



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN:
METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

“CONDUCTA AL DESGASTE DE COMPÓSITOS
BASE COBRE REFORZADOS CON CARBURO DE TITANIO
Y ADICIONES DE GRAFITO”

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

Ing. Alejandro Miranda López

Director de Tesis
Dr. Carlos Alberto León Patiño

Co-asesor
Dr. Gabriel Rodríguez Ortiz

Morelia, Michoacán, México, Febrero 2018

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

No tengo como agradecerle a mi asesor el Dr. Carlos Alberto León Patiño por darme la oportunidad de realizar este proyecto, además de aportación de sus conocimientos que me han sido de mucha utilidad, le agradezco que haya motivado en mí con su dedicación y amor por la investigación.

A mi co-asesor el Dr. Gabriel Rodríguez Ortiz por las enseñanzas y los senderos del conocimiento que me mostró para salir y entrar a otros mundos, así como su paciencia y apoyo.

A la Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes y al Dr. José Egberto Bedolla Becerril, por apoyarme en la caracterización térmica y tribológica de este trabajo. También a mis sinodales y profesores del IIMM, por su enseñanzas y consejos.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de compuestos, que siempre me ofrecieron su apoyo y amistad. En especial a Mariano Braulio Sánchez por sus consejos y tiempo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico que me brindó.

A la plantilla de doctores, técnicos y personal administrativo del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, que de alguna manera contribuyeron en esta tesis.

El presente trabajo de Tesis se realizó en el IMM de la UMSNH, que participa del financiamiento institucional de recursos del PFCE 2016. EL proyecto es parcialmente financiado con recursos del proyecto CB-0222255: “Estudio y síntesis de compósitos de matriz de cobre y aluminio para aplicaciones de disipación térmica”, aprobado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Quiero dedicar este proyecto especialmente, a mis padres y hermanos por su amor y su apoyo incondicional.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA	i
ÍNDICE GENERAL.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
INDÍCE DE TABLAS	ix
RESUMEN.....	x
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 <i>Objetivo general</i>	3
1.2.3 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.3 Hipótesis.....	4
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Material compósito.....	5
2.2 Compósitos de matriz metálica (CMM).....	6
2.3 Infiltración líquida.....	7
2.3.1 <i>Mojabilidad</i>	8
2.4 Compósitos de matriz metálica base cobre	10
2.5 Compósitos con refuerzo de carburo de titanio.....	14
2.6 Grafito como material autolubricante	16
2.7 Síntesis del compósito híbrido Cu/TiC-Gr.....	18
2.8 Tribología.....	22
2.9 Efecto del grafito como lubricante sólido en compósitos híbridos	24
2.10 Propiedades tribológicas del compósito Cu/TiC-Gr	25
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	29

3.1 Materiales.....	30
3.2 Caracterización.....	30
3.2.1 Morfología y fases presentes.....	30
3.2.2 Tamaño y distribución de tamaño de partícula.....	30
3.2.3 Área superficial.....	31
3.3 Síntesis del Compósito Cu/TiC-Gr	31
3.3.1 Preparación de preformas	31
3.3.2 Sinterización de preformas verdes	32
3.3.3 Infiltración.....	33
3.4 Caracterización de los compósitos	34
3.4.1 Caracterización micro estructural	34
3.4.2 Caracterización mecánica.....	34
3.4.3 Caracterización térmica.....	36
3.4.4 Caracterización tribológica	37
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1 Caracterización de materiales precursores	39
4.2 Síntesis y caracterización del compuesto de matriz metálica Cu/Tic-Gr.....	42
4.2.1 Sinterización de barras de TiC-Gr.....	43
4.2.2 Infiltración de compósitos Cu/TiC-Gr	45
4.3 Caracterización Mecánica	50
4.3.1 Dureza Vickers	51
4.3.2 Módulo Elástico	52
4.4. Caracterización Térmica	53
4.4.1 Conductividad térmica	53
4.4.2 Coeficiente de expansión térmica	55
4.5 Caracterización tribológica	57
4.5.1 Coeficiente de fricción	57
4.5.1.1 Efecto de la carga	57
4.5.1.2 Efecto de la velocidad	60
4.5.2 Tasa de desgaste	63
4.5.3 Caracterización de las superficies desgastadas.....	65

<i>4.5.3.1 Cobre sin refuerzo</i>	65
<i>4.5.3.2 Compósito Cu/TiC</i>	67
<i>4.5.3.3 Compósito Cu/TiC-Gr 1% vol.</i>	71
<i>4.5.3.4 Compósito Cu/TiC-Gr 3% vol.</i>	74
<i>4.5.3.5 Compósito Cu/TiC-Gr 5% vol.</i>	77
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	83
REFERENCIAS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1	Clasificación de los materiales compósitos de acuerdo a su matriz, refuerzo y aplicación.....	5
Figura 2.2	Tipos de refuerzos para compósitos: a) refuerzo tipo partícula, b) refuerzo tipo whisker o fibra corta, c) refuerzo tipo lámina, d) refuerzo tipo fibra larga o continua, y e) refuerzo tipo tejido.....	6
Figura 2.3	Métodos de procesamiento de los CMM.....	7
Figura 2.4	Representación esquemática del método de procesamiento por infiltración, a) asistida por presión mecánica y b) no asistida o espontánea.....	8
Figura 2.5	Configuraciones de la gota estática para las situaciones en que a) $\theta < 90^\circ$, b) $\theta = 90^\circ$, y c) sólido $\theta > 90^\circ$	
Figura 2.6	Ascenso o depresión dentro de un tubo capilar vertical, determinado por el ángulo de contacto θ , entre un líquido y la pared del tubo capilar. a) $\theta < 90^\circ$, b) $\theta = 90^\circ$, c) $\theta > 90^\circ$	10
Figura 2.7	Esquema de los interruptores deslizantes en vías férreas.....	16
Figura 2.8	Grafito hexagonal, arreglo de acomodo de las redes de átomos.....	17
Figura 2.9	Microestructura de un compósito 50% vol. Cu/TiC _p a) distribución de las partículas de TiC en la matriz de cobre; b) Partícula de grafito parcialmente reaccionada, rodeada de partículas de TiC.....	21
Figura 2.10	Microestructura del compósito híbrido Cu/TiC-grafito, b) variación de la densidad relativa porosidad y dureza con diferentes porcentajes en proporción de TiC y grafito.....	21
Figura 2.11	Ilustración esquemática de la fase de partículas duras que protegen a la matriz dúctil de la abrasión.....	24
Figura 2.12	Comparación de dureza y pérdida en peso de desgaste a diferentes cargas del compósito Cu/TiC.....	26
Figura 2.13	Variación del índice de desgaste y coeficiente de fricción del compósito híbrido con diferentes fracciones volumétricas de refuerzo a velocidades de a), c) 1.25 m/s y b), d) 2.51 m/s.....	27

Figura 2.14	Micrografías de superficies desgastadas y escombros de Cu/TiC (15 % vol.) grafito (10 % vol.), b) EDS de la superficie desgasta.....	28
--------------------	--	----

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

Figura 3.1	Diagrama esquemático del desarrollo experimental.....	29
Figura 3.2	Matricería para compactación de preformas en verde.....	32
Figura 3.3	Proceso de infiltración del compuesto híbrido Cu/TiC-grafito.....	33
Figura 3.4	Proceso de medición de diferentes modos de vibración a) acomodo de probeta para vibración de flexión y b) acomodo de la probeta para vibración de torsión.....	35
Figura 3.5	Método light Flash.....	37
Figura 3.6	a) Pin on Disc and oscillating tribotester Tribotechnic 92110, b) Esquema del ensayo Pin on Disc.....	38

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1	a) Microestructura del cobre grado electrolítico, observada mediante microscopía óptica y b) difractograma de rayos-X característico del cobre.....	39
Figura 4.2	Distribución acumulativa de tamaños de partículas para los polvos de TiC y de grafito.....	40
Figura 4.3	Microfotografías de partículas a), b) TiC; c), d) grafito.....	41
Figura 4.4	Difractograma de los polvos de a) TiC y b) grafito.....	42
Figura 4.5	Curvas de compresibilidad de las diferentes mezclas de polvos de TiC y grafito.....	43
Figura 4.6	Micrografías MEB; imagenes de electrones secundarios de las preformas sinterizadas con su respectivo mapeo químico general de los elementos Ti y C; a) Gr 1%vol., c) Gr 3%vol. y e) Gr 5%vol.....	44
Figura 4.7	Patrón de difracción de rayos -X de la preforma sinterizados de TiC/Gr 1%vol., TiC/Gr 3%vol. y TiC/Gr 5%vol.....	45
Figura 4.8	Micrografía MEB de electrones secundarios del compuesto Cu/TiC-Gr 3%vol.....	46

Figura 4.9	Micrografías MEB; a) imágenes de electrones retrodispersados del compuesto Cu/TiC-Gr 1%vol.; a), b) y c) mapeo químico general de los elementos Cu, Ti y C.....	47
Figura 4.10	Micrografías MEB; a) imágenes de electrones retrodispersados del compuesto Cu/TiC-Gr 3%vol.; a), b) y c) mapeo químico general de los elementos Cu, Ti y C.....	47
Figura 4.11	Micrografías MEB; a) imágenes de electrones retrodispersados del compósitos Cu/TiC-Gr 5%vol.; a), b) y c) mapeo químico general de los elementos Cu, Ti y C.....	48
Figura 4.12	Micrografías MEB a) electrones retrodispersados 5000X y b) análisis lineal de elementos EDS compósitos Cu/TiC-Gr 3%vol.....	48
Figura 4.13	Patrón de difracción de rayos X de los compósitos Cu/TiC-Gr 1%vol., Cu/TiC-Gr 3%vol. y Cu/TiC-Gr 5%vol.....	50
Figura 4.14	Microdureza Vickers de los compósitos Cu/TiC en función del contenido de grafito.....	51
Figura 4.15	Conductividad térmica vs. temperatura para: Cu/TiC, Cu/TiC-Gr 1%vol., Cu/TiC-Gr 3%vol. y Cu/TiC-Gr 5%vol.....	53
Figura 4.16	Cambio dimensional vs. temperatura para: Cobre, Cu/TiC, Cu/TiC-Gr 1%vol., Cu/TiC-Gr 3%vol. y Cu/TiC-Gr 5%vol.....	56
Figura 4.17	Coeficiente de fricción bajo carga de 4 N y velocidad 15 mm/s.....	58
Figura 4.18	Coeficiente de fricción bajo carga de 8 N y velocidad de 15 mm/s.....	59
Figura 4.19	Coeficiente de fricción bajo carga de 12 N y un velocidad de 15 mm/s.....	60
Figura 4.20	Coeficiente de fricción bajo carga de 4 N y una de velocidad 30 mm/s.....	61
Figura 4.21	Coeficiente de fricción bajo carga de 8 N y una velocidad de 30 mm/s.....	62
Figura 4.22	Coeficiente de fricción bajo carga de 12 N y una velocidad de 30 mm/s.....	63
Figura 4.23	Coeficiente de fricción promedio de los materiales ensayados contra carga; a) 15 mm/s y b) 30 mm/s.....	64
Figura 4.24	Tasas de desgaste de los ensayos realizados a velocidad a) 15 mm/s y b) 30 mm/s.....	65

Figura 4.25	Superficies desgastadas de cobre sin refuerzo a) 4 N, 15mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.....	66
Figura 4.26	Superficies desgastadas de cobre sin refuerzo a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.....	67
Figura 4.27	Superficies desgastadas de cobre sin refuerzo a) 12N, 15 mm/s y b) 12 N, 30mm/s.....	68
Figura 4.28	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC a) 4N, 15 mm/s y b) 4 N, 30mm/s.....	69
Figura 4.29	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.....	70
Figura 4.30	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.....	71
Figura 4.31	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 1% vol. a) 4 N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.....	72
Figura 4.32	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 1% vol. a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.....	73
Figura 4.33	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 1% vol. a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.....	74
Figura 4.34	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol. a) 4 N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.....	75
Figura 4.35	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol. a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.....	76
Figura 4.36	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol. a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.....	77
Figura 4.37	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 5% vol. a) 4 N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.....	78
Figura 4.38	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 5% vol. a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.....	79
Figura 4.39	Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 5% vol. a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.....	80

INDÍCE DE TABLAS

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Tabla 2.1	Propiedades de Cobre.....	11
Tabla 2.2	Compilado de compósitos de matriz de cobre reportados en estudios previos.....	13
Tabla 2.3	Propiedades de TiC.....	14
Tabla 2.4	Propiedades de Grafito.....	18

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

Tabla 3.1	Composición química del acero 100 Cr6.....	38
------------------	--	----

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1	Tamaño de partícula y área superficial específica de polvos carburo de titanio y grafito.....	41
Tabla 4.2	Densidad y porosidad de los compósitos infiltrados.....	49
Tabla 4.3	Modulo elástico de flexión y torsión, y relación de Poisson de los compósitos sintetizados.....	51
Tabla 4.4	Coefficiente de expansión térmica de los compósitos Cu/TiC-Gr.....	56
Tabla 4.5	Tabla 4.5 Mecanismos de desgaste presentes bajo las distintas condiciones de composición, velocidad y carga en el sistema Cu/TiC y adiciones de grafito	81

RESUMEN

Los compósitos de base cobre son materiales avanzados que ofrecen una combinación interesante de buena conductividad eléctrica y térmica con moderada a buena respuesta mecánica y tribológica, teniendo aplicación principalmente en la industria eléctrica y electrónica, como es el caso de dispositivos de disipación térmica para empaquetamiento electrónico y en interruptores de alto voltaje. El presente trabajo de investigación consistió en la síntesis de tres compósitos híbridos Cu/TiC-Gr, donde el volumen total de la fase refuerzo es de 60% vol., representando la adición de grafito el 1, 3 y 5% vol., con el propósito de conservar buenas propiedades termofísicas, con mejora, debido al efecto lubricante, de la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco. En la fabricación de los compósitos se utilizó la técnica de infiltración capilar de cobre líquido en preformas presinterizadas y porosas de TiC-Gr. La caracterización micro estructural mostró que no existe formación de segundas fases, existiendo buena unión entre la matriz y el refuerzo, y una distribución homogénea de partículas de TiC y grafito. Los compósitos híbridos tuvieron densidades de 6.22 a 6.40 g/cm³ con porosidad residual menor a 3%. Se encontró que conforme incrementa el porcentaje de grafito en los compósitos disminuye su dureza y rigidez. La evaluación de las propiedades termofísicas indica que el coeficiente de expansión térmico fue aproximadamente 40% menor que la matriz de cobre puro, disminuyendo la conductividad térmica hasta en 55%. De manera general, a mayor contenido de grafito mayor fue la conductividad térmica de los compósitos. La caracterización tribológica indicó que el coeficiente de fricción de los compósitos disminuye con la fracción volumétrica de grafito al liberarse éste en mayor cantidad en la superficie de desgaste, siendo los compósitos con 3 y 5 % vol. Gr los que exhibieron el menor coeficiente de fricción; pequeñas variaciones del coeficiente de fricción con respecto al aumento de carga y velocidad fueron observadas. En general, a mayor contenido de grafito menor tasa de desgaste, siendo el desgaste abrasivo el mecanismo de desgaste dominante, aunque también se observaron características de mecanismos triboquímico y delaminación por deformación plástica del cobre.

Palabras clave: *Compósito de matriz metálica, infiltración líquida, comportamiento al desgaste, propiedades termofísicas, cobre*

ABSTRACT

Copper-based composites are advanced materials which offer an interesting combination of good electrical and thermal conductivity along with moderate to good mechanical properties and tribological behavior. They have applications mainly in the electrical and electronic industry, such as the case of thermal dissipation devices for electronic packaging and in high voltage switches. The present research work deals with the synthesis of three Cu/TiC-Gr hybrid composites, having 60% volume of the reinforcement phase plus 1, 3 and 5% volume of graphite with the purpose of keeping good thermophysical properties, and to improve the wear behavior due to its lubricating effect. During the composites fabrication, the pressureless infiltration technique was applied to infiltrate the liquid copper into a pre-sintered and porous preforms of TiC-Gr. The microstructural characterization showed that there is no formation of secondary phases, and the bond between matrix and reinforcement is good; in addition, a homogeneous distribution of TiC and graphite particles was observed. The hybrid composites have densities of 6.22 to 6.40 g/cm³ with residual porosity less than 3%. It was found that as the graphite content in the composite increases, hardness and stiffness decreased. The assessment of the thermophysical properties indicates that the coefficient of thermal expansion was approximately 40% lower than of the pure copper matrix, and thermal conductivity decreased to 55%. In a general way, thermal conductivity of the composites increases with increasing the graphite content. The tribological characterization indicates that the friction coefficient of the composites decreases with increasing the volumetric fraction of graphite, since it is released on the surface during sliding and lubricates it. The lower friction coefficient was observed for the composites with 3 and 5% vol. graphite; however, just small variations of the friction coefficient were observed for the different loads and sliding speeds used. It was also observed, that the higher of graphite content in the composites, the lower their wear rate. During the wear tests, abrasion was observed to be the dominant wear mechanism, although tribo-chemical and fatigue (delamination due to plastic deformation of copper) were also observed.

Keywords: *Metal Matrix Composite, Liquid infiltration, Wear behavior*

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El cobre y sus aleaciones tienen una gran variedad de aplicaciones gracias a su alta conductividad eléctrica y térmica, así como también buena resistencia a la corrosión. No obstante, presenta problemas de diseño por su baja resistencia a la tensión y a la fluencia del metal, incluso a bajas temperaturas, pues es un metal muy suave y de baja resistencia al desgaste. Algunas aleaciones de cobre tales como el latón y el bronce presentan buenas propiedades, pero también sufren problemas de corrosión e inferiores propiedades físicas y mecánicas a elevada temperatura debido a la inestabilidad estructural asociada con el crecimiento de las fases precipitadas. Una forma alterna y factible de mejorar las propiedades del cobre es la elaboración de compósitos por la incorporación de partículas cerámicas duras, que además resultan químicamente estables una vez inmersas. Entre los posibles refuerzos, el carburo de titanio (TiC) constituye un cerámico de interés debido a sus altas propiedades de dureza, módulo de elasticidad, punto de fusión y resistencia al desgaste. En relación a sus propiedades termofísicas, la reducción de la conductividad eléctrica del cobre debido a la adición de partículas de TiC es menor comparada con otros tipos de partículas de refuerzo [1].

Técnicamente es posible introducir una segunda fase de refuerzo a un compósito de matriz metálica (CMM) con el propósito de funcionalizar una propiedad deseada. Estos materiales se conocen como compósitos híbridos de matriz metálica (HMMC por sus siglas del inglés *hybrid metal matrix composites*). Un ejemplo puede ser la adición de grafito a un compósito reforzado con partículas duras, lo que reduciría el coeficiente de fricción como consecuencia de su naturaleza lubricante, resultando en una mayor resistencia al desgaste del compósito. En este caso, el grafito también confiere al compósito buenas propiedades termofísicas y eléctricas. Materiales con estas características son deseables en aplicaciones como contactos eléctricos deslizantes, electrodos de soldadura de alta resistencia para maquinado por electroerosión, cojinetes, interruptores de alto rendimiento, cilindros en bloques de motores, intercambiadores de calor, discos o tambores de freno, disipadores de calor y dispositivos en vías férreas eléctricas para trenes de alta velocidad. Lo anterior, puede ser aprovechado en gran medida por las propiedades del cobre como matriz.

El presente trabajo estudia el efecto que tiene la incorporación de partículas de grafito sobre el comportamiento tribológico de compósitos Cu/TiC-Gr fabricados por infiltración sin presión.

Los compósitos son caracterizados micro estructuralmente y en algunas de sus propiedades mecánicas y termofísicas; particularmente, es de interés su conducta tribológica por deslizamiento en seco. El trabajo de tesis está dividido en cinco secciones. Este primer capítulo contiene la justificación, objetivos e hipótesis de la puesta experimental. El Capítulo 2 de discusión del estado del arte aborda conceptos de mojabilidad, compósitos y desgaste por deslizamiento de materiales. En el Capítulo 3 de metodología se describen las técnicas de fabricación y caracterización micro estructural del compósito, además de la evaluación de propiedades termofísicas y conducta al desgaste por deslizamiento en seco. Los resultados y discusión se presentan en el Capítulo 4, mientras que el Capítulo 5 resume las conclusiones a la hipótesis y objetivos planteados.

1.1 Justificación

Los materiales compósitos de matriz metálica cumplen funciones relevantes en componentes de las industrias automotriz, aeroespacial, eléctrica y electrónica, debido a su posible combinación de propiedades mecánicas, térmicas y resistencia al desgaste que exhiben. Un compósito híbrido de interés es el sistema Cu/TiC-Gr, con aplicaciones en electrodos para maquinado por electroerosión, discos o tambores de freno para automóviles, así como también contactos eléctricos de deslizamiento y componentes de vías férreas eléctricas para trenes de alta velocidad. En tales aplicaciones se requieren altos valores de conductividad eléctrica y térmica, además de una buena resistencia al desgaste. Formas actuales de procesamiento del sistema son tecnología de polvos y reacción in-situ, que sin embargo pueden presentar limitaciones como porosidades y contactos entre partículas duras, lo que constituye barreras térmicas en el material así como limitaciones en la cantidad, tamaño y forma del refuerzo agregado. Una alternativa que amplía el rango de relación metal-cerámico a emplear, y que asegura la dispersión homogénea de los constituyentes particulados en la matriz continua e interconectada de cobre, además de originar formas semi terminadas, es la implementación de la técnica de infiltración capilar. Se sintetizarán compósitos Cu/TiC-Gr siendo la técnica de procesamiento la parte novedosa del sistema de estudio, donde el grafito actúa como elemento auto lubricante por su estructura de apilamiento de redes cristalográficas, permitiendo el esparcimiento de este sobre la superficie, y por tanto la reducción del contacto en el tribo-sistema y el desgaste del material.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar compósitos híbridos Cu/TiC-Gr mediante infiltración espontánea de cobre líquido en preformados porosos con 60% vol. de refuerzo, incorporando partículas de grafito hasta en 5% vol. a los preformados, con el propósito de estudiar el efecto del grafito en la micro estructura del material y su relación con la conducta al desgaste por deslizamiento en seco.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar compósitos híbridos de matriz de cobre reforzados con alto contenido de partículas de TiC y pequeñas fracciones de grafito, mediante la técnica de infiltración líquida sin presión asistida.
- Caracterizar micro estructuralmente los compósitos a partir de técnicas de difracción de rayos-X, microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido, identificando posibles productos de reacción.
- Caracterizar térmicamente los materiales e identificar el efecto del porcentaje de grafito sobre las propiedades de expansión térmica y conductividad térmica.
- Estimar el efecto auto lubricante de la adición de grafito (1, 3 y 5% vol.) sobre la conducta tribológica de los compósitos híbridos Cu/TiC-Gr a través de ensayos por deslizamiento en seco y la identificación de posibles productos de reacción en el tribosistema.

1.3 Hipótesis

La constitución estructural del grafito, en forma de láminas apiladas a nivel molecular que le confiere propiedades deslizantes, debe proporcionar propiedades auto lubricantes a compósitos híbridos Cu/TiC -Gr con diferentes fracciones de grafito, permitiendo características tribológicas de bajo coeficiente de fricción y menor tasa de desgaste respecto a la matriz de cobre puro y al compósito reforzado Cu/TiC. Además, el alto contenido de refuerzo incrementara las propiedades mecánicas así como la reducción marginal de propiedades de conductividad del cobre monolotico, condiciones apropiadas para materiales con buena conductividad térmica y eléctrica con acción mecánica sometidos a desgaste.

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Material compuesto

Un material compuesto es la unión de dos o más materiales y como resultado se obtiene la combinación de propiedades de los diferentes materiales originales. Estos compósitos son utilizados para lograr combinaciones poco usuales en un material individual como la rigidez, resistencia, peso, gran rendimiento mecánico a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad, buenas propiedades estructurales, buenas propiedades tribológicas, entre otras. El compuesto suele estar constituido por una fase continua generalmente la matriz, y una fase dispersa en el caso del refuerzo [2,3]. Los compósitos se pueden dividir en tres niveles (Fig. 2.1):

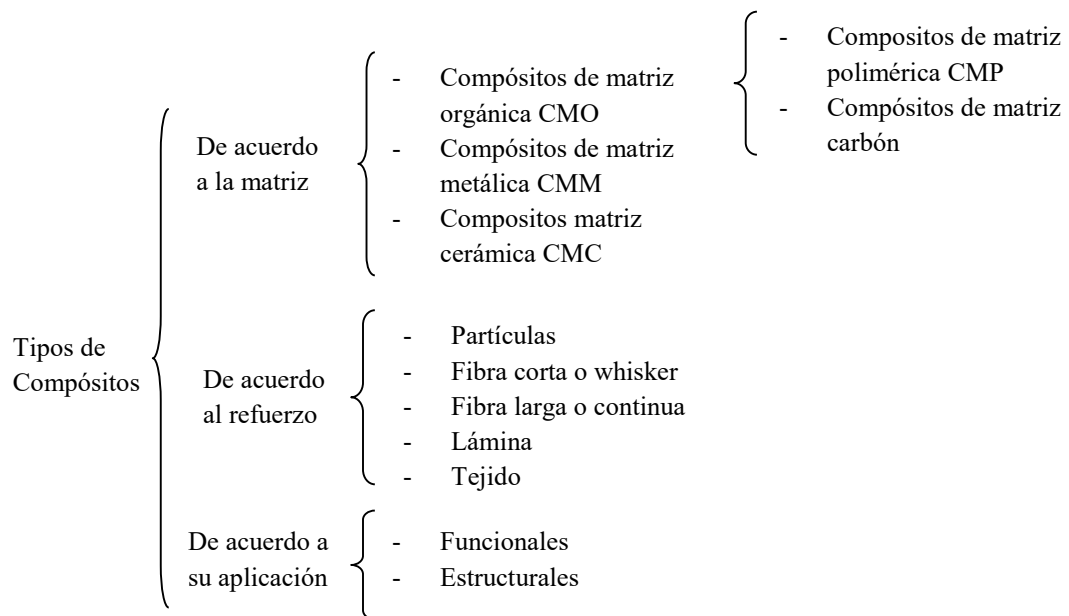


Figura 2.1 Clasificación de los materiales compósitos de acuerdo a su matriz, refuerzo y aplicación.

El primer nivel es de acuerdo a la matriz que es una fase continua a través del componente. El segundo nivel de clasificación se refiere a la forma de refuerzos. Y por último se tiene un tercer nivel que es dependiente de los otros niveles y se refiere a la aplicación del compuesto. Para dar un incremento útil a las propiedades del compuesto, debe haber generalmente una fracción de volumen substancial de refuerzo (10% o más). Las distintas formas del refuerzo (Fig. 2.2) confieren

diferentes propiedades al compuesto. Por ejemplo, si las partículas se encuentran distribuidas uniformemente a lo largo de la matriz, los compósitos particulados tendrán un comportamiento isotrópico en sus propiedades. Los refuerzos pueden ser de diferentes compuestos como cerámicos (óxidos metálicos, carburos, nitruros, boruros), polímeros, vidrios, carbono (grafito, diamante, nanotubos), y otros [4].

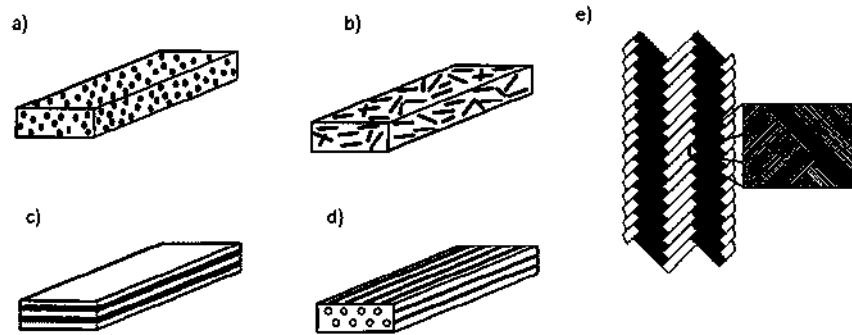


Figura 2.2 Tipos de refuerzos para compósitos: a) refuerzo tipo partícula, b) refuerzo tipo whisker o fibra corta, c) refuerzo tipo lámina, d) refuerzo tipo fibra larga o continua, e) refuerzo tipo tejido [4].

2.2 Compósitos de matriz metálica (CMM)

Todos los CMM tienen como matriz un metal o una aleación metálica. El refuerzo puede ser metálico o cerámico. En pocas ocasiones, el refuerzo es en forma de fibras reforzadas de PMC (fibra epóxica reforzada con vidrio). Este tipo de material es utilizado principalmente en la industria automotriz, aeroespacial y militar, debido a que ofrecen excelentes propiedades en relación a su peso, generando componentes ligeros, y por tanto sustituyendo metales pesados como el acero en estructuras, motores, herramientas, etc. [4,5].

Los métodos de procesamiento de los CMM pueden ser clasificados de acuerdo a su estado, sólido, líquido, y gaseoso (Fig. 2.3). Dentro del procesamiento en estado líquido, el método de infiltración ofrece flexibilidad en cuanto a la forma y operaciones de acabado debido al uso de preformas cerámicas, que permite minimizar el proceso de maquinado para el acabado de las piezas

fabricadas. Además, mediante el empleo de preformas cerámicas con una porosidad controlada se obtiene una buena distribución de las partículas de refuerzo dentro del compuesto.

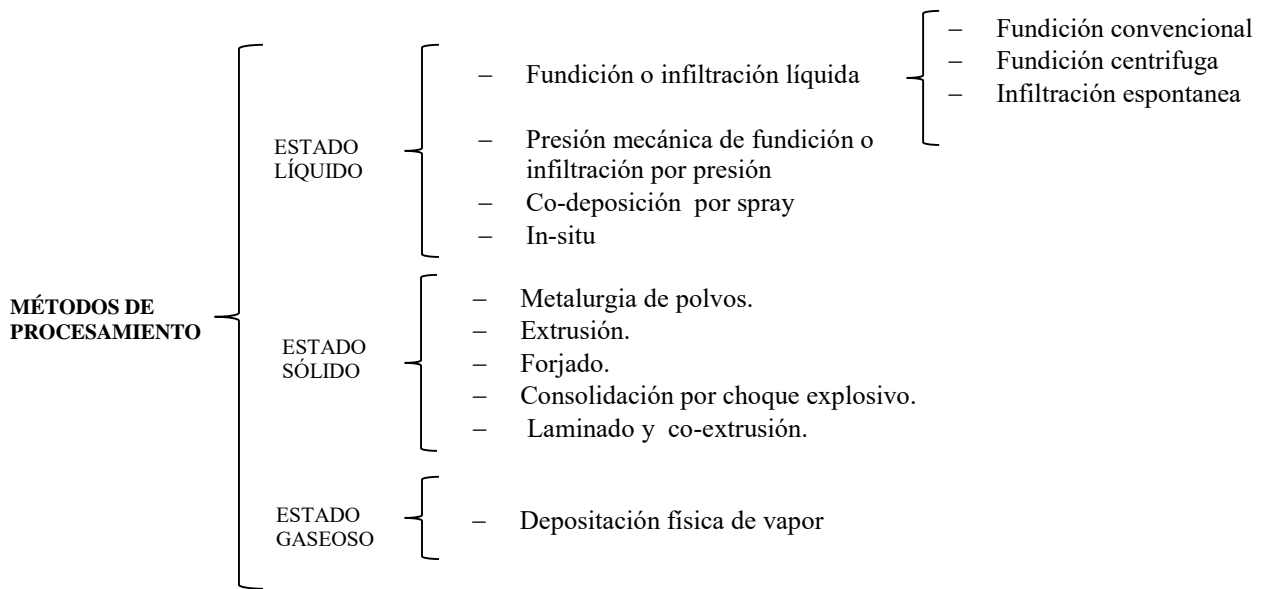


Figura 2.3 Métodos de procesamiento de los CMM [4].

