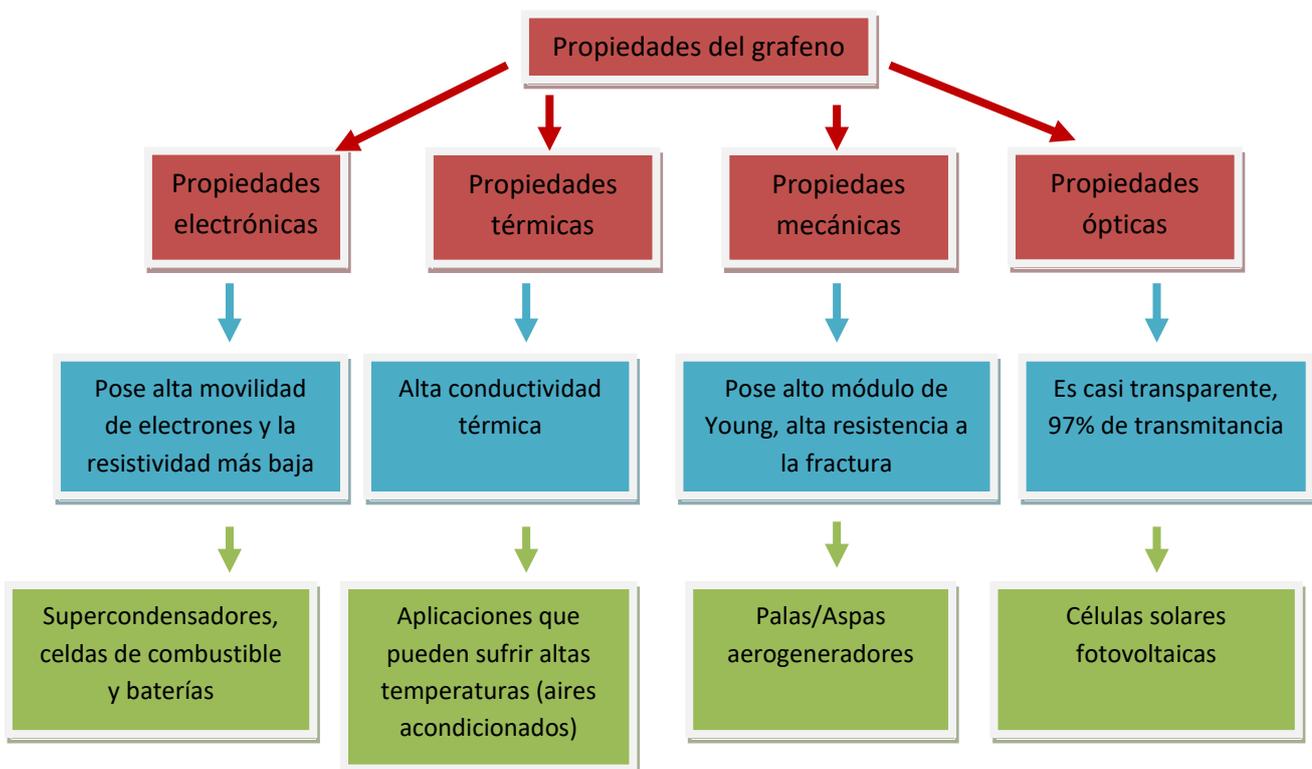


Figura 21. Esquema de propiedades y aplicaciones del grafeno [76].

4.2.2 Adición de grafeno.

La literatura nos muestra que la adición de grafeno en la matriz de Cu produce una mejora significativa en las propiedades respecto a la matriz sin grafeno: dureza superior, mayor límite de elasticidad (233%), módulo de Young (65%), mejoras de dureza (hasta 93%) [77] y resistencia a tracción (48%) [78], a temperatura ambiente.

La mejora o no de estas propiedades dependen en gran medida del contenido de grafeno que se añade, así como de la ruta de procesamiento. También depende de los procesos metalúrgicos como el refinamiento de grano, el fortalecimiento de la dispersión o la presencia de dislocaciones [77]. Por lo que a mayor homogeneidad de la matriz de cobre con adición de grafeno, el compuesto presentara mejores propiedades mecánicas, haciendo más difícil que se produzcan fallos en la microestructura.

Existe una gran cantidad de métodos de procesamiento para la adición de grafeno en la matriz de cobre. El principal objetivo cuando se quiere añadir el grafeno, es intentar conseguir una dispersión lo más homogénea posible de este en la matriz, como se ha visto anteriormente, así como una fuerte unión interfacial.

4.2.2.1 Algunos tipos de procesamiento para la adición de grafeno.

A continuación, se van a comentar algunos de estos métodos, describiéndolos brevemente.

❖ Pulvimetalurgia:

La pulvimetalurgia o metalurgia en polvos, es un proceso muy versátil para la fabricación de nanocomposites de grafeno. El método consiste principalmente, en mezclar grafeno con polvos metálicos en su forma primaria, cobre puro o aleaciones de este (polvos de Cu mezclados con polvos de elementos aleantes), para preparar el compuesto a partir de la mezcla, dándole así la forma y el volumen requerido.

Para mezclar el polvo se pueden utilizar procesos como la agitación mecánica, agitación magnética, y mezcla de vórtice, aunque también suelen utilizarse bastante, procesos de alta energía como el fresado de bolas (BM) o la aleación mecánica. La mezcla por aleación metálica consiste en mezclar grafeno con los polvos metálicos (Cu o aleación de Cu), en la proporción que se desee, y posteriormente, agitar y moler, generalmente con bolas de acero[79], y en una atmósfera protectora para prevenir la oxidación del Cu. Durante la mezcla, se producen

procesos de deformación, fractura y soldadura entre los polvos, lo que produce la unión de sus partículas a escala atómica.

En ocasiones, se agrega un agente externo en la mezcla para evitar excesos de adherencia y aglomeraciones de polvos de cobre. Se producen compuestos con microestructuras más finas, y con una mejor dispersión del grafeno en la matriz de cobre que con el resto de procesos, aunque debe ser controlado para asegurar la integridad del grano[80].

❖ Deposición electrolítica:

Los procesos de deposición electrolítica (PM), no son efectivos al 100%, es necesario prevenir la aglomeración de grafeno en la matriz metálica, debido a que el grafeno es propenso a separarse de las partículas de cobre por su escasa afinidad. Las técnicas PM pueden estar divididas en electrodeposición y deposición no electrolítica.

La primera necesita una celda electroquímica y una fuente de energía donde una corriente aplicada circula entre ánodo y cátodo [81]. Se trata de un método efectivo, sencillo y rentable para fabricar láminas y revestimientos compuestos de cobre y grafeno. Es un proceso que se realiza a baja temperatura, conservando así las propiedades del grafeno durante el proceso de unión. Se produce a partir de la dispersión de grafeno en un baño electrolítico, compuesto de sulfato de cobre. También se pueden usar aditivos para mejorar la humectabilidad del sustrato a recubrir y para evitar aglomeraciones, aunque esta adición puede introducir impurezas que debilitan la unión interfacial, por lo que no es del todo recomendable.

Por otra parte, la deposición electrolítica, es un proceso de galvanoplastia no electrolítico. También conocido como enchapado no electrolítico, no requiere de electricidad para la aparición de reacciones en el baño[82]. Se trata básicamente de un proceso químico, en donde se produce la descomposición termoquímica de las sales metálicas en el baño, liberando iones metálicos para formar así el compuesto con el grafeno.

❖ Deposición química de vapor (CVD).

Se trata de un método novedoso basado principalmente en intentar cubrir los polvos de cobre con grafeno (totalmente “3D” esto quiere decir que todas las superficies del polvo de cobre están recubiertas de grafeno), para intentar resolver los problemas de mala dispersión y defectos en las uniones interfaciales que surgen a menudo en la mayoría de las técnicas que se utilizan normalmente para fabricar los compuestos de cobre-grafeno. El bajo costo del proceso

tecnológico abre varias posibilidades para el uso de grafeno 3D, en la producción de nuevos materiales avanzados, ya que no se basa en dispersar y combinar en 2D [83] el grafeno en la superficie de los polvos metálicos.

El procedimiento para conseguir ese recubrimiento de grafeno a los polvos de cobre, comienza con la fluidización bajo hidrocarburos gaseosos en una cámara de trabajo. Allí, se produce la descomposición a alta temperatura, de estos hidrocarburos, que actúan como fuente de carbono, y, la nucleación y crecimiento de estructuras de carbono en la superficie de los polvos de cobre[84].

También existen otros métodos como el ensamblaje capa por capa, el cual se trata de un método que requiere mucho tiempo, pero a la vez es muy versátil, que se encarga de producir diferentes tipos y escalas de compuestos multicapa de Cu-grafeno[79].

La infiltración de metales, que consiste en la infiltración de metal fundido en un molde de refuerzo. Esta técnica sirve para materiales que no son accesibles por otros métodos de preparación.

Por último comentar una técnica relativamente moderna, la pulverización en frío, los polvos compuestos se aceleran a muy altas velocidades entre 500-1200 m/s, a bajas temperaturas, haciéndolos impactar contra el sustrato, lo que hace que las partículas en estado sólido sufran una severa deformación plástica. En el proceso, los polvos se aceleran por inyección en una corriente de un gas, el cual se calienta sin utilizar combustión, solo para aumentar la velocidad del gas y de las partículas[85]. La alta energía cinética tras el impacto asegura una buena adherencia de las partículas en el sustrato.

4.2.2.2 Propiedades mecánicas.

La adición de grafeno a la matriz de cobre, mejora con éxito el módulo de Young, con el aumento de temperatura, desde los -272 a los 272 ° C. Los efectos fortalecedores y endurecedores del grafeno dependen en gran medida de la eficiencia de la carga transferida de la matriz al relleno. Esto depende a su vez de la dispersión del grafeno en la matriz, la unión interfacial, la presencia de defectos estructurales en el grafeno y la orientación del grafeno respecto a la dirección de la carga aplicada[82].

Debido a las excelentes propiedades mecánicas que posee el grafeno, un aumento del contenido de grafeno en la microestructura de la matriz, produce un aumento de la resistencia

y la rigidez, hasta una carga óptima a partir de la cual empieza a deteriorarse el rendimiento mecánico. Esta degradación de las propiedades mecánicas se ha relacionado principalmente, con una mala transferencia de tensiones generadas, normalmente, por la presencia de agregados de grafeno.

Debido a la baja ductilidad que posee el grafeno, la adición de este en la matriz de cobre, da como resultado una ductilidad más baja que la que posee la matriz sin reforzar. Esto sucede especialmente cuando el contenido añadido de grafeno es alto [86], se produce la presencia de aglomeración de poros e interfaces, actuando en la zona de nucleación de las grietas. Por lo que el endurecimiento de los compuestos de cobre-grafeno, conlleva generalmente una pérdida de ductilidad. A pesar de esto, ha habido algunos casos donde se ha producido una mejora de ambos[83], que podría ser debido a la presencia de una interfaz que ralentiza la propagación de las grietas, a través de un blindaje con punta de grieta, aprovechando la relación entre el alto contenido de grafeno y el gran área de contacto de la matriz.

Sin embargo, esta mejora de ductilidad, también puede deberse a la estructura arrugada del grafeno, que puede ser enderezada durante la transferencia de carga de la matriz, que puede hacer que la ductilidad se mantenga y hasta aumente. El aumento de ductilidad también podría estar relacionado con la disipación de energía causada durante el proceso de deflexión de grietas[87], donde la grieta inicial se inclina y gira, viéndose obligada a moverse del plano de propagación inicial cuando encuentra un refuerzo rígido.

4.2.2.3 Propiedades eléctricas:

Debido a la excelente conductividad eléctrica que posee el grafeno, la adición de este a la matriz de cobre provoca un aumento considerable de la conductividad eléctrica del cobre. De hecho, en algunos casos se han observado mejoras de hasta un 20-30%, para las películas compuestas de partículas electrodeponidas. Sin embargo, la literatura nos muestra, como en ocasiones la adición de grafeno puede afectar de forma negativa a la conductividad del cobre, en el caso de compararla con aleaciones no reforzadas.

Uno de los factores importantes que influyen en la conductividad eléctrica del compuesto cobre-grafeno, es la presencia de espacios abiertos no conductores (por ejemplo poros), donde los electrones se dispersan durante su transmisión. También son importantes otros factores como la presencia de menos fases conductoras u obstáculos que afectan a la movilidad de los electrones, como pueden ser bordes de grano y dislocaciones.[88]

Respecto a cómo varía la conductividad eléctrica con el contenido de grafeno, hay que decir que, tiene un comportamiento similar que la rigidez comentada anteriormente. La conductividad eléctrica tiende a aumentar con el contenido añadido de grafeno, pero hasta un límite, donde a partir de esa cantidad, la conductividad tiende a disminuir y se deteriora.

4.2.2.4 Propiedades térmicas.

Debido a los continuos avances de las tecnologías, los dispositivos microelectrónicos modernos, y en los distintos dispositivos electrónicos, necesitan cada vez más potencia para su funcionamiento, esto puede llevar a un fallo por recalentamiento del sistema, o debido a la aparición de tensiones mecánicas inducidas térmicamente, debido cambios significativos en la temperatura. Para solucionar estos problemas es necesario que estos materiales disipen rápidamente el calor.

Gracias a la alta conductividad térmica que posee el grafeno (5.000 W/mK), mayor que la de los metales, la incorporación de grafeno a la matriz de cobre mejora la conductividad térmica de este, haciéndolos ideales para su uso en las aplicaciones anteriores. Se pueden encontrar mejoras en la conductividad, normalmente de entre un 20-35%[89]. Sin embargo, puede haber ocasiones donde la mejora de conductividad térmica en la matriz cobre-grafeno, pueda ser insignificante, y hasta negativa, si lo comparamos con el cobre puro. Esto suele suceder debido a la formación de poros, las características de la microestructura interfacial de la matriz cobre-grafeno, los derivados del grafeno, y la ruta y condiciones de procesamiento, que, afectan a la movilidad del calor en la matriz.

La conductividad térmica aumenta progresivamente cuando aumenta el contenido de grafeno, pero se alcanza una conductividad térmica máxima, [90] por lo que también existe una cantidad máxima de grafeno, a partir de la cual si la sobrepasamos, empeoraría dicha conductividad. Esto es debido principalmente a la tendencia del grafeno para formar aglomeraciones, lo que produce la aparición de poros y defectos en las interfaces.

