



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

UNIVERSIDAD MICHOAQUANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALÚRGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Caracterización Tribológica del Sistema Híbrido Cu/TiO₂-Grafeno

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

ING. JULIO CÉSAR CISNEROS VÁZQUEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO

Morelia, Michoacán a diciembre del 2025

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Agradezco al Dr. Carlos Alberto León Patiño por brindarme la oportunidad y confianza de realizar el proyecto. Agradezco su apoyo y orientación durante el desarrollo del proyecto.

A la secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo recibido para la realización del proyecto mediante la beca de manutención otorgada.

Al comité tutorial conformado por la Dra. Noemi Ortiz Lara, Dr. Ricardo Morales Estrella, Dr. Eduardo Cortes Carrillo, Dra. Enna Atenea Aguilar Reyes y Dra. Deysi Ramírez Vinasco por brindarme su apoyo y orientación para la conclusión de este proyecto. Al igual a la plantilla de doctores y técnicos del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo por su aporte en la realización de este proyecto.

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

Dedico mi tesis a mis padres y hermanos que me han mostrado un gran apoyo y motivación en la realización de este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS	I
ÍNDICE GENERAL	II
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1	3
INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Objetivo general.....	4
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis	6
1.4 Metas científicas	7
CAPÍTULO 2	8
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Sistemas compósitos híbridos de matriz metálica	8
2.2. Procesamiento sólido de compósitos metálicos e híbridos	10
2.2.1. Métodos por tecnología de polvos	11
2.2.2 Métodos de pre-dispersión de nanopartículas	13
2.2.3. Compósitos híbridos mediante molienda de alta energía y sinterización	14
2.2.4 Influencia de las fases en la compresibilidad metal-cerámico	17
2.3. Compósitos convencionales e híbridos de matriz de cobre	19
2.4. Propiedades tribológicas en compósitos de matriz metálica.....	23
2.4.1 Desgaste en compósitos reforzados con partículas	26
2.5 Grafeno como lubricante sólido.....	28
2.6 Propiedades termofísicas en materiales compósitos	32
CAPÍTULO 3	39
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39

3.1 Procesamiento de los compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	40
3.1.1 Materiales precursores.....	40
3.1.2 Formación de hojuelas a partir de polvo de Cu.....	40
3.1.3 Pre-dispersión de nanopartículas y mezclado de polvos	40
3.1.4 Compactación axial y sinterización.....	41
3.2 Caracterización de precursores y compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	42
3.2.1 Caracterización morfológica	42
3.2.2 Tamaño y distribución de tamaño de partícula	42
3.2.3 Caracterización microscópica	43
3.2.4 Caracterización de propiedades físicas y mecánicas	43
3.2.4.1 Densidad	43
3.2.4.2 Dureza.....	44
3.2.5 Caracterización térmica.....	44
3.2.5.1 Conductividad térmica.....	44
3.2.5.2 Dilatación térmica.....	45
3.3 Conducta tribológica de compósitos	46
3.3.1 Caracterización de huellas de desgaste	46
3.4 Estabilidad térmica dimensional de cobre y compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs .	47
CAPÍTULO 4	48
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1 Reacciones termoquímicas en compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	48
4.2 Caracterización morfológica de polvos precursores	51
4.3 Caracterización morfológica de polvos procesados por molienda mecánica	53
4.3.1 Caracterización microestructural de polvos compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	55
4.4 Análisis de tamaño de partícula de polvos de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	58
4.5 Compresibilidad de los polvos de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	60
4.6 Caracterización microestructural de los compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	63

4.7 Propiedades físicas y mecánicas de sinterizados de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs..	68
4.7.1 Densidad.....	68
4.7.2 Microdureza	70
4.8 Propiedades termofísicas de pastillas de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	72
4.8.1 Conductividad térmica	72
4.8.2 Coeficiente de expansión térmica (CET)	77
4.9 Estabilidad térmica dimensional de pastillas de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs.....	79
4.10 Comportamiento tribológico de sinterizados de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs	85
4.10.1 Preparación de superficies de desgaste de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs.....	85
4.10.2 Coeficiente de fricción en sinterizados de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs.....	87
4.10.3 Tasa de desgaste en sinterizados de Cu, Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs.....	90
4.11 Análisis morfológico de las huellas de desgaste en ensayos a 4 N y 12 N.....	92
4.11.1 Análisis morfológico y mecanismos de desgaste en huellas obtenidas a 4 N....	92
4.11.2 Análisis morfológico y mecanismos de desgaste en huellas obtenidas a 12 N..	96
4.11.3 Análisis por perfilometría de huellas de desgaste	101
4.11.4 Análisis de la subsuperficie de muestras desgastadas	105
4.11.5 Análisis de la superficie de las bolas contraparte de desgaste	107
4.11.6 Análisis de los escombros de desgaste.....	110
CAPÍTULO 5	112
CONCLUSIONES.....	112
REFERENCIAS	115
APÉNDICE	126

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 Estructura esquemática de un compósito híbrido con doble fase de refuerzo dispersa en una matriz continua (8).....	8
Figura 2.2 Ejemplos de matrices y refuerzos empleados en compósitos e híbridos (10,14).	10
Figura 2.3 Clasificación de los métodos de procesamiento en estado sólido de compósitos de matriz metálica e híbridos (15).	11
Figura 2.4 Esquema del proceso convencional de la tecnología de polvos (16).	12
Figura 2.5 Métodos de dispersión de aglomerados de nanopartículas en medios líquidos (23–25).	14
Figura 2.6 Proceso de obtención de HMMC por tecnología de polvos en hojuelas (25,29,30).	15
Figura 2.7 Representación esquemática de la microestructura según el tamaño de partícula de la matriz: a) partículas finas, b) partículas medianas; c) partículas gruesas (31).	16
Figura 2.8 Representación esquemática de morfologías de partículas según su dimensión (35).	17
Figura 2.9 Compresibilidad de polvos compósitos Cu-Al/SiC en función del tiempo de molienda y contenido de partículas refuerzo de SiC (37).	18
Figura 2.10 Microestructura y densidad de materiales compósitos reforzados con nanopartículas.....	21
Figura 2.11 Microestructura de compósitos híbridos de matriz metálica. a) Cu/TiC-Al ₂ O ₃ ; b) Cu/SiC-Gr (44,45).	22
Figura 2.12 Ensayos tribológicos de desgaste: a) configuración anillo sobre disco (ring-on-disk),	25
Figura 2.13 Mecanismos de degaste: a) adhesivo, b) abrasivo, c) por fatiga y d) por corrosión (51).	26
Figura 2.14 Secciones transversales de desgaste de compósitos: a) Cu/ZrO ₂ y b) Cu/Al ₂ O ₃ (53,54).	28
Figura 2.15 Representación esquemática de la estructura bidimensional del grafeno con configuración hexagonal de átomos de carbono (57).	30

Figura 2.16 Coeficientes de fricción en compósitos de matriz de cobre reforzados con nanoplaquetas de grafeno (GNP) obtenidos por tecnología de polvos (64).	31
Figura 2.17 Efecto del contenido de partículas de TiO ₂ en: a) dureza, b) tamaño de grano, c) coeficiente de fricción y d) tasa de desgaste del compósito Cu/TiO ₂ -Gr (65).	32
Figura 2.18 Capacidades caloríficas específicas de polvos compósitos evaluadas por calorimetría diferencial de barrido: a) Cu/MLG, b) Cu/hBN y c) Cu con recubrimiento de grafeno. (67,68).	34
Figura 2.19 Difusividad térmica de compósitos de matriz de cobre con diferentes refuerzos: a) Cu/GNPs, b) Cu/MLG y c) Cu/hBN. (67,69).....	35
Figura 2.20 Conductividad térmica de compósitos de matriz de cobre con fases cerámicas:	36
Figura 2.21 Coeficientes de expansión térmica de compósitos de matriz de cobre:	37

CAPÍTULO 3

Figura 3. 1 Diagrama de la metodología experimental para la síntesis de compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs.	39
Figura 3. 2 Representación esquemática del ciclo térmico de sinterización aplicado a los compactos en verde, bajo atmósfera reductora.....	42
Figura 3.3 Representación del método laser flash para la medición de conductividad térmica, basado en la detección del aumento de temperatura entre caras opuestas.....	45
Figura 3.4 Perfil térmico aplicado durante los ensayos de estabilidad dimensional, consistente en tres ciclos consecutivos de calentamiento y enfriamiento entre 25 °C y 600 °C.....	47

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 Variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) de reacciones relevantes durante el procesamiento del compósito Cu/TiO ₂ e híbrido Cu/TiO ₂ -GNPs por tecnología de polvos.	51
Figura 4.2 Morfología de polvos precursores. a) Cobre; b) óxido de titanio (TiO ₂);.....	53

Figura 4.3 Partículas de cobre, antes y después de la molienda mecánica. a) Cu puro. b) Hojuelas de Cu. c) Partículas compósito Cu/TiO ₂ . d) Partículas compósito Cu/TiO ₂ -GNPs.	54
Figura 4.4 Mapeos de elementos en polvos compósito Cu/TiO ₂ . a) Imagen SEM, b) cobre, c) titanio y d) oxígeno.....	56
Figura 4.5 Mapeos de elementos en polvos compósitos Cu/TiO ₂ -GNPs. a) Imagen SEM, b) cobre, c) titanio, d) oxígeno y e) carbono.....	57
Figura 4.6 Curvas de distribución de tamaño de partícula. a) Frecuencia y b) Acumulativa, para cobre, hojuelas de cobre y polvos compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs.	59
Figura 4.7 Comportamiento de compresibilidad de los polvos metálicos y compósitos.	62
Figura 4.8 Microestructura de compósitos sinterizados a 850 °C.	65
Figura 4.9 Análisis químico line-scan mediante EDS. a) Compósito Cu/TiO ₂ ;.....	66
Figura 4.10 Mapeos de elementos en el compósito Cu/TiO ₂	67
Figura 4.11 Mapeos de elementos en el compósito Cu/TiO ₂ -GNPs.	68
Figura 4.12 Valores promedio de microdureza Vickers obtenidos aplicando una carga de 200 g.	72
Figura 4.13 Capacidad calorífica específica de materiales sinterizados a 850 °C.	73
Figura 4.14 Difusividad térmica de materiales sinterizados a 850 °C.	75
Figura 4.15 Conductividad térmica de materiales sinterizados a 850 °C.....	76
Figura 4.16 Coeficientes de expansión térmica de pastillas base cobre y compósitos Cu/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ -GNPs.	78
Figura 4. 17 Curvas de deformación térmica para sinterizados de cobre en un rango de temperatura de 25 °C a 600 °C. a) Tres ciclos continuos sobrepuertos. b), c) y d) son el primer, segundo y tercer ciclo de calentamiento-enfriamiento.	81
Figura 4. 18 Historial de estrés plástico residual para materiales expuestos a tres ciclos de calentamiento de 25 °C a 600 °C.....	83
Figura 4. 19 Deformación máxima diferencial en materiales expuestos a tres ciclos de calentamiento entre 25 °C y 600 °C.	84
Figura 4.20 Análisis de perfilometría de muestras de cobre tratadas con desbaste mecánico y pulido. a) Área de análisis; b) perfil de rugosidad.....	86

Figura 4.21 Coeficientes de fricción por desgaste en seco en sinterizados de cobre y materiales compósitos a cargas de: a) 4 N y b) 12 N.	88
Figura 4.22 Coeficientes de desgaste para materiales de cobre y compósitos.	91
Figura 4.23 Huellas de desgaste obtenidas en ensayos pin-on-disc bajo una carga normal de 4 N.	94
Figura 4.24 Huellas de desgaste obtenidas en ensayos pin-on-disc bajo una carga normal de 12 N.	97
Figura 4.25 Perfiles de huellas de desgate obtenidos mediante perfilometría óptica.....	102
Figura 4.26 Análisis químico en línea (line scan) de las huellas de desgaste obtenidas bajo una carga normal de 12 N. a) Cu Hojuelas; b) compósito Cu/TiO ₂ ; c) híbrido Cu/TiO ₂ -GNPs.....	104
Figura 4.27 Cortes transversales de la subsuperficie en las huellas de desgaste para las muestras de Cu nodular, Cu en hojuelas, compósito Cu/TiO ₂ y compósito híbrido Cu/TiO ₂ -GNPs.....	106
Figura 4.28 Superficie de bolas de alúmina contrapartes para las muestras de Cu en hojuelas, compósito Cu/TiO ₂ y compósito híbrido Cu/TiO ₂ -GNPs.....	109
Figura 4. 29 Escombros producto del desgaste para las muestras de: a) Cu en hojuelas; b) compósito Cu/TiO ₂ , y c) compósito híbrido Cu/TiO ₂ -GNPs.	110

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1 Propiedades físicas y mecánicas del cobre (39,40).	19
Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas del grafeno reportadas en (58–60).....	29
Tabla 2.3 Propiedades termofísicas representativas del cobre y	33

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1 Densidad de los compactos en verde a 345 MPa.	63
Tabla 4.2 Densidad de los compactos sinterizados a 850 °C.	70
Tabla 4.3 Valores de rugosidad Ra obtenidas por perfilometría para ensayos de desgaste.	87

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron compósitos de matriz de cobre reforzados con TiO₂ y nanoplaquetas de grafeno (GNPs), obtenidos mediante molienda mecánica de alta energía, compactación en frío y sinterización en atmósfera reductora. Se estudiaron sinterizados de Cu nodular, Cu laminar, compósito Cu/TiO₂ (5 % en peso) y compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs (5 % TiO₂, 1 % GNPs) para evaluar su comportamiento microestructural, termofísico y tribológico bajo desgaste en seco.

El análisis termoquímico confirmó la reducción de óxido superficial de Cu durante la sinterización, así como la estabilidad del TiO₂ y del grafeno. La molienda transformó el Cu en hojuelas con mayor área superficial, favoreciendo la difusión y la densificación, mientras que la reducción de deformabilidad plástica en los compósitos incrementó su porosidad. El TiO₂ mostró dispersión homogénea y el grafeno actuó como amortiguador interparticular, generando partículas más grandes y menos angulares.

La incorporación de refuerzos redujo la dureza y la conductividad térmica debido a discontinuidades interfaciales que limitaron la transferencia de carga y calor, pero mejoró la estabilidad dimensional; el compósito híbrido presentó la menor deformación residual tras el ciclado térmico, evidenciando una restricción microestructural efectiva.

Tribológicamente, el grafeno actuó como lubricante sólido a baja carga, reduciendo el coeficiente de fricción; sin embargo, bajo 12 N la baja cohesión de la matriz híbrida favoreció el colapso interfacial y la formación de conglomerados abrasivos, incrementando el desgaste. En contraste, Cu/TiO₂ mostró un régimen adhesivo-abrasivo estable y el cobre puro registró las menores tasas debido a su alta densificación y continuidad matricial. Los análisis topográficos y line-scan demostraron que solo los materiales con cohesión matricial desarrollan capas triboxidativas protectoras, mientras que el híbrido pierde esta capacidad, operando bajo microcorte y delaminación por remoción acelerada de material.

En conclusión, aunque la incorporación conjunta de GNPs y TiO₂ reduce la fricción, ello no asegura un mejor desempeño tribológico: la funcionalidad del grafeno depende del anclaje interfacial y de la continuidad matricial. Optimizar estas condiciones es esencial para el desarrollo de compósitos híbridos de alto desempeño.

Palabras clave: Compósitos de matriz metálica, compósito híbrido, Cu, GNPs, tecnología de polvos, desgaste en seco.

ABSTRACT

In this work, copper matrix composites reinforced with TiO₂ and graphene nanoplatelets (GNPs) were synthesized and characterized. The materials were produced by high-energy mechanical milling, cold compaction, and sintering under a reducing atmosphere. Four systems were investigated: nodular Cu, lamellar Cu, Cu/TiO₂ composite (5 wt.% TiO₂), and hybrid Cu/TiO₂-GNPs (5 wt.% TiO₂, 1 wt.% GNPs), with the purpose of evaluating their microstructural, thermophysical and tribological behavior under dry sliding wear.

Thermochemical analysis confirmed the reduction of surface copper oxides during sintering, along with the stability of TiO₂ and graphene. Mechanical milling transformed Cu powders into flakes with increased surface area, improving diffusion and densification, whereas the reduced plastic deformability of the composites led to higher residual porosity. TiO₂ exhibited homogeneous dispersion within the matrix, while GNPs acted as interparticle dampeners, producing larger and less angular particles.

The incorporation of reinforcements decreased hardness and thermal conductivity due to interfacial discontinuities that hindered load transfer and heat transport. However, dimensional stability improved, with the hybrid composite exhibiting the lowest residual strain under thermal cycling, evidencing effective microstructural constraint.

From a tribological standpoint, graphene acted as an effective solid lubricant at low load, decreasing the coefficient of friction; however, under 12 N, the low matrix cohesion in the hybrid system promoted interfacial collapse and the formation of abrasive conglomerates, increasing wear. In contrast, Cu/TiO₂ displayed a more stable mixed adhesive–abrasive regime, and pure copper showed the lowest wear rates due to its high densification and matrix continuity. Topographic and line-scan analyses demonstrated that only materials with adequate matrix cohesion develop protective tribo-oxidative layers, while the hybrid system loses this capability and undergoes microcutting and delamination governed by accelerated material removal.

In conclusion, although the combined incorporation of GNPs and TiO₂ reduces friction, it does not guarantee improved tribological performance; graphene functionality depends on proper interfacial anchoring and matrix continuity. Optimizing these conditions is essential for the development of high-performance hybrid metal–matrix composites.

Keywords: Metal matrix composites, hybrid composite, Cu, GNPs, powder metallurgy, dry wear.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El cobre es un metal ampliamente utilizado en la fabricación de componentes para la industria eléctrica y electrónica debido a sus excelente conductividad térmica y eléctrica. Sin embargo, su baja resistencia mecánica, que lo hace susceptible a fallas bajo esfuerzos severos de tensión o compresión, y su alta expansión térmica limitan su desempeño en aplicaciones sometidas a cargas mecánicas y ciclos térmicos severos, lo que puede inducir fallas prematuras en los sistemas. Estas limitaciones han impulsado la investigación y el desarrollo de compósitos de matriz metálica (MMC), con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas del cobre, permitiendo su aplicación en sectores como el automotriz, aeronáutico y de transporte avanzado.

Los compósitos de matriz metálica son materiales avanzados conformados por dos o más fases distintas, separadas por una interfaz, lo que permite obtener propiedades mejoradas en comparación con los metales monolíticos. La matriz, generalmente dúctil, proporciona soporte estructural y distribuye cargas mecánicas, mientras que la fase de refuerzo, usualmente de naturaleza cerámica, mejora la resistencia mecánica, la estabilidad química y la dureza del material, además de conferir baja densidad y reducir el coeficiente de expansión térmica. Entre los refuerzos más utilizados en compósitos de matriz de cobre se encuentran partículas de Al_2O_3 , SiC , TiC y TiO_2 , las cuales incrementan la resistencia al desgaste y la rigidez, proporcionando estabilidad dimensional al material [1–4].

En los últimos años, el desarrollo de compósitos híbridos ha cobrado relevancia, ya que la combinación de múltiples refuerzos permite optimizar simultáneamente diversas propiedades del material. En particular, la incorporación de nanomateriales como el grafeno ha despertado gran interés debido a su estructura bidimensional, su elevada resistencia mecánica, su excelente conductividad térmica y su capacidad para actuar como lubricante sólido. Junto con el óxido de titanio (TiO_2), que aporta alta dureza y estabilidad térmica, el grafeno puede mejorar significativamente el comportamiento tribológico del cobre,

reduciendo la fricción y el desgaste en aplicaciones sometidas a condiciones de contacto deslizante [5].

En este contexto, la presente investigación se centra en la síntesis y caracterización del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs, compuesto por una matriz de cobre reforzada con 5% en peso de TiO₂ y 1% en peso de nanoplaquetas de grafeno (GNPs). Se evaluó su desempeño tribológico mediante ensayos de desgaste en seco, aplicando cargas de 4 N y 12 N a una velocidad de deslizamiento de 15 mm/s y una distancia de 100 m. La fabricación del compósito híbrido se realizó a través de tecnologías de procesamiento de polvos, incluyendo molienda mecánica para la dispersión homogénea de los refuerzos, compactación en frío para la formación de preformas en verde y consolidación por sinterización convencional. Los experimentos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Materiales Compuestos del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

1.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la adición de partículas de óxido de titanio (TiO₂) y nanoláminas de grafeno (GNPs) en una matriz de cobre sobre las propiedades tribológicas, térmicas y estructurales del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs, procesado mediante tecnología de polvos, a través de ensayos de deslizamiento en seco y análisis de su comportamiento térmico.

Objetivos particulares

- Caracterizar microestructuralmente los polvos precursores de Cu, TiO₂ y GNPs y mediante técnicas de análisis morfológico, estructural y composicional, y evaluar la compresibilidad de sus mezclas a través de ensayos de compactación axial en frío, determinando la presión óptima para la conformación de los compactos en verde.
- Procesar los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs mediante molienda mecánica de alta energía y pre-dispersión ultrasónica de nanopartículas, seguida de compactación axial y sinterización sin presión.

- Caracterizar la morfología y microestructura de los compósitos sinterizados Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, evaluando la distribución y grado de incorporación de las fases de refuerzo, así como la densidad, porosidad e integridad de la interfaz matriz-refuerzo.
- Analizar la estabilidad y el desempeño térmico de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs mediante la determinación del coeficiente de expansión térmica por dilatometría y de la conductividad térmica a través del método pulsos láser.
- Estudiar el comportamiento tribológico de la matriz de cobre sin reforzar y de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs mediante ensayos de desgaste por deslizamiento en seco en un sistema rotatorio de bola sobre plano, evaluando el coeficiente de fricción, la tasa de desgaste y la morfología de las huellas de desgaste bajo distintas condiciones de carga y velocidad.

1.2 Justificación

El cobre es fundamental en la industria eléctrica y electrónica debido a su excelente conductividad térmica y eléctrica; sin embargo, su baja resistencia mecánica y alta susceptibilidad al desgaste limitan su desempeño en aplicaciones con altas cargas y ciclos térmicos severos. Los compósitos de matriz metálica ofrecen una solución eficaz para mejorar la resistencia al desgaste, la estabilidad térmica y la vida útil del material.

Este estudio combina óxido de titanio (TiO₂), que aporta dureza y estabilidad química, con nanoplaquetas de grafeno (GNPs), que reducen la fricción y el desgaste. La sinergia de estos refuerzos permite desarrollar un material más resistente y funcional, ideal para sectores como la industria automotriz, aeroespacial y de manufactura avanzada, donde la eficiencia y confiabilidad son esenciales.

Desde el punto de vista científico, este compósito híbrido contribuye al entendimiento de la dispersión e interacción de los refuerzos en la matriz de cobre, y su impacto en las propiedades finales del material. Las técnicas de procesamiento de polvos, como la molienda mecánica y la sinterización, permiten obtener una microestructura homogénea y una integración adecuada de los refuerzos, mejorando el desempeño del material.

Este avance tiene un impacto social al mejorar la seguridad y eficiencia de dispositivos eléctricos y mecánicos. La mejora en la conductividad térmica y reducción del desgaste prolongan la vida útil de los componentes, reduciendo los costos de mantenimiento y aumentando la confiabilidad en sectores como el transporte y la generación de energía, donde el rendimiento de los materiales es clave.

Desde una perspectiva sustentable, este desarrollo optimiza el uso de recursos y reduce el impacto ambiental asociado a la extracción y procesamiento de metales. Al mejorar la resistencia al desgaste y la estabilidad térmica, se disminuye la necesidad de reemplazo de componentes, reduciendo el consumo de materias primas y la generación de residuos industriales. Además, el mejor desempeño tribológico del material puede reducir el uso de lubricantes, minimizando la contaminación.

En este contexto, esta investigación busca desarrollar un compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs con un equilibrio entre rendimiento, durabilidad y sustentabilidad, contribuyendo a la innovación en materiales avanzados y tecnologías más eficientes y sostenibles para diversas aplicaciones industriales.

1.3 Hipótesis

Aunque el cobre es un excelente conductor eléctrico y térmico, presenta una alta susceptibilidad al desgaste bajo condiciones de fricción, principalmente a mecanismos de adhesión y abrasión. Una estrategia efectiva para mitigar este problema es la incorporación de partículas duras que restrinjan la deformación plástica, refinen la microestructura y limiten la movilidad de dislocaciones. No obstante, materiales laminares como el grafeno, además de proveer de resistencia mecánica y conductividad térmica, pueden actuar como lubricantes sólidos al facilitar el deslizamiento entre capas, reduciendo así la fricción y el desgaste superficial.

Se plantea que la adición combinada de partículas de TiO₂ y nanoplaquetas de grafeno (GNPs) a una matriz de cobre puro mejorará tanto sus propiedades mecánicas como sus características térmicas. En los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, se espera que el TiO₂ incremente la dureza superficial y la resistencia al desgaste, mientras que el grafeno

actúe como lubricante sólido *in situ*, reduciendo la tasa de desgaste. Asimismo, se anticipa que el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs presentará una mayor estabilidad dimensional a altas temperaturas, manteniendo una conductividad térmica y eléctrica eficiente.

1.4 Metas científicas

- Desarrollar un compósito híbrido de matriz de cobre reforzado con 5% en peso de nanopartículas de TiO₂ y 1% en peso de nanoplaquetas de grafeno, mediante tecnología de procesamiento de polvos, asegurando una porosidad residual inferior al 10%.
- Incrementar en al menos un 25% la dureza del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs en comparación con la matriz de cobre sin reforzar, analizando el efecto de la morfología, distribución y grado de dispersión de los refuerzos.
- Reducir el coeficiente de fricción del material compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs un 10% por acción lubricante de las nanopartículas de TiO₂ y GNPs que inducen la formación de una capa superficial.
- Reducir en un 15% la tasa de desgaste del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs, en condiciones de deslizamiento en seco, determinando la influencia de los refuerzos sobre el comportamiento tribológico y los mecanismos de desgaste.
- Conservar al menos un 80% de la conductividad térmica del cobre puro en los compósitos desarrollados, evaluando la incidencia de las fases de refuerzo sobre la capacidad de conducción térmica del material.
- Disminuir un 10% el coeficiente de expansión térmica en el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs dado el menor coeficiente de las fases cerámicas que actúen como una barrera en la dilatación de los granos de cobre.

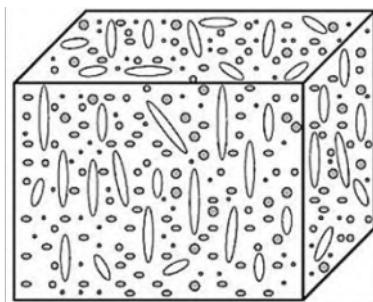
CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistemas compósitos híbridos de matriz metálica

Los compósitos híbridos son materiales de ingeniería avanzada que han despertado un creciente interés en la investigación de materiales, debido a sus ventajas frente a los materiales monolíticos y a los compósitos convencionales. Se definen como sistemas formados por una matriz (polimérica, cerámica o metálica) que contiene dos o más tipos de refuerzo o relleno distribuidos simultáneamente (Figura 2.1). La incorporación de múltiples fases de refuerzo permite diseñar materiales con propiedades optimizadas tanto en el aspecto estructural como funcional [6].

Los refuerzos pueden variar en tamaño, forma, proporción y tipo de dispersión, lo que permite clasificar los compósitos híbridos en diferentes categorías. Según la morfología del refuerzo, se distinguen dos tipos principales: refuerzo continuo (por ejemplo, fibras largas o láminas) y refuerzo discontinuo (como fibras cortas, hojuelas, partículas y whiskers). A su vez, los sistemas con refuerzo discontinuo pueden subdividirse en función de la escala de los refuerzos: micro, nano o multiescalares [7].



Partículas + Fibras cortas

Figura 2.1 Estructura esquemática de un compósito híbrido con doble fase de refuerzo dispersa en una matriz continua [8].

Una de las principales ventajas de los compósitos híbridos es la posibilidad de combinar refuerzos con propiedades complementarias. Por ejemplo, una primera fase puede mejorar las propiedades estructurales, mientras que una segunda fase puede aportar propiedades funcionales [9]. Esta versatilidad permite diseñar materiales a medida para aplicaciones altamente exigentes. Además, una característica clave de estos materiales es que los constituyentes conservan su identidad individual, sin modificar sus propiedades físicas, químicas o mecánicas, manteniendo interfaces definidas.

En respuesta a las demandas y requerimientos actuales de materiales más ligeros, resistentes y funcionales, los compósitos híbridos se han consolidado como soluciones de alto desempeño. Estos materiales pueden ser adaptados para cumplir funciones estructurales o funcionales en sectores como el automotriz, aeroespacial, defensa, transporte avanzado, eléctrico y electrónico.

Entre los sistemas más estudiados se encuentran los compósitos híbridos de matriz metálica (HMMC, por sus siglas en inglés), los cuales han sido desarrollados con el objetivo de extender la vida útil del material y optimizar su rendimiento en aplicaciones específicas. Las matrices metálicas pueden estar compuestas por metales puros como aluminio, magnesio, titanio o cobre, así como por aleaciones complejas (Figura 2.2a). Como fases de refuerzo, se emplean comúnmente cerámicos avanzados, tales como nitruros (AlN , Si_3N_4), carburos (TiC , SiC), óxidos (Al_2O_3 , TiO_2) y materiales carbonosos (como grafeno, Gr), los cuales inducen mejoras significativas en resistencia, rigidez y otras propiedades mecánicas (Figura 2.2b).

Las propiedades finales de los compósitos híbridos dependen de múltiples factores, entre ellos la naturaleza, morfología, tamaño y distribución de los refuerzos [10,11]. Por ejemplo, los sistemas reforzados con fibras largas o arreglos laminados presentan propiedades anisotrópicas, ya que su comportamiento depende de la orientación de las fibras respecto a la carga aplicada. En contraste, los compósitos con refuerzo particulado o en hojuelas o fibras cortas, tienden a mostrar un comportamiento más isotrópico, con propiedades similares en todas las direcciones [12,13].

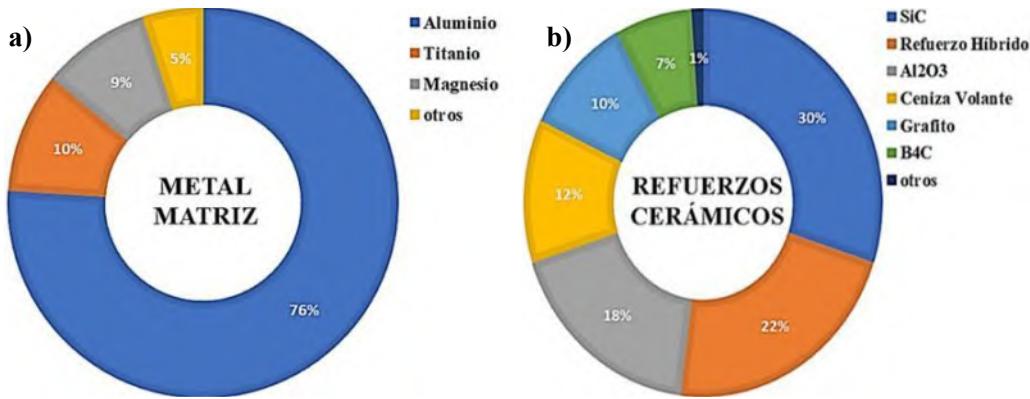


Figura 2.2 Ejemplos de matrices y refuerzos empleados en compósitos e híbridos [10,14].

Además, la proporción y homogeneidad en la distribución de las fases de refuerzo son determinantes para alcanzar mejoras sustanciales en propiedades como resistencia a la tracción y compresión, dureza, resistencia al desgaste, así como en propiedades funcionales como el coeficiente de expansión térmica y la conductividad térmica y eléctrica. Por tanto, una adecuada selección de los materiales constituyentes y el control preciso del proceso de fabricación son esenciales para lograr el desempeño esperado.

2.2. Procesamiento sólido de compósitos metálicos e híbridos

La elección del método de fabricación de compósitos híbridos de matriz metálica depende críticamente del tamaño, tipo y contenido de refuerzo. A medida que disminuye el tamaño de partícula o se incrementa la fracción volumétrica del refuerzo, la incorporación homogénea de las fases en la matriz metálica se vuelve más compleja. Por ello, el proceso de síntesis influye directamente en la microestructura y en las propiedades finales del material. Para obtener compósitos de alto desempeño, es fundamental asegurar una dispersión uniforme de las fases reforzantes, una interfaz matriz-refuerzo con buena integridad mecánica y mínima formación de productos indeseados por reacción interfacial.

Las técnicas de producción de HMMC se clasifican, en general, de acuerdo con el estado físico de la matriz durante el procesamiento: procesos en estado líquido y procesos en estado sólido. En los primeros, la matriz metálica se funde antes de añadir los refuerzos, permitiendo un modelo más flexible, pero con mayor riesgo de reacción entre matriz y

refuerzo, así como posible sedimentación, aglomeración o segregación [7,10]. En contraste, los procesos en estado sólido, donde matriz y refuerzos se consolidan por debajo de la temperatura de fusión del metal debido a procesos de difusión y transporte de materia, ofrecen las ventajas de lograr una mayor precisión dimensional, control microestructural y menor degradación de refuerzos, siendo adecuados para producir componentes de geometrías simples y complejas.

En la Figura 2.3 se muestra la clasificación general de los métodos en estado sólido para compósitos de matriz metálica, incluyendo aquellos orientados al desarrollo de sistemas híbridos.



Figura 2.3 Clasificación de los métodos de procesamiento en estado sólido de compósitos de matriz metálica e híbridos [15].

Otra distinción relevante en estos procesos es el modo de incorporación de las fases reforzantes, diferenciándose en técnicas ex-situ e in-situ. En el enfoque ex-situ, los refuerzos se introducen en forma de partículas o fibras preformadas, químicamente estables y de composición definida. Por el contrario, en el método in-situ, las fases reforzantes se generan directamente durante el procesamiento, como resultado de reacciones químicas controladas entre la matriz y elementos adicionados, lo cual puede mejorar la adherencia interfacial y reducir la contaminación externa [11].

2.2.1. Métodos por tecnología de polvos

Uno de los principales desafíos en la fabricación de compósitos híbridos de matriz metálica, especialmente aquellos reforzados con partículas en escala nanométrica, es lograr una

integración efectiva y una distribución homogénea de las fases reforzantes en la matriz metálica. Esta dificultad se origina en la tendencia de las nanopartículas a formar aglomerados debido a fuerzas intermoleculares débiles, como las de Van der Waals o interacciones electroestáticas. Dichos aglomerados comprometen la consolidación del material, generando porosidad residual y afectando negativamente sus propiedades finales.

La tecnología de polvos (TP) ha emergido como una técnica eficiente y versátil para la producción de compósitos metálicos, permitiendo obtener piezas semiterminadas o terminadas con buena integridad estructural y propiedades optimizadas. Este método consiste típicamente en cuatro etapas principales (Figura 2.4):

1. Selección de polvos de partida (matriz y refuerzo)
2. Mezclado
3. Compactación o prensado
4. Sinterización

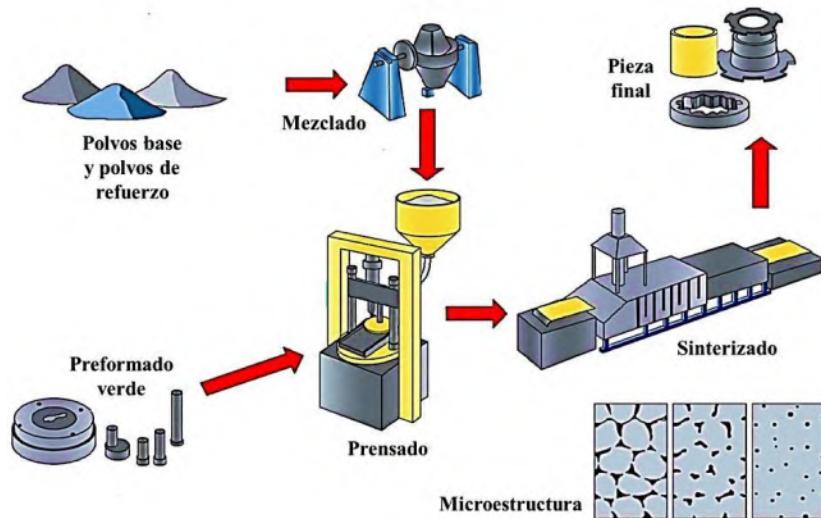


Figura 2.4 Esquema del proceso convencional de la tecnología de polvos [16].

El proceso inicia con la selección de los polvos precursores de matriz y de refuerzo, seguido del mezclado mecánico mediante molinos de bolas de baja o alta energía. Esta etapa permite una distribución adecuada de las fases presentes. Posteriormente, la mezcla se compacta en troqueles bajo carga uniaxial o isostática, formando compactos en verde. Finalmente, se realiza la sinterización, proceso térmico en el cual la difusión atómica

densifica el material, otorgándole la resistencia mecánica y reduciendo la porosidad [17,18].

Se han realizado investigaciones de diferentes sistemas compósitos de matriz metálica reforzados con nanopartículas, destacando la importancia de modificar el proceso o implementar métodos secundarios para promover una mejor dispersión de las nanopartículas. Rocky y col. [19] investigaron diferentes rutas de procesamiento por TP de compósitos Fe/ZrC, sin y con métodos secundarios de incorporación del refuerzo, como la sonicación en medio líquido para dispersión de nanopartículas. Encontraron una distribución más homogénea del refuerzo cuando se dispersan los aglomerados por ultrasonido en medio líquido en comparación al método convencional.

En compósitos de matriz de Al/CNTs reforzados con nanotubos de carbono mediante TP [20,21], se reporta la formación de hojuelas de Al con recubrimiento de PVA y agitación en medio líquido para promover la dispersión homogénea de los CNTs. Por otro lado, Souza y col. [22] estudiaron el efecto de implementar agitación mecánica y ultrasonido para lograr la dispersión de grafeno en compósitos Cu/GO, observando un efecto significativo en la disminución de aglomerados cuando se combinan los métodos de dispersión en la matriz de cobre.

2.2.2 Métodos de pre-dispersión de nanopartículas

En el caso de mezclas que contienen nanopartículas, el mezclado mecánico convencional no es suficiente para romper los aglomerados formados durante el almacenamiento o manipulación. Por tanto, se requiere un proceso previo de dispersión que permita romper los aglomerados para obtener partículas individuales y una distribución más uniforme en la matriz.

En la Figura 2.5 se esquematizan los métodos más comunes de dispersión de nanopartículas en medio líquido, empleados en la obtención de sistemas híbridos, tales como la sonicación, la agitación mecánica y la agitación magnética. Estos métodos emplean disolventes como etanol, acetona, isopropanol o agua destilada.

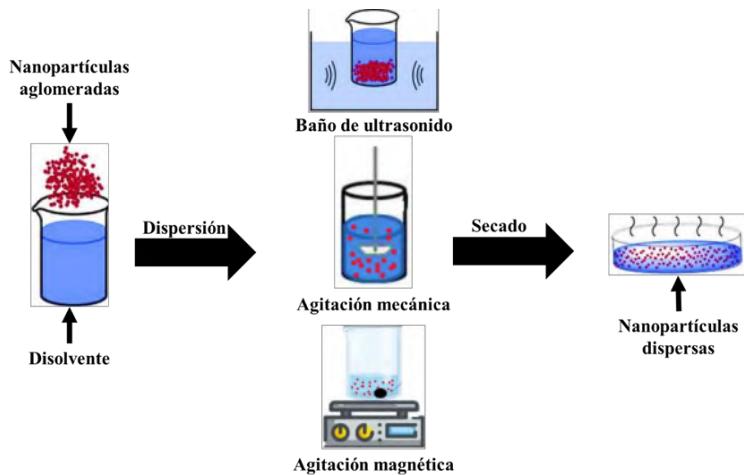


Figura 2.5 Métodos de dispersión de aglomerados de nanopartículas en medios líquidos [23–25].

La **sonicación** es un proceso de separación de partículas secundarias que aplica ondas ultrasónicas que generan cavitación en el disolvente, promoviendo la formación, crecimiento y colapso de microburbujas. Estas burbujas producen fuerzas capaces de romper los enlaces débiles entre partículas aglomeradas. Los parámetros críticos son la intensidad y frecuencia ultrasónica, amplitud, tiempo de exposición y volumen del disolvente [23,24,26–28].

La **agitación mecánica y magnética** en medios líquidos son procesos de dispersión donde, por acción mecánica o por acción de rotación entre dos imanes, se generan esfuerzos cortantes o colisiones entre partículas secundarias. La eficiencia depende de la velocidad de agitación y el tiempo de tratamiento. Posterior a la dispersión, es esencial eliminar completamente el disolvente mediante evaporación térmica, con el fin de evitar interferencias en etapas posteriores de mezclado o sinterizado [23].

2.2.3. Compósitos híbridos mediante molienda de alta energía y sinterización

Una estrategia alternativa para mejorar la distribución e integración de nano-refuerzos en matrices metálicas es el empleo de la metalurgia de polvos en hojuelas (FPM, por sus siglas

en inglés), técnica que ha demostrado ser eficaz en la obtención de compósitos nanoestructurados.

Este método consiste en deformar mecánicamente partículas metálicas esféricas mediante molienda, transformándolas en hojuelas alargadas con alta relación de aspecto. Posteriormente, se mezclan con una o más fases cerámicas de tamaño nanométrico en molinos de alta o baja energía. La mayor área superficial de las hojuelas facilita el anclaje y distribución homogénea de las nanopartículas durante el mezclado, generando polvos compósitos híbridos metal-cerámico que, tras la compactación y sinterización, dan origen a materiales compósitos híbridos (Figura 2.6).

Durante la molienda de las partículas metálicas, los esfuerzos mecánicos de compresión provocados por la colisión del medio de molienda, que, por lo general son bolas de acero o tungsteno, inducen una deformación plástica severa en las partículas metálicas, modificando su morfología a formas irregulares, planas y elongadas. La energía del sistema de molienda se determina por la relación de carga metal/refuerzo, la velocidad y el tiempo de procesamiento. Para evitar la soldadura en frío y la aglomeración excesiva, se añaden agentes controladores de proceso (PCA), como el ácido esteárico, éter petróleo o ácido acético [26,29].