2.3 Infiltración líquida

En la técnica de infiltración líquida una preforma porosa fabricada mediante tecnología de polvos, con determinada cantidad de cavidades o poros, es penetrada por el líquido a través de los poros expuestos en la superficie. En general, la infiltración de un líquido metálico dentro de un cuerpo poroso o preforma cerámica se lleva a cabo por la aplicación de fuerzas externas con asistencia de presión o vacío para promover el flujo del líquido dentro de los poros. Sin embargo, bajo condiciones especiales puede ocurrir la infiltración satisfactoriamente sin la ayuda de fuerzas externas debido al fenómeno de capilaridad (Fig. 2.4b). Esto normalmente se conoce como infiltración sin presión, infiltración espontánea o infiltración capilar [4]. Aunque la infiltración asistida por presión es una de las técnicas que más se utiliza industrialmente, el desarrollo de técnicas de infiltración sin la aplicación de fuerzas externas es de vital importancia para abatir los costos de procesamiento. Una de sus grandes ventajas es que el compuesto así elaborado tiene una forma semi terminada, al tomar exactamente la forma de la preforma porosa que le da origen, además que permite la introducción de volúmenes altos de fase de refuerzo. La condición para que

ocurra la infiltración espontánea es que haya mojabilidad entre las superficies de contacto de la matriz líquida y la fase de refuerzo.

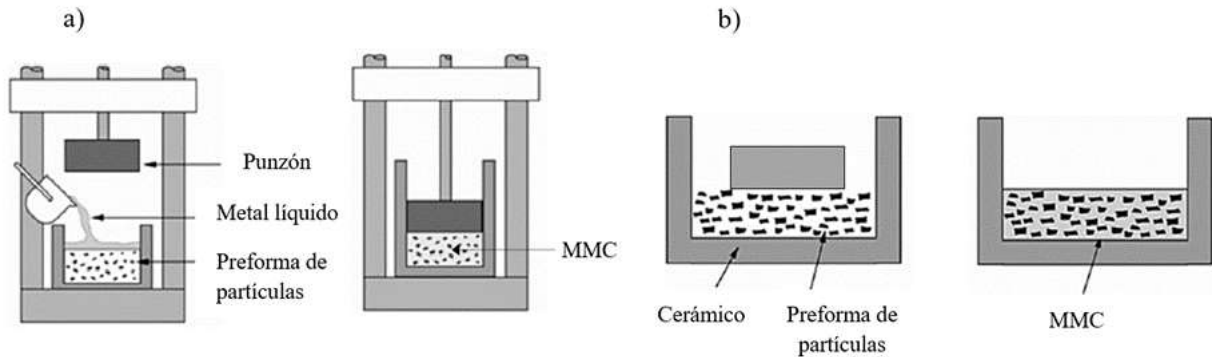


Figura 2.4 Representación esquemática del método de procesamiento por infiltración, a) asistida por presión mecánica y b) no asistida o espontánea [4].

2.3.1 Mojabilidad

En un sistema de mojabilidad convergen las fases sólida, líquida y vapor. Para una mojabilidad exitosa se requiere de una reducción en la energía superficial, que da como resultado, un esparcimiento del líquido a través de la superficie de las partículas sólidas. Por lo tanto, la energía superficial sólido-líquido debe ser menor que la energía superficial sólido-vapor. En este caso, el líquido humecta al sólido y promueve la fuerza capilar de penetración a través del preformado poroso, además de ayudar a la densificación de éste [6]. Las fuerzas cohesivas entre las moléculas de un líquido causan la tensión superficial. Un ejemplo de la influencia de la tensión superficial es la tendencia de un líquido libre, como una gota de agua, a contraerse en una esfera. En tal gota, la tensión superficial es contrarrestada por la presión hidrostática interna del líquido y de esta manera hay una mayor disminución de área superficial del líquido. Cuando el líquido entra en contacto con una superficie sólida, la fuerza cohesiva, responsable de la tensión superficial, compite con las fuerzas adhesivas entre las moléculas del líquido y las moléculas de la superficie sólida [7]. Las fuerzas en conjunto determinan el ángulo de contacto, θ , formado entre el líquido y la superficie (Fig. 2.5). Si el ángulo de contacto es igual o mayor que 90° (Fig. 2.5b y c) la habilidad de mojado

es pobre. Por tanto, la forma de la gota es una función de tres términos de energía, como lo describe la ecuación clásica de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (2.1)$$

donde γ_{sv} , γ_{sl} , y γ_{lv} son las energías interfaciales de las interfases sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente.

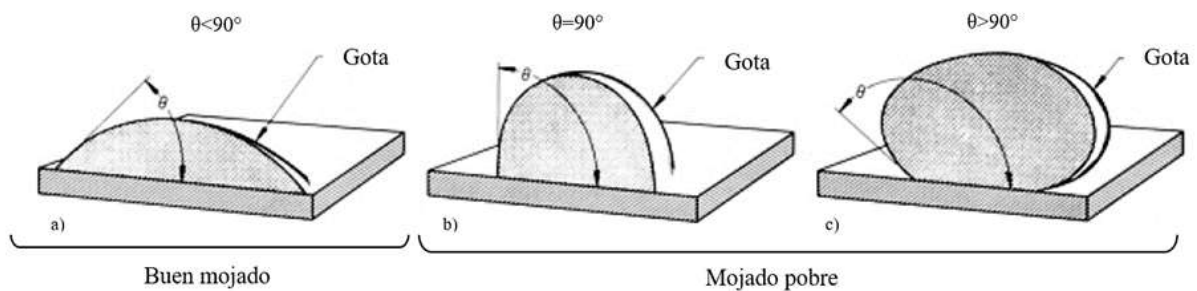


Figura 2.5 Configuraciones de la gota estática para las situaciones de mojado [8].

Un líquido mojará un sólido ($\theta < 90^\circ$) cuando la energía neta del sistema disminuya como consecuencia de la formación de la interfase sólido-líquido. Cuanto mayor sea el grado de mojado, más pequeño será el ángulo θ .

La habilidad de mojado definida por el contacto de una gota líquida en la superficie sólida, está muy relacionada con el fenómeno de capilaridad de ascenso o depresión. La acción capilar es debido a la tensión superficial, por ejemplo, el agua que sube espontáneamente en un tubo capilar cuando una delgada película de agua se adhiere a las paredes del tubo de vidrio. La tensión superficial del agua hace que esta película se contraiga y obligue al agua a elevarse hacia la parte superior del tubo. Si imaginamos los poros de una preforma cerámica como un grupo de tubos interconectados y de acuerdo a los fundamentos descritos con anterioridad, se puede describir el fenómeno de capilaridad de ascenso y depresión. Si el ángulo de contacto, θ , entre el líquido y la pared del tubo capilar es menor que 90° (que es, si el líquido moja la pared del tubo), el menisco del líquido en el tubo es cóncavo, y el líquido asciende en el tubo (Fig. 2.6a). Si θ es igual a 90° , no hay capilaridad de ascenso o depresión (Fig. 2.6b). Si θ es más grande que 90° , el líquido

desciende y no moja a la pared del tubo, y el menisco es convexo. (Fig. 2.6c). En la capilaridad de ascenso, el menisco no jala al líquido hacia arriba en el tubo, sino que, la presión hidrostática debajo reduce al menisco inmediatamente por la distribución de la tensión superficial en la superficie cóncava, y el líquido es empujado hacia arriba del tubo capilar por la presión hidráulica transmitida de la atmósfera en la superficie libre del líquido fuera del tubo capilar [8].

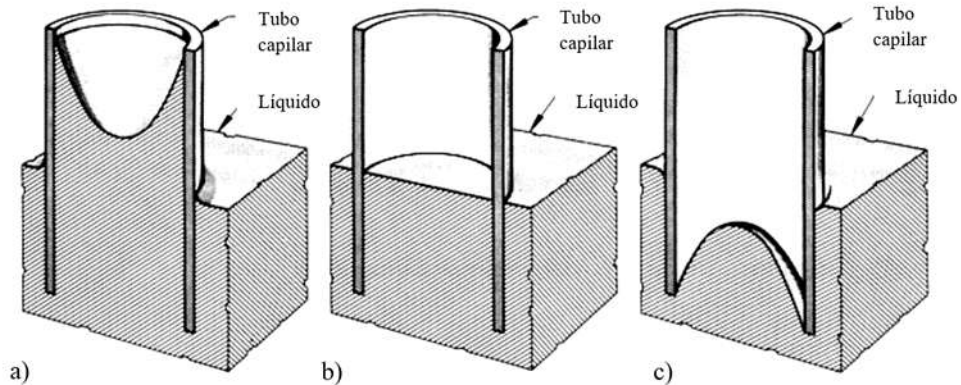


Figura 2.6 Ascenso o depresión dentro de un tubo capilar vertical, determinado por el ángulo de contacto θ , entre un líquido y la pared del tubo capilar. a) $\theta < 90^\circ$, b) $\theta = 90^\circ$, c) $\theta > 90^\circ$ [8].

2.4 Compósitos de matriz metálica base cobre

El cobre con número atómico 29 y peso atómico de 63.54, ocupa la primera posición del subgrupo IB que también incluye a la plata y al oro; con respecto a esto, el cobre comparte muchas características con estos metales nobles debido a su estructura atómica y electrónica. Algunas propiedades del cobre se listan en la Tabla 2.1 [9]. A pesar de que la plata tiene la conductividad eléctrica más alta, es utilizada como conductor eléctrico en pocas ocasiones debido a su alto costo. Los conductores más utilizados son el cobre y el aluminio, pero el cobre es más utilizado por tener una mayor conductividad eléctrica. Hoy en día, el cobre y sus aleaciones pertenecen a uno de los grupos de metales más comerciales, siendo el tercero después del hierro/acero y el aluminio, tanto en producción como en consumo.

Tabla 2.1 Propiedades de Cobre [9].

Propiedades	Cu
Estructura Cristalina	FCC
Punto de fusión	1083 °C
Densidad	8.96 g/m ³
Dureza	65 HV
Modulo elástico	118 GPa
CET	17×10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductividad térmica	401 W m ⁻¹ K ⁻¹
Conductividad Eléctrica	58 S m/mm ²

Los materiales de disipación de calor son componentes importantes en circuitos integrados de alto voltaje, tales como semiconductores, diodos láser de alto voltaje, diodos de emisión de luz y sistemas micro electromecánicos. Por su elevada conductividad térmica, el Cu, Ag y Al son también considerados como materiales de gestión térmica (Cu: 400 W/mK, Ag: 410 W/mK, Al: 230 W/ mK), valores de conductividad suficiente para remover altos flujos de calor, pero sin embargo sus coeficientes de expansión térmica (Cu: 16-17×10⁻⁶ K⁻¹, Ag: 19×10⁻⁶ K⁻¹, Al: 17.23×10⁻⁶ K⁻¹) son incompatibles como disipadores de calor en dispositivos electrónicos (CET de substratos semiconductores 4-7×10⁻⁶ K⁻¹) [10]. Una manera de solucionar este problema es introducir una fase de bajo coeficiente de expansión térmica. La matriz de cobre ha sido reforzada con diferentes tipos de refuerzos tales como cerámicos y compuestos intermetálicos, donde se ha observado que los compósitos de base cobre pueden tener una gran combinación de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Entre los métodos empleados en la preparación de compósitos base cobre están la metalurgia de polvos, aleado mecánico, deposición por spray, síntesis por reacción in situ, síntesis a elevada temperatura por auto-propagación, principalmente. Algunos refuerzos cerámicos que pueden reforzar al Cu son SiC, TiC, ZrO₂, AlN, TiB₂ y Al₂O₃, los cuales poseen bajo CET (4-8×10⁻⁶/K) pero baja conductividad térmica (aproximadamente 200 W/ mK).

Los materiales de carbono, como fibras de carbono, grafito, diamante y nanotubos de carbono, han sido reportados como rellenos en matrices de cobre debido a su combinación de resistencia, modulo elástico y conductividad eléctrica y térmica [11-13]. Por su parte, Los compósitos Cu/diamante están muy relacionados con aplicaciones de gestión térmica (disipadores de calor), teniendo valores de alta conductividad de 750-350 W/mK y bajo CET (6-12×10⁻⁶ K⁻¹)

[14-16]. Sin embargo, la unión entre las fases de cobre y diamante no es buena por lo que se requiere métodos de síntesis prolongados, además el diamante resulta un material muy caro.

El cobre también ha sido reforzado con metales de alto punto de fusión incrementando sus propiedades mecánicas, como lo es Ti, Mo, Cr y W, utilizados en aplicaciones industriales y militares debido a sus propiedades de conductividad eléctrica y valores altos de dureza, en especial en imanes de alto-campo, rieles eléctricos y contactos eléctricos para interruptores de circuitos de media tensión [17-20]. Una desventaja de algunos de estos compósitos es que muestran baja resistencia mecánica por encima de los 500°C debido a la inestabilidad estructural, permitiendo la disolución y crecimiento de fases lo que resulta en microestructuras indeseables. En otros casos, se han utilizado aleaciones y compuestos intermetálicos, por ejemplo el material comercial Invar, donde Wu y col. [21] reportan un compósito de bajo coeficiente de expansión térmica el cual puede ser utilizado en dispositivos de empaquetamiento electrónico. Bhuyan y col. [22] produjeron el compósito base cobre con refuerzo intermetálico Fe₃Al teniendo compatibilidad con la matriz lo que confiere buenas propiedades tribológicas.

Por otro lado, los cerámicos óxidos también han sido utilizados como refuerzos o rellenos en matrices de cobre, tal es el caso de la alúmina que incrementa propiedades mecánicas del cobre (200-800 HV) así como la disminución del CET ($8-11.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [23-25]. Sin embargo, la capacidad intrínseca de pobre mojabilidad entre la matriz y el refuerzo cerámico resulta en una dificultad en el proceso de fabricación. Por ello, se han desarrollado métodos como auto-ensamblaje, polimerización por depositación de vapor, depositación electroquímica, técnica de crecimiento de semilla, reacción química líquido-vapor, entre otros. Uno de ellos es el agregado de un elemento con una función de unión de fases como el cromo [26]. Algunos otros refuerzos óxidos utilizados son el ZnO con aplicación como material semiconductor [27] y el CeO₂ con aplicaciones de catálisis, celdas combustibles y sensores de oxígeno [28]. El relleno de TiO₂ presenta buenas propiedades mecánicas y buena biocompatibilidad, este tipo de compósito es relacionado con aplicaciones de foto-degradación de contaminantes y bacterias [29]. También este cerámico puede utilizarse como refuerzo en la resistencia al desgaste [30]. En el caso del compósito Cu/TiO₂ poroso, Qin y col. [31] mencionan que el compósito poroso tiene la capacidad de transportar lubricantes líquidos durante el desgaste por deslizamiento, sin embargo, presenta pobres

propiedades mecánicas y eléctricas comparado con otro tipo de refuerzo. Adicionalmente, el compuesto Cu/NiO puede utilizarse como material pseudocapacitivo para almacenamiento de energía [32]. Un compilado de propiedades y detalles de los compósitos base cobre incluyendo refuerzos de carbono, cerámicos óxidos, metales, carburos y otros compuestos reportados en investigaciones previas son listadas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Compilado de compósitos de matriz de cobre reportados en estudios previos.

Tipo de refuerzo	Refuerzo (%)	Ruta de procesamiento	Densidad Relativa	Propiedades mecánicas	Conductividad eléctrica	Conductividad ad térmica	CET	Ref.
SiC	48% vol.	Infiltración espontánea	-	-	-	114 W/m K	$3 \cdot 10^{-6} /K$	[10]
Grafito	6 % peso	Metalurgia de polvos	94.33%	63 HV RF=251 MPa	-	-	-	[12]
Nano-tubos de C	5% vol.	Forjado en caliente	98.7%	174 HV RT=371 MPa	48.6 MS/m	-	-	[13]
Mo	30% peso	Precipitación heterogénea y reducción	97%	191 HV	27 MS/m	188.6 W/m K	-	[18]
Invar	60 %vol.	Rolado y tratado térmico de recocido	98.6%	RT= 360 MPa	4 MΩ/m	25.42 W/ m K	$10 \cdot 10^{-6} /K$	[21]
Fe3Al	30 % vol.	Metalurgia de polvos	80%	-	$0.8-1.4 \cdot 10^{-6} \Omega$ cm	-	-	[22]
Al ₂ O ₃	50% vol.	Sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS)	98%	146.6 HV	-	163.8 W/mK	$11.7 \cdot 10^{-6} C^{-1}$	[25]
ZnO	25% peso	Metalurgia de polvos	85%	155 HV	16 MS/m	-	-	[27]
ZrO ₂	9% peso	Metalurgia de polvos	96.1 %	136.5 HV RC= 413.5 MPa	-	-	-	[33]
WC	53% vol.	Infiltración por infrarrojo	99.9%	370HV	52% IACS	-	-	[34]
YSZ	5% vol.	Sinterización spark plasma	95%	107 HV	99.2 % IACS	-	-	[35]
TiB ₂	15% peso	Sinterización spark plasma	90%	409.8 HV	99.9% IACS	-	-	[36]
AlN	2% peso	Prensado en caliente	98%	-	-	200 W/m K	-	[37]

*RF: Resistencia a la flexión; RT: Resistencia a la tensión; RC: Resistencia a la compresión

La mayoría de las aplicaciones de los compósitos base cobre encontrados en la literatura son dispositivos de empaquetamiento electrónico, electrodos para maquinado por electroerosión,

así como también contactos eléctricos de deslizamiento y discos de freno. Entre ellos se encuentran los compósitos con refuerzo cerámico de WC, SiC, TiB₂, YSZ, AlN, TiC [34-38], que generalmente incrementan las propiedades mecánicas del cobre, confiriéndole resistencia al desgaste así como la reducción del coeficiente de expansión térmica, sin embargo en la mayoría de los casos, las propiedades de conductividad eléctrica y térmica del cobre se ven reducidas, como se puede observar en la Tabla 2.2. Al aumentar la fracción de contenido de refuerzo, el cobre perderá valores de conductividad (fracciones reportadas de 0.5 a 60% vol.), y por tanto, el diseño del compósito depende del tipo de aplicación, funcionales para fracciones bajas y estructurales para fracciones altas. Esto puede observarse, por ejemplo, en el compósito de Cu/YSZ (5% vol.) de Mirazimi y col. [35] quienes reportan un incremento de la dureza del cobre, afectando marginalmente la conductividad eléctrica (99% IACS). Por el contrario, el compósito Cu/SiC (60 % vol.) presenta altos valores de dureza, sin embargo, la conductividad eléctrica se ve reducida ampliamente. Cabe mencionar que el compósito reforzado con SiC presenta problemas de disolución de silicio en el cobre por lo que se requiere de procesos específicos como el recubrimiento de partículas o fibras con otros metales como lo es W, Cr y Ti [39]. Este compósito encuentra aplicación en dispositivos de gestión térmica en reactores de fusión.

2.5 Compósitos con refuerzo de carburo de titanio

El carburo de titanio (TiC) es un cerámico atractivo por su alto punto de fusión de 3065°C, baja densidad de 4.93 g/cm³, alta dureza de 3200 HV, excelente resistencia al desgaste, elevada resistencia al choque térmico, efecto refinador de grano y alta estabilidad química. Las propiedades del TiC se resumen en la Tabla 2.3 [9].

Tabla 2.3 Propiedades de TiC [9].

Propiedades	TiC
Estructura Cristalina	FCC
Punto de fusión	3065 °C
Densidad	4.93 g/m ³
Dureza	3200 HV
Modulo elástico	451 GPa
CET	7.0×10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductividad térmica	20.5W m ⁻¹ K ⁻¹

Este cerámico es utilizado para fabricar herramientas resistentes al desgaste, herramientas de corte, recubrimientos protectores y aceros carburizados. Por tanto, es considerado como refuerzo en diferentes compósitos, principalmente en matrices de aceros debido a la buena mojabilidad y estabilidad entre fases. Wu y col. [40] elaboraron el compósito de matriz de acero 304 reforzado con partículas de TiC utilizando el método de reacción in situ, obteniendo un material con buena resistencia a la corrosión. En otro trabajo, Papadimitriou y col. [41] reforzaron la matriz de acero al carbono con partículas de TiC mediante aleación de superficie de arco transferido por plasma, obteniendo un compósito con buenas características tribológicas. En el caso de compósitos de matriz cerámica, el compósito Al_2O_3 -TiC con 5% en peso de cobalto elaborado por Shi y col. [42] mediante sinterización por prensado en caliente, presenta buena resistencia a la oxidación a alta temperatura 800-100°C.

Las aleaciones de aluminio son los materiales más utilizados en aplicaciones industriales automotrices y aeroespaciales en donde la resistencia mecánica específica es la primera consideración en el diseño, debido a su alta resistencia y baja densidad. Por tanto, el TiC es altamente considerado para materiales estructurales de baja densidad. Kennedy y col. [43] produjeron un compósito de matriz de aluminio reforzado con partículas de TiC y TiB_2 mediante el método de distribución espacial con base K-Al-F utilizando un flujo de aluminio líquido y enfriamiento rápido, reportando un incremento del módulo elástico por la adición de TiC. Algunos investigadores [44, 45] indican que la adición de partículas micro-tamaño de TiC en matrices de aluminio aumenta el punto de cedencia y el esfuerzo último, mientras que la elongación disminuye. Shuai y col. [46] mencionan que la adición de partículas nano-tamaño de TiC en la aleación Al-Cu mediante el método de fundición, aumenta la resistencia a la tensión comparado con partículas de micro-tamaño, además las partículas actúan como refinador de grano teniendo una distribución homogénea de partículas de TiC. Sin embargo, reportan la aglomeración y precipitación de partículas a contenido mayor de 0.8% en peso, disminuyendo las propiedades mecánicas del compósito. Se ha reportado que la resistencia a la fluencia de la aleación Al-Cu se ve deteriorada a elevada temperatura permitiendo el crecimiento de los precipitados θ' ; de acuerdo a Tian y col. [38] los agregados de partículas de TiC disminuyen la velocidad de fluencia de la aleación. Ravikumar y col. [47] fabricaron el compósito de matriz de aleación de aluminio (A 6063) con refuerzo de partículas de TiC mediante el método de colada por agitación. Con el incremento de

partículas de TiC (0-10 % vol.), disminuyó la resistencia al impacto y la elongación del compuesto, además aumenta la dureza y la resistencia a la tensión. Respecto a propiedades termofísicas, se ha observado la reducción de la conductividad eléctrica del cobre con la adición de partículas de TiC, aunque en menor proporción en comparación con otros tipos de partículas de refuerzo [1].

2.6 Grafito como material autolubricante

El desarrollo de las vías férreas eléctricas ha incrementado la demanda de materiales de contacto eléctrico. Materiales sometidos a contactos de alta velocidad requieren buenas propiedades tribológicas y capacidad de transferir corrientes eléctricas entre deslizadores pantógrafos y cables de contacto [48]. Los interruptores deslizantes (*switch slide baseplates SSB*) (Fig. 2.7) pertenecen a una de las partes más importantes en vías férreas, especialmente en el campo de trenes de alta velocidad que han tenido gran desarrollo en varios países de Europa y Asia. Debido a las condiciones de servicio de intemperie, los materiales de SSB requieren de propiedades de bajo coeficiente de fricción, excelente resistencia al desgaste y rendimiento anti-corrosión, además de necesitar buenas propiedades mecánicas ya que estos materiales son sometidos a esfuerzos generados por los trenes [12]. Reportes sobre la falla de materiales, los accidentes por mal funcionamiento de los SSB son del 10% en vías férreas Británicas [49]. En china, el acero Q235 (un tipo de acero de bajo carbono) recubierto con cromo es utilizado como material SSB en vías férreas de alta velocidad. Continuamente, lubricantes de aceite son utilizados hasta ahora en superficies de SSB para disminuir el coeficiente de fricción. Sin embargo, los lubricantes son retirados muy rápido debido a la lluvia o contaminación (cenizas y arenas).

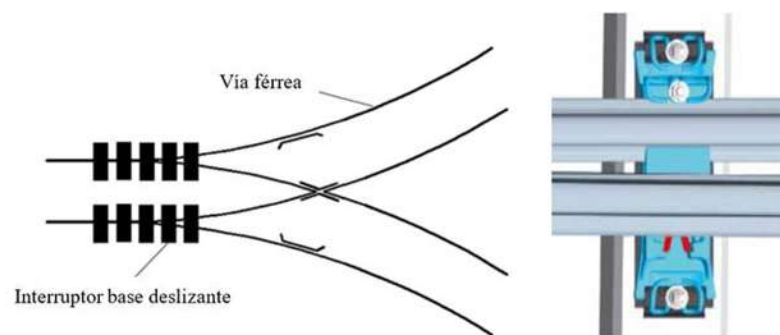


Figura 2.7 Esquema de los interruptores deslizantes en vías férreas [12].

Por lo que antes se ha dicho, los materiales necesarios para sistemas de contacto antifricción dependen de la tendencia del desarrollo tecnológico y políticas medioambientales. En esta última demanda la disminución de consumo energético y las emisiones de contaminantes, de forma que los materiales del futuro deben ser ligeros y autolubricados, con baja fricción y resistencia al desgaste. Los compósitos autolubricantes son muy interesantes debido a que ofrecen buenas propiedades mecánicas, termofísicas y tribológicas, incluyendo los compósitos reforzados con grafito, disulfuro de molibdeno, nitruro de boro hexagonal y disulfuro de tungsteno. Los compósitos Cu-Ni 8% en peso -grafito 1-6% en peso elaborados por Wang y col. [50] mencionan que pueden ser utilizados como materiales base en vías férreas de alta velocidad, debido a que presentan buenas propiedades tribológicas. Kovacic y col. [51] reforzaron a la matriz de cobre hasta un 50 % vol. de partículas de grafito, confirmando la disminución del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste, que se lo atribuyen a una concentración crítica de grafito y a la microestructura del compósito.

El grafito (debido a su estructura laminar) tiene excelentes propiedades autolubricantes, incluso en seco. El coeficiente de fricción entre un material de grafito y la contracara de contacto es muy bajo, por lo que el deslizamiento entre caras es muy satisfactorio. El carbono puede presentarse en arreglos de diferentes microestructuras de acuerdo a su hibridación en sus últimos orbitales 2s y 2p, y también, al tipo de enlace entre átomos de carbono. Por lo que las estructuras hexagonales de carbono conforman una red o capa (unidas por enlaces covalentes) apiladas una sobre la otra (Fig. 2.8). Sin embargo, como las capas se mantienen unidas por fuerzas débiles de Van der Waals, se pueden deslizar entre sí.

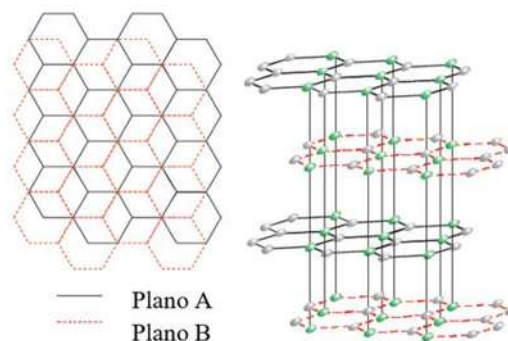


Figura 2.8 Grafito hexagonal, arreglo de acomodo de las redes de átomos [7].

Esta estructura hace al grafito sea un material muy anisotrópico; su resistencia y otras propiedades varían muy significativamente con la dirección siendo un buen conductor eléctrico y térmico en dirección de los planos o redes. Algunas propiedades del grafito se listan en la Tabla 2.4 [9].

Tabla 2.4 Propiedades de Grafito [9].

Propiedades	Grafito
Estructura Cristalina	Hexagonal
Punto de fusión	3827 °C
Densidad	2.26 g/cm ³
Dureza	20 HV
Modulo elástico	11 GPa
CET	8.0×10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductividad térmica	230 W m ⁻¹ K ⁻¹

Adicionalmente, los compósitos base cobre reforzado con polvos de grafito con orientación-paralelo, representan materiales con excelentes propiedades termo-físicas y mecánicas. Las hojuelas de grafito tienen una excelente disipación de calor de dos dimensiones, con una conductividad térmica en el plano teórica de 3000 W/mK. Ren y col. [52] mencionan que este tipo de material con conductividad térmica dimensional (conductividad térmica en el plano x-y de 276-351 W/mK y z de 81-138 W/mK) es adecuado para aplicaciones de disipación de calor de dos-dimensiones y eliminación de puntos calientes, tales como tabletas, iluminación LED de alta potencia, pantallas planas de monitores, y otros tipos de dispositivos de comunicación portátil.

2.7 Síntesis del compósito híbrido Cu/TiC-Gr

Puesto que el presente trabajo de investigación está enfocado en la síntesis y caracterización termo-física y tribológica del compósito base cobre reforzado con partículas de carburo de titanio y grafito con posibles aplicaciones en componentes electrónicos, control térmico, y condiciones al desgaste; en este apartado se muestra el estado del arte de materiales compósitos híbridos base cobre y adiciones de grafito utilizados industrialmente o desarrollados en laboratorio.

Existen distintos métodos de procesamiento en la síntesis de compósitos híbridos de matriz metálica. Para producir exitosamente estos compósitos mediante infiltración por capilaridad, el grafito debe ser mojado por el metal líquido y su microestructura interfacial debe ser controlada cuidadosamente. De acuerdo a algunos investigadores el cobre puro no moja al grafito [53, 54]. Así como también la incorporación de partículas de TiC a matrices metálicas de cobre presenta problemas como la segregación de la fase reforzante y pobre unión interfacial (Cu-TiC) debido al alto ángulo de contacto del cobre líquido y partículas de TiC (entre 85° y 90°). En efecto, el cobre que tiene un nivel de energía d completamente lleno (de acuerdo a su configuración electrónica ([Ar] 3d¹⁰ 4s¹), generalmente no es adecuado como agente de enlace para metales de transición en carburos y nitruros. El orbital lleno $3d$, que es un nivel de energía estable, limita la posibilidad de formar una unión interfacial por interacción de electrones con un compuesto cerámico estable como el TiC. La mojabilidad de compuestos cerámicos por un metal es una función de la transferencia de electrones entre el compuesto y el metal. En sus análisis del comportamiento de mojado de metales, Samsonov y col. [55] sugieren que el cobre se comporta preferentemente como un donador y no como aceptador de electrones. De acuerdo a algunos autores, el TiC también se comporta como un donador de electrones, por tanto, se puede esperar un ángulo alto de mojado para el sistema Cu-TiC. Por otro lado, como ejemplo, el níquel con su orbital $3d$ incompleto actúa como un aceptador de electrones, y por tanto tiene un ángulo de mojado menor.

Relativo a esta conducta, cabe mencionar que en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM (UMSNH), se ha fabricado exitosamente el compósito Cu/TiC con alto contenido de refuerzo (60% vol.) por medio del método de infiltración espontánea a temperaturas de 1300°C y tiempos cortos de permanencia, obteniéndose una densidad relativa de 98%, excelente unión entre fases y buena distribución de refuerzo en la matriz, confiriéndole propiedades isotrópicas al compósito [56]. Por lo que es viable usar la técnica de infiltración por capilaridad para realizar el compósito híbrido cuando se incrementa la temperatura del cobre líquido. Dicho lo anterior, la infiltración por capilaridad de cobre a través de preformas porosas de TiC se debe principalmente a la interacción electrostática de los átomos de cobre y titanio, mejorando la mojabilidad y permitiendo alcanzar un ángulo de contacto de equilibrio cercano a 90°.

Diferentes técnicas han sido empleadas en la síntesis de compósitos híbridos base cobre. Rambo y col. [57] sintetizaron el compósito Cu-Ti/TiC por el método de infiltración sin presión de la aleación Ti-Cu en una preforma porosa de carbono producida por impresión 3-D. El compósito está constituido predominantemente de un cerámico sub-estequiométrico TiC_x ($x=0.78$), fases intermetálicas Ti-Cu, y carbono residual. Mencionan que probablemente la reacción de la aleación y el C ocurre a través de la difusión del carbono hacia las partículas de TiC. Las partículas de carbono se encuentran rodeadas por la fase metálica revelando mojabilidad entre el Cu y el TiC. La fracción de carbono no diluida fue de 17.9 % vol. en el compósito, que, de acuerdo a los autores, es muy interesante para aplicaciones de electrodos para máquina de descarga eléctrica, debido a que la red continua de carbono contribuye a la conductividad eléctrica del compósito. En un segundo artículo publicado por estos autores [58], reportan que, con el aumento del contenido de carbono y TiC en el compósito, la resistividad eléctrica de éste aumenta.