También se sabe que el espesor del grafeno es fundamental en la mejora de la conductividad térmica del compuesto, cobre-grafeno. A partículas de grafeno más finas, existe una mejora de la conductividad menor, mientras que, si las partículas de grafeno que se añaden a la matriz, son más gruesas, dicha mejora de la conductividad será considerable[89].

4.2.2.5 Propiedades tribológicas.

La adición de grafeno a la matriz de cobre da normalmente como resultado, una disminución considerable del coeficiente de fricción del cobre puro. Esto es debido a la alta eficiencia de lubricación que posee el grafeno[91].

Cuando existe movimiento relativo entre dos superficies que están en contacto, y una de ellas contiene grafeno. El grafeno de la superficie hace que las dos superficies deslicen, formando una película lubricante que reduce el contacto entre ambas superficies.[92] Cuanto mayor es el contenido de grafeno, la película lubricante formada es más continua y más gruesa, provocando una disminución del coeficiente de fricción del compuesto. Esta adición de grafeno produce un menor desgaste, mejorando así la resistencia en los compuestos de cobre-grafeno frente a la que tenía el cobre puro.

Gracias a las excelentes propiedades tribológicas que presenta el compuesto cobre-grafeno, también se puede utilizar como aditivos en aceites lubricantes para mejorar las propiedades tribológicas de estos[93]. Como se vio en apartados anteriores, el cobre y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones en la industria marina, debido a que poseen una gran resistencia a la corrosión de esta. La adición de grafeno, hace aun más efectivos al cobre y sus aleaciones en estas aplicaciones.

4.2.2.6 Perspectivas y aplicaciones.

Las industrias eléctricas, la de la construcción, la electrónica y la de transporte, son las que más utilizan el cobre, y aleaciones de este, para sus aplicaciones. La mejora de ciertas propiedades con la adición de grafeno, permite mejorar el rendimiento del cobre en estas aplicaciones, y abre la puerta a que pueda ser utilizado en otras nuevas. Por ejemplo, las películas compuestas de cobre-grafeno, podrían ser utilizadas como superficies deslizantes, para aplicaciones de electro-fricción, contactores eléctricos, motores y generadores sujetos a fricción seca, y alto voltaje o alta intensidad de corriente, debido a las grandes conductividades térmicas y eléctricas, y el bajo coeficiente de fricción y desgaste que posee. [91]

La adición de grafeno también conlleva un aumento de la resistencia y de la rigidez, además de un coeficiente de expansión térmica más bajo, esto hace a los compuestos de cobre-grafeno ideales para materiales de dispositivos microelectrónicos, contactores eléctricos, e interruptores de larga duración en aplicaciones de alto voltaje[58] [69].

Las buenas propiedades tribológicas de los compuestos cobre-grafeno, ofrecen la posibilidad de sustituir el uso de lubricantes líquidos, que suelen ser más perjudiciales con el medio ambiente, por revestimientos de lubricantes sólidos, que proporcionan buenos niveles de rendimiento y durabilidad. Además, la lubricidad intrínseca del grafeno elimina la necesidad de recubrimientos, simplemente agregando grafeno a los metales en contacto.

La corrosión de los aceros es una de las grandes preocupaciones para las nuevas aplicaciones de ingeniería, lo que se puede evitar con la adición de revestimientos superficiales. Estudios basados en la corrosión electroquímica sobre el cobre puro, y el compuesto cobre-grafeno, concluyen que los recubrimientos de grafeno pueden actuar como protección anticorrosiva a largo plazo[79]. Además la mejora de la resistencia a la corrosión de dichos revestimientos, puede llevar a reducciones en los espesores necesitados, reduciendo así el coste de material de una aplicación determinada.

4.3 Adición de nanotubos de carbono (CNT) a la matriz de cobre cobre.

4.3.1 ¿Qué son los CNT?

Los nanotubos de carbono (CNT) son las nanoestructuras cilíndricas de carbono formadas al enrollar una hoja de grafeno en un ángulo particular, denominado específicamente ángulo quiral. Dependiendo del ángulo de rodadura y el radio de rodadura, los nanotubos exhiben diferentes propiedades eléctricas y actúan como un material metálico o semiconductor. Ellos están compuestos por átomos de carbono con hibridación similares al grafito.

Los nanotubos se pueden clasificar en términos generales como CNT de pared simple o de pared múltiple, y pueden ser de diferentes dimensiones. Pueden estar tapados o no tapados, es decir, cerrados o abiertos en los extremos del tubo. Los CNT también se pueden clasificar como nanotubos en zigzag, sillón o quirales, según la dirección y ángulo de rodadura empleados durante la formación de la nanoestructura cilíndrica. [66]

Si se enrolla una lámina de átomos de carbono, los nanotubos de carbono se formarán con un diámetro de 1 a 2 nm que se llama nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT). Otros tipos de nanotubos de carbono son los de doble pared, y pared múltiple, que poseen

diámetros que van de 4 a 20 nm, y se forman enrollando dos o más laminas de carbono como se muestra en la siguiente figura.

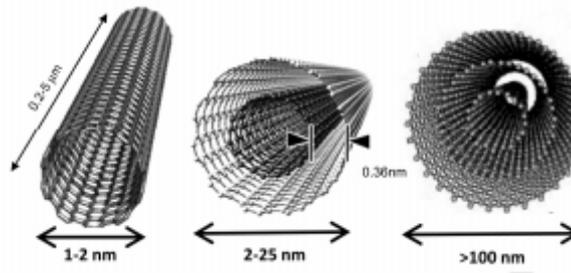


Figura 22. Nanotubos de carbono de pared simple, doble y múltiple.

Los nanotubos de carbono poseen muy buenas propiedades mecánicas y físicas, además de una naturaleza lubricante. Las propiedades de los CNT dependen, en mayor medida, del número de capas concéntricas que tienen, el diámetro que tienen y de la forma en la que esta enrollada. Presentan muy buenas conductividades térmicas y eléctricas, en la dirección del eje. Se trata de uno de los materiales más duros de los que se tiene constancia hasta la fecha, poseen una resistencia mecánica y una flexibilidad muy altas. Los CNT son menos estables que el grafito, y cuanto menor es el diámetro, menor es la estabilidad [94].

Gracias a estas características, es un candidato idóneo como refuerzo en una matriz metálica para mejorar las propiedades de materiales, tales como estabilidad a alta temperatura, alta resistencia y rigidez, conductividad eléctrica y térmica superior y mejor desempeño de metales en componentes industriales.

Aunque los SWNT tienen propiedades mecánicas superiores, no se suelen utilizar normalmente como refuerzo porque son costosos de producir y purificar. Por otro lado, los MWCNT son más fáciles de producir, y se componen de varias capas centradas. Uno de los inconvenientes de usar MWCNT es la susceptibilidad de los tubos interiores a ser arrancados del tubo exterior por tensiones de tracción. Este fenómeno generalmente se conoce como "efecto telescópico" o "extensión telescópica de nanotubos de carbono de paredes múltiples". La mayor probabilidad de defectos en los MWNT los hace menos favorables en comparación con los SWNT [95]. Sin embargo, todavía la resistencia medida en MWNTS es mucho mayor que la de los metales de alta resistencia como el acero.

4.3.2 Adición de CNT.

Los nanotubos de carbono (CNT) son uno de los lubricantes sólidos más importantes, que se emplean cada vez más para la formación de compuestos, añadiéndolos a la matriz metálica. La matriz de cobre reforzada con CNT, forma un nuevo compuesto con propiedades tribológicas superiores, que presenta excelentes propiedades mecánicas, gran conductividad térmica y eléctrica.

Los compuestos metálicos de base cobre se utilizan ampliamente en aplicaciones eléctricas, y térmicas, debido a sus grandes conductividades, sin embargo, no presentan una gran resistencia ni rigidez. Aunque varios estudios recientes, han descubierto que se pueden mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de la matriz de cobre, mediante la adición de CNT a la matriz [96][97][98].

Se han hecho investigaciones sobre la variación de las propiedades mecánicas y tribológicas del compuesto cobre-CNT [96][99], estos mostraron que la adición de CNT mejoraba el rendimiento tribológico, también se mostró unas pérdidas por desgaste menores al 35%, respecto al cobre puro. Por último, se vio que la resistencia a tracción del compuesto cobre-CNT mejora con la disminución del diámetro de los CNT, debido a un aumento correspondiente del área de unión interfacial total entre los CNT y la matriz de cobre.

4.3.2.1 Propiedades mecánicas.

Un estudio donde se añadió distintos porcentajes de CNT a polvos de cobre por un lado, y polvos de bronce, por otro, mediante pulvimetalurgia y, luego fueron sinterizados a 750 °C por una máquina de sinterización de prensado en caliente[100], nos dice que la dureza disminuye con el aumento de cantidad de CNT, tanto para el compuesto cobre-CNT, como para el compuesto bronce-CNT, como se puede ver a continuación.

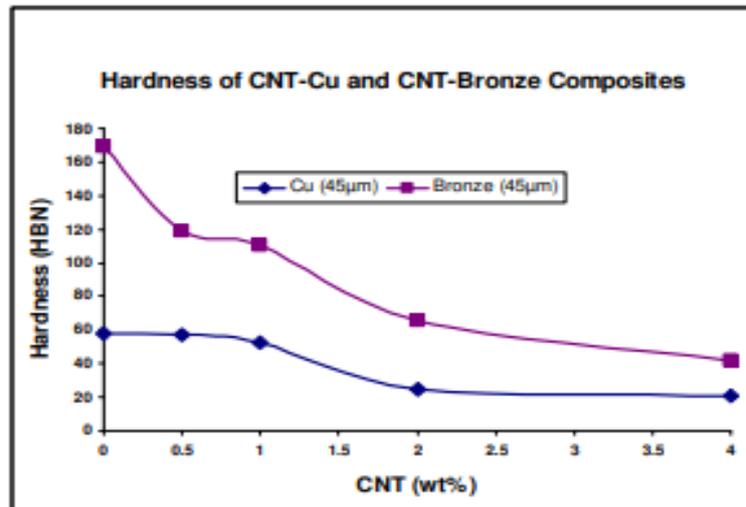


Figura 23. Variación de la dureza con el porcentaje de CTN [100].

También se midió la dureza del cobre puro, y del compuesto cobre- 0,5%CNT, con diferentes tamaños y formas de partículas de diferentes tamaños y formas. Se puede apreciar cómo se mantienen los valores de dureza de los compuestos de cobre puro fabricados con 45 µm, 10 µm y 3 µm en un rango de 56-60 HB. Sin embargo, la dureza del cobre-0,5%CNT (en peso) aumenta significativamente al reducir el tamaño de las partículas de cobre.

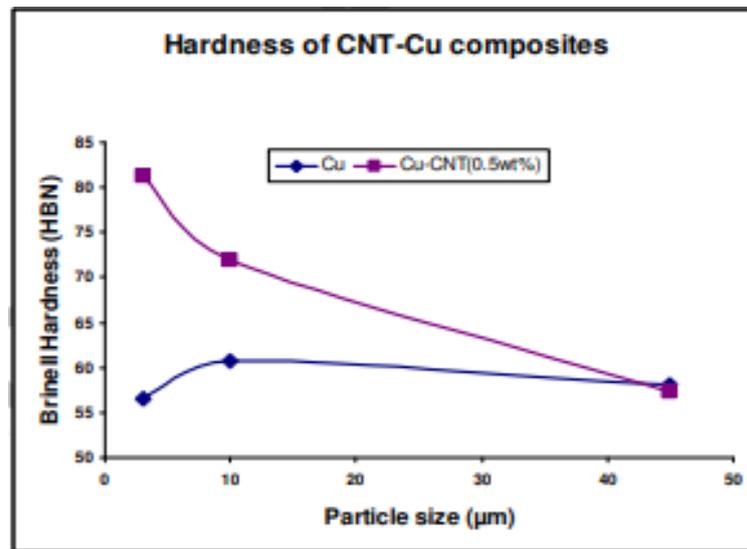


Figura 24. Variación de la dureza con el tamaño de las partículas [100].

Otro estudio compara como han sido desarrollados mediante tratamiento ácido, procesos de sinterización, y técnicas de consolidación, compuestos de aleación de cobre con nanotubos de

carbono, dando lugar a compuestos cobre-CNT con buena resistencia mecánica y al desgaste. Los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), revelan que los CNT están firmemente implantados en la aleación de cobre debido a la formación de óxidos de cobre en la interfaz de cobre-CNT. El efecto de la adición de CNT a la matriz de cobre, produce una reducción de las deformaciones superficiales, debido a la formación de una película de lubricante sólido carbonoso en la interfaz de contacto durante el deslizamiento[101].

También se sabe que la adición de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) a la matriz de cobre, mejoran considerablemente la resistencia a tracción y el límite de fluencia, respecto a la matriz de cobre puro, como se puede ver en la figura 25 [102].

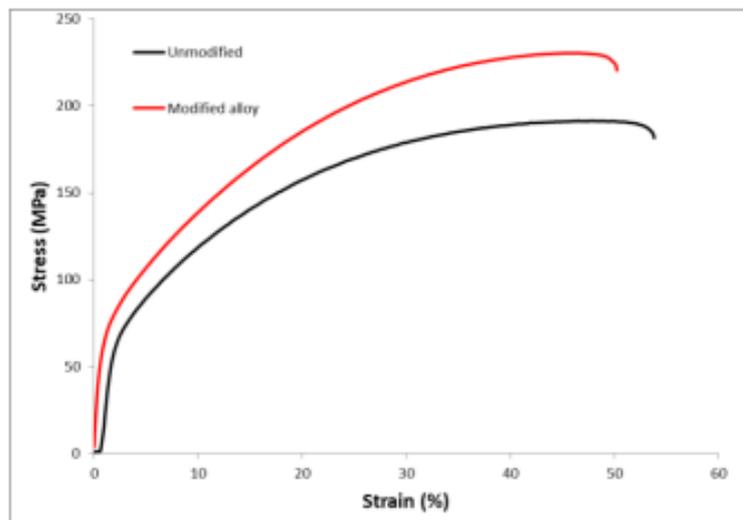


Figura 25. Resistencia a tracción y límite de fluencia del cobre y cobre-CNT [102].

A continuación podemos ver una tabla donde se han recogido diferentes aleaciones en base cobre, reforzadas con distintas cantidades de MWNT, y mediante diferentes procesos, y como varían algunas de las propiedades mecánicas en función de la cantidad de MWNT [82].

