



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO.**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA
Y MATERIALES.**

**“SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (Al-Mg)
REFORZADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO”**

TESIS

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

PRESENTA:

ING. ISMAEL SANTOS RAMOS.

ASESOR: DR. JUAN ZÁRATE MEDINA.

COASESOR: DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO.

MORELIA, MICHOACÁN ENERO DEL 2017.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer sincera y profundamente a mis asesores de tesis, al doctor Juan Zárate Medina por el apoyo brindado en todo momento para la realización de este proyecto, por sus enseñanzas y conocimientos que fueron dando forma y ayudaron a lograr nuestros objetivos, de igual forma al doctor Gerardo Antonio Rosas Trejo por transmitir sus conocimientos e ideas que ayudaron a alcanzar los resultados y por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, muchas gracias a los dos.

A los miembros del comité tutorial, el Dr. Jorge Alejandro Verduzco, el Dr. José Lemus, el Dr. Héctor Guillermo Carreón, la Dra. Ena Athenea Aguilar, y al Dr. Juan Serrato, por sus valiosas aportaciones y el apoyo brindado en la elaboración de esta tesis, Muchas gracias.

A los técnicos que forman parte del instituto, al Ing. Sayil, el Ing. Antonio, al M.C. Héctor Orozco, a la Ing. Remedios y en especial al Ing. Francisco Solorio y la señora Vicky por su valioso apoyo en la caracterización de mi material y los consejos dados, Muchas gracias.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Ciencias de los Materiales por recibirnos en sus instalaciones en este tiempo que formamos parte de ellos, muchas gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el apoyo económico brindado en estos dos años. , y al **PROFOCIE** por la infraestructura y los equipos de caracterización adquiridos para el IIMM.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el apoyo otorgado para realizar este posgrado

DEDICATORIA

En primer esta tesis es dedicada a dios por todas bendiciones que me ha dado en cada día de mi vida, por permitirme llegar a este punto, por darme fuerza, salud y sobre todo por cuidarme donde quiera que vaya.

A mis padres, esas grandes personas por todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho para sacarnos adelante a mí y a mis hermanos, privándose de cosas para ellos para darnos a nosotros, que todos los días con sus ejemplos nos han ensañado a ser buenas y mejores personas y siempre estuvieron junto a mí a pesar de la distancia.

A los asesores y profesores por su paciencia, dedicación y esfuerzo, para lograr juntos este trabajo.

A mis hermanos y familia, por todos los momentos que hemos pasado, por las ocurrencias de ustedes y en especial de mi sobrino que siempre me sacaron una sonrisa y por cuidar de mis padres.

A Karina Chávez, por todos los momentos que pasamos juntos en esta aventura, por compartirme tu amor y sobre todo tu apoyo, gracias por estar siempre cuando te necesitaba, de corazón gracias, te amo.

A los buenos amigos que forme en esta maestría Omar Zalapa, Francisco Magaña, Carlos Borja, David Mendoza y muchos más quienes me brindaron su apoyo y me permitieron pasar buenos momentos, y en especial a Gabriela González (Gaby), por todos los buenos momentos que pasamos juntos y su familia por permitirme formar parte de ocasiones especiales, de convivir y pasar muchos momentos agradables. Muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	ii
DEDICATORIA	iii
ÍNDICE GENERAL.....	iv
RESUMEN.	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivo general.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
1.2 Justificación.....	17
1.3 Hipótesis.....	18
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	19
2.1 Nanotecnología	19
2.2 Nanotubos de carbono.....	20
2.2.1 Propiedades de los nanotubos.....	21
2.2.2 Propiedades mecánicas.....	21
2.3 Alótropos del carbono.....	22
2.3.1 Estructura del Diamante	22
2.3.2 Estructura del Grafito.....	23
2.3.3 Estructura de los Fullerenos.....	24
2.3.4 Estructura de los nanotubos de carbono	24
2.4 Métodos de síntesis	25
2.4.1 Descarga por arco.....	25
2.4.2 Ablación laser	26

2.4.3 Depositación química de vapor (CVD).....	26
2.4.4 Pirólisis por pulverización.....	26
2.5 Purificación y funcionalización	27
2.5.1 Tratamiento ácido	27
2.5.2 Tratamiento básico.....	27
2.5.3 Funcionalización	27
2.6 Materiales compuestos de matriz metálica.....	28
2.6.1 Materiales compuestos de matriz metálica (MMC) reforzados con nanotubos	29
2.7 Aleaciones de aluminio-magnesio	29
2.8 Molienda mecánica	30
2.8.1 Tipos de molinos	31
2.9 Surfactantes	34
2.9.1 Iónicos	35
2.9.2 Aniónicos	35
2.9.3 Catiónicos	36
2.9.4 No iónicos.....	38
2.9.5 Anfóteros.....	38
2.10 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	39
2.10.1 Síntesis y purificación de nanotubos de carbono	39
2.10.2 Dispersión de nanotubos de carbono	42
2.10.3 Molienda mecánica de Al, aleaciones y compósitos.....	43
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	47
3.1 Síntesis de Nanotubos de carbono.....	47
3.2 Purificación de nanotubos de carbono.	48
3.3 Dispersión de los nanotubos de carbono mediante surfactantes comerciales.	48

3.4 Aleaciones de Al-6%Mg y Al-4%Mg.....	49
3.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido	49
3.6 Prensado uniaxial de los polvos en verde	50
3.7 Sinterizado de las pastillas.	50
3.8 Medición de microdureza de las pastillas en verde	50
3.9 Dispersión de los nanotubos de carbono en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica de bolas.....	50
3.10 Consolidación del compuesto.	51
3.11 Caracterización estructural del material.....	51
3.12 Medición de la microdureza del material.	51
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
4.1 Síntesis de nanotubos de carbono	52
4.2 Purificación de nanotubos de carbono.	55
4.3 Dispersión de los nanotubos de carbono.....	59
4.4 Mecanosíntesis de Al-Mg 4% y 6% en peso	65
4.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido	73
4.6 Compactación uniaxial de las pastillas en verde.....	74
4.7 Sinterizado.....	80
4.8 Medición de la microdureza de las pastillas sin refuerzo	82
4.9 Dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz.....	83
4.10 Consolidación de los compuestos	86
4.11 Medición de la microdureza de los compuestos.....	91
4.12 Discusión de resultados.....	94
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	96
REFERENCIAS.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Comparación de la escala nanométrica [19].	20
Figura 2.2 Estructura cristalina del diamante [31].	22
Figura 2.3 Estructura cristalina del grafito [32].	23
Figura 2.4 Estructura cristalina de los fullerenos [32].	24
Figura 2.5 Estructura de los nanotubos de carbono [33].	25
Figura 2.6 Molino vibratorio [59].	31
Figura 2.7 Molino horizontal [60].	32
Figura 2.8 Molino centrífugo [61].	32
Figura 2.9 Molino de palas [62].	33
Figura 2.10 Molino planetario [63].	34
Figura 2.11 Estructura química del surfactante aniónico.	36
Figura 2.12 Estructura química del COFOTAA 44.	38
Figura 2.13 Micrografías de MEB mostrando a) el crecimiento de los NTCs y b) longitud del NTC [41].	39
Figura 2.14 a) Imagen MEB de NTC empacutados, b) Histograma de los diferentes diámetros de los NTCs [1].	40
Figura 2.15 a) imagen de MEB de NTCs sin purificar, b) imagen de MEB de NTCs purificados por medio ácido de HCl, c) imagen de MET de NTCs purificados con partículas metálicas [68].	41
Figura 2.16 a) imagen de MEB de NTCs purificados, b) análisis EDS de los NTC purificados, c) imagen de MET de los NTCs purificados muestra incrustaciones de hierro [69].	41
Figura 2.17 Imagen de MET de una solución acuosa de NTCs con SDS, con 20 W de sonicación, a) a 5 min y b) 60 min [70].	42
Figura 2.18 a) Micrografía óptica donde se observa la dispersión de los NTCs en SDS, b) suspensiones de nanotubos, a sin SDS, b con SDS para diferentes tiempos, c) espectro de uv-vis de la solución de NTCs sin SDS [71].	43
Figura 2.19 a) Grafica de tamaño de grano contra tiempo de molienda, b) imágenes de MEB partículas de aluminio con 0 horas de molienda, c) imagen de MEB de polvos de aluminio después de 20 horas de molienda [72].	44