Otro método de síntesis reportado es por reacción in situ. Rathod y col. [59] sintetizaron el compósito Cu-(50%vol) TiC_p por síntesis de auto propagación a alta temperatura SHS (por sus siglas en inglés *self-propagating high temperature synthesis*) a partir de compactos de mezclas de grafito y titanio introducidos dentro de cobre líquido a 1250 °C. El compósito consiste de una matriz de Cu conteniendo compuestos intermetálicos de Cu-Ti (Fig.2.9) que afectan las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas; la fase refuerzo está constituida por TiC disperso y una pequeña porción no diluida de grafito debido a que el compuesto TiC se forma alrededor de la partícula de grafito. Explican que después de cierto tiempo, la partícula de grafito se satura de TiC formado y no permite el contacto directo entre el grafito y el titanio (Fig. 2.9b). De acuerdo a los autores la presencia de grafito en el producto (2.46% en peso) puede ser útil al ofrecer lubricación al compósito.

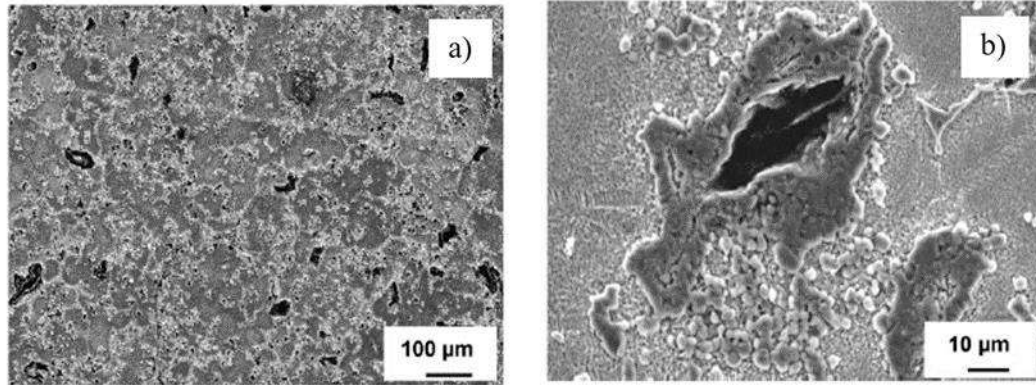
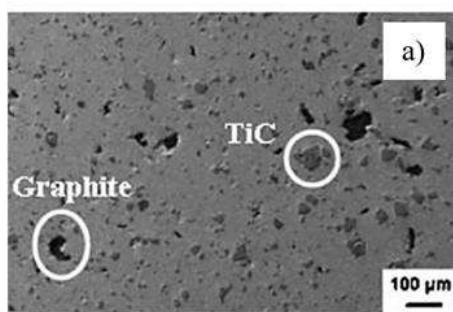


Figura 2.9 Microestructura de un compuesto 50% vol. Cu/TiC_p. a) distribución de las partículas de TiC en la matriz de cobre; b) Partícula de grafito parcialmente reaccionada, rodeada de partículas de TiC [59].

Chandrakanth y col. [60, 61] sintetizaron el compuesto híbrido de matriz metálica de cobre con refuerzo particulado de TiC (5-15%vol.) y grafito (5-10%vol.) por una ruta de metalurgia de polvos, utilizando la técnica de sinterizado por microondas. Reportan presencia de porosidad atribuida a la baja mojabilidad del cobre con el grafito, lo que a su vez provocaría una disminución de las propiedades mecánicas y eléctricas del compuesto. La tabla que acompaña la microestructura característica del compuesto en la Figura 2.10, muestra que, con el aumento del porcentaje en volumen del refuerzo, la porosidad del compuesto aumenta. Por otro lado, la dureza aumenta con el agregado de partículas de TiC, pero disminuye con el contenido de partículas de grafito.



Propiedades físicas y mecánicas.

		b)		
No.	Compositos hibridos	Densidad del sinterizado (g/cc)	Porosidad (%)	Dureza (HV)
1	Cobre sin refuerzo	8.71	2.4	65
2	Cu-TiC (5%)-Gr (5%)	7.80	5.71	88.5
3	Cu-TiC (10%)-Gr (5%)	7.72	5.73	94.5
4	Cu-TiC (15%)-Gr (5%)	7.53	6.98	98.8
5	Cu-TiC (5%)-Gr (10%)	7.39	7.2	67.2
6	Cu-TiC (10%)-Gr (10%)	7.29	7.7	79.2
7	Cu-TiC (15%)-Gr (10%)	7.11	8.3	89.2

Figura 2.10 a) Microestructura del compuesto híbrido Cu/TiC-grafito, b) variación de la densidad relativa porosidad y dureza con diferentes porcentajes en proporción de TiC y grafito [60].

En su investigación, Zhuang y col. [62] sintetizaron un compuesto de cobre reforzado con TiC por tecnología de polvos. Utilizaron procesos de molienda para la mezcla de polvos de titanio

y carbono, así como la adición de polvos de cobre. Posteriormente se sinterizaron (800-900°C) por el proceso de sinterización por descarga de plasma SPS (*Spark plasma sintering*). Reportan la formación de TiC por reacción directa en el proceso de sinterización. Se menciona la presencia de porosidad a través de todo el compuesto resultante, la cual es una desventaja para obtener las propiedades físicas y mecánicas deseadas.

2.8 Tribología

La tribología estudia las superficies en contacto y su movimiento relativo y los fenómenos que se derivan de éste, de donde se desprende el estudio de la fricción, desgaste y lubricación. La estructura de un tribosistema se caracteriza por sus elementos, propiedades e interacciones entre ellos, los cuales consisten en el cuerpo sólido, cuerpo de oposición, elemento de interfase (lubricantes, suciedad u óxidos) y el ambiente [63, 65]. Las dos principales definiciones a considerar son fricción y desgaste.

La **fricción** se refiere a la resistencia al movimiento relativo de dos cuerpos que están en contacto. Existen dos tipos de fricción: a) la fricción seca que ocurre en contactos bajo condiciones secas y b) fricción fluida que es bajo condiciones lubricadas. Los contaminantes o películas delgadas pueden afectar la fricción. De esta manera se dice que una superficie con buena lubricación dará como resultado la reducción de fricción. La fricción puede ser descrita por el parámetro cuantitativo llamado coeficiente de fricción μ . El coeficiente de fricción es un valor escalar adimensional definido por la relación de la fuerza de fricción tangencial (F) entre la fuerza de la carga normal (W) [64].

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (2.2)$$

Desgaste es la pérdida progresiva de superficie de un cuerpo a través de acción mecánica. El desgaste ocurre debido a la rugosidad de la superficie; se presenta en sistemas con fases sólidas, ya sea sólido-sólido, sólido-líquido o sólido-gas. Generalmente el desgaste se presenta en materiales que se encuentran en circunstancias mecánicas o electroquímicas (corrosión). En mecánica, el desgaste se genera por el movimiento existente entre dos superficies sometidas a

cargas, y se puede presentar en mecanismos de deslizamiento, rodadura, giro, impacto, oscilación y flujo (líquido). Algunos de los factores por los cuales se presenta el desgaste como falla en los materiales es por la disimilitud de las propiedades del par de materiales en contacto, por la existencia de cuerpos terceros y por condiciones de servicio por encima de los límites. Los siguientes son los mecanismos por los cuales se puede presentar el desgaste [66]:

-Desgaste adhesivo. Se presenta cuando la presión de contacto y la temperatura generada por la fricción en pequeñas áreas de contacto generan microsoldaduras. Las fuerzas de adhesión físicas (fuerzas de Van der Waals y electrostáticas) y químicas (intercambio de electrones, enlaces químicos) incrementan este efecto. En general una superficie se adhiere a otra y posteriormente se produce una rotura de uno de los materiales por el movimiento relativo.

-Desgaste abrasivo. Se presenta cuando existe desgaste por dos o tres cuerpos. La existencia de partículas duras entre superficies que se deslizan provoca el desprendimiento de material en forma de viruta o surcos. También puede presentarse cuando las asperezas duras de un material penetran a otro de menor dureza, generando desprendimiento de material.

-Desgaste por fatiga superficial. Se genera cuando el material sufre de esfuerzos de contacto cíclicos pulsatorios; estas tensiones de Hertz pulsatorias producen núcleos de microgrietas que con el transcurso del tiempo se propagan a la superficie y se unen con otras grietas hasta que pequeñas porciones son desprendidas del material, produciendo picaduras.

-Desgaste por corrosión (reacción triboquímica). Se define como la degradación del material en donde la corrosión y algún tipo de desgaste están involucrados. El fenómeno está acompañado por la formación de productos debido a reacciones químicas que participan en el tribosistema.

Dentro de los ensayos de desgaste, existen diversas técnicas; algunos arreglos pueden ser pin-on-ring, pin-on-disk o block-on-ring. Sin embargo, los resultados publicados por diferentes autores solo pueden compararse de manera cualitativa, por la razón de diferir en resultados; esto puede deberse a que el procedimiento de ensayo es muy diferente, aunque sea la misma técnica.

Los refuerzos de partículas duras mejoran propiedades tribológicas en el CMM. La adición de lubricantes sólidos al compuesto, como el grafito, disulfato de molibdeno, y nitruro de boro hexagonal, también disminuyen el coeficiente de fricción y aumenta la resistencia al desgaste. Al incrementar la fracción volumétrica de refuerzo en el CMM existe una mejora notable en la resistencia al desgaste, debido al aumento de propiedades mecánicas como la dureza y la rigidez en la matriz metálica. Durante el deslizamiento, las partículas duras resisten el desgaste del CMM (Fig. 2.11). Algunas veces, las partículas se desprenden de la matriz, y cuando esto ocurre la tasa de desgaste aumenta a causa de la abrasión de las partículas [67].



Figura 2.11 Ilustración esquemática de la fase de partículas duras que protegen a la matriz dúctil de la abrasión.

2.9 Efecto del grafito como lubricante sólido en compósitos híbridos

Los materiales auto-lubricantes contienen un componente lubricante que puede ser automáticamente liberado durante el proceso de desgaste. Uno de los materiales lubricantes que frecuentemente es seleccionado para un CMM es el grafito. Para compósitos híbridos de matriz metálica de aluminio se reporta que la resistencia al desgaste es mejorada por la dureza de refuerzos como SiC y Al_2O_3 . En estos sistemas los principales mecanismos de desgaste observados son el adhesivo y el abrasivo a baja e intermedia velocidad de deslizamiento respectivamente y, por otro lado, a altas velocidades resulta desgaste por fusión [68]. Con la adición de grafito se mejora las propiedades tribológicas de los compósitos. El grado de deformación en la superficie del compuesto híbrido Al/SiC-Gr es menor que en el compuesto Al-SiC [69]. Por su parte, la resistencia a la tensión del compuesto híbrido Al/ Al_2O_3 -fibras de carbono, disminuye con la adición de fibras de carbono,

habiendo también un incremento en la resistencia al desgaste del compuesto híbrido. La alta resistencia al desgaste de los compósitos híbridos comparados con el compuesto Al-Al₂O₃ es debido a la presencia de una película lubricante en la superficie de desgaste. El sistema Al/SiC también presenta la desventaja que al incrementar la cantidad de grafito en el compuesto Al/SiC-grafito, la dureza disminuye; no obstante, al aumentar el contenido de grafito este reduce el coeficiente de fricción debido a que hay un incremento de grafito descubierto en la superficie al desgaste [70]. Guo y col. [71] también atribuyen la disminución de las características mecánicas del compuesto Al/SiC(10% vol.)-grafito (2, 5 y 8% vol.) al aumento de adición de grafito. Sin embargo, la cantidad de grafito expuesta en la superficie aumenta con el incremento de adiciones de grafito, reduciendo también el coeficiente de fricción. También Mitrovil y col. [72], resaltan un mejoramiento significativo en propiedades tribológicas del compuesto de aleación ZA27/Al₂O₃/ SiC-Gr debido al contenido de grafito. Explican también que existe la formación de una película de grafito en el tribosistema, que lo comparan como una lubricación que es característica a la de un lubricante líquido como el aceite.

Por otra parte, al utilizar nanopartículas como refuerzo, la conducta al desgaste se ve afectada. Fallahdoost y col. [73] estudiaron el efecto de las nanopartículas de TiC como refuerzo del compuesto autolubricante Al/TiC-Gr, Mencionan que no solamente las nanopartículas de TiC disminuyen la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción, sino que también facilita la formación de una película estable y durable de grafito sobre la tribo-superficie a través de la distancia de deslizamiento y altas velocidades.

Dentro del comportamiento al desgaste de compósitos base cobre., Ramesh y col. [74] muestran que el compuesto Cu/SiC-Gr aumenta en dureza, resistencia a la tensión, resistencia al desgaste y disminuye el coeficiente de fricción con respecto al cobre puro. La tasa de desgaste disminuye en un 40% con respecto al aumento de contenido en peso de SiC. Al incrementar la velocidad de deslizamiento y la carga, se observó un incremento en la tasa de desgaste en todos los compósitos ensayados siendo mayor para el cobre sin refuerzo.

2.10 Propiedades tribológicas del compuesto Cu/TiC-Gr

F. Akhtar y col. [75] estudiaron el comportamiento al desgaste del compuesto con alto contenido de refuerzo Cu/TiC (69% vol. y 77% vol.) sometido a cargas de 150 a 300 N, a una distancia total de 450 m y velocidad constante mediante un arreglo *sphere-on-flat*. La variación de desgaste total observada bajo deslizamiento seco se muestra en la Figura 2.12. El gráfico muestra una comparación de la pérdida en peso con respecto a la distancia de deslizamiento. Se observa una tendencia similar en las pendientes de las curvas, que indica una relación lineal de desgaste. La pérdida de masa aumenta con el incremento de la carga aplicada y la distancia de desgaste. Describen que el mecanismo de desgaste es generado por la deformación plástica del cobre formando surcos, que son provocados por el desprendimiento de este. Concluyen que la resistencia al desgaste es mejorada con el incremento de refuerzo particulado, dando de esta manera, mayor resistencia a la deformación plástica de la matriz.

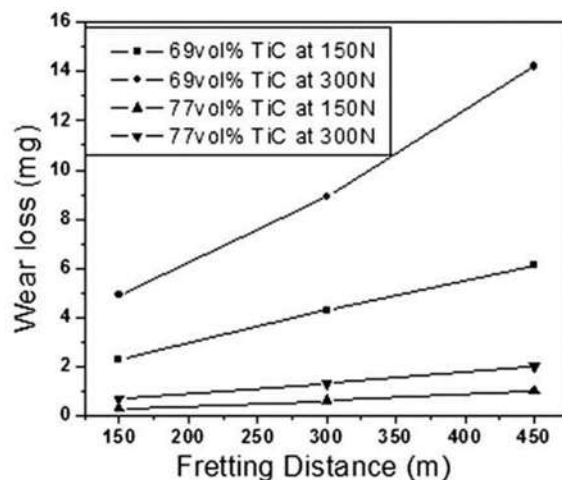


Figura 2.12 Comparación de dureza y pérdida en peso de desgaste a diferentes cargas del compuesto Cu/TiC [75].

Chandrakanth y col. [60, 61, 77] realizaron ensayos al desgaste por deslizamiento *Pin-on-Disc* en el compuesto Cu/TiC-Gr con bajo contenido de refuerzo a cargas de 12-48 N, velocidad de 1.25-2.51 m/s y distancia constante de 6,785 m. El compuesto híbrido con 5% vol. de grafito exhibió un índice de desgaste mayor comparado con el compuesto híbrido con 10% vol. de grafito (Fig. 2.13). Es notable la reducción en la tasa de desgaste que acompaña al aumento de fracción volumétrica de TiC y grafito. Se observa que el cobre sin refuerzo presenta un mayor coeficiente de fricción, siendo los compósitos con mayor contenido de grafito los que tiene valores de

coeficiente de fricción menor. Cuando se aumenta la velocidad de deslizamiento, se observa una tendencia similar en el índice de desgaste y el coeficiente de fricción. Existe un incremento marginal en desgaste a velocidad de 2.51 m/s. Describen que este incremento es debido al aumento de la fuerza friccional causado por la exposición de TiC a la región de contacto. En el caso del compuesto de alto contenido de grafito (10% vol.) se presenta con mayor proporción la propiedad lubricante del grafito en la superficie de contacto. Esto reduce el contacto metal con metal. Por tanto, los compósitos con alto grafito exhiben bajo índice de desgaste. El coeficiente de fricción aumenta con el incremento de la carga y velocidad, pero se ve afectado por la presencia de partículas de grafito, la cual disminuye la fricción en la superficie.

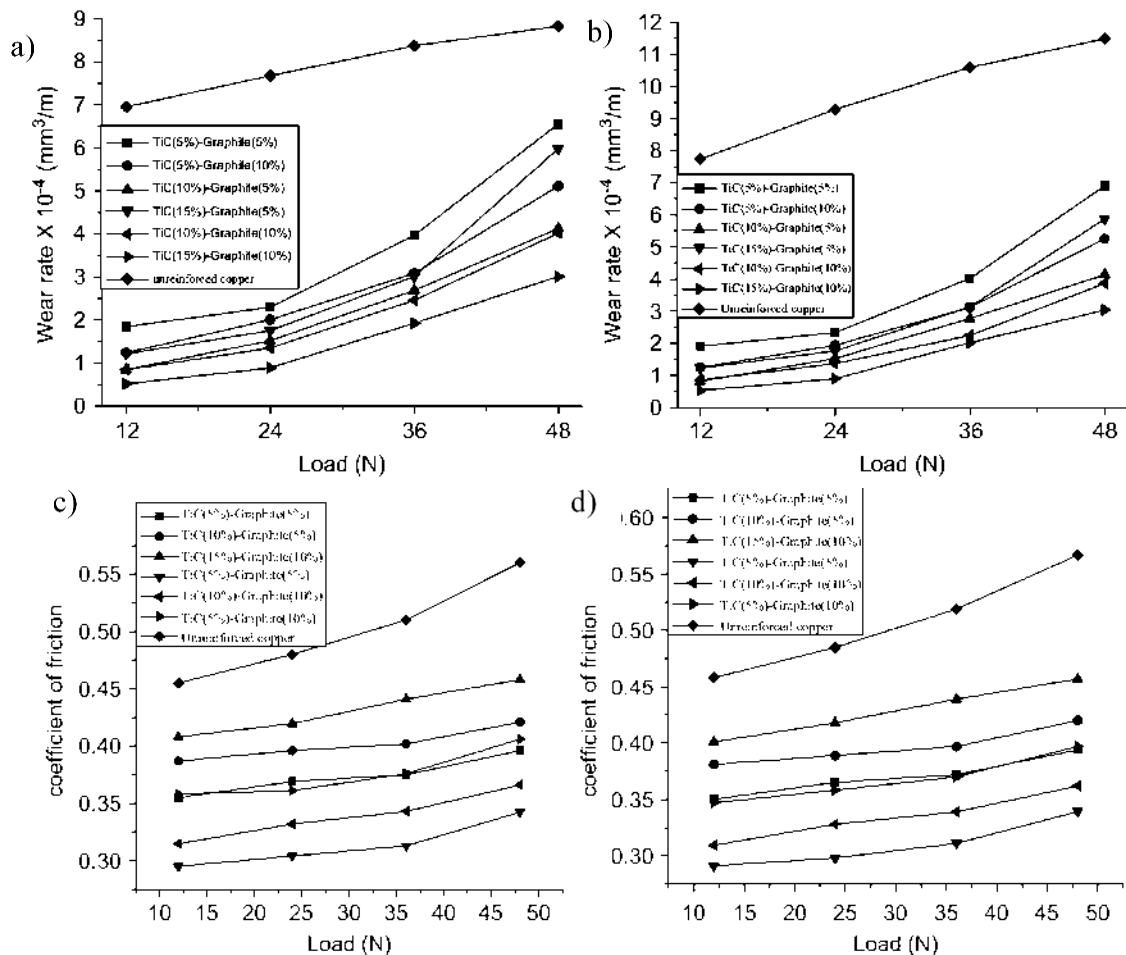


Figura 2.13 Variación del índice de desgaste y coeficiente de fricción del compuesto híbrido con diferentes fracciones volumétricas de refuerzo a velocidades de a), c) 1.25 m/s y b), d) 2.51 m/s [61].

Una característica importante de varios tipos de contacto tribológico en seco es la composición y las propiedades tribológicas de la interface original que cambian durante el contacto. Chandrakanth y col. [61, 76] reportaron que las modificaciones incluyen cambios topográficos (duros y rugosos), como la formación de microgrietas superficiales, formación de óxidos en la matriz, fractura de partículas de TiC, formación de películas solidas de grafito, transferencia de material de la superficie del cuerpo de oposición, entre otros. Las superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr (Fig. 2.14) muestran que fueron cubiertas por óxidos y partículas fragmentadas tanto de TiC como de grafito. La rugosidad de la superficie aumenta con el tiempo de deslizamiento. Presenta un tipo de ralladuras ocasionadas por la salida de partículas de TiC a la superficie. A través de análisis EDS se mostró la presencia de carbono en distintas zonas de la superficie, lo que explicaría el efecto lubricante del grafito.

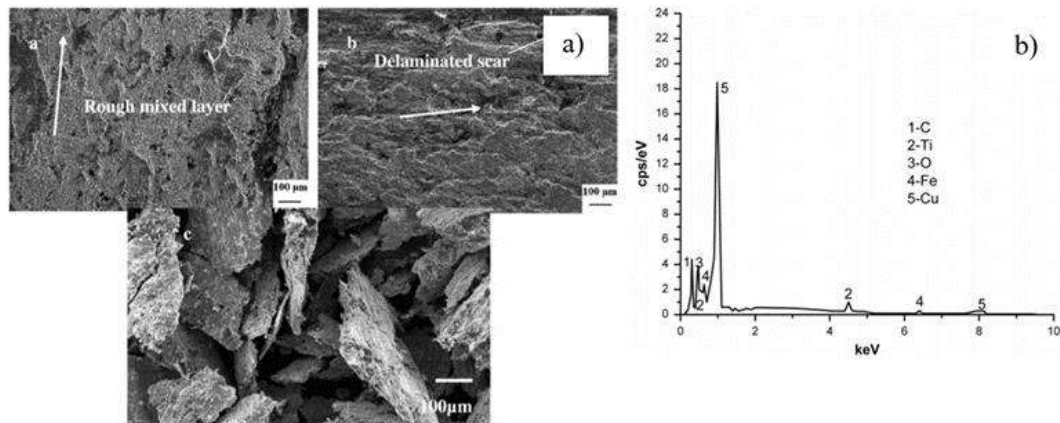


Figura 2.14 a) Micrografías de superficies desgastadas y escombros de Cu/TiC (15 % vol.) grafito (10 % vol.), b) EDS de la superficie desgasta [77].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

El presente capítulo describe las materias primas, proceso, técnicas y equipos empleados en la síntesis del compuesto Cu/TiC-grafito, así como las técnicas de caracterización micro estructural y evaluación de propiedades físicas y mecánicas. La actividad experimental se resume en tres etapas; primero es la caracterización de los materiales precursores, a lo que sigue la síntesis de los materiales y por último, la caracterización de los compósitos y evaluación de sus propiedades (Figura 3.1).

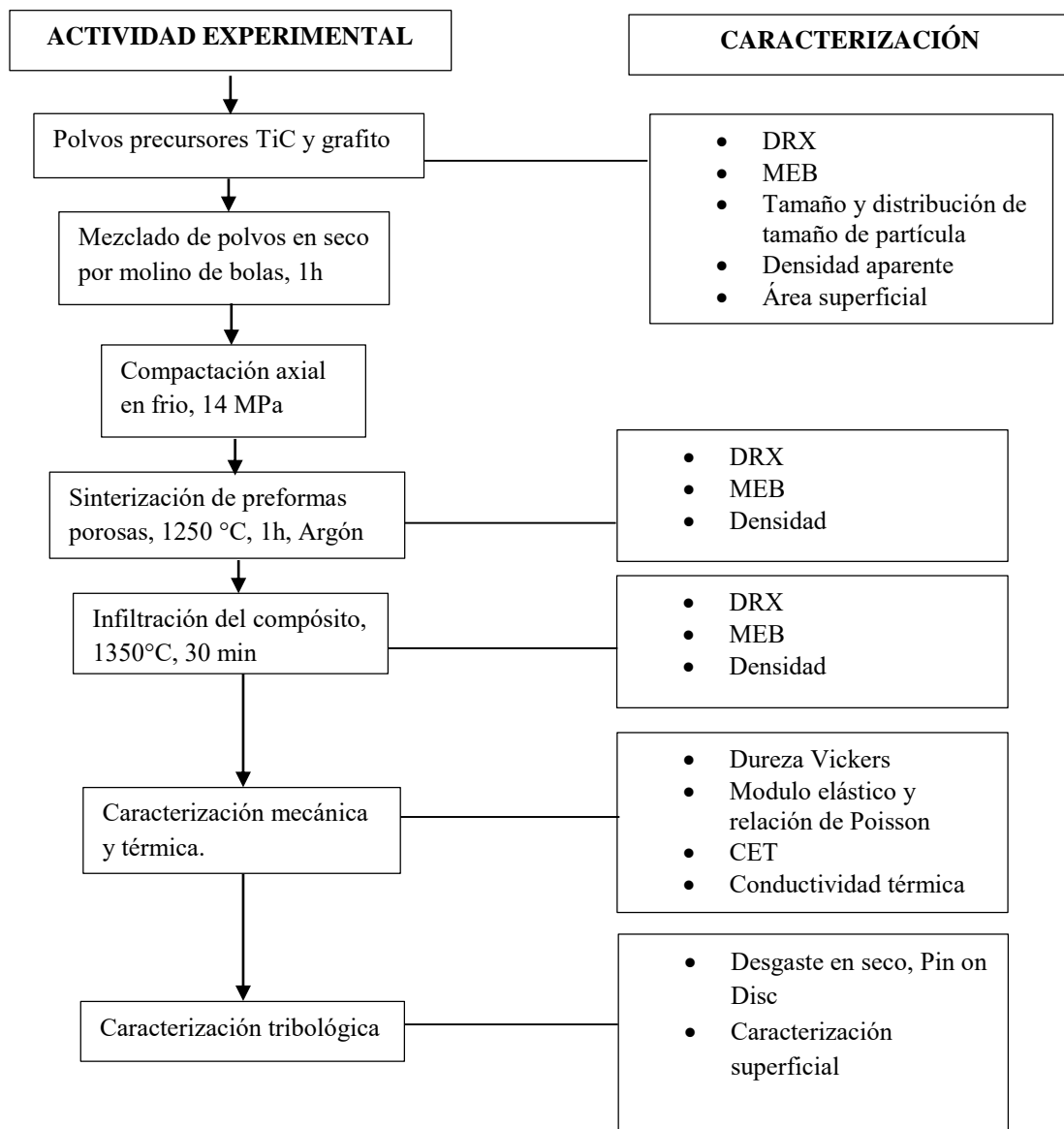


Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental.

3.1 Materiales

La matriz metálica consistió en cobre grado electrolítico. Como refuerzo se utilizaron polvos de carburo de titanio (*ALDRICH Chemistry*, malla -325, 98% pureza mínima) presentando una morfología de partícula irregular y un tamaño promedio de 4.24 μm . Los polvos de grafito (*Superior Graphite Co. grado 5035*) de forma irregular tienen un tamaño promedio de 10.81 μm .

3.2 Caracterización

3.2.1 Morfología y fases presentes

La caracterización micro estructural de los materiales base, preformas porosas sinterizadas y compósitos, se efectuó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo empleando un equipo JEOL JSM-7600F en modo de electrones secundarios y retro dispersados, efectuando además micro análisis químicos por espectroscopia de electrones dispersos EDS (*BRUKER XFlash 6130*). Las fases cristalinas presentes se determinaron por difracción de rayos-X utilizando un difractómetro *BRUKER D8 ADVANCE* bajo radiación monocromática Cu K α ($\lambda=1.54056$) a condiciones de aceleración de voltaje de 40 keV e intensidad de corriente de 20 mA.

3.2.2 Tamaño y distribución de tamaño de partícula

La medición de tamaño y distribución de tamaño de partícula de los polvos precursores de carburo de titanio y grafito se efectuó con un analizador de tamaño de partícula por difracción láser en un equipo *LS 1000 Beckman Coulter*. El principio de funcionamiento se basa en la difracción láser, donde se mide la distribución de tamaño de partícula mediante la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de la muestra de partículas dispersas. La difracción láser utiliza la teoría Mie de la dispersión de la luz para calcular la distribución de tamaño de partícula, suponiendo el volumen de una esfera como equivalente al volumen de la partícula. Para el análisis se utilizaron aproximadamente 2 g de muestra efectuando la medición en

condiciones secas. La distribución de tamaño de partícula se presenta como una función de distribución acumulativa.

3.2.3 Área superficial

El área superficial de las partículas se determinó mediante un analizador de área superficial *Horiba 9600*. Los polvos fueron introducidos en celdas de vidrio que se conectaron en la estación de degasificación de muestras con un flujo de gas N₂ a 150°C, y posteriormente fueron inmersas en nitrógeno líquido empelando una composición 70N₂-30He de gas de arrastre, donde el nitrógeno es depositado como una delgada capa molecular sobre la superficie de las partículas y la conductividad eléctrica de la mezcla medida como medida indirecta del área superficial de los polvos a través del volumen de nitrógeno adsorbido. Utilizando el principio BET se obtuvo la medición del volumen de gas nitrógeno adsorbido. Este principio describe isothermas que son obtenidas de acuerdo al volumen de gas adsorbido contra la presión. La ecuación BET para determinar el área superficial establece:

$$St = K \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \times Va \quad (3.1)$$

donde St es el área superficial total de la muestra, K es una constante para el nitrógeno (4.03), P/P_0 (0.294) es relación de la mezcla de gases de 70% N₂-30% He y Va es el volumen de gas adsorbido. El área superficial específica es obtenida con la división del área superficial total St entre el peso de la muestra en la celda en gramos.

3.3 Síntesis del Compósito Cu/TiC-Gr

3.3.1 Preparación de preformas

Las preformas porosas se prepararon a partir de una mezcla de polvos de TiC y grafito, la cual representa el 60% vol. del compuesto, conteniendo grafito en proporciones de 1, 3 y 5% vol. La fracción volumétrica de cada fase se determinó a partir de su densidad teórica, añadiendo así la

masa correspondiente. Una vez ajustadas las composiciones de los polvos, estos fueron mezclados en seco en contenedores plásticos con ayuda de bolas cerámicas en un molino de rodillos. El tiempo de mezclado fue de 1 hora utilizando una relación peso mezcla-bolas de 1:2. Con estos parámetros se logró la distribución homogénea en las mezclas.

La compactación de las mezclas TiC-Grafito se efectuó por compresión uniaxial en frío en una prensa hidráulica (*Carver 3853-0*). Para determinar la presión de compactación en la obtención de preformados porosos con 60% vol. de sólidos se construyó una curva de compresibilidad graficando el % densificación vs carga aplicada. Las mezclas de polvos se vertieron en la cavidad de un dado rectangular de acero grado herramienta, asegurando el acomodo de una cama plana de partículas (figura 3.2). Se aplicó una carga de 14 MPa obteniendo preformas verdes de TiC-Grafito de geometría rectangular de dimensiones 10x10x65 mm. Estas barras se emplearon en la fabricación de compósitos para ensayos de desgaste y conductividad térmica. De manera complementaria, se compactaron barras de 4x4x25 mm para medir el coeficiente de expansión térmico de los compósitos.