Tabla 8. Recopilación de las propiedades mecánicas de aleaciones en base cobre con adición de CNT.

Investigadores	Matriz aleación de cobre	%MWN T %Vol	Método de procesado	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a fluencia (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)
Hong et al [103]	Cu	0	Sinterización por polvos MWNT-Cu	51,6	119	-
		5		80	220	-
		10		91	322	-
		15		101	341	-
Hong et al [104]	Cu	0	Molienda de bolas a 150 rpm durante 24 h, laminado en frío y recocido a 650 °C durante 3 h	70	135	175
		5		130	149	226
		10		137	197	281
Xu et al [105]	Cu	5	Mezcla de nivel molecular, SPS y Laminado en caliente	110	328	380
Cho et al [106]	Cu	0	Mezcla de polvo húmedo, SPS y extrusión caliente	-	-	238
	Cu-Cr	0		-	-	241
	Cu	3		-	-	206
	Cu-Cr	3		-	-	258
	Cu-Cr	5		-	-	272
Bhat et al [107]	Cu-10Sn	0	Procesamiento láser con sistema LENS	7,1	157	-
		2		7,2	175	-
		4		10,4	181	-
		12		12,8	193	-

4.3.2.2 Propiedades eléctricas.

La mejora de la conductividad eléctrica de un metal compuesto conductor sigue siendo cuestión de estudio, ya que, los nanotubos de carbono incrustados en la matriz podrían provocar un descenso considerable en la resistencia eléctrica del material.

Se puede ver a partir del estudio realizado mediante polvos metálicos a los que fueron añadidos CNT [100], como en un cuerpo de sinterización de pulvimetalurgia, es difícil lograr una densidad del 100% de la densidad teórica. Esto es lo que crea una cierta porosidad dentro del compuesto, que son los lugares de aislamiento que reducen la conductividad del compuesto. La siguiente figura muestra como disminuye la conductividad conforme va aumentando la cantidad de CNT añadida.

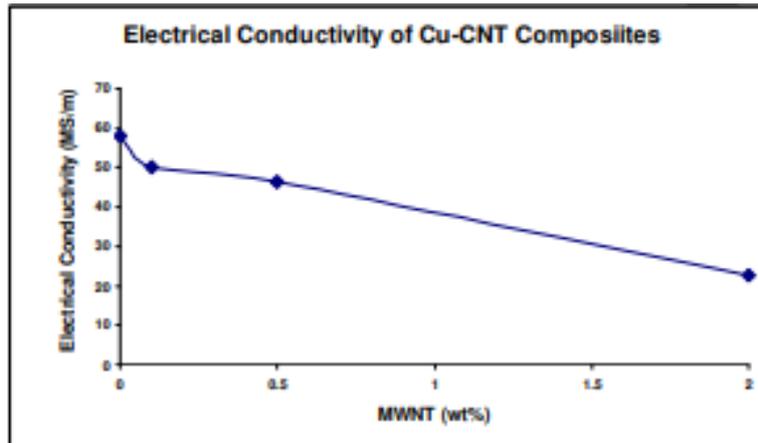


Figura 26. Variación de la conductividad eléctrica con la cantidad de CNT añadidos [89].

La conducción eléctrica se produce esencialmente a través de los nanotubos más externos, en el caso de añadir MWNT, las interacciones con los nanotubos coaxiales internos pueden conducir a variaciones en las propiedades eléctricas [98]. Sin embargo, los SWNT pueden soportar densidades de corriente enormes (max 10^9 A/cm²) sin sufrir daños, es decir, aproximadamente tres órdenes de magnitud más que el cobre.

4.3.2.3 Propiedades térmicas.

La adición de polvo de cobre a la masa fundida protege los nanotubos y asegura su presencia en el compuesto. En la siguiente figura podemos ver las curvas de la conductividad térmica, tanto del compuesto cobre-0,01%CNT (peso) y la del cobre sin modificar. Estas curvas muestran un comportamiento típico de la conductividad térmica de los metales, que disminuye con el aumento de temperatura. Se puede ver como la adición de los CNT aumenta la conductividad térmica del compuesto a diferentes temperaturas, frente al que tenía el que no ha sido modificado [108].

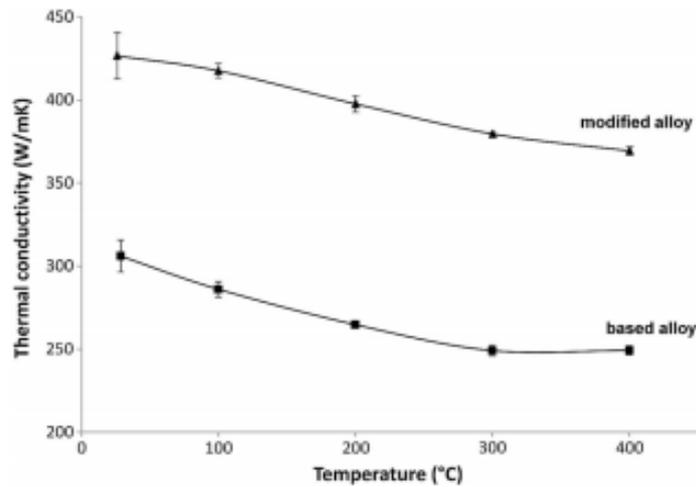


Figura 27. Variación de la conductividad térmica con la temperatura del compuesto cobre-CNT y cobre sin modificar [108].

Según la teoría de la conductividad térmica, los electrones y los fonones son los principales agentes que transportan el calor, por lo que la conductividad térmica de los metales está dominada por el movimiento de electrones libre. Así que, la mejora de la conductividad de la aleación mejorada, respecto a la que se mantiene sin mejorar, se puede atribuir a que la presencia de nanotubos facilita el transporte de calor mejor, en comparación con la matriz de cobre. A mayor tamaño del nanotubo, mayor será la cantidad de calor transportada [109].

4.3.2.4 Propiedades tribológicas.

Por lo general, para evitar la fricción y, en consecuencia el deterioro del material bajo desgaste líquido o sólido, se emplean lubricantes ya sean sólidos o líquidos. Sin embargo, en algunos casos como condiciones de alta velocidad, altas cargas aplicadas, y temperaturas extremas, los lubricantes de tipo líquido o graso no presentan buen rendimiento ni durabilidad [82]. Otro enfoque es reemplazar los lubricantes líquidos o grasos, por recubrimientos lubricantes sólidos que se utilizan para disminuir el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste. Los recubrimientos se aplican sobre la superficie de los materiales depositándose mediante técnicas de deposición de vapor o químicas, para formar una capa de revestimiento[110]. Las desventajas de estos lubricantes son una vida útil limitada, dificultad en la reposición, oxidación y degradación relacionada con el envejecimiento y mala adherencia.

Debido a las excelentes propiedades tribológicas que poseen los CNT, es de esperar que la integración en una matriz metálica provoque un aumento considerable en la resistencia al

desgaste. En general las propiedades tribológicas de los compuestos se suelen ver afectadas por la microestructura de los composites. En la siguiente figura se puede ver que, cuando mayor es la cantidad de CNT que se añade a la matriz, menor es la tasa de desgaste del compuesto, y, como va aumentando la tasa de desgaste con el aumento de la carga aplicada.

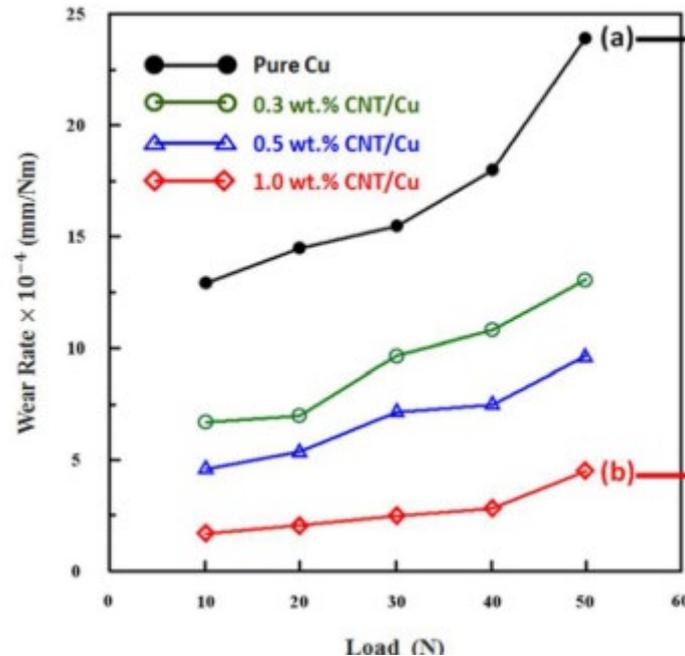


Figura 28. Variación de la tasa de desgaste con el porcentaje de CNT añadido y la carga aplicada [101].

La adición de nanotubos de carbono (CNT) a la matriz de cobre, produce una clara disminución del coeficiente de fricción respecto de la matriz sin reforzar. Cuanto mayor es la fracción de volumen de CNT añadida a la matriz, menor es el coeficiente de fricción del compuesto. Esta relación sugiere que un aumento en la concentración de CNT, reduce el contacto directo entre la matriz metálica y la superficie de contacto, debido a la capacidad autolubrificante de los CNT, provocando así una disminución en el coeficiente de fricción, como se puede ver en la siguiente figura, donde se ve como varía el coeficiente de fricción con el porcentaje en volumen de CNT y la carga aplicada [111].

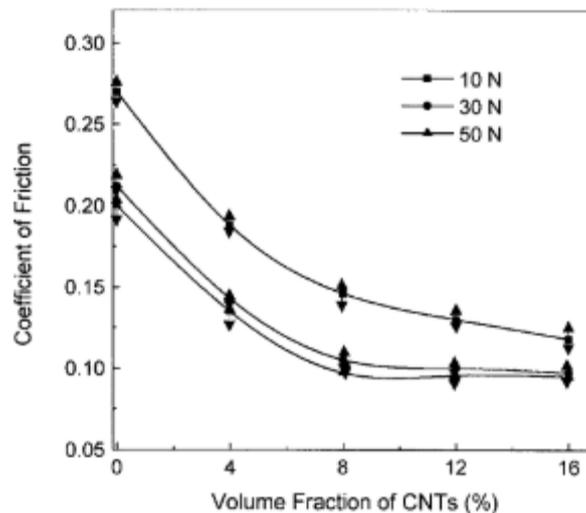


Figura 29. Variación de coeficiente de fricción con la cantidad de CNT y la carga aplicada [111].

Gracias a los efectos de la adición de los CNT, y la reducción del coeficiente de fricción, se produce una disminución en la tasa de desgaste de los compuestos cobre-CNT, cuando la carga aplicada no es excesivamente alta. Además, para mayor porcentaje de CNT añadido, la tasa de desgaste adquiere un comportamiento diferente con la misma carga aplicada. Por lo que la tasa de desgaste depende tanto de la microestructura, como de la carga aplicada.

Para compuestos que contienen mayor fracción de volumen de CNT, se producen daños superficiales, esto es debido a la alta porosidad. Aun así, estos compuestos presentan una resistencia al desgaste reducida, bajo cargas aplicadas elevadas.

4.4 Adición de partículas cerámicas a la matriz de cobre.

En la última década, se han realizado numerosos estudios para el descubrimiento de nuevos materiales compuestos. Los materiales compuestos de matriz de cobre, son unos de los materiales más prometedores para aplicaciones de ingeniería en los que se requiere de una resistencia a alta temperatura, y una buena estabilidad microestructural. El desarrollo sostenible de los compuestos de matriz de cobre, está basado en la adición de partículas, ya sea nanofases de carbono, como se ha visto anteriormente o partículas cerámicas a su matriz. La elección del material de refuerzo, está influenciado en las propiedades mecánicas que

poseen y aportan dichas partículas, como dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, disponibilidad en la naturaleza...

En la actualidad se prefieren los materiales compuestos frente a las aleaciones metálicas, debido a la mejora de las propiedades que presentan respecto los no mejorados [112]. El cobre y sus aleaciones son de gran popularidad debido a su alta sostenibilidad, alta conductividad tanto térmica como eléctrica y buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, la resistencia al desgaste es relativamente baja, y su resistencia a altas temperaturas limita al cobre en algunas aplicaciones. Los recientes desarrollos, han permitido producir materiales compuestos mediante la adición de elementos cerámicos a la matriz de cobre, altamente sostenibles, que presentan alta resistencia mecánica y al desgaste. Se ha comprobado que la mejora de estas propiedades se consigue mediante la adición de cerámicas duras como Al_2O_3 , SiC, TiC y ZrO_2 a la matriz metálica.

4.4.1 Procesos para la adición de partículas cerámicas en la matriz.

Existen diferentes rutas de fabricación, o diferentes métodos de procesamiento para la adición de partículas cerámicas a la matriz metálica. En lo que respecta al cobre y las aleaciones de cobre, la adición de nanopartículas a la matriz se hace principalmente mediante métodos de pulvimetalurgia, y deformación plástica intensiva, otros métodos como infiltración por presión o la sinterización por plasma son también usados frecuentemente. También existen aleaciones que han sido reforzadas con partículas dispersas de óxidos introducidos a la matriz de cobre, por el método de oxidación interna.

4.4.1.1 Dispersión de óxidos en la matriz

Para la adición de partículas por oxidación interna, se fabrica un lingote que contiene elementos menos nobles que el oxígeno como Al, Be, Zr o Hf. Después, el lingote se muele en una fresadora especial, para obtener virutas finas que luego se calientan para oxidar la superficie. Las virutas se compactan en una prensa después del recocido por difusión, en una atmósfera protectora o en vacío parcial. La operación de recocido forma partículas dispersas de óxidos de los elementos de aleación que refuerzan el material. A continuación, se produce el prensado en caliente de productos semiacabados.

Dado que las partículas de óxidos formadas durante la oxidación interna son, generalmente, estables térmicamente y casi no experimentan interacción con la matriz de la aleación, las aleaciones oxidadas internamente son menos sensibles a los efectos de la temperatura que, por ejemplo, las aleaciones de cobre de baja aleación. El calentamiento a temperaturas cercanas al punto de fusión del cobre, da como resultado un ablandamiento muy pequeño del material oxidado internamente. La conductividad eléctrica de dicho material se aproxima a la del cobre sin alear y el tamaño de las partículas de óxido no suele ser superior a 40-80 nm.