Figura 2.20 a) Histograma del tamaño de cristal después de 30 horas de molienda, b) patrón de difracción de la evolución de la aleación de 0 a 30 horas, c) gráfica de la microdureza en función de los tiempos de molienda [73].	45
Figura 2.21 a) Imagen de MEB de los polvos de aluminio con un tamaño aproximado de 40µm, b) y c) imagen de MEB de NTC incrustados en las partículas de Al [15].	45
Figura 2.22 a) Imagen de MEB de partículas de Aluminio y nanotubos incrustados, b) imagen de MET muestra los NTC incrustados en la matriz del compuesto, c) Grafica de ensayo esfuerzo-deformación de la aleación y con los refuerzos [74].	46
Figura 3.1 Diagrama de flujo de actividades experimentales.	47
Figura 3.2 Esquema del equipo utilizado para la síntesis de los nanotubos.	48
Figura 4.1 a) Imagen de MEB del empaquetamiento de los NTCs, b) imagen de MEB del espesor de los NTCs, c) EDS de los nanotubos de carbono sin purificar.	53
Figura 4.2 Difractograma de rayos-X de nanotubos sin purificar.	54
Figura 4.3 Espectrograma de FT-IR de nanotubos de carbono sin purificar.	55
Figura 4.4 Análisis de los diferentes tratamientos de purificación de NTCs por MEB, a) micrografía de NTCs purificados con HCl, b) espectro de EDS y cuantificación de los elementos presentes, c) micrografía de NTCs purificados con HNO ₃ , d) espectro de EDS y cuantificación de los elementos presentes.	56
Figura 4.5 Análisis por MEB de nanotubos de carbono purificados por medio de la combinación de ácidos, a) micrografía a 10000x, b) micrografía a 20000x, c) medidas del diámetro de los NTCs, d) espectro de EDS y cuantificación de elementos en los NTCs.	58
Figura 4.6 Espectro de FT-IR de nanotubos purificados por medio de la combinación de dos ácidos.	59
Figura 4.7 Dispersión de los nanotubos de carbono después de 5 meses, a) usando diferentes concentraciones de CONNO 100, b) usando diferentes concentraciones de COFOTAA 44, después de 5 meses.	60
Figura 4.8 Espectros de luz ultravioleta, a) espectrograma del surfactante CONNO 100 a diferentes concentraciones, b) espectrograma del surfactante COFOTAA 44 a diferentes concentraciones.	62
Figura 4.9 Micrografías de MEB de la dispersión de los NTCs utilizando COFOTAA 44 a) 0.5, b) 0.6, c) 5, d) 6, e) 7, gr de surfactante/mL de H ₂ O.	63
Figura 4.10 Micrografías de MEB de la dispersión de los NTCs utilizando CONNO 100, a) 0.5, b) 0.6, c) 5, d) 6, e) 7, mg de surfactante/mL de alcohol.	64
Figura 4.11 Difractogramas de rayos X de las Aleaciones, a) Al-Mg 4% peso, b) Al-Mg 6% peso.	66

Figura 4.12 Parámetro de red en función de las horas de molienda, a) Al-Mg 4% peso, b) Al-Mg 6% peso.	68
Figura 4.13 Graficas de la cuantificación de fase de Magnesio, a) Al-Mg 4% peso, Al-Mg 6% peso.	69
Figura 4.14 Evolución de los polvos de la aleación Al-Mg 4% en peso, a) polvos de partida, b) 6, c) 12,d) 18 y e) 24, horas.....	70
Figura 4.15 Comportamiento de los polvos de la aleación Al-Mg 6% peso con el tiempo de molienda, a) 6, b) 12, c) 18, d) 24 y e) 30, horas.....	71
Figura 4.16 Imágenes de análisis de MET, a) imagen de campo oscuro, b) imagen de patrón de difracción de electrones, c) imagen de ARMET, d) imagen de FFT con FFTL.	72
Figura 4.17 Curva de análisis de calorimetría diferencial de barrido de la aleación Al-Mg 4% en peso. ...	73
Figura 4.18 Curva de análisis de calorimetría diferencial de barrido de la aleación Al-Mg 6%.	74
Figura 4.19 Pastillas prensadas a diferentes presiones, a) 103, b) 206, c) 309, d) 413, e) 516, MPa.....	75
Figura 4.20 Medición del diámetro de las pastillas en verde utilizando un Vernier digital.	76
Figura 4.21 Gráficas del porcentaje de densificación en función de la presión aplicada, a) aleación Al-Mg 4% peso, b) Al-Mg 6% peso.....	77
Figura 4.22 Microestructura de la pastilla Al-Mg 4% peso sometidas a diferentes presiones, a) 309 MPa, b) 413 MPa, c) 516 MPa y d) análisis de EDS.	78
Figura 4.23 Microestructura de la pastilla Al-Mg 6% peso sometida a diferentes presiones, a) 103, b) 206, c) 309, d) 413, e) 516, MPa.	79
Figura 4.24 Microestructura de la pastilla Al-Mg 4% peso, sinterizada a 480 oC.....	80
Figura 4.25 Microestructura de la pastilla Al-Mg 4% peso, sinterizada a 500 oC.....	81
Figura 4.26 Huellas de indentación de las aleaciones, a) Al-Mg 4% en peso, b) Al-Mg 6%, sinterizadas a 480 oC, c) Al-Mg 4% en peso, Al-Mg 6%, sinterizadas a 500 oC.	83
Figura 4.27 a)-c) Micrografías de la dispersión de los nanotubos en los polvos metálicos y d) EDS.	85
Figura 4.28 Imagen de MET de la dispersión del refuerzo en la matriz.	86
Figura 4.29 Análisis del compuesto Al-Mg 4% peso por MEB, a) microestructura del compuesto, b) y c) dispersión de los NTCs, d) análisis por EDS.....	88
Figura 4.30 Análisis del compuesto Al-Mg 6% peso por MEB, a) microestructura del compuesto, b) y c) dispersión de los NTCs, d) análisis por EDS.....	89
Figura 4.31 Análisis del compuesto por MET, a) imagen de campo claro, b) imagen de campo oscuro, c) y d) imagen de MET del compuesto.....	90

Figura 4.32 Medición de la microdureza del compuesto, a) huella de indentación en Al-Mg 4% peso, b) medida de la huella de indentación, c) huella de indentación Al-Mg 6%, d) medidas de la huella de indentación.	92
Figura 4.33 Comparación de la microdureza.	93

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1</i> Identificación de grupos funcionales [44].	28
<i>Tabla 3.1</i> Especificaciones de los polvos de partida	49