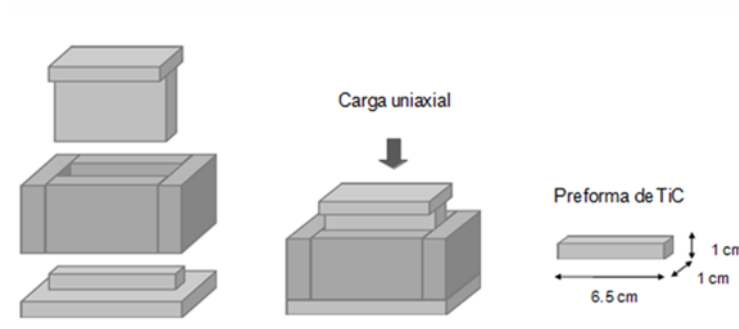


Figura 3.2 Matricería para compactación de preformas en verde.

3.3.2 Sinterización de preformas verdes

La sinterización es un proceso térmicamente activado que genera la unión entre partículas por difusión en estado sólido. La unión entre partículas se debe a la reducción de energía superficial de las partículas. Las preformas en verde se sinterizaron a 1250°C a velocidad de calentamiento de

15°C/min y un tiempo de permanencia de 1 h en un horno de alta temperatura con tubo horizontal (*Lindberg/Blue* 1500°C). Con el fin de reducir la posibilidad de oxidación la preforma porosa se sinterizó en atmósfera dinámica de argón 99.9% de pureza. Al termino del proceso se obtuvieron preformas de TiC-grafito con aproximadamente 40% de porosidad abierta, la cual se determinó a través de la medición de la densidad por el método de picnómetro de helio con un equipo *Micrometrics Accupyc 1330*.

3.3.3 Infiltración

El compuesto Cu/TiC-Gr (60% vol. refuerzo) se obtuvo por infiltración capilar de cobre líquido en las preformas porosas a 1350°C durante 30 minutos. Los preformados fueron colocados en posición vertical dentro de un crisol de grafito que contiene trozos de cobre grado electrolítico (99.99 % de pureza) y entonces introducidos en la cámara tubular de alúmina de un horno horizontal (*Lindberg/Blue*) bajo atmósfera dinámica de argón. El arreglo de preforma y matriz fue calentado a velocidad de calentamiento de 15°C/min hasta la temperatura de infiltración, permitiendo al cobre líquido ascender por acción capilar para ocupar la porosidad de la preforma cerámica reemplazando así las interfaces sólido-gas por interfaces sólido-líquido. Una vez enfriado y solidificado se obtiene un compuesto de matriz interconectada de cobre reforzado discontinuamente con partículas de TiC y grafito (Fig.3.3).

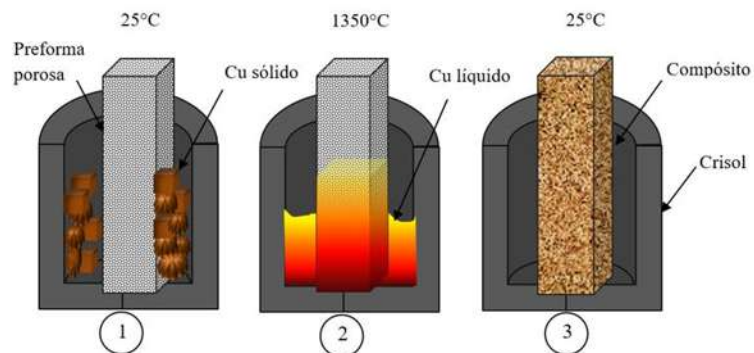


Figura 3.3 Proceso de infiltración del compuesto híbrido Cu/TiC-grafito.

3.4 Caracterización de los compósitos

3.4.1 Caracterización micro estructural

La caracterización física y micro estructural se realizó en segmentos de diferentes tamaños del compósito infiltrado, realizando cortes transversales a lo largo de éste. Los cortes se efectuaron con una cortadora metalográfica (*Buehler-Isomet*) utilizando un disco de corte de diamante. Asimismo, fueron desbastados con papel abrasivo de carburo de silicio con diferente granulometría de 240 a 2000. El pulido fino se efectuó en paño con suspensión abrasiva de diamante (granulometría de 10 a 1 μm). Los compósitos fueron examinados por MEB (*Jeol JSM -7600F*) mediante imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, además de micro análisis químicos EDS (*Bruker XFlash 6130*). Además de la distribución de fases presentes, se estudiaron fenómenos superficiales del contacto metal-cerámico. La identificación de las fases presentes se realizó por DRX (*Bruker D8 Advance*). La densidad del compósito fue evaluada a través de la medición precisa de la masa y dimensiones de barras rectangulares; conociendo la densidad teórica a partir de la regla de las mezclas, fue posible calcular la porosidad residual en los compósitos infiltrados.

3.4.2 Caracterización mecánica

La medición de dureza del compósito se realizó por ensayos de microdureza Vickers con un durómetro *Zwick/Roell Indentec* utilizando un indentador de punta de diamante piramidal de cuatro caras con ángulo de vértice de 136° . Las probetas de medición se pulieron a espejo para permitir la clara distinción de la huella marcada. El ensayo se realizó con una carga de 500 gramos aplicada durante 10 segundos. Con la ayuda del ocular y cámara acoplados al sistema se midieron las diagonales que resultan de la impresión una vez removida la carga. La magnitud de HV es un esfuerzo convencional medio en la zona de contacto indentador-muestra que caracteriza la resistencia del material a la deformación plástica por la relación:

$$HV = \frac{2P \text{Sen } \alpha / 2}{d^2} \quad (3.3)$$

donde d es la media aritmética de las diagonales d_1 y d_2 producidas por el indentador, α es el ángulo de vértice del indentador, P es la carga. El valor medio de las diagonales (d) y el valor de la carga se sustituyen en la fórmula de trabajo para obtener el valor de la dureza Vickers. En las mismas condiciones se realizaron siete indentaciones por muestra para determinar un valor promedio.

La determinación del módulo elástico y de la relación de Poisson de los compósitos se llevó a cabo por ensayos no destructivos de acuerdo a la norma ASTM E1876-97 [77] empleando un equipo *GrindoSonic MK5* (*J. W. Lemmens N. V.*). La técnica se fundamenta en analizar la vibración natural transitoria durante la libre relajación de una muestra que es excitada bajo un ligero impulso mecánico externo. Un transductor detecta la frecuencia de las ondas generadas por la vibración mecánica. La dimensión de las probetas analizadas fue de 1 cm^2 de área transversal y 6.5 cm de longitud las cuales se soportan en apoyos de esponja con el arreglo esquematizado en la figura 3.4. La vibración es generada con un pequeño martillo de bola de acero y la lectura efectuada por el transductor situado en el extremo opuesto. Los datos obtenidos son procesados en el software *EMOD-9.15* que realiza el cálculo del módulo elástico de acuerdo a las dimensiones y peso de la muestra, y la frecuencia natural obtenida; los resultados se expresan en unidades de GPa.

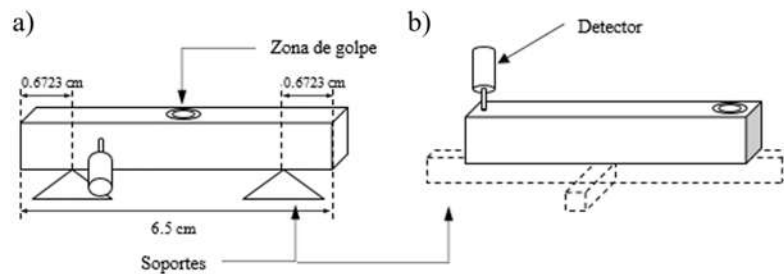


Figura 3.4 Proceso de medición de diferentes modos de vibración a) acomodo de probeta para vibración de flexión y b) acomodo de la probeta para vibración de torsión.

3.4.3 Caracterización térmica

El coeficiente de expansión térmico de los compósitos se midió a través de ensayos por dilatometría en un equipo *Netzsch DIL 402 PC*. El instrumento mide la dilatación de la muestra colocada entre un vástago y una plataforma de alúmina en función de la temperatura y la fuerza de compresión aplicada a la muestra. La calibración del equipo se efectuó con un estándar de referencia de alúmina, lo cual permite encontrar el factor de corrección asociado a la medición. Las muestras de compósitos analizadas son barras rectangulares de dimensión 4x4x25 mm. La medición se efectuó en el rango de temperatura de 25 a 600°C con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min bajo atmósfera dinámica de argón. El coeficiente de expansión térmica (CET) fue evaluado mediante la ecuación que define el cambio de longitud relativo a un gradiente de temperatura:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\partial L}{\partial T} \quad (3.4)$$

donde α es el CET, L_0 es la longitud original de la muestra, L es la longitud de la muestra a una temperatura T . Los valores de α fueron calculados automáticamente por el software de análisis térmico *Proteus* desarrollado por la corporación *Netzsch*.

La conductividad térmica de las muestras se determinó mediante el método light flash (*Netzsch LFA 467 HT HyperFlash*) el cual consiste en calentar la superficie inferior de la muestra con un pulso de energía y registrar el cambio de temperatura resultante en la superficie superior con un detector de infrarrojo (Figura 3.5). Las muestras utilizadas son de forma cuadrada de 10x10 mm con un espesor de 2 mm, pulidas a espejo por ambas superficies y recubiertas con grafito para evitar la reflexión de luz. Las pruebas se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 600°C en atmósfera dinámica de argón. Se utilizó una muestra de grafito como referencia para realizar la medición de difusividad. La conductividad térmica se determinó a partir de las constantes físicas experimentales difusividad térmica y capacidad calorífica de acuerdo a la ecuación 3.5:

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (3.5)$$

donde α , ρ y C_p , son la difusividad térmica, densidad y capacidad calorífica del material respectivamente.

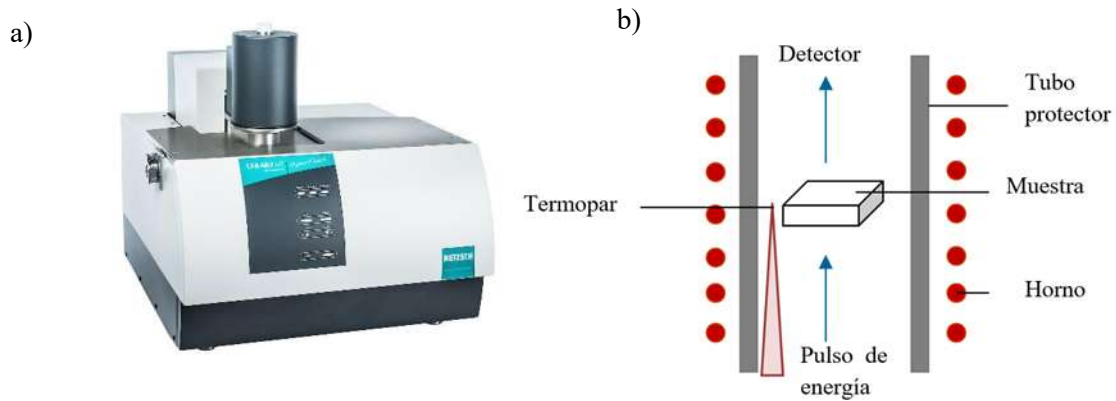


Figura 3.5. a) Netzsch LFA 467 HT HyperFlash, b) Método light Flash.

3.4.4 Caracterización tribológica

Se efectuaron ensayos de desgaste por deslizamiento en seco en un tribómetro *Pin on Disc and oscillating tribotester Tribotechnic 92110*. El ensayo se efectuó a condiciones atmosféricas con temperatura aproximada de 24-30°C y humedad de 30-40%. Con la finalidad de comparar las propiedades tribológicas de los materiales estudiados y observar el comportamiento lubricante del grafito, se ensayaron muestras de cobre grado electrolítico, del compuesto Cu/TiC y de los compósitos híbridos Cu/TiC-Gr (1, 3 y 5 % vol. grafito). Se prepararon probetas de forma cubica con dimensiones de 10x10x10 mm, las cuales fueron desbastados con lijas grado 240, 400, 600, 1000, 1200 y 2000 y pulidas hasta lograr una superficie de rugosidad aproximada 0.8 μm para finalmente ser limpiadas con acetona conforme a la norma ASTM G 99-95a [78]. Se llevaron a cabo tres pruebas con cada una de las composiciones para validar la reproducibilidad del ensayo. El material de contracara consistió en un Pin de acero 100 Cr6 (66 HRC) con forma de esfera de 6 mm de diámetro. La tabla 3.1 muestra la composición química del acero contraparte.

Tabla 3.1 Composición química del acero 100 Cr6.

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
0.95-1.10	0.35	0.20-0.50	0.025	0.025	1.30-1.60

El coeficiente de fricción fue registrado por el software *Tribotester V4.6* que muestra la fuerza de fricción durante el ensayo. El cambio de masa relativo fue registrado por el peso de las muestras antes y después del ensayo de desgaste usando una balanza analítica con exactitud de 0.01mg. Las variables de estudio fueron la velocidad de deslizamiento de 15 mm/s y 30 mm/s, y la carga aplicada de 4, 8 y 12 N. La distancia de deslizamiento total fue de 50 m para cada muestra. Las variables experimentales se establecieron en base a valores reportados en la literatura para ensayos de compósitos de matriz metálica y limitadas a la capacidad del equipo utilizado.

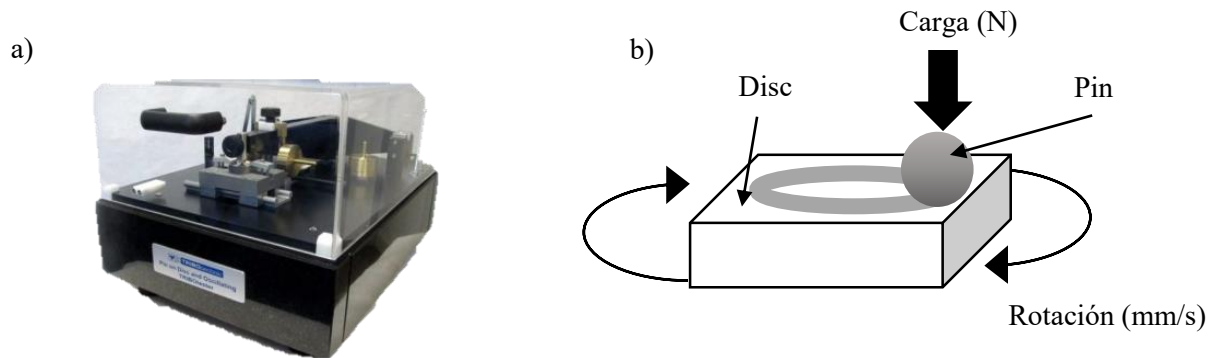


Figura 3.6. a) Pin on Disc and oscillating tribotester Tribotechnic 92110, b) Esquema del ensayo Pin on Disc.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de materiales precursores

La Figura 4.1a muestra la microestructura característica del cobre grado electrolítico observada mediante microscopía óptica. El tamaño promedio del grano es de 125 μm , algunos de ellos divididos por maclas de deformación. El difractograma (Fig. 4.1b) muestra la intensidad de las reflexiones características a los planos cristalográficos (111) (200) y (220) de la estructura cristalina FCC del cobre. La indexación corresponde a la tarjeta PDF 00-004-0836 de cobre.

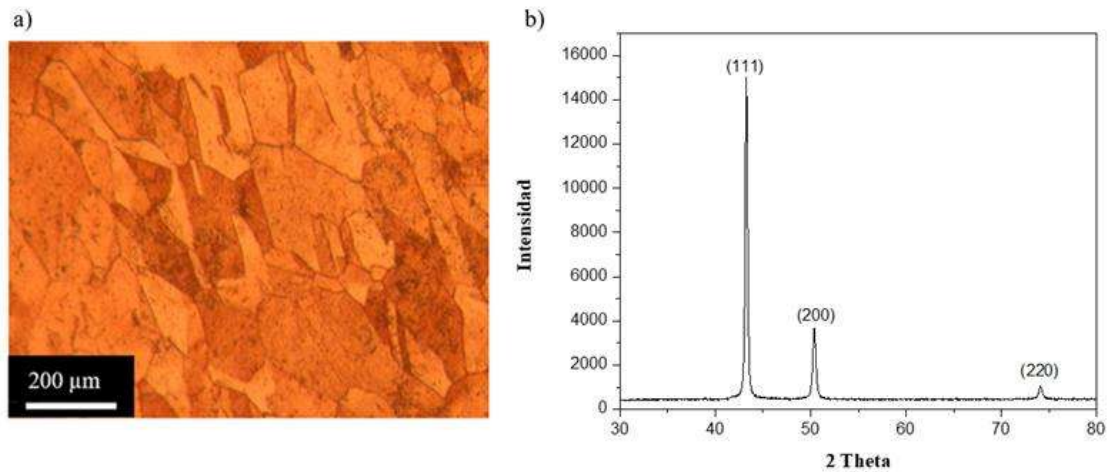


Figura 4.1 a) Microestructura del cobre grado electrolítico, observada mediante microscopía óptica y b) difractograma de rayos-X característico del cobre.

El tamaño y distribución de tamaño de partícula de los polvos de TiC y grafito se determinó mediante un analizador *Beckman Coulter LS 100Q*. Se encontró una distribución amplia de tamaños de partícula para ambos polvos. Los polvos de TiC presentaron un rango de tamaño de partícula de 0 a 15 μm con un tamaño $D_{50}=4.24\ \mu\text{m}$. La distribución de tamaño de partícula de los polvos de grafito está en el rango de 0 a 30 μm y su tamaño promedio es $D_{50}=10.81\ \mu\text{m}$. En general, los polvos de grafito presentaron un mayor tamaño y una distribución de tamaños más amplia que el carburo, como se puede apreciar en la figura 4.2. Ambas distribuciones son del tipo monomodal.

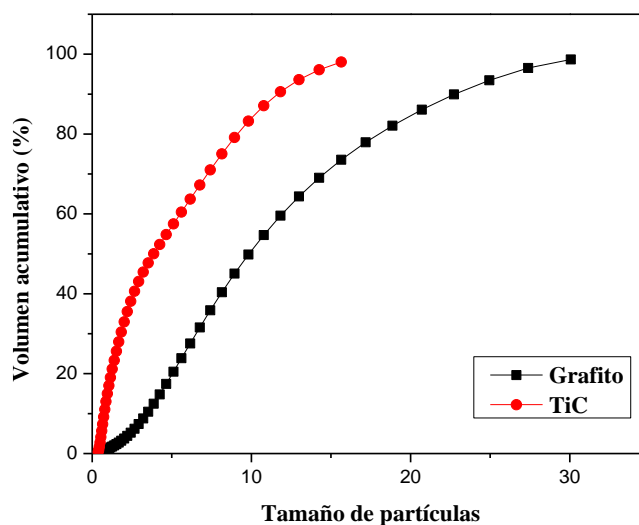


Figura 4.2 Distribución acumulativa de tamaños de partículas para los polvos de TiC y de grafito.

Las micrografías de la Figura 4.3 corroboran la distribución de tamaño de partícula de los polvos así como su morfología irregular. Las micrografías a y b de la figura 4.3 corresponden a polvos de TiC. Se observan partículas irregulares con fracturas características de un material frágil que es acondicionado en tamaño por molienda mecánica; no se aprecia la formación de aglomerados, sin embargo, las partículas finas se adhieren en la superficie de las partículas gruesas. Por su parte, las partículas de grafito (Fig. 4.3c y d) también presentan una amplia distribución de tamaños. Su morfología es de partículas irregulares pero con mayor elongación que las partículas de TiC. Este tipo de morfología es característico de un proceso de trituración de copos de grafito natural. Se aprecian en la figura 4.3d las pequeñas hojuelas o láminas que se adhieren con las partículas de mayor tamaño. Esto es muy característico del grafito debido a que una gran proporción de sus enlaces son por atracción electrostática. Durante la etapa de mezclado de los polvos precursores esta característica es poco conveniente ya que es deseable una distribución homogénea de las partículas de grafito y TiC y no la fragmentación y aglomeración de éstas.

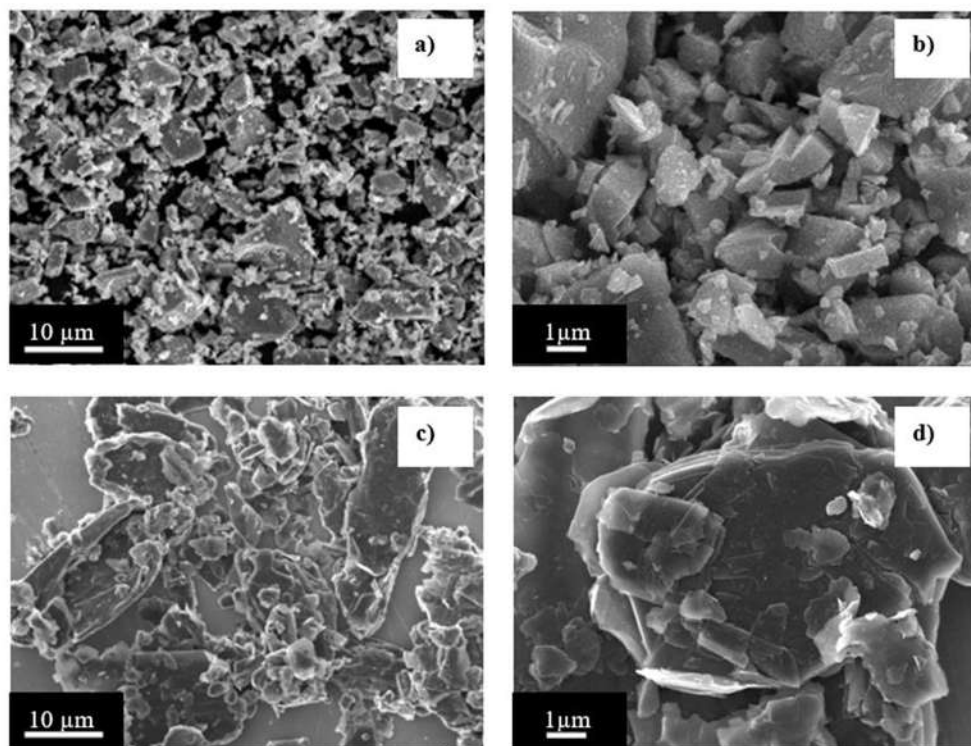


Figura 4.3 Microfotografías de partículas a), b) TiC; c), d) grafito.

Se evaluó el área superficial de los polvos de TiC y grafito utilizando un determinador de área superficial BET *Horiba 9600*. Los resultados se muestran en la tabla 4.1. Las partículas de grafito tienen un área superficial mayor que las partículas de carburo de titanio debido a su mayor tamaño y forma elongada y plana que aumenta su superficie. También es atribuido a las pequeñas láminas que se encuentran adheridas a las partículas más grandes, como se puede observar en la figura 4.3d.

Tabla 4.1 Tamaño de partícula y área superficial específica de polvos carburo de titanio y grafito.

Polvos	Tamaño de partícula D_{50} (μm)	Área Superficial específica (m^2/g)
TiC	4.24	1.73
Gr	10.81	9.54

La Figura 4.4 muestra los difractogramas de las partículas de TiC y de grafito. La estructura cristalina del TiC corresponde a un arreglo cristalino cúbico centrado en las caras con un parámetro de red $a=4.327 \text{ \AA}$. Se aprecian las principales reflexiones del TiC correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) (tarjeta PDF 00-032-1383). En el caso del grafito, la estructura cristalina es de acomodo hexagonal compacta. Cuenta con reflexiones en el plano (000), (111), (004) y (131) de acuerdo a la tarjeta PDF 00-041-1487C (Graphite-2H carbono).

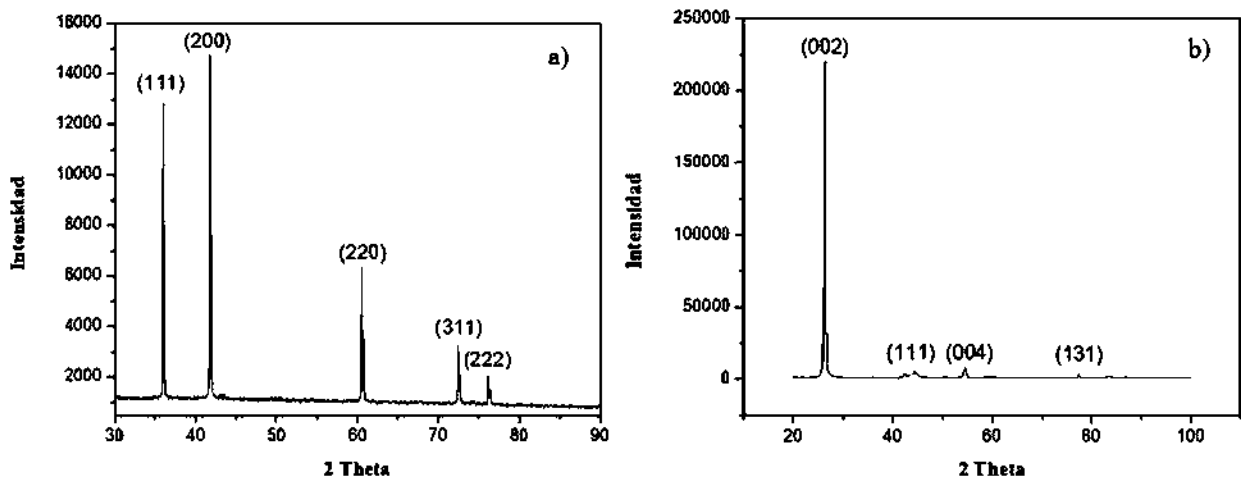


Figura 4.4. Difractograma de los polvos de a) TiC y b) grafito.

4.2 Síntesis y caracterización del compuesto de matriz metálica Cu/TiC-Gr

La forma y distribución del tamaño de partícula de los polvos permitió una mezcla con distribución homogénea de tamaños y especies que favoreció el proceso de densificación por compactación en seco. Durante la compactación el grafito actúa como agente lubricante permitiendo una fácil compresión de la masa de polvos dando paso a preformas porosas de geometría estable sin gradientes de porosidad en la dirección de la carga aplicada. Un proceso de compactación es afectado por las propiedades físicas y mecánicas de los polvos, por lo que para lograr el objetivo de 60% vol. de sólidos en la preforma, se efectuaron ensayos de compresibilidad de las mezclas preparadas en el rango de 0-70 MPa. El porcentaje de densificación de las partículas de TiC y mezclas de TiC-Grafito en función de la presión aplicada se muestra en la Figura 4.5.

La etapa inicial de compactación corresponde al reacomodo espacial de partículas y depende únicamente de la forma y distribución de tamaños de las partículas. Al incrementar la carga, se presenta la deformación plástica del compactado, con la posibilidad de reducción de tamaños por compresión con el reacomodo consecuente; el porcentaje de densificación incrementa con el incremento en la presión aplicada. De la figura 4.5 se aprecia la misma conducta de compactación para los compactos de TiC y los de las mezclas TiC-Grafito, con una ligera disminución en la densificación de éstas con el incremento de grafito. Las curvas son típicas del comportamiento de compresibilidad de polvos cerámicos, con limitada densificación al no haber deformación plástica de los componentes. Como se puede apreciar, el límite para compactar el polvo sin que éste sufriera delaminación y por ende fractura, fue de ~68 MPa punto en el cual se alcanzó en promedio una densidad relativa de aproximadamente 70%. De las curvas de compresibilidad se tiene que la presión a aplicar para obtener preformas en verde con 60% vol. de sólidos es de 14 MPa.

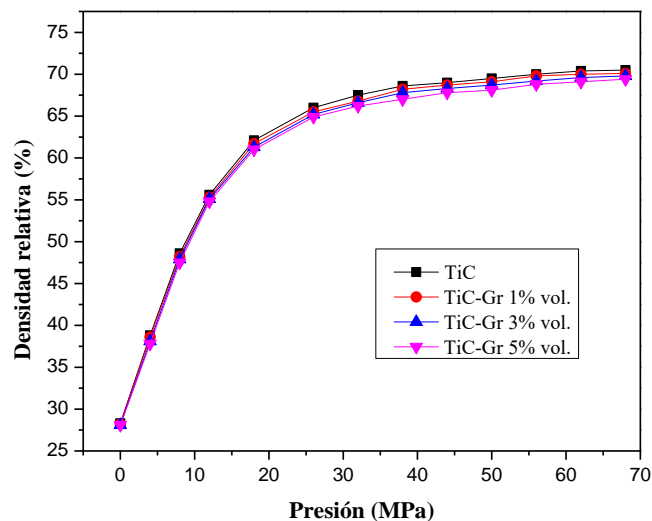


Figura 4.5. Curvas de compresibilidad de las diferentes mezclas de polvos de TiC y grafito.

4.2.1 Sinterización de barras de TiC-Gr

La Figura 4.6 muestra imágenes por microscopía electrónica de barrido de preformas de TiC-grafito (1, 3 y 5% vol.) sinterizadas, así como la distribución elemental en su superficie de los elementos Ti y C obtenidos a partir de mapeos químicos elementales. Las muestras fueron

fracturadas con el simple propósito de observar la morfología de la red porosa. Debido a la distribución de tamaño de partículas, el diámetro de curvatura de las partículas pequeñas de TiC favorece el contacto con la superficie de las partículas grandes formando cuellos que crecen por difusión de masa y fortalecen el cuerpo poroso. Se observa porosidad interconectada, que examinada a mayor magnificación, reveló separación entre partículas en el rango de 0.5 a 5 μm aproximadamente. El tamaño de poros fino favoreció la infiltración capilar del cobre líquido en la preforma porosa. Como resultado de la sinterización de los polvos de TiC-grafito (1, 3 y 5%vol.) se obtuvieron preformas con densidad de 2.75 a 2.95 g/cm^3 y 40% volumen de porosidad total. De la distribución elemental de la figura 4.5 se observa una distribución homogénea de grafito en los sinterizados de TiC. Las partículas de grafito se encuentran atrapadas en la red de partículas de TiC sinterizadas, siendo clara la mayor presencia de grafito conforme incrementa el volumen de éste en los preformados.

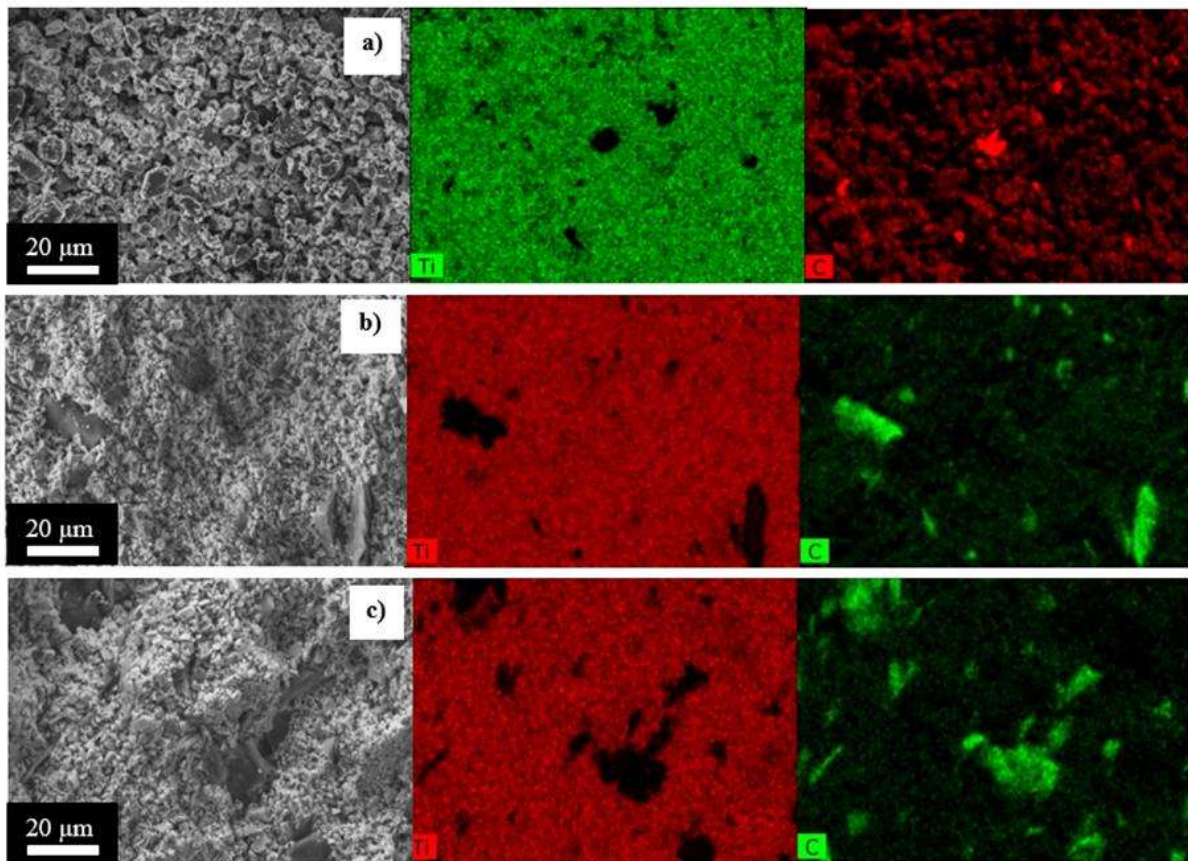


Figura 4.6 Micrografías MEB; imágenes de electrones secundarios de las preformas sinterizadas y mapeo químico general de los elementos Ti y C; a) Gr 1%vol., c) Gr 3%vol. y e) Gr 5%vol.