4.4.1.2 Deformación plástica de alta velocidad (HPC).

La deformación plástica de alta velocidad (HPC), implica someter productos semiacabados a grandes deformaciones, a temperaturas muy bajas y altas presiones, para obtener aleaciones con una cierta microestructura, y con ausencia de poros. Métodos de deformación no tradicionales como torsión bajo presión hidrostática, prensado angular en canales de igual tamaño, deformación multiaxial y deformación helicoidal, hacen posible deformar un producto semiacabado, sin ningún cambio en su forma o sección transversal, y al mismo tiempo, permiten alcanzar los grados de deformación necesarios y el refinamiento de grano.

Los métodos convencionales de deformación (laminado, estirado, extrusión...etc), conducen a una reducción de la sección transversal y no dan productos acabados con granos muy finos. La estructura obtenida por HPC tiene ciertas características específicas, granos de tamaño nanométricos, una baja densidad de dislocaciones, y principalmente, límites de grano con alto ángulo. La estructura se encuentra en un estado de no equilibrio [113].

4.4.1.3 Mezcla de fundición.

La fundición por agitación es un método comúnmente utilizado para la adición de partículas a la matriz metálica. En este proceso, los lingotes del metal que actúa como matriz, es decir, el cobre, se calientan en una atmósfera controlada hasta que son fundidos. Una vez fundido completamente el lingote, se le añaden los refuerzos cerámicos, y se agita la mezcla con un agitador, compuesto normalmente de algún material con alto punto de fusión, grafito, silicio o titanio. Después de agitar correctamente la mezcla, se vierte en un molde a una temperatura específica y se deja solidificar [114].

4.4.1.4 Sinterización por plasma (SPS)

Se trata de un proceso en el que solo se necesitan unos minutos para completar el proceso de sinterizado, por lo que se realiza más rápido que la sinterización convencional, que requiere para completar el proceso horas, e incluso días. Es posible tener una alta tasa de calentamiento de sinterización en SPS, lo que lo hace popular en la fabricación de compuestos, ya que las altas tasas de calentamiento en SPS pueden ser fácilmente obtenidas debido al calentamiento interno de la muestra [115].

4.4.1.5 Pulvimetalurgia.

La pulvimetalurgia es un proceso de formación de productos metálicos precisos a partir de la mezcla de polvos metálicos, con polvos que actúan como refuerzo. Los polvos se mezclan mediante una máquina de molienda de bolas, para después ser compactados con la forma deseada, y por último, se produce la sinterización, donde se produce la unión física y química de la interfaz. [116]. Las propiedades de los compuestos fabricados por pulvimetalurgia, dependen de los parámetros del proceso, como la presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización, tipo y tasa de refuerzo, tamaño de la matriz, elementos de refuerzo etc.

La temperatura y el tiempo de sinterización son dos parámetros cruciales en el proceso, pues la resistencia de un material obtenido depende de la unión por difusión y el crecimiento de grano del compuesto, que a su vez, dependen de la temperatura de sinterización. En la siguiente figura se puede ver como varía la dureza y la conductividad eléctrica con la temperatura del cobre puro, cobre reforzado con partículas de TiC (10%), y cobre reforzado con CTN (3%) [117]. Se puede ver como la adición de partículas cerámicas aumenta considerablemente la dureza del material, pero hasta cierto límite de temperatura. Para temperaturas mayores es mejor la adición de nanotubos de carbono, ya que, aunque tenga menor dureza, se puede realizar la sinterización a mayor temperatura. Respecto a la conductividad eléctrica, podemos ver cómo tanto la adición de nanotubos de carbono, como de partículas cerámicas, producen una disminución de este. Al igual que antes para temperaturas de sinterización menores de 800 °C, preferible la adición de partículas cerámicas frente a los CNT, ya que el compuesto adquiere mayor conductividad. Pero una vez pasada esta temperatura, los CNT van aumentando progresivamente su conductividad eléctrica.

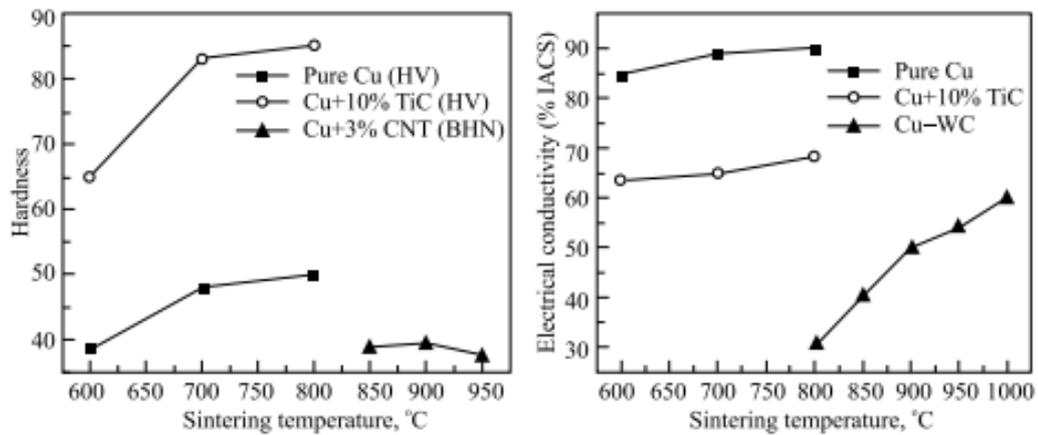


Figura 30. Variación de la dureza y la conductividad eléctrica con la temperatura de sinterización [117].

4.4.2 Compuestos de matriz de cobre reforzados con elementos cerámicos.

El elemento de refuerzo es un factor muy importante a la hora de determinar las características del material compuesto. En los últimos años están siendo estudiados los compuestos de matriz de cobre, con adición de elementos cerámicos, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste. La mala resistencia al desgaste se podría mejorar añadiendo partículas cerámicas duras como SiC [118], Al₂O₃ [119] y ZrO₂ [120]. Estas partículas pueden considerarse elementos protectores, ya que protegen a la matriz de cobre, un material muy blando, frente al desgaste durante los ciclos de esfuerzo, o contacto con otra superficie.

4.4.2.1 Matriz de cobre reforzada con Al₂O₃.

A partir de un estudio donde se reforzó la matriz de cobre con partículas de Al₂O₃ de diferentes tamaños podemos ver como variaba la microestructura interna y las propiedades mecánicas. La distribución de las partículas de Al₂O₃ en la matriz se realizó mediante un proceso de oxidación y posteriormente, un proceso de pulvimetalurgia mediante molienda de bolas de alta energía en aire. Como material se utilizó cobre prealeado atomizado con gas inerte que contiene 1% en peso de Al, además de una mezcla de cobre electrolítico y 3% en peso de Al₂O₃ [121]. Respecto a la estructura interna, se observa una disminución del parámetro de red, con el tiempo de molienda, debido a la oxidación del aluminio, que precipita con el cobre prealeado formando una fina dispersión de partículas de Al₂O₃. Al mismo tiempo los polvos de

Cu- 1% Al muestran una mayor distorsión en la red, y un refinamiento del tamaño de grano, en comparación con el compuesto Cu-3% Al_2O_3 .

Los valores más altos de resistencia en Cu- 1% Al y de Cu-3% Al_2O_3 en compactos procesados a través de la molienda en polvo, fueron de 2158 MPa para 5 horas de molienda, y 2089 MPa en 10 horas, respectivamente. La menor resistencia del compuesto Cu-3% Al_2O_3 es el resultado de los diferentes tamaños de las partículas. Las partículas añadidas de Al_2O_3 de tamaño nanométrico actúan como un refuerzo más fuerte para la matriz. Se observó una disminución de la microdureza después de someter al compuesto a altas temperaturas que, puede explicarse debido a que el tamaño de grano aumenta a alta temperatura. Las partículas de tamaño nanométrico son más eficientes para obstruir el crecimiento de grano [122]. En este estudio la conductividad eléctrica del compuesto Cu-3% Al_2O_3 fue mayor que la del Cu- 1% Al_2O_3 . Las partículas de tamaño nanométrico reducen la conductividad del cobre más que las que tienen un tamaño mayor, esto es debido a la mayor dispersión de electrones causada por el tamaño tan pequeño de las partículas.

Bakkar y col señalaron que las propiedades de aislamiento eléctrico del Al_2O_3 eran diferentes a las del grafito, que no tenía ningún efecto galvánico sobre el cobre puro [123]. La presencia del compuesto Al_2O_3 puede tener varios efectos sobre la resistencia a la corrosión. Los compuestos de matriz metálica exhiben un sistema de solidificación no uniforme durante el proceso de preparación, que puede promover la segregación de los elementos de aleación y la formación de precipitados interfaciales. La diferencia de potencial entre la nueva fase y el sustrato es un factor importante que causa la corrosión.

Otro estudio se encargó de analizar como influía la adición de fibras cortas/bigotes de Al_2O_3 en la resistencia a la corrosión del cobre en presencia de NaCl [124]. Las partículas de alúmina pueden mejorar la transmisión de tensiones entre la matriz y las fibras de refuerzo, y reducir el contacto directo entre las fibras, para evitar concentración de tensiones. La adición de bigotes produce un aumento en el fenómeno de la corrosión, ya que, pueden causar grandes diferencias en el rendimiento en diferentes direcciones y son fáciles de aglomerar, enredándose en la matriz, lo que puede aumentar la heterogeneidad de los materiales en las aleaciones de matriz de cobre. Bragaglia y col, puntualizaron que la presencia de refuerzos de alúmina, podía tener varios efectos sobre la resistencia a la corrosión de compuestos en base cobre, ya que este refuerzo ralentiza la formación de la película de pasivación, y debilita su efecto protector [125].

La presencia de las partículas de alúmina previene la formación de una capa de óxido en toda la superficie. Además, los compuestos en base cobre reforzados con bigotes de alúmina, pueden considerarse como sistemas de solidificación no uniformes durante el proceso de preparación, y la mejora de la fase inerte, puede mejorar la segregación de elementos de aleación, y la formación de fases precipitadas interfaciales. La tendencia a la corrosión disminuye a medida que aumenta el contenido de bigotes de alúmina, ya que se forma una capa protectora que bloquea el contacto entre el cobre y la solución corrosiva. Si se aumenta la temperatura, la reacción electroquímica se acelera, y los electrones libres obtienen energía externa entre los átomos de metal, haciendo el compuesto más propenso a la reacción de corrosión [126].

4.4.2.2 Matriz de cobre reforzada con Al_2O_3 recubierta de plata.

Los compuestos de matriz de cobre reforzada con Al_2O_3 recubierta de plata, se utilizan para prevenir la oxidación del cobre y mejorar sus propiedades mecánicas de la matriz de cobre. El recubrimiento de nanopartículas de Al_2O_3 con plata, mejora la textura superficial de las nanopartículas de Al_2O_3 pasando de formas aleatorias e irregulares, a formas esféricas, que reducen la posibilidad de aglomeración de partículas en el medio.

La reducción del tamaño del cristal formado en los límites de grano, impiden el movimiento de las dislocaciones, y por tanto hacen aumentar la dureza del compuesto. Esta reducción de los cristales, es debido a la existencia de nanopartículas de la alúmina recubiertas, que crean defectos en el cristal y dislocaciones. La presencia de alúmina recubierta con plata en el límite de grano del cobre, lleva a la evacuación de deformaciones y dislocaciones del grano del cobre, debido a sus propiedades elásticas superiores, y por tanto se tiene un tamaño del cristal más pequeño[127].

A partir de un estudio donde se fabricó cobre reforzado con nanopartículas de Al_2O_3 recubiertas con plata, mediante diversos métodos, molienda de bolas, chapado sin electrodos, prensado en frío y métodos de sinterización [128]. Se puede ver el resultado del examen de microdureza para probetas reforzadas, donde muestra que el del valor de microdureza aumenta con el contenido de alúmina añadida (figura 31). La microdureza aumenta de 63,9 HV para Cu a 165 HV, para compuestos de cobre reforzados con 10% de Al_2O_3 recubierta con plata.

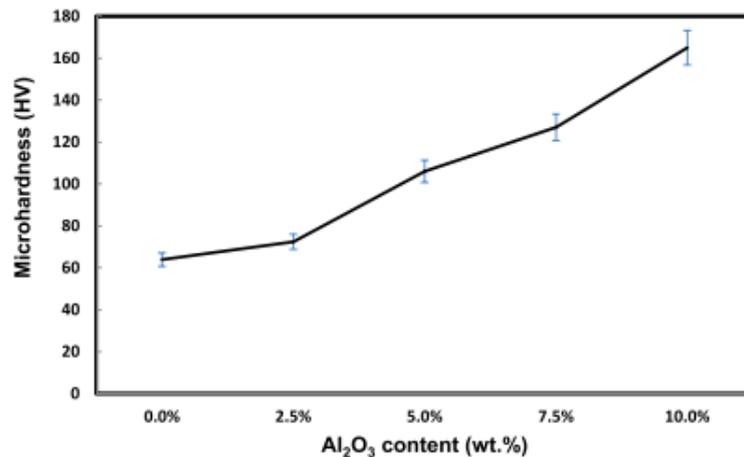


Figura 31. Variación de la microdureza con el contenido de alumina [128].

Esta mejora se debe a la buena dispersión de las nanopartículas de Al₂O₃ recubiertas de plata, en la matriz de cobre. Además, esta mejora debido a una mayor microdureza se atribuye a la disminución del tamaño de los cristales, que conducen a un aumento del límite de grano y, por tanto, se vuelve el nanocompuesto más fuerte.

La tasa de desgaste se puede ver en la figura 32, donde se aplicaron varias cargas para distintos porcentajes de alumina añadida. La tasa de desgaste aumenta conforme aumenta la carga aplicada. La tasa de desgaste de los compuestos reforzados es menor que la del cobre sin reforzar, y va disminuyendo con el incremento de la cantidad de alumina añadida. Es más, la presencia de nanopartículas de alumina recubiertas disminuye la capacidad del cobre para deformarse plásticamente, lo que conlleva a una menor tasa de desgaste.