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (NTCs) son sintetizados por diferentes métodos, usando precursores catalíticos de Fe, Ni, Co e hidrocarburos como fuente de carbono, son un excelente refuerzo para materiales compuestos de diferentes matrices, esto debido a sus propiedades mecánicas y químicas, que son bien aprovechadas cuando se consigue su adecuada dispersión dentro de la matriz del compuesto. Para lograr la dispersión, en pasadas investigaciones se ha utilizado molienda de bolas, donde se combinan los polvos de la matriz y los NTCs. En esta investigación se sintetizaron compuestos de matriz Aluminio-4 y 6% peso de Magnesio que fueron reforzados con 0.5% peso de nanotubos de carbono. Los NTCs se obtuvieron mediante el método de pulverización por pirólisis (spray pyrolysis), se purificaron utilizando una solución 1:1:3 (v/v) de H₂O: HCl: HNO₃, respectivamente, y fueron dispersados en pequeñas cantidades en una solución de COFOTAA 44 (ácido amino trimetil fosfónico) y CONNO 100 (nonil fenol 10) como surfactantes, para ayudar a la dispersión se utilizó una frecuencia de sonicación de 45 Hz. Una vez que se logró la dispersión en el medio líquido, los NTCs se dispersaron en la matriz metálica usando molienda mecánica planetaria. Posteriormente los polvos se compactaron a 516 MPa. La pastilla formada se sinterizó a una temperatura de 0.75 de la temperatura de fusión, la cual se obtuvo de un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), la densidad fue calculada utilizando el método de Arquímedes, después de un proceso de desbaste y pulido se llevó a cabo la caracterización mecánica de microdureza, obteniendo un incremento en la microdureza de 42.5 % para el compuesto de matriz Al-Mg 4% y un 52.8% para el compuesto Al-Mg 6% peso, este incremento se debe a la buena distribución de los NTCs en la matriz. Durante todo el procesamiento los materiales fueron caracterizados por medio de: MEB, MET, DRX, UV-vis y FTIR.

Palabras claves: Nanotubos de Carbono, Molienda, Surfactante, Dispersión, Microdureza.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) synthesized by different methods, using catalytic precursors such as Fe, Ni, Co and hydrocarbons as a carbon source, are an excellent reinforcement for composite materials of different matrices. This due to their mechanical and chemical properties, are good used when adequate dispersion is achieved within the composite matrix. To achieve dispersion in past investigations have used ball milling, where the matrix powder and the CNTs are combined. In this research, aluminum 4 and 6 wt% magnesium matrix composite reinforced with 0.5 wt% of carbon nanotubes were synthesized. CNTs obtained by the spray pyrolysis method, were purified using a solution with 1: 1: 3 (v / v) H₂O: HCl: HNO₃, respectively, and were dispersed in small amounts in a solution using COFOTAA 44 (acid amino phosphonic trimethyl) and CONNO 100 (nonylphenol 10), as surfactants to improve dispersion frequency sonication of 45 Hz was used. Once the dispersion solution was achieved, the CNTs were dispersed in the matrix metal using planetary ball milling and spray drying. Subsequently, powders were compacted at 516 MPa. The formed pellet was sintered using 0.75Tm, which was obtained from differential scanning calorimetry (DSC), density was calculated using the Archimedes method, after a process of grinding and polishing was carried out microhardness measurement. Obtaining an increase in microhardness of 64 % for the compound of matrix Al-Mg 4 wt % and 65 % for the compound Al-Mg 6 wt%, this increase is due to the good distribution of the NTCs in the matrix. Through process, materials were characterized by SEM, TEM, XRD, UV-vis and FTIR.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Los primeros materiales compuestos fabricados por el hombre fueron los ladrillos hechos de arcilla y paja, con los cuales construían sus viviendas donde se protegían de las inclemencias ambientales a las que estaban expuestos. Con el paso del tiempo y con el desarrollo científico y tecnológico surgió la necesidad de obtener materiales con mejores propiedades pero que a su vez fueran más resistentes y ligeros que los materiales tradicionales, fue así cómo surgieron los materiales compuestos de diferentes matrices los que a su vez pueden ser reforzados con diferentes materiales. Los materiales compuestos son aquellos que están formados: por una matriz la cual se encuentra de manera continua por todo el material y puede estar formada de un metal, de un cerámico o de un polímero y de un refuerzo que se encuentra disperso en la matriz que de igual forma puede ser un metal, un cerámico o un polímero y que pueden tener un acomodo especial o simplemente encontrarse dispersos al azar [2].

La insuficiencia en proporcionar tanto la fuerza como la rigidez en una estructura por parte de los metales y aleaciones ligeras, ha llevado a la creación de los materiales compuestos de matriz metálica, capaces de mejorar sus propiedades mecánicas comparados con los materiales monolíticos actuando de manera independiente, generando una amplia gama de potenciales aplicaciones, en las que pueden ser usados cualquier metal o una combinación de metales para conseguir una máxima mejora de sus propiedades, en donde la resistencia y ductilidad son proporcionadas por la matriz del metal y la fuerza y/o rigidez, es proporcionada por el refuerzo ligero que en muchas investigaciones se han utilizado nanomateriales, los cuales pueden ser nanopartículas, nanofibras, whiskers, nanoesferas, etc. [3,4].

Los refuerzos de carbono, principalmente, fibras, se han producido desde hace cientos de años de forma desconocida a partir de fibras de celulosa, en la actualidad, todas las fibras de carbono que son producidas parten de materiales orgánicos que son convertidos a fibras de carbono [5]. Sin embargo, el interés sobre este tipo de materiales sufrió un considerable impulso a raíz del descubrimiento por Lijima en 1991 de los nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNT y de los nanotubos de carbono de pared simple, SWCNT, en 1993 [6]. Desde entonces, y debido a

las excelentes propiedades de estos materiales, los nanotubos y las nanofibras de carbono son una de las áreas más activas de investigación en nanociencia y nanotecnología.

Diferentes métodos de síntesis se han establecido para obtener nanotubos de carbono donde el principal objetivo es obtener nanotubos de carbono perfectamente alineados y con bajas cantidades de subproductos o contaminaciones, sin embargo la mayoría de estos procesos generan contaminantes los cuales deben ser eliminados previo a su aplicación, con lo cual se asegura de aprovechar al máximo las buenas propiedades con las que éstos cuentan [7]. El proceso de purificación es el más importante debido a que se eliminan las contaminaciones presentes en los nanotubos de carbono tales como; carbono amorfo, restos de catalizadores y óxidos metálicos, a su vez que se lleva a cabo una reacción química donde se generan enlaces C-O-H, a estas reacciones se le conoce como proceso de funcionalización donde se agregan grupos carboxílicos y carbonilos, los cuales ayudan a mejorar la mojabilidad del refuerzo en la matriz [8].

La mayor dificultad que presenta la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con NTCs radica en obtener una buena dispersión de los nanotubos dentro de la matriz, debido a que los nanotubos después de obtenerse se encuentran empaquetados o unidos entre ellos debido a las fuerzas de Van der Waals. Preferentemente, los nanotubos deben encontrarse dispersos de manera individual dentro de la matriz [9].

Con este fin se emplean técnicas tanto químicas como físicas que incluyen la funcionalización de los nanotubos, así como dispersión mecánica o por medio de ultrasonido. En la ruta, química la dispersión se logra empleando soluciones acuosas de MWCNT con diferentes cantidades de surfactantes para obtener la máxima dispersión, así como tiempos de ultrasonificación. Las moléculas del surfactante tensoactivo se adsorben en la superficie de los MWCNT y previenen su re-agrupación de modo que una estabilidad coloidal de las dispersiones puede mantenerse durante varios meses.

Diferentes mecanismos se han propuesto pero un mecanismo exacto aún no ha sido establecido al 100%. La dispersión se controla a través de la técnica de espectroscopía de luz ultravioleta

visible, experimentos dependientes revelan que la dispersión máxima de MWCNT corresponde a la absorbancia máxima de uv-vis de la solución coloidal de nanotubos [10].