La Figura 4.7 muestra los difractogramas de rayos-X realizados a las preformas sinterizadas de TiC-Gr (1, 3 y 5%vol.). Se pueden observar las reflexiones características del TiC, y por su escaso volumen, picos de baja intensidad que corresponden a la estructura del grafito. Al compararlos con los difractogramas indexados de la figura 4.4, se demuestra que, en efecto tales picos pertenecen a la difracción de las estructuras correspondientes al TiC y grafito. La poca o nula intensidad de los picos de difracción en el grafito se debe a la baja fracción volumétrica de éste en la composición total de la preforma. En el caso de la preforma TiC/Gr1%vol. no se detectó la fase grafito. Bajo el ensayo practicado, no se aprecia la formación de ninguna fase oxidada, por lo que la atmósfera de argón reduce la posibilidad de oxidación durante la sinterización.

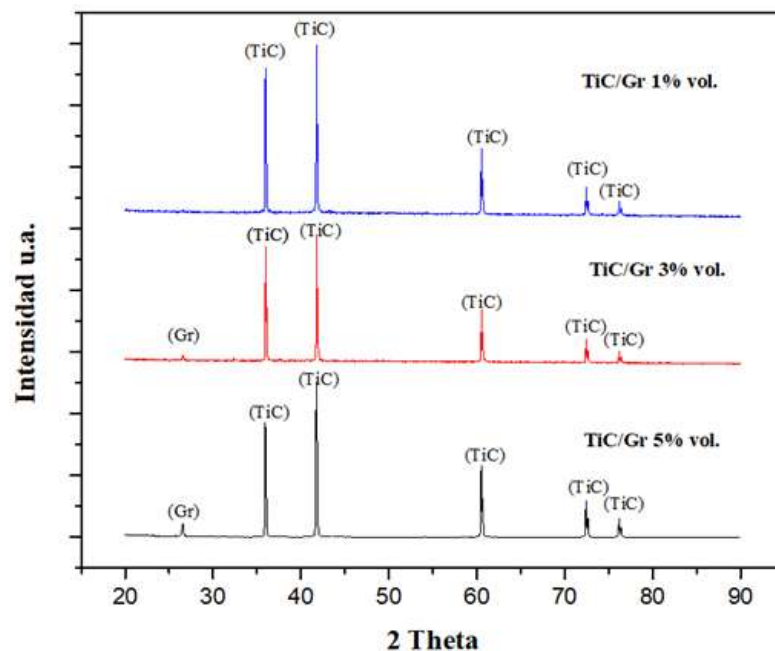


Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos -X de la preforma sinterizados de TiC/Gr 1% vol., TiC/Gr 3% vol. y TiC/Gr 5% vol.

4.2.2 Infiltración de compósitos Cu/TiC-Gr

El proceso de infiltración se llevó a cabo a temperatura de 1350°C con un tiempo de permanencia de 30 minutos dentro de la cámara de infiltración bajo atmósfera dinámica de argón para reducir la posible formación de fases oxidadas. En la Figura 4.8 puede observarse la micro estructura característica del compuesto híbrido (Cu/TiC-Gr 3%vol.), donde la fase más brillante corresponde

a la matriz continua de cobre, la fase gris pertenece a las partículas de TiC y la fase oscura corresponde a las partículas alargadas de grafito.

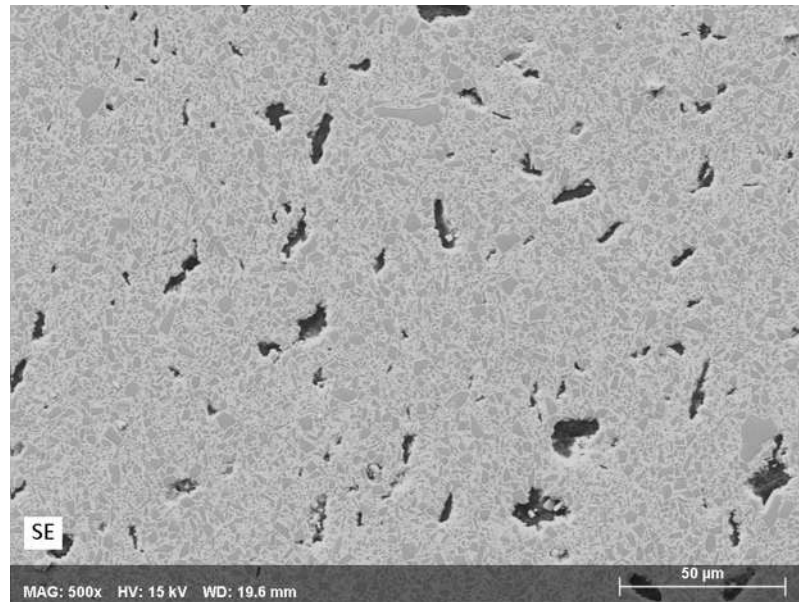


Figura 4.8 Micrografía MEB de electrones secundarios del compuesto Cu/TiC-Gr 3%vol.

Las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11 muestran la micro estructura de los compósitos con adiciones de 1, 3 y 5 vol%. grafito, respectivamente, y los mapeos de distribución de los elementos Ti, Cu y C. De las micrografías es clara la distribución homogénea del refuerzo en los compósitos, lo cual favorece el comportamiento isotrópico en sus propiedades físicas y mecánicas. Los mapeos elementales revelan una matriz de cobre continua que resulta de la porosidad interconectada que es reemplazada por la fase metálica. Se corrobora la dispersión homogénea de las partículas de TiC por la distribución uniforme del elemento titanio asociado a la fase cerámica. La ubicación del carbón se asocia con la del titanio en la constitución de partículas de TiC, pero también evidencia la posición que ocupan las partículas alargadas de grafito. Es claro, particularmente a mayor contenido de grafito, como las partículas no tienen orientación preferencial respecto al plano observado, mostrando la cara plana o la posición de canto de las partículas en forma de hojuela embebidas en la matriz.

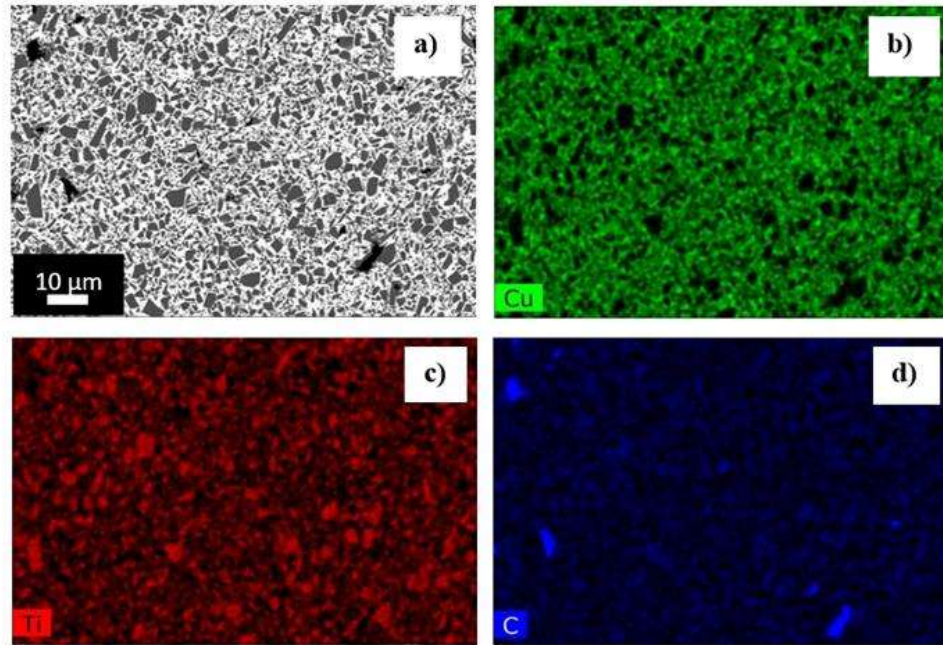


Figura 4.9 Micrografías MEB; a) imágenes de electrones retrodispersados del compuesto Cu/TiC-Gr 1%vol.; a), b) y c) mapeo químico general de los elementos Cu, Ti y C.

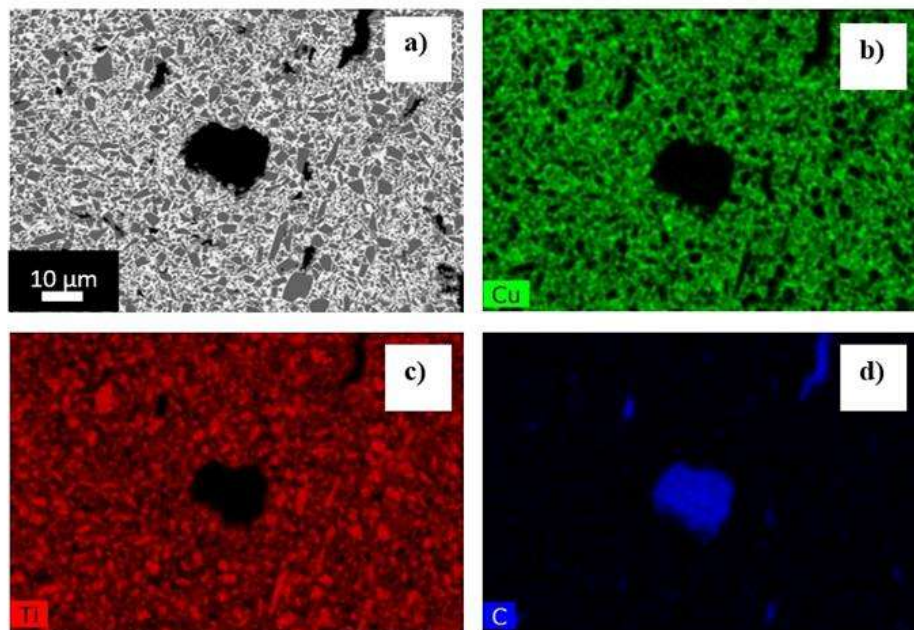


Figura 4.10 Micrografías MEB; a) imágenes de electrones retrodispersados del compuesto Cu/TiC-Gr 3%vol.; a), b) y c) mapeo químico general de los elementos Cu, Ti y C.

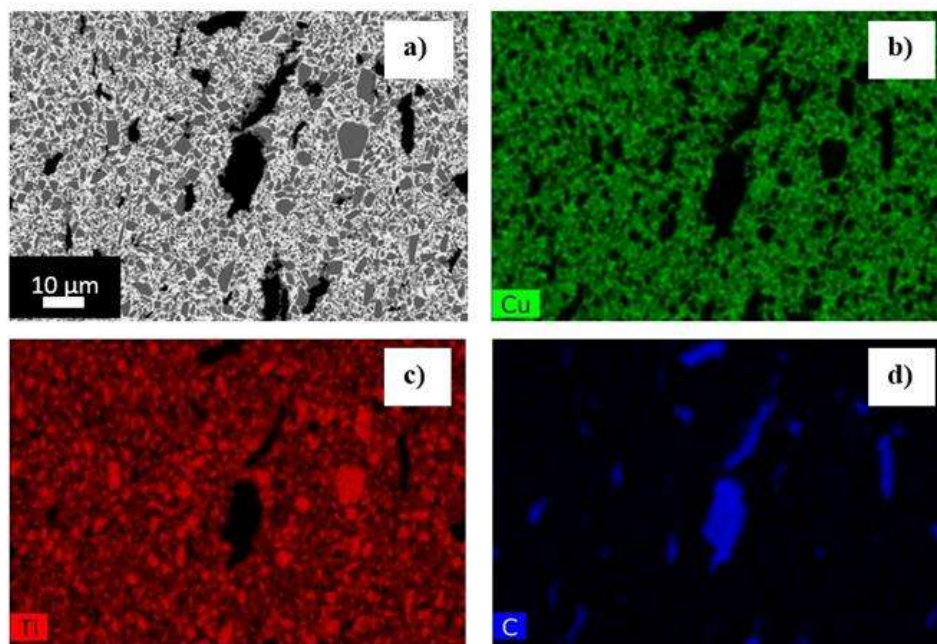


Figura 4.11 Micrografías MEB; a) imágenes de electrones retrodispersados del compósitos Cu/TiC-Gr 5%vol.; a), b) y c) mapeo químico general de los elementos Cu, Ti y C.

Examinación microscópica a mayor magnificación reveló que las partículas de TiC tienen buena adhesión a la matriz continua de cobre. No se observó la formación de una nueva fase entre el TiC y el Cu, como se comprueba más adelante mediante ensayos de difracción de DRX y análisis lineal de elementos EDS (Fig 4.12b), sin embargo en la periferia de las partículas de grafito se observó la presencia de porosidad interfacial. Esta porosidad se atribuye a la pobre mojabilidad que existe entre el cobre y el grafito, por lo tanto, se descarta la formación de productos de reacción interfacial entre las fases, guardando el grafito su tamaño y forma de acuerdo a la morfología característica de las partículas descritas en la sección 4.1. Los resultados coinciden con lo reportado por Chandrakanth y col. [60] quienes confirman la presencia de porosidad en la interfase grafito-cobre como consecuencia de una baja mojabilidad del cobre con el grafito, provocando la disminución de propiedades físicas y mecánicas del compuesto híbrido Cu-TiC-Gr procesado por sinterización asistida por microondas.

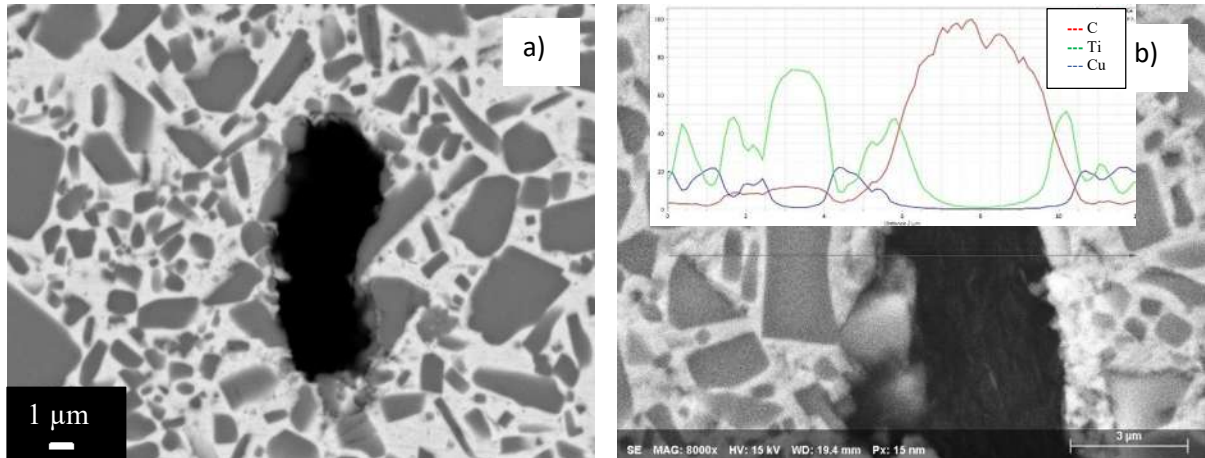


Figura 4.12 Micrografías MEB a) electrones retrodispersados 5000X y b) análisis lineal de elementos EDS compósitos Cu/TiC-Gr 3%vol.

La densidad de los compósitos obtenida por el método del picnómetro se muestran en la Tabla 4.2. La densidad real muestra un comportamiento similar a la teórica calculada, pues disminuye ligeramente con el contenido de grafito. A partir de los valores de densidad se evaluó la porosidad en los compósitos, teniendo como máximo una porosidad residual de 2.8% para el caso del mayor contenido de grafito, lo que se debe principalmente a la contribución de porosidad interfacial por el bajo mojado de grafito por cobre líquido. Esta porosidad corresponde al tipo porosidad cerrada, la cual se ubica en los contactos entre partículas cerámicas, pero mayormente en la interfase cobre-grafito. Al incrementar el contenido volumétrico de grafito, la porosidad aumenta.

Tabla 4.2 Densidad y porosidad de los compósitos infiltrados.

Compósitos	Densidad teórica (g/cm ³)	Densidad Real	Porosidad (%)
Cu/TiC	6.53	6.48	0.85
Cu/TiC-Gr 1%vol.	6.51	6.39	1.8
Cu/TiC-Gr 3%vol.	6.45	6.29	2.4
Cu/TiC-Gr 5%vol.	6.4	6.22	2.8

La Figura 4.13 muestra el patrón de difracción de rayos-X característico de los compósitos híbridos. Se aprecian reflexiones asociadas a las fases cobre y carburo de titanio, así como un pico de baja intensidad característico de la fase grafito. En el compósito Cu/TiC-Gr 1%vol. no se detecta el pico correspondiente al grafito debido a que su baja proporción volumen en el compósito no permite resolver su presencia con la sensibilidad de la técnica. No se detectó la formación de nuevas fases, lo que indica mínima o nula reacción química entre los componentes.

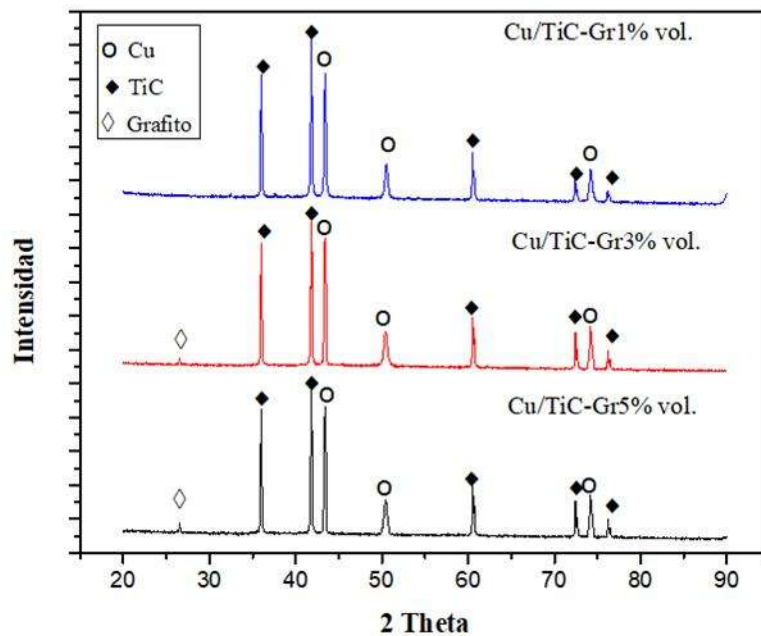


Figura 4.13 Patrón de difracción de rayos X de los compósitos Cu/TiC-Gr 1% vol., Cu/TiC-Gr 3% vol. y Cu/TiC-Gr 5% vol.

4.3 Caracterización Mecánica

Los compósitos híbridos diseñados y sintetizados con diferente contenido volumétrico de grafito (1, 3 y 5% vol.), relación que de acuerdo a modelos matemáticos genera una combinación de propiedades que lo hacen sumamente útil para aplicaciones estructurales y funcionales, en efecto mostraron variación en sus propiedades con el contenido de grafito. Por el tipo de combinación de refuerzo TiC-Grafito embebido en matriz de Cu, el compósito resulta atractivo para aplicaciones donde se requiere alta conductividad térmica y eléctrica, propiedades que son favorecidas por la

naturaleza de la matriz; por su parte el refuerzo híbrido lo hace interesante en su condición mecánica, específicamente para aplicaciones al desgaste.

4.3.1 Dureza Vickers

Se midió la dureza HV de los compósitos a una carga de 500 g y 10 s de permanencia en diferentes posiciones de secciones transversales. La figura 4.14 muestra el cambio de dureza de los compósitos en función del contenido de grafito. El incremento de dureza de los compósitos híbridos fue hasta seis veces mayor que la dureza de 65 HV del cobre sin refuerzo [9]. Cuando el indentador deforma plásticamente la superficie del material, las partículas de TiC uniformemente dispersas actúan como barreras eficientes para el movimiento de dislocaciones y deslizamiento de fronteras de grano en la matriz de cobre. De acuerdo al modelo de Orowan, las dislocaciones son empujadas entre las partículas haciendo bucles alrededor de ellas [79].

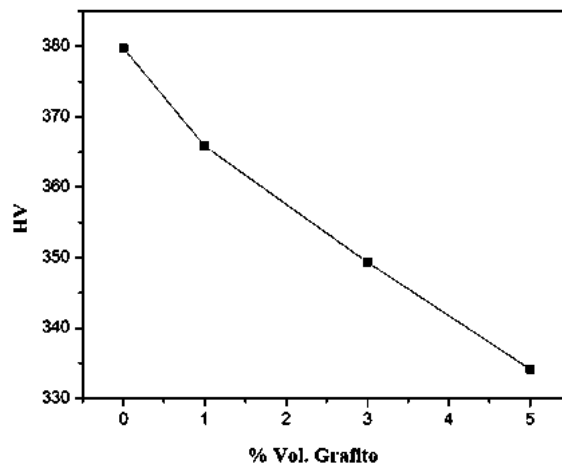


Figura 4.14 Microdureza Vickers de los compósitos Cu/TiC en función del contenido de grafito.

De la Figura 4.14 se observa que la dureza disminuye linealmente con el incremento del contenido de grafito. Este decremento se debe a la condición más suave de las partículas de grafito y a los huecos formados por su baja mojabilidad con la matriz. En general, la resistencia mecánica en un material compósito se favorece por la transición de carga de la matriz al refuerzo; por tanto, cuando existe una cantidad de discontinuidades o defectos dentro del material, como son los huecos interfaciales Grafito-Cobre, esta transición disminuye considerablemente. En el caso del compósito

Cu/TiC-5Gr que tiene la máxima porosidad observada, su dureza disminuye significativamente respecto al compuesto Cu/TiC.

El defecto de reducción de dureza en los compósitos con el incremento de contenido de partículas de grafito ha sido reportado por otros investigadores, tal es el caso de Wang y col. [12] para un compuesto de matriz de cobre con contenidos de partículas de grafito de 1 a 6 % en peso, quienes reportan la disminución de la dureza con el incremento de grafito desde 63 a 45 HV, así como disminución de la resistencia a la flexión de 251 a 137 MPa.

4.3.2 Módulo Elástico

El módulo elástico de los compósitos se determinó por ensayos no destructivos mediante un equipo *Grindo Sonic*. Se utilizaron cuatro probetas de cada composición del compuesto. La prueba requirió de datos de la muestra como su masa y volumen así como la frecuencia generada por acción mecánica con arreglos experimentales de flexión y torsión. En la Tabla 4.3 se muestran los datos obtenidos correspondientes al módulo elástico de flexión, módulo elástico de torsión y relación de Poisson.

Tabla 4.3 Modulo elástico de flexión y torsión, y relación de Poisson de los compósitos sintetizados.

Compósitos	E_f (GPa)	E_t (GPa)	Poisson
Cu/TiC	244.95	25.29	0.3
Cu/TiC -Gr 1% vol.	231.27	23.89	0.3
Cu/TiC-Gr 3% vol.	225.52	20.96	0.3
Cu/TiC-Gr 5% vol.	196.05	18.13	0.3

El incremento de módulo elástico de los compósitos híbridos fue hasta el doble del módulo elástico del cobre sin refuerzo (118 GPa). Al igual que la propiedad de dureza de los compósitos, el porcentaje de contenido volumétrico de grafito afecta la rigidez del material a consecuencia de las propiedades intrínsecas del grafito y la falta de unión con la matriz de cobre.

4.4. Caracterización Térmica

4.4.1 Conductividad térmica

En aplicaciones de disipación de calor se requiere de materiales con buena conductividad térmica. En los metales el calor es transportado por los electrones de conducción, mientras que en los no metales el calor es transportado por fonones (vibración de la red). De acuerdo a la literatura, la conductividad de los precursores de los compósitos híbridos Cu/TiC-Gr es de 400 W/mK para el Cu electrolítico [9], 230 W/mK para el grafito (la cual varía con la dirección de los planos y tipo de partícula, alcanzando conductividades de hasta 3000 W/mK [52]) y 20.5 W/mK del TiC [9]. En el compósito, además de la fracción volumen y propiedades intrínsecas de los componentes, la conductividad térmica depende de factores micro estructurales como distribución de fases; calidad de interfase metal-cerámico; contenido, forma y tamaño de refuerzo; y defectos presentes, incluyendo la porosidad. En Figura 4.15 se presentan los resultados de conductividad térmica obtenidos por la técnica laser flash (*Netzsch LFA 467 HT HyperFlash*) en función del porcentaje en volumen de grafito en el rango de temperatura 30-600°C.

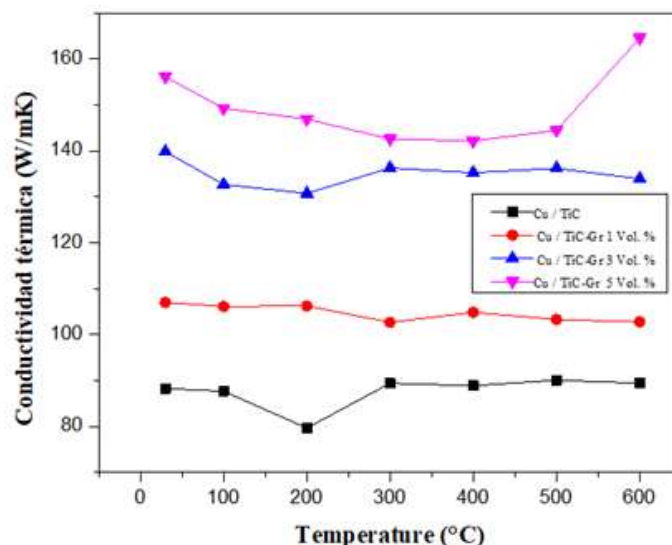


Figura 4.15 Conductividad térmica vs. temperatura para: Cu/TiC, Cu/TiC-Gr 1%vol., Cu/TiC-Gr 3%vol. y Cu/TiC-Gr 5%vol.

Para el caso de Cu puro, no mostrado en el gráfico, la medición experimental de conductividad térmica a temperatura ambiente fue de 398.7 W/mK, valor que se reduce ligeramente con la temperatura hasta 378 W/mK. Como se observa de la figura 4.15, es notable la reducción de conductividad térmica de los compósitos respecto de la matriz de cobre puro. El caso extremo es para el compósito binario Cu/TiC donde la conductividad es prácticamente una cuarta parte la del Cu, pero a su vez casi cinco veces la del cerámico TiC. De la figura se observa el efecto benéfico en conductividad que por sí mismo ofrece el grafito, a pesar del bajo volumen adicionado. De manera general, los compósitos Cu/TiC-Gr que tienen mayor contenido de grafito muestran los valores más altos de conductividad térmica. Esta conducta se relaciona con la buena conductividad térmica del grafito, que de acuerdo a su estructura atómica, muestra un flujo térmico por electrones en dirección paralela a los planos x-y de la estructura laminar. Esta característica del grafito corresponde a que los planos hexagonales están enlazados por fuerzas débiles de Van der Waals, permitiendo que los electrones se encuentren libres dentro del interplano. Zhang y col. [81], prepararon el compósito Grafito (50%wt)/Cu-Ti (2%wt) mediante prensado en caliente, reportando alta conductividad térmica de 597 W/m K, sin embargo se vio disminuida por la formación de TiC, en la interfase.

Los valores de conductividad de los presentes híbridos son comparables a los de otros compósitos base cobre con alto contenido de refuerzo [10, 18, 25], valores reportados desde 100 a 190 W/mK como lo es el caso de refuerzos Al₂O₃ (50% vol.), Mo (30% peso) y SiC (48% vol.). En el presente trabajo, la conductividad a temperatura ambiente varía desde 88 W/mK para Cu/TiC hasta 157 W/mK para Cu/TiC-5Gr. La disminución de la conductividad térmica en compósitos de matriz metálica con alto contenido de refuerzo cerámico se debe a la dispersión de fonones de la fase cerámica. Son dos maneras en las que el calor se transfiere en el compósito: electrones libres en la red continua de cobre y partículas de grafito, y a través de fonones en las partículas de TiC. Sin embargo, el movimiento de electrones y fonones es dispersado por la interfase matriz-refuerzo. Por lo tanto, la conductividad térmica en los compósitos Cu/TiC-Gr depende principalmente de la matriz, partículas de TiC y grafito, y las características interfaciales. Por un lado, la interfase del particulado Cu-TiC cobre no presentó reacción y muestra buena adhesión, lo que beneficia el flujo de calor; mientras que la interfase Cu-Gr muestra la característica de moderada adhesión con

presencia de porosidades, lo que puede disminuir el efecto positivo del grafito en su contribución a la conductividad del material. Respecto de la temperatura, no se observa una conducta clara, aunque puede imaginarse una ligera disminución con la temperatura, lo cual se adjudica al propio comportamiento de conductividad de la matriz de Cu que es la fase continua y presenta esa ligera disminución de conductividad.

4.4.2 Coeficiente de expansión térmica

El enlace atómico determina la fuerza de unión entre los átomos de cada uno de los materiales. El TiC y el grafito tienen un enlace en su mayoría covalente, confiriéndoles incluso una temperatura de descomposición por encima de los 3000°C. La expansión térmica se define como el desplazamiento de los átomos de sus posiciones originales aumentando así las distancias interatómicas. Debido al tipo de enlace atómico tanto el TiC como el grafito tienen un coeficiente de expansión térmico bajo en el orden de 7×10^{-6} y $7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente, el cual es menos de la mitad que el del Cu, $17-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que presenta un enlace metálico muy débil. Una vez combinados para formar el compuesto, el refuerzo cerámico restringe mecánicamente el movimiento atómico de la matriz.

La Figura 4.16 presenta los resultados de dilatometría para el cobre y los compósitos con diferente porcentaje en volumen de grafito; la gráfica representa el cambio longitudinal contra la temperatura. Se aprecia que los materiales dilatan de manera lineal prácticamente desde los 50°C hasta 600°C. Es clara la disminución del grado de dilatación térmica de los compósitos comparada con el cobre puro. La disminución se atribuye a la retracción mecánica que ejerce el cerámico TiC [94], fase dimensionalmente más estable con el cambio de temperatura. La pendiente de las curvas entre muestras de compósitos es muy similar, a pesar de la diferencia en el contenido volumétrico de grafito. Por tanto, se puede aludir que el porcentaje de grafito de 1 a 5% volumen no tiene un efecto significativo sobre la dilatación térmica en los compósitos híbridos Cu/TiC-Gr. Así mismo, esta conducta se puede atribuir a que el TiC es el principal responsable en la disminución de la expansión térmica del material.