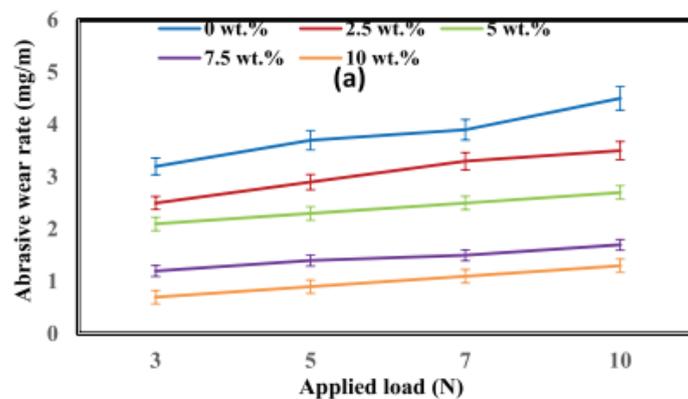


Figura 32. Variación de la tasa de desgaste con la carga aplicada y el porcentaje añadido de alumina [128].

De la misma manera, la figura 33, muestra como varía el coeficiente de fricción con el porcentaje de alúmina añadido, para varias cargas aplicadas. Se puede ver como el coeficiente de fricción se reduce al aumentar la carga, siendo este más pequeño para los compuestos que para el cobre sin reforzar. Durante el deslizamiento, la alúmina recubierta de plata tiende a salir de la matriz y deslizarse por la superficie de contacto, reduciendo así el coeficiente de fricción[129]. A mayor cantidad de alúmina añadida, se puede ver cómo va disminuyendo el coeficiente de fricción, esto es debido a que la alúmina actúa como un lubricante.

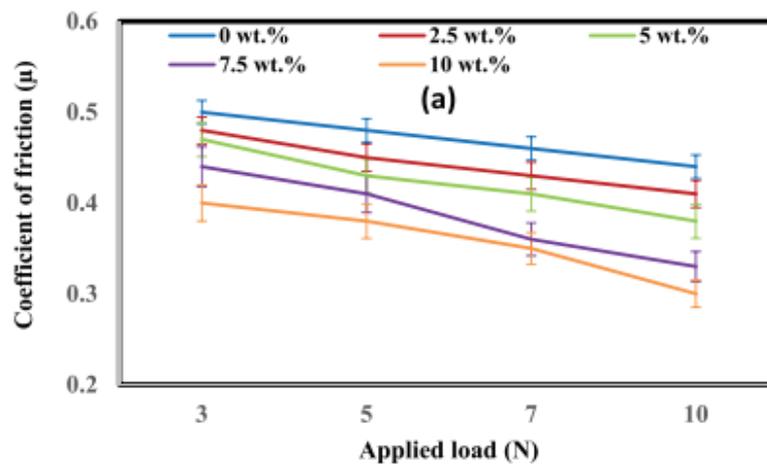


Figura 33. Variación del coeficiente de fricción con la cantidad de alúmina añadida para diferentes cargas aplicadas

4.4.2.3 Matriz de cobre reforzada con SiC.

Las aleaciones endurecidas por envejecimiento son propensas a precipitar a altas temperaturas, reduciendo así su resistencia. Los compuestos de cobre reforzados con óxidos, carburos o boruros, ayudan a retener sus propiedades ante temperaturas elevadas. El SiC se utiliza como refuerzo en la matriz de cobre, debido a las buenas propiedades mecánicas que posee como, alta dureza, alta rigidez, elevada tasa antidesgaste durante la operación de rectificado, alta conductividad eléctrica, y alta conductividad térmica para obtener una mayor resistencia al choque térmico [130]. Los compuestos de Cu-SiC combinan la buena ductilidad y tenacidad del cobre, con la alta resistencia y el alto modulo de Young del SiC.

En un estudio donde se fabricó el compuesto cobre-SiC añadiendo cantidades de 1 a 3 % en peso de SiC, mediante pulvimetalurgia, para que el refuerzo quedase lo mas uniformemente posible distribuido en la matriz, se vio como variaban las propiedades mecánicas con la adición

del refuerzo [118]. Para los compuestos de cobre-SiC es muy importante obtener una distribución homogénea de las partículas de refuerzo en la matriz, ya que, la distribución homogénea asegura unas propiedades mecánicas isotrópicas, y la distribución uniforme de las tensiones en el compuesto sinterizado. Una distribución no homogénea afecta negativamente a las propiedades mecánicas y eléctricas del compuesto [131]. Un factor muy importante que influye en la estructura y en las propiedades mecánicas es la interfaz metal-cerámico. En el estudio se observó, que existía una buena humectabilidad entre la matriz de Cu y las partículas de SiC de refuerzo. Los resultados de las pruebas de dureza Vickers del estudio, mostraron que la dureza aumentaba notablemente con la adición de las partículas de SiC. Esta mejora de la dureza en el compuesto cobre-SiC, puede atribuirse al endurecimiento de las partículas.

La cantidad y el tamaño de las partículas definen dos tipos de mecanismos de refuerzo, refuerzo de dispersión, y refuerzo de partículas. Cuando el tamaño de las partículas dispersas es superior a $1\ \mu\text{m}$, aumenta la resistencia del material predominante, debido a la capacidad de soportar carga de la fase de refuerzo. En un compuesto reforzado por dispersión, las partículas de refuerzo tienen un diámetro de entre $0,01$ y $1\ \mu\text{m}$, el refuerzo se produce a través de la interacción de dislocación-partícula, mecanismo de endurecimiento de Orowan, en este caso la matriz soporta la carga y las partículas impiden el movimiento de las dislocaciones [132].

Por otro lado, la conductividad eléctrica disminuye con el aumento de la cantidad de SiC que se añade a la matriz de cobre, ya que va aumentando la fracción de volumen de las partículas no conductoras. La falta de conductividad cuando se realiza un compuesto con polvo sinterizado está asociada a la cantidad de porosidad del compuesto, que actúa como “aislante”.

Otro estudio realizado por Qin y Wu, donde se preparó el compuesto mediante pulvimetalurgia y sinterización, estudió la relación que había entre el tamaño de las partículas de SiC añadidas a la matriz, y la carga aplicada, con el coeficiente de fricción del compuesto [133]. Bajo la aplicación de carga baja ($<120\ \text{N}$), el aumento del tamaño de la partícula de SiC contribuye a la mejora de la resistencia a la abrasión, siendo la abrasión el mecanismo de desgaste predominante. Con el aumento de la carga, el tamaño grande de la partícula de SiC, hace que sea fácil de romper y exfoliar, lo que lleva a un mayor desgaste y una disminución de la fuerza. Bajo cargas más altas ($>120\ \text{N}$), el tamaño pequeño de las partículas de refuerzo de SiC, hace que sea fácil de deformar plásticamente dentro de la matriz, reduciendo la

probabilidad de adhesión de la interfaz y mejora la resistencia, evitando la fractura fácilmente. Por lo que la tasa de desgaste y la resistencia a la abrasión están relacionadas con el tamaño de las partículas de SiC del compuesto.

Un último estudio, en donde se examinó el efecto en las propiedades mecánicas, de la adición de SiC como refuerzo en la matriz de aleación Cu-Sn, de compuestos producidos mediante pulvimetalurgia [134]. Se realizaron varios experimentos donde se varió la cantidad de SiC añadida entre un 5 y 15%, el valor máximo de dureza que se obtuvo fue de 75 HRH para el cobre reforzado con 5% de SiC, produciendo un aumento en la dureza del 10% en comparación con la aleación sin reforzar. Con un aumento mayor del contenido de SiC, la dureza comienza a disminuir, debido a la aglomeración de partículas.

4.4.2.4 Matriz de cobre reforzada con TiC.

En el estudio realizado por Buytoz y col, donde se estudió el efecto que tenía en las propiedades mecánicas la adición de TiC como refuerzo en la matriz de cobre, fabricados mediante pulvimetalurgia[135]. Se realizaron diferentes experimentos con diversas cantidades de TiC añadidas (0, 1, 3, 5, 10 y 15 % en peso). La dureza máxima de 88 HV se dio cuando se añadió el mayor porcentaje de TiC, 15% en peso, obteniendo casi una mejora del 87,5% de la dureza, respecto al cobre sin reforzar. También se fijaron en cómo variaban las propiedades eléctricas del compuesto con la adición de TiC. La conductividad eléctrica de los compuestos en base cobre disminuye a medida que aumenta la cantidad de TiC añadida. Obtuvieron en el experimento un valor mínimo de conductividad eléctrica de 58% IACS, disminuyendo en un 35% aproximadamente la conductividad eléctrica respecto a la del cobre sin reforzar.

Un segundo trabajo en donde se utilizaron partículas de TiC para reforzar una matriz de cobre-aluminio, se fabricó mediante la sinterización de una mezcla de polvos de Cu y Ti_2AlC a 1150 °C, durante una hora. Las partículas de Ti_2AlC de tamaño micrométrico fueron descompuestas en granos nanométricos de TiC durante el proceso de sinterización, mientras tanto, los átomos de Al entraron en el cobre para formar la matriz de aleación Cu-Al [136]. Se realizaron diferentes experimentos variando la relación de volumen Ti_2AlC y Cu, 2:8 (20 Ti_2AlC/Cu), 2:7 (30 Ti_2AlC/Cu), 4:6 (40 Ti_2AlC/Cu) y 5:5 (50 Ti_2AlC/Cu), dando lugar a los datos mostrados en la siguiente imagen.

Sample	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	Hardness (HV)
20Ti ₂ AlC/Cu	241 ± 6	–	–	113 ± 9
30Ti ₂ AlC/Cu	295 ± 8	–	–	182 ± 9
40Ti ₂ AlC/Cu	492 ± 5	1126 ± 15	12.8 ± 0.8	218 ± 12
50Ti ₂ AlC/Cu	694 ± 7	1154 ± 11	5.5 ± 0.8	421 ± 12

Figura 34. Resultados de los diferentes experimentos de adición de TiC a la matriz de Cu-Al. [136]

Se puede apreciar como conforme era mayor el contenido de TiC en la matriz cobre-aluminio, fueron mejorando las propiedades mecánicas como la tensión de fluencia y la dureza, pero se produce una disminución en la capacidad de deformación. En la figura 35 podemos ver las curvas tensión – deformación para los diferentes experimentos, donde se puede ver otra vez como a mayor contenido de TiC, mayor es la tensión de fluencia, pero menor es la capacidad para deformarse elásticamente.

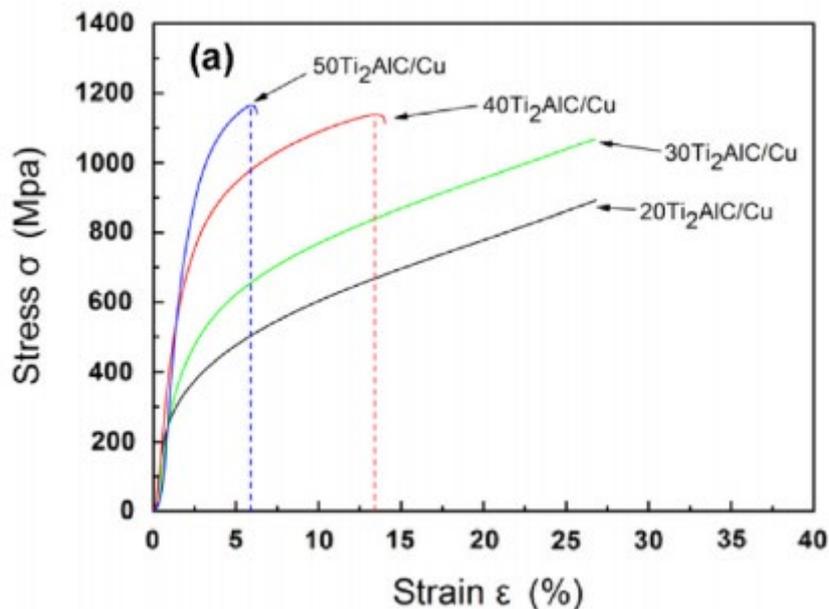


Figura 35. Curva tensión - deformación de los diferentes compuestos TiC-Cu-Al.

Por último, a partir de otro estudio donde se añadió TiC a la matriz de cobre, podemos ver como claramente la adición de nanopartículas de TiC, produce una mejora en las propiedades mecánicas. En este caso se pueden ver en la figura 36 y figura 37 donde existe una clara

mejora en la dureza y en la resistencia última a tracción, y en la dureza del compuesto Cu-TiC, respecto de la matriz de cobre sin reforzar[137].

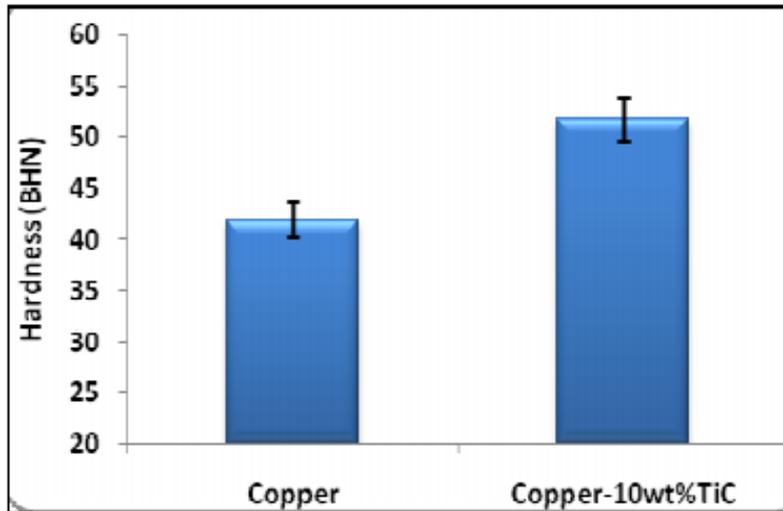


Figura 36. Variación de la dureza del compuesto Cu-TiC respecto al cobre sin reforzar.