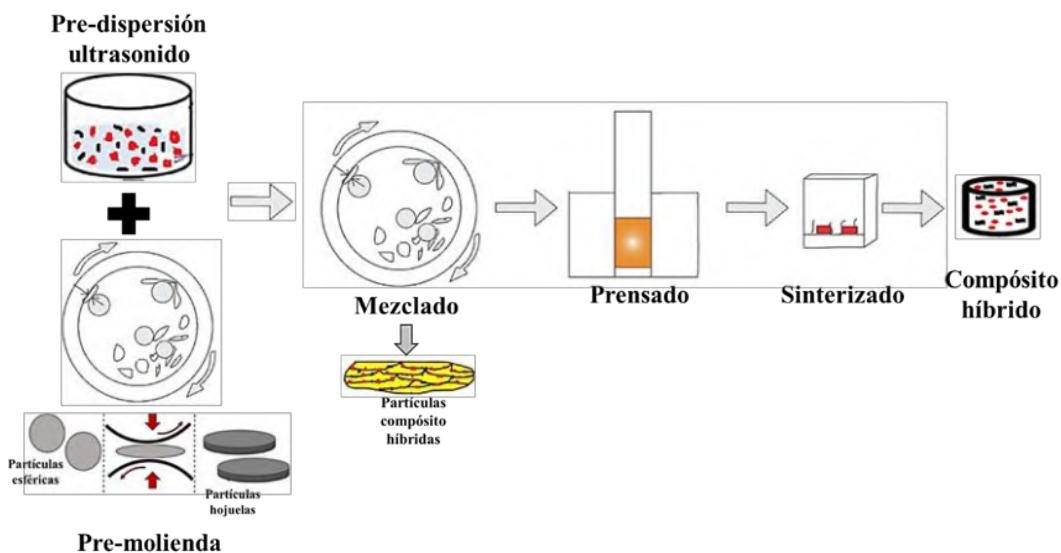


Figura 2.6 Proceso de obtención de HMMC por tecnología de polvos en hojuelas [25,29,30].

Investigaciones de Varol y col. [31] sobre el efecto del tamaño de partícula de Al_2O_3 en la formación de compósitos Al/ Al_2O_3 mediante tecnología de polvos, reportan la aglomeración de nanopartículas predominantemente en los límites de grano, intensificada al emplear partículas de Al más finas (Figura 2.7).

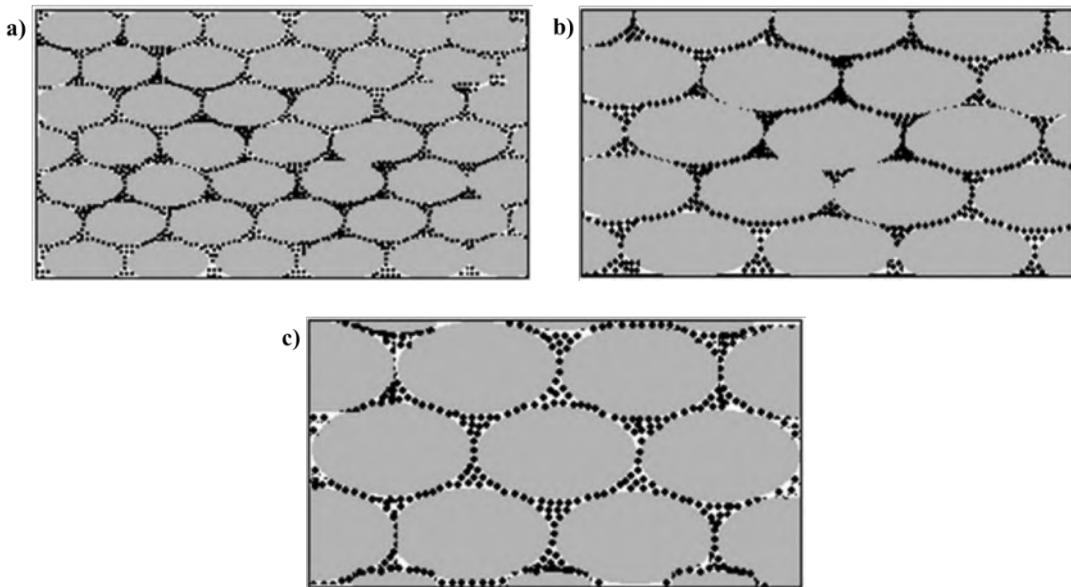


Figura 2.7 Representación esquemática de la microestructura según el tamaño de partícula de la matriz: a) partículas finas, b) partículas medianas; c) partículas gruesas [31].

Chamroune y col. [32] estudiaron el efecto de la morfología esférica y en escamas de polvos de Al para compósitos Al/GF, observando evolución en la morfología de la microestructura de los compósitos, pasando de granos irregulares para polvos esféricos, a una estructura laminar para los compósitos a partir de polvos en hojuelas. Así mismo se encontró una mayor discontinuidad entre los granos de Al conforme incrementa la fracción de partículas de grafeno.

Eessaai y col. [33] procesaron compósitos Cu/TiO₂ formando hojuelas de Cu y diferentes cantidades de partículas de relleno. Los resultados indican una distribución homogénea de nanopartículas en la matriz de cobre. La formación de hojuelas a partir de polvos esféricos por molienda mecánica de alta energía permitió aumentar la densidad en los materiales finales al eliminar la porosidad residual cerrada presente en los polvos de

partida, así como disminuir el tamaño de grano y obtener microestructuras más refinadas en los sinterizados, lo que permite mejorar sus propiedades finales [34].

2.2.4 Influencia de las fases en la compresibilidad metal-cerámico

La compactación efectiva de los polvos es fundamental para obtener piezas en verde con alta densificación y baja porosidad residual tras la sinterización. La morfología de las partículas influye significativamente en la compresibilidad del sistema. En función de su geometría, las partículas pueden clasificarse como 1D, 2D o 3D (Figura 2.8). Las partículas esféricas tienden a presentar una mejor fluidez, lo cual favorece su distribución y reacomodo durante el prensado, minimizando la fricción interparticular y facilitando una mayor densificación. En contraste, las partículas irregulares, angulares o en forma de hojuelas presentan menor fluidez por efectos de fricción interparticular, lo que limita su capacidad de reorganización y reacomodo, generando mayor porosidad [35].

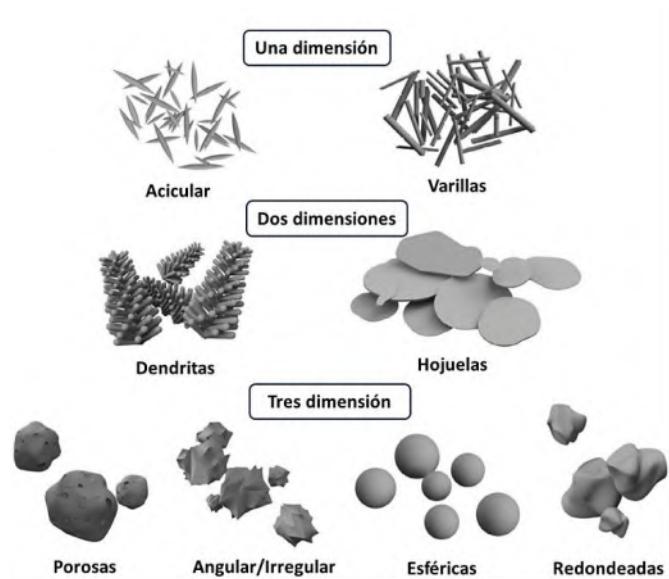


Figura 2.8 Representación esquemática de morfologías de partículas según su dimensión [35].

Hlostá y col. [36] evaluaron la compresibilidad de polvos metálicos de Al, Cu y Fe en función de su morfología y tamaño, reportando una mayor densificación para polvos de

Cu, seguido de Al y Fe, siendo la forma y el tamaño de partícula determinantes en la fluidez y el reacomodo de las partículas.

La incorporación de partículas cerámicas de refuerzo también reduce la compresibilidad del sistema metal-cerámico, ya que incrementa la dureza del compacto limitando su deformación plástica. Además, su incorporación mediante procesos de molienda, donde los polvos metálicos experimentan una alta deformación plástica, limita la compresibilidad de la mezcla por el endurecimiento en frío de la fase metálica deformada. León y col. [37] estudiaron la compresibilidad de polvos compósito Cu-Al con refuerzos de SiC en proporciones de 1%, 5% y 10% en volumen y en función al tiempo de molienda. Observaron una menor densificación relativa en verde para los polvos compósitos conforme aumenta el tiempo de molienda a 0 a 24 horas, debido al incremento en el tamaño de partícula y al endurecimiento por deformación que limita la compresibilidad de los polvos. Por otro lado, el efecto de la reducción de densificación por adición de diferentes proporciones de partículas de SiC es mucho menor en comparación con los polvos con tiempos largos de molienda (Figura 2.9).

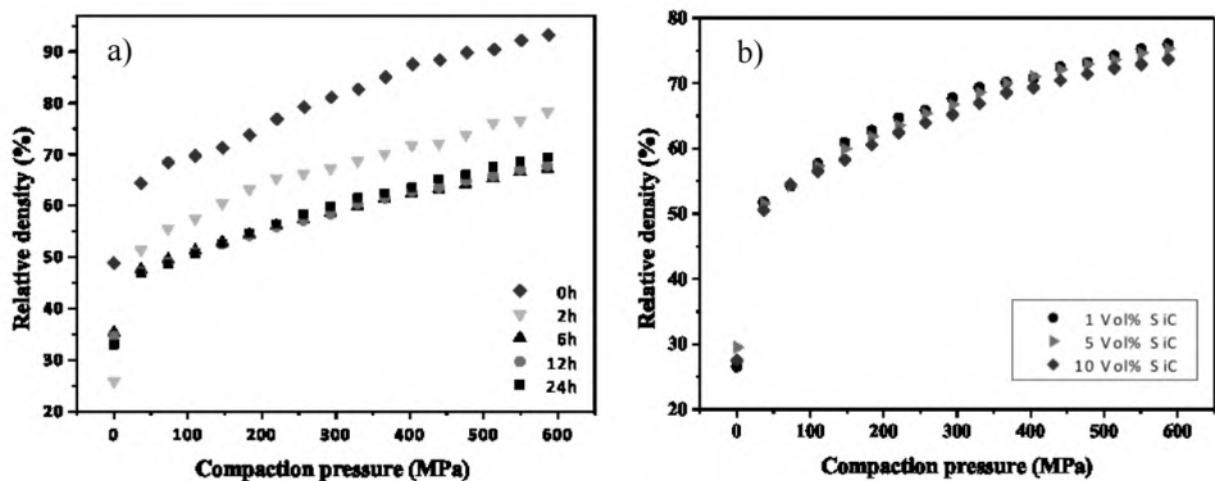


Figura 2.9 Compresibilidad de polvos compósitos Cu-Al/SiC en función del tiempo de molienda y contenido de partículas refuerzo de SiC [37].

Chand y col. [38] incorporaron dos fases de refuerzo para la obtención de compósitos híbridos de Al/B₄C-BN, variando el contenido de carburo de boro. Encontraron

una reducción significativa en la densificación de los polvos conforme incrementa el contenido de partículas cerámicas B₄C, debido al cambio morfológico de las partículas, así como a la menor deformación plástica por el reforzamiento de las partículas cerámicas dispersas en los polvos.

2.3. Compósitos convencionales e híbridos de matriz de cobre

El cobre y sus aleaciones son materiales metálicos ampliamente utilizados debido a sus buenas propiedades mecánicas, excelente conductividad eléctrica y térmica, así como una notable resistencia a la oxidación y a la corrosión. Estas características los hacen adecuados para la fabricación de componentes funcionales o estructurales en diversas industrias, tales como la automotriz, electrónica y marítima (Tabla 2.1). No obstante, bajo condiciones de esfuerzo severo, ya sea por tracción o compresión, estos metales tienden a deformarse plásticamente, lo cual puede ocasionar pérdida de eficiencia o fallas prematuras. Asimismo, cuando se someten a ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento, experimentan fenómenos de expansión y contracción que comprometen su estabilidad dimensional.

Tabla 2.1 Propiedades físicas y mecánicas del cobre [39,40].

Propiedad	
Densidad (g/cm ³)	8.96
Punto de fusión (°C)	1083
Módulo de elasticidad (GPa)	110
Módulo de corte (GPa)	46
Resistencia a la tracción (MPa)	210
CTE ($\mu\text{m}/\text{mk}$)	16.5
Conductividad térmica (W/mk)	401

Con el objetivo de superar estas limitaciones y dotar al cobre de mejores propiedades, se han incorporado partículas cerámicas, tanto óxidos como no óxidos (por ejemplo, Al₂O₃, TiO₂, SiC, TiC, WC, B₄C, TiB, TiB₂), así como alótropos del carbono, en

tamaño de partículas micro y nanométricas. Las propiedades características de los materiales cerámicos, como lo son: baja densidad, elevados puntos de fusión, alta estabilidad química, bajo coeficiente de expansión térmica, alta dureza y elevado módulo de elasticidad, los convierten en refuerzos ideales para la obtención de materiales compósitos con propiedades mejoradas.

Se han desarrollado compósitos de matriz de cobre reforzados con una única fase cerámica mediante tecnología de polvos, cuyos estudios se han enfocado en el análisis de la microestructura y en la evaluación de sus propiedades físicas y mecánicas, en función del tamaño y la cantidad del refuerzo. Por ejemplo, Akhtar y col. [41] sinterizaron compósitos de matrices de Cu, Cu-Ti-Al y Cu-Ni-Co a partir de polvos metálicos mezclados con partículas de TiC de 5 μm , en contenidos de 69 % y 77 % en volumen. Las micrografías mostraron una distribución homogénea de las partículas de refuerzo y una buena unión matriz-refuerzo, lo cual se reflejó en una mejora significativa de las propiedades de los materiales. Se observó una disminución de la densidad relativa en comparación con el valor teórico del cobre puro, mientras que la dureza aumentó con el contenido de refuerzo, alcanzando un máximo de 716 HV con 77 % en volumen de TiC.

Akbarpour y col. [42] fabricaron compósitos Cu/SiC utilizando nanopartículas de 40 nm, mediante prensado en caliente. Evaluaron la influencia del contenido de refuerzo (2 %, 4 % y 6 % en volumen) sobre la microestructura y propiedades mecánicas. Reportaron una distribución homogénea del refuerzo y una disminución de la densidad hasta 8.4 g/cm³ para el 6 % de SiC (Figura 2.10 a y c). La resistencia a la tracción mostró una mejora general, con valores óptimos observados para contenidos de 2 % y 4 % en volumen.

Saber y col. [43] fabricaron compósitos Cu/TiO₂ con partículas de 80 nm en proporciones de 4 %, 8 % y 12 % en peso. Aunque se detectaron aglomeraciones y porosidad residual, se observó una reducción del tamaño de los poros y una porosidad final de 8.7 %. La densidad disminuyó hasta 7.69 g/cm³ al aumentar el contenido de refuerzo (Figura 2.10 b y d). La dureza alcanzó un valor máximo de 91 HV con el 12 % en peso de TiO₂.

Hamid y col. [44] estudiaron compósitos Cu/TiC, Cu/Al₂O₃ y compósitos híbridos Cu/TiC-Al₂O₃, sinterizados por chispa de plasma. Los contenidos de refuerzo fueron de 3

%, 6 % y 9 % en peso, con tamaños de partícula de 100 nm para TiC y 50 nm para Al₂O₃. Las imágenes microestructurales revelaron que las partículas de TiC presentaron una mejor dispersión en la matriz en comparación con las de Al₂O₃, que mostraron tendencia a la aglomeración, especialmente con el aumento del contenido en peso (Figura 2.11 a). La densidad relativa disminuyó con el incremento del refuerzo, mientras que la dureza y la resistencia a la tracción aumentaron conforme se incrementaron la cantidad y la fineza del refuerzo. Las partículas más pequeñas de Al₂O₃ resultaron especialmente eficaces en reducir la capacidad de deformación plástica de la matriz.

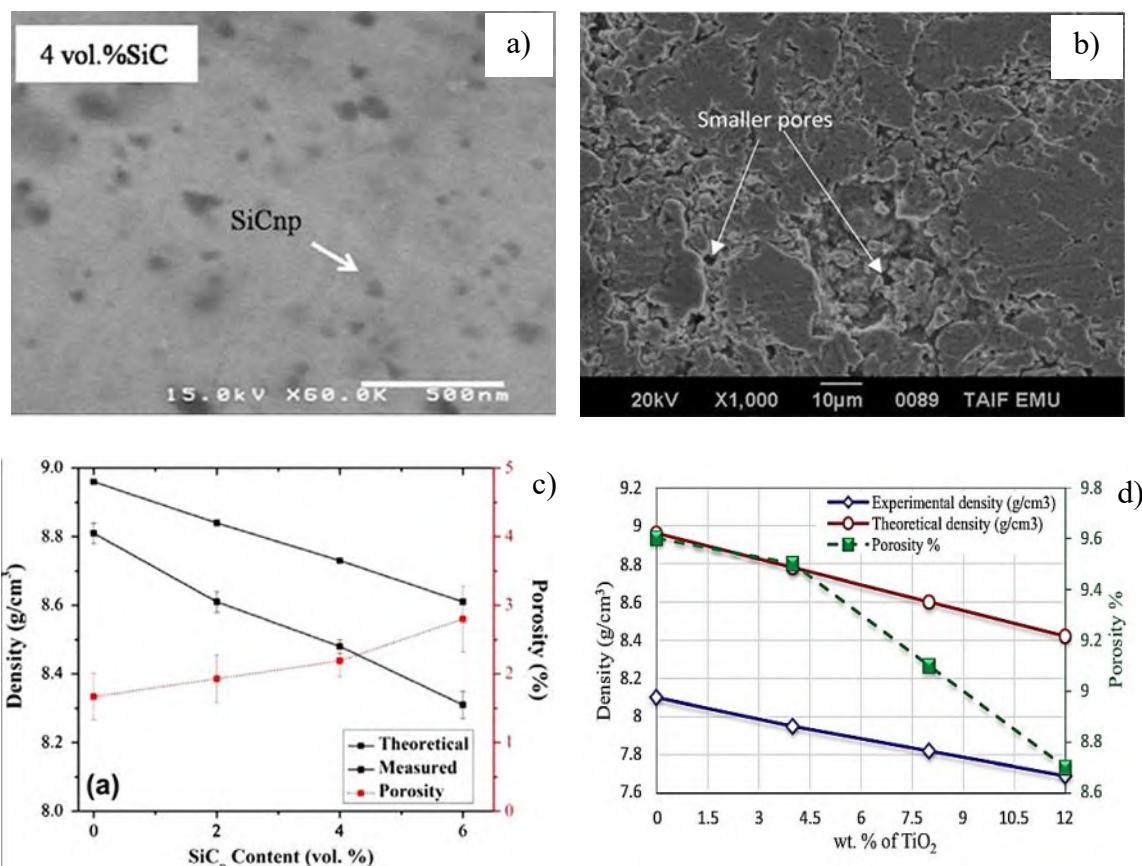


Figura 2.10 Microestructura y densidad de materiales compósitos reforzados con nanopartículas.
a) y c) Cu/SiC; b) y d) Cu/TiO₂ [42,43].

Sadhukhan y Subbarao [45] investigaron el efecto de la temperatura de sinterización en compósitos híbridos Cu-SiC-Gr, con contenidos de grafito de 1.5 %, 2.5 % y 3.5 % en peso, y temperaturas de sinterización de 900 °C, 925 °C y 950 °C. Los compósitos

mostraron una buena distribución del refuerzo y adecuada adhesión en la interfaz matriz-refuerzo (Figura 2.11 b). La densidad disminuyó con la temperatura, alcanzando un valor mínimo de 6.3 g/cm^3 a 900°C . La dureza y la resistencia a la compresión disminuyeron al incrementar el contenido de grafito y la temperatura de sinterización, efecto atribuido a la naturaleza blanda del grafito de refuerzo.

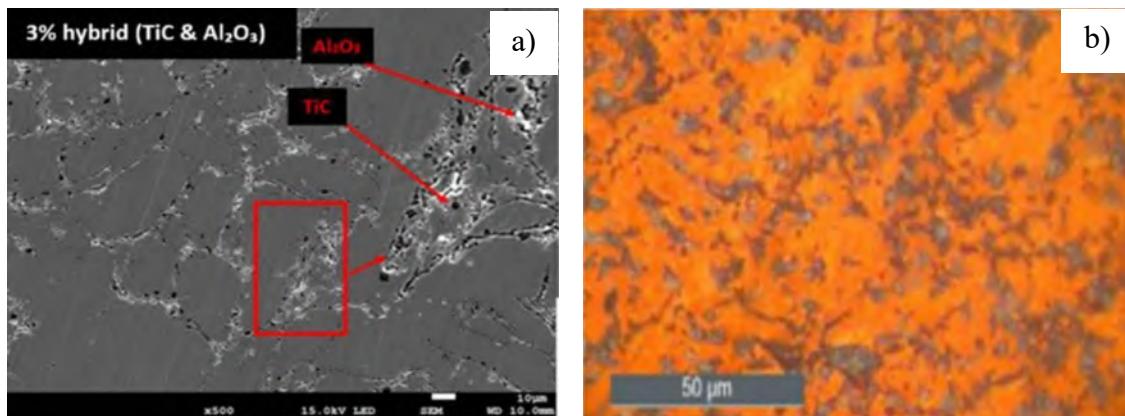


Figura 2.11 Microestructura de compósitos híbridos de matriz metálica. a) Cu/TiC-Al₂O₃; b) Cu/SiC-Gr [44,45].

Uzun y col. [46] procesaron compósitos Cu/CrC adicionando diferentes proporciones de partículas de CrC. Los compósitos mostraron una distribución homogénea de partículas en la matriz de cobre lo que promovió un incremento en la dureza del material alcanzando un valor máximo de 132 HV para 20% en peso de refuerzo. La dureza aumenta por la acción reforzante de las partículas de CrC en la matriz de Cu que actúan como una barrera en la deformación durante la indentación.

Pellizzari y Cipolloni [47] fabricaron compósitos Cu/TiB₂ con 0.5% en peso de partículas de TiB₂ variando el tiempo de molienda y sinterización por plasma de chispa. El proceso mostró cambios morfológicos en las partículas compuestas pasando de partículas irregulares a hojuelas conforme incrementaba el tiempo de molienda lo que promovió un cambio en el tamaño de partículas. En los productos sinterizados se observó la evaluación microestructural de granos irregulares a una estructura lamelar para un tiempo de molienda de 80 minuto. A mayor tiempo se obtuvo una estructura con mayor continuidad. En cuanto a las propiedades, se obtuvieron compósitos altamente densos con densidades relativas

superiores a 96%, lo que provocó buenas propiedades de resistencia, dureza y excelentes propiedades de conductividad térmica, por la alta continuidad de la matriz y al reforzamiento de las partículas TiB_2 dispersas homogéneamente en la matriz.

En el contexto de la información expuesta, se puede concluir que la incorporación de fases cerámicas micro y nanoestructuradas al cobre mediante tecnología de polvos se ha consolidado como una estrategia efectiva para mejorar sus propiedades mecánicas y funcionales. Los compósitos convencionales reforzados con una sola fase cerámica, tales como TiC , SiC o TiO_2 , exhiben incrementos notables en dureza y resistencia mecánica, aunque acompañados de una ligera disminución en la densidad relativa. Por su parte, los compósitos híbridos con múltiples fases de refuerzo, como $Cu/TiC-Al_2O_3$ o $Cu/SiC-Gr$, han mostrado efectos sinérgicos que permiten optimizar distintas propiedades en función del tipo, tamaño y proporción de refuerzo, así como de las condiciones de sinterización empleadas. No obstante, persisten retos relacionados con el control de la homogeneidad en la distribución de las partículas, la presencia de porosidad residual y la tendencia a la aglomeración, aspectos que condicionan la eficiencia del refuerzo y el desempeño final del material. Estos hallazgos reafirman el potencial de los compósitos de matriz de cobre como materiales avanzados con aplicaciones estructurales y funcionales en diversos sectores industriales.

2.4. Propiedades tribológicas en compósitos de matriz metálica

Una aplicación de los materiales metálicos es en sistemas mecánicos para la generación de energía eléctrica o mecánica, o bien como transmisor de energía eléctrica. Durante su operación, estos materiales se encuentran en contacto y en constante movimiento relativo, lo que provoca desgaste severo por fricción y, como consecuencia, reduce la eficiencia del sistema. En muchas aplicaciones, como los sistemas de frenado, cilindros de motores y sistemas de transporte avanzado, los componentes están sujetos a condiciones de fricción, lo cual ha motivado el estudio exhaustivo de los mecanismos de desgaste. Dichos estudios tienen como objetivo mejorar los materiales para optimizar sus propiedades tribológicas, reducir la fricción y aumentar su vida útil.

La tribología es la ciencia que estudia los fenómenos que ocurren entre dos superficies en contacto bajo movimiento relativo. Los estudios tribológicos analizan la interacción entre fricción, desgaste y lubricación bajo condiciones operativas específicas. Cabe señalar que las superficies metálicas nunca son completamente lisas, presentando rugosidades microscópicas que originan interacciones tribológicas. El coeficiente de fricción se define como la relación entre la fuerza de fricción y la carga aplicada sobre el sistema (Ecuación 2.1):

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde μ es el coeficiente de fricción, F es la fuerza de fricción y N es la carga normal, aplicada en newtons.

Otro modelo empleado para describir el comportamiento del desgaste en los materiales es la ecuación de Archard (Ecuación 2.2), que relaciona el volumen perdido por unidad de distancia con la carga normal aplicada y la dureza del material más blando [48]:

$$Q = \frac{KWL}{H} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde Q es el volumen del material perdido (mm^3/Nm), K es el coeficiente de desgaste (adimensional), W es la carga normal (N), l es la distancia recorrida (m) y H es la dureza (Pa) del material.

Para la caracterización tribológica se han implementado diversas técnicas, entre las que destacan los sistemas de desgaste deslizante y rodante. En los sistemas de contacto deslizante se mantiene un contacto superficial continuo entre el material indentador y la muestra. Un ejemplo es el ensayo anillo sobre disco (*Ring-on-disk*), el cual ofrece la ventaja de ejercer una presión constante durante el ensayo y permite observar directamente el efecto de la carga sobre la fricción y el desgaste (Figura 2.12a). En contraste, los sistemas de desgaste rodante implican un contacto puntual, comúnmente usando una bola dura (*Pin-on-disk*) de acero, carburo o óxido cerámico, que se desliza sobre la superficie de otro material. Un ejemplo es el ensayo de deslizamiento reciprocatante (*Reciprocating Sliding*), donde la bola se mueve alternativamente en una longitud direccional, generando una marca

o surco sobre el material (Figura 2.12b). Las principales ventajas de esta técnica son un fácil alineamiento y condiciones de movimiento claramente definidas [49].

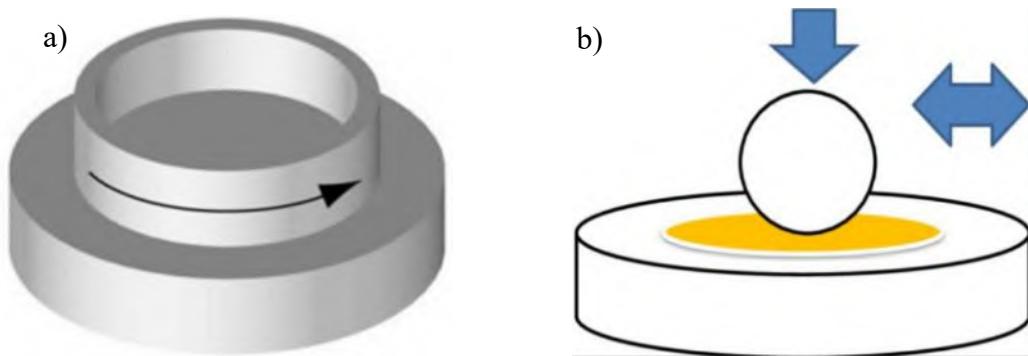


Figura 2.12 Ensayos tribológicos de desgaste: a) configuración anillo sobre disco (*ring-on-disk*), b) configuración bola sobre disco (*pin-on-disk*) [50,51].

La fricción en los materiales metálicos involucra múltiples mecanismos y factores como la rugosidad superficial, deformación plástica, fenómenos de adhesión y resoldadura, generación de calor, interacción con partículas sueltas y formación de películas de óxidos. Estos factores afectan directamente la magnitud de la fuerza de fricción y el valor del coeficiente de fricción. Una estrategia efectiva para incrementar la resistencia al desgaste de los metales consiste en la incorporación de las partículas cerámicas, las cuales aumentan la dureza y rigidez del material, limitando su deformación plástica y mitigando los mecanismos de desgaste.

Los mecanismos de desgaste se clasifican en cuatro categorías principales: adhesivo, abrasivo, por fatiga y corrosivo.

- El **desgaste adhesivo** se caracteriza por la transferencia de masa entre las superficies en contacto debido a la formación de micro juntas metálicas (Figura 2.13a).
- El **desgaste abrasivo** ocurre cuando partículas duras actúan como un tercer cuerpo entre las superficies, produciendo corte o rallado (Figura 2.13b).

- El **desgaste por fatiga** es inducido por la deformación plástica cíclica bajo tensiones alternantes de tensión y compresión que generan y propagan grietas superficiales (Figura 2.13c).
- El **desgaste corrosivo** resulta de reacciones químicas entre la superficie del material y el medio ambiente, favorecidas por el calor generado durante el deslizamiento. Este tipo de desgaste es característico por la formación, ruptura y regeneración de finas capas de óxido (Figura 2.13d) [51]. Entre mayor sea el espesor de la capa formada y mejor sea el grado de adhesión al sustrato, menor será el desgaste, ya que los materiales cerámicos presentan baja deformación elástica y plástica.

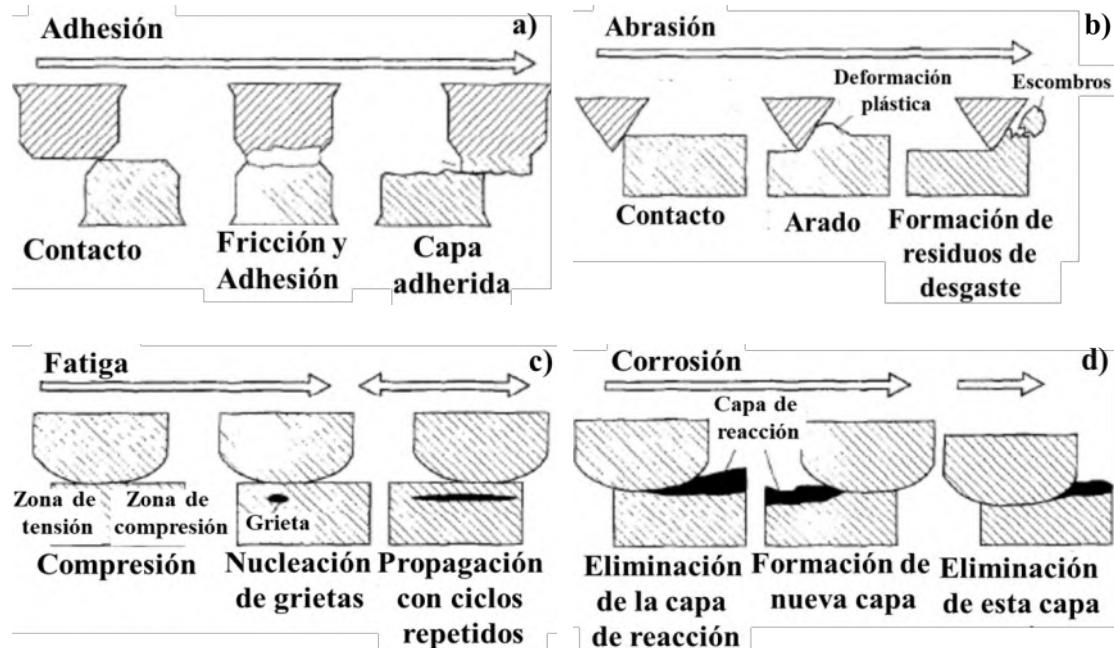


Figura 2.13 Mecanismos de degaste: a) adhesivo, b) abrasivo, c) por fatiga y d) por corrosión [51].

2.4.1 Desgaste en compósitos reforzados con partículas

El desgaste de materiales compósitos MMC reforzados con partículas es afectado por la cantidad de material de relleno y aspectos microestructurales como la distribución

homogénea de las fases y unión interfacial matriz-refuerzo. Otros factores que afectan los mecanismos de desgaste en materiales compósitos son las condiciones de operación: carga aplicada, velocidad de deslizamiento y distancia de deslizamiento. Se han estudiado las propiedades de muchos sistemas compósitos de matriz metálica reforzados con una sola fase cerámica tales como TiC/Cu, TiC/Cu-Ti-Al, TiC/Cu-Ni-Co con 66 y 77% en volumen de partículas y Cu/CrC con adición de partículas de 5 al 20 por ciento en peso, logrando mejorar las propiedades de desgaste en comparación a los materiales sin reforzar [41].

Singh y col. [52] investigaron el efecto de la carga de 40N a 50N, la distancia de deslizamiento de 1000 m a 3000 m, y la velocidad de deslizamiento de 1 m/s a 3 m/s en compósitos Al/B₄C con diferente contenido de refuerzo, sobre el desgaste y sus mecanismos. Obtuvieron una menor pérdida de material conforme incrementaba el contenido de partículas de refuerzo para los tres casos, debido a la acción reforzante de las partículas cerámicas en la matriz dúctil del cobre, que promueve una mayor dureza en los materiales lo que disminuye la deformación plástica y promueve una menor área de contacto. El mecanismo de desgaste a las condiciones menos severas de la matriz sin reforzar fue el adhesivo, mientras que en los compósitos fue el abrasivo debido a presencia de partículas duras desprendidas sobre la superficie que actúan como un tercer cuerpo de desgaste abrasivo. A las condiciones máximas de desgaste el mecanismo principal fue la delaminación para ambos materiales, pues la superficie experimenta alta deformación y endurecimiento, lo cual promueve la fractura y delaminación de la superficie.

Zhou y col. [53] investigaron el efecto de la estructura cristalina de partículas de refuerzo ZrO₂ para compósitos Cu/ZrO₂ en el comportamiento de desgaste expuesto a bajas, medias y altas cargas de desgaste. Observaron un incremento gradual significativo del desgaste conforme incrementa la carga. El análisis superficial y secciones trasversales de desgaste revelan una alta deformación plástica y picadura por abrasión. Así mismo conforme incrementa la carga se observa una capa superficial por adhesión de escombros de desgaste y agrietamiento subsuperficial, debido a la mayor deformación plástica y la baja resistencia de los materiales (Figura 2.14 a).

Guo y col. [54] investigaron el desgaste de compósitos de matriz de cobre reforzados con partículas de MgO, Al₂O₃, SiC y SiO₂ bajo la inducción de una corriente

eléctrica. Los compósitos mostraron un desgaste alto al reblandecimiento de la matriz por el incremento de la temperatura generada por el desgaste y la corriente eléctrica inducida, lo que promovió una alta deformación plástica superficial. Lo cual provocó una alta adhesión de escombros de desgaste sobre la superficie siendo el mecanismo de desgaste principal actuante (Figura 2.14 b).

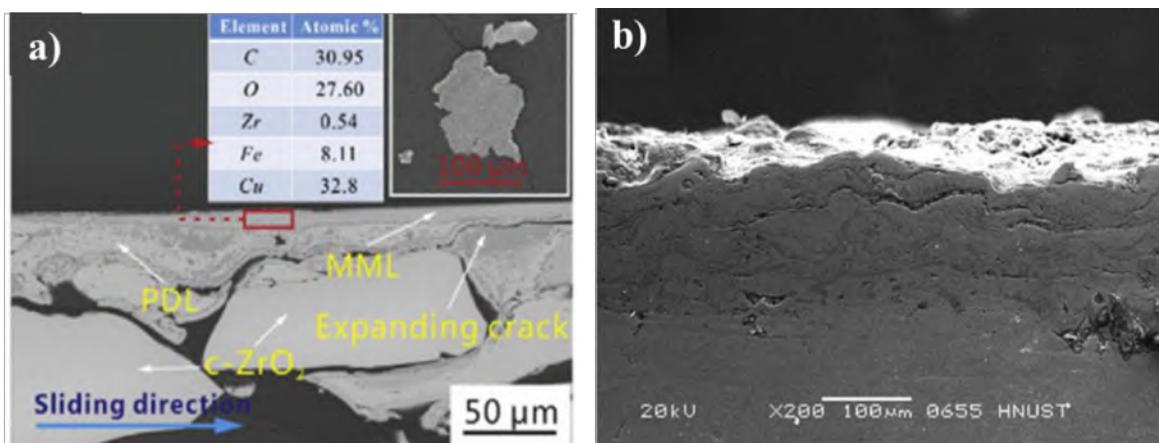


Figura 2.14 Secciones transversales de desgaste de compósitos: a) Cu/ZrO₂ y b) Cu/Al₂O₃ [53,54].

2.5 Grafeno como lubricante sólido

Se han realizado diversos esfuerzos para reducir la fricción en materiales, y como alternativa tecnológica se han desarrollado los compósitos híbridos de matriz metálica (HMMC), en los cuales se incorpora una segunda fase de refuerzo, generalmente en forma de partículas sólidas que actúan como lubricantes sólidos. Algunos materiales sólidos presentan estructuras laminares o bidimensionales (2D), como el disulfuro de molibdeno (MoS₂), compuestos de boro y el grafeno. Este tipo estructura confiere propiedades únicas de lubricación, debido a que los enlaces entre las capas atómicas están dominados por fuerzas débiles, tales como las fuerzas de Van der Waals. Bajo cargas cortantes, estas fuerzas permiten la exfoliación de capas atómicas que actúan como lubricante entre superficies de contacto [55,56].

Los alótropos del carbono han cobrado especial relevancia como refuerzos compósitos de matriz metálica (MMC) e híbridos (HMMC), debido a sus excelentes

propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, así como su baja densidad (Tabla 2.2). Entre los alótropos más empleados se encuentran el grafito y el grafeno. El grafito posee una estructura hexagonal compacta, mientras que el grafeno es una red bidimensional de átomos de carbono dispuestos en un patrón de panal. Según el apilamiento de estas capas, pueden obtenerse láminas mono o multicapa (Figura 2.15). Las propiedades mecánicas y tribológicas del grafeno se derivan de la hibridación sp^2 de los átomos de carbono, que conforman enlaces covalentes fuertes en el plano y enlaces débiles entre planos (sp^3), lo que proporciona un elevado módulo de elasticidad, alta resistencia a la tracción y excelentes propiedades de lubricación debido a la baja resistencia al corte entre capas adyacentes [55,57].

Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas del grafeno reportadas en [58–60].

Propiedades	
Punto de fusión (°C)	3800
Densidad (g/cm ²)	7.7X10 ⁻⁸
Conductividad térmica (W/mK)	5000
Conductividad eléctrica (S/m)	96X10 ⁶
Coeficiente de expansión térmica (K ⁻¹)	-3.8X10 ⁻⁶
Resistencia a la tracción (MPa)	130 000
Módulo de elasticidad (GPa)	1000
Módulo de corte (GPa)	358

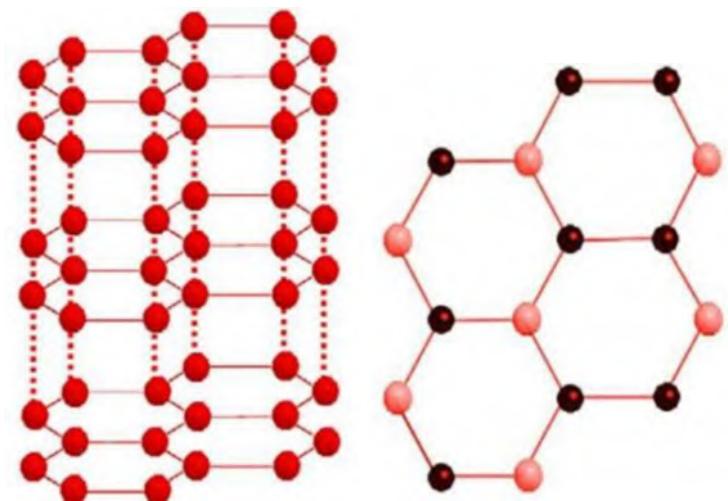


Figura 2.15 Representación esquemática de la estructura bidimensional del grafeno con configuración hexagonal de átomos de carbono [57].

Se han sintetizado con éxito compósitos de matriz metálica a base de Al, Mg y Cu reforzados con grafito y grafeno, evidenciando mejoras significativas en las propiedades mecánicas, fiscas y tribológicas. Khatkar [61] recopiló diversos sistemas compósitos elaborados por la técnica de pulvimetallurgia, entre ellos Mg/5-10Gr y Mg/5-10SiC-5-10Gr. En estos sistemas, se observó un incremento en la densidad con el aumento del contenido de refuerzo, alcanzando un valor máximo de 1.87 g/cm³ para el compósito híbrido Mg/10SiC-10Gr. En cuanto a dureza y tasa de desgaste, se obtuvo el mejor desempeño con el sistema Mg/10SiC-5Gr, que alcanzó una dureza de 78 HV y una tasa de desgaste mínima de 0.0055 g. Polat y col. [62] desarrollaron compósitos híbridos de matriz aleación de aluminio reforzados con B₄C y nano-láminas de grafeno mediante el método de infiltración a presión. En este caso, la dureza aumentó proporcionalmente al contenido de refuerzo, alcanzando un valor máximo de 182 HV para una composición de 49.5 % B₄C y 0.5 % GNPs, con un coeficiente de fricción de 0.52 para la misma formulación.

Li y col. [63] fabricaron compósitos Cu/GNPs con contenidos de 2.5 a 10 % en volumen de GNPs mediante tecnología de polvos, utilizando una técnica de dispersión ultrasónica combinada con agitación magnética, seguida de prensado en caliente. La dureza del cobre mejoró significativamente, alcanzando un valor máximo de 97.4 HV para un contenido de 7.5 % en volumen de GNPs. Además, se observó disminución notable de la

tasa de desgaste ($2.3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$), y el menor coeficiente de fricción (obtenido para 10 % de GNPs) se registró bajo una carga de 2 N. Yin y col. [64] sintetizaron un compósito Cu/GNPs con 1% en volumen de grafeno por un proceso convencional de tecnología de polvos, logrando reducir el coeficiente de fricción del cobre sin reforzar de 0.42 a 0.35 con la adición del nanorefuerzo, el cual resultó menor que en compósitos Cu/GNPs fabricados por sinterización por plasma de chispa (Figura 2.16).