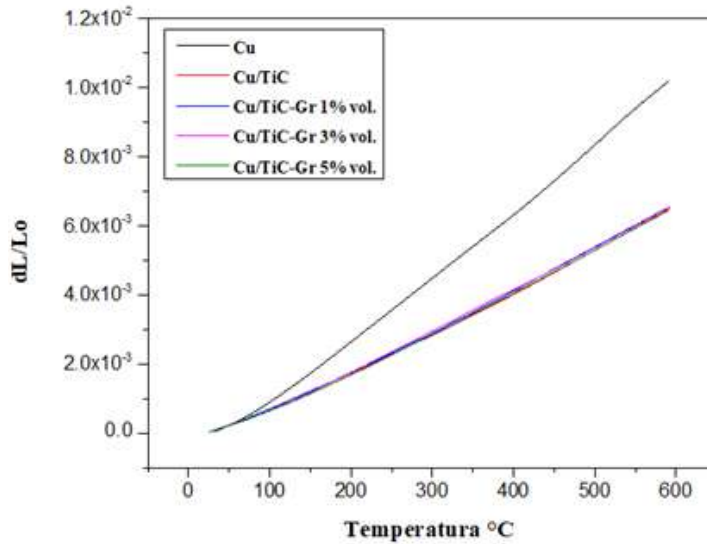


Figura 4.16 Cambio dimensional vs. temperatura para: Cobre, Cu/TiC, Cu/TiC-Gr 1% vol., Cu/TiC-Gr 3% vol. y Cu/TiC-Gr 5% vol.

En la Tabla 4.4 se comparan los valores de los CET predichos por modelos teóricos y los resultados experimentales. Los valores experimentales son muy cercanos a los estimados por la regla de las mezclas; por su parte la predicción mediante el modelo de Turner está ligeramente por debajo de los valores experimentales pero en un margen aceptable, lo que coincide con reportes de investigaciones donde atribuyen que la restricción mecánica de las partículas cerámicas sobre la matriz no es tan efectiva como los refuerzos cerámicos en forma de fibras y por tal motivo, modelos como la regla de las mezclas o el modelo de Kerner son más aproximados en la estimación teórica del CET [82-84]

Tabla 4.4 Coeficiente de expansión térmica de los compósitos Cu/TiC-Gr.

Material	CET (C ⁻¹)		
	Experimental	Turner	Regla de las mezclas
Cu	18.13E-06	-	-
Cu/TiC 60% vol.	11.4E-06	9.98E-06	11.00E-06
Cu/TiC -Gr 1% vol.	11.49E-06	10.12E-06	11.01E-06
Cu/TiC-Gr 3% vol.	11.46E-06	10.24E-06	11.02E-6
Cu/TiC-Gr 5% vol.	11.35E-06	10.42E-06	11.04E-6

4.5 Caracterización tribológica

El ensayo se llevó a cabo sobre 3 muestras (discos) de cada uno de los materiales a estudiar, cobre, Cu/TiC y Cu/TiC-Gr (1, 3 y 5% vol.). Esto permitió validar la reproducibilidad de resultados.

4.5.1 Coeficiente de fricción

4.5.1.1 Efecto de la carga

En la gráfica de la Figura 4.17 se observa el comportamiento del coeficiente de fricción de las muestras ensayadas en condiciones bajo carga de 4 N y velocidad de 15 mm/s. Cuando el cobre entra en contacto con la superficie abrasiva de la contraparte de acero, la fuerza inicial generada por el deslizamiento en las primeras 10 vueltas del disco, es muy baja a causa de las rugosidades superficial iniciales, hasta que las fuerzas tangenciales se elevan como resultado de la deformación plástica del metal que actúan como un freno en la superficie. Sin embargo, esta barrera o freno, es disminuida por la fractura plástica del metal, que es expulsada en el medio como “debris”, o bien, es adherida en la misma superficie deteriorada. Le toma un tiempo aproximado de 275 s para alcanzar valores estables teniendo como promedio $\mu=0.675$. Por otro lado, los compósitos Cu/TiC y Cu/TiC-Gr 1%vol. tienen coeficientes de fricción altos muy similares, debido a la similitud en composición. En este caso el inicio de la deformación plástica y fractura de la matriz es más rápida, hasta que es disminuido por las partículas duras del cerámico que son expuestas en la superficie. Sin embargo, las partículas al estar sometidas a altos esfuerzos comienzan a fracturarse, actuando de esta forma libremente como abrasivo interfacial. Los valores estables del coeficiente fricción inician en un tiempo de 500s.

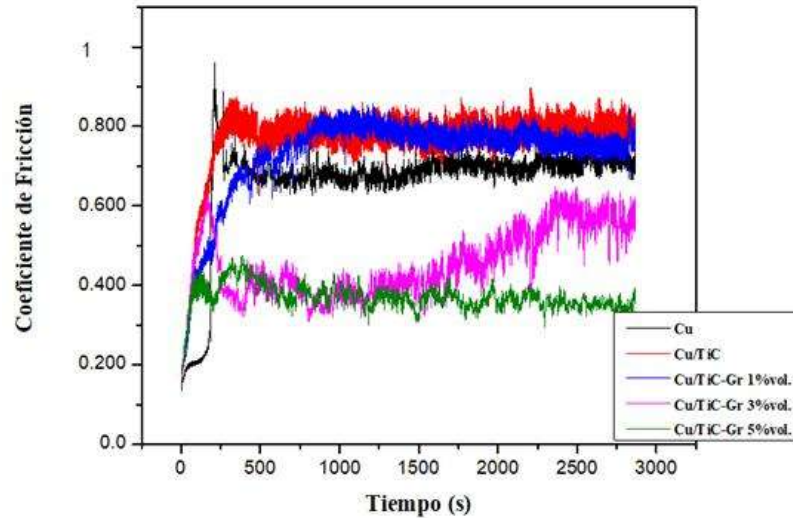


Figura 4.17 Coeficiente de fricción bajo carga de 4 N y velocidad 15 mm/s.

De acuerdo a Chandrakant y col. [61], y Rajkumar y col. [76], en general la resistencia al desgaste y disminución del coeficiente de fricción en el compuesto Cu/TiC es mejorado si este contiene grafito como refuerzo, independientemente de la carga y velocidad de deslizamiento del ensayo. Por tanto, los compósitos con mayor fracción volumétrica de grafito, presentan coeficientes de fricción bajos entre 0.37 y 0.453. Sin embargo, el coeficiente de fricción del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol, aumenta después de los 1500 s, que se le atribuye al contacto parcial que se tiene entre las superficies del sistema, debido a que no se genera una capa uniforme de grafito durante el deslizamiento; el grafito se esparce hasta cierto tiempo, sin embargo, éste se desprende en forma de escombros.

En la Figura 4.18, el coeficiente de fricción que fue obtenido bajo una carga de 8 N y una velocidad de 15mm/s, es muy comparable a la gráfica anterior, teniendo rangos de tiempo de estabilidad de entre 500 y 1000 s; se puede observar un comportamiento irregular en el coeficiente de fricción de Cu/TiC-Gr 3% vol. El papel fundamental del carburo de titanio dentro del compuesto, es el proteger a la matriz contra partículas abrasivas o aumentar la dureza de la superficie para disminuir el desprendimiento de material, esto depende del tipo de mecanismo de desgaste. La función complementaria y característica de la matriz es de proveer resistencia mecánica de apoyo a las partículas duras y evitar que estos emigren a la superficie. En el caso de que la matriz no sea

protegida como es esperado, esta podría ser removida preferentemente en diferentes sitios de la superficie, y como consecuencia, los carburos podrían ser expuestos a la superficie y susceptibles a fracturarse.

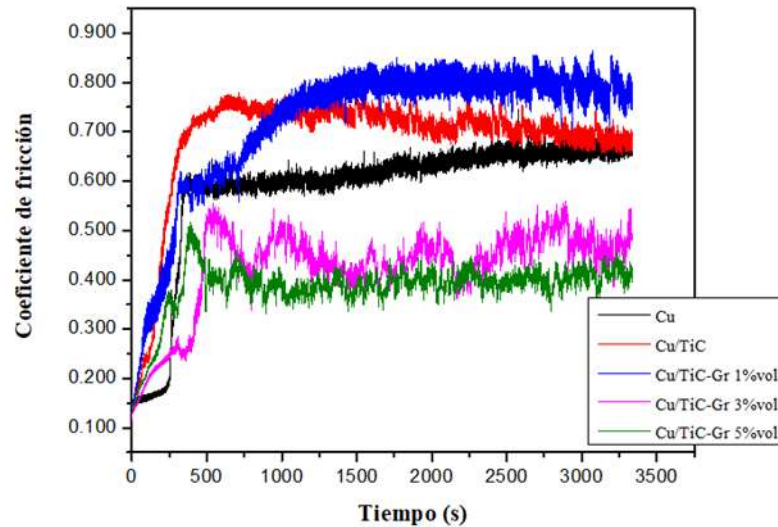


Figura 4.18 Coeficiente de fricción bajo carga de 8 N y velocidad de 15 mm/s.

El aumento de carga normal aplicada, genera un ligero incremento en el coeficiente de fricción de los compósitos con el 3 y 5% vol. de grafito, acercándose al valor del cobre, como se observa en la Figura 4.19, no obstante, se observa un comportamiento más estable después de tiempos de 100 y 700 s. Una manera de explicar la reducción del coeficiente de fricción en los compósitos híbridos es suponer que el grafito se esparce y adhiere sobre la superficie deteriorada, dando lugar a una película lubricante que cubre la superficie de desgaste. Por otro lado, la ausencia de la acción autolubrificante incrementa el contacto de metal con metal. Esto aumenta un esfuerzo localizado (esfuerzo cortante en la superficie) que resultaría en una fractura de partículas y por tanto, una subsecuente deformación de la matriz durante el deslizamiento.

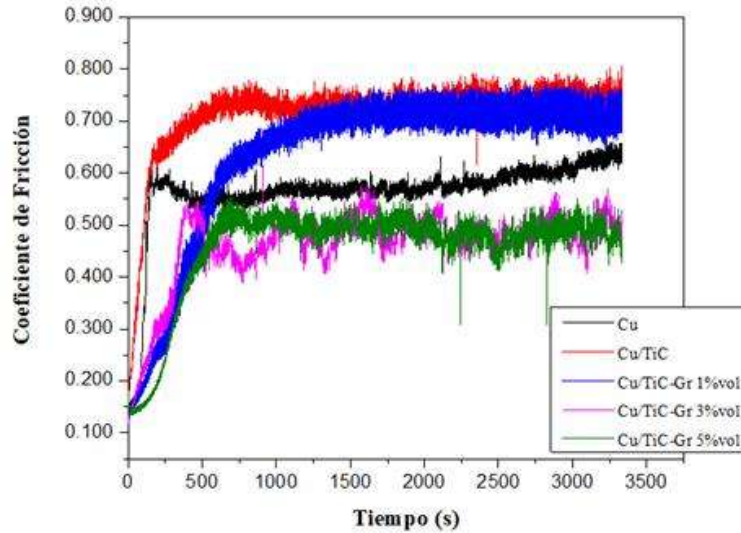


Figura 4.19 Coeficiente de fricción bajo carga de 12 N y velocidad de 15 mm/s.

4.5.1.2 Efecto de la velocidad

En la Figura 4.20, se presenta el coeficiente de fricción con condiciones de carga de 4 N y una velocidad de 30 mm/s. Se aprecia que a diferencia de las gráficas anteriores la variación de incremento y decremento del coeficiente de fricción de cada uno de los materiales estudiados, oscila entre valores de ± 0.050 , mientras que, a velocidad baja, alcanzaba valores de ± 0.1 . Se observa también, un ligero incremento en el coeficiente de fricción de los compósitos con mayor contenido de grafito. Los tiempos en los que se alcanza la estabilidad incrementan incluso hasta los 800 s, mas sin embargo mantienen valores de coeficiente de fricción muy cercanos a los medidos a velocidad de 15 mm/s. El coeficiente de fricción del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol. es inestable después de los 1000s, esto también se observa en las figuras 4.11 y 4.12, donde se puede considerar que la película de grafito no es suficiente para mantener un coeficiente de fricción bajo como sucede en el compuesto Cu/TiC-Gr 5% vol.

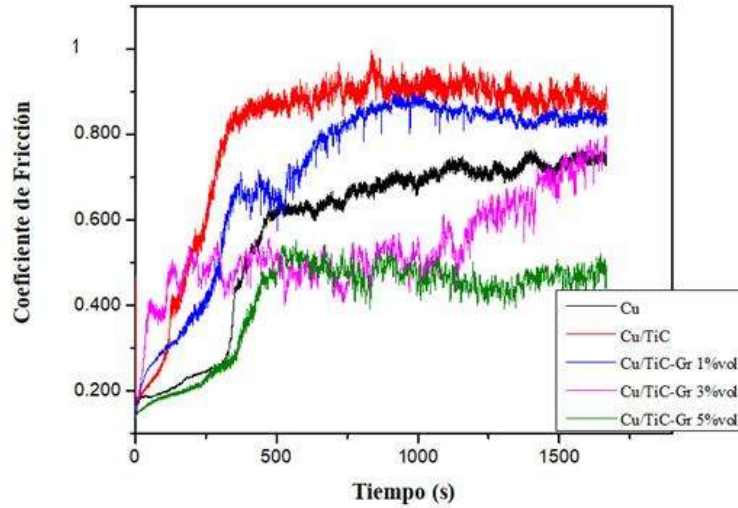


Figura 4.20 Coeficiente de fricción bajo carga de 4 N y una de velocidad 30 mm/s.

Los tiempos de estabilidad para los coeficientes de fricción de la Figura 4.21, son muy cortos comparados con la figura anterior, teniendo un rango de estabilidad mayor. Se puede notar que el cobre inicia con valores estables de COF desde la etapa inicial en el ensayo, se le puede atribuir a las condiciones de velocidad y carga aplicada mayores, donde la deformación plástica es rápida en los primeros segundos comparándola con los ensayos de menor velocidad.

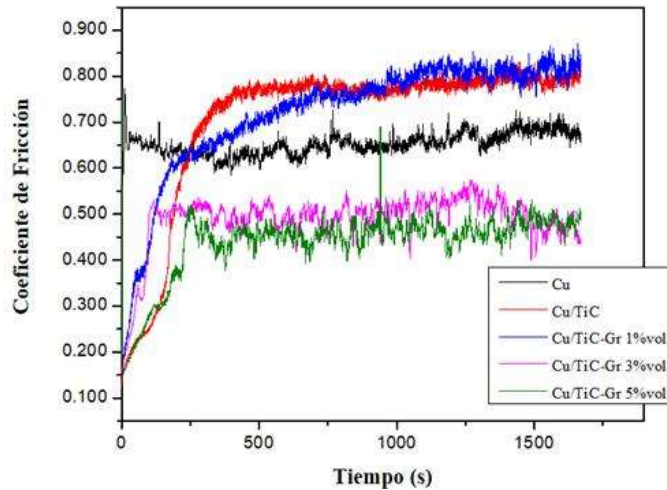


Figura 4.21 Coeficiente de fricción bajo carga de 8 N y una velocidad de 30 mm/s.

Las pruebas que fueron sometidas a cargas y velocidades más altas, las podemos observar en la Figura 4.22. Se puede observar un aumento ligero del coeficiente de fricción en los compósitos con alto contenido de grafito con respecto al aumento de carga y velocidad. El tiempo en el que los valores se estabilizan en la mayoría de los materiales ensayados es de 300 s, exceptuando el COF del Cu/TiC-Gr 1% vol. que empieza a los 900 s. De esta manera y considerando todos los ensayos realizados, el compósito con un contenido de 1% vol. de grafito, es incapaz de formar una película de grafito uniforme, causando de esta manera, el contacto entre las superficies expuestas, generando un coeficiente de fricción alto comparado de igual manera con del compósito Cu/TiC.

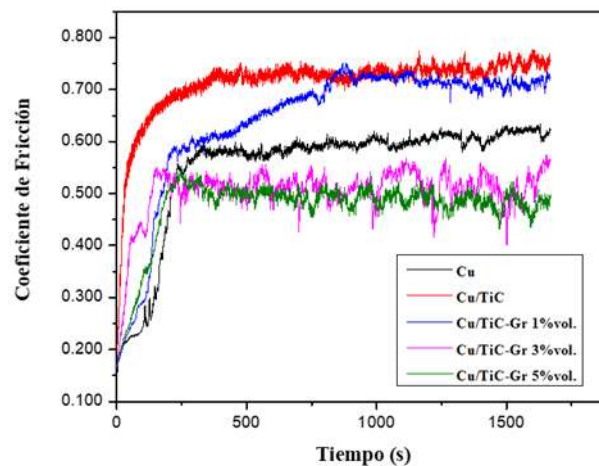


Figura 4.22 Coeficiente de fricción bajo carga de 8 N y una velocidad de 30 mm/s.

En la Figura 4.23 se muestra en resumen los coeficientes de fricción promedio de los materiales ensayados. Se aprecia que, los distintos materiales ensayados siguen la misma conducta, es decir, el coeficiente de fricción incrementa con el aumento de las variables de carga y velocidad.

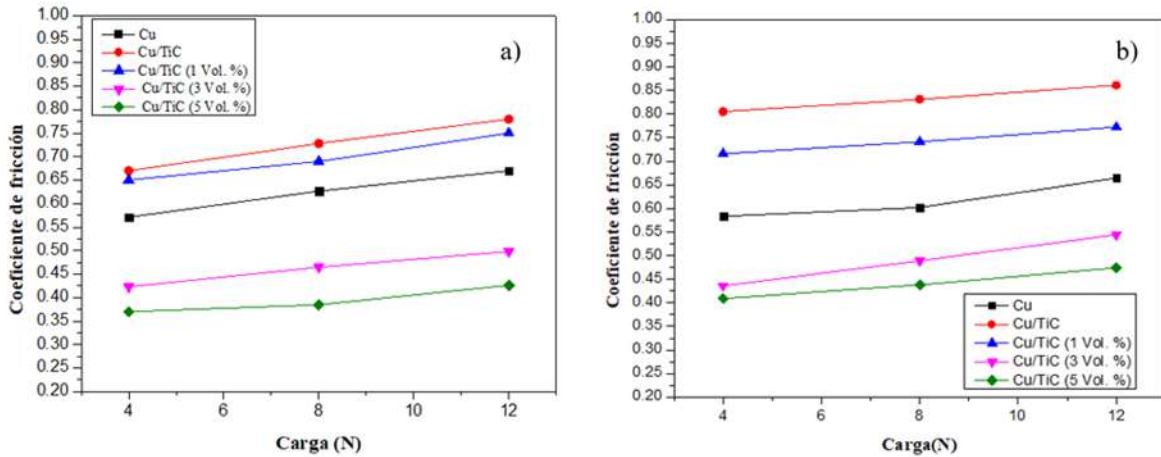


Figura 4.23 Coeficiente de fricción promedio de los materiales ensayados contra carga; a) 15 mm/s y b) 30 mm/s.

4.5.2 Tasa de desgaste

La tasa de desgaste se calculó de acuerdo a la pérdida de masa del compuesto. La distancia total de deslizamiento recorrida fue de 50 m. Para realizar el gráfico de tasa de desgaste (mm^3/m) contra la carga normal aplicada, la masa desgastada se obtuvo por el registro de peso usando una balanza analítica con exactitud de 0.01mg. Se hizo la conversión de masa a volumen en relación de la densidad del material, y éste se dividió entre la distancia recorrida.

La Figura 4.24 muestra la tasa de desgaste contra la distancia de deslizamiento de cobre y los compósitos Cu/TiC y Cu/TiC-Gr (1, 3, y 5%) ensayados a cargas de 4, 8 y 12 N, con velocidad de 15 mm/s y 30mm/s en seco. Es claro que el desgaste volumétrico aumenta con el incremento de la carga. La tendencia de la tasa de desgaste es lineal con respecto a la carga, lo que implica una pérdida de masa aproximadamente constante. Por otro lado, como se puede observar el índice de desgaste disminuye ligeramente con respecto al aumento de la fracción volumétrica de grafito. Varios investigadores corroboran que la tasa de desgaste es disminuida por el esparcimiento del grafito en la superficie en contacto, dependiendo el contenido volumétrico de éste en compósitos híbridos base cobre [50, 61, 74, 76], donde se observa que la concentración de grafito en el

compósito debe ser mayor al 5% vol. para que exista una formación de película de grafito en la superficie de desgaste.

Con el aumento de velocidad de deslizamiento, la tasa de desgaste incrementa en cada uno de los ensayos realizados. Esto es causado por la exposición de un área de contacto mayor entre el material estudiado y la contracara dura, que se le adjudica al aumento en las fuerzas de fricción entre superficies. Se aprecia la gran diferencia entre las tasas de desgaste del cobre y los compósitos, que se le atribuye a la alta dureza que presentan los compósitos y a su resistencia a ser deformados por la contracara.

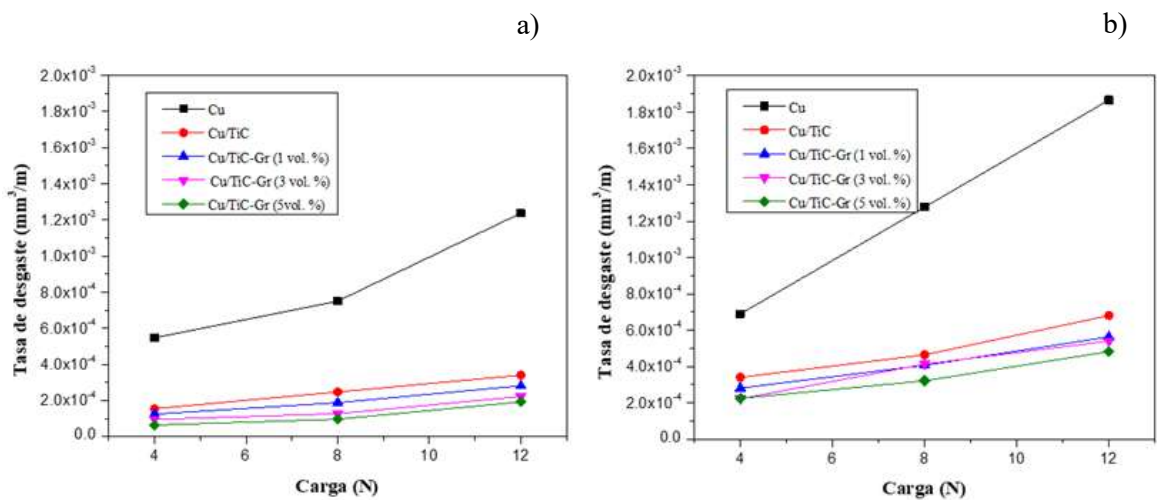


Figura 4.24 Tasas de desgaste de los ensayos realizados a velocidad a) 15 mm/s y b) 30 mm/s.

La pérdida volumétrica inicia durante el deslizamiento de la contraparte sobre el compósito, donde la matriz de cobre tiende a deformarse debido al contacto metal con metal inicial y a la carga normal aplicada. El cobre es un metal muy dúctil que tiende a deformarse plásticamente entrar en contacto con la superficie de mayor dureza y rigidez del acero. Es decir, la superficie dura de la contraparte desprende partes de la matriz de cobre. Esto causa que las partículas de TiC queden expuestas sobre la superficie desgastada. Por lo tanto, el pin se desliza y entra en contacto con las superficies de las partículas del refuerzo transfiriéndoles un alto porcentaje de la carga. Esto reduce automáticamente la carga sobre la matriz; dicho fenómeno permite que las partículas de TiC reduzcan la tasa de desgaste del material dúctil, en este caso la matriz de cobre.

4.5.3 Caracterización de las superficies desgastadas

Para el análisis de topografía y microestructura de las superficies desgastadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (JEOL JSM -7600F), utilizando la técnica de análisis puntual de elementos EDS.

4.5.3.1 Cobre sin refuerzo

La Figura 4.25a, muestra la huella de desgaste generada bajo una carga de 4 N y una velocidad de 15 mm/s. Se puede observar principalmente rayas y surcos paralelos a la dirección de deslizamiento generados por la contracara abrasiva de acero. También se observó gran deformación plástica en la superficie, así como una zona de montículos de escombros en la superficie.

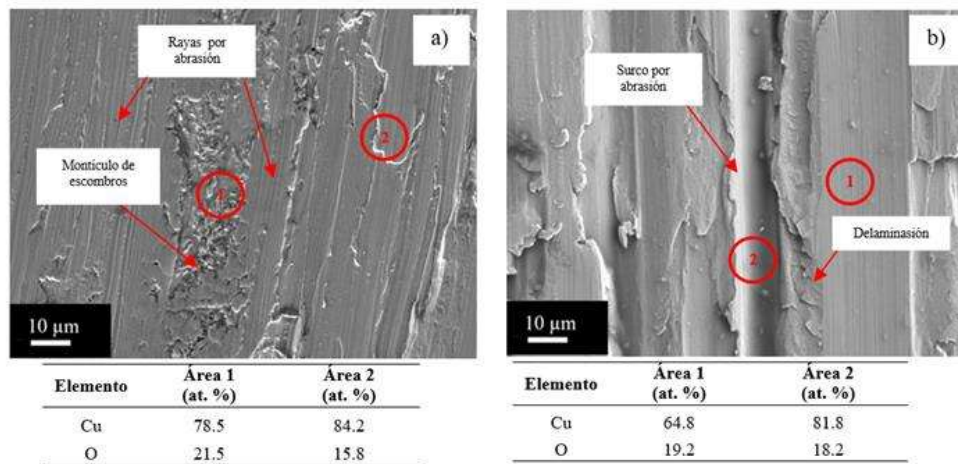


Figura 4.22 Superficies desgastadas de cobre sin refuerzo a) 4N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.

Al incrementar la velocidad a 30 mm/s (Fig. 4.25b) se observa la formación de surcos y protuberancias más pronunciadas, así como zonas de descamación o delaminación por deformación plástica, atribuido al aumento de fuerza de fricción. Análisis elementales semicuantitativos y puntuales fueron realizados en estas superficies para conocer su composición elemental y poder determinar los posibles productos de reacción que actuaron en la huella de desgaste. El análisis

elemental indica principalmente la presencia de cobre con pequeñas cantidades de oxígeno, indicativo de óxidos de cobre en la superficie. La mayoría de estos óxidos se concentran en la zona de montículos de escombros como lo indica el área número 1 de la figura 4.25a. Estos óxidos son generados por el incremento de temperatura debido a la fricción entre superficies y la interacción con el aire.

Las superficies desgastadas con carga de 4 N y velocidad de 15 y 30 mm/s se muestran en la Figura 4.26. También se observan rayas y surcos correspondientes al desgaste abrasivo predominante en toda el área de la superficie estudiada, sin embargo estas rayas son de mayor tamaño (hasta 15 μm) con respecto a las muestras ensayadas bajo carga de 4 N. Se aprecian hoyuelos que fueron generados por el desprendimiento del material a una velocidad de 30 mm/s (Fig. 4.26b), así como rasgones de cobre mostrando gran deformación plástica en la zona (Fig. 4.26a). De acuerdo al análisis puntual por EDS, la superficie de cobre presenta concentraciones de oxígeno correspondientes a óxidos de cobre, con valores similares en ambas velocidades. La mayor concentración de oxígeno se encontró en los surcos de mayor tamaño como puede observarse en el área número 1 de la figura 4.26a.

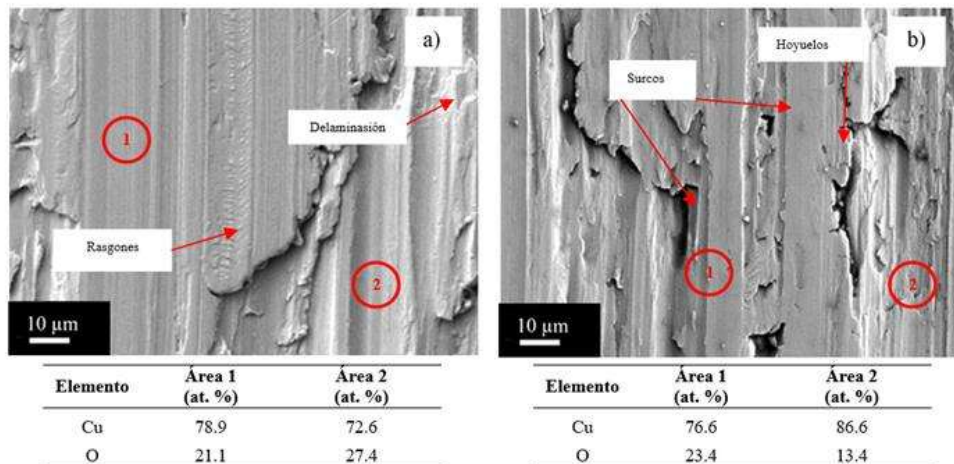


Figura 4.26 Superficies desgastadas de cobre sin refuerzo a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.

La Figura 4.27 muestra las superficies desgastadas correspondientes a la carga de 12 N y velocidades de 15 y 30 mm/s. Como en las figuras anteriores, se observan rayas y surcos (hasta de

20 μm) paralelas a la dirección de deslizamiento generadas por abrasión. Sin embargo, se aprecian zonas de fracturas dúctiles y delaminación por deformación plástica, que indica mayor pérdida de material. En la figura 4.27b se observa mayor deformación plástica generada principalmente por rasgones en la superficie permitiendo el empuje y embarre de capas de cobre. En ambas superficies se aprecian óxidos de cobre, siendo mayor el porcentaje atómico de oxígeno en la muestra ensayada a la velocidad de 30 mm/s.

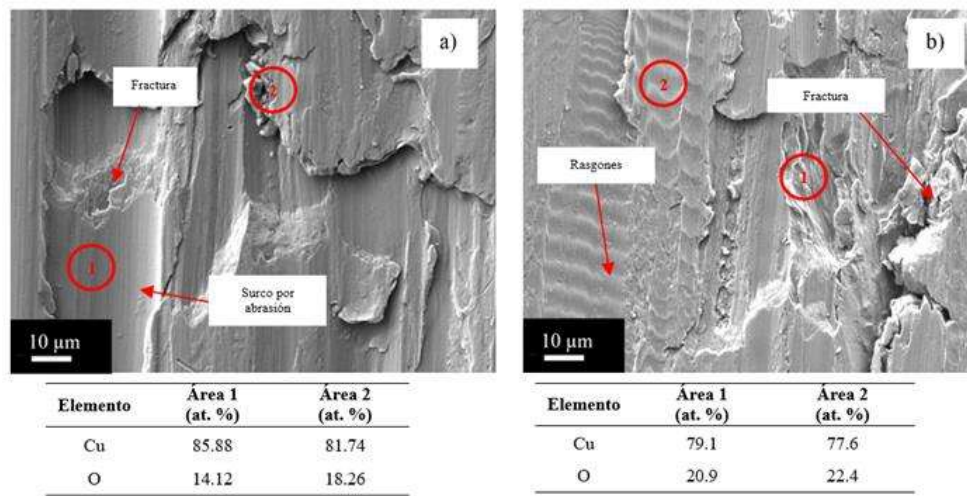


Figura 4.27 Superficies desgastadas de cobre sin refuerzo a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.

Inicialmente las rayas y surcos fueron formados por la rápida deformación repetitiva en la superficie, que permitió remoción de material. La deformación subsuperficial ocurre debido a la deformación plástica localizada adyacente a la superficie de contacto. Como consecuencia la nucleación de grietas y huecos ocurre en las zonas de deformación plástica. Y finalmente la nucleación de grietas subsuperficiales es seguida por la propagación de grietas que resulta en delaminación del cobre. En general el cobre presentó mecanismos de desgaste abrasivos y delaminación por deformación plástica.

4.5.3.2 *Compósito Cu/TiC*

La Figura 4.28 muestra microfotografías de las huellas de desgaste resultantes del ensayo de desgaste bajo la carga de 4 N y velocidad de 15 y 30 mm/s. El desgaste de las superficies no es

severo comparadas con las superficies desgastadas de cobre, lo que es indicativo de la buena resistencia al desgaste del compuesto debido al alto contenido del cerámico TiC. Las superficies desgastadas muestran principalmente desgaste por abrasión paralelo la dirección de deslizamiento, y montículos de partículas de escombros distribuidas en diferentes zonas de la superficie desgastada. A pesar de la diferencia en velocidad de deslizamiento, la topografía es muy similar en ambas superficies.