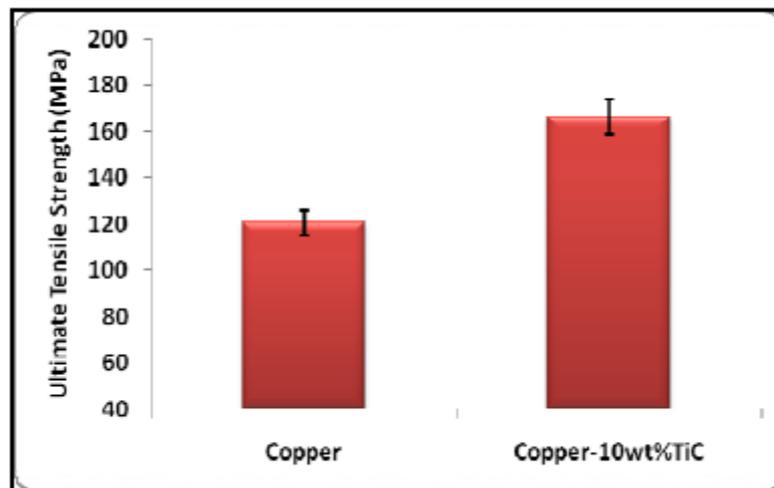


Figura 37. Variación de la resistencia última a tracción del compuesto Cu-TiC respecto al cobre sin reforzar

La figura 35 muestra la variación de la resistencia última a la tracción de la matriz de cobre y del compuesto Cu-TiC. Está claro que hay un aumento significativo en la resistencia máxima a la tracción con la formación de partículas de TiC en el interior de la matriz. Se han observado valores de resistencia mayores para el compuesto de Cu-TiC en comparación con el del compuesto de cobre puro. Esta mejora de la resistencia se puede atribuir al aumento de la

dureza del material compuesto. La formación de partículas cerámicas duras induce una alta resistencia al cobre puro, lo que provoca un aumento en la resistencia a las tensiones de tracción que dan como resultado una mayor resistencia a la tracción máxima. Además, la mejora en la resistencia a la tracción también puede atribuirse al hecho de que las partículas de carburo de titanio son más rígidas que el cobre, las partículas de TiC aceptan inicialmente una cantidad significativa de tensión. Además, al ser las partículas de TiC de menor tamaño, es de esperar que los defectos limitantes de resistencia en el material compuesto sean menores, lo que lleva a un aumento de la fuerza de tensión. Al aumentar la resistencia del material compuesto, la excelente unión entre el material de la matriz y el refuerzo, da como resultado una mayor eficiencia de transferencia de carga de la matriz al refuerzo.

4.4.2.5 Matriz de cobre reforzada con ZrO_2 .

En un trabajo donde se preparó el nanocompuesto Cu- ZrO_2 mediante una reacción de síntesis activa de nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2$ y $ZrOCl_2$ [120]. Se añadió zirconia ZrO_2 en diferentes porcentajes en peso (2,5, 5 y 10 %), para evaluar como afectaba a la conductividad térmica, y el coeficiente de expansión térmico del compuesto. La densificación del compuesto Cu- ZrO_2 disminuyó con el aumento de la fracción en peso de ZrO_2 , lo que puede deberse a la menor densidad de partículas de ZrO_2 que las de cobre. Para compuestos con menos contenido de ZrO_2 , se observan menos interfaces Cu- ZrO_2 , lo que significa una barrera de difusión de átomos de cobre más baja, lo que hace que puedan difundirse fácilmente y extenderse entre las nanopartículas de ZrO_2 , lo que conduce a una mayor densificación del compuesto [138].

La conductividad térmica del compuesto disminuye a medida que el porcentaje en peso de ZrO_2 va aumentando y la densidad relativa disminuyendo. Se sabe, que la conductividad térmica de un compuesto se produce principalmente, debido al transporte de electrones y vibraciones de fonones. Cuando el contenido de ZrO_2 es bajo, la contigüidad $ZrO_2 - ZrO_2$ está casi ausente, la conducción ocurre preferiblemente en la fase Cu. El coeficiente de expansión térmica (CET) aumenta cuando aumenta la temperatura. La reducción del CET del compuesto Cu- ZrO_2 respecto del cobre sin reforzar, se atribuye a que el cobre tiene un CET superior que el ZrO_2 , debido a que la naturaleza cerámica de ZrO_2 hace que no se vea muy afectado por el calor [139]. Por lo que a mayor cantidad de ZrO_2 añadida a la matriz, se produce una disminución del CET.

El refuerzo con partículas más finas de ZrO_2 , son mejores para el endurecimiento del compuesto, ya que actúan impidiendo el movimiento de las dislocaciones, y pueden

dispersarse en los límites entre partículas uniformemente. La forma de las partículas también es muy importante para las propiedades resultantes de los compuestos. A partir de un estudio en donde fueron añadidos diferentes porcentajes de ZrO_2 a la matriz de cobre, se puede ver como a medida que el contenido de ZrO_2 aumenta[139], la densidad relativa disminuye debido a la existencia de un alto contenido de porosidades. La resistividad eléctrica del compuesto Cu- ZrO_2 aumenta al aumentar la cantidad de refuerzo añadido, esto podría explicarse debido a que la resistividad eléctrica del metal depende del movimiento de electrones, y tanto el escaso contenido de ZrO_2 , como el tamaño nanométrico de sus partículas hace que el efecto de dispersar el movimiento de los electrones sea débil. Además, la compactación de materiales con mayor cantidad de ZrO_2 , es más difícil que para cantidades pequeñas de refuerzo, debido al endurecimiento por trabajo en frío, y la mayor cantidad de dislocaciones. Se puede decir que el aumento en la densidad de la porosidad es otra razón para la alta resistividad eléctrica en los compuestos que tienen un alto contenido de elementos cerámicos[140].

La dureza del compuesto también aumenta significativamente cuando se aumenta la cantidad de partículas de refuerzo añadidas. Se pueden considerar dos importantes mecanismos de endurecimiento en el nanocompuesto de Cu- ZrO_2 , producido por reacción química in situ: el fortalecimiento mediante dispersión de óxidos según el mecanismo de Orowan, y el fortalecimiento de los granos refinados según la relación Hall-Petch[141]. El incremento de la dureza con la adición de las partículas de refuerzo, puede atribuirse al refinamiento de grano y a la generación de dislocaciones en las proximidades de las partículas cerámicas.

Respecto a cómo varía el coeficiente de fricción con la cantidad de refuerzo añadida a la matriz, se puede ver en la figura 38, como claramente, a medida que aumenta la cantidad de ZrO_2 , el coeficiente de fricción disminuye [139]. Esto puede ser debido a que con una mayor cantidad de ZrO_2 añadida, mayor es la densidad de ZrO_2 , aumentando así la probabilidad de que las nanopartículas de ZrO_2 se encuentren en la superficie de contacto. Las nanopartículas cerámicas pueden soportar la carga aplicada y muestran una mayor resistencia contra la deformación plástica en la matriz de cobre.

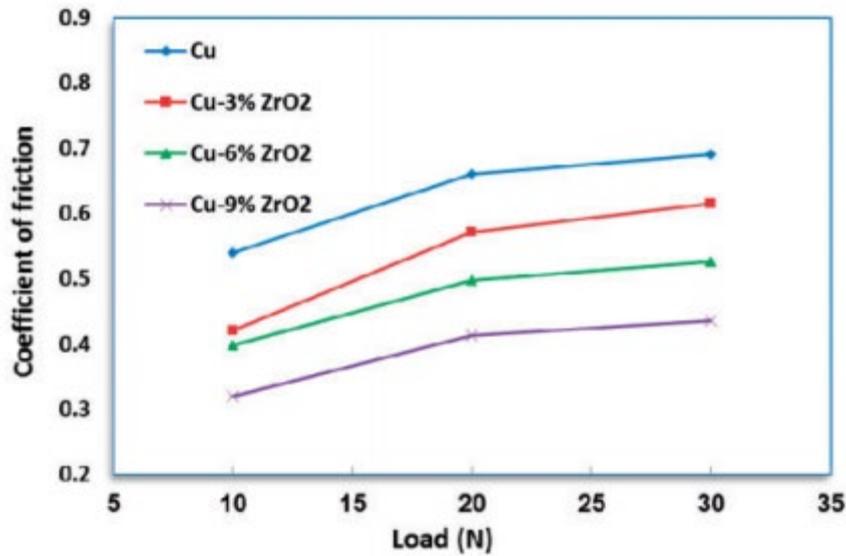


Figura 38. Variación del coeficiente de fricción con la carga aplicada y la cantidad de ZrO_2 añadida.

Se puede concluir que el compuesto Cu- ZrO_2 puede ser buen candidato para aplicación con contactos eléctricos, donde se necesita una mayor dureza, mayor resistencia al desgaste, y una buena resistividad eléctrica en la mayor parte del componente.

4.5 Conclusión

La industria del cobre continúa desarrollando aleaciones innovadoras que aprovechan la versatilidad del cobre para nuevas aplicaciones. Hoy en día, el cobre se mezcla con una gran variedad de metales, incluidos el aluminio, el níquel, el berilio, el silicio, el manganeso, la plata y el telurio. Constantemente se están desarrollando nuevas aleaciones que satisfacen las crecientes necesidades que se dan en el campo de la electrónica, los superconductores, el transporte, estructuras y la sanidad. En ocasiones, se le añade a la matriz de cobre o matriz aleación de cobre, elementos carbonosos, o partículas cerámicas, obteniendo así un material compuesto con propiedades mecánicas superiores, y un rango de aplicación más amplio.

El método de procesamiento para la fabricación, el tamaño de las partículas de adición, la cantidad de partículas, temperatura de procesamiento etc, son factores muy importantes que influyen en las propiedades del material compuesto en cuestión. Una dispersión más homogénea en la matriz, hará que se produzca una mejora en las propiedades mecánicas del

material. La existencia de microporosidades internas empeora las conductividades térmicas y eléctricas.

Los elementos carbonosos tales como grafito, grafeno o CNT, se caracterizan por tener una alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, y buenas propiedades autolubricantes, se trata de elementos aditivos ideales cuando queremos conservar las propiedades a altas temperaturas. La adición de estos tres elementos a la matriz, producen claramente una disminución del coeficiente de fricción y de la tasa de desgaste, con el aumento de la cantidad añadida, pues la existencia de estos en la superficie de deslizamiento, hace que se genere una película lubricante en el contacto.

Estos materiales son ideales para aplicaciones como contactos eléctricos deslizantes. La adición de grafeno aumenta las propiedades mecánicas como la resistencia a tracción y rigidez, además de las conductividades eléctricas y térmicas, pero la cantidad añadida debe ser controlada, ya que, a partir de una cantidad, las propiedades empiezan a empeorar.

Las buenas propiedades que generan la adición de elementos carbonosos, posibilita la sustitución del uso de lubricantes líquidos, que suelen ser más perjudiciales para el medio ambiente, por revestimientos de lubricantes sólidos, que proporcionan buenos niveles de rendimiento y durabilidad.

La adición de elementos cerámicos a la matriz, producen una mejora de las propiedades mecánicas como la dureza, también mejora la resistencia al desgaste y a la corrosión, y el coeficiente de fricción. En ocasiones se produce una pérdida de conductividad con la adición de elementos cerámicos, como sucedía en el caso de SiC o TiC, ya que se trata de partículas no conductoras.

Como conclusión podemos decir, que la adición de elementos carbonosos como el grafeno y los nanotubos de carbono producen mejoras en las propiedades superiores a las que producen los elementos cerámicos, sobre todo, cuando se trabaja a temperaturas superiores. Sin embargo, las técnicas de adición y desarrollo de elementos cerámicos a la matriz de cobre han sido más estudiadas, por lo que se usan para mayores aplicaciones en la actualidad.

5. Bibliografía:

- [1] Artigas Escanilla Nicolau, «El valle del Guadalentín en el sudeste peninsular (Murcia)», *UAB*, pp. 197-201, 2016.
- [2] D. M. Muir, M. G. Aylmore, D. M. Muir, y M. G. Aylmore, «Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy : Section C Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing – issues and impediments Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing – issues and impediments», *Dev. Copp. Qual. an Hist. Perspect.*, vol. 9553, n.º July, p. 15, 2017, doi: 10.1179/0371955042250046.
- [3] M. Pearce, «The ‘Copper Age’—A History of the Concept», *J. World Prehistory*, vol. 32, n.º 3, pp. 229-250, 2019, doi: 10.1007/s10963-019-09134-z.
- [4] AENOR, «Historias del Cobre.», *Cobre certificado*, 2017.
<http://www.cobrecertificado.es/historia.html>.
- [5] G. G. Gnesin, «Metals and Alloys of the Bronze Age: from Middle to Modern Times. I. Copper and its Alloys», *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 53, n.º 9-10, pp. 610-618, 2015, doi: 10.1007/s11106-015-9657-z.
- [6] J. Garoz Ruiz, «¿De qué están hechas las monedas?», *Moles de química*, 2013.
<https://molesdequimica.wordpress.com/2013/10/31/de-que-estan-hechas-las-monedas/comment-page-1/>.
- [7] Starring Jane, «Acuñaación de moneda», *Copp. Alliance*, I. del C. Europeo 2018, [En línea].
Disponble en: <https://copperalliance.es/cobre/aplicaciones/acunacion-monedas/>.
- [8] P. V. Piedra, «Falun, las minas de cobre en Suecia.», *Departamento de física y química. IES Andreu Sempere (Alcoi)*. <https://studylib.es/doc/8252998/falun--las-minas-de-cobre-en-suecia>.
- [9] J. M. Cano Sanchiz, «Cobre, colonialismo económico y globalización: la inversión británica en las minas de Cerro Muriano (Córdoba, 1897-1919)», *Rev. Hist. Ind.*, vol. 56, n.º 1907, pp. 115-148, 2014.
- [10] L. M. Southwick, «William Peirce and E.A. Cappelen Smith and their amazing copper converting machine», *Jom*, vol. 60, n.º 10, pp. 24-34, 2008, doi: 10.1007/s11837-008-0131-y.
- [11] D. Cunha, «Coppering the industrial revolution history, materiality and culture in the making of an ecological regime», *J. World-Systems Res.*, vol. 26, n.º 1, pp. 40-69, 2020, doi: 10.5195/JWSR.2020.917.
- [12] M. J. D. Muñoz(Universidad de Tarapacá), «El mercado del cobre a nivel mundial: evolución, riesgos, características y potencialidades futuras», *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.*, vol. 21, pp. 248-261, 2013.
- [13] L. Collini, *Copper Alloys - Early Applications and Current Performance - Enhancing Processes*. 2012.
- [14] Jose Juan González, Ingeniería Industria. Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Toluca, «Unidad II. “Estructura de los Materiales”», en *Propiedad de los*