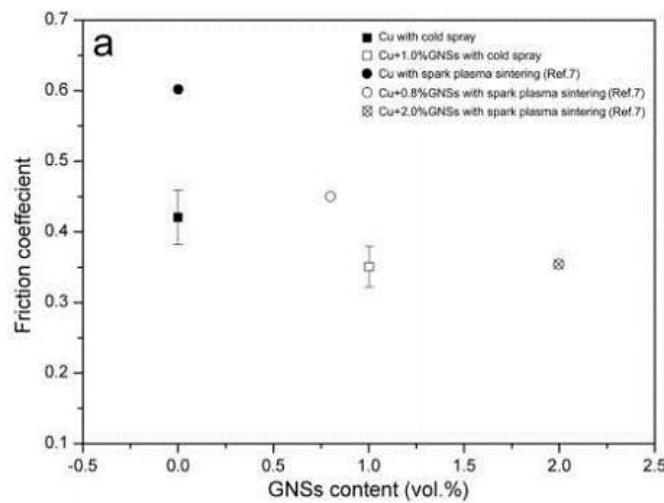


Figura 2.16 Coeficientes de fricción en compósitos de matriz de cobre reforzados con nanoplaquetas de grafeno (GNP) obtenidos por tecnología de polvos [64].

Sadhukhan y Subbarao [45] obtuvieron compósitos híbridos Cu/SiC-Gr con adiciones de grafito de 1.5 a 3.5 % en peso, consolidados a temperaturas de sinterización entre 900 y 950 °C. Se observó que los mejores resultados se lograron para el sistema Cu/5SiC-3.5Gr sinterizado a 950 °C, donde se alcanzaron valores mínimos de coeficiente de fricción de 0.2 y tasa de desgaste de 1.2. La reducción de la tasa desgaste y menor coeficiente de fricción se debe a la distribución homogénea de las fases y la buena unión interfacial matriz refuerzo. Además, el aumento del contenido de grafito promovió una acción lubricante durante el desgaste. Por su parte, Nageswaran y col. [65] sintetizaron compósitos híbridos Cu/3TiO₂-1Gr, Cu/6TiO₂-1Gr y Cu/9TiO₂-1Gr mediante fundición por agitación. La dureza del compósito aumentó progresivamente con la cantidad de TiO₂, alcanzando un máximo de 70.2 HV. Bajo condiciones de carga de 20 N y velocidad de

deslizamiento de 2 m/s, el compósito Cu/9TiO₂-1Gr presentó una disminución significativa tanto en el coeficiente de fricción (0.28) como en la tasa de desgaste (0.010 mm³/m). Los autores atribuyen estos resultados a la buena distribución y adhesión de los refuerzos en la matriz, el refinamiento del grano metálico, y al efecto lubricante del grafito. Asimismo, se observó que la liberación de partículas durante los ensayos dificultó el proceso de desgaste, disminuyendo así la fuerza de fricción (Figura 2.17).

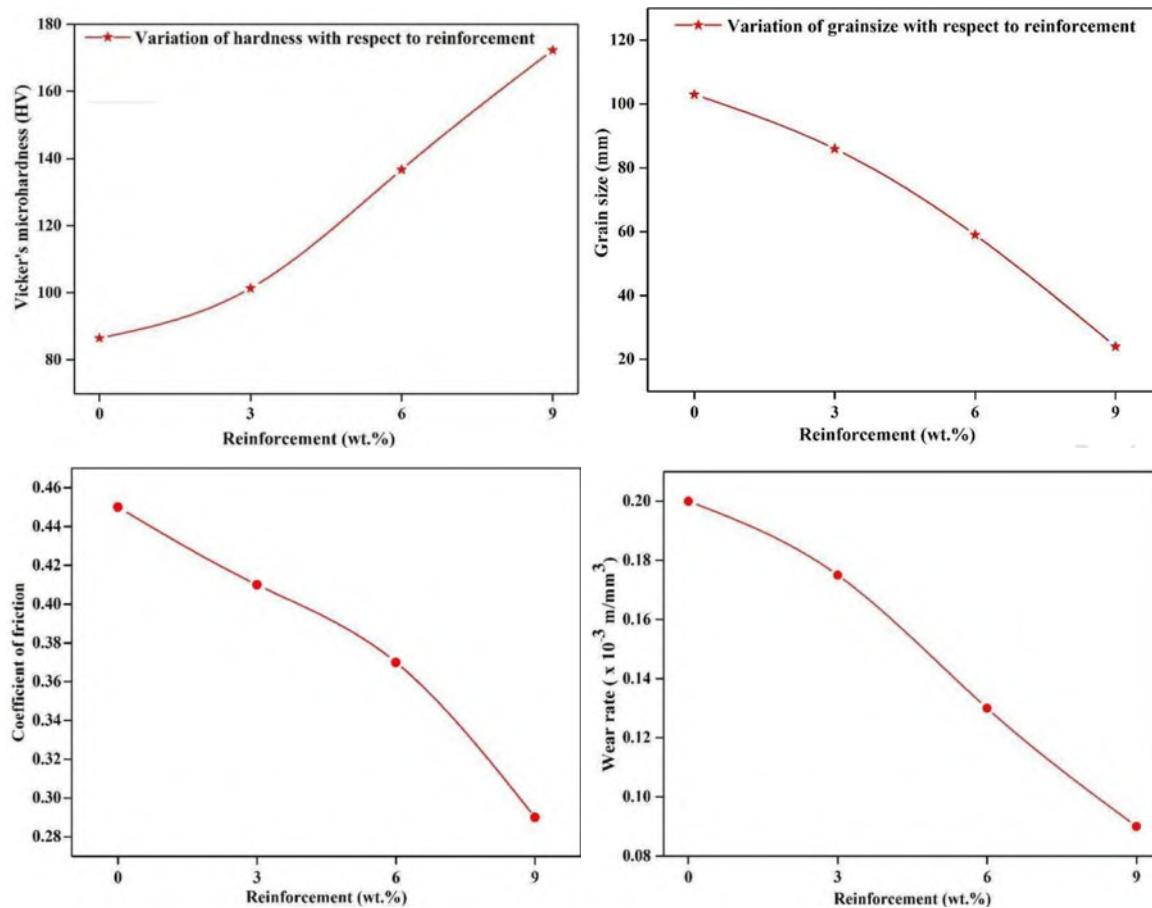


Figura 2.17 Efecto del contenido de partículas de TiO₂ en: a) dureza, b) tamaño de grano, c) coeficiente de fricción y d) tasa de desgaste del compósito Cu/TiO₂-Gr [65].

2.6 Propiedades termofísicas en materiales compósitos

El desarrollo tecnológico exige materiales novedosos que presenten resistencia física y mecánica, así como buenas propiedades conductoras y estabilidad dimensional térmica en condiciones de temperatura media y alta. El procesamiento de materiales compósitos con

matrices metálicas conductoras, como el aluminio y el cobre, permite una eficiente dissipación térmica debido a la alta movilidad de sus electrones. No obstante, los metales tienden a experimentar dilatación térmica al calentarse, lo que puede inducir fallas en componentes eléctricos o electrónicos. Para contrarrestar este efecto, se incorporan una o más fases cerámicas que contribuyen a disminuir dicha dilatación, favoreciendo una mayor estabilidad dimensional bajo ciclos térmicos. Sin embargo, los materiales cerámicos presentan baja conductividad térmica y coeficientes de expansión reducidos debido a la rigidez estructural derivada de sus enlaces covalentes, que los cuales restringen la movilidad electrónica.

La obtención de buenas propiedades termofísicas en materiales compósitos depende de diversos factores: la proporción de fases de refuerzo, su distribución homogénea, la calidad de la unión interfacial, la microestructura del material y la presencia mínima de porosidad. En la Tabla 2.3 se presentan las propiedades termofísicas del cobre y de algunos materiales cerámicos avanzados.

Tabla 2.3 Propiedades termofísicas representativas del cobre y materiales cerámicos avanzados [54,66].

Material	Coeficiente de expansión térmica (x10 ⁻⁶ K)	Conductividad térmica (W/mK)
Cu	16.4	397
MgO	12.8	34.3
Al ₂ O ₃	7.92	15.9
SiC	3.06	16
SiO ₂	0.5	1.4
TiO ₂	11.8	11.8

Diversos estudios han abordado compósitos de matriz de cobre reforzados con una o varias fases cerámicas particuladas, evaluando el efecto de contenido de refuerzo sobre las propiedades termofísicas. Por ejemplo, Kostecki y col. [67] estudiaron compósitos Cu/hBN

y Cu/MLG (grafeno multicapa), y evaluaron mediante calorimetría diferencial de barrido la evolución de la capacidad calorífica específica (C_p) frente al contenido de refuerzo. Para los diferentes contenidos de hBN, el C_p se mantuvo prácticamente constante, con un ligero incremento de 0.38 a 0.45 J/g·K conforme aumentaba la temperatura. En el caso de MLG, el C_p mostró un aumento más pronunciado, pasando de 0.38 a 0.60 J/g·K, efecto atribuido a la deformación estructural del grafeno que modifica la capacidad calorífica del sistema (Figura 2.18a y b). De forma complementaria, Babul y col. [68] estudiaron polvos de cobre recubiertos con distintas porciones de grafeno, encontrando que el C_p disminuyó de 0.42 a 0.35 kJ/Kg·K en el intervalo de 25 °C a 500 °C (Figura 2.18c).

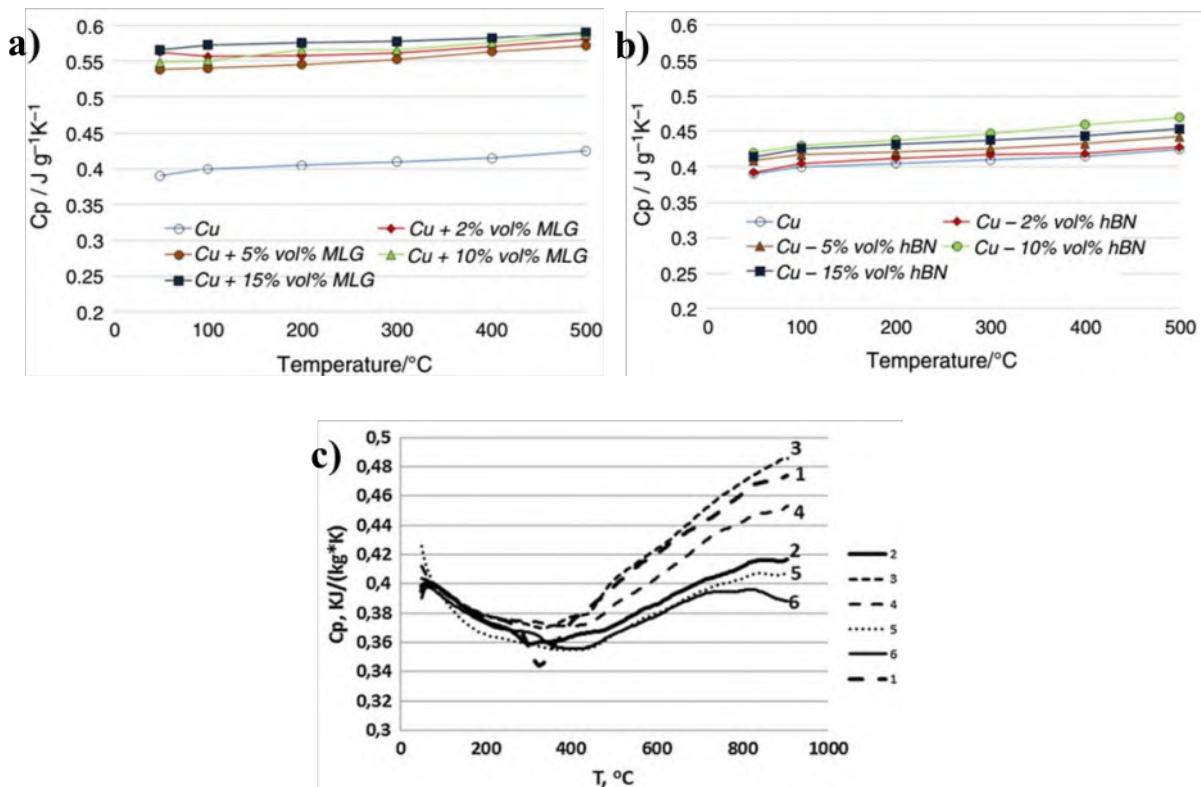


Figura 2.18 Capacidades caloríficas específicas de polvos compósitos evaluadas por calorimetría diferencial de barrido: a) Cu/MLG, b) Cu/hBN y c) Cu con recubrimiento de grafeno. [67,68].

La difusividad térmica también ha sido objeto de múltiples estudios. Chen y col. [69] evaluaron compósitos Cu/GNPs con diversos contenidos de nanoplaquetas de grafeno, observando una disminución significativa de la difusividad térmica de $120 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 50

mm^2/s a medida que se incrementaba la proporción de GNPs. Este comportamiento se atribuye a características microestructurales como el tamaño de grano, la orientación de las GNPs, la unión interfacial, el desajuste en los coeficientes de expansión térmica entre matriz y refuerzo, y la porosidad residual, los cuales actúan como barreras térmicas que dificultan el flujo de calor (Figura 2.19a). Resultados similares fueron reportados en compósitos Cu/MLG y Cu/hBN, donde la difusividad térmica disminuye conforme aumenta el contenido de refuerzo, especialmente debido a la anisotropía de la difusividad térmica del grafeno, que afecta negativamente la transmisión del calor cuando las nanopartículas no están orientadas adecuadamente [67] (Figura 2.19b y c).

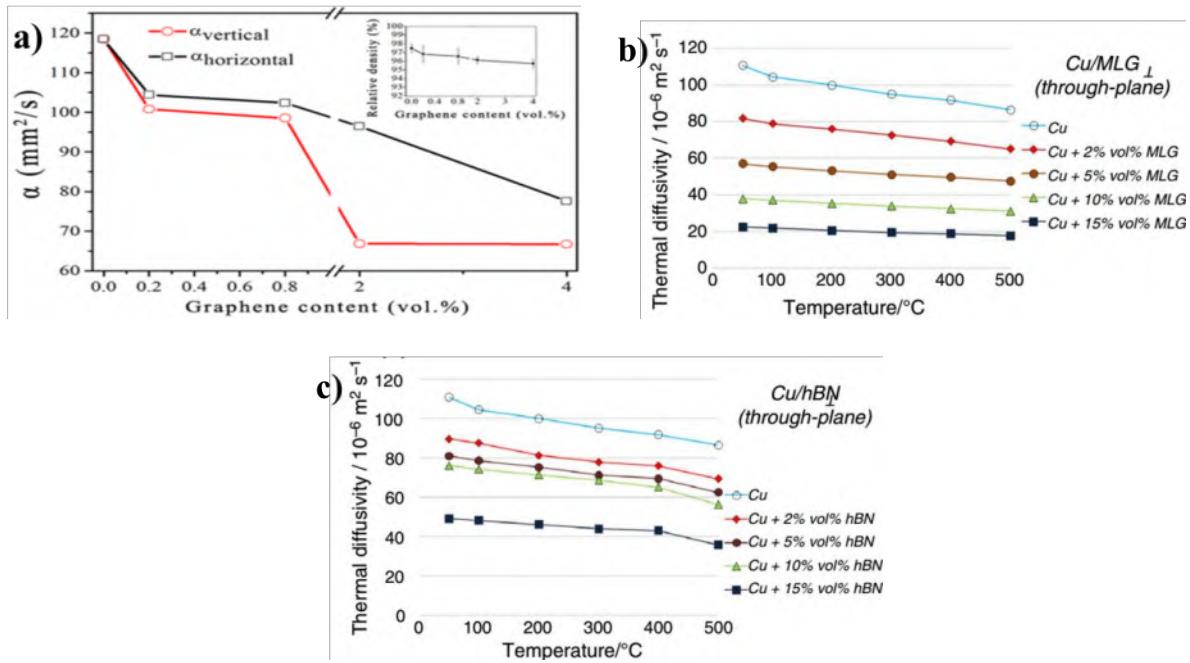


Figura 2.19 Difusividad térmica de compósitos de matriz de cobre con diferentes refuerzos: a) Cu/GNPs, b) Cu/MLG y c) Cu/hBN. [67,69].

La conductividad térmica es una propiedad clave para los compósitos de matriz de cobre empleados como disipadores de calor. Investigaciones recientes han analizado cómo se ve afectada esta propiedad al incorporar una o más fases cerámicas de refuerzo. Por ejemplo, Eessa y col. [33] evaluaron compósitos Cu/TiO₂ con distintos contenidos de TiO₂, observando una disminución progresiva de la conductividad térmica conforme aumentaba la fracción de refuerzo, alcanzando un valor mínimo de 220 W/mK. Esta

reducción se atribuye a la menor conductividad térmica del TiO_2 y a su efecto como barrera térmica en la matriz de cobre (Figura 2.20a).

Varios estudios han reportado resultados similares para compósitos Cu/GNPs, mostrando que, a bajas concentraciones, las GNPs pueden mejorar ligeramente la conductividad térmica del material. Sin embargo, a medida que aumenta su contenido, se observa una disminución progresiva, atribuida a la formación de aglomerados, defectos microestructurales, alta porosidad y pobre unión interfacial entre matriz y refuerzo, lo que deteriora las propiedades físicas y mecánicas del compósito [67,70,71]. Abd y Meselhy [72] en compósitos híbridos Cu/ ZrO_2 -GNPs con 5 % en peso de ZrO_2 y diferentes contenidos de GNPs, reportaron una mejora en la conductividad térmica alcanzando 345 W/mK con 0.5 % en peso de GNPs, frente a los 310 W/mK del compósito sin grafeno. Sin embargo, al incrementar la concentración de GNPs, la propiedad disminuyó hasta 240 W/mK, debido a defectos microestructurales y mayor porosidad residual (Figura 2.20b).

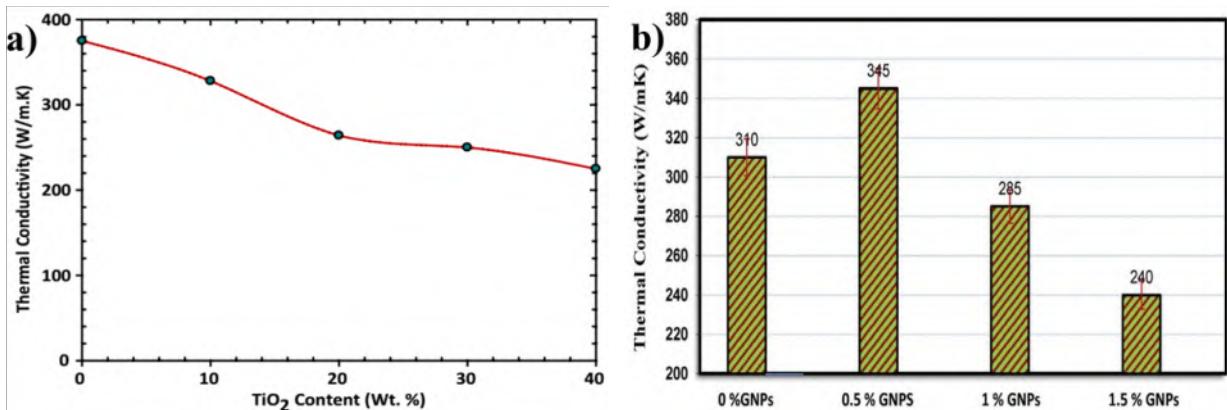


Figura 2.20 Conductividad térmica de compósitos de matriz de cobre con fases cerámicas:

a) Cu/ TiO_2 y b) Cu/ ZrO_2 -GNPs [33,72].

El coeficiente de expansión térmica (CTE) es una propiedad relevante en aplicaciones donde el material compósito está en contacto con otros componentes. Bajo ciclos térmicos, las diferencias en el CTE pueden provocar fallas estructurales, por lo cual su reducción mediante la incorporación de fases cerámicas resulta esencial para aumentar la vida útil del material. En este sentido, se han desarrollado compósitos híbridos como

Cu/Sc₂W₃O₁₂-SiC, Cu/SiC-GNPs y Cu/ZrO₂-GNPs, logrando reducciones significativas en el CTE. Este comportamiento se explica por la menor dilatación térmica de los refuerzos cerámicos en comparación con el cobre. Además, una distribución homogénea, buena adherencia interfacial, orientación adecuada de las fases cerámicas y una alta densidad relativa favorecen la disminución del CTE en un amplio rango de temperaturas (Figura 2.21) [72–74].

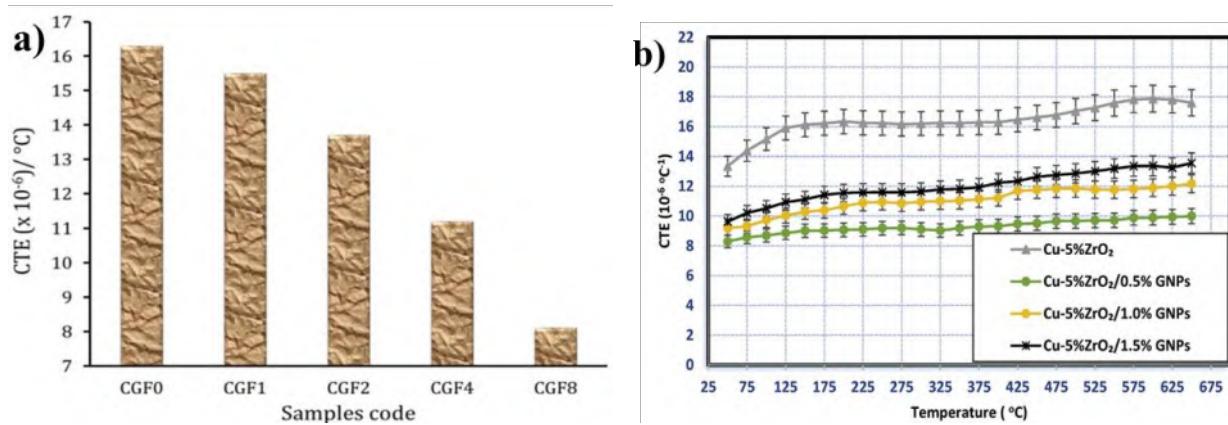


Figura 2.21 Coeficientes de expansión térmica de compósitos de matriz de cobre:

a) Cu/SiC-GNPs y b) Cu/ZrO₂-GNPs. [72,73].

En conclusión, tanto los compósitos convencionales como los híbridos de matriz de cobre constituyen una clase de materiales estratégicos con elevado potencial para aplicaciones térmicas avanzadas, gracias a su alta conductividad térmica, estabilidad dimensional ante variaciones de temperatura y resistencia al desgaste. Estas propiedades son especialmente relevantes en el diseño de sistemas de disipación de calor, encapsulados electrónicos y componentes expuestos a ciclos térmicos y fricción continua, como conectores y dispositivos de transferencia de calor en movimiento. La incorporación de fases cerámicas y nanoplaquetas de grafeno pueden mejorar simultáneamente la dureza, la resistencia al desgaste por fricción y la conductividad térmica: los refuerzos cerámicos actúan como barreras mecánicas que limitan el deslizamiento, mientras que el grafeno, por su estructura laminar, funciona como lubricante sólido, reduciendo el coeficiente de fricción y mitigando la pérdida de material. No obstante, estas mejoras dependen críticamente de aspectos microestructurales como la distribución homogénea de las fases, la

orientación de las partículas, la calidad de la interfaz matriz-refuerzo y la minimización de defectos como la porosidad residual, ya que contenidos elevados de grafeno pueden inducir aglomeración y deteriorar el desempeño global del material.

En conjunto, estos hallazgos reafirman que el diseño racional y el procesamiento optimizado de compósitos Cu-basados son determinantes para desarrollar materiales multifuncionales con respuesta térmica robusta, alta durabilidad mecánica y adaptabilidad a las exigencias tecnológicas de sectores estratégicos como la electrónica de potencia, la industria aeroespacial y los sistemas avanzados de conversión y gestión energética.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El capítulo describe de forma detallada la metodología empleada en el procesamiento del compósito Cu/TiO₂ e híbrido Cu/TiO₂-GNPs, y las técnicas de caracterización física, mecánica, tribológica y térmica conforme al diagrama de la Figura 3.1.

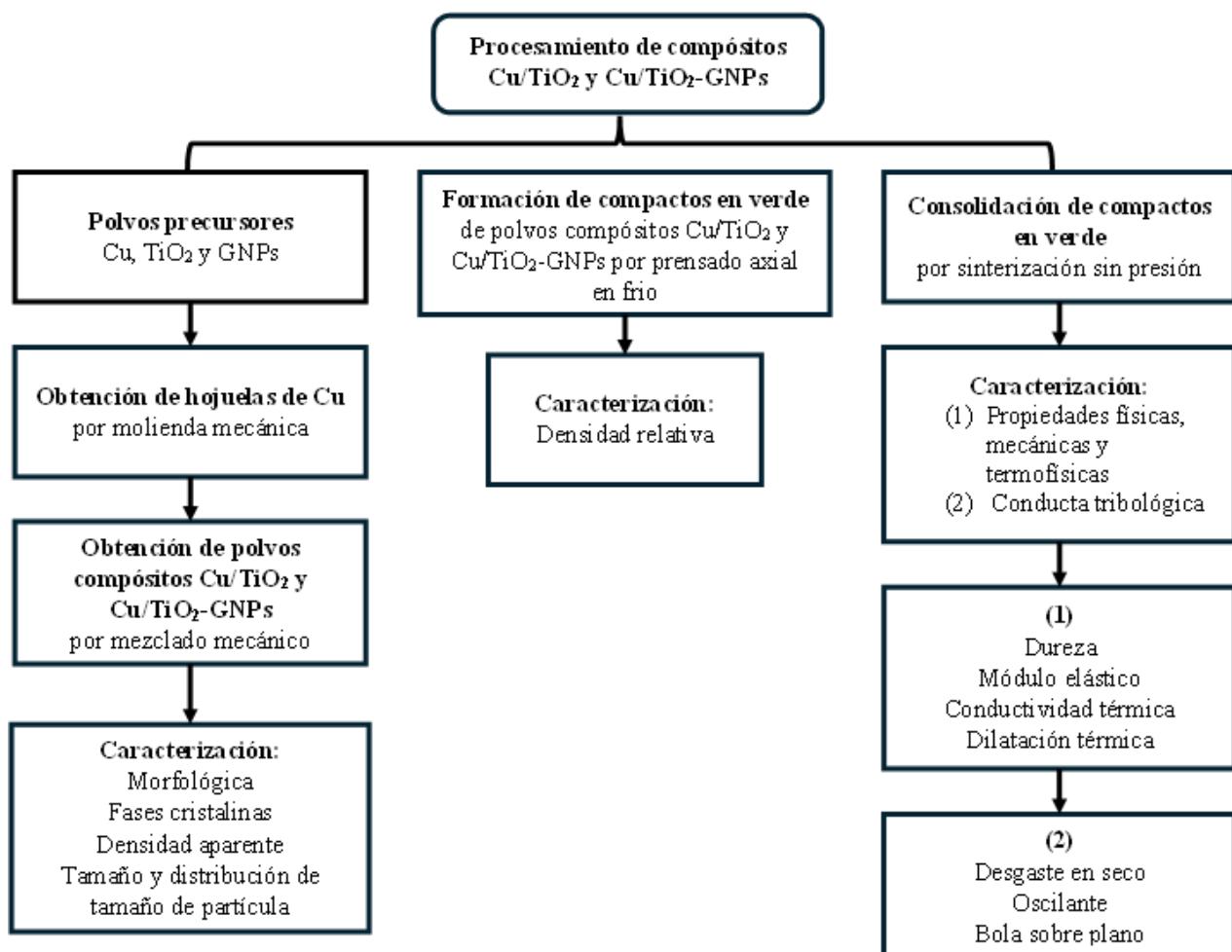


Figura 3. 1 Diagrama de la metodología experimental para la síntesis de compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs.

3.1 Procesamiento de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

3.1.1 Materiales precursores

Para la síntesis de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs se emplearon polvos de cobre (Cu) esférico (*Sigma-Aldrich*, ≥98% de pureza) con tamaño de partícula en el rango de 10–25 μm, dióxido de titanio (TiO₂) nanoparticulado (*Aldrich Chemistry*, ≥99.5% de pureza) con tamaño de partícula promedio de 21 nm, y nanoplaquetas de grafeno (GNPs) (*Sigma-Aldrich*) con tamaño lateral aproximado de 5 μm y área superficial específica entre 50 y 80 m²/g. Las GNPs son denominadas nanoplaquetas debido a su espesor en la escala nanométrica, lo que confiere propiedades laminares distintivas.

3.1.2 Formación de hojuelas a partir de polvo de Cu

El polvo de cobre se sometió a un proceso de molienda mecánica de alta energía con el objetivo de inducir deformación plástica severa y transformar las partículas esféricas en hojuelas. La molienda se llevó a cabo en un molino planetario *Retsch PM 400*, utilizando contenedores de ágata de 50 mL y bolas esféricas del mismo material, con un diámetro de 9.21 mm. Se empleó una relación masa polvo:bolas de 1:8, a una velocidad de 250 rpm durante 1 hora. Como agente controlador de proceso se utilizó ácido acético, con el fin de reducir la aglomeración y la re-soldadura de las partículas durante el proceso.

3.1.3 Pre-dispersión de nanopartículas y mezclado de polvos

Las nanopartículas de TiO₂ y las GNPs se dispersaron inicialmente en etanol mediante ultrasonido, utilizando un baño ultrasónico *Branson 2510* durante 2 horas. Posteriormente, la suspensión fue sometida a agitación magnética en agua destilada por otras 2 horas, seguida de un proceso de secado a 150°C durante 24 horas. Este procedimiento tuvo como finalidad desaglomerar las partículas y mejorar su dispersión homogénea en el medio.

Para la preparación de las mezclas compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, se adicionó 5% en peso de TiO₂ para el primer sistema, y un 1% en peso adicional de GNPs en el caso del compósito híbrido, completando el resto hasta el 100% con polvos de cobre. Los polvos fueron transferidos a viales de acero inoxidable y sellados herméticamente

dentro de una cámara de guantes bajo atmósfera inerte de nitrógeno, con el objetivo de evitar la oxidación y contaminación de las fases de refuerzo. Posteriormente, los viales se montaron en un molino planetario de alta energía (*Retsch PM 400*) y se sometieron a molienda a 250 rpm durante 2 h. La densidad teórica de las mezclas se determinó aplicando la regla de las mezclas (Ec. 3.1).

$$\rho_{mix} = \frac{1}{\frac{f_m}{\rho_m} + \frac{f_r}{\rho_r}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde f_m y f_r son las fracciones en peso de la matriz y del refuerzo, respectivamente, y ρ_m y ρ_r son sus densidades teóricas. Estas densidades se utilizarán como referencia en los cálculos de densidad relativa de los compósitos.

3.1.4 Compactación axial y sinterización

La compactación axial de los polvos (Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs) se llevó a cabo en una prensa hidráulica *Carver 3853-0*, utilizando un dado cilíndrico de acero inoxidable con diámetro interno de 13 mm. Se elaboraron curvas de compresibilidad en un rango de presión de 73 MPa a 736 MPa (equivalente a cargas entre 1 y 10 toneladas, con incrementos de 0.5 toneladas), a fin de determinar la presión óptima de compactación. Con base en los resultados obtenidos, se seleccionó una presión de 345 MPa (5 ton) para la obtención de compactos en verde con dimensiones aproximadas de 13 mm de diámetro y 5 mm de altura. Se empleó estearato de zinc como lubricante para disminuir la fricción entre partículas y las paredes del dado.

La sinterización de los compactos se realizó en un horno de alta temperatura *Lindberg/Blue* con tubo horizontal, bajo atmósfera controlada de hidrógeno para evitar la oxidación. El ciclo térmico consistió en un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 850 °C, con una rampa de 10 °C/min, seguido de un tiempo de permanencia de 2 horas a la temperatura máxima (Figura 3.2). Este proceso, basado en la difusión en estado sólido, permite la unión de partículas a través de la reducción de su energía superficial, consolidando la microestructura del compósito.

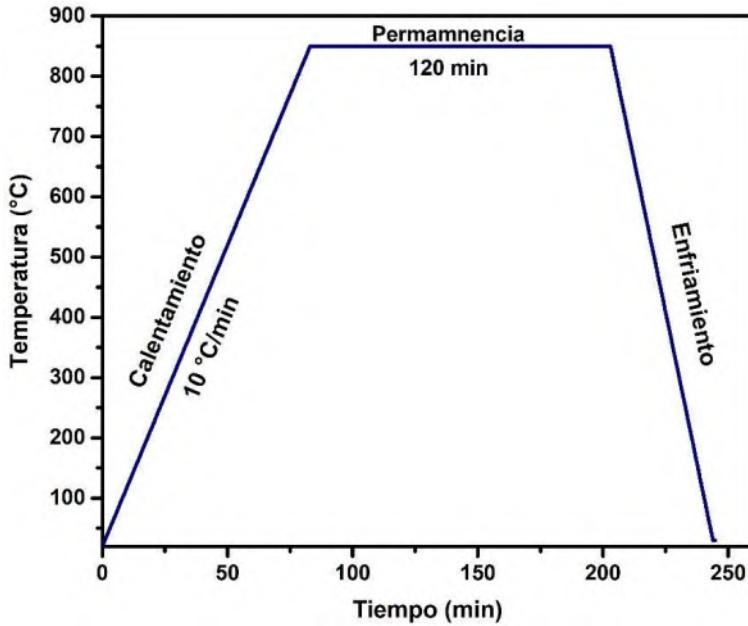


Figura 3.2 Representación esquemática del ciclo térmico de sinterización aplicado a los compactos en verde, bajo atmósfera reductora.

3.2 Caracterización de precursores y compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

3.2.1 Caracterización morfológica

La morfología de las partículas de cobre se evaluó mediante análisis de imagen utilizando el software *Sigmascan Pro5*. Se seleccionaron aleatoriamente 60 partículas para calcular un valor promedio representativo. La forma de las partículas se cuantificó mediante el descriptor de circularidad, el cual determina la desviación de una partícula respecto a una geometría esférica ideal, de acuerdo con la Ecuación 3.2:

$$C = \frac{4A}{\pi F_{max}^2} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde A representa el área proyectada de la partícula y F_{max} su diámetro máximo.

3.2.2 Tamaño y distribución de tamaño de partícula

El tamaño y la distribución de tamaño de las partículas de cobre, hojuelas y polvos compósitos se determinaron mediante difracción láser, empleando un analizador de partículas *Beckman Coulter LS 1000*. Este método se basa en la teoría de dispersión de luz de Mie [75], la cual asume geometría esférica para cualquier volumen equivalente de las

partículas. La técnica evalúa la distribución del tamaño a partir de la variación angular en la intensidad de la luz dispersada al atravesar un haz láser una muestra de partículas dispersas. Las mediciones se realizaron en condiciones secas, utilizando aproximadamente 2 g de muestra por análisis. Los resultados se expresaron en forma de funciones de distribución acumulativa y de frecuencia.

3.2.3 Caracterización microscópica

Las muestras de polvos precursores, mezclas de polvos y compósitos sinterizados se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo SEM *Jeol JSM-7600F*, empleando imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, complementadas con microanálisis químico por espectroscopía de dispersión de energía (EDS, *Bruker X Flash 6130*).

La preparación metalográfica de los compósitos sinterizados incluyó cortes transversales con una cortadora de precisión (*Buehler Isomet*) equipada con un disco de diamante. El desbaste se realizó utilizando papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría progresiva (240 a 2000), seguido de un pulido fino con paño y pasta de diamante de granulometrías de 3 y 1 μm .

3.2.4 Caracterización de propiedades físicas y mecánicas

3.2.4.1 Densidad

La densidad aparente de los compósitos se determinó utilizando el método de Arquímedes [76]. El método consiste en la inmersión del sólido problema en un líquido de densidad conocida, registrando la fuerza generada por el empuje o fuerza que sufre al ser sumergido. Previo a la inmersión, las muestras fueron secadas a 100 °C durante 12 h para eliminar la humedad superficial. Las muestras se sumergieron en tolueno durante 24 h para favorecer la penetración del líquido en la porosidad abierta. La prueba se realizó colocando un vaso de precipitados con tolueno hasta tres cuartas partes de su capacidad, colocado sobre el plato de una balanza analítica de alta precisión. La densidad se calculó mediante la Ecuación 3.3.

$$\rho = \frac{M_s}{M_m - M_l} \bullet \rho_{tolueno} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde M_s es la masa en seco, M_m la masa de la muestra impregnada y M_l la masa medida durante la inmersión.

3.2.4.2 Dureza

La dureza se evaluó mediante ensayos de microdureza Vickers en un microdurómetro *Mitutoyo HM-200* con indentador de diamante de geometría piramidal (ángulo de 136°). Las probetas de medición se pulieron hasta obtener un acabado espejo para facilitar la medición precisa de las huellas. Se aplicó una carga de 200 gramos durante 10 segundos. Con la ayuda del ocular y cámara acoplados al sistema se miden 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. El valor de dureza se calculó con la Ecuación 3.4:

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen} \alpha / 2}{d^2} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde d es la media aritmética de las diagonales de las huellas d_1 y d_2 , α es el ángulo de vértice del indentador y P es la carga. Se realizaron nueve mediciones por muestra para obtener un valor promedio representativo.

3.2.5 Caracterización térmica

3.2.5.1 Conductividad térmica

La conductividad térmica se determinó mediante el método pulso láser empleando un sistema *Netzsch LFA 467 HT HyperFlash*. Esta técnica consiste en aplicar un pulso térmico a la cara inferior de una muestra discoidal y registrar la evolución de temperatura en la cara opuesta mediante un detector infrarrojo (Figura 3.4).

Las muestras, con 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor, fueron pulidas a espejo por ambas superficies y recubiertas con grafito para evitar la reflexión de luz. Las mediciones se realizaron en atmósfera de argón en el rango de temperatura de 25 a 600 °C,

con incrementos de temperatura de 100 °C. Para el cálculo de la capacidad calorífica se utilizó una muestra patrón de grafito. La conductividad térmica se determinó a partir de las constantes físicas experimentales: difusividad térmica y capacidad calorífica, mediante la Ecuación 3.5:

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde λ es la conductividad térmica, α la difusividad térmica, ρ la densidad y C_p la capacidad calorífica del material.

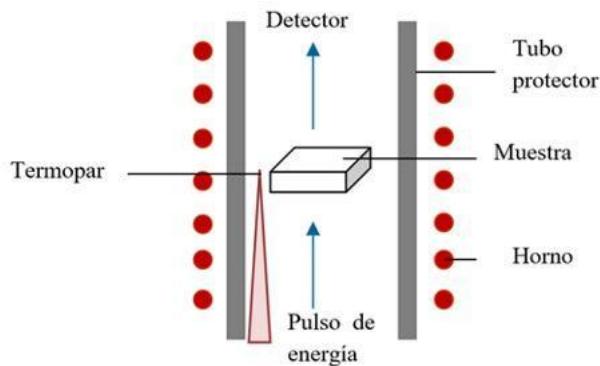


Figura 3.3 Representación del método laser flash para la medición de conductividad térmica, basado en la detección del aumento de temperatura entre caras opuestas.

3.2.5.2 Dilatación térmica

El coeficiente de expansión térmica (CET) de los compósitos se determinó mediante ensayos de dilatometría utilizando un dilatómetro *Netzsch DIL 402 PC*. Este equipo cuantifica la variación dimensional de una muestra sometida a un gradiente de temperatura, mediante un sistema de empuje controlado que registra el desplazamiento entre un vástago y una base de aluminio. La calibración del sistema se llevó a cabo empleando una referencia de aluminio estándar, lo cual permite aplicar un factor de corrección en las mediciones.

Las muestras analizadas fueron barras prismáticas con dimensiones de 4x4x10 mm. Los ensayos se realizaron en una atmósfera dinámica de argón, dentro de un rango de temperatura de 25 a 600 °C, con una velocidad de calentamiento constante de 5 °C/min. El CET se calculó con base en la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\partial L}{\partial T} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

donde α representa el coeficiente de expansión térmica, L_0 es la longitud inicial de la muestra, y $\partial L/\partial T$ la variación de longitud respecto a la temperatura. Los valores de α fueron obtenidos automáticamente mediante el software *Proteus Thermal Analysis*, desarrollado por *Netzsch*.

3.3 Conducta tribológica de compósitos

La evaluación tribológica de los compósitos se llevó a cabo mediante ensayos de desgaste por deslizamiento en seco, utilizando un tribómetro *pin-on-disc Oscillating Tribostester Tribotechnic 92110*. Con el objetivo de estudiar la influencia del grafeno como agente lubricante sólido, se ensayaron muestras de cobre grado electrolítico y de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas cilíndricas con un diámetro de 13 mm y una altura de 5 mm. El proceso de preparación incluyó desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio (grados 240 a 2000), pulido en paño con pasta de diamante de 3 µm, y limpieza final con acetona, conforme a la norma ASTM G 99-95a [77]. Para cada composición se realizaron dos ensayos, con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados.

Como material contracara se utilizó una bola de alúmina (Al₂O₃) de 6.0 mm de diámetro, con pureza del 99.5%, densidad 3.860 g/cm³ y dureza de 1500 HV₁₀, conforme a la norma ISO 3290 G25. El coeficiente de fricción fue registrado en tiempo real mediante el software del tribómetro. Las condiciones de ensayo incluyeron una velocidad de deslizamiento de 15 mm/s, cargas normales de 4 y 12 N, y una distancia de deslizamiento total de 100 m.

3.3.1 Caracterización de huellas de desgaste

Las huellas de desgaste, superficies contracara, cortes transversales y productos de desgaste fueron caracterizados por microscopía electrónica barrido utilizando un equipo *Jeol FE-SEM JSM-7600F*, con imágenes obtenidas mediante electrones secundarios y retrodispersados. Además, se realizaron análisis químicos por espectroscopía de dispersión de energía (EDS, *Bruker X Flash 6130*).

La topografía superficial y el volumen de material perdido se analizaron mediante perfilometría con un perfilómetro *Nanovea PS50*. A partir de los datos obtenidos, se calculó el coeficiente de desgaste (K) utilizando la ley de Archard [78], que relaciona el volumen de material desgastado con la carga aplicada y la distancia de deslizamiento, conforme a la siguiente ecuación:

$$K = \frac{V}{C \cdot S} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde K es el coeficiente de desgaste (mm^3/Nm), V es el volumen perdido (mm^3), C la carga normal aplicada (N) y S la distancia de deslizamiento (m).

3.4 Estabilidad térmica dimensional de cobre y compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

La estabilidad térmica dimensional de los materiales se evaluó mediante ensayos dilatométricos realizados en un *Netzsch DIL 402 PC*. Se analizaron pastillas de cobre, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, sometiéndolas a tres ciclos térmicos consecutivos en atmósfera de argón. Las condiciones de ensayo incluyeron una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 K/min, dentro de un rango de temperatura de 25 a 600 °C. La evolución de la expansión y contracción térmica se registró para cada ciclo, permitiendo analizar el comportamiento dimensional del material frente a solicitudes térmicas cíclicas (Figura 3.4).