Investigaciones de materiales compuestos de matriz metálica se han realizado en la última década algunas son combinación de dos o más metales, todas con el fin de obtener materiales tan resistentes como los aceros pero más ligeros y flexibles. Por ello, muchos investigadores han optado por incluir las aleaciones ligeras de aluminio, las cuales gracias a la baja densidad del aluminio tienen características mecánicas relativamente bajas en comparación con los aceros, pero su relación de resistencia-peso es excelente, así como su gran resistencia a la corrosión debido a que forma una capa fina de óxido de aluminio, impermeable y homogénea de poco espesor que protege el resto del material [11], la más utilizada es la aleación aluminio- magnesio de la serie 5000, debido a que el magnesio presenta una densidad más baja que el aluminio, éste se agrega principalmente para disminuir su densidad así como para hacerlo más resistente. Es precisamente debido a esto que el aluminio se utiliza cuando el peso es un factor importante en aplicaciones aeronáuticas y automotrices [4].

Actualmente, se ha desarrollado un proceso en el cual las aleaciones pueden ser formadas sin la necesidad de llevarlas hasta el punto de fusión evitando así las formaciones indeseables, esta técnica es la molienda mecánica [12] y se realiza principalmente en molinos de baja, media y de alta energía, con diferentes configuraciones y donde se debe tener en cuenta la relación peso de bola/polvo [13], y en los cuales se puede partir de los polvos metálicos con tamaños de varias micras y llevarlos a tamaños nanométricos, así mismo se puede obtener aleaciones metálicas y una forma de monitorear este proceso es por medio de difracción de rayos X, la cual indicará la formación de la aleación con la reducción y desaparición de los picos de difracción del elemento o los elementos aleantes, a cada determinado intervalo de tiempo se toma una alícuota y se analiza en el equipo partiendo desde la hora 0 hasta la hora o tiempo en que se forma la aleación.

La molienda mecánica es una técnica prometedora para controlar la aglomeración de los nanotubos en el desarrollo de los materiales compuestos [14]. Una técnica de dispersión eficaz que podría conducir a un compuesto de matriz metálica con una buena dispersión de MWCNT es la molienda de bolas de alta energía, inevitablemente podría dañar los nanotubos, deteriorar su estructura tubular y reducir su tamaño, lo que podría ser tanto perjudicial y beneficioso para las

propiedades mecánicas generales. Por lo tanto, las condiciones óptimas de molienda como, el tiempo, la relación de peso bola/peso polvo (BPR), se requieren para evitar la rotura excesiva de nanotubos y lograr la dispersión homogénea dentro de la matriz de aluminio. El método utilizando un molino de bolas se ha empleado como un proceso en seco y la mezcla se realiza en un proceso por lotes. Existen otras rutas de procesamiento que se han aplicado tales como la fundición, pulverización térmica y otras técnicas novedosas [15,16].

En esta investigación se obtuvo un material compuesto de matriz metálica, siendo la matriz aleaciones de aluminio-magnesio en 4 y 6% peso, las cuales fueron sintetizadas a partir de molienda mecánica en un molino planetario, siendo el refuerzo nanotubos de carbono obtenidos por el método de "spray pyrolysis" de una mezcla de ferroceno y tolueno, purificados empleando un método mediante la combinación de ácido clorhídrico y ácido nítrico, que posteriormente fueron desaglomerados por medio de dos surfactantes comerciales, en los que se buscó una buena dispersión y una estabilidad coloidal que durara por varios meses. 0.5% en peso de refuerzo fue dispersado en la matriz metálica mediante molienda mecánica, los polvos de los compuestos fueron presados uniaxialmente a 516 MPa para obtener una pastilla que fue sinterizada a 480 °C, en la que se midió la densidad por el método de Arquímedes, así como la microdureza, los resultados obtenidos del material compuesto fueron comparados con la correspondiente aleación sin refuerzo. La caracterización estructural en cada etapa del proceso se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general.

El objetivo del presente trabajo de investigación es sintetizar materiales nanocompuestos de matriz metálica (Al-Mg), reforzados con 0.5% en peso (aproximadamente 1% volumen) de nanotubos de carbono, desaglomerados mediante un surfactante comercial y homogenizados por medio de molienda mecánica, con la finalidad de incrementar la microdureza comparada con los materiales base.

1.1.2 Objetivos específicos.

1. Obtener nanotubos de carbono altamente alineados por el método de “spray pyrolysis”.
2. Lograr una purificación de los nanotubos de carbono mayor a la reportada de 95%, mediante un tratamiento ácido, sin alterar su estructura, así como una dispersión coloidal estable de los nanotubos de carbono que dure por varios meses sin la formación de algún precipitado o aglomeraciones.
3. Obtener las aleaciones metálicas de Al-Mg en relaciones de 4 y 6% peso mediante molienda mecánica en un molino planetario, sin la formación de segundas fases o intermetálicos.
4. Mantener la relación de aspecto de los nanotubos de carbono al momento de dispersarlos en la matriz metálica de las aleaciones Al-Mg 4 y 6% peso, mediante molienda mecánica de bolas para realizar la mezcla estructural.
5. Obtener un material compuesto con mejores propiedades respecto a las aleaciones sin refuerzo, evitando la formación de fases secundarias que puedan ser perjudiciales.
6. Conocer los cambios estructurales de cada elemento en cada etapa del proceso mediante la caracterización por microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X, así como los cambios químicos mediante espectroscopía de infrarrojo.

1.2 Justificación

Entre una variedad de materiales compuestos producidos en años recientes, los materiales compuestos de matriz de aluminio y magnesio reforzados con NTCs han atraído mucho la atención. En este sentido, el número de trabajos de investigación va en constante aumento, sin embargo, investigaciones en las aleaciones de Al-Mg no han sido o en su caso han sido poco

estudiadas. Estos metales en su forma pura no son aplicables debido a muchos factores, entre los cuales el más importante es su resistencia relativamente baja. Es por eso que las diferentes aleaciones basadas en Al y Mg reforzadas con partículas cerámicas tales como los nanotubos se han desarrollado para mejorar esos factores mientras se mantiene la mayor parte de las propiedades deseadas del metal base (Al, Mg) presentes en la aleación o compuesto formado.

Investigaciones previas han demostrado que la dispersión uniforme de los nanotubos de carbono, se ha ido convirtiendo en el desafío más importante en el campo de los nanocompuestos reforzados con nanotubos. Esto se debe a las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas que actúan entre ellos tendiendo a aglomerarlos. Por lo tanto, la dispersión desempeña un papel importante para alcanzar las propiedades teóricamente predichas para diversos materiales compuestos, que hasta ahora, experimentalmente han tenido poco éxito.

1.3 Hipótesis

El proceso continuo de soldadura y fractura presente durante la molienda mecánica y la generación de espacios provocados por la introducción de una gran cantidad de defectos cristalinos permitirá incrementar la solubilidad de Mg en Al hasta un 4 y 6% peso. El uso de un surfactante en concentración adecuada y aplicación de ultrasonido ayudarán a vencer las fuerzas de Van der Waals de los NTCs purificados, promoviendo su desempaquetamiento y promoviendo una suspensión coloidal estable que se mantenga por varios meses.

Utilizando una baja relación de peso de bolas/ peso de polvo (BPR) mediante molienda mecánica, se podrá lograr una dispersión homogénea de NTCs dentro de la matriz metálica, al tratarse de nanotubos de carbono que cuentan con excelentes propiedades mecánicas e incluirse como refuerzo promoverán un incremento en las propiedad de microdureza, mediante la transferencia de carga de la matriz al refuerzo.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En el siguiente apartado se presentan los conceptos básicos utilizados en la investigación, partiendo de la nanotecnología en la cual se incluyen los procesos de formación de nanotubos de carbono, los cuales son una forma alotrópica del carbono, quienes presentan excelentes propiedades, aprovechadas al máximo cuando los NTCs se desaglomeran y estabilizan en soluciones coloidales, que después son dispersados en la matriz mediante el uso de molino y así lograr un incremento en las propiedades.