- materiales.*, 2017, p. 72.
- [15] R. B. Ross y R. B. Ross, «The copper advantage», *Met. Mater. Specif. Handbook. Antimicrob. Copper. Copper Dev. Assoc. Inc.*, vol. 28, pp. 94-170, 2010, doi: 10.1007/978-1-4615-3482-2_14.
- [16] D. Chapman, «High Conductivity Coppers for Electrical Engineering», *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 46, n.º 2, 1999, doi: 10.1108/acmm.1999.12846bae.001.
- [17] F. Fernández, «Conductividad eléctrica: Indicadores», *Curso de fundamentos de Ciencia de los Materiales*. https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm08/trb8_2.html.
- [18] K. Jagannadham, «Orientation dependence of thermal conductivity in copper-graphene composites», *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n.º 7, 2011, doi: 10.1063/1.3641640.
- [19] Metalium, «Cobre Desoxidado con Fosforo C12200», *Aleaciones de Cobre*, 2020. <https://metalium.mx/aleaciones-de-cobre/cobre-desoxidado-con-fosforo-c12200/C12200>.
- [20] R. Francis, «Copper Alloys in Seawater : Avoidance of Corrosion Copper Alloys in Seawater : Avoidance of Corrosion», *Copp. Alloy. - Early Appl. Curr. Perform. - Enhancing Process.*, vol. 225, p. 20, 2016.
- [21] C. Powell y P. Webster, «Copper alloys for marine environments», *Copp. Dev. Assoc.*, p. 33, 2011.
- [22] Aalco Metals Ltd, «Copper and Copper Alloys - Introduction to Copper and its Alloys», *Aalco Met. Ltd*, pp. 1-4, 2018.
- [23] National Institutes of Health, Office of dietary Supplements «Copper», 2019. <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Copper-DatosEnEspanol/>.
- [24] Starring Jane, «Beneficios del cobre para la salud», *El cobre es esencial para la salud y la nutrición*, I. del C. Europeo 2018. <https://copperalliance.es/beneficios-cobre/salud/#:~:text=El cobre es esencial para el crecimiento infantil%2C el fortalecimiento,cardíaco y el desarrollo cerebral.>
- [25] A. Martins, «Transmisión del coronavirus: las notables propiedades anti microbios del cobre y cómo se utiliza en salas de cuidados intensivos en Chile», *BBC NEWS MUNDO*, 2020. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-53394256>.
- [26] van D. N *et al.*, «Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1», *N. Engl. J. Med.*, pp. 1-3, 2020.
- [27] N. Hutasoit, B. Kennedy, S. Hamilton, A. Luttick, R. A. Rahman Rashid, y S. Palanisamy, «Sars-CoV-2 (COVID-19) inactivation capability of copper-coated touch surface fabricated by cold-spray technology», *Manuf. Lett.*, vol. 25, pp. 93-97, 2020, doi: 10.1016/j.mfglet.2020.08.007.
- [28] M. Li y S. J. Zinkle, «Physical and mechanical properties of copper and copper alloys», *Compr. Nucl. Mater.*, vol. 4, pp. 667-690, 2012, doi: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00122-1.
- [29] K. Kądziołka, A. Pietranik, J. Kierczak, A. Potysz, y T. Stolarczyk, «Towards better reconstruction of smelting temperatures: Methodological review and the case of historical K-rich Cu-slugs from the Old Copper Basin, Poland», *J. Archaeol. Sci.*, vol. 118, 2020, doi: 10.1016/j.jas.2020.105142.
- [30] F. De Gorostiza, «Bronces y Latones», *Fac. Catol. Fray Rogelio Bacon*, vol. 42-43, p. 43, 2000.

- [31] Starring Jane, «Aleaciones», *Aleaciones de cobre*, I. del C. Europeo 2018.
<https://copperalliance.es/cobre/cobre-y-sus-aleaciones/aleaciones/>.
- [32] J. Yuan *et al.*, «Work softening behavior of Cu-Cr-Ti-Si alloy during cold deformation», *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, n.º 2, pp. 1964-1970, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.01.012.
- [33] X. Sun *et al.*, «Effects of Co and Si additions and cryogenic rolling on structure and properties of Cu-Cr alloys», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 740-741, n.º June 2018, pp. 165-173, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2018.10.093.
- [34] Z. Zhao, Z. Xiao, Z. Li, M. Ma, y J. Dai, «Effect of magnesium on microstructure and properties of Cu-Cr alloy», *J. Alloys Compd.*, vol. 752, pp. 191-197, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.159.
- [35] Z. Zhao *et al.*, «Co effects on Cu-Ni-Si alloys microstructure and physical properties», *J. Alloys Compd.*, vol. 797, pp. 1327-1337, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.135.
- [36] H. Fu, S. Xu, W. Li, J. Xie, H. Zhao, y Z. Pan, «Effect of rolling and aging processes on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 700, pp. 107-115, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.05.114.
- [37] J. Zou, D. P. Lu, Q. F. Fu, K. M. Liu, y J. Jiang, «Microstructure and properties of Cu-Fe deformation processed in-situ composite», *Vacuum*, vol. 167, n.º May, pp. 54-58, 2019, doi: 10.1016/j.vacuum.2019.05.030.
- [38] Y. Zhang, X. Yuan, H. Huang, X. Zuo, y Y. Cheng, «Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of Cu-Al composite plates in salt fog», *J. Alloys Compd.*, vol. 821, n.º xxxx, p. 153249, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153249.
- [39] Y. Sun, L. Peng, G. Huang, H. Xie, X. Mi, y X. Liu, «Effects of Mg addition on the microstructure and softening resistance of Cu-Cr alloys», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 776, n.º December 2019, p. 139009, 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139009.
- [40] Y. Geng *et al.*, «A review of microstructure and texture evolution with nanoscale precipitates for copper alloys», *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n.º 5, pp. 11918-11934, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.08.055.
- [41] Q. Lei, Z. Li, Y. Gao, X. Peng, y B. Derby, «Microstructure and mechanical properties of a high strength Cu-Ni-Si alloy treated by combined aging processes», *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 2413-2423, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.137.
- [42] D. P. Shen, H. Zhou, y W. P. Tong, «Grain refinement and enhanced precipitation of Cu-Cr-Zr induced by hot rolling with intermediate annealing treatment», *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, n.º 5, pp. 5041-5045, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.06.019.
- [43] Thomas S. Passek, «Types of Brass», *Copp. Dev. Assoc.*, pp. 35-44, 2012.
- [44] S. En y L. A. Empresa, «caracterización de una aleación de latón obtenida por colado dinámico con variación de frecuencia.», *Esc. Politécnica Nac. Fac. Ing. Mecánica.*, vol. 1, p. 80, 2019.
- [45] V. Callcut, «The Brasses - Properties and applications (CDA Publication No117)», *Brasses - Prop. Appl.*, vol. 117, pp. 35-44, 1996, [En línea]. Disponible en:
http://copperalliance.org.uk/docs/librariesprovider5/resources/pub-117---the-brasses_whole_web-

- pdf.pdf?sfvrsn=0.
- [46] H. Armaturen, «Brass versus Bronze in material selection», *Herz*, pp. 5-12, 2016.
- [47] G. Cui, Q. Bi, S. Zhu, J. Yang, y W. Liu, «Tribological properties of bronze-graphite composites under sea water condition», *Tribol. Int.*, vol. 53, pp. 76-86, 2012, doi: 10.1016/j.triboint.2012.04.023.
- [48] P. Han, F. R. Xiao, W. J. Zou, y B. Liao, «Influence of hot pressing temperature on the microstructure and mechanical properties of 75% Cu-25% Sn alloy», *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 38-42, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.06.024.
- [49] K. Wang, N. R. Tao, G. Liu, J. Lu, y K. Lu, «Plastic strain-induced grain refinement at the nanometer scale in copper», *Acta Mater.*, vol. 54, n.º 19, pp. 5281-5291, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.07.013.
- [50] C. Paper, «Study of Aluminium Bronze , Mark», n.º May, 2013.
- [51] I. Richardson, «Guide to Nickel Aluminium Bronze for Engineers», *Copp. Dev. Assoc.*, p. 100, 2016, [En línea]. Disponible en: https://www.nickelinstitute.org/~media/Files/MediaCenter/News/20160205-Guide_to_Nickel_Aluminium_Bronze_for_Engineers.ashx?la=en.
- [52] A. Bronzes *et al.*, «Aluminum Bronze», *J. Am. Soc. Nav. Eng.*, vol. 39, n.º 4, pp. 716-718, 2009, doi: 10.1111/j.1559-3584.1927.tb04237.x.
- [53] T. Guide, «Beryllium Copper Alloys Technical Guide -», *NGK BERYLCO*, p. 47, 2014, [En línea]. Disponible en: <https://docplayer.net/61113131-Beryllium-copper-alloys-technical-guide.html>.
- [54] P. P. L. Sifuentes, «Cobre puro ¾», *Tema 2 21.0 cobre y aleaciones cobre*, vol. 8374, p. 109, 2015.
- [55] I. Matthey, «Cintas y hojas de precision laminadas en frío», *advanced metal solutions*, 2021. https://www.matthey.ch/index.php?id=cube&L=1&gclid=CjwKCAjw-qeFBhAsEiwA2G7Nlzdym1D_LG8oKLaMzheF1EwAEt1BS3bGXoxAebWKSnaBajxcpJujwRoCmDcQAvD_BwE.
- [56] «Aleaciones cobre-níquel», *bandas de acero inoxidable y níquel*, 2017. <https://www.bandas-metalicas.es/aleaciones-cobre-niquel/>.
- [57] Copper Development Association, «16 Copper-nickel alloys , properties and applications», *CDA Publ.*, vol. TN 30, n.º Septemeber, pp. 1-28, 1982.
- [58] C. Constituents, C. Alloy, y H. S. Co, «Copper-Nickel Cu-Ni 90/10 Alloy (UNS C70600)», 2016.
- [59] J. Chalon, J. D. Guérin, L. Dubar, A. Dubois, y E. S. Puchi-Cabrera, «Characterization of the hot-working behavior of a Cu-Ni-Si alloy», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 667, pp. 77-86, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.04.061.
- [60] P. L. Menezes, S. P. Ingole, M. Nosonovsky, S. V. Kailas, y M. R. Lovell, *Tribology for scientists and engineers: From basics to advanced concepts*, vol. 9781461419. 2013.
- [61] J. Keeling, «Graphite: properties, uses and South Australian resources Exploration Background and properties», *28 MESA J.*, vol. 84, n.º May, pp. 2017-2020, 2017.

- [62] W. G. Shin y S. H. Lee, «An analysis of the main factors on the wear of brushes for automotive small brush-type DC motor», *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 24, n.º 1, pp. 37-41, 2010, doi: 10.1007/s12206-009-1135-4.
- [63] M. Haghshenas, «Metal–Matrix Composites», *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, n.º October 2015, pp. 0-28, 2016, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.03950-3.
- [64] J. K. Kim, M. Kestursatya, y P. K. Rohatgi, «Tribological Properties of Centrifugally Cast Copper Alloy – Graphite Particle Composite», vol. 31, n.º April, 2000.
- [65] S. S. Division, «The Wetting of Carbon by Copper and Copper Alloys», vol. 5, pp. 149-155, 1970.
- [66] S. Sankaran, B. N. Ravishankar, K. Ravi Sekhar, S. Dasgupta, y M. N. Jagdish Kumar, *Synthetic foams for multifunctional applications*. 2016.
- [67] D. H. He y R. Manory, «A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors», *Wear*, vol. 249, n.º 7, pp. 626-636, 2001, doi: 10.1016/S0043-1648(01)00700-1.
- [68] I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed, y E. J. Lavernia, «Particulate reinforced metal matrix composites - a review», *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n.º 5, pp. 1137-1156, 1999, doi: 10.1007/BF00544448.
- [69] S. Particles, «Tribological Behavior of Copper – Graphite», vol. 2414, p. 11, 2018, doi: 10.3390/ma11122414.
- [70] J. Liu, K. Sun, L. Zeng, J. Wang, X. Xiao, y J. Liu, «Microstructure and Properties of Copper – Graphite Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering Based on Two-Step Mixing», vol. 1506, p. 10, 2020.
- [71] S. F. Moustafa, S. A. El-badry, A. M. Sanad, y B. Kieback, «Friction and wear of copper – graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders», vol. 253, pp. 699-710, 2002.
- [72] H. Zhao, L. Liu, Y. Wu, y W. Hu, «Investigation on wear and corrosion behavior of Cu – graphite composites prepared by electroforming», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, pp. 1210-1217, 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.05.013.
- [73] Graphenano, «El grafeno: Propiedades y aplicaciones», *Nanotechnologies*, vol. 8, n.º 38, p. 6, 2017.
- [74] T. Radadiya, «A properties of graphene», *Eur. Cent. Res. Train. Dev. UK*, n.º September 2015, p. 14, 2017.
- [75] and R. K. Somnath Bharech, «A Review on the Properties and Applications of Graphene», *Mater. Sci. Mech. Eng.*, vol. 2, number, n.º 1, pp. 70-73, 2015.
- [76] B. Alemour, M. H. Yaacob, H. N. Lim, y M. R. Hassan, «Review of electrical properties of graphene conductive composites», *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, vol. 11, n.º 4, pp. 371-398, 2018.
- [77] C. Ayyappadas, A. Muthuchamy, A. Raja Annamalai, y D. K. Agrawal, «An investigation on the effect of sintering mode on various properties of copper-graphene metal matrix composite», *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, n.º 7, pp. 1760-1768, 2017, doi: 10.1016/j.apt.2017.04.013.
- [78] G. Xie, M. Forslund, y J. Pan, «Direct electrochemical synthesis of reduced graphene oxide

- (rGO)/copper composite films and their electrical/electroactive properties», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 10, pp. 7444-7455, 2014, doi: 10.1021/am500768g.
- [79] P. E. De Jongh y T. M. Eggenhuisen, «Melt infiltration: An emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials», *Adv. Mater.*, vol. 25, n.º 46, pp. 6672-6690, 2013, doi: 10.1002/adma.201301912.
- [80] H. Yue *et al.*, «Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites», *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 755-762, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.303.
- [81] Y. J. Mai, M. P. Zhou, H. J. Ling, F. X. Chen, W. Q. Lian, y X. H. Jie, «Surfactant-free electrodeposition of reduced graphene oxide/copper composite coatings with enhanced wear resistance», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 232-239, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.10.014.
- [82] S. C. Tjong, «Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets», *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, n.º 10, pp. 281-350, 2013, doi: 10.1016/j.mser.2013.08.001.
- [83] Y. Chen *et al.*, «Fabrication of in-situ grown graphene reinforced Cu matrix composites», *Sci. Rep.*, vol. 6, n.º January, pp. 1-9, 2016, doi: 10.1038/srep19363.
- [84] T. Babul, M. Baranowski, N. Sobczak, M. Homa, y W. Leśniewski, «Thermophysical Properties of Cu-Matrix Composites Manufactured Using Cu Powder Coated with Graphene», *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, n.º 8, pp. 3146-3151, 2016, doi: 10.1007/s11665-016-2174-5.
- [85] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, y T. Klassen, «Cold spraying – A materials perspective», *Acta Mater.*, vol. 116, pp. 382-407, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.06.034.
- [86] M. X. Li, J. Xie, Y. De Li, y H. H. Xu, «Reduced graphene oxide dispersed in copper matrix composites: Facile preparation and enhanced mechanical properties», *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, n.º 10, pp. 2154-2161, 2015, doi: 10.1002/pssa.201532038.
- [87] D. B. Xiong *et al.*, «Graphene-and-Copper Artificial Nacre Fabricated by a Preform Impregnation Process: Bioinspired Strategy for Strengthening-Toughening of Metal Matrix Composite», *ACS Nano*, vol. 9, n.º 7, pp. 6934-6943, 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b01067.
- [88] K. Jagannadham, «Electrical conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets», *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 30, n.º 3, p. 03D109, 2012, doi: 10.1116/1.3701701.
- [89] K. Jagannadham, «Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets», *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 43, n.º 2, pp. 316-324, 2012, doi: 10.1007/s11663-011-9597-z.
- [90] X. Gao *et al.*, «Mechanical properties and thermal conductivity of graphene reinforced copper matrix composites», *Powder Technol.*, vol. 301, pp. 601-607, 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2016.06.045.
- [91] X. Si *et al.*, «Effect of carbide interlayers on the microstructure and properties of graphene-nanoplatelet-reinforced copper matrix composites», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 708, n.º August, pp.