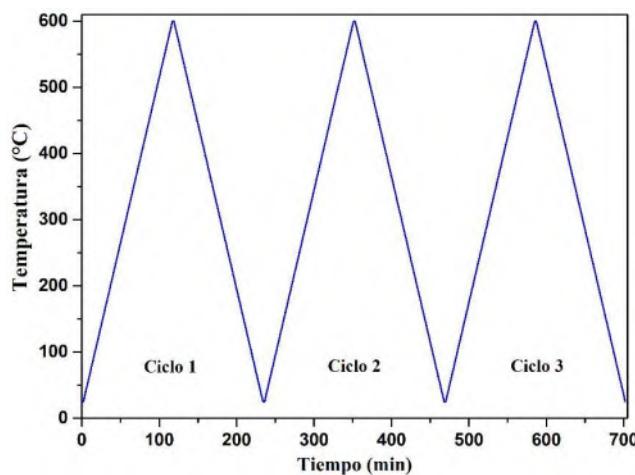


Figura 3.4 Perfil térmico aplicado durante los ensayos de estabilidad dimensional, consistente en tres ciclos consecutivos de calentamiento y enfriamiento entre 25 °C y 600 °C.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se exponen y analizan los resultados obtenidos durante el procesamiento, caracterización y evaluación funcional de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs obtenidos mediante tecnología de polvos. El análisis de estructura en torno a observaciones microestructurales y la evolución de propiedades físicas, mecánicas, termofísicas y tribológicas, con el fin de establecer relaciones causa-efecto entre los parámetros de procesamiento, la configuración composicional y el desempeño del material.

En el marco de este proyecto, se otorga particular importancia al análisis de las propiedades termofísicas, tales como la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica, por ser fundamentales para el desempeño del material en aplicaciones térmicas. Finalmente, se examina el comportamiento tribológico de los compósitos, considerando parámetros como el coeficiente de fricción, el desgaste específico y los mecanismos de desgaste predominantes, con el objetivo de evaluar su viabilidad bajo condiciones de servicio exigentes.

4.1 Reacciones termoquímicas en compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

Durante el procesamiento de compósitos metálicos por tecnología de polvos pueden ocurrir diversas reacciones químicas a lo largo de las etapas de molienda y sinterización, especialmente bajo condiciones de alta energía y temperaturas elevadas. En este contexto, resulta fundamental realizar un análisis termodinámico que permita identificar la factibilidad de formación o transformación de fases en función de la temperatura, así como predecir el comportamiento de los compuestos activos durante el procesamiento.

La Figura 4.1 muestra la representación gráfica del cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura, calculado a partir de las principales reacciones relevantes para los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs. El gráfico presenta la variación de ΔG para diversas reacciones de oxidación, reducción y conversión gaseosa que podrían

tener lugar durante el procesamiento del sistema. Las ecuaciones y cálculos empleados se detallan en el Apéndice A, bajo condiciones estándar.



Ambas reacciones presentan valores negativos de ΔG a lo largo del intervalo de temperatura (25–900 °C), lo que indica que son termodinámicamente espontáneas en todo ese rango. La formación de Cu₂O (óxido cuproso) resulta más favorable que la de CuO (óxido cúprico) (ver Figura 4.1), lo que sugiere que, durante la molienda mecánica y en presencia de oxígeno, se produce preferencialmente de Cu₂O.

Durante la etapa de sinterización, realizada a 850 °C en atmósfera reductora de hidrógeno, se favorece la reducción de los óxidos de cobre que pudieran haberse formado en la superficie de las partículas:



Ambas reacciones presentan valores negativos de ΔG (Figura 4.1), lo que indica que, bajo estas condiciones, es termodinámicamente factible eliminar los óxidos superficiales. Esto favorece tanto la purificación de la matriz metálica, en caso de que las hojuelas se oxidaran, como la prevención de la formación de nuevos óxidos durante la sinterización. Cabe señalar que estas reacciones son más espontáneas que sus equivalentes con carbono en estado sólido (Ecuaciones 4.5 y 4.6), lo cual es relevante debido a la presencia de grafeno en la mezcla de sinterización. Esta condición resalta la efectividad del hidrógeno como agente reductor.

Por otro lado, la reacción directa de los óxidos de cobre con carbono sólido también es termodinámicamente espontánea en el rango de temperatura analizado, mostrando valores de ΔG comparables a los obtenidos para las reacciones con H₂ a 850 °C (ver Figura 4.1). Por tanto, no se descarta una ligera pérdida de grafeno debido a la reducción carbotérmica de los óxidos de cobre. En tal caso, la participación del grafeno constituiría un proceso lateral no deseado, ya que podría comprometer tanto la cantidad como la funcionalidad del refuerzo carbonoso en la matriz compuesta.



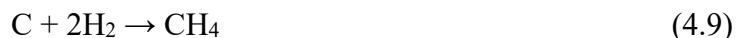
Como se muestra más adelante, no se observó degradación de las estructuras de grafeno durante el procesamiento de los compósitos. El uso de gas H₂ durante la sinterización de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs resultó especialmente eficaz, ya que favorece la reducción de óxidos superficiales (Ecuaciones 4.3 y 4.4), generando cobre metálico y vapor de agua, el cual es eliminado por arrastre gracias a la atmósfera dinámica de trabajo. Esta atmósfera mantiene un exceso constante de H₂, lo que minimiza significativamente la posibilidad de degradación del grafeno, como se corroboró posteriormente mediante caracterización microestructural.

Otra posible reacción durante la etapa de sinterización es la reducción del refuerzo cerámico TiO₂ por las especies reductoras presentes en el sistema (H₂ y grafeno), conforme a las siguientes ecuaciones:



Sin embargo, de acuerdo con los cálculos efectuados, ambas reacciones presentan valores positivos de ΔG en todo el intervalo de temperatura analizado, lo que indica que no son termodinámicamente espontáneas. Esto implica que el TiO₂ se mantiene térmicamente estable bajo las condiciones del proceso y no será reducido ni por el H₂ presente en la atmósfera ni por el carbono proveniente del grafeno o del crisol. Dicha estabilidad favorece su conservación como fase cerámica de refuerzo.

Por otro lado, los cálculos termodinámicos también indican que, a la temperatura de sinterización, no se prevé la pérdida de grafeno como consecuencia de una posible reacción entre el carbono y el hidrógeno:



A medida que la temperatura se incrementa, esta reacción se vuelve aún menos favorable, manteniendo valores positivos de ΔG. Por lo tanto, la pérdida de grafeno por conversión a metano durante la sinterización es altamente improbable, lo que garantiza su permanencia en la matriz metálica como fase de relleno.

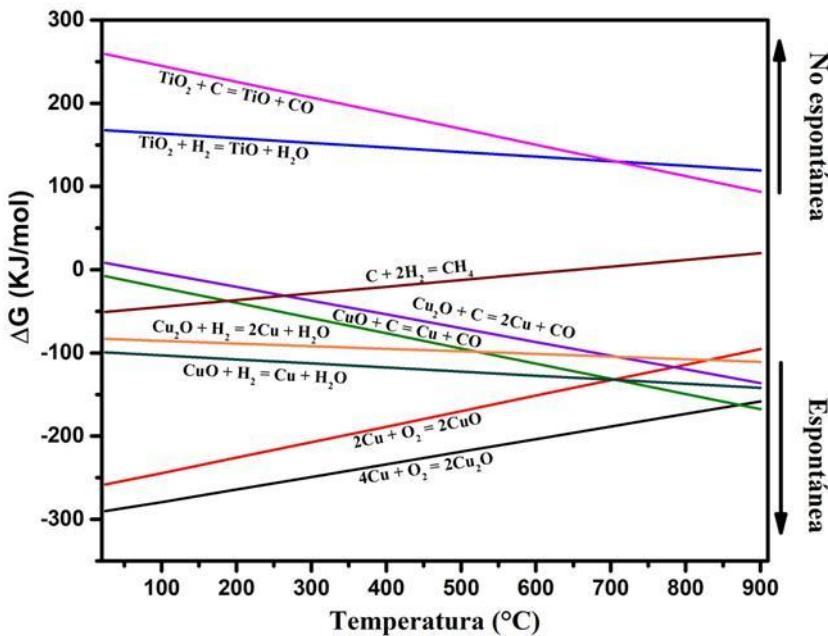


Figura 4.1 Variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) de reacciones relevantes durante el procesamiento del compósito Cu/TiO₂ e híbrido Cu/TiO₂-GNPs por tecnología de polvos.

En conclusión, del análisis termodinámico se confirma que: la oxidación del cobre puede ocurrir durante la etapa de molienda, pero puede revertirse de manera eficaz durante la sinterización en atmósfera reductora de hidrógeno; la reducción con H₂ es más eficiente y termodinámicamente favorable que con carbono sólido; el TiO₂ se mantiene estable bajo las condiciones del proceso, actuando como una fase cerámica inerte; y el grafeno no se ve afectado por reacciones adversas, lo que favorece su conservación como relleno. En conjunto, estas condiciones promueven la estabilidad del sistema y benefician el desarrollo de las características microestructurales deseadas en los compósitos sintetizados.

4.2 Caracterización morfológica de polvos precursores

La Figura 4.2 muestra la morfología de los polvos empleados como precursores en la fabricación de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs. Los tres tipos de precursores presentan contrastes significativos entre sí. Las partículas de cobre (Figura 4.2a) exhiben una morfología globular, libres de aglomeración, con apariencia densa y sin porosidad visible. El análisis de imágenes reveló un factor de forma de 0.78. Este parámetro indica el

grado de esfericidad de las partículas, en comparación con una esfera perfecta cuyo valor es igual a 1; valores menores implican formas más irregulares. La ausencia de aglomerados y el factor de forma cercano a la unidad reflejan el alto grado de redondez del cobre, morfología ideal en la obtención de piezas metálicas densas y libres de defectos [79].

El óxido de titanio (Figura 4.2b) presenta una estructura constituida por nanopartículas primarias que, debido a fuerzas de Van der Waals, forman aglomerados secundarios de mayor tamaño con morfología tipo racimo. La alta porosidad interna de estos aglomerados puede limitar la densificación, pero también facilitar la distribución del refuerzo cerámico si se controlan adecuadamente las etapas de mezclado y compactación.

Por su parte, las nanoplaquetas de grafeno (Figura 4.2c) muestran una morfología laminar, plana y alargada, con disposición en capas superpuestas en forma de escamas. Esta configuración favorece la fricción y la formación de aglomerados, lo que puede dificultar la fluidez y la dispersión homogénea en la mezcla. Sin embargo, la geometría laminar puede mejorar las propiedades mecánicas y funcionales del compósito, siempre que se logre una distribución uniforme durante el procesado.

La densidad real de los polvos precursores se determinó mediante picnómetro de helio. Para el cobre se obtuvo un valor de 8.72 g/cm^3 , ligeramente inferior a su densidad teórica de 8.96 g/cm^3 , lo que indica una porosidad interna aproximada del 2.6%. Por su parte, los polvos de relleno de TiO_2 y las nanoplaquetas GNP presentaron densidades de 4.26 g/cm^3 y 2.25 g/cm^3 , respectivamente. La menor densidad de estas fases de refuerzo reduce la densidad global de las mezclas y, en consecuencia, de los compósitos, lo cual constituye una ventaja al buscar materiales más ligeros mediante la incorporación de partículas cerámicas.

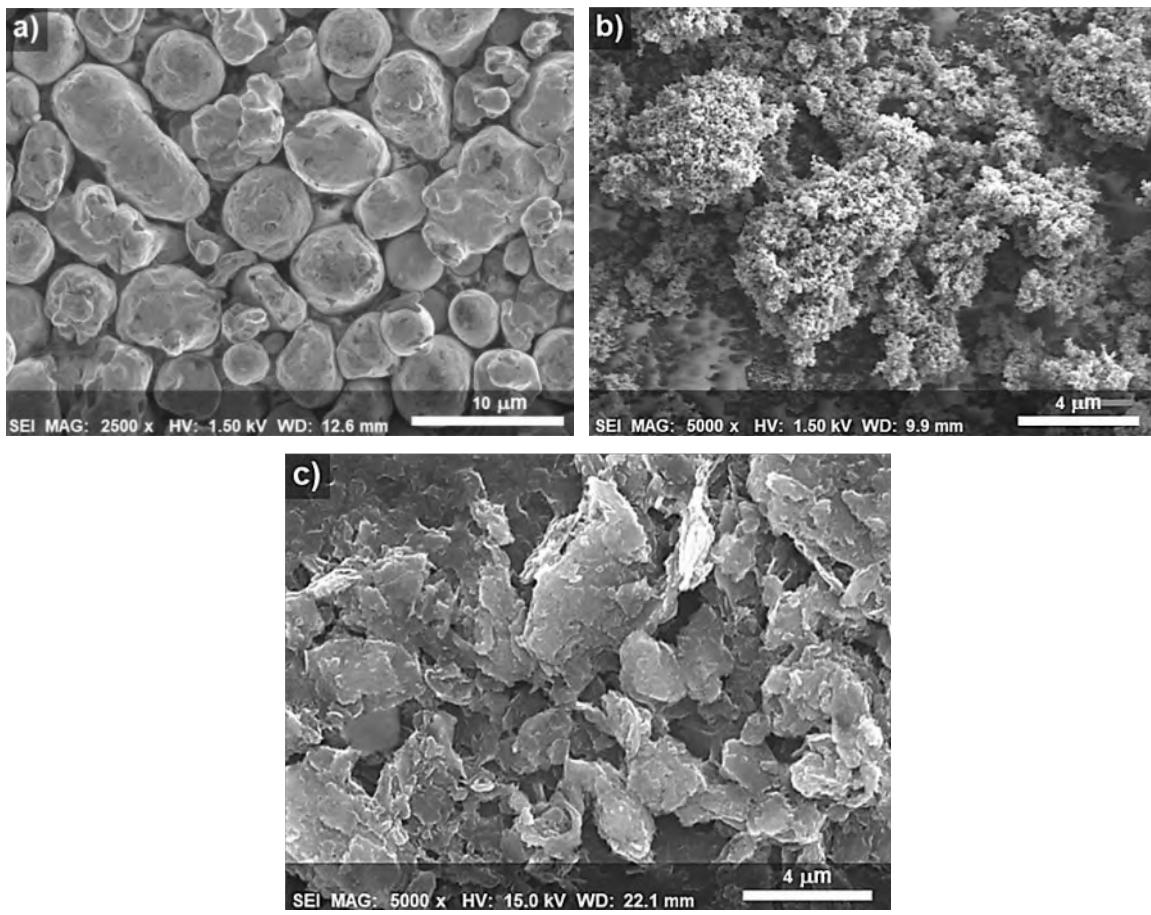


Figura 4.2 Morfología de polvos precursores. a) Cobre; b) óxido de titanio (TiO_2); c) nanoplaquetas de grafeno (GNPs).

4.3 Caracterización morfológica de polvos procesados por molienda mecánica

Las Figuras 4.3a y 4.3b comparan la morfología de las partículas de cobre antes y después de una hora de molienda mecánica. Inicialmente, las partículas presentan una forma globular, pero tras el procesamiento adquieren una morfología de hojuela, alargada y con superficie rugosa. Esta etapa representa el cambio morfológico más significativo, asociado a la transición hacia hojuelas deformadas. La transformación se debe a la deformación plástica inducida cuando las partículas quedan atrapadas entre los impactos de las bolas de molienda y entre éstas y las paredes del contenedor. En su dimensión mayor, las hojuelas resultantes son más grandes que las partículas originales sin procesar (Figura 4.3b). La dispersión en el tamaño de hojuelas se relaciona con la fractura generada por el

endurecimiento por trabajo en frío, producto de la deformación acumulada durante la molienda.

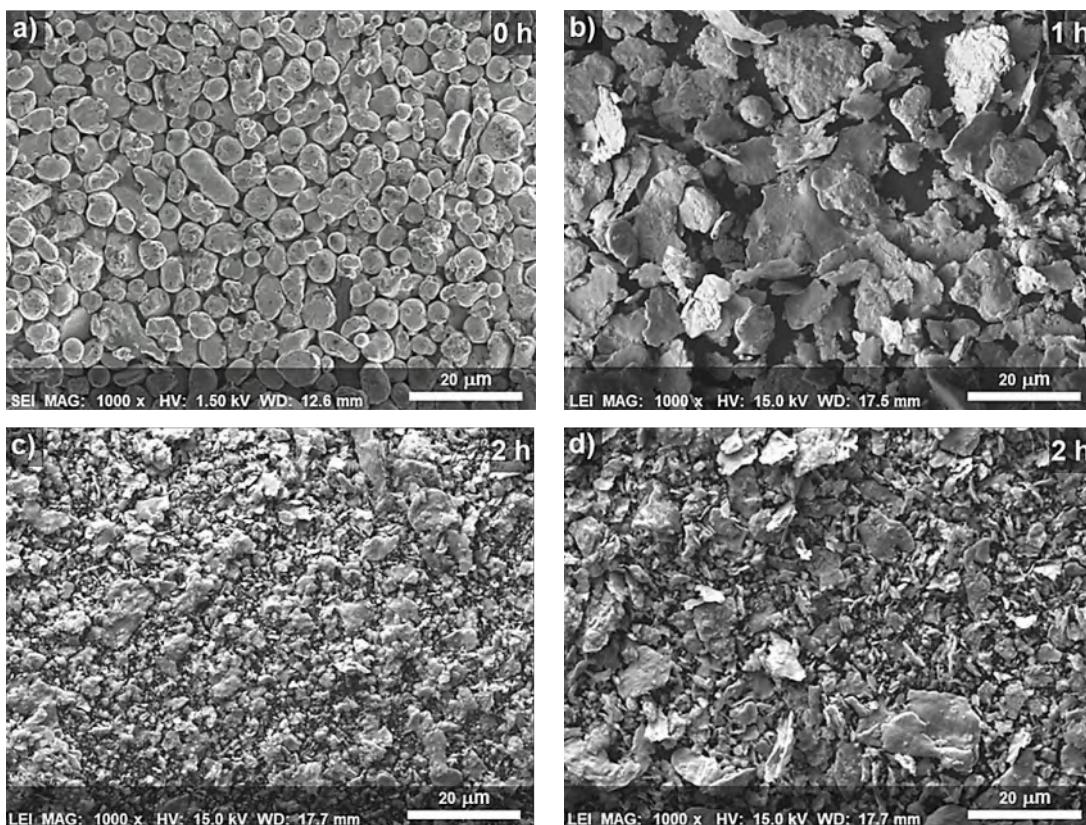


Figura 4.3 Partículas de cobre, antes y después de la molienda mecánica. a) Cu puro. b) Hojuelas de Cu. c) Partículas compósito Cu/TiO₂. d) Partículas compósito Cu/TiO₂-GNPs.

La Figura 4.3c, obtenida a las mismas magnificaciones, corresponde a los polvos compósito Cu/TiO₂ obtenidos tras dos horas de molienda mecánica de una mezcla de hojuelas de cobre y 5 % en peso de nanopartículas de TiO₂. Se observa que la adición de nanopartículas de TiO₂ acentúa la fragmentación y angularidad de las partículas. Los racimos de nanopartículas observados en la Figura 4.2b se disgregan durante la molienda por impacto mecánico, lo que favorece su incorporación parcial en la superficie y el cuerpo de las hojuelas metálicas. La presencia de nanopartículas duras incrementa el endurecimiento por deformación, promoviendo la reducción de tamaño de las hojuelas cargadas de partículas. En este estado, la distribución de tamaños es amplia y de morfología diversa: las partículas mayores conservan aproximadamente la geometría de hojuela, mientras que las menores presentan formas irregulares y angulares, lo que confirma la

fragilización inducida por el trabajo mecánico. Este efecto es coherente con lo reportado por Akbarpour y col. [80] en mezclas metal-cerámico, donde las partículas cerámicas inhiben la resoldadura y promueven el endurecimiento por deformación de la matriz. Aunque en este trabajo no se evaluó el efecto del tiempo de molienda, debe señalarse que tiempos prolongados pueden inducir mayor endurecimiento, promoviendo fenómenos simultáneos de resoldadura y fractura [81,82].

La Figura 4.3d, correspondiente a los polvos compósitos Cu/TiO₂-GNPs con 5% en peso de TiO₂ y 1% en peso de GNPs, muestra diferencias morfológicas relevantes respecto a los compósitos sin grafeno. En este caso, las nanoplaquetas de grafeno atenuan los contactos directos de las nanopartículas de TiO₂ y la superficie del cobre, lo que puede disminuir su incorporación en la matriz metálica. Además, el grafeno ejerce un efecto parcialmente lubricante que modera la reducción de tamaño de las partículas metálicas reforzadas, resultando en hojuelas de mayor tamaño y menor fragmentación en comparación con las muestras Cu/TiO₂. La menor capacidad de incorporación del grafeno en la fase metálica, respecto al TiO₂, se atribuye a su mayor tamaño y elevado factor de planicidad. Estas diferencias reflejan el papel combinado de la morfología y la naturaleza de las fases no metálicas en el control de los mecanismos de deformación, resoldadura y fractura durante la molienda.

La adición de fases no metálicas también modifica la densidad de los polvos compósitos. Según cálculos por la regla de las mezclas, la densidad teórica es de 8.47 g/cm³ para Cu/TiO₂ (5 % en peso de TiO₂) y de 8.24 g/cm³ para Cu/TiO₂-GNPs (5 % en peso de TiO₂ + 1 % en peso de GNPs). Esta disminución se explica por las menores densidades de los refuerzos: 4.26 g/cm³ para TiO₂ y 2.25 g/cm³ para GNPs, equivalentes a aproximadamente la mitad y una cuarta parte de la densidad del cobre (8.94 g/cm³), respectivamente. Esto contribuye a la obtención de materiales más ligeros sin sacrificar la funcionalidad de los refuerzos.

4.3.1 Caracterización microestructural de polvos compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran los mapeos de elementos obtenidos mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) en polvos compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs.

En los polvos Cu/TiO₂, el mapeo elemental de cobre (Figura 4.4b) confirma su presencia en toda la muestra, correspondiente a la matriz metálica deformada por la molienda mecánica. Los mapeos de titanio y oxígeno (Figuras 4.4c y 4.4d) evidencian una distribución homogénea de ambos elementos sobre la superficie de cobre, lo que indica la incorporación de la fase TiO₂ en la matriz metálica. Esta adecuada dispersión se atribuye a la pre-dispersión de partículas de TiO₂ y al mezclado intensivo durante la molienda.

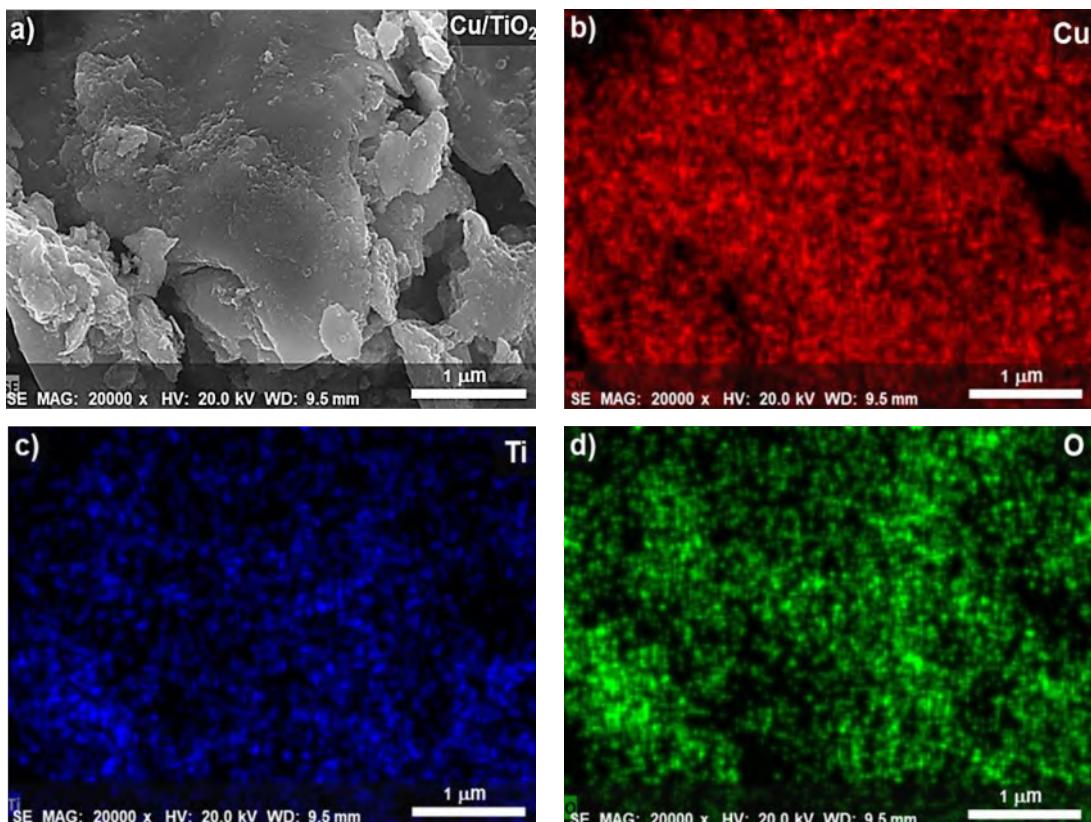


Figura 4.4 Mapeos de elementos en polvos compósito Cu/TiO₂. a) Imagen SEM, b) cobre, c) titanio y d) oxígeno.

En los polvos compósitos Cu/TiO₂-GNPs (Figura 4.5) se incorporaron dos fases de refuerzo: partículas de óxido de titanio y nanoplaquetas de grafeno. Los mapeos EDS muestran una distribución uniforme de titanio (Figura 4.5c), oxígeno (Figura 4.5d) y carbono (Figura 4.5e) sobre las partículas de cobre. Esto indica que el tratamiento combinado mediante ultrasonido en medio acuoso, agitación magnética y molienda mecánica reduce de manera efectiva la formación de aglomerados tanto de TiO₂ como de GNPs.

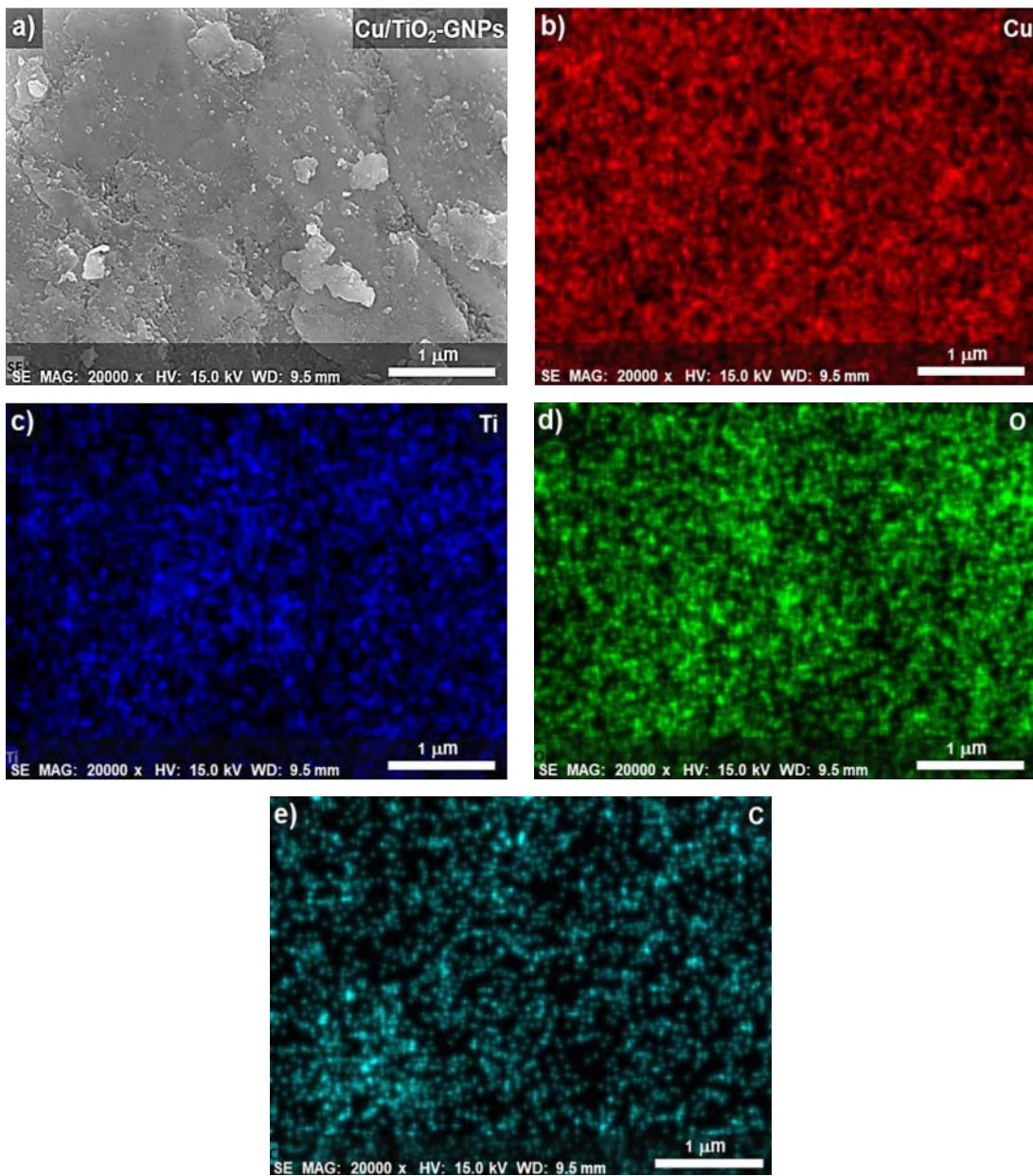


Figura 4.5 Mapeos de elementos en polvos compósitos Cu/TiO₂-GNPs. a) Imagen SEM, b) cobre, c) titanio, d) oxígeno y e) carbono.

Aunque la presencia simultánea de TiO₂ y GNPs exige un control más estricto en las etapas de dispersión, los resultados muestran que la metodología aplicada minimiza eficazmente la aglomeración de ambas fases. Resultados similares fueron reportados por Nageswaran y col. [65] quienes lograron dispersiones homogéneas de grafeno y TiO₂ en matriz de cobre al someter las partículas de refuerzo a molienda mecánica a 175 rpm durante una hora, reduciendo significativamente la formación de aglomerados.

Comparativamente, los polvos Cu/TiO₂ presentan una distribución uniforme del refuerzo cerámico en la matriz metálica, lo que puede favorecer la resistencia al desgaste tras la consolidación, debido a la acción barrera del TiO₂ frente a la deformación plástica y el arranque de material. No obstante, se espera que la adición conjunta de TiO₂ y GNPs, no solo incremente la dureza (por efecto del refuerzo cerámico), sino que también proporcione lubricación sólida (por la acción de las nanoplaquetas de grafeno), anticipando un comportamiento tribológico superior en los compósitos obtenidos a partir de estos polvos precursores, al reducir el coeficiente de fricción y mitigar la pérdida de material por desgaste adhesivo y abrasivo.

4.4 Análisis de tamaño de partícula de polvos de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

La Figura 4.6 muestra las curvas de distribución y acumulación de tamaño de partícula de los polvos de cobre, las hojuelas de cobre y los polvos compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs.

En la Figura 4.6a se presentan las curvas de frecuencia. Los polvos de cobre exhiben una distribución unimodal y simétrica, con un rango de tamaño de partícula entre 3 y 40 µm, y una fracción máxima cercana a las 12 µm. En el caso de las hojuelas de cobre, la curva se mantiene unimodal, pero se desplaza ligeramente hacia la derecha, lo que indica un incremento en el tamaño promedio. Este aumento se atribuye a la deformación plástica inducida durante la molienda, originada por las colisiones entre partículas de cobre, los medios de molienda y las paredes del contenedor. Además del incremento en el tamaño máximo, se observa un ensanchamiento del rango de la distribución, asociado a la geometría planar e irregular de las hojuelas frente a la morfología redondeada del cobre nodular.

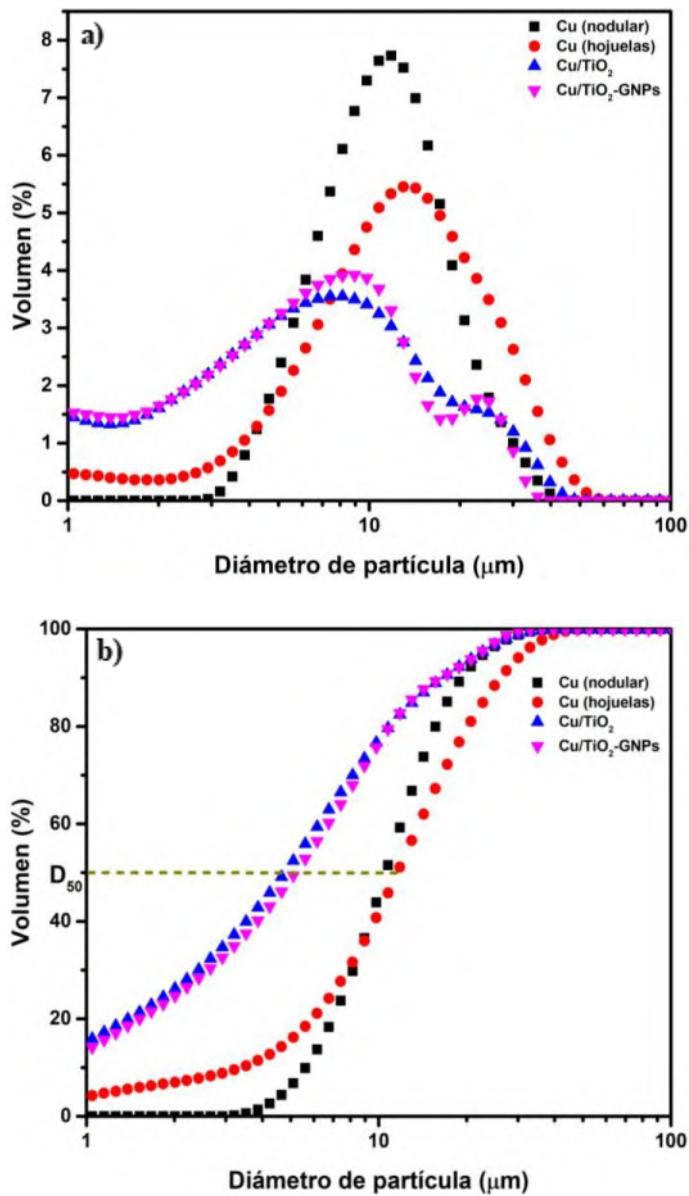


Figura 4.6 Curvas de distribución de tamaño de partícula. a) Frecuencia y b) Acumulativa, para cobre, hojuelas de cobre y polvos compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs.

En los polvos compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs las curvas muestran un carácter bimodal, con un incremento en las fracciones correspondientes a tamaños menores asociado a la reducción de partícula inducida por la incorporación de TiO₂ submicrónico. La presencia de partículas cerámicas duras, combinada con el mezclado mecánico de alta energía, promueve el endurecimiento por deformación, la acumulación de defectos lineales y, en consecuencia, la fragmentación de las partículas compósito. En los polvos Cu/TiO₂-GNPs, la distribución se estrecha ligeramente, con una menor proporción de partículas

grandes respecto a Cu/TiO₂, lo que sugiere que el grafeno actuó como lubricante sólido, reduciendo la fricción y limitando la resoldadura durante la molienda.

La Figura 4.6b muestra las curvas acumulativas, a partir de las cuales se determinaron los valores de tamaño medio en volumen (D₅₀). Los resultados confirman que los polvos compósitos presentan una reducción notable del tamaño en comparación con el cobre nodular y las hojuelas. El tamaño medio del cobre y de las hojuelas fue similar, con valores de 11.6 μm y 12.7 μm, respectivamente. Sin embargo, las curvas acumulativas se invierten después del D₅₀: por debajo de este valor, las hojuelas presentan tamaños menores que el cobre nodular, mientras que por encima del D₅₀ muestran tamaños superiores. Este comportamiento refleja el alto grado de deformación plástica durante la molienda, acompañado de una fragmentación parcial inducida por el endurecimiento por trabajo en frío.

Por su parte, los polvos compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs mostraron una reducción en el tamaño medio a 5.8 mm y 5.7 mm, respectivamente, evidenciando que la adición de refuerzos cerámicos y grafénicos, junto con la molienda mecánica, induce una refinación más significativa. De manera análoga, Ramírez y col. [83] reportaron una disminución en el tamaño de partícula en polvos compósitos Cu-Al/SiC obtenidos por molienda mecánica, atribuida al endurecimiento por deformación en frío y a la inhibición parcial de la resoldadura debido a las partículas de SiC, favoreciendo una distribución más homogénea. Finalmente, la amplia distribución de tamaños observada en los polvos compósitos resulta favorable para los mecanismos de densificación por reacomodo de partículas durante la compactación en frío.

4.5 Compresibilidad de los polvos de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

La Figura. 4.7 muestra el comportamiento de compresibilidad de los polvos de cobre nodular, las hojuelas de cobre y los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs. El análisis de la relación presión–densidad relativa se empleó para definir la carga óptima de compactación previa a la sinterización, considerando tanto el grado de densificación en frío como la obtención de preformas libres de defectos.

El cobre nodular presentó la mayor compresibilidad, alcanzando 91 % de densidad relativa a 736 MPa (10 toneladas). Este resultado se explica por la morfología esférica de las partículas, que favorece el empaquetamiento inicial y la deformación plástica durante la compactación, además de reducir la fricción interparticular y con el dado, facilitando el cierre eficiente de poros. La literatura señala que la morfología esférica mejora la fluidez y la densificación de polvos metálicos, como reportaron Nouri y Sola [35]. Asimismo, la amplia distribución de tamaños del cobre nodular permitió un reacomodo secundario bajo carga, promoviendo un flujo eficiente del polvo y la ocupación de vacíos.

En contraste, las hojuelas de cobre alcanzaron solo 81 % de densidad a la máxima carga, reflejando las limitaciones de la morfología laminar. La orientación preferencial de las hojuelas reduce la interpenetración y restringe la redistribución de vacíos, lo que conduce a un empaquetamiento menos eficiente. Esta morfología incrementa la fricción interparticular y con las paredes del dado, dejando un mayor volumen de poros residuales. Adicionalmente, el endurecimiento por deformación plástica durante la molienda mecánica contribuyó a disminuir aún más la compresibilidad [83].

Los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs exhibieron la menor compresibilidad, con densidades máximas de 71 % y 74 %, respectivamente. Esta marcada reducción en la densificación se asocia a la incorporación de refuerzos rígidos (TiO₂ y GNPs), que interrumpen los mecanismos de deformación plástica del cobre y actúan como barreras no deformables, dificultando la coalescencia de poros. A ello se suma el endurecimiento de las partículas debido a la acumulación de defectos lineales, lo que limita su capacidad de deformación. Además, la morfología irregular y angular de los polvos compósitos compromete su fluidez y reacomodo, aumentando la porosidad residual.

Cabe señalar que la presencia de GNPs en el sistema Cu/TiO₂-GNPs produjo una ligera mejora en la densificación respecto a Cu/TiO₂, lo que sugiere un posible efecto lubricante de las nanoplaquetas, al reducir la fricción tanto entre partículas como con el dado. Este efecto ha sido documentado previamente en mezclas metálicas reforzadas con grafito [84]. Sin embargo, el beneficio fue marginal frente a la disminución general de compresibilidad inducida por las partículas rígidas de TiO₂.

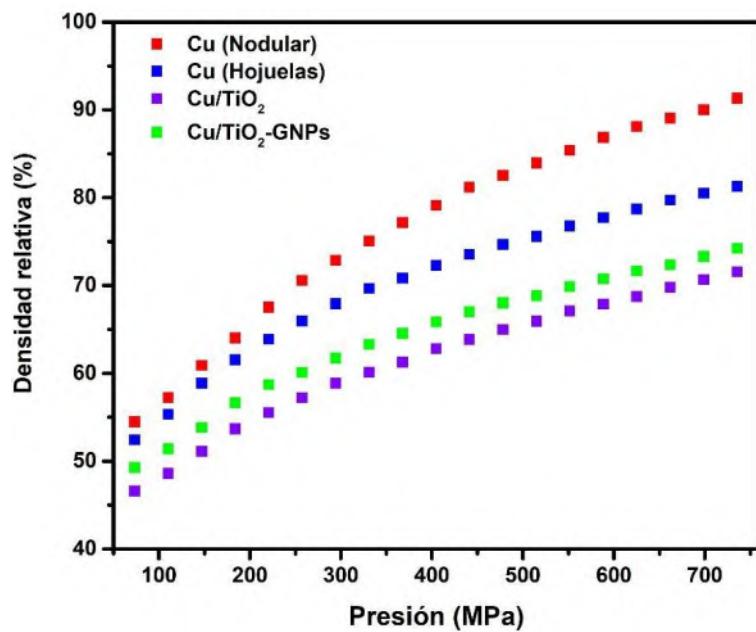


Figura 4.7 Comportamiento de compresibilidad de los polvos metálicos y compósitos.

A pesar del uso de estearato de zinc como lubricante para reducir la fricción con el punzón, se presentaron de forma recurrente microgrietas y delaminaciones, particularmente en los compactos de hojuelas de cobre y, con mayor severidad, en los de polvos compósitos, cuando las cargas superaron los 345 MPa (5 toneladas). Esto evidencia que los defectos no se originaron por fricción o gradientes de densificación, sino por las restricciones mecánicas impuestas por los refuerzos no deformables y por la limitada capacidad de deformación de las hojuelas. El reducido espesor de las pastillas (~ 5 mm de altura y 13 mm de diámetro) minimizó los gradientes de densificación, por lo que las grietas deben atribuirse principalmente a la morfología de las hojuelas y a la incorporación de refuerzos cerámicos y grafénicos, más que a efectos geométricos o de transmisión de la carga.

En consecuencia, para la preparación de los materiales compósitos por sinterización se seleccionó una presión de compactación de 345 MPa como condición óptima, ya que permitió obtener compactos libres de defectos en todas las mezclas y mantener un nivel adecuado de densificación en verde. La Tabla 4.1 resume los valores de densidad en verde a 345 MPa, confirmando la tendencia de una mayor consolidación para el cobre nodular, seguido del cobre en forma de hojuelas, mientras que los compactos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-

GNPs registraron las menores densificaciones. Entre las muestras con relleno, aquellas con adición de grafeno mostraron una reducción de la porosidad, lo que constituye un aspecto favorable tanto para la sinterización como para el desempeño tribológico.

Tabla 4.1 Densidad de los compactos en verde a 345 MPa.