2.1 Nanotecnología

La historia nos muestra que la nanotecnología fue, de alguna manera, ya utilizada en el mundo antiguo, por ejemplo la copa de Licurgo y vitrales [17]. La nanotecnología, es el estudio de la materia desde un nivel de resolución que va de 1 hasta 100 nanómetros, “nano” es un prefijo del sistema internacional de unidades que proviene del griego (νάνος) que significa enano, y corresponde a un factor 10^{-9} de m, que corresponde a una mil millonésima parte de un metro es decir 1 nanómetro, en la Figura 2.1 se muestra la comparación de diversos sistemas y su comparación entre ellos. La nanotecnología es un término que se utiliza para describir la ciencia y la tecnología relacionada con el control, la manipulación de la materia, los dispositivos en una escala menor de 100 nm de dimensión, así como la incorporación de estas estructuras en aplicaciones [18].

Se trata de un enfoque multidisciplinario que incluye campos como la física aplicada, ciencia de los materiales, química, biología, ciencia de superficies y las ingenierías. Generalmente, dos métodos principales se han utilizado en la nanotecnología. Estos son conocidos como los métodos abajo-arriba y arriba-abajo. El primero consiste en la construcción a partir de átomos y moléculas, para ensamblar las nanoestructuras fabricando materiales y dispositivos. El segundo consiste en realizar estructuras de las entidades más grandes, ambos métodos se han acelerado en los últimos años con el desarrollo y la aplicación de equipos de alta sensibilidad como los microscopios [19].

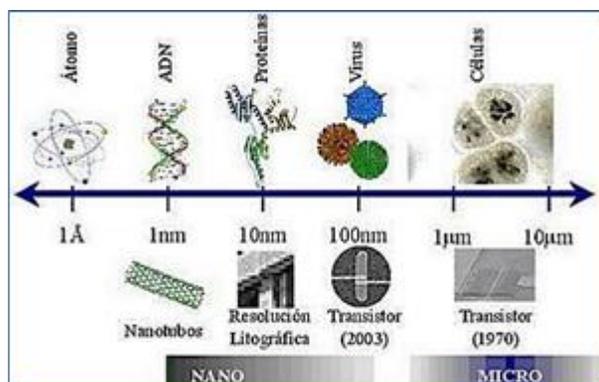


Figura 2.1 Comparación de la escala nanométrica [19].

2.2 Nanotubos de carbono

En química, se denominan nanotubos a estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro, pero generalmente el término se aplica a los nanotubos de carbono. Se puede decir que la estructura de los nanotubos de carbono es el resultado de enrollar una lámina de grafito, denominada grafeno, en la que los átomos de carbono mantienen una hibridación de tipo sp^2 [20]. La relación de aspecto de estas moléculas es del orden de 10^3 - 10^4 , con diámetros que pueden ir desde de 1 nm, en el caso de los SWCNT, hasta decenas de nanómetros para los MWCNT. Las longitudes suelen alcanzar varias micras aunque se han llegado a conseguir moléculas de varios centímetros de longitud [21]. Los nanotubos de carbono (NTC), son el cuarto alótropo del carbono (carbón grafito, diamante y fullerenos) que han sido ampliamente investigados en todo el mundo después de su descubrimiento. En 1985, Smalley y col. [22] descubrieron, accidentalmente, una nueva forma alotrópica del carbono: los fullerenos. El primero en ser descubierto consistía en una molécula esférica formada por 60 átomos de carbono enlazados covalentemente formando 12 pentágonos y 20 hexágonos. Algún tiempo después de este descubrimiento, el mismo Smalley postuló la existencia de fullerenos tubulares. Pues bien, tan sólo un año más tarde, Lijima [23] obtuvo la prueba de su existencia mediante una imagen de MET mostrando nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Dos años más tarde fueron encontrados nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) [24].

2.2.1 Propiedades de los nanotubos

Los nanotubos de carbono poseen estructura geométrica única y propiedades distintivas que los hacen útiles en muchas aplicaciones [25], a continuación se describen algunas de ellas.

2.2.1.1 Propiedades eléctricas

Estas estructuras pueden comportarse, desde un punto de vista eléctrico, en un amplio margen de formas, comenzando por el comportamiento semiconductor hasta presentar, en algunos casos, superconductividad. Este amplio margen de conductividades viene dado por relaciones fundamentalmente geométricas, en función de su diámetro y el número de capas de su composición. En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que puede llegar a cantidades de aproximadamente, mil millones de A/cm², mientras que los alambres de cobre convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de A/cm² [26].

2.2.2 Propiedades mecánicas

La resistencia mecánica de estas estructuras resulta muy atractiva de cara al diseño de nuevos materiales. La resistencia mecánica de los nanotubos de carbono se basa en las propiedades de uno de los enlaces más fuertes que existe en la naturaleza y es responsables de que el valor teórico del módulo elástico de los nanotubos de carbono sea de los más altos conocidos en la naturaleza, mientras que su resistencia a la tracción es similar a la del acero con una densidad varias veces menor. Esta resistencia, su dureza y flexibilidad los convierte en materiales perfectos para ser usados como aditivo de refuerzo en todo tipo de matrices [27]. La estabilidad y resistencia de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp², les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar [28] y tener las siguientes propiedades:

- Módulo de Young: Debido a la fuerte unión C-C, oscila entre 1 y 1.3 TPa.
- Esfuerzo de tensión: la tensión máxima podría rondar en 150 GPa [29].

2.2.1.3 Propiedades térmicas

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6000 W/mK a temperatura ambiente, esto se debe principalmente al número de capas

que posee, la manera que es enrollado y la relación de aspecto del nanotubo, comparado con el diamante que transmite 3320 W/mK [30], la cual es otra forma alotrópica del carbono, resulta ser mucho mayor.

2.3 Alótropos del carbono

2.3.1 Estructura del Diamante

Fue una de las primeras estructuras que se determinaron poco tiempo después de haber interpretado el fenómeno de la difracción de los rayos X. La característica fundamental de la estructura del diamante reside en la coordinación tetraédrica de cada átomo de carbono, lo que supone que cada uno de dichos átomos de carbono tiene por vecinos más próximos otros cuatro átomos de carbono situados a una distancia aproximada de 1.544 \AA , como se muestra en la Figura 2.2. Con esta configuración, cada átomo de carbono ocupa el centro de un tetraedro imaginario cuyos vértices están ocupados también por átomos de carbono. El poliedro (que en el diamante es un tetraedro), definido por las líneas que unen los centros de los átomos de carbono, es denominado poliedro de coordinación. El tipo de enlace más importante entre los átomos de carbono es el covalente [31]. La estructura del diamante puede representarse como una red elemental con fuertes enlaces covalentes. Esto explica por qué el diamante posee una dureza tan elevada, rayar un diamante presupone romper algunos de estos fuertes enlaces covalente.

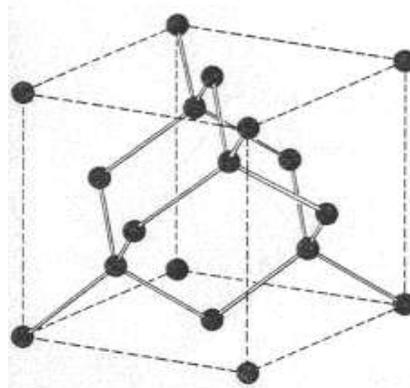


Figura 2.2 Estructura cristalina del diamante [31].