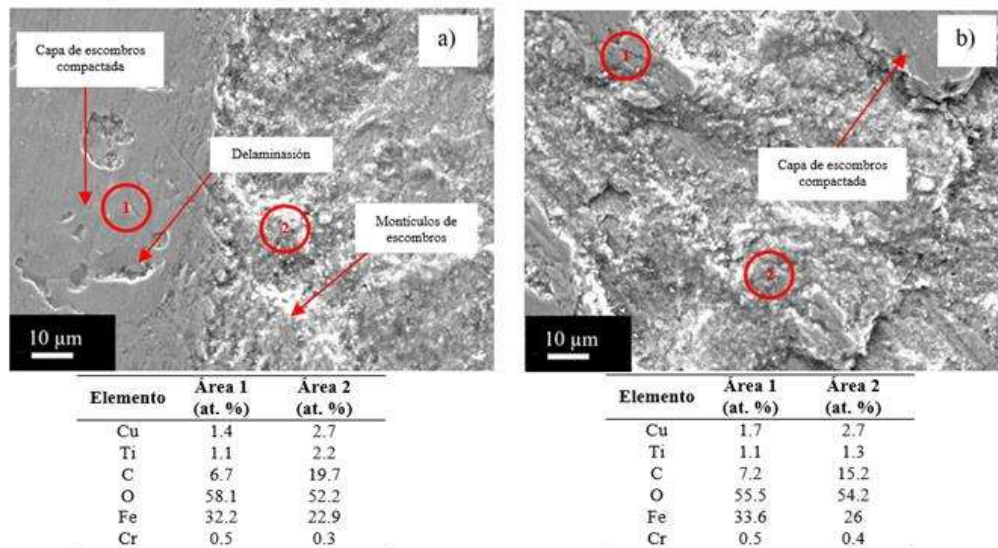


Figura 4.28 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC a) 4N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.

Durante el deslizamiento subsecuente, algunos fragmentos en forma de partículas son removidos por abrasión de la superficie del compuesto como escombros de desgaste. Estas partículas de forma irregular tienden a aglomerarse en montículos de escombros de desgaste, lo cual genera formación de capas de escombros compactados en la superficie, esto puede observarse en las superficies de las microfotografías anteriores. Esta capa de escombros compactados reduce la abrasión de la superficie áspera de la contracara de acero, y por tanto la reducción de pérdida de material. De acuerdo a los resultados de análisis elemental EDS realizados en las superficies de las Figuras 4.28 a y b, estos montículos de escombros pertenecientes al área número 1 presenta altos porcentajes atómicos de oxígeno y hierro, sugiriendo principalmente acumulación de partículas de óxido de hierro, las cuales fueron desprendidas de la contracara de acero. Lo mismo se observa en

el área 2 de análisis, altas concentraciones de oxígeno y hierro, con pequeñas cantidades de cobre, titanio y carbono pertenecientes al montículo de mezcla de escombros. El pequeño porcentaje de cromo pertenece al acero desprendido de la contracara. Esta capa de escombros es retirada por delaminación durante el deslizamiento subsecuente, como puede observarse en la figura 4.28b.

Las microfotografías de la figura 4.29 muestran las superficies desgastadas con condiciones de carga de 8 N y velocidad de 15 y 30 mm/s. Se puede observar el desprendimiento de material principalmente por abrasión paralelo a la dirección de desgaste, siendo más notable a velocidad de 30 mm/s.

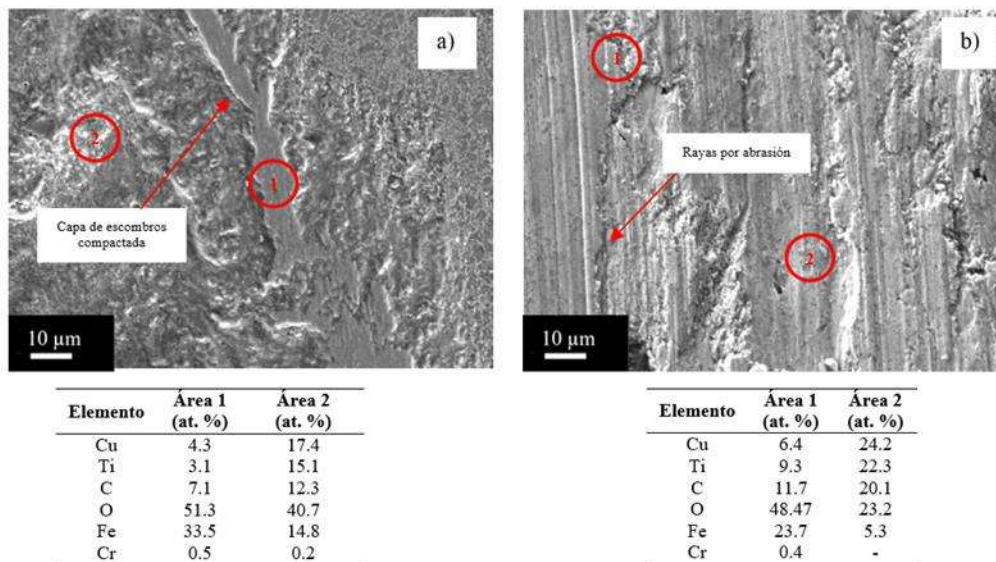


Figura 4.29 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC a) 8N, 15 mm/s y b) 8 N, 30mm/s.

En la superficie desgastada de la Figura 4.29a puede observarse el desprendimiento de la matriz de cobre y las partículas de TiC, provocadas por la abrasión de la superficie. Se aprecia la formación de una capa delgada de escombros compactados, que de acuerdo al análisis elemental EDS del área 1 tiene alta concentración de oxígeno y hierro. Por otro lado, en el área 2 incrementa la concentración de cobre, titanio, y carbono, que es indicativo del desprendimiento de matriz y partículas de TiC, con posibles óxidos de cobre. El área de la figura 4.29b también presenta montículos de óxidos de hierro; sin embargo, en el área número 2, muestra altas concentraciones

de Cu, Ti y C, significativo de una mayor exposición y desprendimiento de Cu y partículas de TiC que la que se observó en la superficie desgastada a una velocidad de 30 N. En comparación con las superficies ensayadas con carga de 4 N, existe un mayor desprendimiento de la matriz y refuerzo, los cuales se encuentran en los montículos de escombros de la superficie.

Las superficies desgastadas de la Figura 4.30 con variables de carga de 12 N y velocidades de 15 y 30 mm/s, muestra mayores áreas de abrasión, se observó formación de capas de escombros compactados de óxidos de hierro como en los casos anteriores, y se aprecian también, montículos de escombros distribuidos en la superficie principalmente en las superficies desgastada a velocidad de 15 mm/s.

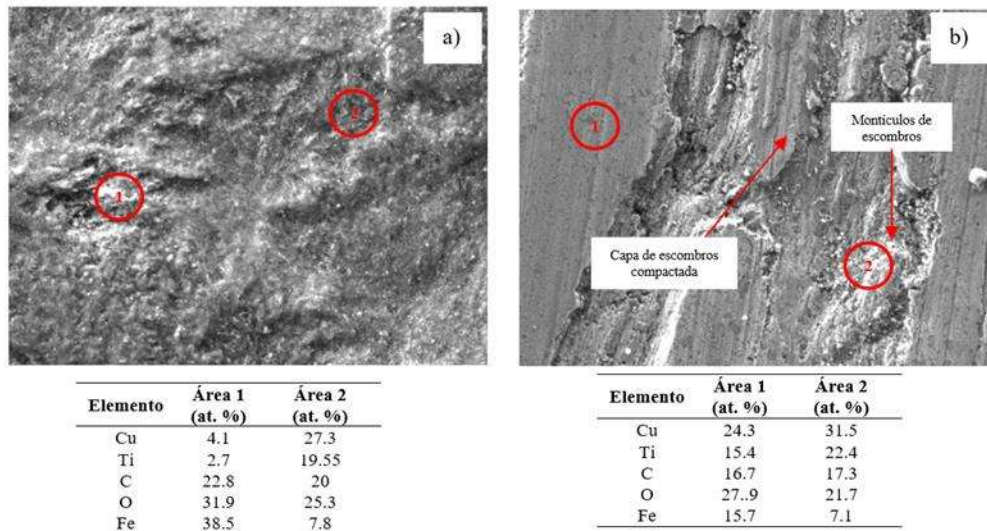


Figura 4.30 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.

De acuerdo al análisis puntual por EDS, el área 1 la superficie desgastada de la figura 2.30a presenta concentraciones de oxígeno y hierro correspondientes a óxidos de hierro, ubicados en los montículos de escombros. Por otra parte, el área número 2 tiene altos porcentajes atómicos de O, Cu, C y Ti, que sugieren la presencia de óxidos de cobre y partículas de TiC como escombros de desgaste. En el caso de la superficie desgastada de Figura 2.30b, se muestran altos porcentajes atómicos correspondientes a Cu, Ti y O, tanto en el área número 1 y 2, sugiriendo el desprendimiento de material de matriz en forma de óxidos de cobre, así como partículas de TiC y

en menor cantidad óxidos de hierro, todas estas distribuidas en diferentes zonas de la superficie desgastada.

Durante el deslizamiento del compuesto contra la superficie de acero de la contracara, la acción combinada del aumento de temperatura y reacción debido al ambiente puede desarrollarse una película de óxido en las superficies de contacto. La deformación del cobre induce a numerosos defectos en la superficie de contacto, los cuales son sitios potenciales para la difusión de oxígeno, dando como resultado la formación de películas de óxido en la superficie de contacto. Por otro lado, el deslizamiento subsecuente genera la fractura de la película de óxido, formando de esta manera fragmentos en forma de laminillas o partículas irregulares; sin embargo, la capa fracturada es reemplazada por otra nueva debido a la rápida oxidación de superficie de contacto. Este ciclo continúa hasta haber terminado el ensayo. Es claro que la mitad de las superficies desgastadas están cubiertas por productos triboquímicos, por lo que en general el mecanismo de desgaste para este material en parte desgaste abrasivo y triboquímico.

4.5.3.3 Compósito Cu/TiC-Gr 1% vol.

La Figura 4.31 muestra microfotografías de las huellas de desgaste resultantes del ensayo de desgaste bajo carga de 4 N y velocidad de 15 y 30 mm/s. Las superficies desgastadas muestran topografías similares, teniendo principalmente marcas de abrasión paralelo la dirección de deslizamiento, montículos y capas compactadas de escombros distribuidas en diferentes zonas de la superficie desgastada. En la superficie desgastada del inciso b, se puede apreciar grietas en la zona de la capa compactada de escombros, que es indicativo de delaminación. De acuerdo al análisis elemental, las zonas de capas compactadas de escombros pertenecientes al área número 1 de ambas superficies presentaron altos porcentajes atómicos de oxígeno y hierro, sugiriendo principalmente acumulación de partículas de óxido de hierro. El mismo caso se puede observar en el área número 2. La concentración de carbono es comparable con los valores encontrados en el análisis elemental del compuesto Cu/TiC (Fig. 4.28), por lo que se puede inferir que el porcentaje volumétrico de grafito adicionado en el compuesto no es suficiente para esparcirse en la superficie.

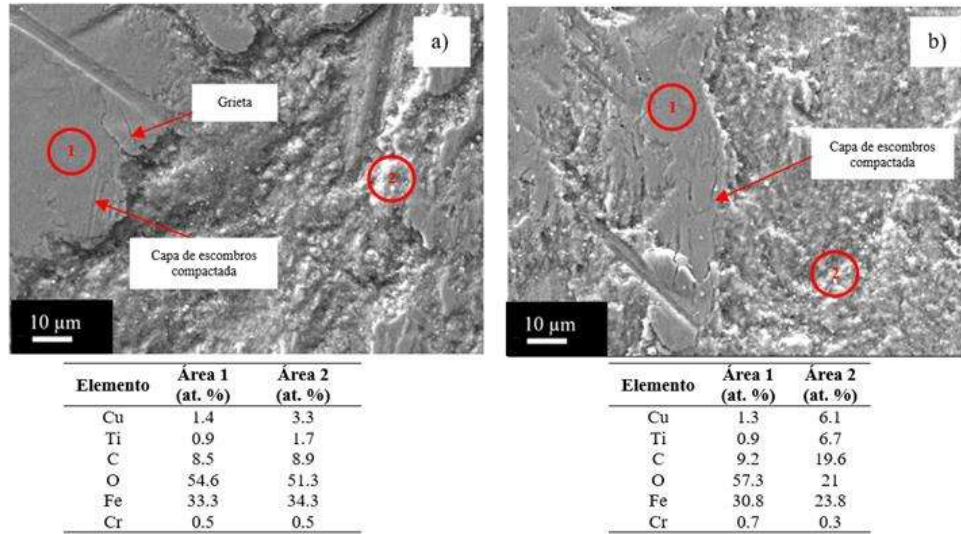


Figura 4.31 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 1% vol. a) 4 N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s

Las microfotografías de la Figura 4.32 muestran las superficies desgastadas sometidas bajo carga de 8 N y velocidad de 15 y 30 mm/s. Se observan rayas y surcos paralelos a la dirección de deslizamiento, generadas por abrasión. La formación de capas de escombros compactados y montículos de partículas escombros distribuidas en la superficie es notoria. De acuerdo al análisis elemental EDS se encontró alta concentración de oxígeno y hierro en estas zonas de ambas superficies. Por otro lado, en el área número 2 de la figura 4.32a incrementa la concentración de cobre indicativo del desprendimiento de material de la matriz en forma de óxidos de cobre. Se percibe el mecanismo de abrasión debido a la formación rayas y surcos paralelos a la dirección de deslizamiento. Así mismo, se observan capas de escombros compactados y montículos de partículas escombros distribuidas en la superficie. De acuerdo al análisis elemental EDS se encontró alta concentración de oxígeno y hierro en estas zonas de ambas superficies. Por otro lado, en el área número 2 de la Figura 4.32a incrementa la concentración de cobre, lo que indica el desprendimiento de material de la matriz en forma de óxidos de cobre.

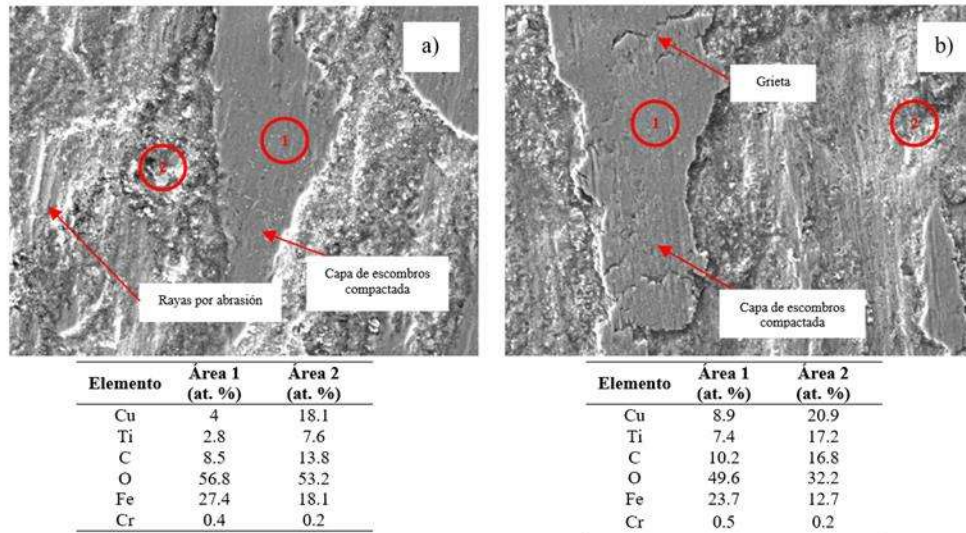


Figura 4.32 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 1% vol. a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.

Las superficies desgastadas de la Figura 4.33 con condiciones de carga de 12 N y velocidades de 15 y 30 mm/s, revela rayas y marcas paralelos a la dirección de deslizamiento atribuido a la abrasión de superficie. En la superficie de la Fig. 4.33a se observó formación de capas de escombros compactados principalmente constituida por óxidos de hierro, de acuerdo al análisis elemental por EDS, estas capas contienen altas concentraciones de hierro y oxígeno, y en menor porcentaje atómico de Cu, Ti y C. También se aprecian montículos de partículas de escombros distribuidos en la superficie, formada por mezcla de partículas de posibles óxidos de cobre, TiC y óxidos de hierro. La topografía de la superficie de la Figura 4.33b es diferente a la observada en figura 4.33a, ya que la zona de capas de escombros compactados es menor, que se le atribuye al desprendimiento de la superficie por el incremento de velocidad. Se perciben principalmente montículos de escombros distribuidos en la superficie, con concentraciones Cu, Ti, C, y Fe, indicando mezcla de partículas de escombros de óxidos de hierro y cobre, así como también de TiC.

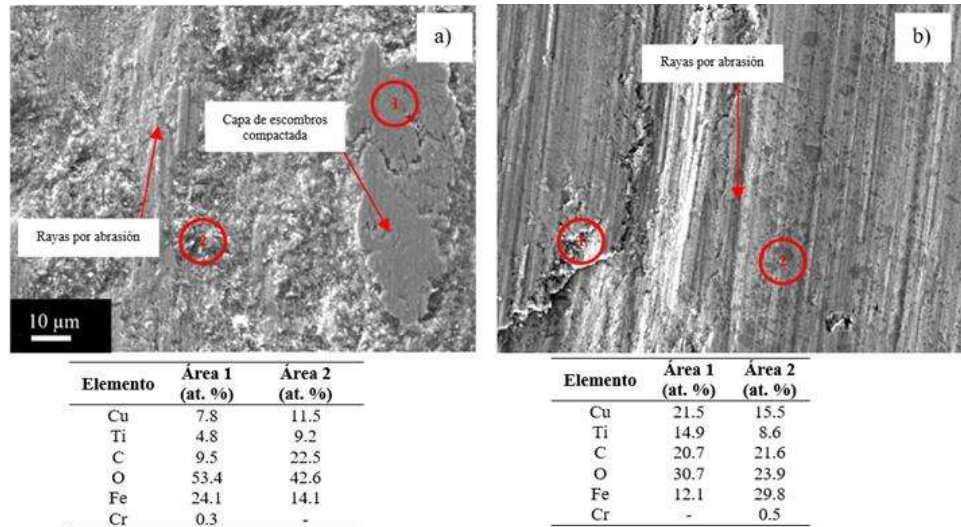


Figura 4.33 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 1% vol. a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.

Se puede decir que el desgaste es más agresivo con el incremento de carga y velocidad, debido al aumento de porcentajes atómicos de Cu y Ti encontrados en los análisis elementales en montículos de escombros evidenciando el desprendimiento de material de la superficie. También se observó que las superficies desgastadas están cubiertas por productos triboquímicos correspondientes a las capas de escombros compactados y montículos de escombros, por lo que los mecanismos de desgaste predominantes en este material son el desgaste abrasivo y triboquímico. No se apreció interacción de las partículas de grafito en la superficie, por lo que es indicativo de mala lubricación.

4.5.3.4 Compósito Cu/TiC-Gr 3% vol.

En la superficie desgastada de la Fig. 4.34a correspondiente al compuesto con 3% vol. de grafito sometido a 4N de carga y velocidad de 15 mm/s se observan líneas y rayas paralelas a la dirección de deslizamiento provocadas por abrasión, así como zonas de capas de escombros compactados principalmente constituida por óxidos de hierro. El análisis elemental por EDS del área número 1 presenta altas concentraciones de hierro y oxígeno, y en menor porcentaje atómico de C, Cu, Ti.

En el área numero 2 localizada en los montículos de partículas está formada por una mezcla de partículas de posibles óxidos principalmente de hierro.

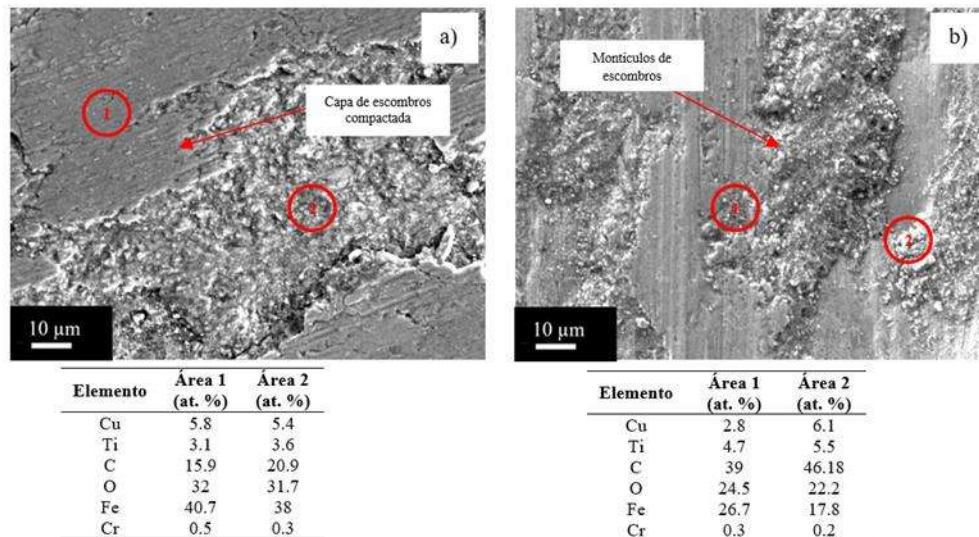


Figura 4.34 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol. a) 4 N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.

También se puede ver alto porcentaje atómico de carbono, que en cierta fracción corresponde a partículas de TiC, sin embargo, la concentración de titanio es baja, por lo que se supone la presencia de grafito sobre la superficie. Sobre la superficie desgastada de la Figura 4.34b también se observa marcas provocadas por abrasión, capas de escombros compactados y montículos de escombros. El análisis por EDS, tanto del área número 1 como del número 2, muestra altos porcentajes de C, O y Fe, sugiriendo óxidos de hierro y presencia de grafito, bajas concentraciones de Cu y Ti, indicando mezcla de partículas de escombros de óxidos de hierro, cobre y TiC. Se aprecia un incremento de concentración de carbono con el aumento de velocidad.

Las microfotografías de la Figura 4.35 muestran las superficies desgastadas sometidas bajo carga de 8 N y velocidad de 15 y 30 mm/s. Se aprecian marcas generadas por abrasión paralelos a la dirección de desgaste, capas de escombros compactados y montículos de partículas de escombros sobre la superficie como en casos anteriores. De acuerdo al análisis elemental EDS, la capa de escombros compactada de la figura 4.35a está constituido mayormente de óxidos de hierro, seguido

por elemento de carbono, y pequeñas fracciones de Cu y Ti. Dentro la zona de montículos de partículas las fracciones de elementos es similar, dando una mezcla de escombros de óxidos de cobre y hierro, así como TiC. Por otro lado, el área número 1 de la Figura 4.35b localizada en el montículo de partículas de escombros, presenta altas concentraciones de C, O y Fe, indicando óxidos de hierro y restos de grafito, en cambio en el área número 2, muestra altos porcentajes de O, Fe, Cu y Ti, sugiriendo productos escombros como partículas de TiC, óxidos de hierro y cobre sobre la superficie desgastada.

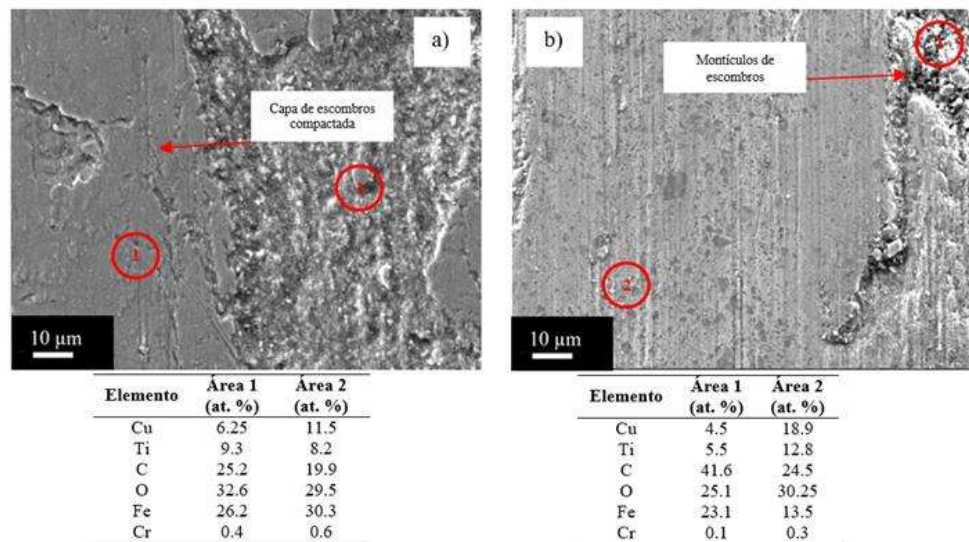


Figura 4.35 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol. a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.

Las superficies desgastadas sometidas en condiciones de carga de 12 N y velocidades de 15 y 30 mm/s se muestran en la Figura 4.36. Puede observarse desprendimiento de material principalmente por abrasión paralelo a la dirección de desgaste, además de la formación de capas de escombros compactadas en el caso de la superficie ensayada a 15 mm/s. Por otro lado, la superficie desgastada de la Figura 4.36b grandes cantidades de montículos de escombros están presentes. El área número 1 de la Figura 4.36a presenta altas concentraciones de hierro, oxígeno y carbono, y porcentajes atómicos menores de Cu y Ti, situadas en la capa de escombros. En el área número 2 localizada en los montículos de partículas está formada por una mezcla de escombros de posibles óxidos de cobre, TiC, y grafito. En las áreas de análisis elemental de la superficie

desgastada de la Figura 4.36b se presentan concentraciones mayores de Cu, Ti, C, O, y Fe, indicando mezcla de partículas de escombros de óxidos de hierro y cobre, así como también TiC.

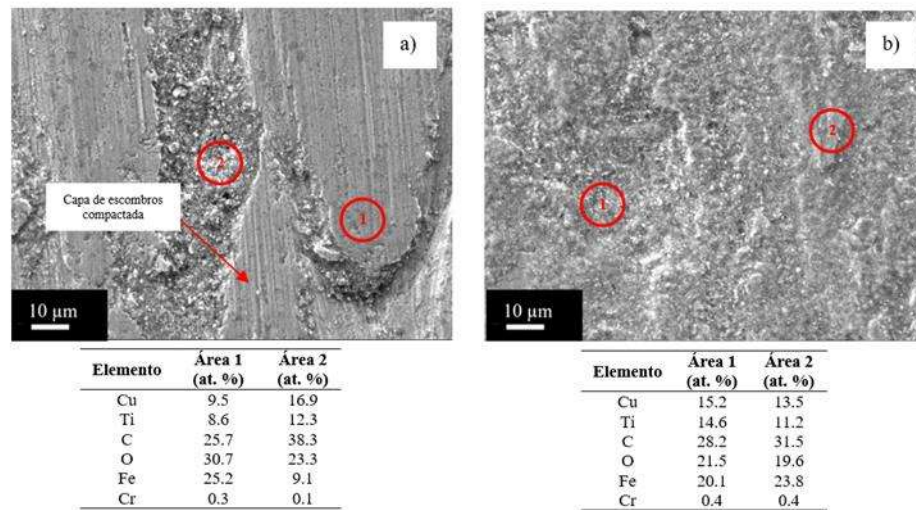


Figura 4.36 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 3% vol. a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.

En general se encontraron capas ásperas en la superficie desgastada compuesta principalmente de partículas desprendidas de carbono, TiC y óxidos de cobre y hierro. Al haber mayor presencia de carbono, existe esparcimiento de grafito en la superficie de contacto, reduciendo el contacto entre superficies. El carbono tiende a ser fácilmente oxidado, por lo que es retirado de la superficie principalmente de esta manera, y por otra parte como escombros de desgaste. Se puede decir, por tanto, que el mecanismo de desgaste para este compuesto fue causado principalmente por la combinación de óxidos en la superficie y abrasión de superficie.

4.5.3.5 Compósito Cu/TiC-Gr 5% vol.

La Figura 4.37 muestra las superficies desgastadas con condiciones de ensayo de 4 N como carga y velocidad de 15 y 30 mm/s. Las superficies desgastadas muestran topografías con marcas de abrasión paralelo la dirección de deslizamiento, montículos y capas compactadas de escombros. De acuerdo al análisis elemental por EDS, las zonas de capas compactadas de escombros de ambas

superficies presentaron altos porcentajes atómicos de oxígeno, hierro y carbono, sugiriendo principalmente acumulación de partículas de óxido de hierro y grafito.

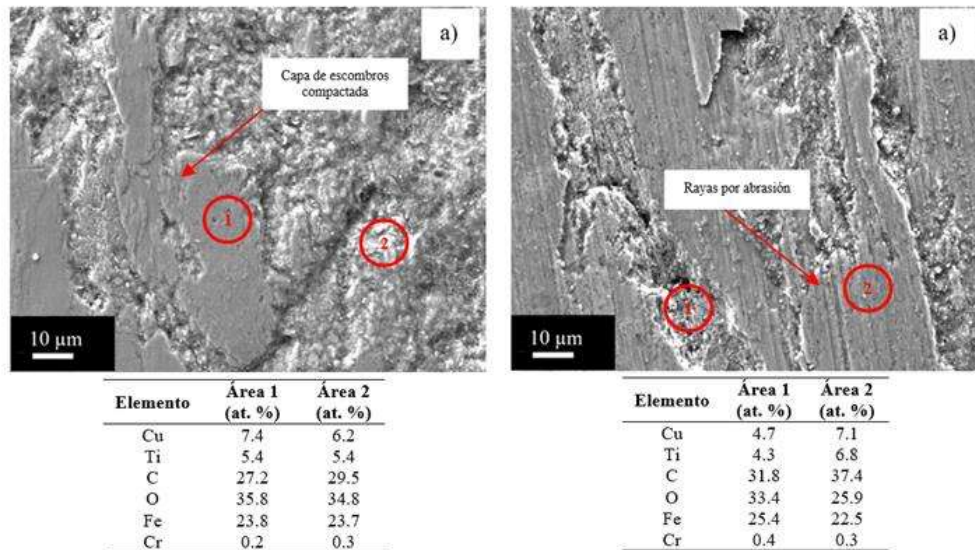


Figura 4.37. Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 5% vol. a) 4 N, 15 mm/s y b) 4 N, 30 mm/s.

Las superficies desgastadas sometidas bajo carga de 8 N y velocidades de 15 y 30 mm/s, son mostradas en la Figura 4.38. Se observan rayas y surcos paralelos a la dirección de desgaste, provocadas por abrasión. En la superficie de la figura 4.38a se puede observar porosidad generada por las partículas de grafito, que resulta en probables y potenciales puntos débiles que originarían grietas. Además, se observan capas de escombros compactados y montículos de partículas escombros distribuidas en la superficie como en los casos anteriores. De acuerdo al análisis elemental EDS del área número uno (Fig. 4.38a) se encontró alta concentración de carbono así como posibles óxidos de hierro y cobre. En el área número 2 localizada en los montículos de escombros, presenta porcentajes atómicos altos de cobre y titanio indicativo del desprendimiento de material de la matriz. Por su parte, la superficie desgastada de la Figura 4.38b indica altos porcentajes atómicos de oxígeno seguido por los elementos de hierro, cobre y titanio, en zonas tanto en las capas de escombros y en los montículos de partículas.