	Compacto Cu (Nodular)	Compacto Cu (Hojuelas)	Compacto Cu/TiO ₂	Compacto Cu/TiO ₂ -GNPs
Densidad teórica (g/cm ³)	8.96	8.96	8.47	8.24
Densidad real (g/cm ³)	8.72			
Densidad en verde (g/cm ³)	7.06	6.47	5.58	5.82
Densidad relativa (%)	81	72	63	69
Porosidad (%)	19	28	37	31

4.6 Caracterización microestructural de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

La Figura 4.8 muestra micrografías de los materiales compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs sinterizados a 850 °C durante 2 horas.

En los compósitos Cu/TiO₂ con 5% en peso de TiO₂ se observa una microestructura caracterizada por una matriz interconectada. Aunque no se distinguen zonas de sinterización completamente aisladas, se presentan regiones de discontinuidad que asemejan límites de grano. Este comportamiento se atribuye a la morfología inicial de las partículas de cobre en forma de hojuelas, las cuales, durante la compactación, experimentaron deformación plástica y la formación de pliegues. Posteriormente, durante la sinterización, el transporte de materia activado térmicamente favorece la unión entre partículas, promoviendo la consolidación de una matriz continua con aparición de estructuras lamelares (Figura 4.8a).

En contraste, los compósitos híbridos Cu/TiO₂-GNPs con 5 % en peso de TiO₂ y 1 % en peso de GNPs, presentan microestructuras más heterogéneas, en las que la matriz metálica desarrolla estructuras lamelares de mayor elongación (Figura 4.8c). La

incorporación de GNPs favoreció la compresibilidad en frío, de modo que el mayor grado de densificación incrementó el número de contactos entre partículas metálicas, facilitando el transporte de masa durante la sinterización. Esta mejora en la densificación se refleja en microestructuras más compactas, con poros de menor tamaño y una distribución más equiaxial, en comparación con los poros más grandes e irregulares del compósito sin grafeno.

La presencia de GNPs y la reducción en la cantidad y tamaño de poros en el compósito híbrido se relacionan directamente con la capacidad de las nanoplaquetas para actuar como “espaciadores flexibles” durante la compactación, llenando intersticios y aumentando la eficiencia de empaque del polvo. Durante la sinterización, estas zonas de mayor contacto entre partículas de cobre reducen las distancias de difusión necesarias para la eliminación de poros, acelerando los mecanismos de transporte superficial y volumétrico que favorecen la coalescencia. En este sentido, la adición de GNPs no solo actúa como refuerzo, sino que también optimiza la ruta de densificación en comparación con la generada por las partículas duras de TiO₂.

En ambos compósitos, las partículas de relleno (TiO₂ y GNPs) que no quedaron embebidas dentro del volumen de las hojuelas se segregaron preferentemente hacia los límites de grano. La densificación de la fase metálica durante la sinterización a alta temperatura promueve este fenómeno de segregación, restringiendo en cierta medida la continuidad de la matriz (Figuras 4.8b y 4.8d). Este efecto ha sido ampliamente documentado: Sorkhe y col. [85] reportaron que partículas duras de TiO₂ actúan como barreras a la difusión en compósitos Cu/TiO₂ procesados por tecnología de polvos, mientras que Konakov y col. [86] observaron, en compósitos Cu/Gr, modificaciones sustanciales de la microestructura derivadas de la segregación de grafeno en los límites de grano.

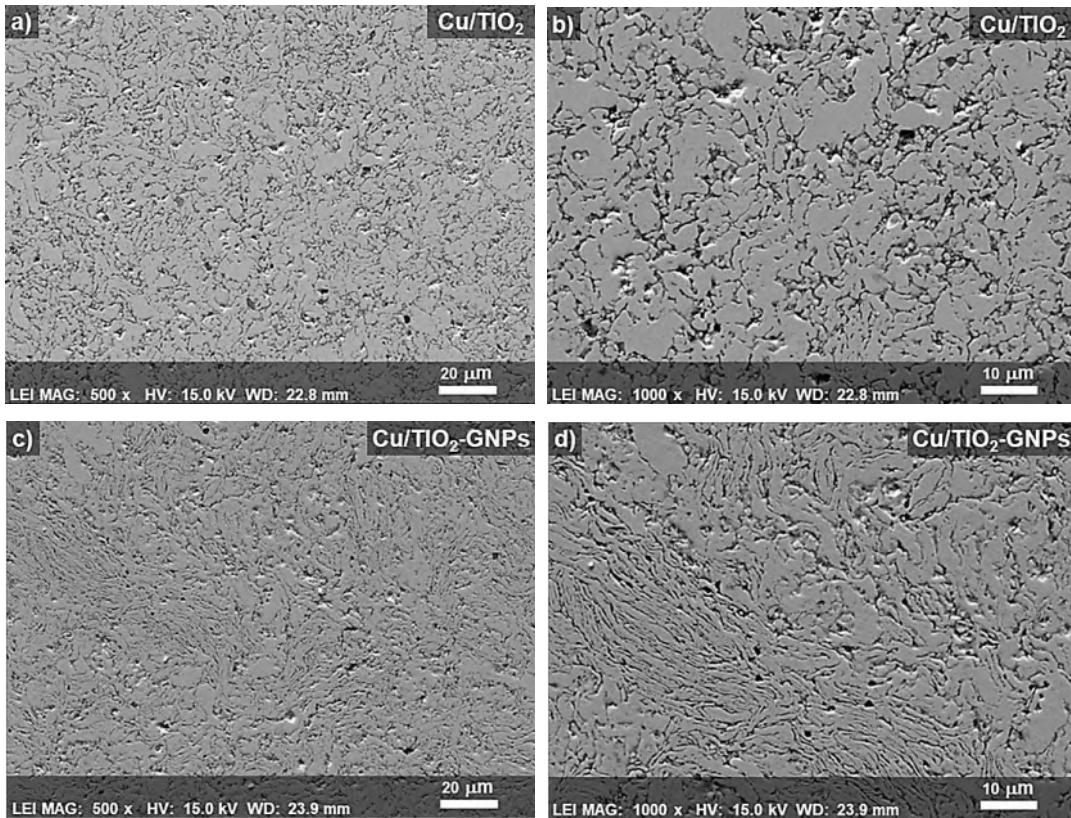
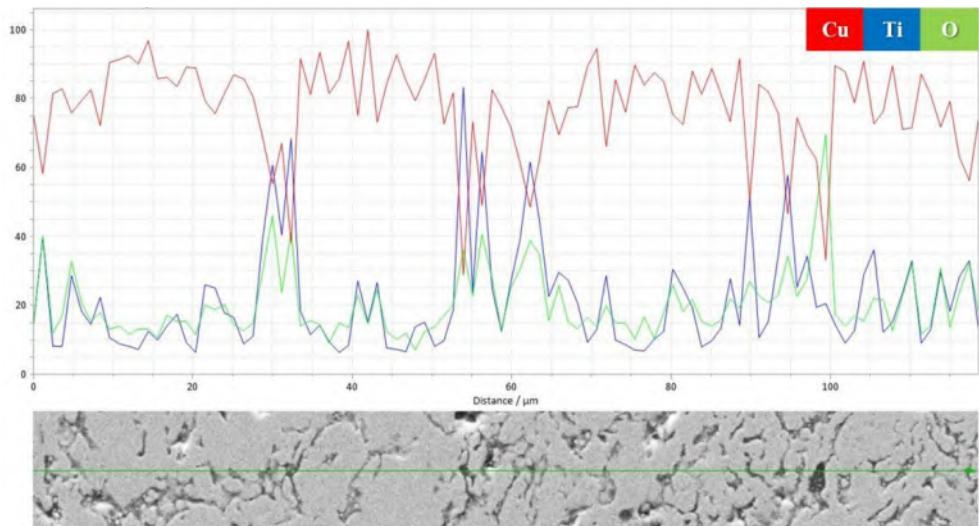
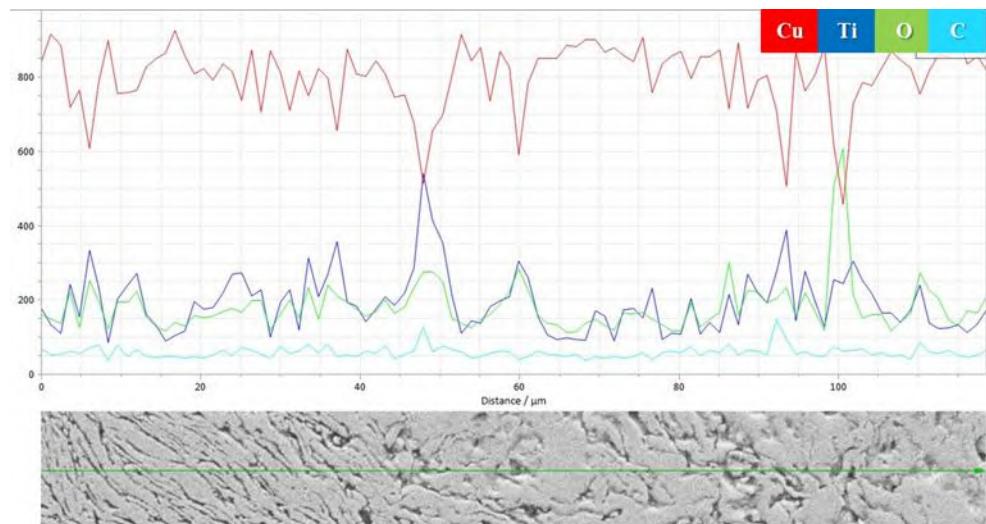


Figura 4.8 Microestructura de compósitos sinterizados a 850 °C.
a) y b): Cu/TiO₂; c) y d) Cu/TiO₂-GNPs.

El análisis químico mediante line-scan (Figura 4.9) confirma la distribución de las partículas de refuerzo. En el compósito Cu/TiO₂, las señales de Ti y O son más intensas en los límites de grano, lo que evidencia una segregación preferencial de TiO₂ en estas regiones (Figura 4.9a). En el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs se observa un patrón similar para TiO₂, pero además aparecen picos de carbono entre los pliegues de la fase metálica, indicando la presencia localizada de GNPs (Figura 4.9b).



a)



b)

Figura 4.9 Análisis químico line-scan mediante EDS. a) Compósito Cu/TiO₂; b) compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs.

Los mapeos elementales por EDS (Figuras 4.10 y 4.11) corroboran estas observaciones. En ambos compósitos, las nanopartículas de TiO₂ aparecen dispersas dentro de la matriz de cobre, aunque con mayor concentración en los pliegues de la estructura metálica, fenómeno que limita parcialmente la coalescencia y da lugar a porosidad residual cerrada. En el compósito Cu/TiO₂-GNPs se identificó además la presencia de nanoplaquetas de grafeno distribuidas de manera relativamente homogénea, aunque con acumulaciones locales en límites de grano (Figura 4.11e). Esto indica que, si bien la

dispersión global de GNPs fue satisfactoria, no todas las nanoplaquetas quedaron embebidas en la matriz, lo cual puede tener un doble efecto: restringir aún más el crecimiento de grano, pero también actuar como sitios de nucleación de poros residuales en zonas específicas.

En conjunto, el análisis confirma que la disminución de la porosidad observada en los compactos en verde (ver Tabla 4.1) está estrechamente vinculada con la mejora de la sinterización en presencia de GNPs, lo que se refleja en microestructuras más densas y homogéneas.

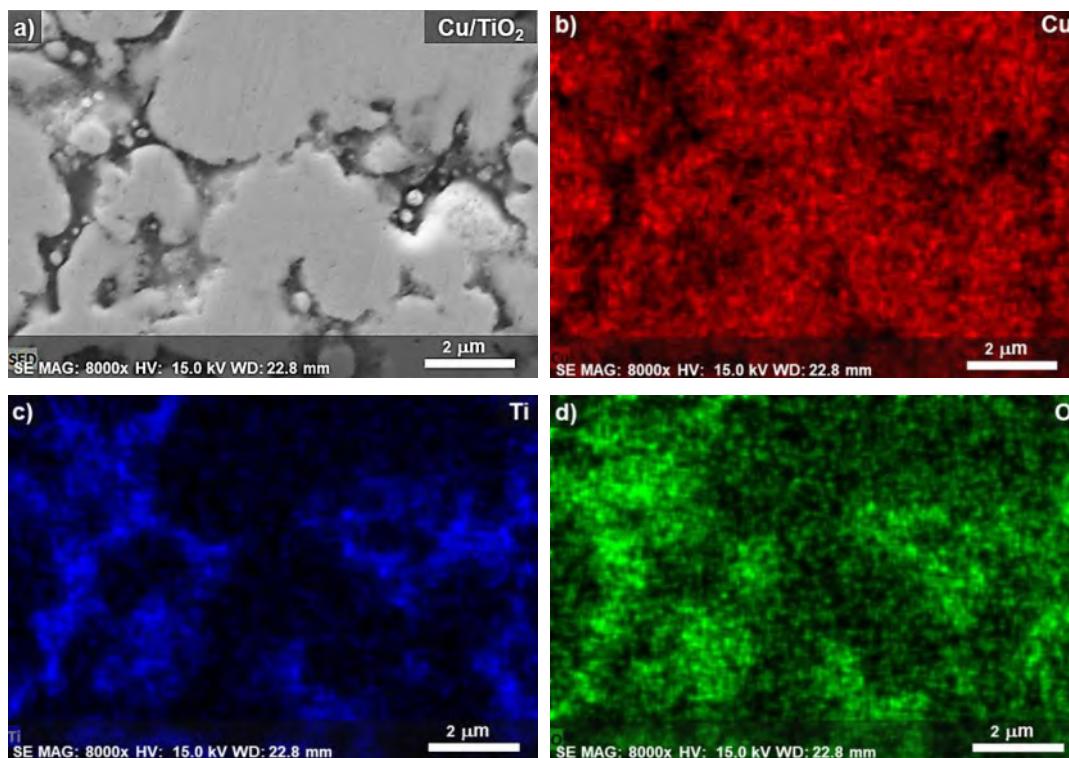


Figura 4.10 Mapeos de elementos en el compósito Cu/TiO₂.
a) Imagen SEM, b) cobre, c) titanio y d) oxígeno.

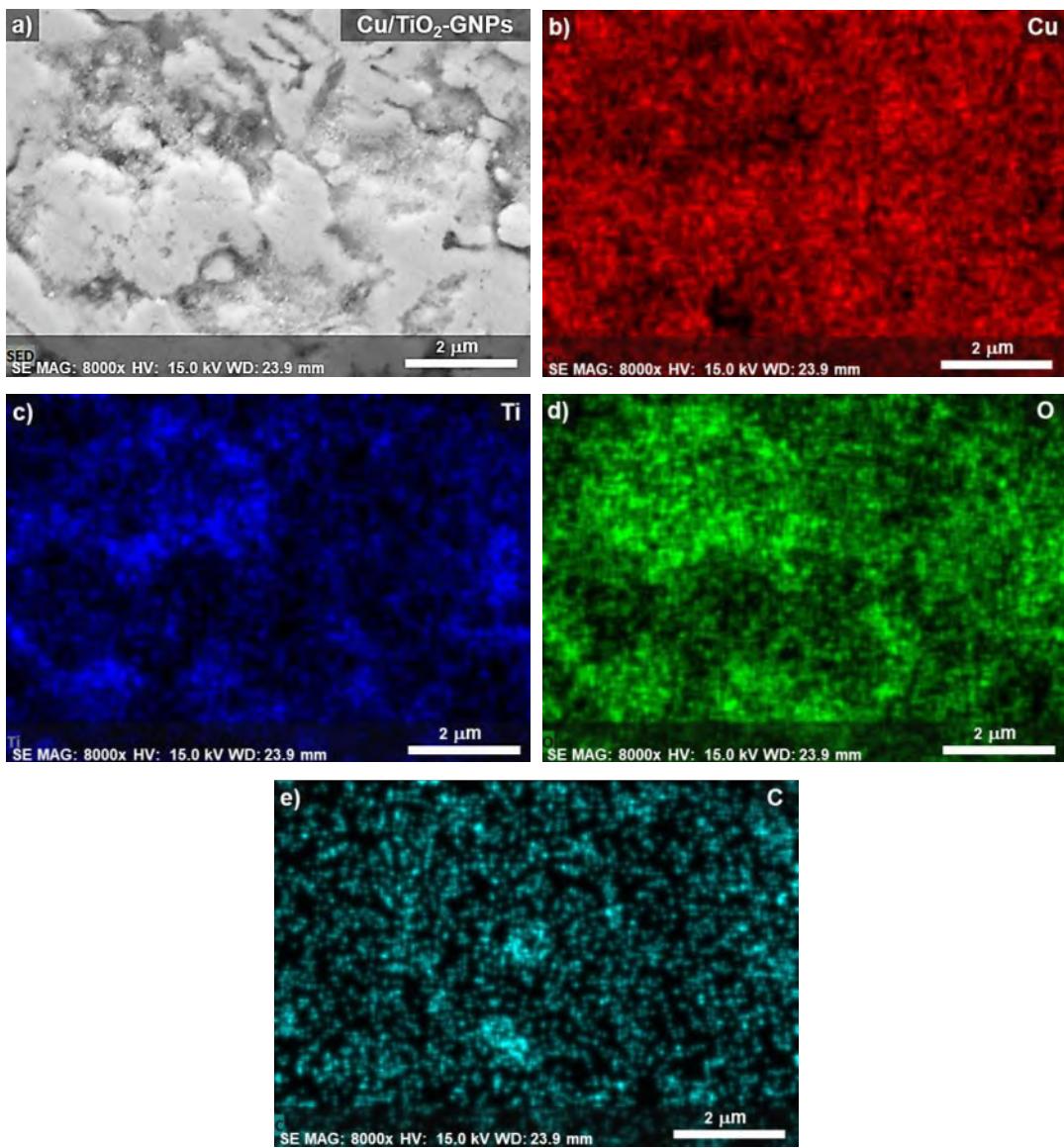


Figura 4.11 Mapeos de elementos en el compósito Cu/TiO₂-GNPs.
 a) Imagen SEM, b) cobre, c) titanio, d) oxígeno y e) carbono.

4.7 Propiedades físicas y mecánicas de sinterizados de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

4.7.1 Densidad

La Tabla 4.2 presenta las densidades de las pastillas sinterizadas a 850 °C durante dos horas. Para las pastillas elaboradas con polvo de cobre nodular se obtuvo una densidad de 8.31 g/cm³, un valor cercano a la densidad teórica del cobre puro (8.96 g/cm³). Este

resultado es consistente con la morfología esférica del polvo nodular, que favorece un empaquetamiento eficiente y una adecuada unión entre partículas durante la sinterización.

Los sinterizados de cobre preparados a partir de polvos en forma de hojuelas mostraron un ligero incremento en la densidad (8.36 g/cm^3), de modo que la densidad relativa fue marginalmente superior a la obtenida con polvo nodular (93.3 % frente a 92.7 %). Aunque la densidad en verde de los compactos con hojuelas fue menor (Tabla 4.1), la deformación plástica severa inducida por la molienda mecánica generó el colapso de poros internos dentro de las hojuelas individuales, lo que favoreció los mecanismos de difusión durante la sinterización y permitió alcanzar mayores niveles de densificación. En contraste, las partículas nódulares conservan parte de sus microporos internos tras la compactación en frío, porosidad que no se elimina completamente en la sinterización y que explica la ligera diferencia observada en la densificación de los consolidados.

Para los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, las densidades obtenidas tras la sinterización (7.48 g/cm^3 y 7.62 g/cm^3 , respectivamente) fueron inferiores a sus densidades teóricas (8.47 g/cm^3 y 8.24 g/cm^3). Esto se atribuye a la baja densificación inicial de los compactos en verde, consecuencia de la limitada capacidad de deformación plástica de los polvos compósitos debido al endurecimiento inducido durante la molienda mecánica. Adicionalmente, la tendencia de los nanorefuerzos a aglomerarse en los límites de grano reduce la eficiencia de la unión metal–metal durante la sinterización, limita la coalescencia y restringe la disminución de la porosidad residual. Resultados similares son reportados por Abu y col. [87], quienes observaron que en nanocomuestos Cu/Al₂O₃-GNPs procesados por tecnología de polvos, la presencia de nanopartículas en los límites de grano inhibió los mecanismos de difusión, conduciendo a niveles elevados de porosidad y afectando negativamente las propiedades físicas y mecánicas.

No obstante, la incorporación de 1% en peso de GNPs mostró un efecto favorable durante la sinterización. El compósito Cu/TiO₂-GNPs alcanzó una densidad relativa de 92.5%, en comparación con el 88.3 % del compósito Cu/TiO₂. Este comportamiento coincide con diversos estudios [86,88] que reportan que las nanoplaquetas de grafeno actúan como láminas flexibles que rellenan los intersticios entre las partículas metálicas, mejoran el empaquetamiento y facilitan el reacomodo durante la compactación. Este efecto

también proporciona una lubricación sólida que reduce la fricción entre partículas metálicas y favorece una densificación más eficiente en estado verde, de modo que durante la sinterización la presencia de GNPs incrementa el número de contactos efectivos metal–metal, promueve los mecanismos de difusión en estado sólido y disminuye la porosidad final del material. En correspondencia con estos mecanismos, la porosidad final de los compósitos Cu/TiO₂-GNPs fue de 7.5 %, menor al 11.7 % registrado para los compósitos Cu/TiO₂.

En conclusión, aunque la adición simultánea de TiO₂ y GNPs introduce barreras locales a la difusión, la presencia de grafeno compensa parcialmente estos efectos y mejora la densificación global del compósito híbrido.

Tabla 4.2 Densidad de los compactos sinterizados a 850 °C.

	Sinterizado Cu (Nodular)	Sinterizado Cu (Hojuelas)	Sinterizado Cu/TiO ₂	Sinterizado Cu/TiO ₂ - GNPs
Densidad teórica (g/cm ³)	8.96	8.96	8.47	8.24
Densidad real (g/cm ³)	8.72			
Densidad aparente (g/cm ³)	8.31	8.36	7.48	7.62
Densidad relativa (%)	92	93	88	92
Porosidad (%)	8	7	12	8

4.7.2 Microdureza

La Figura 4.12 muestra los valores de microdureza Vickers obtenidos para las pastillas elaboradas a partir de polvos de Cu y de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, aplicando una carga de indentación de 200 g. Las pastillas de cobre nodular sin procesamiento de molienda presentaron una microdureza promedio de 59 HV, lo cual se atribuye a la ausencia de refuerzos que pudieran obstaculizar la unión entre partículas durante la sinterización y al bajo contenido de porosidad, condiciones que permiten conservar las propiedades intrínsecas del cobre.

Cuando los polvos de cobre fueron sometidos a molienda mecánica, las pastillas sinterizadas exhibieron un incremento en la dureza, alcanzando un valor promedio de 64 HV. Este efecto se relaciona con el endurecimiento por deformación en frío de las hojuelas formadas durante la molienda, así como la generación y multiplicación de dislocaciones durante la compactación, las cuales contribuyen al fortalecimiento de la matriz metálica.

En el caso de las pastillas compósitos Cu/TiO₂ con 5 % en peso de nanopartículas de TiO₂, la dureza disminuyó ligeramente, obteniéndose un valor promedio de 51 HV. Esta reducción se asocia con la aglomeración de las nanopartículas de refuerzo en los límites de grano, fenómeno que debilita localmente la matriz de cobre. A ello se suma el mayor contenido de porosidad residual, ambos factores determinantes en la disminución de las propiedades mecánicas.

Para los compósitos Cu/TiO₂-GNPs con 5% en peso de TiO₂ y 1% en peso de GNPs, la microdureza disminuyó de manera más pronunciada, alcanzando un valor promedio de 24 HV. La marcada reducción en la resistencia se explica por la elevada cantidad de nanopartículas incorporadas a la matriz, su distribución no homogénea y la limitada unión entre partículas metálicas, lo que afecta severamente la capacidad de soportar cargas.

Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura. Varol y col. [89] sintetizaron compósitos Cu/grafeno por tecnología de polvos y observaron que la dureza disminuye conforme aumenta el contenido de grafeno, efecto que atribuyen a la blandura inherente del grafeno y a la dispersión no homogénea del refuerzo en la matriz. De manera similar, Jamwal y col. [90] procesaron compósitos Cu/SiC-Gr por fundición y colada, encontrando valores reducidos de dureza para contenidos de refuerzo superiores al 3 %. Los autores explican este comportamiento por la aglomeración de partículas de relleno en los límites de grano, además de la naturaleza laminar del grafito, cuyas capas se deslizan fácilmente y dificultan la consolidación, disminuyendo así las propiedades mecánicas del material.

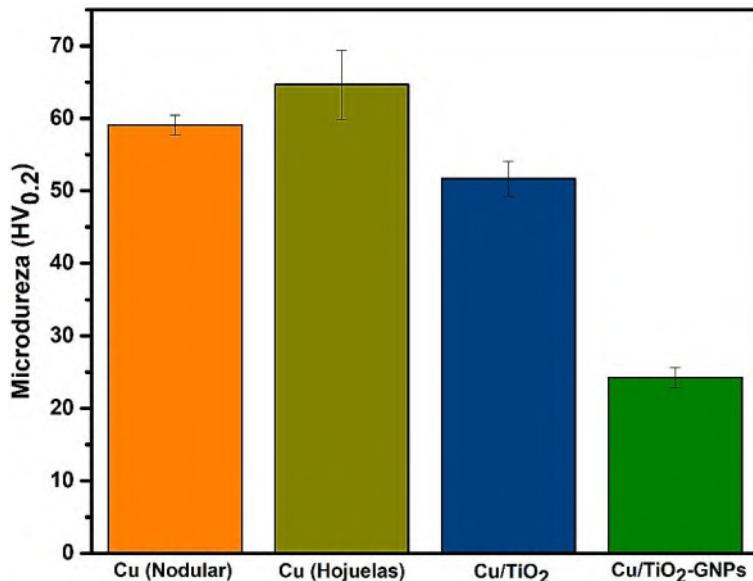


Figura 4.12 Valores promedio de microdureza Vickers obtenidos aplicando una carga de 200 g.

4.8 Propiedades termofísicas de pastillas de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

4.8.1 Conductividad térmica

La conductividad térmica de los materiales se determina a partir de la capacidad calorífica (C_p), la densidad y la difusividad térmica. En materiales compósitos, esta propiedad depende tanto de las características intrínsecas de la matriz y del relleno como de parámetros microestructurales, tales como la continuidad de la matriz metálica, la distribución de las fases, la calidad de la unión interfacial matriz-relleno y la porosidad residual. La capacidad calorífica específica y la difusividad térmica se determinaron mediante análisis láser flash (LFA), lo que permitió posteriormente calcular la conductividad térmica.

La Figura 4.13 muestra la variación de la capacidad calorífica de los sinterizados de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs en función de la temperatura. Se observa que todos los materiales siguen una tendencia decreciente, iniciando con valores relativamente elevados a temperatura ambiente y disminuyendo progresivamente conforme la temperatura aumenta hasta los 600 °C. Esta disminución es más marcada en el cobre nodular, cuyo C_p permanece sistemáticamente por encima del resto de los materiales en todo el intervalo estudiado, lo que puede asociarse a diferencias en su microestructura inicial y al mayor

grado de continuidad metálica. En contraste, el cobre en forma de hojuelas, así como los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, presentan curvas muy próximas entre sí, lo que sugiere que la incorporación de partículas cerámicas y nanoplaquetas de grafeno no genera variaciones significativas en la capacidad calorífica frente a los compactos de Cu-hojuelas, especialmente a temperaturas superiores a 200 °C.

Por otra parte, la literatura reporta incrementos moderados en Cp para compósitos reforzados únicamente con cerámicos [67,91]; sin embargo, cuando se incorporan fases carbonosas (grafito o grafeno) junto con cerámicos, pueden observarse disminuciones en la capacidad calorífica, como lo señalan Krishna y col. [92] para compósitos híbridos Al/SiC-Gr. La tendencia de los compósitos Cu/TiO₂-GNPs del presente estudio coincide parcialmente con estos reportes, ya que muestran valores ligeramente inferiores a los del compósito Cu/TiO₂ en la región de baja temperatura, aunque ambos convergen a valores similares a partir de 300 °C.

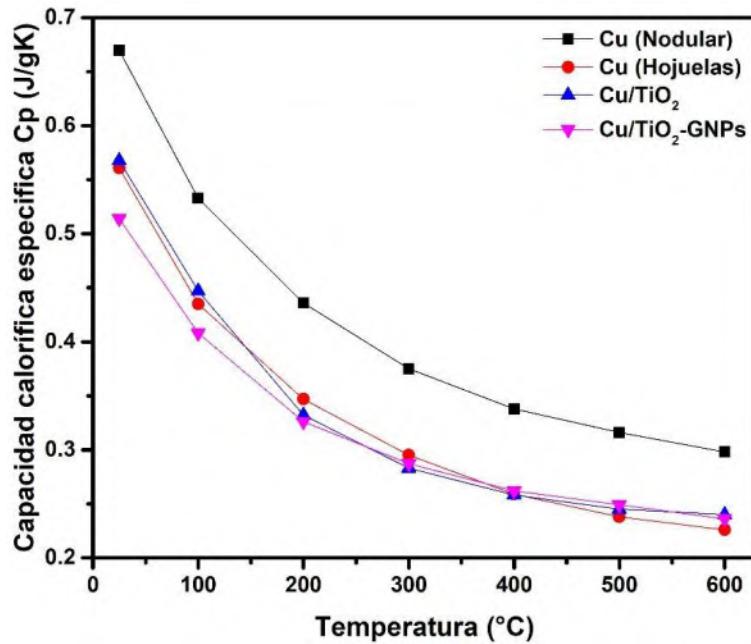


Figura 4.13 Capacidad calorífica específica de materiales sinterizados a 850 °C.

La difusividad térmica, propiedad que describe la rapidez con la que un material es capaz de trasportar el calor a través de su estructura, muestra diferencias notables entre los sistemas estudiados. En los metales puros, como el cobre, se espera una alta difusividad

térmica debido a la movilidad de los electrones libres y a la continuidad de la red metálica, mientras que en materiales cerámicos o sistemas reforzados con fases no metálicas esta propiedad se ve típicamente reducida debido a la presencia de barreras de dispersión fonónica y heterogeneidades estructurales.

La Figura 4.14 ilustra claramente esta tendencia. Tanto el cobre nodular como el cobre en hojuelas presentan valores elevados de difusividad térmica, del orden de 70 a 80 mm^2/s , manteniendo además un comportamiento prácticamente estable a lo largo del intervalo de temperatura entre 25 y 600 °C. El ligero incremento observado hasta aproximadamente 300 °C puede atribuirse a la reducción de la resistencia térmica de límites de grano y a la activación de mecanismos de transporte térmico más eficientes conforme aumenta la energía térmica del sistema. No obstante, esta variación es mínima y confirma que el transporte de calor en el cobre se mantiene eficiente e inherentemente consistente incluso a temperaturas elevadas. Esto evidencia que la microestructura metálica continua del cobre sinterizado, lograda bajo las condiciones propuestas de ciclo térmico y atmósfera reductora, tiene caminos térmicos bien conectados que favorecen la conducción.

En contraste, los compósitos muestran reducciones sustanciales en difusividad térmica respecto al cobre puro. El sistema Cu/TiO₂ registra valores entre 30 y 40 mm^2/s , aproximadamente la mitad de los obtenidos para el cobre sin refuerzo. Este comportamiento se relaciona con la naturaleza intrínsecamente aislante del TiO₂, cuyas partículas dispersas irrumpen la continuidad electrónica y fonónica del cobre, generando fronteras interfaciales que dispersan el flujo térmico. La ligera tendencia ascendente con la temperatura sugiere una contribución térmica limitada del refuerzo, aunque insuficiente para compensar la pérdida de conectividad metálica.

El efecto es aún más marcado en los compósitos híbridos Cu/TiO₂-GNPs, los cuales exhiben los valores más bajos de difusividad térmica, cercanos a 15–18 mm^2/s . A pesar de que el grafeno posee alta conductividad térmica intrínseca, la presencia simultánea de TiO₂ y la fuerte tendencia de los GNPs a formar aglomerados reducen significativamente su capacidad para establecer caminos térmicamente continuos dentro de la matriz. La dispersión imperfecta del refuerzo híbrido genera interfaces adicionales, huecos y barreras térmicas que incrementan la resistencia al flujo de calor. La estabilidad de los valores a lo

largo de toda la región de medición sugiere que, una vez formada esta microestructura durante la sinterización, el transporte térmico queda dominado por las discontinuidades interfaciales, sin cambios relevantes con el incremento de temperatura.

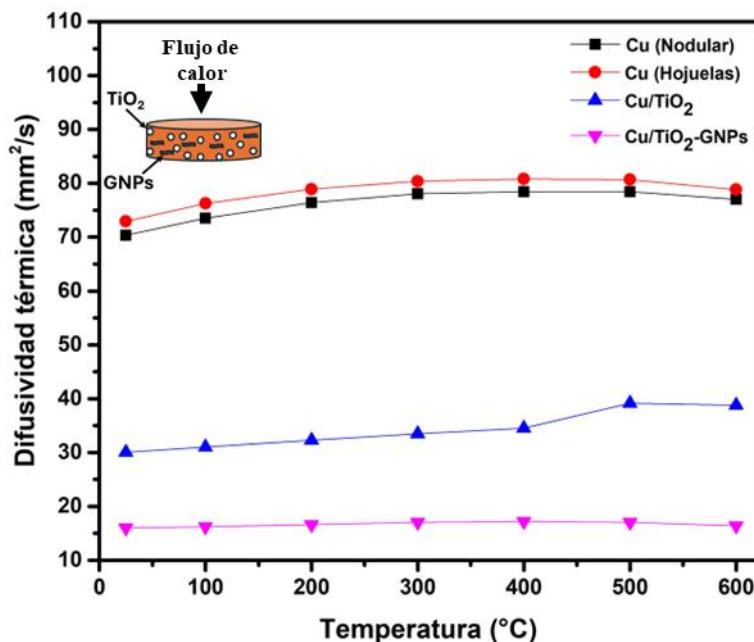


Figura 4.14 Difusividad térmica de materiales sinterizados a 850 °C.

Los valores registrados de densidad (Tabla 4.2), capacidad calorífica (Figura 4.13) y difusividad térmica (Figura 4.14) se emplearon para calcular la conductividad térmica de los materiales sinterizados, cuyos resultados se presentan en la Figura 4.15. En todos los casos, la conductividad térmica disminuye conforme aumenta la temperatura, tendencia consistente con la literatura para metales y compósitos basados en cobre.

En el caso del cobre sinterizado a partir de cobre nodular, la conductividad térmica desciende de aproximadamente 390 W/mK a temperatura ambiente hasta 240 W/mK a 600 °C. Esta reducción se atribuye al incremento de las colisiones electrónicas y de la vibración de la red cristalina conforme aumenta la temperatura. Dado que el mecanismo dominante de conducción térmica en el cobre es electrónico, la creciente excitación térmica limita la movilidad de los electrones libres y disminuye la eficiencia del transporte de energía.

Por su parte, los sinterizados de cobre obtenidos a partir de polvo en forma de hojuelas muestran valores inferiores, en el rango de 340 W/mK a 160 W/mK, debido

principalmente a la mayor densidad de límites de grano inducida por la deformación plástica durante el proceso de molienda mecánica. Esta elevada densidad de límites de grano actúa como barrera a la propagación del flujo térmico, lo que explica su menor conductividad en comparación con el cobre nodular. Además, la Figura 4.15 confirma esta tendencia a lo largo de todo el intervalo térmico, manteniendo una separación clara entre ambos tipos de cobre sinterizado.

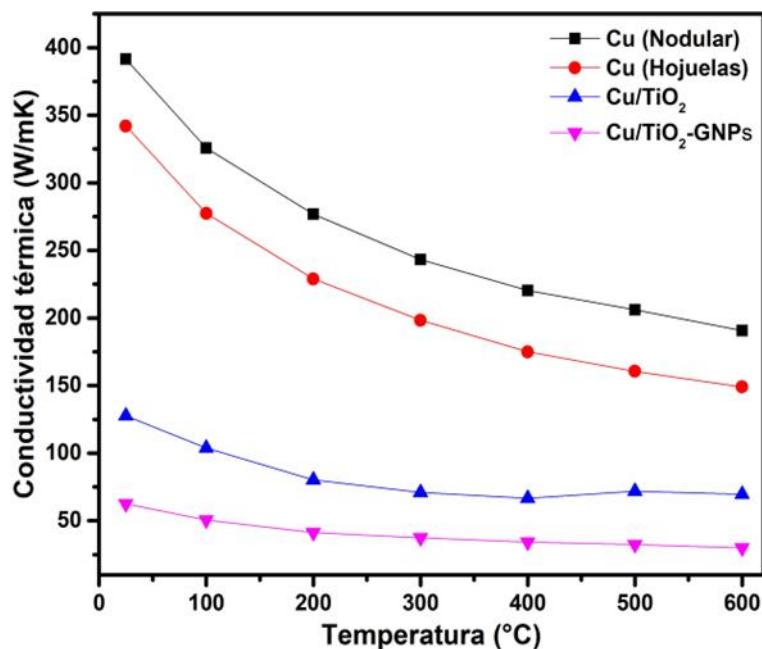


Figura 4.15 Conductividad térmica de materiales sinterizados a 850 °C.

En los compósitos Cu/TiO₂, la conductividad térmica disminuye de aproximadamente 130 W/mK a temperatura ambiente hasta alrededor de 70 W/mK a 600 °C. Esta reducción significativa se relaciona con la baja conductividad intrínseca del TiO₂, del orden de 10 W/mK, que interrumpe la continuidad térmica de la matriz metálica. La Figura 4.15 evidencia que, desde bajas temperaturas, la presencia de TiO₂ reduce fuertemente la capacidad de transporte térmico, manteniendo una curva con pendiente menos pronunciada que la del cobre, lo que sugiere que el refuerzo cerámico domina el comportamiento térmico del compósito.

La adición simultánea de TiO₂ y nanoplaquetas de grafeno en el compósito Cu/TiO₂-GNPs genera la mayor disminución de conductividad térmica entre los materiales

estudiados, con valores entre 60 W/mK y 40 W/mK. Este deterioro más severo se explica por dos factores principales:

1. La naturaleza altamente anisotrópica de las GNPs, cuyas direcciones basales exhiben buena conductividad, pero cuya orientación aleatoria en el compactado limita la formación de caminos térmicos efectivos.
2. La acumulación conjunta de TiO₂ y GNPs en límites de grano o zonas inter particulares, generando una microestructura heterogénea con interfaces múltiples que dispersan fonones y electrones, reduciendo drásticamente la conducción.

La Figura 4.15 muestra claramente cómo la combinación híbrida de refuerzos posiciona al compósito Cu/TiO₂-GNPs como el sistema con menor conductividad térmica en todo el intervalo estudiado, confirmando que la modificación microestructural inducida por el refuerzo tiene un impacto dominante sobre las propiedades termofísicas.

En conjunto, la transición del cobre puro hacia sistemas compósitos, especialmente los híbridos, conduce a un deterioro progresivo de la conductividad térmica. Este comportamiento se explica por la sinergia de diversos factores microestructurales, tales como la orientación y distribución del refuerzo, la calidad de la unión interfacial matriz-partícula, la porosidad residual y la cantidad total de partículas añadidas, los cuales actúan como barreras para la propagación del calor. La literatura señala que estos parámetros modifican directamente la formación de rutas continuas de conducción térmica, influyendo de manera decisiva en la respuesta térmica final de los compósitos [33,67,70,72].

4.8.2 Coeficiente de expansión térmica (CET)

El coeficiente de expansión térmica es una propiedad relevante como la conductividad térmica en materiales diseñados para aplicaciones de disipación de calor. En sistemas compósitos, un CET adecuado y compatible entre las fases presentes es fundamental para preservar la integridad microestructural, evitar la acumulación de daño térmico, mantener rutas continuas de conducción y asegurar un desempeño estable del material incluso bajo ciclos térmicos severos.

La Figura 4.16 muestra los valores de CET para el sinterizado de cobre a partir de hojuelas y los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs en el intervalo de 25 °C a 600 °C. El cobre exhibe un CET de $18.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Coherente con su naturaleza metálica y con su estructura cristalina de enlace metálico, con el aumento de temperatura incrementa la vibración y la separación interatómica, generando un cambio dimensional que se mantuvo constante en el rango de temperatura estudiado. No obstante, como se mostró en la Tabla 4.2, la porosidad residual del sinterizado fue de 6.7 %. Este volumen de poros, y la forma homogéneamente dispersa como se encuentra en el sinterizado (Figura 4.8b), permite una expansión más libre con la temperatura, por lo que el coeficiente resulta aparentemente mayor que el del cobre metálico, no siendo un cambio en la propiedad física fundamental del metal.

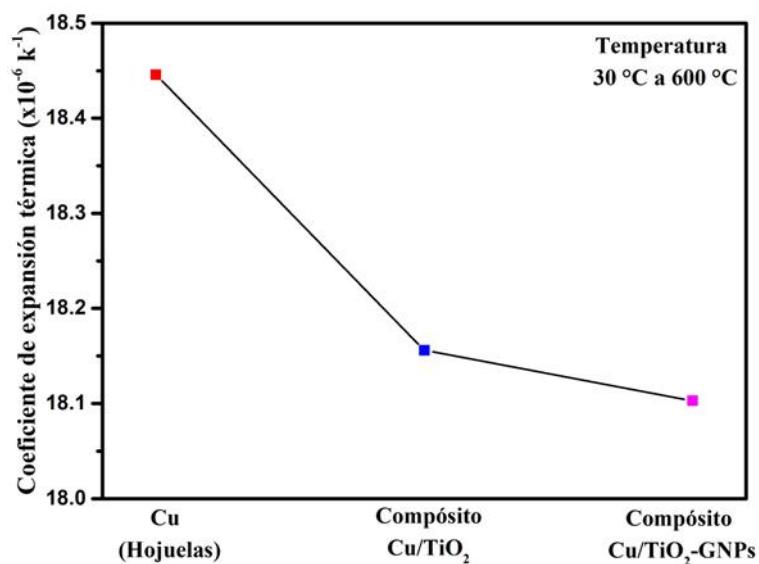


Figura 4.16 Coeficientes de expansión térmica de pastillas base cobre y compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs.

Para los compósitos Cu/TiO₂ con adición de 5 % en peso de TiO₂, el CET fue de $18.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, mientras que los compósitos híbridos Cu/TiO₂-GNPs con 1% en peso de GNPs alcanzan $18.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, evidenciando el efecto sinérgico entre el refuerzo cerámico y las nanoplaquetas de grafeno. Esta reducción del CET se explica por las propiedades intrínsecas de los refuerzos añadidos. Los materiales cerámicos como el TiO₂ presentan coeficientes de expansión significativamente menores debido a la rigidez de sus enlaces iónicos y covalentes, lo que limita el desplazamiento térmico de sus átomos. De forma

complementaria, las nanoplaquetas de grafeno, conocidas por su elevada rigidez en el plano basal y su bajo coeficiente de expansión térmica, intensifican este efecto cuando se integran juntamente con el TiO₂. Esto concuerda con lo reportado por Saboori y col. [93] en compósitos Cu/GNPs, donde la presencia de grafeno reduce de manera consistente el CET del sistema.