2.3.2 Estructura del Grafito

A diferencia del diamante, en el grafito los átomos de carbono forman anillos de seis lados, que se unen entre sí como si fuesen baldosas hexagonales, dando lugar a láminas planas. Cada una de estas láminas se denomina grafeno, teniendo una estructura cristalina HCP, como se aprecia en la Figura 2.3.

Cada átomo de carbono tiene entonces tres vecinos cercanos, dispuestos en ángulos de 120° , y con los que comparte un par de electrones con cada uno de ellos. El cuarto electrón de valencia de cada átomo se encuentra también enlazado, pero de forma más débil y no localizada, dando lugar a estructuras de enlaces resonantes. Son estos electrones deslocalizados los que permiten la conducción eléctrica a lo largo de una fila, y los responsables del color negro, con brillo metálico, característico del grafito.

Las distintas láminas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas de atracción son sólo ligeramente superiores a las fuerzas de cohesión de los líquidos, de lo que resulta que la distancia entre lámina y lámina sea más del doble de la distancia de enlace entre átomos de carbono en la lámina [32].

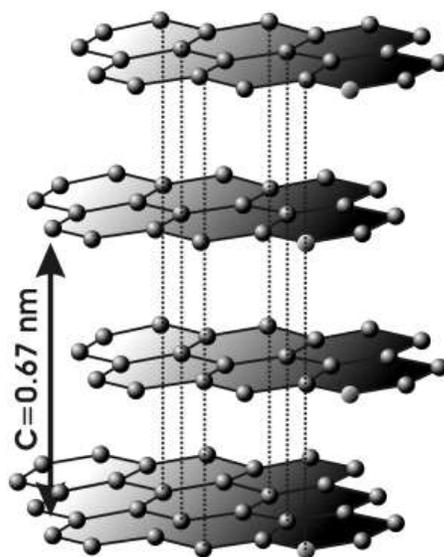


Figura 2.3 Estructura cristalina del grafito [32].

2.3.3 Estructura de los Fullerenos

Un fullereno es una molécula compuesta por carbono que puede adoptar una forma geométrica que recuerda a una esfera, un elipsoide, o un anillo. Los fullerenos son similares al grafito, compuesto de hojas de anillos hexagonales enlazadas, pero conteniendo anillos pentagonales y a veces heptagonales; como se muestra en la Figura 2.4, donde se aprecia la forma esférica de los fullerenos, lo que impide que la hoja sea plana. Los fullerenos son la tercera forma molecular estable conocida de carbono, tras el grafito y el diamante [32].

Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 por Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley, lo que les valió la concesión del Premio Nobel de Química en 1996. El primer fullereno descubierto fue el C₆₀, que consta de 12 pentágonos y 20 hexágonos. Cada pico corresponde a un átomo de carbono y cada lado a un enlace covalente.

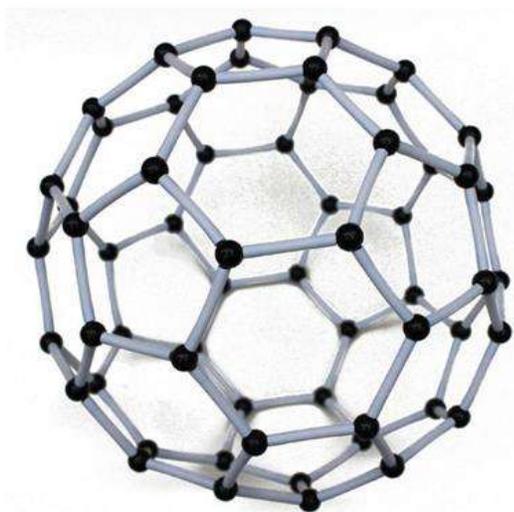


Figura 2.4 Estructura cristalina de los fullerenos [32].

2.3.4 Estructura de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTCs) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma, como se observa en la Figura 2.5. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a

nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Éstos están conformados como si los extremos de una hoja se unieran por sus extremos formando un tubo, a los de un sola capa se les denominan nanotubos monocapa o de pared simple (SWCNTs), existen, también, nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros, lógicamente, de diámetros crecientes desde el centro a la periferia, estos son los nanotubos multicapa (MWCNTs) [33]. Así mismo se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados.

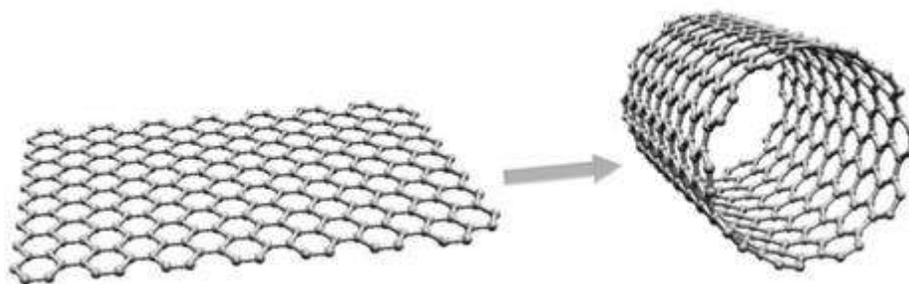


Figura 2.5 Estructura de los nanotubos de carbono [33].

2.4 Métodos de síntesis

Existen diversos métodos de preparación de nanotubos de carbono. Son procesos que buscan aumentar la pureza del producto para evitar la fase posterior de purificación, así como el abaratamiento en los costos de producción.

2.4.1 Descarga por arco

Desde 1991, la presencia de nanotubos se ha podido observar en el hollín producido al provocar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. La corriente típica para producir dicho arco era de unos 100 A, y paradójicamente lo que se pretendía era producir fullerenos [34].

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor. Se produce entre dos electrodos dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa, (cientos de amperes) la cual hace sublimar los átomos

de carbono de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de éstos, el rendimiento típico usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos monocapa, como multicapa de una longitud típica de unas 50 micras [35].

2.4.2 Ablación láser

La "ablación láser" es un proceso que consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor. Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce nanotubos monocapa [36].

2.4.3 Depositación química de vapor (CVD)

En CDV, se prepara un sustrato con una capa de metal, las nanopartículas de metal se pueden producir también, por otros medios incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones o máscaras de metal, el sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 °C [37].

Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno y otro gas que se usa como fuente de carbono; acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal. El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la unión entre las partículas catalíticas y el sustrato [38-40].

2.4.4 Pirólisis por pulverización

Siguiendo el mismo principio del proceso de CVD, la pirólisis de una mezcla que contiene los precursores del catalizador y del carbono se llevan a cabo simultáneamente, en donde se obtienen

nanotubos de carbono a 850 °C en ambiente de nitrógeno. Tal sistema de depositación permite crecer NTC sin agente reductor a presión atmosférica en una configuración sencilla que conduce a una depositación de nanotubos de carbono alineados sobre el sustrato [41].

CVD y el “spray pyrolysis” son métodos populares y simples para sintetizar nanotubos de carbono. La única diferencia es la vaporización y la pirólisis de fuente de carbono que ocurre simultáneamente en la pirólisis de pulverización mientras que en el método CVD es un proceso en dos pasos [42].

2.5 Purificación y funcionalización

El proceso de purificación de nanotubos de carbono involucra una serie de pasos como son: la oxidación selectiva, ataques con sustancias químicas, ultrasonificación y filtrado, en algunos casos es posible emplear centrifugación. El objetivo principal es separar las formas indeseables de los nanotubos de carbono, tales como: fulerenos, carbón amorfo, óxidos metálicos y nanopartículas metálicas. Los procesos más importantes son:

2.5.1 Tratamiento ácido

En este tratamiento la superficie del metal se encuentra en contacto con el ácido, por ejemplo HNO₃ (ácido nítrico), HF (ácido fluorhídrico), y HCl (ácido clorhídrico) que por lo general son utilizados para remover el metal catalizador y las impurezas presentes en las paredes de los nanotubos de carbono.