- 311-318, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.10.015.
- [92] S. Yin *et al.*, «Novel cold spray for fabricating graphene-reinforced metal matrix composites», *Mater. Lett.*, vol. 196, pp. 172-175, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.018.
- [93] Z. Jia, T. Chen, J. Wang, J. Ni, H. Li, y X. Shao, «Synthesis, characterization and tribological properties of Cu / reduced graphene oxide composites», *Tribol. Int.*, vol. 88, pp. 17-24, 2015, doi: 10.1016/j.triboint.2015.02.028.
- [94] A. Q. Fernando, «Capítulo 5: Propiedades Y Aplicaciones De Los Nanotubos», *Estruct. y Síntesis Nanotub. Carbono*, pp. 1-170, 2007, [En línea]. Disponible en: http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/basic/alcca_qf/cap5.PDF.
- [95] Y. Ode, M. Nakajima, Z. Yang, Y. Saito, y T. Fukuda, «In-situ TEM Investigation of Stepping Motion of Telescoping Carbon Nanotube», *SI Int.*, pp. 266-271, 2010.
- [96] K. T. Kim, S. Il Cha, y S. H. Hong, «Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites», vol. 451, pp. 46-50, 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.02.310.
- [97] M. T. Barako, S. Roy-panzer, T. S. English, M. Asheghi, T. W. Kenny, y K. E. Goodson, «Thermal Conduction in Vertically-Aligned Copper Nanowire Arrays and Composites», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. 34, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b05147.
- [98] M. Cnts, A. Aesar, T. Dwcnts, B. Scien-, y B. Scienti, «High strength e High conductivity double-walled carbon nanotube e Copper composite wires», vol. 96, pp. 1-4, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.09.061.
- [99] B. Lim, C. Kim, B. Kim, y U. Shim, «The effects of interfacial bonding on mechanical properties of single-walled carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites», *Inst. Phys. Publ.*, vol. 5759, p. 7, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/17/23/008.
- [100] S. M. Uddin *et al.*, «Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites To cite this version : HAL Id : hal-00696568», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 2253, pp. 19-23, 2012, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.07.012.
- [101] P. Tsai, Y. Jeng, J. Lee, I. Stachiv, y P. Sittner, «Diamond & Related Materials Effects of carbon nanotube reinforcement and grain size re fi nement mechanical properties and wear behaviors of carbon nanotube / copper composites», vol. 74, pp. 197-204, 2017.
- [102] K. Borodianskiy, «Strengthening of copper by carbon nanotubes», *Dep. Chem. Eng. Biotechnol. Mater. Ariel Univ. Ariel 40700, Isr.*, n.º August 2019, pp. 6-9, 2019.
- [103] W. M. Daoush, B. K. Lim, C. B. Mo, D. H. Nam, y S. H. Hong, «Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 513-514, n.º C, pp. 247-253, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.01.073.
- [104] K. T. Kim, S. Il Cha, S. H. Hong, y S. H. Hong, «Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, n.º 1-2, pp. 27-33, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.04.085.
- [105] Z. W. Xue, L. D. Wang, P. T. Zhao, S. C. Xu, J. L. Qi, y W. D. Fei, «Microstructures and tensile

- behavior of carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites with molecular-level dispersion», *Mater. Des.*, vol. 34, pp. 298-301, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.08.021.
- [106] S. Cho, K. Kikuchi, A. Kawasaki, H. Kwon, y Y. Kim, «Effective load transfer by a chromium carbide nanostructure in a multi-walled carbon nanotube/copper matrix composite», *Nanotechnology*, vol. 23, n.º 31, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/31/315705.
- [107] A. Bhat, V. K. Balla, S. Bysakh, D. Basu, S. Bose, y A. Bandyopadhyay, «Carbon nanotube reinforced Cu-10Sn alloy composites: Mechanical and thermal properties», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, n.º 22-23, pp. 6727-6732, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.05.038.
- [108] K. Borodianskiy, «Effect of carbon nanotubes' addition on mechanical properties and thermal conductivity of copper», *J. Mater. Sci.*, vol. 54, n.º 21, pp. 13767-13774, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03858-1.
- [109] Y. K. Kwon y P. Kim, «Unusually high thermal conductivity in carbon nanotubes», *High Therm. Conduct. Mater.*, vol. 8, pp. 227-265, 2006, doi: 10.1007/0-387-25100-6_8.
- [110] C. Donnet y A. Erdemir, «Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 180-181, pp. 76-84, 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.022.
- [111] J. P. Tu, Y. Z. Yang, L. Y. Wang, X. C. Ma, y X. B. Zhang, «Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites», vol. 10, n.º 4, pp. 225-228, 2001.
- [112] P. Garg, A. Jamwal, D. Kumar, K. K. Sadasivuni, C. M. Hussain, y P. Gupta, «Advance research progresses in aluminium matrix composites: Manufacturing & applications», *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, n.º 5, pp. 4924-4939, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.06.028.
- [113] Y. N. Raikov, G. V. Ashikhmin, A. K. Nikolaev, N. I. Revina, y S. A. Kostin, «Nanotechnology for copper and copper alloys», *Metallurgist*, vol. 51, n.º 7-8, pp. 408-416, 2007, doi: 10.1007/s11015-007-0074-5.
- [114] Y. Tang, H. Liu, H. Zhao, L. Liu, y Y. Wu, «Friction and wear properties of copper matrix composites reinforced with short carbon fibers», *Mater. Des.*, vol. 29, n.º 1, pp. 257-261, 2008, doi: 10.1016/j.matdes.2006.11.011.
- [115] F. Shehata, A. Fathy, M. Abdelhameed, y S. F. Moustafa, «Preparation and properties of Al₂O₃ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing», *Mater. Des.*, vol. 30, n.º 7, pp. 2756-2762, 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2008.10.005.
- [116] S. K. Tiwari, S. Soni, R. S. Rana, y A. Singh, «Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Aluminium alloy-Fly ash Metal Matrix Composite», *Mater. Today Proc.*, vol. 4, n.º 2, pp. 3458-3465, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.02.235.
- [117] N. Kumar, A. Bharti, M. Dixit, y A. Nigam, «Effect of Powder Metallurgy Process and its Parameters on the Mechanical and Electrical Properties of Copper-Based Materials: Literature Review», *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 59, n.º 7-8, pp. 401-410, 2020, doi: 10.1007/s11106-020-00174-1.
- [118] G. Celebi Efe, I. Altinsoy, M. Ipek, I. Ozbek, S. Zeytin, y C. Bindal, «Improving properties of copper by SiC particles», *ECCM 2012 - Compos. Venice, Proc. 15th Eur. Conf. Compos. Mater.*,

- n.º June, pp. 6-8, 2012.
- [119] V. Rajkovic, D. Bozic, y M. T. Jovanovic, «Effects of copper and Al₂O₃ particles on characteristics of Cu-Al₂O₃ composites», *Mater. Des.*, vol. 31, n.º 4, pp. 1962-1970, 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2009.10.037.
- [120] M. Elmahdy, G. Abouelmagd, y A. A. Mazen, «Investigation on microstructure and thermal properties of in-situ synthesized Cu-ZrO₂ nanocomposites», *Int. J. Mater. Res.*, vol. 108, n.º 12, pp. 1103-1107, 2017, doi: 10.3139/146.111576.
- [121] V. Rajkovic, D. Bozic, y M. T. Jovanovic, «Properties of copper matrix reinforced with various size and amount of Al₂O₃ particles», *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 200, n.º 1-3, pp. 106-114, 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.08.019.
- [122] R. H. Palma y A. Sepúlveda O., «Contamination effects on precipitation hardening of Cu-alumina alloys, prepared by mechanical alloying», *Mater. Sci. Forum*, vol. 416-418, n.º 1, pp. 162-167, 2003, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.416-418.162.
- [123] A. Bakkar y V. Neubert, «Corrosion characterisation of alumina-magnesium metal matrix composites», *Corros. Sci.*, vol. 49, n.º 3, pp. 1110-1130, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.07.002.
- [124] N. Zhang, «Study on Corrosion Resistance of Copper Matrix Composites Reinforced by Al₂O₃ Whiskers», *2D Mater.*, pp. 16-18, 2020, [En línea]. Disponible en: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/abe778>.
- [125] M. Bragaglia, R. Montanari, y G. Montesperelli, «Effect of Al₂O₃ reinforcement and precipitates on corrosion behaviour of 2618 and 6061 aluminium MMCs», *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 54, n.º 7, pp. 601-613, 2019, doi: 10.1080/1478422X.2019.1645802.
- [126] P. O. Acevedo-Hurtado y P. A. Sundaram, «Corrosion Behavior of Novel Al-Al₂O₃ Composites in Aerated 3.5% Chloride Solution», *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, n.º 1, pp. 69-75, 2017, doi: 10.1007/s11665-016-2420-x.
- [127] L. Guobin, S. Jibing, G. Quanmei, y W. Ru, «Fabrication of the nanometer Al₂O₃/Cu composite by internal oxidation», *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 170, n.º 1-2, pp. 336-340, 2005, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.05.011.
- [128] A. Sadoun, A. Ibrahim, y A. W. Abdallah, «Fabrication and evaluation of tribological properties of Al₂O₃ coated Ag reinforced copper matrix nanocomposite by mechanical alloying», *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 8, n.º 4, pp. 1228-1238, 2020, doi: 10.1080/21870764.2020.1841073.
- [129] A. Wagih y A. Fathy, «Improving compressibility and thermal properties of Al-Al₂O₃ nanocomposites using Mg particles», *J. Mater. Sci.*, vol. 53, n.º 16, pp. 11393-11402, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2422-1.
- [130] K. M. Shu y G. C. Tu, «Study of electrical discharge grinding using metal matrix composite electrodes», *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 43, n.º 8, pp. 845-854, 2003, doi: 10.1016/S0890-6955(03)00048-8.
- [131] G. Celebi Efe, T. Yener, I. Altinsoy, M. Ipek, S. Zeytin, y C. Bindal, «The effect of sintering temperature on some properties of Cu-SiC composite», *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n.º 20, pp. 6036-6042, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.02.170.

- [132] Y. J. Xue, X. Z. Jia, Y. W. Zhou, W. Ma, y J. S. Li, «Tribological performance of Ni-CeO₂ composite coatings by electrodeposition», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, n.º 20-21, pp. 5677-5681, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.002.
- [133] Y. Qin, Y. Wu, D. Wang, P. Li, X. Huang, y Y. Zheng, «Influence of SiC particle size on the wear properties of SiC/Cu composites», *Adv. Mater. Res.*, vol. 311-313, pp. 635-639, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.311-313.635.
- [134] Y. C. Lin, H. C. Li, S. S. Liou, y M. T. Shie, «Mechanism of plastic deformation of powder metallurgy metal matrix composites of Cu-Sn/SiC and 6061/SiC under compressive stress», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 373, n.º 1-2, pp. 363-369, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.02.011.
- [135] S. Buytoz, F. Dagdelen, S. Islak, M. Kok, D. Kir, y E. Ercan, «Effect of the TiC content on microstructure and thermal properties of Cu-TiC composites prepared by powder metallurgy», *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117, n.º 3, pp. 1277-1283, 2014, doi: 10.1007/s10973-014-3900-6.
- [136] M. Li *et al.*, «Microstructure and mechanical properties of TiC0.5 reinforced copper matrix composites», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 588, pp. 335-339, 2013, doi: 10.1016/j.msea.2013.09.054.
- [137] S. Harish y R. Keshavamurthy, «Mechanical Properties of Copper-TiC *In Situ* Metal Matrix Composite», *Appl. Mech. Mater.*, vol. 787, pp. 593-597, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.787.593.
- [138] A. Fathy, O. Elkady, y A. Abu-Oqail, «Microstructure, mechanical and wear properties of Cu-ZrO₂ nanocomposites», *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 33, n.º 17, pp. 2138-2146, 2017, doi: 10.1080/02670836.2017.1353668.
- [139] C. L. Hsieh y W. H. Tuan, «Thermal expansion behavior of a model ceramic-metal composite», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460-461, n.º January, pp. 453-458, 2007, doi: 10.1016/j.msea.2007.01.109.
- [140] Z. Shi y M. Yan, «The preparation of Al₂O₃-Cu composite by internal oxidation», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 134, n.º 1-4, pp. 103-106, 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00223-2.
- [141] G. Wolbring y L. Diep, «The Discussions around Precision Genetic Engineering: Role of and Impact on Disabled People», *Laws*, vol. 5, n.º 3, p. 37, 2016, doi: 10.3390/laws5030037.