Además, el comportamiento observado puede asociarse a la microestructura generada en los compósitos. Las partículas de TiO₂ y las nanoplaquetas de GNPs tienden a localizarse en límites de grano y regiones intergranulares, donde actúan como puntos de anclaje que restringen el movimiento térmico de los granos de cobre. Estas barreras microestructurales limitan la expansión dimensional del material ante el incremento de temperatura, contribuyendo a la reducción global del CET. En el caso del compósito híbrido, la distribución combinada de TiO₂ y GNPs produce un efecto más marcado, reflejado en la mayor disminución registrada.

Los resultados confirman que la incorporación de fases cerámicas y de grafeno permite ajustar favorablemente el CET del cobre, beneficiando la estabilidad térmica y dimensional de los compósitos destinados a aplicaciones de disipación de calor. La reducción observada no solo mejora la compatibilidad térmica con otros materiales en ensambles, sino que también disminuye el riesgo de fallas inducidas por gradientes térmicos, lo que, con mejoras estructurales, convierte a estos compósitos en candidatos atractivos para sistemas de remoción de calor en sistemas electrónicos, disipadores avanzados y componentes sometidos a variaciones térmicas continuas.

4.9 Estabilidad térmica dimensional de pastillas de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

La estabilidad dimensional en materiales metálicos y compósitos de matriz metálica sometidos a ciclos es un parámetro crítico, ya que los procesos de expansión y contracción pueden inducir tensiones residuales, deformación plástica acumulada e incluso la falla prematura del componente [94]. Esto es especialmente relevante en aplicaciones donde las tolerancias dimensionales son estrictas (contactos eléctricos, disipadores, empaques electrónicos, uniones soldadas), en las que los gradientes térmicos repetidos provocan incompatibilidades entre fases y degradación microestructural. En sistemas compuestos, las

diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de la matriz metálica y del refuerzo pueden originar tensiones interfaciales capaces de comprometer la integridad del material bajo operación cíclica [91,95].

La Figura 4.17 muestra la evolución de la deformación plástica residual en la muestra de cobre sinterizado después de tres ciclos térmicos de 25 °C a 600 °C, parámetro crítico para evaluar la estabilidad dimensional de un material. Las curvas exhiben el comportamiento típico de dilatación y contracción a una tasa de 5 °C/min. El ancho de histéresis refleja la magnitud de las deformaciones irreversibles acumuladas y cuya evolución permite cuantificar tanto el estrés térmico residual (ϵ_p) como la deformación máxima diferencial ($\Delta\epsilon$) en cada ciclo. De esta forma, el estrés residual se determinó a partir de la separación entre las curvas de calentamiento y enfriamiento en la temperatura inicial-final (Figura 4.17b), mientras que $\Delta\epsilon$ corresponde a la amplitud máxima de la curva para una temperatura dada, en este caso, se tomó como referencia 500 °C. En general, y para todas las muestras, el primer ciclo concentró la mayor cantidad de esfuerzos residuales debido al historial mecánico y térmico del proceso de fabricación, mientras que en los ciclos posteriores se observó relajación parcial a medida que los materiales liberan tensiones acumuladas. Los gráficos y valores del análisis de estabilidad dimensional de los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs se presenta en el Apéndice B.

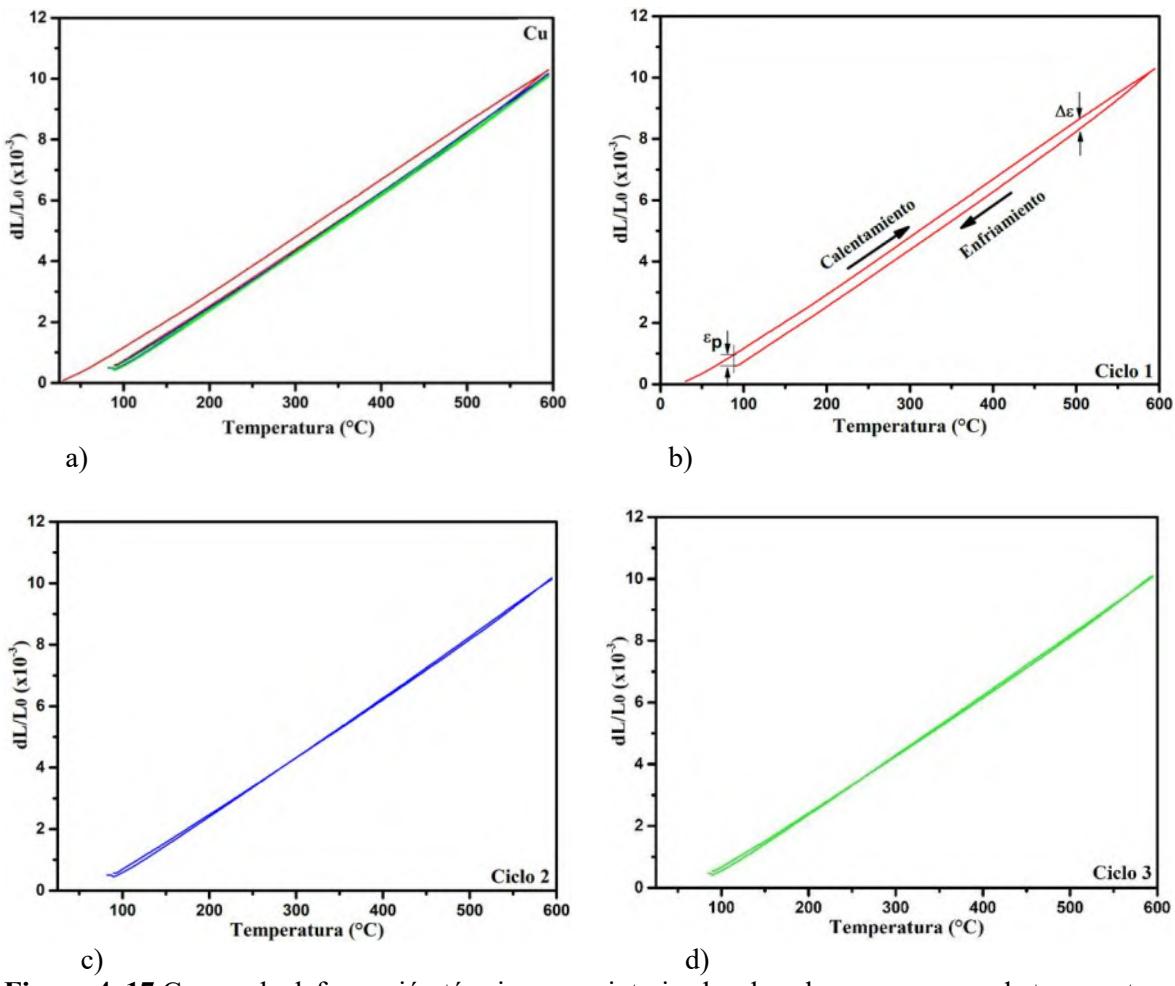


Figura 4.17 Curvas de deformación térmica para sinterizados de cobre en un rango de temperatura de 25 °C a 600 °C. a) Tres ciclos continuos sobreponidos. b), c) y d) son el primer, segundo y tercer ciclo de calentamiento-enfriamiento.

La Figura 4.18 presenta los resultados del estrés térmico residual ϵ_p para el Cu y los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs. El cobre puro presenta el valor más alto de ϵ_p durante el primer ciclo térmico, alcanzando $\sim 0.042\%$, lo que revela una alta susceptibilidad a la deformación plástica inducida por gradientes térmicos. Este comportamiento se atribuye a su elevado coeficiente de expansión térmica medido de $\sim 19.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que genera grandes variaciones volumétricas durante el calentamiento y enfriamiento y a la presencia de 6.7 % en volumen de microporos (Tabla 4.2) que pueden facilitar la acumulación de tensiones locales, así como a la ausencia de refuerzos que restrinjan la movilidad de los límites de grano o que actúen como anclajes en la red cristalina.

Tras el segundo ciclo, la ε_p del cobre disminuyó drásticamente a cerca de 0.013 %, estabilizándose posteriormente en un valor similar en el tercer ciclo. Esta caída abrupta indica un proceso de acomodación microestructural. Una vez que los granos han experimentado el primer choque térmico, parte de las tensiones internas generadas durante la deformación por la molienda, compactación y sinterización previa del cobre, se relajan y el sinterizado se vuelve relativamente más estable ante ciclos posteriores. Sin embargo, la elevada deformación inicial demuestra que el cobre es mucho más vulnerable a la fatiga térmica que los compósitos.

En el caso del compósito Cu/TiO₂ el valor inicial de ε_p fue de aproximadamente 0.021 %, que es casi la mitad del observado en el cobre puro. Esto demuestra que la incorporación del TiO₂ de bajo CET contribuye a reducir la expansión térmica global del compósito. Las partículas cerámicas restringen la movilidad de los granos de cobre gracias al anclaje en los límites de grano, mejorando la estabilidad dimensional bajo fluctuaciones térmicas, a pesar del 11.7 % de microporosidad que puede introducir tensiones locales. En el segundo ciclo, la ε_p disminuye ligeramente hasta 0.012 %, lo que indica una buena capacidad de acomodación de tensiones. Para el tercer ciclo, el valor se estabiliza cerca de 0.013 %, reflejando un comportamiento reproducible y estable. Esto demuestra que el compósito Cu/TiO₂ presenta mejor resistencia a la deformación térmica acumulada que el cobre puro.

Respecto de la deformación plástica residual en el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs se encontró que el sistema presenta los valores más bajos de estrés térmico residual en todos los ciclos, confirmando que la incorporación simultánea de TiO₂ y GNPs genera un refuerzo híbrido con mayor capacidad para limitar la deformación térmica del cobre. El valor de ε_p en el primer ciclo fue de ~ 0.008 %, lo que indica una sobresaliente resistencia inicial al daño térmico acumulado. Este excelente rendimiento se atribuye a la sinergia entre el bajo CET del refuerzo TiO₂ que reduce el cambio dimensional de la matriz, y la presencia de GNPs con alta rigidez en el plano de las nanoplaquetas que funcionan como barreras que restringen el movimiento de dislocaciones y límites de grano. A diferencia de los otros materiales, el compósito híbrido muestra un incremento gradual pero moderado de ε_p con cada ciclo, pasando de ~ 0.008 % a 0.012 % y 0.016 %, después del segundo y tercer ciclo. Esta tendencia sugiere que a pesar de que los GNPs reducen de manera notable la

deformación inicial, la microestructura híbrida requiere más ciclos para acomodar completamente las tensiones térmicas, posiblemente debido a diferencias locales en CET entre Cu, TiO₂ y GNPs.

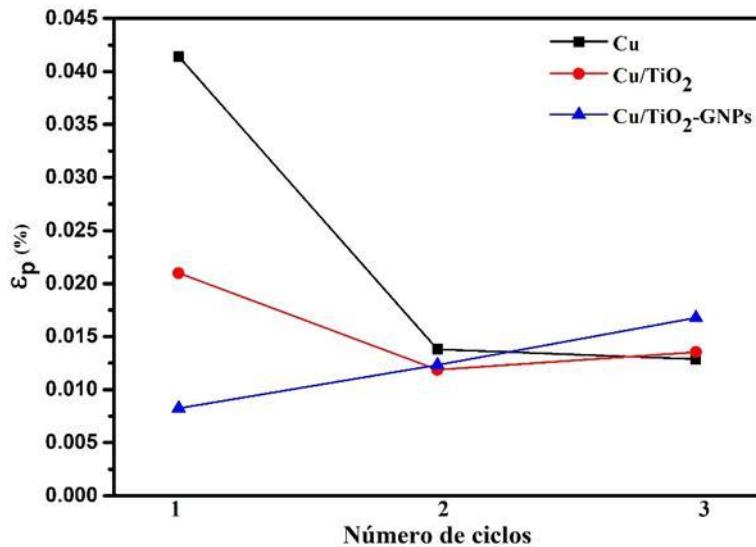


Figura 4.18 Historial de estrés plástico residual para materiales expuestos a tres ciclos de calentamiento de 25 °C a 600 °C.

En la Figura 4.19 se comparan los valores de la deformación máxima diferencial ($\Delta\epsilon$) para los tres materiales después de cada ciclo térmico. En todos los casos se observa una tendencia descendente con el número de ciclos, lo cual indica una relajación térmica progresiva. Los sinterizados a partir de cobre en hojuelas presentan la mayor disminución entre el primer y segundo ciclo, atribuible a la liberación acelerada de tensiones internas generadas durante la fabricación. Por otra parte, el compósito Cu/TiO₂ muestra valores menores de $\Delta\epsilon$ que el cobre desde el primer ciclo, lo cual confirma la función del TiO₂ como fase rígida que restringe la deformación térmica, mientras que el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs exhibe los valores de $\Delta\epsilon$ más bajos del grupo, evidenciando una excelente estabilidad dimensional. Las nanoplaquetas de grafeno refuerzan la matriz mediante un efecto barrera multidireccional, reduciendo la capacidad de los granos de cobre para expandirse térmicamente.

La literatura coincide en que el cambio dimensional disminuye con el incremento de ciclos térmicos en materiales compósitos. En sistemas Al/SiC y Cu/TAS-SiC se ha reportado una reducción progresiva en la variación de longitud [74,94]. De manera similar, Xie y col. [95] estudiaron compósitos Cu/diamante con 63–83 % en volumen de refuerzo, observando que un mayor contenido de partículas reduce el estrés térmico residual hasta valores mínimos cercanos a 0.010 %. Un comportamiento comparable fue documentado por Ramírez [91] en compósitos Cu/AlN con 10–30 % en volumen, con y sin recubrimiento de cobre, donde la deformación asociada al estrés térmico residual disminuyó hasta $\varepsilon_p \sim 0.005 \%$, mientras que la deformación máxima $\Delta\varepsilon$ alcanzó valores tan bajos como 0.4×10^{-4} .

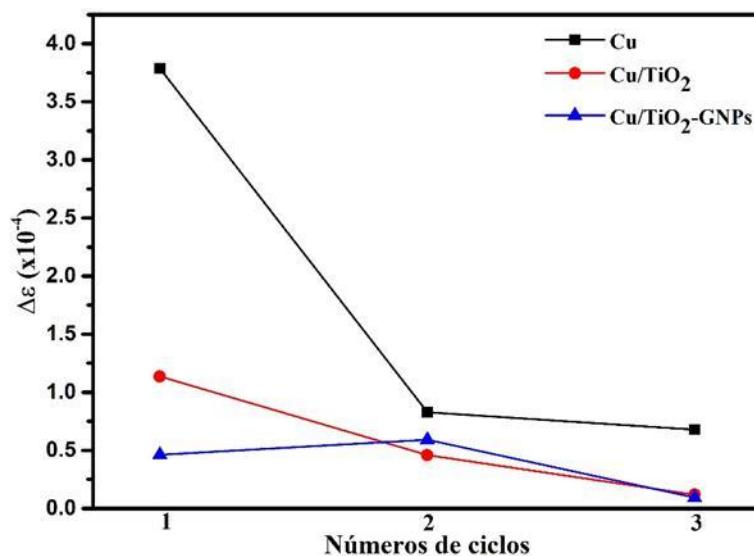


Figura 4. 19 Deformación máxima diferencial en materiales expuestos a tres ciclos de calentamiento entre 25 °C y 600 °C.

En conclusión, los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs exhiben una estabilidad térmica dimensional superior al cobre puro, lo que confirma que los refuerzos rígidos actúan como un mecanismo eficaz para limitar la expansión y mitigar las tensiones generadas durante el ciclado térmico. Esta respuesta favorecida posiciona especialmente al compósito híbrido como un material apto para aplicaciones que requieren alta disipación térmica junto con baja dilatación, como componentes sometidos a choque térmico, disipadores de calor estables, empaques térmicos y uniones metálicas en dispositivos de

potencia. La reducción conjunta del coeficiente de expansión, el estrés térmico residual y la deformación acumulada consolida a estos compósitos como alternativas de alto desempeño termo-mecánico en condiciones operativas exigentes.

4.10 Comportamiento tribológico de sinterizados de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

4.10.1 Preparación de superficies de desgaste de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

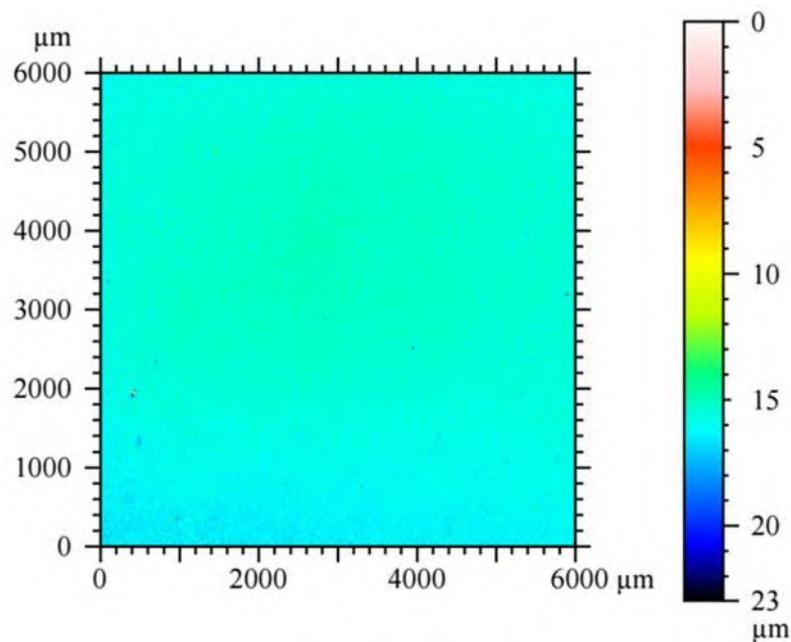
La Figura 4.20 muestra la imagen del área de análisis del sinterizado de cobre de 6 x 6 mm utilizada para la medición de rugosidad superficial mediante perfilometría óptica, así como el perfil topográfico asociado. El trazado revela fluctuaciones menores de valles y crestas dentro de un intervalo aproximado de $\pm 2 \mu\text{m}$, lo que confirma que las superficies preparadas por desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio y pulido en paño con pasta de diamante de 3 μm alcanzan un acabado óptico adecuado para estudios tribológicos. La línea media prácticamente horizontal indica ausencia de inclinaciones o defectos de forma, mostrando únicamente irregularidades propias del tratamiento mecánico.

Los valores cuantitativos de rugosidad superficial se presentan en la Tabla 4.3, donde se observa que el cobre nodular exhibe la menor rugosidad, con una rugosidad promedio (R_a) de 0.14 μm , seguido por el cobre en hojuelas con 0.18 μm . Este comportamiento concuerda con el hecho de que el cobre en hojuelas posee una mayor dureza relativa y una superficie menos susceptible a la penetración de los granos abrasivos durante el pulido. En contraste, los compósitos presentan valores de rugosidad más elevados: 0.28 μm para Cu/TiO₂ y 0.33 μm para Cu/TiO₂-GNPs. Esta tendencia se atribuye a la presencia de partículas cerámicas y nanoplaquetas de grafeno que, al encontrarse embebidas y ocasionalmente expuestas en la superficie, generan heterogeneidades locales y zonas de remoción diferencial del material durante el desbaste, incrementando la amplitud de los picos y valles medidos.

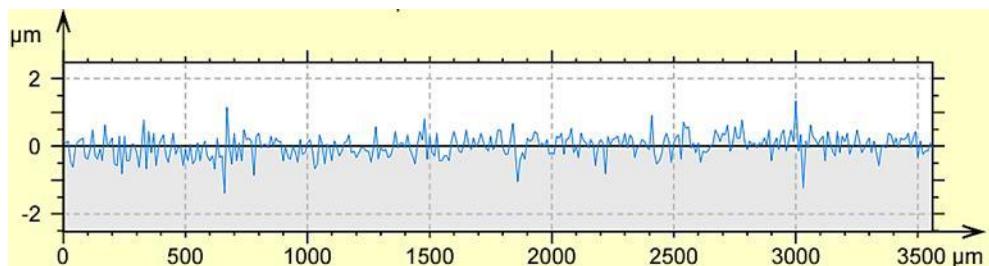
Las desviaciones estándar reportadas también ofrecen información relevante. El cobre en hojuelas presenta la menor variabilidad ($\sigma=0.004$), reflejando una superficie altamente uniforme tras el pulido. Este comportamiento puede relacionarse con la

microestructura lamelar producida por la deformación plástica severa durante la molienda, la cual genera un sistema más homogéneo frente a la acción de los abrasivos.

El aumento progresivo de Ra conforme se incorpora TiO₂ y GNPs resulta coherente con las observaciones microestructurales: la presencia de refuerzos rígidos anclados en la matriz y la distribución no completamente homogénea de nanopartículas favorecen el desarrollo de micro relieves que incrementan la rugosidad final. Este efecto es relevante desde el punto de vista tribológico, pues superficies iniciales más rugosas tienden a presentar una etapa de asentamiento más rápida durante el deslizamiento.



a)



b)

Figura 4.20 Análisis de perfilometría de muestras de cobre tratadas con desbaste mecánico y pulido. a) Área de análisis; b) perfil de rugosidad.

El valor de rugosidad Ra describe el promedio aritmético absoluto de alturas de picos y valles del perfil a lo largo de la longitud de evaluación. Liang y col. [96] reportan que rugosidades cercanas a $0.3 \mu\text{m}$ Ra reducen el tiempo de acoplamiento previo a la estabilización del coeficiente de fricción, por lo que se puede afirmar que las superficies preparadas presentan niveles de rugosidad controlados y reproducibles, apropiados para los ensayos de desgaste comparativos, y además revela la influencia combinada de la dureza, la distribución del refuerzo y la microestructura en la respuesta superficial de los materiales sinterizados.

Tabla 4.3 Valores de rugosidad Ra obtenidas por perfilometría para ensayos de desgaste.

Muestra	Rugosidad Ra (μm)	Desviación estándar
Cu (Nodular)	0.14	0.03
Cu (Hojuelas)	0.18	0.004
Cu/TiO ₂	0.28	0.02
Cu/TiO ₂ -GNPs	0.33	0.04

4.10.2 Coeficiente de fricción en sinterizados de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

La Figura 4.21 muestra la evolución del coeficiente de fricción (COF) en función de la distancia bajo condiciones de desgaste en seco y cargas normales de 4 N y 12 N. Las curvas obtenidas permiten distinguir las diferencias en la respuesta tribológica entre el cobre sin reforzar y los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, así como los mecanismos que gobiernan el comportamiento de cada sistema.

De manera general, se observa una disminución en el coeficiente de fricción para los materiales compósitos en comparación con los materiales de cobre sin reforzar. Los sinterizados de cobre muestran los valores más altos de COF para ambas cargas, con tendencias similares en ambas morfologías, mostrando en los primeros metros de distancia una zona de acoplamiento del coeficiente de fricción. Durante los primeros 10–15 m, las

curvas de los sinterizados de cobre nodular y hojuelas exhiben oscilaciones marcadas asociadas a la presencia de microporos residuales, al desgarre plástico de las asperezas y a la formación intermitente de micro adherencias de cobre en la bola contraparte de desgaste. Este comportamiento es típico de materiales dúctiles sometidos a deslizamiento en seco.

Después de la etapa de acoplamiento, el COF de los sinterizados aumenta de forma progresiva, alcanzando valores cercanos a 0.60–0.65 a 4 N y 0.50–0.58 a 12 N. Este incremento se asocia al endurecimiento por deformación de la superficie del cobre, junto con la formación de una película adhesiva inestable y la acumulación y fragmentación de escombros metálicos que actúan como tercer cuerpo en el contacto. A baja carga, el desplazamiento de los escombros fuera de la pista de desgaste es limitado, por lo que estos permanecen entre las superficies en contacto. Esto propicia un COF ligeramente mayor (Figura 4.21a), acompañado de oscilaciones persistentes por la pérdida de continuidad superficial y a la aparición de un mecanismo de microcorte abrasivo más pronunciado. En contraste, a cargas más elevadas, los desechos tienden a compactarse y a conformar una capa más uniforme, lo que reduce la severidad del microcorte, estabilizando el coeficiente de fricción (Figura 4.21b). La mayor estabilidad observada en el sinterizado de cobre en hojuelas se relaciona con el endurecimiento previo inducido por la molienda mecánica, que limita la deformación plástica local durante el desgaste y atenúa parcialmente las fluctuaciones del COF.

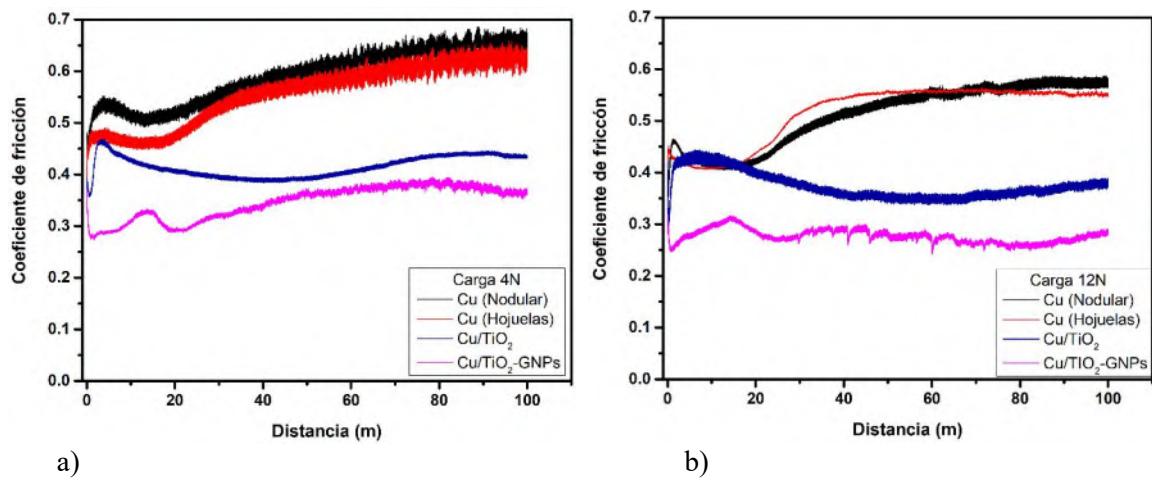


Figura 4.21 Coeficientes de fricción por desgaste en seco en sinterizados de cobre y materiales compósitos a cargas de: a) 4 N y b) 12 N.

En el compósito Cu/TiO₂ con adición de 5% en peso de nanopartículas de TiO₂ hubo una disminución clara del COF respecto del cobre puro, estabilizándose en 0.40–0.45 a 4 N y 0.35–0.40 a 12 N. Los mecanismos que explican este comportamiento son la disminución de la deformación plástica debido a la inclusión de TiO₂ que limita la capacidad de la matriz para fluir y adherirse a la bola contraparte, reduciendo la fricción adhesiva. Además, las partículas cerámicas que endurecen la superficie aportan puntos de soporte que facilitan un deslizamiento más uniforme, y, por tanto, la estabilización del contacto. A ello se suma una acción triboabrasiva controlada, pues los escombros desprendidos de TiO₂ ayudan a nivelar la superficie en un efecto micro-rodaje (micro-rolling wear), evitando picos de fricción excesivos. No obstante, después de un tiempo de estabilización, hay un incremento en el coeficiente por el desprendimiento de cobre endurecido de la superficie y posiblemente partículas cerámicas que ejercen un efecto abrasivo. Este comportamiento coincide con los reportes de Alipour y col. [97] y Aghajani y col. [98], donde la incorporación de partículas cerámicas en compósitos sinterizados de Cu/TiO₂ reduce la fricción y estabiliza el COF al limitar los mecanismos adhesivos dominantes en matrices metálicas puras.

El compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs exhibió el mejor desempeño tribológico entre los sistemas estudiados. Su COF se estabilizó en valores de 0.32–0.35 a 4 N y 0.25–0.30 a 12 N, lo que confirma la fuerte sinergia entre ambos refuerzos. Por una parte, la fase cerámica de TiO₂ restringe la deformación plástica de la matriz y reduce la transferencia adhesiva de cobre hacia la contraparte, además de contribuir a estabilizar la microtopografía superficial. Por otro lado, las nanoplaquetas de grafeno, caracterizadas por su estructura laminar con enlaces débiles entre capas y un coeficiente de corte muy bajo, se desprenden parcialmente durante el desgaste y generan una película tribológica rica en carbono. Esta capa actúa como lubricante sólido, disminuyendo la fricción tangencial. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Miranda y col. [99] y Li y col. [63], quienes demostraron que las fases basadas en carbono (grafito y grafeno) generan películas lubricantes auto-regenerativas capaces de reducir la fricción y estabilizarla incluso bajo esfuerzos de contacto elevados.

El efecto de la carga aplicada también fue determinante. En los tres materiales, la carga de 12 N produjo una disminución del COF respecto a los ensayos a 4 N. Esta

reducción se asocia con la mayor compactación de los escombros bajo cargas elevadas, lo que favorece su adherencia a la superficie o su expulsión del contacto, disminuyendo así el régimen abrasivo y permitiendo que la fricción alcance un estado más estable. El efecto de la carga es particularmente marcado en el compósito Cu/TiO₂-GNPs, donde la mayor presión de contacto favorece una distribución más homogénea del grafeno exfoliado sobre la huella de desgaste. Esto facilita la formación y rápida estabilización de la película lubricante, lo que explica la notable reducción del COF y su comportamiento más estable a lo largo del ensayo.

4.10.3 Tasa de desgaste en sinterizados de Cu, Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs

El coeficiente de desgaste (K) es un parámetro clave para evaluar la resistencia al desgaste de superficies en contacto bajo condiciones de fricción. La Figura 4.22 presenta los valores de K obtenidos para los sinterizados de cobre y los compósitos Cu/TiO₂ y Cu/TiO₂-GNPs, ensayados en deslizamiento en seco a 15 mm/s, una distancia total de 100 m y cargas normales de 4 N y 12 N. La cuantificación del desgaste se realizó mediante perfilometría, técnica que permite identificar cómo la presión de contacto modifica la geometría de la huella y determinar el volumen removido. Los perfiles ópticos resultantes se muestran y analizan de manera integral en la sección 4.11.3 y en la Figura 4.25. En esta etapa únicamente se utilizaron los datos de volumen perdido para el cálculo del coeficiente de desgaste.

Los sinterizados de cobre, tanto de cobre nodular como el obtenido de cobre en hojuelas, exhiben las menores tasas de desgaste entre todos los materiales evaluados, con valores entre 1×10^{-5} y 3×10^{-5} mm³/Nm. Este desempeño se atribuye a la elevada densificación lograda durante el sinterizado, a su microestructura homogénea y a la baja cantidad de discontinuidades, lo que resulta en una estructura mecánicamente más resistente y menos susceptible al arranque de material durante el deslizamiento. Aunque ambos tipos de cobre presentan comportamientos comparables, el Cu obtenido a partir de hojuelas muestra el desgaste más bajo, lo que sugiere una consolidación más eficiente y mayor resistencia frente al mecanismo adhesivo predominante en estos materiales.

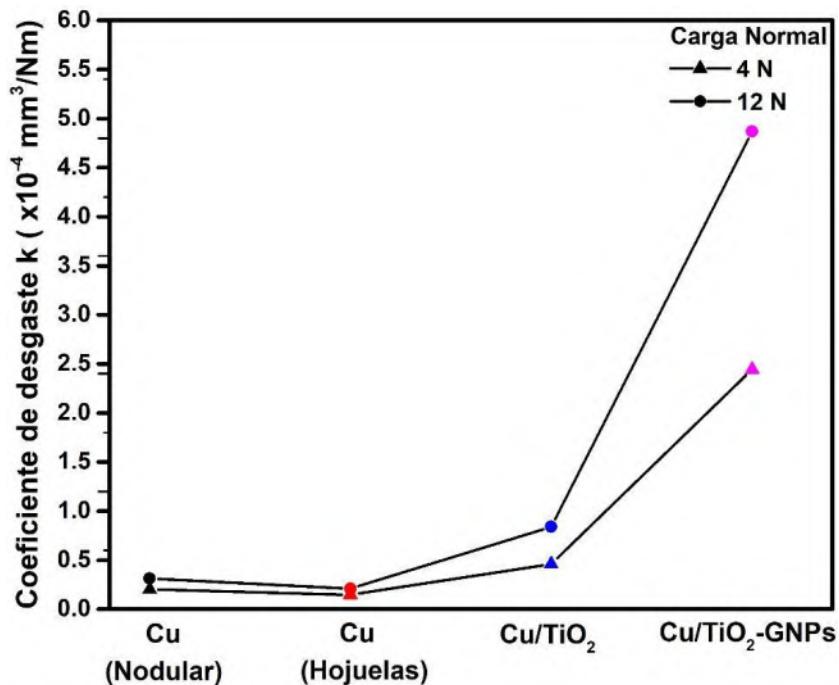


Figura 4.22 Coeficientes de desgaste para materiales de cobre y compósitos.

En el compósito Cu/TiO₂ el coeficiente de desgaste aumenta respecto al cobre puro, especialmente bajo la carga de 12 N. A la carga de 4 N, el desgaste se mantiene moderado y cercano al del Cu sin refuerzo, pero bajo 12 N se incrementa hasta valores cercanos a $1.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Este incremento se relaciona con la heterogeneidad microestructural asociada a la dispersión parcial del refuerzo. En particular, la acumulación de nanopartículas de TiO₂ en los límites de grano genera regiones de menor cohesión que actúan como concentradores de esfuerzo, lo que facilita el arranque de material bajo la acción de la carga aplicada. El desprendimiento puntual de partículas induce una transición parcial hacia mecanismos de desgaste abrasivo. Aunque el TiO₂ mejoró la estabilidad del coeficiente de fricción (Figura 4.21), su efecto en la resistencia al desgaste depende fuertemente del grado de dispersión y del nivel de densificación alcanzado en el sinterizado.

El compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs presenta los mayores valores de K , con aproximadamente $1.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ a 4 N y alrededor de $5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ a 12 N, lo que constituye un incremento notable respecto a los demás sistemas. Si bien este compósito mostró el coeficiente de fricción más bajo debido a la acción lubricante del grafeno (Figura

4.21), su mayor tasa de desgaste es consistente con su menor dureza (Figura 4.12) y con la presencia de una microestructura más discontinua, afectada por porosidad residual y la coexistencia de partículas cerámicas y nanoplaquetas de grafeno. Esta combinación favorece la aparición de microfracturas localizadas y desprendimientos simultáneos de Cu, TiO₂ y GNPs que generan escombros mixtos, los cuales intensifican el componente abrasivo del desgaste. En consecuencia, aunque la película tribológica rica en carbono reduce la fricción, no evita el arranque de material en zonas debilitadas de la matriz.

Los valores de desgaste obtenidos para los compósitos Cu/TiO₂-GNPs son comparables a los sistemas reportados para sistemas de cobre reforzados con fases cerámicas y carbono. Por ejemplo, Miranda y col. [99] reportan tasas del orden de $1\text{--}2 \times 10^{-4}$ mm³/Nm en compósitos Cu/TiC con 1–5 % de partículas de grafito a 4 N, mientras que, a 12 N, el desgaste aumenta a $2\text{--}3 \times 10^{-4}$ mm³/Nm por el incremento del deterioro plástico y la fractura del refuerzo. En el presente estudio, el compósito híbrido muestra un coeficiente de desgaste de 2.5×10^{-4} mm³/Nm a 4 N, es decir, muy cercano a lo reportado; mientras que, a 12 N, el valor obtenido fue aproximadamente el doble, aunque se mantiene dentro del mismo orden de magnitud característico de compósitos híbridos con refuerzos cerámico-carbonosos. Esto confirma que el comportamiento observado es coherente con los mecanismos tribológicos descritos en materiales de cobre reforzados.

4.11 Análisis morfológico de las huellas de desgaste en ensayos a 4 N y 12 N

El análisis morfológico de las huellas de desgaste, subsuperficies de desgaste, contrapartes de desgaste y escombros generados durante el desgaste, fue llevado a cabo mediante técnicas de microscopía y análisis químicos, lo que permitió identificar las diferencias en los mecanismos de deterioro entre los sistemas metálicos y compósitos.

4.11.1 Análisis morfológico y mecanismos de desgaste en huellas obtenidas a 4 N

Las huellas en el cobre nodular (Figura 4.23a–b) presentan un ancho moderado y una topografía ligeramente ondulada, con surcos amplios y zonas localizadas de adhesión que son característicos de un régimen de desgaste adhesivo-abrasivo leve. La superficie exhibe áreas con material plastificado y acumulaciones de cobre desplazado, lo cual confirma que

el proceso está dominado por mecanismos de deformación plástica y adhesión intermitente. La presencia de escombros metálicos en los bordes de la pista indica que parte del material desprendido se reincorpora a la superficie por micro-soldaduras locales, intensificando el desgaste adhesivo. Esto se evidencia en las micro acumulaciones dentro de la huella y en la aparición de finas láminas de material transferido, asociadas a los ciclos repetitivos de adhesión-desprendimiento típicos del cobre puro bajo cargas bajas. La continuidad de la huella y su baja profundidad son coherentes con la baja tasa de desgaste cuantificada para este material.

El cobre procesado en forma de hojuelas presenta una huella de desgaste más estrecha y ligeramente menos profunda que la del cobre nodular (Figura 4.23c-d), lo que indica una mayor resistencia al arranque de material, atribuible a la mayor dureza obtenida tras la sinterización (64 HV frente a 59 HV, Figura 4.12). La microestructura laminada resultante de la deformación plástica durante la molienda favorece una superficie más homogénea y una distribución más uniforme de la deformación plástica durante el deslizamiento. Aunque se observan surcos semejantes a los del cobre nodular, el patrón de desgaste muestra marcas de deformación más atenuadas y un desprendimiento de material menos voluminoso, indicando una menor participación del mecanismo adhesivo y una transición hacia un desgaste dominado por abrasión leve y microcorte. Ello sugiere una mejor capacidad del material para disipar la energía mecánica del contacto, evitando la formación frecuente de micro-soldaduras. Esta mejora tribológica se relaciona directamente con la mayor densificación de los sinterizados en hojuelas (93.3 % frente a 92.7 % del cobre nodular, Tabla 4.2) que proporciona una microestructura más compacta y estable.

Las micrografías de las huellas de desgaste del compósito Cu/TiO₂ ensayado bajo 4 N evidencian un desgaste moderado, caracterizado por la combinación de abrasión leve y deformación plástica de la matriz de cobre. En la imagen de baja magnificación (Figura 4.23e) se observa una huella continua y bien definida, con acumulación lateral de escombros metálicos y partículas finas que actúan como tercer cuerpo sin inducir daños severos. El interior de la pista muestra una topografía heterogénea producto del flujo plástico del cobre y de las interrupciones locales generadas por las nanopartículas de TiO₂ durante el deslizamiento

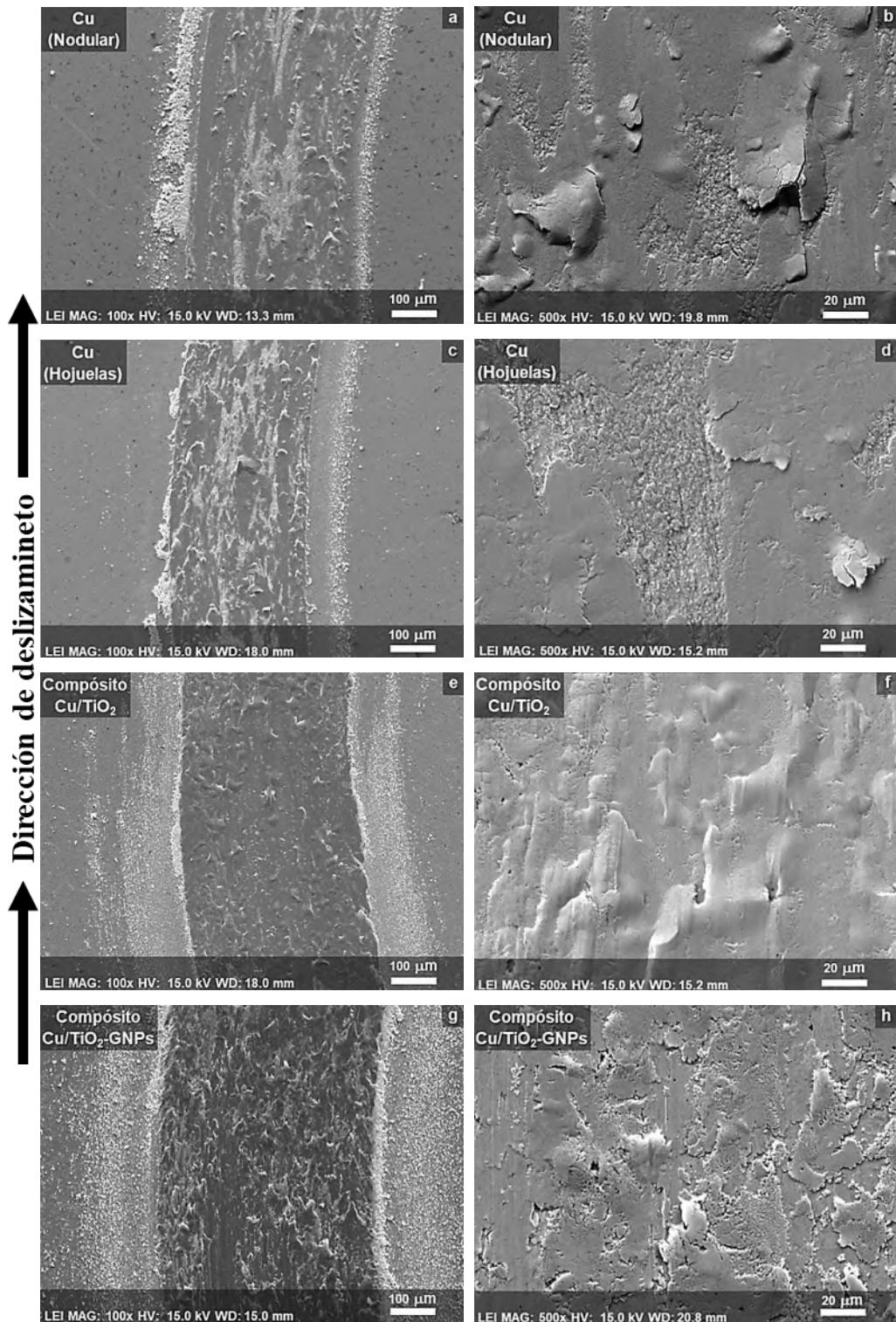


Figura 4.23 Huellas de desgaste obtenidas en ensayos pin-on-disc bajo una carga normal de 4 N.
 (a–b) Cu nodular; (c–d) Cu hojuelas; (e–f) compósito Cu/TiO₂; (g–h) híbrido Cu/TiO₂-GNPs.