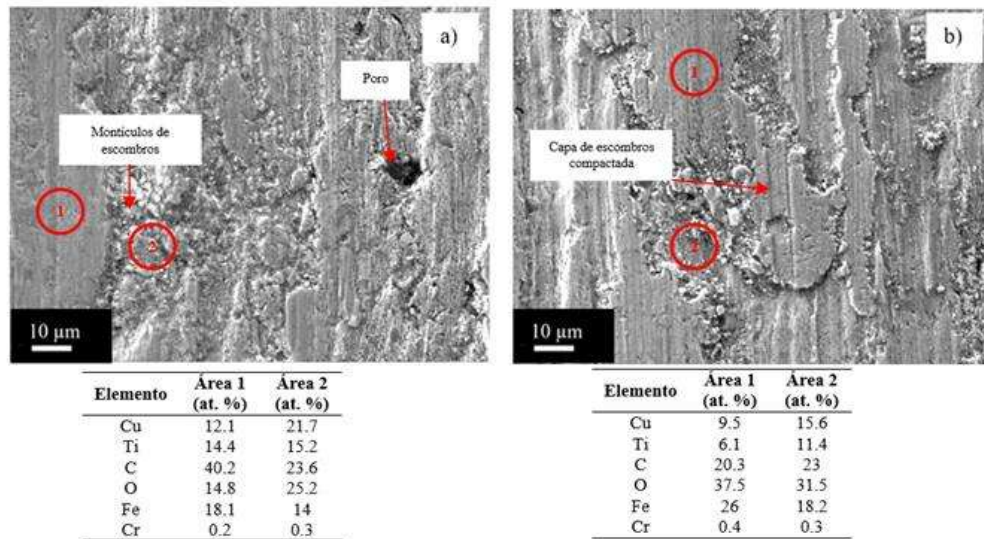


Figura 4.38 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 5% vol. a) 8 N, 15 mm/s y b) 8 N, 30 mm/s.

La Figura 4.39 muestra microfotografías de las superficies desgastada bajo carga de 12 N y velocidad de 15 y 30mm/s. La superficie desgastada de la fig. 4.39a presenta marcas por abrasión, montículos y capas compactadas de escombros. Por otro lado, la superficie desgastada del de la fig. 4.39b, se observa de principalmente montículos de partículas mezcladas de escombros, las zonas de capa de escombros compactada disminuyen con respecto a al aumento de la carga y velocidad, lo cual indica mayor desprendimiento de material de la superficie. De acuerdo al análisis por EDS, estos montículos de escombros están constituidos con concentraciones de O, Cu, Ti, C, y Fe, correspondiente a una mezcla de partículas de escombros de TiC, óxidos de hierro y cobre. El área número 1 de la figura 4. 39a presenta altos porcentajes de hierro, oxígeno y carbono, y porcentajes menores de Cu, Ti, situadas en la capa de escombros. En el área numero 2 localizada en los montículos de partículas está formada por una mezcla de escombros de posibles óxidos de cobre y hierro y partículas de TiC.

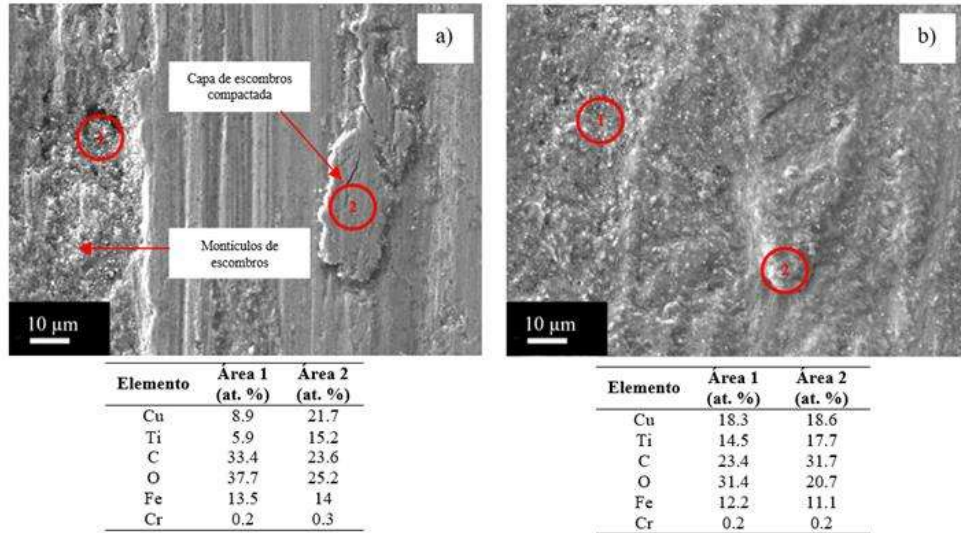


Figura 4.39 Superficies desgastadas del compuesto Cu/TiC-Gr 5% vol. a) 12 N, 15 mm/s y b) 12 N, 30 mm/s.

En este compuesto el desgaste es principalmente abrasivo, así como oxidación de la superficie. Se apreció altas concentraciones de carbono que sugiere un esparcimiento parcial de grafito sobre la superficie desgastada. Esta concentración se ve reducida con el incremento de carga y velocidad, causado por mayor desprendimiento de la superficie.

4.5.4. Mecanismo de desgaste

En la Tabla 4.5 se muestra un compilado de los mecanismos de desgaste presentes en los ensayos realizados a los diferentes materiales. La X es un porcentaje representante al mecanismo de desgaste encontradas las superficies estudiadas con anterioridad.

El cobre presente en gran parte desgaste abrasivo, delaminación por deformación plástica y oxidación de la superficie. La abrasión se es más notable cuando la carga aumenta así como también la velocidad. La fase cerámica es el principal factor responsable de la resistencia al desgaste del compuesto, pues esta endurece al material en bulto. En primer lugar, durante el ensayo de desgaste, la matriz suave de cobre es desprendida del compuesto por la contracara dura de acero. Al incrementar la distancia de deslizamiento resulta en un aumento de la fuerza friccional, causando la fractura o salida de partículas de refuerzo de la matriz. Este desprendimiento de material es más severo cuando aumenta la carga normal aplicada de 4-12 N. Las partículas que están fuera de la matriz, se encuentran atrapadas entre la superficie de contacto del tribo-par por

corta duración. Estas partículas desprendidas pueden desgastar por abrasión también la superficie del compuesto durante el deslizamiento.

Tabla 4.5 Mecanismos de desgaste presentes bajo las distintas condiciones de composición, velocidad y carga en el sistema Cu/TiC y adiciones de grafito.

Velocidad (mm/s)	Carga (N)	Material	Mecanismos de desgaste				
			Abrasión	Oxidación	Delaminación	Adhesión	Fatiga
15	4	Cobre	XXX	XX	X	-	-
		Cu/TiC	XX	XXX	X	-	-
		Cu/TiC-Gr 1% vol.	XX	XXX	X	-	-
		Cu/TiC-Gr 3% vol.	XX	XXX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 5% vol.	XXX	XX	-	-	-
	8	Cobre	XXXX	XX	X	-	-
		Cu/TiC	XXX	XXX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 1% vol.	XXX	XXX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 3% vol.	XXX	XX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 5% vol.	XXX	XX	-	-	-
	12	Cobre	XXXXX	X	X	-	-
		Cu/TiC	XXXX	XX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 1% vol.	XXXX	XX	X	-	-
		Cu/TiC-Gr 3% vol.	XXXX	XX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 5% vol.	XXXX	XX	-	-	-
30	4	Cobre	XXX	X	XX	-	-
		Cu/TiC	XX	XXX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 1% vol.	XXX	XXX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 3% vol.	XXX	XX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 5% vol.	XXX	XX	X	-	-
	8	Cobre	XXXX	X	XX	-	-
		Cu/TiC	XXX	XXX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 1% vol.	XXX	XXX	X	-	-
		Cu/TiC-Gr 3% vol.	XXX	XX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 5% vol.	XXX	XXX	-	-	-
	12	Cobre	XXXXX	X	X	-	-
		Cu/TiC	XXXX	XX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 1% vol.	XXXX	XX	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 3% vol.	XXXX	X	-	-	-
		Cu/TiC-Gr 5% vol.	XXXX	XX	-	-	-

(-)= No presente, 1(X)=1-20%, 2(X)=21-40, 3(X)=41-60%, 4(X)=61-80%,5(X)=81-100

La superficie dura de acero frota repetidamente la superficie del compuesto. Como consecuencia de la repetida acción, hay una formación de microgrietas en ciertos lugares teniendo débil resistencia de unión, es decir, mayor exposición de las partículas de TiC dejando puntos más débiles. Por otro lado, este tipo de compósitos exhiben cierto grado porosidad que resulta en probables y potenciales puntos débiles que originarían grietas. Durante el deslizamiento

subsecuente, algunos fragmentos en forma de partículas irregulares son removidos de la superficie del compuesto como escombros de desgaste. Las partículas desprendidas se aglomeraron en pilas de escombros de desgaste, y esto resulto en la formación de capas compactadas de escombros en la superficie. Esta capa de escombros reduce la abrasión de la superficie áspera de la contraparte.

Como consecuencia de la fricción constante y velocidad de deslizamiento entre las dos superficies, es evidente que hay un aumento de temperatura, y de acuerdo al ambiente donde se llevó a cabo el ensayo tribológico, se observó formación de capas de óxidos en las superficies. Estos óxidos corresponden a óxidos de hierro, presentes mayormente en los compósitos con sistemas Cu/TiC y Cu/TiC-Gr 1%Gr. Sin embargo, con el aumento principalmente de la carga normal, la presencia de óxidos de hierro se vio reducidos por el incremento de óxidos de cobre en la superficie. La deformación del cobre induce a numerosos defectos en la superficie, siendo sitios potenciales para la difusión de oxígeno, dando como resultado la formación de películas de óxido en la superficie de contacto. Por otro lado, el deslizamiento subsecuente fractura la película de óxido formando partículas irregulares, sin embargo, la capa fracturada es reemplazada por otra nueva debido a la rápida oxidación de superficie de contacto. Este ciclo continúa hasta haber terminado el ensayo. Al haber una presencia de grafito, existe esparcimiento de grafito en la superficie de contacto, previniendo la oxidación del cobre. Esto es observado con la reducción de óxidos de cobre en los compósitos con fracciones volumétricos de grafito de 3 y 5%. El carbono tiende a ser más fácilmente oxidado que los metales de transición como el cobre, níquel, etc.

Se puede decir, por tanto, que el mecanismo de desgaste para los compuesto con sistema Cu/TiC con agregados de 1, 3 y 5% vol. de grafito, fue causado principalmente por la combinación de óxidos en la superficie y deformación plástica de la matriz. Los mecanismos de desgaste dados durante el ensayo fue principalmente el abrasivo, seguido por el triboquímico y delaminación. Esto se observa también en otros compósitos de matriz de cobre con refuerzo de SiC, Fe₃Al, YSZ, TiB₂, donde presentan mecanismos de desgaste principalmente el abrasivo y oxidativo [10, 22, 35, 36].

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

- Utilizando la compresión uniaxial a una carga de 14 MPa es posible preparar compactados híbridos en verde con contenidos de 1, 3 y 5% vol. de grafito; los cuales en la etapa de presinterizado a 1250 °C y 1 hr de permanencia, adquieren la resistencia necesaria para ser manipulados para el proceso de infiltración.
- El compósito Cu/TiC-Gr (1, 3 y 5% vol.) fue exitosamente fabricado a través de la técnica convencional de infiltración espontánea por capilaridad, siendo las condiciones óptimas de procesamiento una temperatura de 1350°C y 30 minutos de infiltración.
- Mediante el análisis efectuado por microscopía electrónica de barrido se observó buena unión de la matriz con el TiC. Las partículas de grafito se encontraron distribuidas homogéneamente en la matriz en beneficio de una conducta isotrópica del compósito. Se observaron poros residuales en la interfase Cu-grafito, como consecuencia del bajo ángulo de mojado en dicho sistema de acuerdo a lo reportado en la literatura.
- Los compósitos finales Cu/TiC-Gr presentaron una densidad de entre 6.22 a 6.40 g/cm³ y un grado de porosidad hasta 3%, donde el mayor porcentaje de ésta se trata de poros cerrados debido al contenido volumétrico de grafito.
- La naturaleza suave del grafito y la porosidad residual, afectaron la dureza y módulo elástico de los compósitos Cu/TiC-Gr (1, 3 y 5%vol.) disminuyendo respecto al compósito Cu/TiC fabricado con anterioridad en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM mediante la misma técnica de procesamiento.
- La conductividad térmica del cobre se redujo hasta en un 55% debido al alto porcentaje de refuerzo. Se observó un incremento de CT con el aumento de agregados de grafito.
- El coeficiente de expansión térmica de los compósitos disminuyó aproximadamente 40% respecto del cobre puro. La pendiente de las curvas del cambio longitudinal con respecto a

la temperatura de los compósito fue muy similar, a pesar de diferencia del contenido volumétrico de refuerzo.

- El coeficiente de fricción presento una conducta similar para los compósitos Cu/TiC y Cu/TiC-Gr 1% vol. teniendo el coeficiente de fricción más altos de los sistemas estudiados; en contraste, los compósitos Cu/TiC-Gr 3% vol. y Cu/TiC-Gr 5% vol. presentaron coeficientes de fricción similares y muy bajos debido a su contenido de grafito. Por su parte el cobre presentó un valor intermedio en comparación con los compósitos. Se observó pequeñas variaciones del coeficiente de fricción a causa de las diferentes variables de carga y velocidad.
- Se observó una ligera disminución de la tasa de desgaste con respecto a la fracción volumétrica de grafito. El cobre mostró una tasa de desgaste mucho mayor que la de los compósitos. La tasa de desgaste aumentó con respecto al aumento de carga y velocidad de deslizamiento.
- Se observó que el mecanismo de desgaste principalmente es el abrasivo en todos los ensayos, así como la oxidación de la superficie desgastada (triboquímico), y delaminación por deformación plástica en el cobre sin refuerzo. La presencia de concentraciones altas de carbono en las superficies desgastadas de los compósitos con agregados de 3 y 5% vol. de grafito, indican lubricación parcial.

REFERENCIAS

- [1] A. CHRYSANTHOU, G. ERBACCIO, Enhancing the dispersion of TiC in copper, Journal of Materials Science Letters, 15, 774-775, 1996.
- [2] ASM METALS HANDBOOK, composites, Volume 21, ASM International, 2001.
- [3] D. R. ASKELAND, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Thomson, 3ra edición, México, 1998.
- [4] N. CHAWLA, K. K. CHAWLA, Metal Matrix Composites, Springer, 2nd edition, USA, 2013.
- [5] T. W. CLYNE, P. J. WITHERS, An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge University Press, 1995.
- [6] N. EUSTATHOPOULOS, M.G. NICHOLAS, B. DREVET, Wettability at High Temperature, Editorial Pergamon, UK, 1999.
- [7] R. CHANG, Química, Décima edición, editorial MacGraw-Hill, México, 2010.
- [8] ASM METALS HANDBOOK, Nondestructive Evaluation and Quality Control, Volume 17, ASM International, 2001.
- [9] ASM METALS HANDBOOK, Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, Volume 2, ASM International, 1992.
- [10] K. ZHANG, Z. SHI, H. XIA, K. WANG, G. LIU, G. QIAO, J. YANG, Preparation and thermophysical properties of directional SiC/Cu–Si composite via spontaneous infiltration, Ceramics International, 42, 1, 996-1001, 2016.

- [11] G. C. YAO, Q. S. MEI, J. Y. LI, C. L. LI, Y. MA, F. CHEN, M. LIU, Cu/C composites with a good combination of hardness and electrical conductivity fabricated from Cu and graphite by accumulative roll-bonding, *Materials Design*, 110, 124-129, 2016.
- [12] Y. WANG, Y. GAO, Y. LI, C. ZHANG, L. SUN, W. ZHAI, Research on nickel modified graphite/Cu composites interface, *Surface & Coatings Technology*, 328, 70-79, 2017.
- [13] S. ZHAO, Z. ZHENG, Z. HUANG, S. DONG, P. LUO, Z. ZHANG, Y. WANG, Cu matrix composites reinforced with aligned carbon nanotubes: Mechanical, Electrical and Thermal Properties, *Materials Design*, 675, 82-91, 2016.
- [14] S. MA, N. ZHAO, C. SHIA, E. LIU, C. HEA, F. HEA, L. MAA, Mo₂C coating on diamond: different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites, *Applied Surface Science*, 402, 372-383, 2017.
- [15] J. LI, H. ZHANG, L. WANG, Z. CHE, Y. ZHANG, J. WANG, M. J. KIM, X. WANG, Optimized thermal properties in diamond particles reinforced copper-titanium matrix composites produced by gas pressure infiltration, *Composites: Part A* 91, 189-194, 2016.
- [16] Q. L. CHE, J. J. ZHANG, X. K. CHEN, Y. Q. JI, Y. W. LI, L. X. WANG, S. Z. CAO, L. GUO, Z. WANG, S. W. WANG, Z. K. ZHANG, Y. G. JIANG, Spark plasma sintering of titanium-coated diamond and copper-titanium powder to enhance thermal conductivity of diamond/copper composites, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 33, 67-75, 2015.
- [17] M. HOSSEINI, H. D. MANESH, M. EIZADJOU, Development of high-strength, good-conductivity Cu/Ti bulk nano-layered composites by a combined roll-bonding process, *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 127-130, 2017.

- [18] D. WANG, B. YIN, A. SUN, X. LI, C. QI, B. DUAN, Fabrication of Mo/Cu composite powders by heterogeneous precipitation and the sintering properties of the composite compacts, *Journal of Alloys and Compounds*, 674, 347-352, 2016.
- [19] A. PAPILLON, J. MISSIAEN, J. CHAIX, S. ROURE, H. SCHELLEKENS, Sintering mechanisms of Cu-Cr metallic composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 65, 9-13, 2016.
- [20] C. ZHANG, G. LUO, J. ZHANG, Y. DAI, Q. SHEN, L. ZHANG, Synthesis and thermal conductivity improvement of W-Cu composites modified with WC interfacial layer, *Materials Design*, 127, 233-242, 2017.
- [21] D. WU, L. YANG, C. SHI, Y. WU, W. TANG, Effects of rolling and annealing on microstructures and properties of Cu/Invar electronic packaging composites prepared by powder metallurgy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 1995–2002, 2015.
- [22] P. BHUYAN, S. N. ALAM, D. PANDA, L. KUMAR, H. SINGH, Synthesis and Characterization of Cu-Fe₃Al Composites using Powder Metallurgy Route, *Materials Today: Proceedings* 4, 2, 213–223, 2017.
- [23] Y. SHI, W. CHEN, L. DONG, H. LI, Y. FU, Enhancing copper infiltration into alumina using spark plasma sintering to achieve high performance Al₂O₃/Cu composites, *Ceramics International*, 44, 1, 57-64, 2017.
- [24] X. ZHANG, X. LI, H. CHEN, T. LI, W. SU, S. GUO, Investigation on microstructure and properties of Cu-Al₂O₃ composites fabricated by a novel in-situ reactive synthesis, *Materials and Design* 92, 58–63, 2013.
- [25] C. A. LEON-PATIÑO, E. A. AGUILAR-REYES, M. BRAULIO-SÁNCHEZ, G. RODRÍGUEZ-ORTIZ, E. BEDOLLA-BECERRIL, Microstructure and shear strength of

sintered Cu-Al₂O₃ composite joined to Cu using Ag-Cu and Cu-Zn filler alloys, *Materials and Design*, 54, 845-853, 2014.

- [26] X. WANG, J. LI, Y. ZHANG, Y. WANG, Improvement of interfacial bonding and mechanical properties of Cu-Al₂O₃ composite by Cr-nanoparticle-induced interfacial modification, *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2124-2130, 2016.
- [27] Q.Z. WANG, C.X. CUI, D.M. LU, S.J. BU, Fabrication and properties of a novel ZnO/Cu composite, *Journal of Materials Processing Technology*, 210, 497-503, 2010.
- [28] Z. LU, L. LUO, J. CHEN, X. HUANG, J. CHENG, Y. WU, Fabrication of W-Cu/CeO₂ composites with excellent electric conductivity and high strength prepared from copper-coated tungsten and ceria powders, *Materials Science & Engineering*, 47, 14, 61-66, 2015.
- [29] Y. MIAO, X. XU, K. LIU, N. WANG, Preparation of novel Cu/TiO₂ mischcrystal composites and antibacterial activities for Escherichia coli under visible light, *Ceramics International*, 43, 13, 9583-10636, 2017.
- [30] A. MOGHANIAN, F. SHARIFIANJAZI, P. ABACHI, E. SADEGHI, H. JAFARIKHORAMI, A. SEDGHI, Production and properties of Cu/TiO₂ nano-composites, *Journal of Alloys and Compounds* 698, 518-524, 2017.
- [31] Q. D. QIN, B. W. HUANG, W. LI, F. SHAO, Microstructure development of in situ porous TiO/Cu composites, *Journal of Alloys and Compounds* 672, 590-594, 2016.
- [32] N. KARTHIK, T. N. J. I. EDISON, M. G. SETHURAMAN, Y. R. LEE, Sonochemical fabrication of petal array-like copper/nickel oxide composite foam as a pseudocapacitive material for energy storage, *Applied Surface Science*, 394, 1245-1250, 2016.

- [33] A. FATHY, O. ELKADY, A. ABU-OQAIL, Synthesis and characterization of Cu-ZrO₂ nanocomposite produced by thermochemical process, *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 411-419, 2017.
- [34] P.K. DESHPANDE, J.H. LI, R.Y. LIN, Infrared processed Cu composites reinforced with WC particles, *Materials Science and Engineering A* 429, 58-65, 2006.
- [35] J. MIRAZIMI, P. ABACHI, K. PURAZRANG, Microstructural characterization and dry sliding wear behavior of spark plasma sintered Cu-YSZ composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26, 1745–1754, 2016.
- [36] A. S. SHARMA, K. BISWAS, B. BASU, Microstructure-hardness-fretting wear resistance correlation in ultrafine grained Cu–TiB₂–Pb composites, *Wear* 319, 160-171, 2014.
- [37] Z. XIAOYONG, Z. JUN, C. JUNLING, W. YUCHENG, Structure and Properties of W-Cu/AlN Composites Prepared via a Hot Press-Sintering Method, *Rare Metal Materials and Engineering* 44, 2661-2664, 2015.
- [38] W. S. TIAN, Q. L. ZHAO, Q. Q. ZHANG, F. QIU, Q. C. JIANG, Superior creep resistance of 0.3 wt% nano-sized TiC_p/Al-Cu composite, *Materials Science & Engineering*, 700, 42-48, 2017.
- [39] D. M. JARZĄBEK, M. MILCZAREK, T. WOJCIECHOWSKI, C. DZIEKOŃSKI, M. CHMIELEWSKI, The effect of metal coatings on the interfacial bonding strength of ceramics to copper in sintered Cu-SiC composites, *Ceramics International*, 43, 6, 5283-5291, 2017.
- [40] Q. L. WU, W. G. LI, N. ZHONG, Corrosion behavior of TiC particle-reinforced 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 53, 4258-4264, 2011.

- [41] L. BOURITHIS, A. MILONAS, G.D. PAPADIMITRIOU, Plasma transferred arc surface alloying of a construction steel to produce a metal matrix composite tool steel with TiC as reinforcing particles, *Surface and Coating Technology*, 165, 286-295, 2003.
- [42] R. X. SHI, Z. WANG, P. YANG, G. P. SHI, Influence of cobalt on the oxidation resistance of Al₂O₃-TiC composites at 800–1000 C in air, *Corrosion Science*, 88, 101–108, 2014.
- [43] A. R. KENNEDY, A. E. KARANTZALIS, S. M. WYATT, The microstructure and mechanical properties of TiC and TiB₂-reinforced cast metal matrix composites, *Materials Science*. 34, 933-940, 1999.
- [44] H. KAFTELEN, U. UNLU, G. GULLER, M. L. Ovecoglu, H. Henuin, Comparative processing-structure-property studies of Al-Cu matrix composites reinforced with TiC particulates. *Composites A*, 42, 812-824, 2011.
- [45] M. MAZAHERI, M. MERATIAN, R. EMADI, A. NAJARIAN, Comparison of microstructural and mechanical properties of Al-TiC, Al-B₄C and Al-TiC-B₄C composites prepared by casting techniques. *Materials Science & Engineering A*, 560, 278-287, 2013.
- [46] Z. D. SHUA, T. JIAN, Q. FENG, W. J. GUO, J. Q. CHUAN, Effects of nano-TiC_p on the microstructures and tensile properties of TiC_p/Al-Cu composites, *Materials Characterization*, 2014.
- [47] K. RAVIKUMAR, K. KIRAN, V. S. SREEBALAJI, Micro structural characteristics and mechanical behaviour of aluminium matrix composites reinforced with titanium carbide, *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 795-801, 2017.
- [48] J. YIN, H. ZHANG, X. XIONG, H. TAO, P. WANG, C. DENG, Influence of applied load on wear behavior of C/C-Cu composites under electric current, *Progress in Natural Science: Materials International*, 27, 192-196, 2017.

- [49] D. M. BISHOP, J. CHAMBERS, Plastic dry bearings in switch slide baseplates, *Journal of Rep. Proceedings* 108, 155-173, 1990.
- [50] Y. WANG, Y. GAO, L. SUN, Y. LI, B. ZHENG, W. ZHAI, Effect of physical properties of Cu-Ni-graphite composites on tribological characteristics by grey correlation analysis, *Results in Physics* 7, 263-271, 2017.
- [51] J. Kovacik, S. Emmer, J. Bielek, L. Kelesi. Effect of composition on friction coefficient of Cu-graphite composites, *Wear* 265, 417-421, 2008.
- [52] S. REN, Q. HONG, J. CHEN, X. HE, X. QU, The influence of matrix alloy on the microstructure and properties of (flake graphite + diamond)/Cu composites by hot pressing, *Journal of Alloys and Compounds* 652, 351-357, 2015.
- [53] D. MORTIMER, M. NICHOLAS, The Wetting of Carbon by Copper and Copper Alloys. *Materials Science & Engineering*, 5, 149-155, 1970.
- [54] S.M. DEVINCENT, D.L. ELLIS, Y G. M. MICHAL, Graphite/Copper Alloy Interfacial Energies determined Using the sessile Drop Method, NASA Report, 1991.
- [55] G. V. SAMSONOV, A. D. PANASYUK AND G. K. KOZINA, SOV. Contact reaction of refractory compounds with liquid metals, *Powder Metallurgy* 71, 874-878, 1968.
- [56] J. MARTÍNEZ ALCANTAR, Unión de compósitos TiC/Cu a Cobre por técnicas de Brazing. Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSH, México, 2011
- [57] C. R. RAMBO, N. TRAVITZKY, K. ZIMMERMANN, P. GREIL, Synthesis of TiC/Ti-Cu composites by pressureless reactive infiltration of TiCu alloy into carbon preforms fabricated by 3D-printing, *Materials Letters*, 59, 1028-1031, 2005.

- [58] C. R. RAMBO, N. TRAVITZKY, P. GREIL, Conductive TiC/Ti-Cu/C composites fabricated by Ti-Cu alloy reactive infiltration into 3D-printed carbon performs, *Journal of Composite Materials*, 59, 1028-1031, 2005.
- [59] S. RATHOD, O.P. MODI, B.K. PRASAD, A. CHRYSANTHOU, D. VALLAURI, V.P. DESHMUKH, A.K. SHAH, Cast in situ Cu-TiC composites: Synthesis by SHS route and characterization, *Journal of Materials Science and Engineering A* 502, 1-2, 91-98, 2009.
- [60] R. G. CHANDRAKANTH, K. RAJKUMAR, S. ARAVINDAN, Influence of TiC reinforcement on Copper-TiC-graphite hybrid composite processed through microwave sintering, *International Journey Advance Manufacture Technology*, 47, 522-530, 2009.
- [61] R. G. CHANDRAKANTH, K. RAJKUMAR, S. ARAVINDAN, Fabrication of copper-TiC-graphite hybrid metal matrix composites through microwave processing, *International Journey Advance Manufacture Technology*, 48, 645-653, 2010.
- [62] J. ZHUANG, Y. LIU, Z. CAO, Y. LI, The Influence of Technological Process on Dry Sliding Wear Behaviour of Titanium Carbide Reinforcement Copper Matrix Composites, *Materials Transactions*, 51, 12, 2311-2317, 2010.
- [63] P. L. MENEZES, S. P. INGOLE, M. NOSONOVSKY, S. V. KAILAS, M. R. LOVELL, *Tribology for Scientists and Engineers*, Editorial Springer, New York, 2013.
- [64] ASM METALS HANDBOOK, Friction, Lubrication and wear technology, Volume 18, ASM International, 1992.
- [65] B. BHUSHAN, Principles and Applications of tribology, Wiley Primera edición, New York, 2013.

- [66] IAN HUTCHINGS, PHILIP SHIPWAY, Tribology Friction and Wear of Engineering Materials, Segunda edición, Elsevier, 2017.
- [67] R. TYAGI, J. PAULO DAVID, Processing Techniques and Tribological Behavior of Composite Materials, IGI Global, 2015.
- [68] H. K. GARGI, K. VERMA, A. MANNA, R. KUMAR, Hybrid Metal Matrix Composites and further improvement in their machinability- A Review, International Journal of Latest Research in Science and Technology, 1, 1:36-44, 2278-5299, 2012.
- [69] H. C. PARK. Wear behavior of hybrid metal matrix composite materials, Scripta Metallurgica et Materialia; 27,465–470, 1992.
- [70] S. BASVARAJAPPA, G. CHANDRAMOHAN, A. MAHADEVAN, M. THANGAVELU, R. SUBRAMANIAN, P. GOPALAKRISHNAN, Influence of sliding speed on the dry sliding wear behavior and the subsurface deformation on hybrid metal matrix, Wear, 262, 1007-1012, 2007.
- [71] M. L. TED GUO, C. Y. A. TSAO: Tribological behavior of self-lubricating aluminium/SiC/graphite hybrid composites synthesized by the semi-solid powder-densification method, Composites Science and Technology, 60,1, 65-75, 2000.
- [72] S. MITROVIC, M. BABIC, B. STOJANOVI, N. MILORADOVI, Tribological potential of hybrid composites based on zinc and aluminium alloys reinforced with sic and graphite particles, 12th International Conference on Tribology, Serbia, 2011.
- [73] H. FALLAHDOOST, A. NOURI, A. AZIMI, Dual functions of TiC nanoparticles on tribological performance of Al/graphite composites, Journal of Physics and Chemistry of Solids 93, 137-144, 2016.

- [74] C.S. RAMESH, R. NOOR AHMED, M.A. MUJEEBU, M.Z. ABDULLAH, Development and performance analysis of novel cast copper–SiC–Gr hybrid composites, *Materials and Design* 30, 1957–1965, 2009.
- [75] F. AKHTAR, S. J. ASKARI, K. A. SHAH, X. DU, S. GUO, Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix composites, *Journal of Materials Characterization*, 30, 327-336, 2009.
- [76] K. RAJKUMAR, S.ARAVINDAN, Tribological performance of microwave sintered copper–TiC–graphite hybrid composites, *Journal of Tribology International*, 44, 347–358, 2011.
- [77] ASTM E1876-96, Standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration, 2015.
- [78] ASTM G 99-95a, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, 2000.
- [79] FREDERICK C. BROWN. *Fisica de los Sólidos, cristales iónicos, vibraciones de las redes e imperfecciones*, Reverte, México, 2004.
- [80] R. ZHANG, X. HE, Z. CHEN, X. QU, Influence of Ti content on the microstructure and properties of graphite flake/Cu-Ti composites fabricated by vacuum hot pressing, *Vacuum* 141, 265-271, 2017.
- [81] S. ELOMARI, R. BOUKHILI, C. SAN MARCHI, A. MORTENSEN, D.J. LLOYD, Thermal expansion responses of pressure infiltrated SiC/Al metal-matrix composites, *Journal of Materials Science*, 32, 2131-2140, 1997.
- [82] R.U. VAIDYA, K.K. CHAWLA, Thermal expansion of metal-matrix composites, *Composites Science and Technology*, 50, 13-22, 1994.

[83]J. SADANANDAM, G. BHIKSHAMAIAH, B. GOPALAKRISHNA, S.V. SURYANARAYANA, Y.R. MAHAJAN, M.K. JAIN, Effect of different reinforcements on the thermal expansion of 2124 aluminium metal-matrix composites, Journal of Materials Science Letters, 11, 1518-1520,1992.