2.5.2 Tratamiento básico

Este tratamiento permite eliminar las impurezas presentes en los nanotubos de carbono de la misma forma que en el tratamiento ácido, utilizando generalmente NaOH (hidróxido de sodio). A diferencia del tratamiento ácido, los nanotubos de carbono llevan un tratamiento previo de oxidación a temperaturas elevadas de 500 °C lo que ayuda al proceso de purificación.

2.5.3 Funcionalización

El proceso de funcionalización en los nanotubos de carbono se basa en reacciones químicas y electroquímicas, lo que da como resultado la obtención de átomos de carbono sp³ enlazados a

grupos funcionales que contienen C-O-H, como son carbonilos, hidroxilos, carboxílicos y éter [43]. Estos grupos funcionales tienen picos característicos en ciertas longitudes de onda en el espectro de infrarrojo, en la Tabla 2.1 se enlistan grupos funcionales con su respectiva longitud de onda.

Tabla 2.1 Identificación de grupos funcionales [44].

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencias, cm^{-1}
C—H	Alcanos	2850–2970
		1340–1470
C—H	Alquenos (>C=C<H)	3010–3095 675–995
C—H	Alquinos ($\text{—C}\equiv\text{C—H}$)	3300
C—H	Anillos aromáticos	3010–3100
		690–900
O—H	Alcoholes monoméricos, fenoles	3590–3650
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200–3600
	Ácidos carboxílicos monoméricos	3500–3650
	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrógeno	2500–2700
N—H	Aminas, amidas	3300–3500
C=C	Alquenos	1610–1680
C=C	Anillos aromáticos	1500–1600
C=C	Alquinos	2100–2260
C—N	Aminas, amidas	1180–1360
C=N	Nitrilos	2210–2280
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1050–1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690–1760
NO ₂	Compuestos nitro	1500–1570
		1300–1370

2.6 Materiales compuestos de matriz metálica

Los materiales compuestos surgen como consecuencia de las necesidades de materiales con ciertas características y propiedades deseadas para aplicaciones donde los materiales tradicionales no cumplen, así como a necesidades actuales como el ahorro de energía, control de la contaminación y demanda de artículos especiales que operen con un alto rendimiento, poseen una combinación especial útil de las propiedades de los materiales que los forman como son: ligereza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, ductilidad, tenacidad, entre otras propiedades [3]. Para comprender de mejor manera, es preciso conocer la clasificación de los materiales tradicionales, los materiales se clasifican de la siguiente manera: metales, polímeros, cerámicos y compuestos. Los materiales de cada grupo tienen características en común: propiedades similares, procesos de fabricación afines e incluso aplicaciones parecidas [45].

2.6.1 Materiales compuestos de matriz metálica (MMC) reforzados con nanotubos

Los materiales compuestos de matriz metálica se han estudiado intensamente como la próxima generación de materiales estructurales fuertes y ligeros para aplicaciones en la industria aeroespacial y automotriz [46]. Los compuestos de matriz metálica son una clase de materiales que constan de al menos dos materiales constituyentes, uno de los cuales es un metal. Estos materiales han demostrado ser eficaces en la mejora de una gama de propiedades de los materiales, ejemplos de propiedades mejoradas incluyen materiales de alta resistencia, alta relación resistencia-peso, alta resistencia a la corrosión y baja conductividad térmica [47].

Los nanotubos son un candidato ideal para el refuerzo a nanoescala de materiales compuestos multifuncionales, la adición de nanotubos de carbono a metales o aleaciones produce una serie de importantes ventajas prácticas, incluyendo una expansión térmica reducida y una conductividad eléctrica más alta. En la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con NTC, dos cuestiones son de vital importancia; la primera es la mejora de la resistencia de la unión interfacial entre los nanotubos de carbono y la matriz circundante y la segunda es la efectiva transferencia de carga de la matriz a los NTCs [48]. La resistencia de la unión interfacial se mejora a través de la funcionalización química de la superficie NTC[49]. La comprensión del mecanismo para mejorar la resistencia efecto de la presencia de los NTC es esencial para diseñar MMC de alta resistencia [50].

2.7 Aleaciones de aluminio-magnesio

Los metales industriales no férricos y sus aleaciones son, en general, resistentes a la oxidación, son fáciles de moldear y mecanizar, tienen elevada resistencia mecánica en relación a su peso, gran conductividad térmica y eléctrica, con una densidad menor a la de los aceros [51]. Las aleaciones de Al son ampliamente utilizadas en la construcción de automóviles y las industrias aeroespacial debido a la alta relación resistencia-densidad [52], estas aleaciones tienen como principal objetivo mejorar la dureza y resistencia del aluminio, que es en estado puro un metal muy blando [53], pueden contener proporciones inferiores al 10% de Mg, en algunos casos, el magnesio puede ir con otros elementos como el cobre, silicio, zinc. El rendimiento de la aleación es altamente dependiente de la formación de la microestructura durante el proceso de

preparación, las mejoras en el rendimiento de la aleación requieren control preciso de la evolución de la microestructura en la aleación durante el proceso de preparación [54].

2.8 Molienda mecánica

La molienda mecánica de alta energía y de baja energía puede ser un proceso eficaz para sintetizar materiales compuestos nano y micro estructurados, por otra parte, es ventajoso para la síntesis a gran escala debido a su bajo costo y simplicidad operacional [55]. El proceso de molienda de bolas ha recibido mucha atención como una poderosa herramienta para la fabricación de diversos materiales cristalinos incluyendo intermetálicos y cuasicristales, es una técnica de procesamiento que implica fracturación de las partículas del polvo o intermetálicos frágiles hasta el límite de conminutación.

En un molino de bolas de alta energía existe la molienda húmeda, donde ocurre menor aglomeración de las partículas del polvo, gracias al agente controlador de proceso que en muchos casos es el alcohol isopropílico (IPA), aunque algunas ocasiones se emplean alcohol etílico y agua. Es también un factor útil para obtener partículas más finas, debido a que las moléculas adsorbidas del disolvente en la superficie de las partículas disminuye la energía superficial [56].

La contaminación es un problema serio que ocurre generalmente durante la molienda. La contaminación resulta de la interacción entre los medios de molienda y el vial lo que conduce a un rendimiento deficiente del ciclo. El uso de un vial de molienda 'experimentado' en el que el medio de molienda se reviste con el polvo de producto, ayuda a reducir al mínimo la contaminación de Fe y de otros componentes de las bolas. Además, disminuye el tiempo de molienda y el uso de polvos pre-aleados, para la molienda, puede ayudar a minimizar la contaminación [57]. Una deformación plástica excesiva de las partículas de polvo, sobre todo si son dúctiles, conduce a la soldadura en frío entre las partículas produciendo la formación de una aleación mecánica [58].

2.8.1 Tipos de molinos

2.8.1.1 Molino vibratorio

El molino vibratorio, ver la Figura 2.6, reduce el material por efecto de presión, choque y fricción. El juego de molienda se fija de manera segura sobre el plato vibratorio mediante un gancho a presión. El plato con el recipiente encima efectúa movimientos de vibración circulares en el plano horizontal. Debido al movimiento vibratorio del accionamiento, las herramientas de molienda dentro del recipiente ejercen una acción extrema de presión, choque y fricción sobre el material molido. Las vibraciones circulares son generadas por un motor trifásico de frecuencia regulable de 1.5 kW de masa excéntrica [59]. Las variables que afectan en un molino vibratorio son el tamaño de los discos concéntricos y del polvo, la relación entre ambos materiales, la carga del molino, la aglomeración hasta la velocidad de rotación.