La imagen a mayor aumento (Figura 4.23f) confirma estos mecanismos: se aprecian ondulaciones y zonas de cobre plastificado que evidencian la absorción local de carga; no obstante, el TiO₂ limita parcialmente este flujo y provoca concentraciones de esfuerzo que incrementan la irregularidad de la huella. La presencia de microcavidades asociadas al desprendimiento puntual de nanopartículas poco ancladas incrementa la rugosidad superficial y favorece procesos de microcorte, aunque sin llegar a inducir delaminación ni fractura. El comportamiento corresponde al de un compósito metálico reforzado con partículas cerámicas nanométricas: mejora la estabilidad del coeficiente de fricción respecto al cobre puro (Figura 4.21a) y mantiene una resistencia al desgaste moderada (Figura 4.22), sin mecanismos severos de deterioro, resultado del equilibrio entre la ductilidad de la matriz de cobre y las restricciones al flujo plástico impuestas por la presencia del TiO₂.

Las micrografías del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs ensayado a 4 N revelan un comportamiento tribológico complejo, resultado de la interacción simultánea entre la matriz dúctil de cobre, las partículas cerámicas de TiO₂ y las nanoplaquetas de grafeno. En la imagen de baja magnificación (Figura 4.23g) se observa una huella de desgaste relativamente ancha, con bordes irregulares y una acumulación significativa de escombros en zonas laterales. La pista muestra una textura heterogénea con presencia evidente de material fragmentado y redistribuido, indicando que, aunque el grafeno reduce la fricción (Figura 4.21a), la resistencia mecánica del sistema no es suficiente para evitar un arranque de material más pronunciado. La distribución irregular de residuos sugiere una participación activa del mecanismo de desgaste por microcorte y abrasión por tercer cuerpo, donde los fragmentos desprendidos de la matriz, nanopartículas y láminas de grafeno se compactan y desplazan a lo largo de la trayectoria de deslizamiento.

La micrografía a mayor aumento (Figura 4.23h) muestra una superficie altamente rugosa, compuesta por dominios fragmentados, zonas de flujo plástico discontinuo y cavidades asociadas tanto al desprendimiento de nanopartículas de TiO₂ como a la decohesión local de nanoplaquetas de grafeno. La topografía presenta múltiples depresiones y protuberancias irregulares que evidencian una microestructura debilitada por la presencia conjunta de refuerzos rígidos y láminas lubricantes, generando microrroturas localizadas y un patrón de desgaste más severo que en el compósito Cu/TiO₂.

Las regiones brillantes y áreas de textura fina sugieren la formación de una película tribológica rica en carbono, atribuible a la exfoliación de nanoplaquetas de grafeno. Esta película no parece ser continua ni suficientemente estable para proteger completamente la superficie, lo que coincide con el mayor coeficiente de desgaste observado para este material (Figura 4.22), a pesar de su bajo coeficiente de fricción. La mezcla de zonas pulidas y regiones altamente erosionadas indica la coexistencia de mecanismos de adhesión intermitente, abrasión severa y micro fatiga superficial, favorecidos por la menor dureza del compósito híbrido y su mayor porosidad residual (11.7 % volumen, Tabla 4.2).

4.11.2 Análisis morfológico y mecanismos de desgaste en huellas obtenidas a 12 N

Las micrografías obtenidas para el cobre nodular ensayado bajo 12 N muestran un desgaste más severo que el observado a 4 N, evidenciando una transición hacia mecanismos dominados por adhesión intensa, microcorte y deformación plástica profunda. En la imagen de baja magnificación (Figura 4.24a) se observa una huella amplia y continua, con bordes irregulares y una notable acumulación lateral de escombros. El interior de la huella exhibe una textura muy heterogénea, con amplias zonas de material arrancado y regiones con evidencia de desplazamiento plástico. La distribución de estos escombros indica que, bajo carga elevada, los fragmentos desprendidos no se expulsan eficientemente del contacto, por el contrario, se compactan y se reincorporan parcialmente a la superficie, actuando como tercer cuerpo abrasivo y agravando el desgaste.

A mayor aumento (Figura 4.24b), la huella revela un patrón claro de adhesión severa. Se distinguen marcas de arrastre y extensas áreas de cobre plastificado que fluyó superficialmente durante el deslizamiento. La presencia de estrías alineadas con la dirección de movimiento confirma un mecanismo de microcorte intensificado por la acción de los residuos compactados, mientras que las láminas del metal arrancadas evidencian ciclos recurrentes de adhesión–desprendimiento, característicos del cobre puro bajo cargas elevadas. De esta forma, la deformación plástica fue considerablemente más pronunciada que en el ensayo a 4 N. Las regiones con material estirado y desgarrado antes de desprenderse sugieren un sobrecalentamiento local propiciado por acción de la fricción a la mayor carga aplicada. La morfología observada coincide con el ligero incremento de la tasa

de desgaste reportada en la Figura 4.19, confirmando la elevada susceptibilidad de los sinterizados de cobre nodular al deterioro acelerado bajo alta presión de contacto.

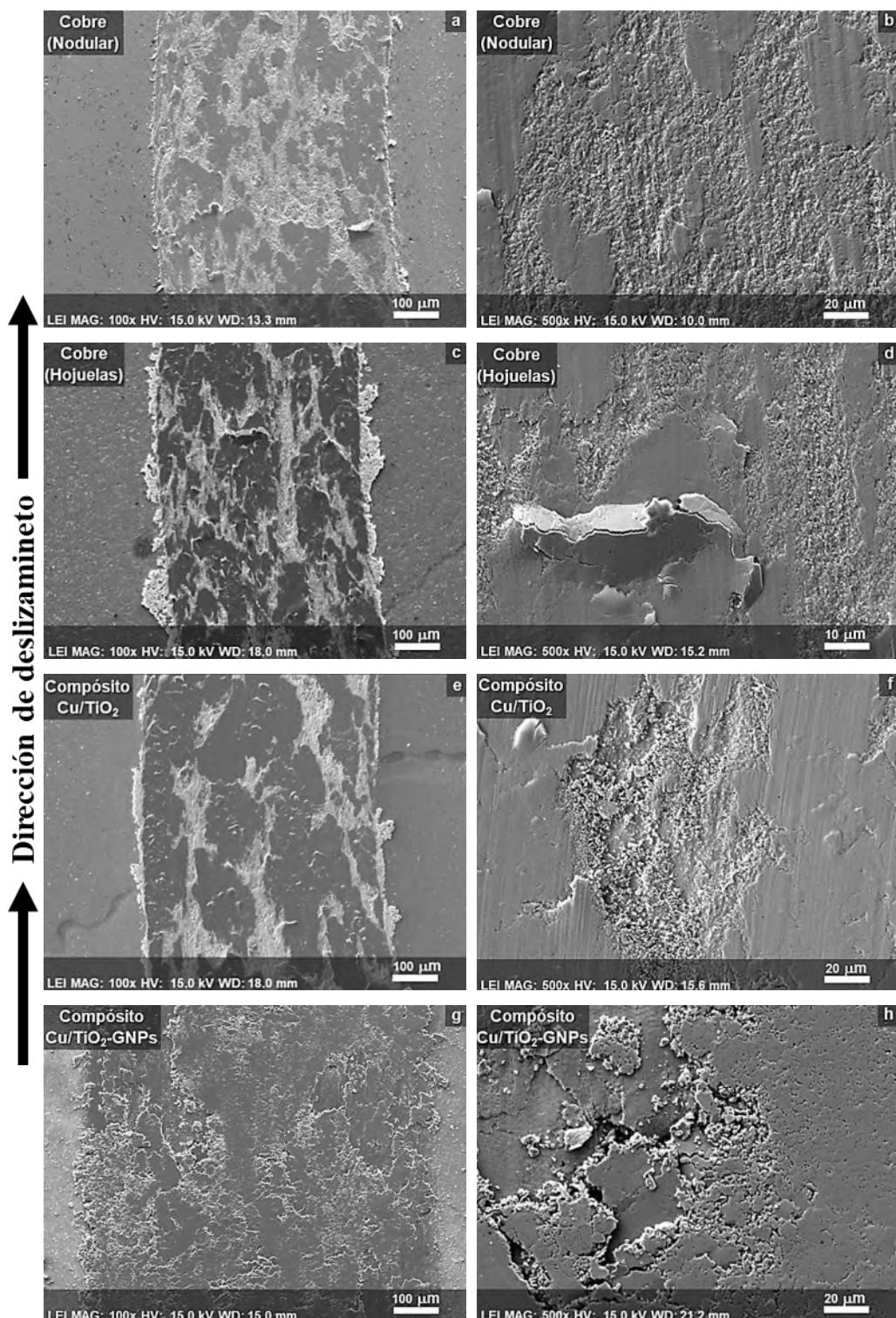


Figura 4.24 Huellas de desgaste obtenidas en ensayos pin-on-disc bajo una carga normal de 12 N.
 (a–b) Cu nodular; (c–d) Cu hojuelas; (e–f) compósito Cu/TiO₂; (g–h) híbrido Cu/TiO₂-GNPs.

Las micrografías del cobre sinterizado a partir de partículas en forma de hojuelas evidencian un comportamiento más resistente que el cobre nodular. En la imagen de baja magnificación (Figura 4.24c) se observa una huella relativamente ancha, con una morfología superficial altamente irregular y bordes definidos por acumulación de escombros metálicos compactados. A diferencia del cobre nodular, la textura interna de la huella no muestra un flujo plástico continuo, sino un patrón segmentado asociado a la microestructura laminar derivada de la molienda mecánica. Esta disposición favorece una distribución más uniforme del esfuerzo y limita el arranque voluminoso de material, lo que explica el menor desgaste registrado respecto al cobre nodular (Figura 4.22). El interior de la huella exhibe zonas de arrastre alternado y relieves donde el material ha sido deformado y parcialmente reincorporado, indicando que bajo carga elevada el desprendimiento no está dominado exclusivamente por adhesión sino también por microfractura entre los planos lamelares, lo cual reduce la formación de escombros voluminosos y disminuye la reincorporación de material como tercer cuerpo abrasivo.

A mayor aumento (Figura 4.24d), la superficie revela mecanismos de delaminación localizada y desprendimiento en forma de láminas, característicos de materiales sometidos a deformación severa. Las fracturas con morfología escamada se originan en zonas de concentración de esfuerzos vinculadas a la porosidad residual (~ 6.7 %) y a la orientación laminar, mientras que la presencia de microcortes y grietas transversales confirma un régimen de desgaste adhesivo–abrasivo mixto. No obstante, el desprendimiento es más ordenado y acotado que en el cobre nodular, coherente con su mayor dureza (64 HV) y mejor consolidación estructural. En conclusión, el cobre en hojuelas soporta la carga elevada distribuyendo el daño a través de laminillas y microfracturas superficiales en lugar de sufrir arranques abruptos de material, lo que reduce la reincorporación de escombros al contacto y estabiliza la respuesta tribológica.

Las huellas de desgaste del compósito Cu/TiO₂ revelan una transición clara entre mecanismos de deterioro moderados bajo 4 N y mecanismos severos bajo 12 N, lo cual se corresponde con la respuesta tribológica observada: una mayor tasa de desgaste conforme aumenta la carga aplicada (Figura 4.22), aun cuando el coeficiente de fricción es ligeramente menor (Figura 4.21). En la imagen de baja magnificación (Figura 4.24e) se

aprecia una huella amplia y altamente irregular, con bordes erosionados y una acumulación significativa de material removido. A diferencia del cobre, la huella no presenta un patrón continuo de flujo plástico, sino que evidencia zonas intermitentes de arrancamiento y una superficie rugosa de aspecto granular. Esta morfología sugiere que a 12 N los fragmentos desprendidos no son expulsados del contacto sino compactados y reincorporados a la superficie activa, actuando como un abrasivo de tercer cuerpo que intensifica el daño mecánico y acelera el desgaste.

Al aumentar la magnificación (Figura 4.24f), la huella revela un deterioro localizado extremo, con conglomerados de material fracturado y acumulaciones tipo “islas” en el centro de la pista. Estos dominios están formados por una mezcla de cobre plastificado y partículas cerámicas desprendidas, lo que sugiere que el desgaste está regido por mecanismos abrasivo-adhesivos combinados. El TiO₂, al actuar como fase dura, no refuerza globalmente la matriz a 12 N; por el contrario, introduce discontinuidades que concentran esfuerzos y facilitan el desprendimiento progresivo de cobre y partículas cerámicas. Nuevamente, como a baja carga normal, este deterioro no es homogéneo ni progresivo: se concentra en puntos débiles derivados de la dispersión parcial del TiO₂ y de la elevada porosidad del sinterizado (~ 11.7 %), lo que facilita la propagación de microfracturas y el arranque a gran escala de material. Las estriaciones paralelas registradas bajo ambas magnificaciones indican microcorte repetitivo por interacción con fragmentos compactados, mientras que la presencia de cúmulos densos de residuos confirma la acción abrasiva de tercer cuerpo y la inestabilidad mecánica de la superficie.

El contraste entre ambos regímenes puede interpretarse como un cambio en el equilibrio matriz-refuerzo inducido por la carga: a 4 N, la matriz de cobre conserva la capacidad de absorber la deformación mediante flujo plástico superficial, mientras que las partículas de TiO₂ actúan como barreras locales que estabilizan el coeficiente de fricción sin comprometer la integridad mecánica; sin embargo, a 12 N, este balance colapsa, el TiO₂ deja de comportarse como fase de refuerzo y pasa a actuar como un agente de fragilización, generando concentradores de esfuerzo que inducen fractura interfacial, exfoliación y formación continua de escombros abrasivos. En condiciones de alta carga, su presencia multiplica los sitios de nucleación de daño y acelera el desprendimiento fragmentario, lo que incrementa la tasa de desgaste incluso con un deslizamiento aparentemente más

estable. En consecuencia, el compósito Cu/TiO₂ sometido a 12 N manifiesta un desgaste severo y heterogéneo dominado por microcorte, fragmentación cerámica y erosión localizada, demostrando que la incorporación de un refuerzo rígido, sin dispersión homogénea y bajo alta porosidad, puede reducir el coeficiente de fricción, pero compromete de manera significativa la integridad mecánica del sistema en condiciones tribológicas exigentes.

Las micrografías del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs ensayado bajo 12 N revelan un comportamiento tribológico claramente distinto al observado a 4 N y significativamente más severo que en los materiales sin refuerzo. En baja magnificación (Figura 4.24g) se aprecia una huella extremadamente irregular, con amplias zonas fracturadas y un patrón discontinuo de aspecto granular. A diferencia del cobre puro o del compósito Cu/TiO₂, la huella no presenta segmentos continuos de flujo plástico, sino un mosaico de regiones degradadas que reflejan exfoliación y pérdida masiva de material. La acumulación heterogénea de escombros a lo largo de la huella, tanto en bordes como en zonas centrales, indica que el material desprendido se compacta dentro de la pista y actúa como tercer cuerpo abrasivo, modificando constantemente la topografía de la superficie y amplificando el deterioro.

En alta magnificación (Figura 4.24h) el daño se manifiesta con mayor claridad. Se observan macrodominios de material desprendido con bordes abruptos, rodeados por cúmulos cerámico-carbonosos que actúan como abrasivos. La superficie está marcada por grietas interconectadas, cavidades profundas y áreas delaminadas, indicativas de un desgaste dominado por exfoliación, microcorte y ruptura interfacial. Bajo 4 N, las GNPs formaban una película de lubricación sólida que moderaba la fricción; sin embargo, a 12 N las nanoplaquetas se desprenden debido a la baja cohesión mecánica asociada a la reducción drástica de dureza (~ 24 HV), generando fragmentos mixtos Cu/TiO₂/GNPs que en lugar de reducir el contacto metal-metal, se compactan y contribuyen a la agresión superficial.

Aunque el coeficiente de fricción del híbrido Cu/TiO₂-GNPs es el más bajo entre los sistemas evaluados, ello no se traduce en menor severidad del desgaste. A 12 N el compósito no solo pierde capacidad de disipación de esfuerzos, sino que convierte sus

refuerzos en centros activos de nucleación de daño. El mecanismo tribológico deja de estar controlado por lubricación sólida y pasa a estar gobernado por microcorte, delaminación y erosión producida por residuos compactados, lo que conduce a tasas de desgaste muy superiores a las del cobre puro o del compósito Cu/TiO₂. En general, en los resultados hay coincidencia con reportes en marcas de huellas de desgaste para compósitos Cu/TiO₂, Cu/GNPs y compósitos híbridos Cu/TiC-Gr [63,97,99,100].

4.11.3 Análisis por perfilometría de huellas de desgaste

Los perfiles de desgaste obtenidos por perfilometría óptica corroboran las tendencias tribológicas observadas previamente. Bajo 4 N (Figura 4.25a), el cobre nodular presenta una huella superficial de baja amplitud (~ 5 μm) y contornos suaves, coherente con un desgaste moderado dominado por adhesión leve y deformación plástica superficial. El cobre en hojuelas muestra depresiones algo más profundas (~ 10–15 μm), pero con huellas relativamente uniformes; su mayor dureza y densificación atenúan el arranque de material y favorecen un régimen de microcorte más controlado. El compósito Cu/TiO₂ presenta irregularidades > 5 μm, reflejando la coexistencia entre flujo plástico de la matriz y discontinuidades inducidas por el refuerzo cerámico, lo que favorece microfracturas y desprendimientos puntuales. En contraste, el compósito Cu/TiO₂-GNPs muestra valles más pronunciados (~ 20 μm) y mayor variabilidad, lo que indica una pérdida de material más severa pese a su menor coeficiente de fricción, atribuible a la formación de residuos mixtos Cu/TiO₂/GNPs que actúan como tercer cuerpo abrasivo.

Al incrementar la carga a 12 N, la perfilometría confirma que todos los materiales intensifican su deterioro (Figura 4.25b). El sinterizado de cobre nodular desarrolla huellas más profundas y amplias (~ 10 μm), señal de un régimen adhesivo severo y microcorte acentuado. El sinterizado a partir de cobre en hojuelas resiste mejor, aunque con profundidades similares a las de 4 N, resultado de su mayor dureza, pero sin evitar la intensificación del daño bajo alta presión de contacto. El compósito Cu/TiO₂ presenta perfiles más abruptos y discontinuos, con depresiones de ~ 15 μm, asociadas con arrancamiento localizado y fragmentación del refuerzo, que pasa de estabilizar la fricción a comportarse como un núcleo de fractura. El compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs exhibe el escenario más crítico: valles profundos (~ 40–50 μm), discontinuidades marcadas y una

topografía extremadamente heterogénea, evidencia de mecanismos combinados de exfoliación, microcorte y erosión por conglomerados abrasivos.

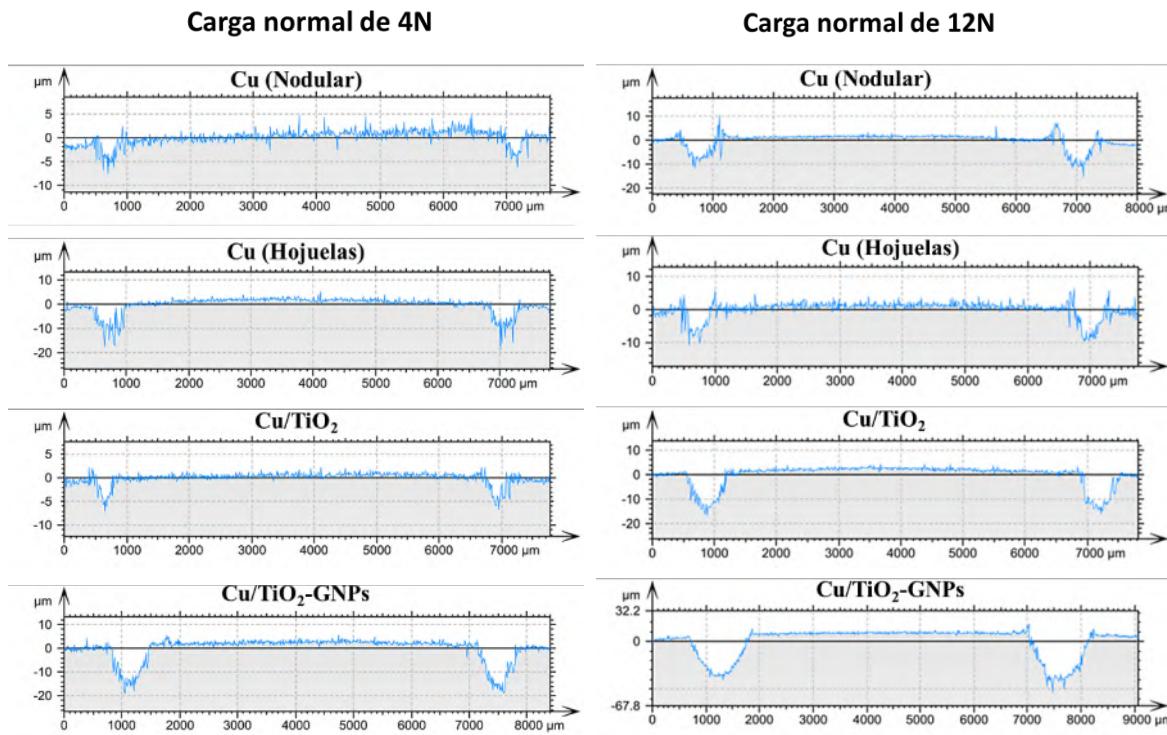
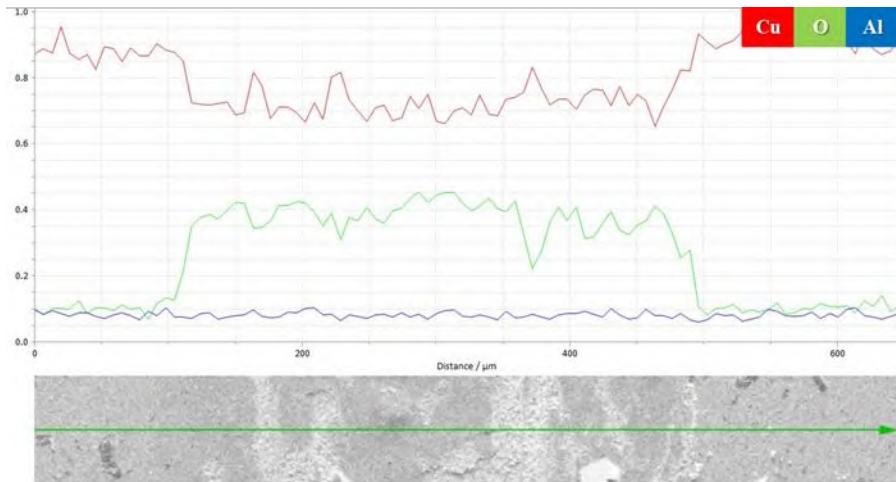


Figura 4.25 Perfiles de huellas de desgaste obtenidos mediante perfilometría óptica.
a) Muestras ensayadas bajo 4 N de carga; b) muestras ensayadas bajo 12 N de carga.

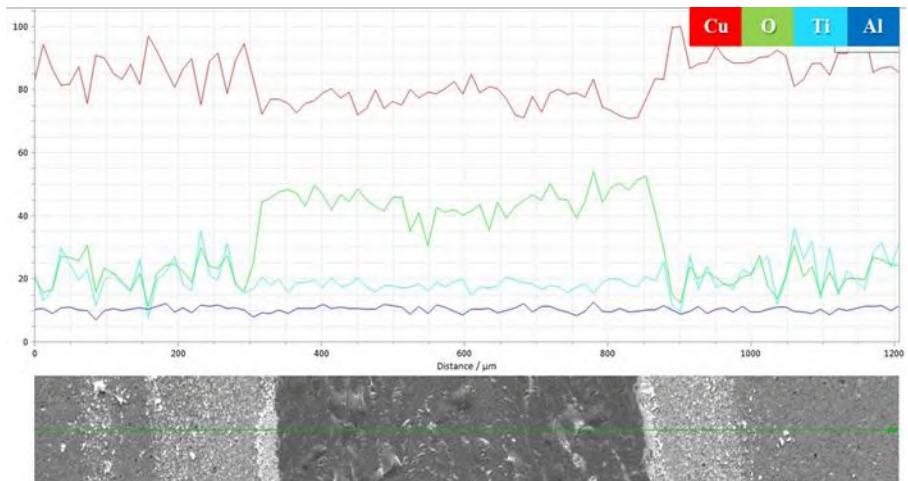
La Figura 4.26 muestra perfiles químico-elementales obtenidos mediante EDS line-scan a través de las huellas de desgaste bajo carga normal de 12 N para el cobre puro a partir de hojuelas, el compósito Cu/TiO₂ y el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs. En el cobre puro (Figura 4.26a), el perfil está dominado por una alta señal de Cu a lo largo de toda la huella, acompañada de un incremento constante y relativamente uniforme de oxígeno. Esta señal de O es compatible con la formación de una capa superficial de óxido de cobre, asociada a las temperaturas locales generadas por el contacto deslizante. La zona granulada visible en la micrografía, sobre la cual se traza la línea EDS, corresponde a regiones donde parte del óxido se ha desprendido, lo que se refleja en picos de mayor contenido de Cu y caída de O. Es decir, el desgaste renueva progresivamente la película oxidada conforme nuevas microáreas de cobre quedan expuestas, comportamiento coherente con el desgaste adhesivo severo observado por microscopía (Figura 4.24a–b).

En el compósito Cu/TiO₂ (Figura 4.26b), el line-scan vuelve a mostrar una señal alta de Cu a lo largo de la huella, con una marcada presencia de oxígeno. El alto contenido de O sugiere dos efectos simultáneos: la oxidación del cobre expuesto tras eventos de microfractura o corte y los incrementos intermitentes asociados a la contribución local del TiO₂ y a acumulaciones de material. Esta respuesta confirma lo observado por microscopía: el refuerzo cerámico no evita la remoción de material bajo cargas elevadas, pero genera zonas de concentración de esfuerzo donde el impacto térmico y mecánico es mayor, intensificando los procesos oxidativos locales (Figura 4.24e–f) y promoviendo ciclos de formación y ruptura de óxidos.

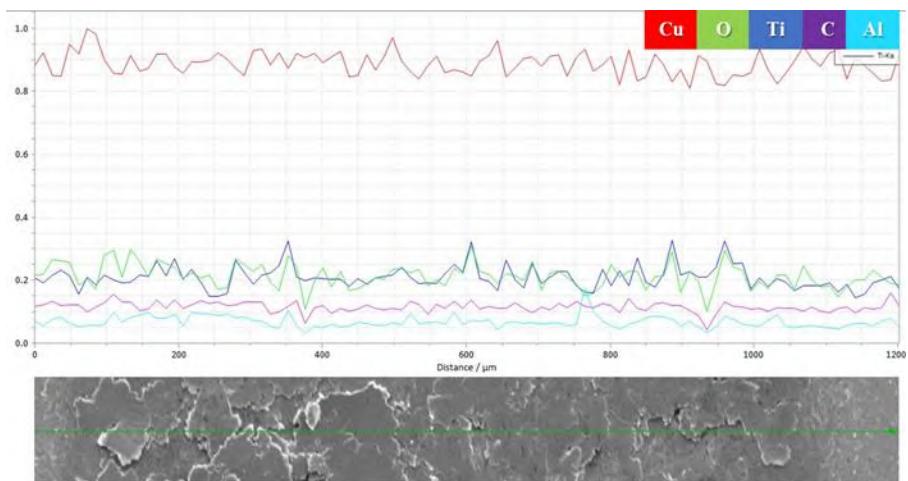
El comportamiento del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs (Figura 4.26c) contrasta de forma radical con los casos anteriores. El perfil line-scan evidencia una señal muy pobre y discontinua de oxígeno dentro de la huella, acompañada de fluctuaciones menos regulares de Cu y una fuerte perturbación en el patrón elemental para Ti y C. Esta ausencia de señal oxidativa sostenida no indica menor reactividad, sino que evidencia un mecanismo de desgaste dominado por remoción masiva de material. A diferencia del cobre y del Cu/TiO₂, la superficie híbrida pierde rápidamente cohesión mecánica bajo 12 N y experimenta delaminación acelerada, microcorte y formación de escombros compactados Cu/TiO₂/GNPs. En estas condiciones, el contacto tribológico tiene lugar sobre superficies frescas que se eliminan antes de oxidarse, lo que impide el desarrollo de una película protectora. A elevada carga, las nanoplaquetas de grafeno dejan de actuar como lubricante sólido y pasan a integrarse en los residuos que intensifican el microcorte, reforzando el carácter abrasivo del tercer cuerpo y explicando la elevada tasa de desgaste a pesar del bajo coeficiente de fricción.



a)



b)



c)

Figura 4.26 Análisis químico en línea (line scan) de las huellas de desgate obtenidas bajo una carga normal de 12 N. a) Cu Hojuelas; b) compósito Cu/TiO₂; c) híbrido Cu/TiO₂-GNPs.

La perfilometría y los line-scan demuestran que el desempeño tribológico depende del equilibrio mecánico matriz-refuerzo. En Cu y Cu/TiO₂, la formación de óxidos superficiales y las huellas relativamente continuas reflejan un mecanismo adhesivo controlado que modula la fricción y limita la pérdida de material. En contraste, en Cu/TiO₂-GNPs la ausencia de capas oxidativas y la evidencia de delaminación y microcorte indican un deterioro dominado por colapso mecánico. Así, un refuerzo mal integrado puede reducir el COF pero incrementar drásticamente el coeficiente de desgaste, confirmando que la estabilidad tribológica requiere no solo lubricación sólida, sino también continuidad microestructural y un anclaje interfacial efectivo.

4.11.4 Análisis de la subsuperficie de muestras desgastadas

Las micrografías de las subsuperficies de desgaste confirman, a escala microestructural, los mecanismos tribológicos previamente identificados para cada sistema bajo cargas de 4 y 12 N. En el cobre nodular (Figuras 4.27a–b), la subsuperficie muestra el comportamiento típico de materiales dúctiles en contacto deslizante: a 4 N se observa una capa superficial compactada con formación de óxido de cobre, visible como película delgada y continua que actúa como tribocapa pasivante, reduce la interacción metal–metal y modera el desgaste adhesivo. De acuerdo con los cálculos termodinámicos (sección 4.1), es más probable que el óxido formado sea Cu₂O, ya que presenta una energía libre de formación más negativa ($\Delta G = -290$ KJ/mol) comparada con CuO ($\Delta G = -260$ KJ/mol). Esta película se regenera en zonas de contacto térmicamente activas, amortiguando parcialmente el microcorte. Sin embargo, bajo 12 N el sistema pierde estabilidad: aparecen grietas interconectadas y descamaciones subsuperficiales asociadas a deformación plástica acumulada y microadhesión repetitiva, lo cual coincide con el incremento del coeficiente de desgaste y el desplazamiento hacia un régimen adhesivo severo evidenciado en los perfiles y análisis line-scan.

El cobre procesado en hojuelas (Figuras 4.27c–d) presenta una subsuperficie más compacta y homogénea, coherente con su mayor dureza y menor porosidad post-sinterización. A 4 N las deformaciones plásticas son uniformes y discretas, dominadas por microcortes y desgarres superficiales leves, lo que explica su mayor estabilidad tribológica y menor desgaste respecto al Cu nodular. Bajo 12 N surgen cavidades y zonas arrancadas,

aunque de menor extensión, reflejando que la microestructura laminar obtenida por molienda confiere mayor tolerancia al daño y limita la propagación de grietas profundas.

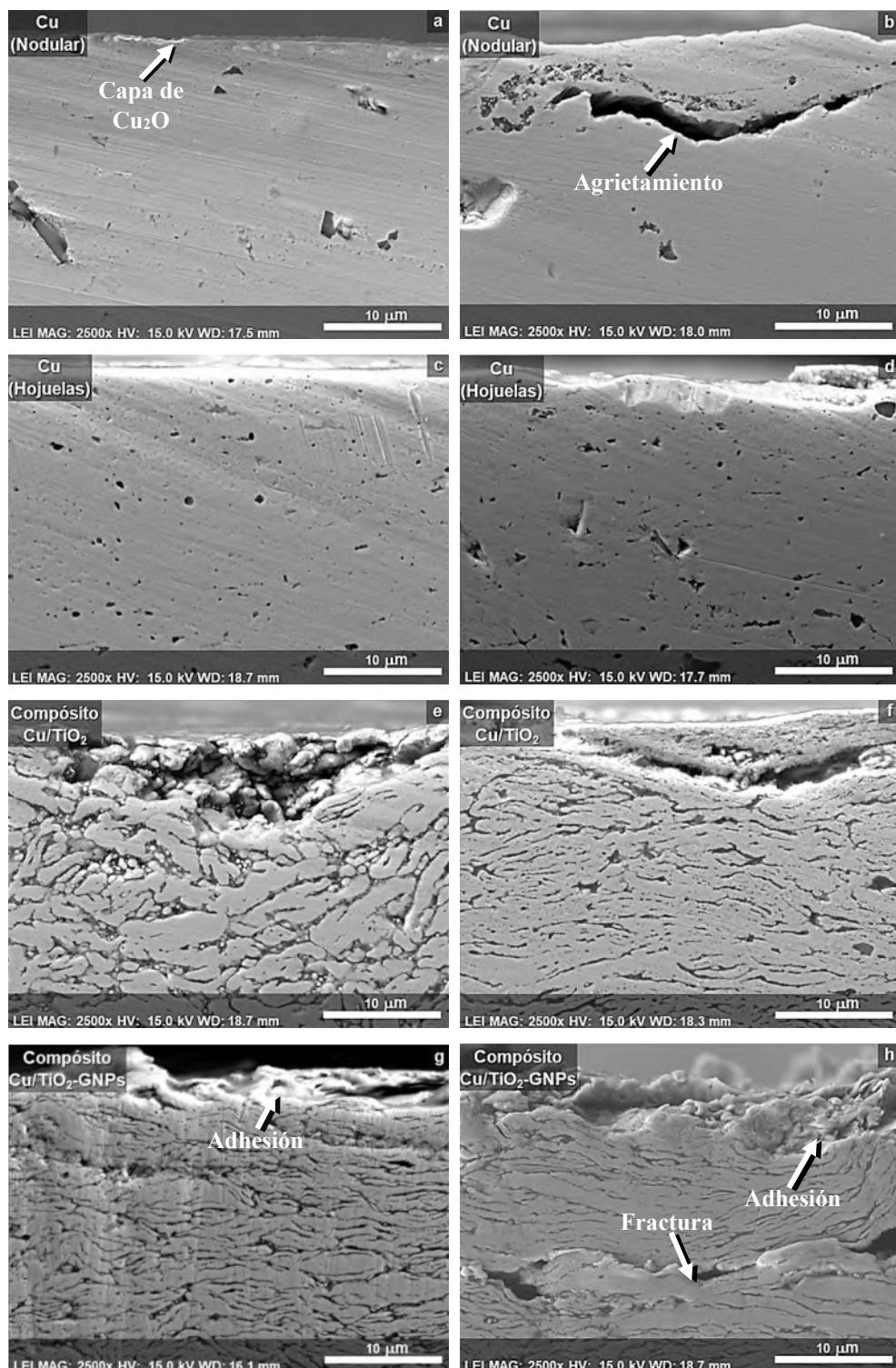


Figura 4.27 Cortes transversales de la subsuperficie en las huellas de desgaste para las muestras de Cu nodular, Cu en hojuelas, compósito Cu/TiO₂ y compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs.
 (a, c, e, g) Ensayos bajo carga de 4 N; (b, d, f, h) ensayos bajo carga de 12 N.

En el compósito Cu/TiO₂ (Figuras 4.27e–f) el comportamiento está condicionado por la interacción matriz dúctil–refuerzo cerámico. Desde 4 N se observan acumulaciones compactadas, plastificación restringida e irregularidad subsuperficial; las partículas de TiO₂ actúan como barreras que interrumpen el flujo plástico, concentrando esfuerzos y generando microgrietas perpendiculares al deslizamiento. A 12 N la inestabilidad interfacial se intensifica, aparecen delaminaciones y agregados de detritos Cu/TiO₂, indicando un refuerzo que, cuando no está bien disperso, deja de estabilizar la matriz y pasar a funcionar como núcleo de daño. Esta morfología concuerda con el mecanismo abrasivo-adhesivo mixto descrito anteriormente: la fricción se estabiliza, pero la integridad mecánica se deteriora con el aumento de la carga. Los efectos de desgaste observados concuerdan con los reportados por Guo y col. [54] para compósitos Cu/Al₂O₃, donde se describe la formación de capas adheridas de material desprendido por deformación plástica bajo cargas crecientes, seguida de agrietamiento subsuperficial asociado a fatiga mecánica.

El compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs (Figuras 4.27g–h) representa el caso más crítico. A baja carga, el grafeno favorece la formación de una película lubricante de transferencia; sin embargo, a 12 N la subsuperficie muestra adhesión extensa, fracturas interfaciales, exfoliaciones y acumulación desordenada de residuos híbridos. Las nanoplaquetas de grafeno dejan de actuar como lubricante sólido y se integran con Cu y TiO₂ formando conglomerados abrasivos capaces de penetrar la matriz blanda (24 HV), originando trayectorias de grieta conectadas y ausencia de capas óxidas protectoras. Esto coincide con el desgaste catastrófico observado en perfilometría y con la interrupción de señales químicas en los line-scan: pese al bajo COF, el material exhibe la mayor degradación, demostrando que la lubricación sólida es insuficiente cuando la cohesión matricial y el anclaje interfacial del refuerzo se pierden.

4.11.5 Análisis de la superficie de las bolas contraparte de desgaste

La caracterización de las bolas de alúmina empleadas en el ensayo pin-on-disc aporta evidencia indirecta de los mecanismos tribológicos dominantes en cada material. Para el sinterizado de cobre a partir de hojuelas bajo carga de 4 N (Figura 4.28a), la bola presenta

depósitos discretos de partículas metálicas y pequeñas aglomeraciones adheridas desde la probeta, indicando un régimen de desgaste adhesivo leve. La distribución aislada y la ausencia de zonas compactadas evidencian que el daño se concentra en puntos de contacto sin propagación continua, lo que concuerda con la estabilidad tribológica observada a baja carga (Figura 4.22).

En el compósito Cu/TiO₂ a 4 N (Figura 4.28b), los depósitos disminuyen y se dispersan de forma irregular, señal de que las partículas cerámicas limitan parcialmente la transferencia adhesiva de cobre y estabilizan el contacto metal–cerámico. Este comportamiento es consistente con la reducción del coeficiente de fricción (Figura 4.21a) y con las huellas de desgaste más uniformes previamente descritas (Figura 4.24e), donde el TiO₂ actúa como barrera mecánica al flujo plástico.

Para el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs a 4 N (Figura 4.28c), la superficie de la bola presenta un patrón similar al del compósito Cu/TiO₂, pero con agregados más evidentes, reflejo de la interacción entre las nanoplaquetas exfoliadas y la matriz blanda. Bajo 4 N, el grafeno funciona como lubricante sólido, reduciendo el contacto adhesivo y la transferencia metálica, lo que coincide con el COF más bajo (Figura 4.21a). Esta distribución irregular de depósitos sugiere la formación y renovación de una película tribológica rica en carbono durante el deslizamiento.

Bajo 12 N el comportamiento cambia radicalmente. En el cobre puro (Figura 4.28d), la superficie de la bola está recubierta por material adherido y capas compactadas, evidencia de un régimen adhesivo severo. El desgaste deja de producirse por transferencia puntual y pasa a estar dominado por plastificación extensiva y ruptura repetida de microsoldaduras, coherente con las grietas subsuperficiales y con la mayor profundidad de huella observada (Figura 4.25b).

En el compósito Cu/TiO₂ a carga de 12 N (Figura 4.28e), la bola presenta acumulaciones heterogéneas de fragmentos compactados y escombros adheridos. Aunque el refuerzo cerámico reduce el COF (Figura 4.21b), la matriz sufre fractura interfacial y desprendimiento de partículas de TiO₂, que luego actúan como abrasivos duros. Esto da lugar a un contacto abrasivo-adhesivo mixto y a la acumulación de escombros, que incrementa la inestabilidad tribológica.

La bola en contacto con el compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs a 12 N muestra el deterioro más agresivo (Figura 4.28f), con recubrimientos gruesos, zonas compactadas y bordes irregulares, además de surcos alineados. La baja resistencia mecánica de la matriz, junto con la falta de anclaje interfacial del refuerzo, provoca la generación de aglomerados Cu/TiO₂/GNPs que no forman una capa lubricante sino abrasiva, erosionando la bola en cada ciclo de deslizamiento y evidenciando la pérdida de funcionalidad del grafeno bajo carga elevada.

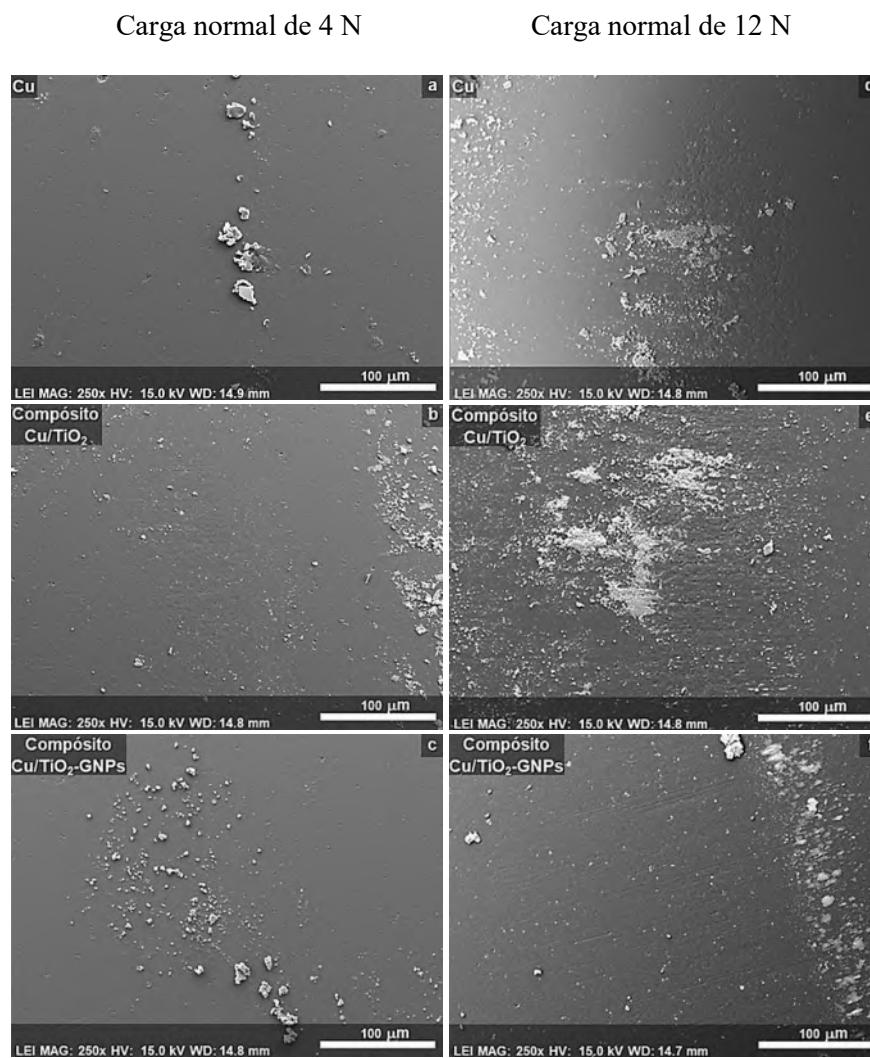


Figura 4.28 Superficie de bolas de alúmina contrapartes para las muestras de Cu en hojuelas, compósito Cu/TiO₂ y compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs.
 (a, b, c) Ensayos bajo carga de 4 N; (d, e, f) ensayos bajo carga de 12 N.

4.11.6 Análisis de los escombros de desgaste

Los escombros observados (Figuras 4.29) corroboran de manera directa los mecanismos activos durante el contacto. Para el cobre puro (Figura 4.29a), los residuos presentan geometrías irregulares con fragmentos finos y placas laminares, características de ciclos repetidos de adhesión–desprendimiento y fatiga superficial. La amplia distribución de tamaños es compatible con deformación plástica acumulada y ruptura de capas oxidadas, coherente con los perfiles line-scan que muestran renovación constante de la superficie (Figura 4.26a).

En el compósito Cu/TiO₂ (Figura 4.29b), los escombros son de mayor tamaño y con morfología laminar definida, reflejo de la pérdida de continuidad de la matriz alrededor del refuerzo cerámico. Las microfracturas interfaciales se propagan localmente y facilitan la separación de placas completas, lo que explica el comportamiento abrasivo-adhesivo mixto y las huellas más profundas detectadas mediante perfilometría (Figura 4.25b).

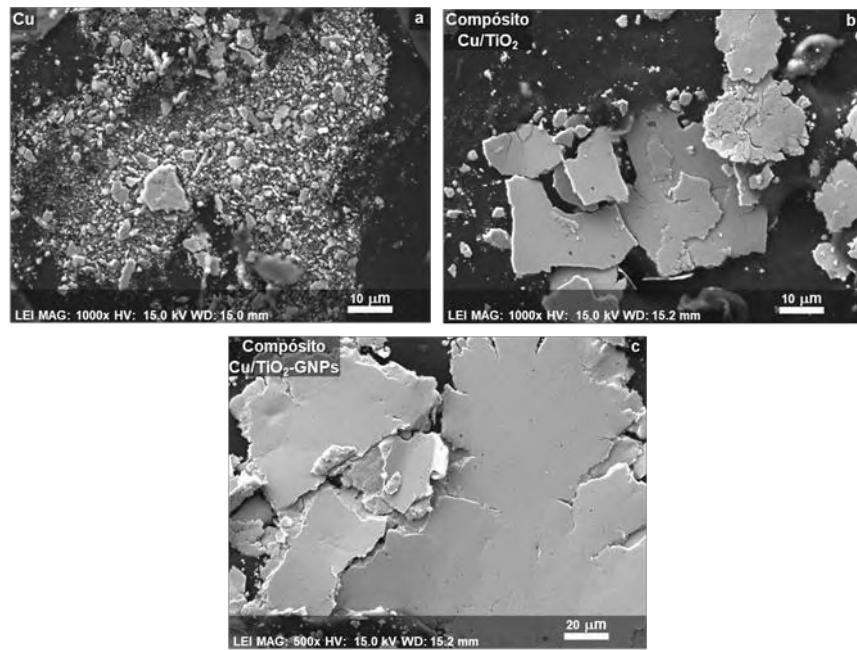


Figura 4. 29 Escombros producto del desgate para las muestras de: a) Cu en hojuelas; b) compósito Cu/TiO₂, y c) compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs.

Los escombros de desgaste del compósito híbrido Cu/TiO₂-GNPs (Figura 4.29c) son aglomerados densos y escamas compactas, con morfología fracturada, evidencia de

delaminación masiva. La matriz pierde cohesión y se fractura junto con los refuerzos, produciendo escombros híbridos que no son expulsados sino reincorporados a la interfaz de contacto. Estos aglomerados actúan como agentes abrasivos internos, capaces de reiniciar el daño en cada ciclo de deslizamiento, en concordancia con la destrucción subsuperficial (Figura 4.27h) y la elevada tasa de desgaste observada (Figura 4.22). Este tipo de residuo confirma que el mecanismo tribológico está dominado por remoción mecánica y no por lubricación sólida o estabilización triboquímica.

En conclusión, las micrografías de las bolas contrapartes y de los escombros confirman el vínculo directo entre estructura, refuerzo y comportamiento tribológico. Los resultados evidencian que la lubricación sólida solo es efectiva cuando existe continuidad microestructural y un anclaje interfacial adecuado; de lo contrario, el refuerzo deja de actuar como fase funcional y se convierte en nucleador de daño y amplificador del desgaste.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- La evaluación termoquímica demostró que los óxidos superficiales de cobre generados durante la molienda se reducen eficazmente durante la sinterización en atmósfera de H₂, preservando la matriz metálica. El TiO₂ permanece termodinámicamente estable y las GNPs no sufren degradación química, garantizando la integridad del refuerzo.
- La molienda mecánica transforma el cobre en hojuelas, incrementando defectos, área superficial y capacidad difusiva, lo que favorece la consolidación durante la sinterización. En contraste, la incorporación de TiO₂ y GNPs reduce la deformabilidad plástica de las partículas y limita la compactación inicial, resultando en mayores niveles de porosidad residual.
- Los mapeos EDS confirmaron una dispersión efectiva del TiO₂ en los polvos compósito mediante la ruta de procesamiento implementada, favoreciendo su anclaje a la matriz y reduciendo el tamaño promedio de partícula. En los polvos híbridos, el efecto lubricante del grafeno atenúa la fragmentación y conduce a hojuelas mayores y menos angulares, reflejando su papel amortiguador durante la molienda.
- La densificación de los sinterizados es dependiente de la calidad de contacto metal–metal. Las piezas obtenidas a partir de hojuelas alcanzaron mayor densidad que el Cu nodular debido al colapso de microporos intrínsecos, mientras que la segregación de TiO₂ y GNPs en límites de grano inhibe el transporte de materia y mantiene porosidad residual significativa. No obstante, la presencia de GNPs favoreció parcialmente la redistribución de vacíos, permitiendo a los compósitos híbridos alcanzar densidades superiores al Cu/TiO₂.
- La microdureza decrece significativamente al incorporar refuerzos, reflejando deterioro de la continuidad de la matriz y debilidad interfacial. El Cu/TiO₂ muestra pérdida moderada de dureza asociada a aglomeración intergranular y porosidad, mientras que el sistema híbrido presenta la reducción más severa debido a la coexistencia de TiO₂ y GNPs, que dificulta la transferencia de carga y fragmenta la matriz.

- La introducción de refuerzos reduce la difusividad y conductividad térmica desde el cobre puro hacia los compósitos. El TiO₂ actúa como dispersor fonónico y las GNPs generan discontinuidades térmicas por su orientación aleatoria y coexistencia con TiO₂ en bordes de grano, desplazando el transporte hacia mecanismos dominados por interfaces.
- La estabilidad dimensional frente a ciclos térmicos se incrementa en los compósitos reforzados. El TiO₂ reduce la expansión térmica y limita la deformación acumulada, mientras que la sinergia con GNPs conduce a los valores más bajos de estrés térmico residual ε_p y deformación diferencial $\Delta\varepsilon$, evidenciando restricción microestructural y anclaje interfacial.
- El desempeño tribológico está gobernado por el balance entre lubricidad y cohesión matricial. A cargas bajas, el grafeno actúa como lubricante sólido reduciendo el COF, pero a cargas elevadas la matriz híbrida pierde continuidad, los refuerzos nuclean daño y se generan conglomerados abrasivos que aceleran el desgaste. En contraste, el Cu/TiO₂ mantiene mecanismos mixtos adhesivo-abrasivos más estables, confirmando que el refuerzo cerámico debe estar anclado y disperso para evitar desgaste catastrófico.
- Las menores tasas de desgaste se observaron en los sinterizados de cobre, asociadas a su elevada densificación y microestructura continua. Aunque el sistema Cu/TiO₂-GNPs presenta el COF más bajo, la fragilización interfacial impide sostener una tribocapa funcional y conduce al mayor coeficiente de desgaste, mientras que Cu y Cu/TiO₂ muestran fricciones más altas pero menor degradación debido a flujo plástico controlado, microcorte estable y oxidación superficial.
- La morfología de las huellas confirma la transición progresiva de mecanismos adhesivos hacia abrasivos y de delaminación con el aumento de carga. A 4 N, el Cu y Cu/TiO₂ exhiben patrones continuos asociados a microcorte y plastificación, mientras el híbrido presenta heterogeneidad y acumulación local de escombros. A 12 N, Cu y Cu/TiO₂ revelan microcorte severo y fractura interfacial y el híbrido muestra fragmentación masiva y delaminación acelerada.

- Los perfiles topográficos y line-scan demostraron que materiales con cohesión matricial sostienen mecanismos triboquímicos protectores, mientras que los sistemas híbridos pierden esta capacidad. Cu y Cu/TiO₂ desarrollan capas oxidativas que moderan la fricción y amortiguan el desgaste, mientras que Cu/TiO₂-GNPs muestra ausencia casi total de oxígeno en la huella, evidenciando remoción continua antes de que se formen óxidos protectores y desgaste dominado por fractura y microcorte.
- Los residuos finos e irregulares del cobre confirman ciclos adhesión–desprendimientos típicos de desgaste plástico, mientras que en Cu/TiO₂, los escombros laminares reflejan microfracturas interfaciales inducidas por el refuerzo. En los compósitos híbridos Cu/TiO₂-GNPs, a 4 N el grafeno actúa como lubricante sólido, pero a 12 N se integra a conglomerados abrasivos junto con TiO₂ y Cu, lo que coincide con el aumento de la profundidad de huella y la inestabilidad tribológica observada.

TRABAJO A FUTURO

Se recomienda optimizar las características de la interface mediante tratamientos superficiales o funcionalización química de TiO₂ y GNPs que promuevan su anclaje en la matriz, favorezcan la cohesión mecánica y mantengan la lubricación sólida bajo cargas elevadas, explorando procesos de sinterización asistidos por aplicación de carga (SPS/PECS) para superar el deterioro observado.

REFERENCIAS

1. Öksüz KE, Şahin Y. Microstructure and hardness characteristics of Al₂O₃-B₄C particle-reinforced Cu matrix composites. In: Acta Physica Polonica A. Polish Academy of Sciences; 2016. p. 650–2.
2. Chu K, Wang F, Li Y biao, Wang X hu, Huang D jian, Geng Z rong. Interface and mechanical/thermal properties of graphene/copper composite with Mo₂C nanoparticles grown on graphene. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2018 Jun 1;109:267–79.
3. Pan Y, Xiao S, Lu X, Zhou C, Li Y, Liu Z, et al. Fabrication, mechanical properties and electrical conductivity of Al₂O₃ reinforced Cu/CNTs composites. J Alloys Compd. 2019;782:1015–23.
4. Mallikarjuna HM, Ramesh CS, Koppad PG, Keshavamurthy R, Sethuram D. Nanoindentation and wear behaviour of copper based hybrid composites reinforced with SiC and MWCNTs synthesized by spark plasma sintering. Vacuum. 2017;145:320–33.
5. Manu BR, Gupta A, Jayatissa AH. Tribological properties of 2D materials and composites- A review of recent advances. Vol. 14, Materials. MDPI AG; 2021.
6. F Campbell. Structural Composite Materials. ASM International. 2010;14.
7. Zhou MY, Ren LB, Fan LL, Zhang YWX, Lu TH, Quan GF, et al. Progress in research on hybrid metal matrix composites. J Alloys Compd. 2020;838:155274.
8. Fu SY, Xu G, Mai YW. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. Compos B Eng. 2002;33(4):291–9.
9. Ravishankar B, Nayak SK, Kader MA. Hybrid composites for automotive applications – A review. Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2019;38(18):835–45.

10. Dhanabal S and VS and VRM. An overview of hybrid metal matrix composites--characterization, directed applications, and future scope. International Journal of Scientific Engineering and Applied Science. 2015;1:344–50.
11. Anand A, Tiwari SK. Recent advancements in the production of hybrid metal matrix composites (HMMC): A Review. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2022;1248(1):012087.
12. K. Kesarwani Scholar PKSJ y KK. Impact Factor: 5.2 IJAR. International Journal of Applied Research. 2015;1:352–8.
13. Altenbach H, Altenbach J, Kissing W. Classification of Composite Materials. In: Mechanics of Composite Structural Elements. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2004. p. 1–14.
14. Ashebir DA, Mengesha GA, Sinha DK. An Insight into Mechanical and Metallurgical Behavior of Hybrid Reinforced Aluminum Metal Matrix Composite. Advances in Materials Science and Engineering. 2022;2022:1–31.
15. Dwivedi P, Maurya M, Maurya K, Srivastava K, Sharma S, Saxena A. Utilization of Groundnut Shell as Reinforcement in Development of Aluminum Based Composite to Reduce Environment Pollution: a review. Evergreen. 2020;7(1):15–25.
16. Tripathy A, Kumar Sarangi S, Kumar Chaubey A. A Review of Solid State Processes in Manufacture of Functionally Graded Materials. International Journal of Engineering & Technology. 2018;7(4.39):1–5.
17. Angelo P and SR and RB. Powder metallurgy: science, technology and applications. PHI Learning Pvt Ltd. 2022;
18. Jamwal A, Mittal P, Agrawal R, Gupta S, Kumar D, Sadasivuni KK, et al. Towards sustainable copper matrix composites: Manufacturing routes with structural, mechanical, electrical and corrosion behaviour. J Compos Mater. 2020;54(19):2635–49.
19. Rocky BP, Weinberger CR, Daniewicz SR, Thompson GB. Carbide nanoparticle dispersion techniques for metal powder metallurgy. Metals (Basel). 2021;11(6).

20. Fan G, Xu R, Tan Z, Zhang D, Li Z. Development of flake powder metallurgy in fabricating metal matrix composites: A review. Vol. 27, *Acta Metallurgica Sinica* (English Letters). Chinese Society of Metals; 2014. p. 806–15.
21. Fan G, Jiang Y, Tan Z, Guo Q, Xiong D bang, Su Y, et al. Enhanced interfacial bonding and mechanical properties in CNT/Al composites fabricated by flake powder metallurgy. *Carbon N Y*. 2018;130:333–9.
22. Souza CMP de, Cunali Junior JRC, da Silva MR, dos Santos VT, Lobo FG, dos Santos GA, et al. Evaluation of Different Blending Methods to Obtain Copper Composites with Graphene Oxide. *Metals (Basel) [Internet]*. 2024;14(11):1279. Available from: <https://www.mdpi.com/2075-4701/14/11/1279>
23. Sumitomo S, Koizumi H, Uddin MdA, Kato Y. Comparison of dispersion behavior of agglomerated particles in liquid between ultrasonic irradiation and mechanical stirring. *Ultrason Sonochem*. 2018;40:822–31.
24. Siot A, Longuet C, Léger R, Otazaghine B, Ienny P, Caro-Bretelle AS, et al. Correlation between process and silica dispersion/distribution into composite: Impact on mechanical properties and Weibull statistical analysis. *Polym Test*. 2018;70:92–101.
25. Al-Hallak M and VT and BA and RC and BJD. TiO₂ photocatalytic biocidal activity on *Escherichia coli* and on *Aspergillus niger* under different methodological conditions. In: World Congress on Civil, Structural, and Environmental Engineering, CSEE. 2023.
26. Hidalgo-Manrique P, Lei X, Xu R, Zhou M, Kinloch IA, Young RJ. Copper/graphene composites: a review. *J Mater Sci*. 2019;54(19):12236–89.
27. Hasan Nia M, Rezaei-Tavirani M, Reza Nikoofar A, Masoumi H, Nasr R, Hasanzadeh H, et al. Stabilizing and dispersing methods of TiO₂ nanoparticles in biological studies. Vol. 6, *Journal of Paramedical Sciences (JPS)* Spring. 2015.

28. Kaur I, Ellis LJ, Romer I, Tantra R, Carriere M, Allard S, et al. Dispersion of Nanomaterials in Aqueous Media: Towards Protocol Optimization. *Journal of Visualized Experiments*. 2017;(130):56074.
29. Sadeghi B, Cavaliere P. Progress of Flake Powder Metallurgy Research. *Metals* (Basel). 2021;11(6):931.
30. Manohar G, Pandey KM, Ranjan Maity S. Effect of compaction pressure on mechanical properties of AA7075/B4C/graphite hybrid composite fabricated by powder metallurgy techniques. *Mater Today Proc*. 2021;38:2157–61.
31. Varol T, Canakci A, Ozkaya S, Erdemir F. Determining the effect of flake matrix size and Al₂O₃ content on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ nanoparticle reinforced Al matrix composites. *Particulate Science and Technology*. 2018;36(3):312–23.
32. Chamroune N, Mereib D, Delange F, Caillault N, Lu Y, Grosseau-Poussard JL, et al. Effect of flake powder metallurgy on thermal conductivity of graphite flakes reinforced aluminum matrix composites. *J Mater Sci*. 2018;53(11):8180–92.
33. Eessa AK, Elkady OA, El-Shamy AM. Powder metallurgy as a perfect technique for preparation of Cu–TiO₂ composite by identifying their microstructure and optical properties. *Sci Rep*. 2023;13(1).
34. Kai XZ, Li ZQ, Fan GL, Guo Q, Xiong DB, Zhang WL, et al. Enhanced strength and ductility in particulate-reinforced aluminum matrix composites fabricated by flake powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: A*. 2013;587:46–53.
35. Nouri A, Sola A. Metal particle shape: A practical perspective. *Metal Powder Report*. 2018;73(5):276–82.
36. Hlosta J, Žurovec D, Ježerská L, Zegzulka J. Effect of particle shape and size on the compressibility and bulk properties of powders in powder metallurgy. In: Met 2016–25th Anniv Int Conf Metall Mater Conf Proc [Internet]. 2016. p. 1394–9. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/304657266>

37. León-Patiño CA, Ramírez-Vinasco D, Aguilar-Reyes EA. Densification study of Cu-Al-SiC composite powders prepared by mechanical milling. In: Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd; 2014. p. 37–44.
38. Chand S, Chandrasekhar P, Roy S, Singh S. Influence of Dispersoid Content on Compressibility, Sinterability and Mechanical Behaviour of B4C/BN Reinforced Al6061 Metal Matrix Hybrid Composites Fabricated via Mechanical Alloying. *Metals and Materials International*. 2021;27(11):4841–53.
39. Brace PH. Physical metallurgy of copper and copper-base alloys. *Electrical Engineering*. 1944;63(1):11–7.
40. Davis J. Copper and Copper Alloys. ASM international. 2001;446.
41. Akhtar F, Askari SJ, Shah KA, Du X, Guo S. Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix composites. *Mater Charact*. 2009;60(4):327–36.
42. Akbarpour MR, Salahi E, Alikhani Hesari F, Kim HS, Simchi A. Effect of nanoparticle content on the microstructural and mechanical properties of nano-SiC dispersed bulk ultrafine-grained Cu matrix composites. *Materials & Design (1980-2015)*. 2013;52:881–7.
43. Saber D, El-Aziz KhA, Felemban BF, Alghtani AH, Ali HT, Ahmed EM, et al. Characterization and performance evaluation of Cu-based/TiO₂ nano composites. *Sci Rep*. 2022;12(1):6669.
44. Hamid FS, A. Elkady O, Essa ARS, El-Nikhaily A, Elsayed A, Eessaa AK. Analysis of Microstructure and Mechanical Properties of Bi-Modal Nanoparticle-Reinforced Cu-Matrix. *Crystals (Basel)*. 2021;11(9):1081.
45. Sadhukhan P, Subbarao R. Study of mechanical and tribological properties of hybrid copper metal matrix composite reinforced with graphite and SiC. *Mater Today Proc*. 2021;39:1801–6.
46. Uzun M, Munis M, Usca ÜA. Different ratios CrC particle-reinforced Cu matrix composite materials and investigation of wear performance. *Mahir Uzun Journal of*

Engineering Research and Application www.ijera.com [Internet]. 2018;8:1–07.
Available from: www.ijera.com

47. Pellizzari M, Cipolloni G. Spark plasma sintering of copper matrix composites reinforced with TiB₂ particles. Materials. 2020;13(11).
48. Lim SC, Batchelor AW, Lim CYH. Introduction and Basic Theory of Wear. In: Friction, Lubrication, and Wear Technology. ASM International; 2017. p. 223–4.
49. Ma GP. Slide 1 Tribology Testing. 2017.
50. Yamaguchi K, Sasaki C, Tsuboi R, Atherton M, Stolarski T, Sasaki S. Effect of surface roughness on friction behaviour of steel under boundary lubrication. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. 2014;228(9):1015–9.
51. Rizwana Mehzabeen K, Ridita Mahtaba K, Boughton P, Ruys AJ, Mehzabeen K, Mahtaba K, et al. A review on wear simulation tests of biomaterials. Materials forum [Internet]. 2014;38:13–20. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/337774602>
52. Singh R, Shadab M, Dash A, Rai RN. Characterization of dry sliding wear mechanisms of AA5083/B4C metal matrix composite. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. 2019;41(2).
53. Zhou H, Yao P, Gong T, Xiao Y, Zhang Z, Zhao L, et al. Effects of ZrO₂ crystal structure on the tribological properties of copper metal matrix composites. Tribol Int. 2019;138:380–91.
54. Guo X, Song K, Liang S, Wang X, Zhang Y. Effect of the Thermal Expansion Characteristics of Reinforcements on the Electrical Wear Performance of Copper Matrix Composite. Tribology Transactions. 2014;57(2):283–91.
55. Manu BR, Gupta A, Jayatissa AH. Tribological Properties of 2D Materials and Composites—A Review of Recent Advances. Materials. 2021;14(7):1630.

56. Meng Y, Xu J, Jin Z, Prakash B, Hu Y. A review of recent advances in tribology. *Friction*. 2020;8(2):221–300.
57. Penkov O V. Tribology of graphene: simulation methods, preparation methods, and their applications. Elsevier; 2020.
58. Luo WJ, Yarn KF, Zheng ZY, Fasya FR, Faridah D, Chen CN. Performance analysis of direct methanol fuel cell with catalyst and graphene mixture coated on to fuel channels. Vol. 13, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*.
59. Kausar A. Advances in Polymer/Graphene Nanocomposite for Biosensor Application. *NanoWorld J*. 2018;04(02):23–8.
60. Dash S, Patnaik A. Material selection for <scp>TH</scp> z antennas. *Microw Opt Technol Lett*. 2018;60(5):1183–7.
61. Khatkar SK. Hybrid magnesium matrix composites: A review of reinforcement philosophies, mechanical and tribological characteristics. *Reviews on advanced materials science*. 2023;62(1).
62. Polat S, Sun Y, Çevik E, Colijn H, Turan ME. Investigation of wear and corrosion behavior of graphene nanoplatelet-coated B 4 C reinforced Al–Si matrix semi-ceramic hybrid composites. *J Compos Mater*. 2019;53(25):3549–65.
63. Li JF, Zhang L, Xiao JK, Zhou KC. Sliding wear behavior of copper-based composites reinforced with graphene nanosheets and graphite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2015;25(10):3354–62.
64. Yin S, Zhang Z, Ekoi EJ, Wang JJ, Dowling DP, Nicolosi V, et al. Novel cold spray for fabricating graphene-reinforced metal matrix composites. *Mater Lett*. 2017;196:172–5.
65. Nageswaran G, Natarajan S, Ramkumar KR. Synthesis, structural characterization, mechanical and wear behaviour of Cu-TiO₂-Gr hybrid composite through stir casting technique. *J Alloys Compd*. 2018;768:733–41.

66. Kumaraswamy J, Kumar V, Purushotham G, Suresh R. Thermal analysis of nickel alloy/al₂o₃/tio₂ hybrid metal matrix composite in automotive engine exhaust valve using fea method. Vol. 7, Journal of Thermal Engineering. Yildiz Technical University Press; 2021.
67. Kostecki M, Cygan T, Petrus M, Jaroszewicz J. Thermal properties of multilayer graphene and hBN reinforced copper matrix composites. *J Therm Anal Calorim.* 2019;138(6):3873–83.
68. Babul T, Baranowski M, Sobczak N, Homa M, Leśniewski W. Thermophysical Properties of Cu-Matrix Composites Manufactured Using Cu Powder Coated with Graphene. *J Mater Eng Perform.* 2016;25(8):3146–51.
69. Chen F, Ying J, Wang Y, Du S, Liu Z, Huang Q. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites. *Carbon N Y.* 2016;96:836–42.
70. Chu K, Wang X hu, Li Y biao, Huang D jian, Geng Z rong, Zhao X long, et al. Thermal properties of graphene/metal composites with aligned graphene. *Mater Des.* 2018;140:85–94.
71. Saboori A, Pavese M, Badini C, Fino P. A Novel Approach to Enhance the Mechanical Strength and Electrical and Thermal Conductivity of Cu-GNP Nanocomposites. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2018;49(1):333–45.
72. Abd-Elwahed MS, Meselhy AF. Experimental investigation on the mechanical, structural and thermal properties of Cu-ZrO₂ nanocomposites hybridized by graphene nanoplatelets. *Ceram Int.* 2020;46(7):9198–206.
73. Zaki MZ, El-Zaidia MM, Abomostafa HM, Taha MA. Evaluation of tribomechanical measurements and thermal expansion of Cu-based nanocomposites reinforced by high strength hybrid ceramics. *Sci Rep.* 2024;14(1).
74. Gao S, Nan Z, Li Y, Zhao N, Liu Q, Xu G, et al. Copper matrix thermal conductive composites with low thermal expansion for electronic packaging. *Ceram Int.* 2020;46(11):18019–25.

75. Adibi A, Toshimitsu Asakura A, Theodor Hänsch SW, Takeshi Kamiya G, Ferenc Krausz T, Bo J Monemar GA, et al. Springer Series in Optical Sciences [Internet]. Available from: <http://www.springer.com/series/624>
76. Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes Principle. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2008. p. 1–6.
77. Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2017.
78. Hutchings I and SP. Tribology: friction and wear of engineering materials. Butterworth-heinemann; 2017.
79. Santos C, Gatões D, Cerejo F, Vieira MT. Influence of metallic powder characteristics on extruded feedstock performance for indirect additive manufacturing. Materials. 2021;14(23).
80. Akbarpour MR, Salahi E, Alikhani Hesari F, Simchi A, Kim HS. Microstructure and compressibility of SiC nanoparticles reinforced Cu nanocomposite powders processed by high energy mechanical milling. Ceram Int. 2014;40(1 PART A):951–60.
81. Akbarpour MR. Effects of mechanical milling time on densification, microstructural characteristics and hardness of Cu–SiC nanocomposites prepared by conventional sintering process. Mater Chem Phys. 2021;261.
82. Samal CP, Parihar JS, Chaira D. The effect of milling and sintering techniques on mechanical properties of Cu-graphite metal matrix composite prepared by powder metallurgy route. J Alloys Compd. 2013;569:95–101.
83. Ramírez-Vinasco D, León-Patiño CA, Aguilar-Reyes EA, Rodríguez-Ortiz G. Compressibility behaviour of conventional AlN-Cu mixtures and Cu-(AlN-Cu) composite powder mixtures. Powder Technol. 2022;403.
84. Jeong JH, Choi J. Effects of solid graphite lubricants for powder compaction. Powder Metallurgy. 2021;64(3):241–7.

85. Sorkhe YA, Aghajani H, Taghizadeh Tabrizi A. Mechanical alloying and sintering of nanostructured TiO₂ reinforced copper composite and its characterization. Mater Des. 2014;58:168–74.
86. Konakov VG, Kurapova OY, Solovyeva EN, Lomakin I V., Archakov IY. Synthesis, structure and mechanical properties of bulk “copper-graphene” composites. Reviews on Advanced Materials Science. 2018;57(2):151–7.
87. Abu-Okail M, Shewakh WM, Brisha AM, Abdelraouf YA, Abu-Oqail A. Effect of GNPs content at various compaction pressures and sintering temperatures on the mechanical and electrical properties of hybrid Cu/Al₂O₃/xGNPs nanocomposites synthesized by high energy ball milling. Ceram Int. 2020;46(11):18037–45.
88. Rashad M, Pan F, Tang A, Asif M. Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method. Progress in Natural Science: Materials International. 2014;24(2):101–8.
89. Varol T, Canakci A. Microstructure, electrical conductivity and hardness of multilayer graphene/Copper nanocomposites synthesized by flake powder metallurgy. Metals and Materials International. 2015;21(4):704–12.
90. Jamwal A, Seth PP, Kumar D, Agrawal R, Sadasivuni KK, Gupta P. Microstructural, tribological and compression behaviour of Copper matrix reinforced with Graphite-SiC hybrid composites. Mater Chem Phys. 2020;251.
91. Ramírez D. Síntesis, estabilidad térmica y caracterización termofísica de compósitos base cobre con relleno de nitruro de aluminio. [Mexico]: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo; 2020.
92. Krishna SAM, Shridhar TN, Krishnamurthy L. An Experimental Investigation on Specific Heat Capacity and Enthalpy of Al 6061-SiC-Gr Hybrid Metal Matrix Composites Using Differential Scanning Calorimetry. Adv Mat Res. 2015;1105:208–14.

93. Saboori A, Dadkhah M, Fino P, Pavese M. An overview of metal matrix nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets; mechanical, electrical and thermophysical properties. Vol. 8, Metals. MDPI AG; 2018.
94. Zhang Q, Wu G, Jiang L, Chen G. Thermal expansion and dimensional stability of Al-Si matrix composite reinforced with high content SiC. Mater Chem Phys. 2003;82(3):780–5.
95. Xie Z, Guo H, Zhang Z, Zhang X. Thermal expansion behaviour and dimensional stability of Diamond/Cu composites with different diamond content. J Alloys Compd. 2019;797:122–30.
96. Liang G, Schmauder S, Lyu M, Schneider Y, Zhang C, Han Y. An investigation of the influence of initial roughness on the friction and Wear behavior of ground surfaces. Materials. 2018;11(2).
97. Alipour M, Ardestani M, Moazami-Goudarzi M. Chemical synthesis, characterization and spark plasma sintering of cu and Cu/TiO₂ composite powders. Science of Sintering. 2024;(00):3–3.
98. Aghajani H, Roostaei M, Sharif Javaherian S, Taghizadeh Tabrizi A, Abdoli Silabi A, Farzam Mehr N. Wear behavior of self-propagating high-temperature synthesized Cu-TiO₂ nanocomposites. Synthesis and Sintering. 2021;1(3):127–34.
99. Miranda-López A, León-Patiño CA, Aguilar-Reyes EA, Bedolla-Becerril E, Rodriguez-Ortiz G. Effect of graphite addition on wear behaviour of hybrid Cu/TiC-Gr infiltrated composites. Wear. 2021;484–485.
100. Moghannian AH, Abazarpoor A, Gharabeick MR, Bahrami A, Sadrnezhad SK. Investigation on the wear behavior of Cu/TiO₂ Nano-composites Produced by Powder Metallurgy and internal oxidation. New and Advanced Material International Congress. 2012

APÉNDICE

APÉNDICE A

En esta sección se describen las ecuaciones termodinámicas empleadas para las reacciones termodinámicas en la sección 4.1, así mismo se muestran los valores de entropía, entalpía y energías libres de Gibbs obtenidos en la tabla.

Determinación de entropías de reacción (Ec.):

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

Donde:

ΔS_r° : Variación de entropía estándar de reacción.

n_p : Coeficientes estequiométricos de los productos.

n_r : Coeficientes estequiométricos de los reactivos.

S_p° : Entropías estándar de los productos.

S_r° : Entropías estándar de los reactivos.

Determinación de entalpías de reacción (Ec.):

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_p^\circ - \sum n_r \cdot \Delta H_r^\circ$$

Donde:

ΔH_r° : Variación de entalpías estándar de reacción.

n_p : Coeficientes estequiométricos de los productos.

n_r : Coeficientes estequiométricos de los reactivos.

H_p° : Entalpías de formación de los productos.

H_r° : Entalpías de formación de los reactivos.

Determinación de energías libres de Gibbs (Ecc):

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

Donde:

ΔG_r° : Energía libre de Gibb de la reacción.

ΔH : Entalpía de la reacción.

ΔS : Entropía de la reacción.

T: Temperatura.

Tabla A.1 Valores termodinámicos para reacciones en compósitos Cu/TiO₂ y

ΔH° reacción (Kj/mol)	ΔS° reacción (Kj/mol k)	ΔG° reacción (Kj/mol)	Reacciones químicas
184.2	0.0552	167.8	TiO ₂ + H ₂ = TiO + H ₂ O
315.5	0.189	103.3	TiO ₂ + C= TiO + CO
46.5	0.1826	-158.6	CuO + C= Cu + CO
-84.8	0.0488	-139.6	CuO + H ₂ = Cu + H ₂ O
57.5	0.1653	-128.1	Cu ₂ O + C= 2Cu + CO
-73.8	0.0315	-109.2	Cu ₂ O + H ₂ = 2Cu + H ₂ O
-74.81	-0.08065	15.8	C +2H ₂ = CH ₄
-336	-0.1516	-158.2	4Cu +O ₂ = 2Cu ₂ O
-314	-0.1862	-95.6	2Cu + O ₂ = 2CuO
-79.5	0.1892	-301.4	2CuO + C =2Cu + CO ₂

APÉNDICE B

A continuación, se muestran los gráficos de los ensayos de ciclos térmicos por dilatometría en un rango de temperatura de 25 °C a 600 °C para determinar el estrés térmico residual ϵ_p y la deformación máxima $\Delta\epsilon$ para compósitos Cu/TiO₂ y CU/TiO₂-GNPs.

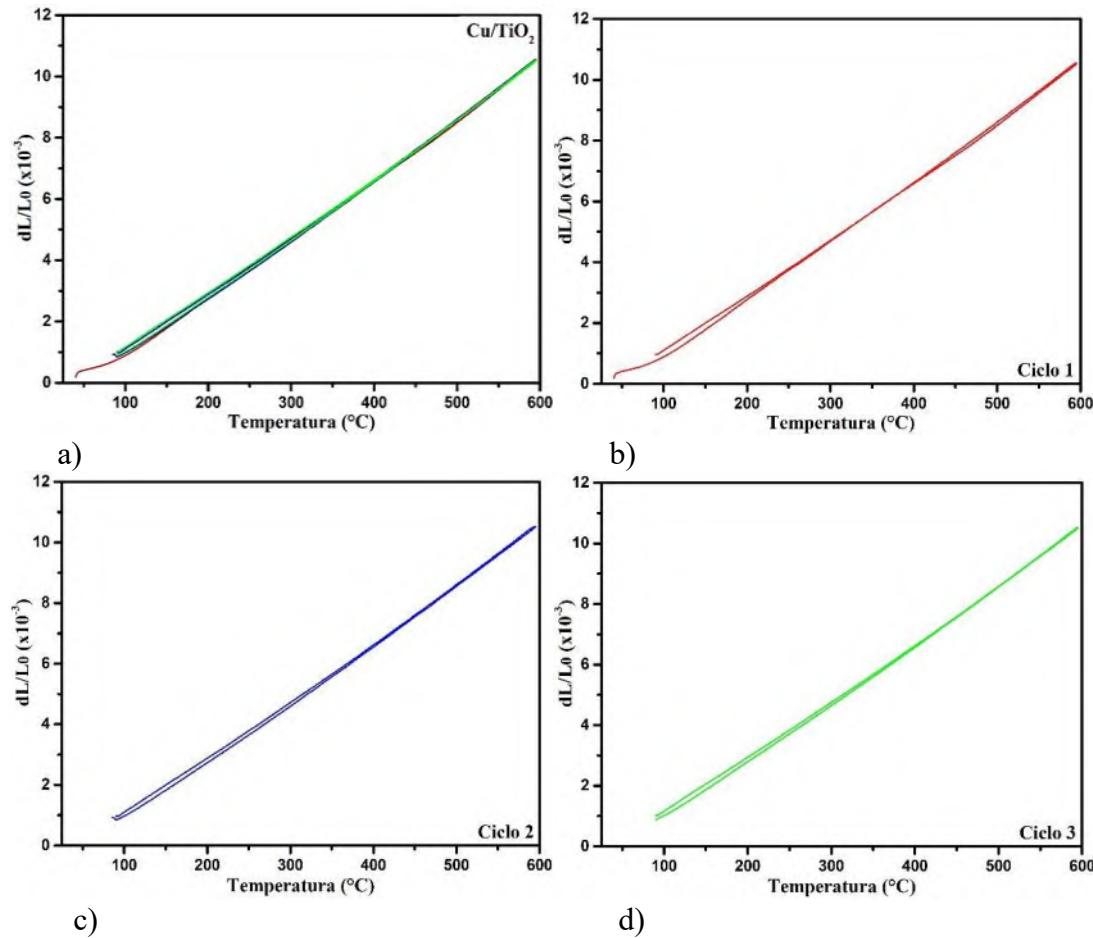


Figura B.1 Curvas de deformación térmica para sinterizados compósitos Cu/TiO₂ en un rango de temperatura de 25 °C a 600 °C. a) Tres ciclos continuos sobrepuertos. b), c) y d) son el primer, segundo y tercer ciclo de calentamiento-enfriamiento.

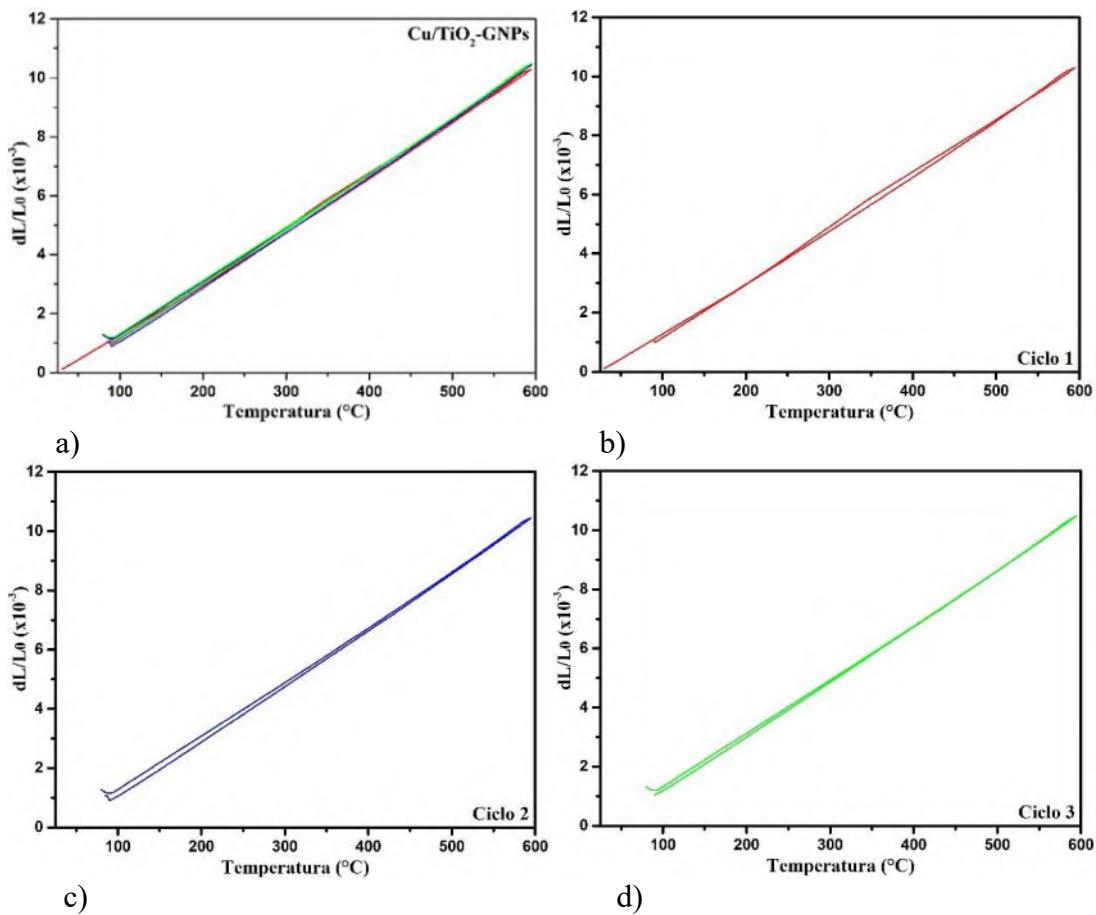


Figura B.2 Curvas de deformación térmica para sinterizados compósitos híbridos Cu/TiO_2 -GNPs en un rango de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$. a) Tres ciclos continuos sobrepuertos. b), c) y d) son el primer, segundo y tercer ciclo de

Julio César Cisneros Vázquez

Caracterización Tribológica del Sistema Híbrido CuTiO₂-Grafeno.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::3117:540020537

136 páginas

Fecha de entrega

12 dic 2025, 1:32 p.m. GMT-6

34.319 palabras

Fecha de descarga

12 dic 2025, 1:37 p.m. GMT-6

199.390 caracteres

Nombre del archivo

Caracterización Tribológica del Sistema Híbrido CuTiO₂-Grafeno.pdf

Tamaño del archivo

7.3 MB

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales	
Título del trabajo	Caracterización tribológica del sistema híbrido Cu/TiO ₂ -Grafeno	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Julio Cesar Cisneros Vazquez	1340290f@umuch.mx
Director	Carlos Alberto León Patiño	caleon@umich.mx
Codirector		
Coordinador del programa	Tzarara López Luke	tzarara@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	no	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

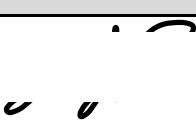
Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial

Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	no	
Traducción a otra lengua	no	
Revisión y corrección de estilo	no	
Análisis de datos	no	
Búsqueda y organización de información	no	
Formateo de las referencias bibliográficas	no	
Generación de contenido multimedia	no	
Otro	no	

Datos del solicitante

Nombre y firma	Julio Cesar Cisneros Vazquez 
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 12 de diciembre del 2025