Figura 2.6 Molino vibratorio [59].

2.8.1.2 Molino horizontal

El molino horizontal, ver la Figura 2.7, cuenta con un sistema que gira en torno a su propio eje y las bolas caen sobre el polvo cuando se alcanza una altura crítica, generando una energía potencial la cual es transmitida a los polvos por medio de impactos [60]. Su uso sólo está adecuado para procesos que no requieran grandes energías desarrolladas, este molino se considera de baja energía.



Figura 2.7 Molino horizontal [60].

2.8.1.3 Molino centrífugo

En los molinos centrífugos, ver la Figura 2.8, la zona A es donde ingresan los materiales a moler, la molienda se produce por fenómenos de impacto y fricción, en donde tienen lugar dos movimientos simultáneos: giro del molino sobre sí mismo y giro en círculo, zona B. Con estos dos movimientos el polvo se deforma debido al impacto de las bolas con él, cuando salen disparadas hacia la pared interior de la vasija debido a la fuerza centrífuga, de donde son tamizados y recolectados, zona C y D. Este tipo de molinos se utiliza para la trituración fina de materiales de cualquier grado de dureza. Normalmente se procesan tamaños granulométricos hasta 1000 μm , es posible alcanzar granulometrías finas de menos de 0.1 μm [61].

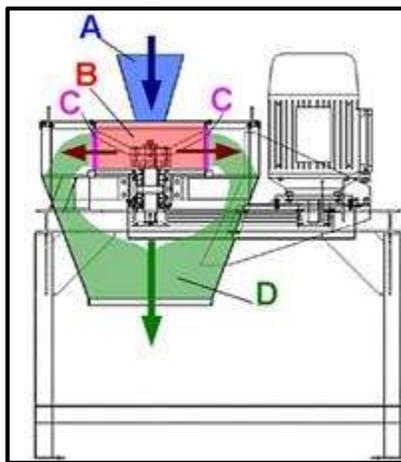


Figura 2.8 Molino centrífugo [61]

2.8.1.4 Molino de palas

La trituración en el molino de palas, ver la Figura 2.9, se realiza por efectos de choque y cizallamiento. El material alimentado pasa por la tolva cayendo en la parte central de la cámara de molienda. Allí entra en el campo de acción del rodete de palas, y es triturado entre las placas de impacto y la pieza molturadora dentada insertable o fija, variando también la cantidad de dientes. Apenas éste alcanza un tamaño de grano inferior a la abertura de malla del tamiz de fondo, pasa por el mismo y cae en el recipiente colector. El aire aspirado a través de la tolva por el efecto de giro del rodete de palas acelera la evacuación del material molido [62].



Figura 2.9 Molino de palas [62].

2.8.1.5 Molino planetario

El molino planetario, ver la Figura 2.10, PM-100 RETSCH utilizado para esta investigación, puede usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías muy finas. Además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla, estos molinos cumplen con todos los requisitos para la molienda y cuentan con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas. La fuerza centrífuga extremadamente alta de estos molinos planetarios de bolas hace que se genere una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda. Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:-2. El movimiento de las bolas dentro

de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis; hace que un objeto que se mueve sobre el radio de un disco en rotación tienda a acelerarse con respecto a ese disco según si el movimiento es hacia el eje de giro o alejándose de éste, debido al movimiento giratorio diferente de los objetos con respecto a la rueda principal.

La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica [63]. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración de los molinos de bolas planetarios.

Los molinos planetarios con un sólo puesto de molienda necesitan un contrapeso que balancee al recipiente de molienda. En el molino de bolas PM 100 dicho contrapeso puede deslizarse radialmente hacia fuera sobre un riel de guía inclinado. Esto permite balancear el centro de gravedad de recipientes de molienda de diferente tamaño y no se producen bamboleos fuertes en la máquina.



Figura 2.10 Molino planetario [63].

2.9 Surfactantes

Los surfactantes son compuestos orgánicos anfifílicos (tienen dos grupos, uno polar o también conocido como hidrófilo y otro no polar también llamado hidrófobo) que en medios líquidos

migran hacia las superficies para que su componente hidrófilo permanezca en la fase acuosa y el hidrófobo quede fuera de esa fase. Esta organización y agregación de las moléculas de surfactante en las interfaces agua-aire o agua-aceite afecta las propiedades en la superficies.

Los tensoactivos presentan actividad en la superficie, reduciendo la superficie del líquido en el que está disuelto o bien la tensión superficial de la intercara si es que se encontrara otra fase presente, ejerciendo ahí diversas funciones, por ejemplo, humedecen, dispersan, solubilizan, lubrican y pueden afectar ciertas propiedades reológicas [64].

Los tensoactivos también son llamados surfactantes, derivado del inglés Surface-active-agents. Su clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas.

Por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula se clasifican en:

- Iónicos
 - Aniónicos
 - Catiónicos
- No iónicos
- Anfóteros

2.9.1 Iónicos

Los surfactantes iónicos con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia dipolos del agua, pueden arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos, éstos a su vez se clasifican en aniónicos y catiónicos.

2.9.2 Aniónicos

Los surfactantes aniónicos son aquellos que en solución se ionizan, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente, se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos y una parte hidrofílica que contiene los grupos aniónicos unidos a la fracción orgánica. Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono, y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión.

2.9.2.1. Conno 100 nonil fenol 10

El nonil fenol etoxilado 10 moles, comercialmente conocido como conno 100, es un compuesto viscosos a temperatura ambiente, sirve como emulsificante en una gran variedad de productos de limpieza de uso doméstico, son excelentes surfactantes, es utilizado como detergente, humectante, dispersante, emulsificante y en formulaciones para la industria textil.

También es utilizado como dispersante en aceites de petróleo, agente plastificante y antiestático para el acetato de polivinilo y como intermediario químico para la síntesis de detergentes sulfatados de alta espuma y solubles en agua. En específico, el nonil fenol etoxiliado es utilizando como: tensoactivo para la formulación de blanqueadores, en enjuague rápido, lavado de máquinas de papel y como humectante en la formación de pesticidas y ácidos minerales, así mismo en el procesamiento de metales y en todas la fases de producción de fibras sintéticas.

Este compuesto se obtiene por la adición de etileno al nonil fenol, al añadir el etileno las propiedades de cada uno van modificándose. Es así como al añadir al nonil fenol 10 moles de etileno, va transformarse en un nonil fenol 10 OE (grado de etoxilación) o nonil fenol etoxilado 10 moles. Ver la Figura 2.11, que muestra la estructura del nonil fenol 10.

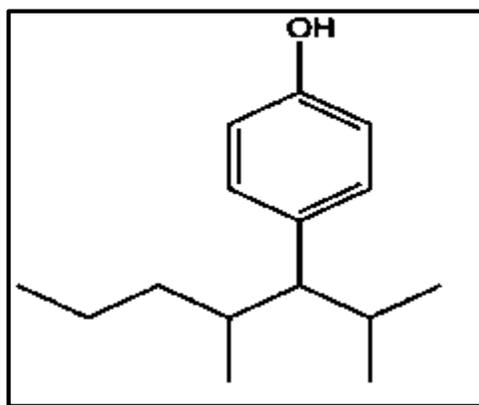


Figura 2.11 Estructura química del surfactante aniónico.

2.9.3 Catiónicos

Los surfactantes catiónicos en solución forman iones, resultando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula, se caracterizan de una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivados de ácidos grasos o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente, el anión

suele ser $\text{Cl-Br-OH-SO}_4^{-2}$; la cadena larga es el grupo hidrofóbico y el grupo hidrófilo pequeño y altamente ionizado lo constituyen el N- cuaternario.

2.9.3.1 Cofotaa 44 ácido amino trimetil fosfónico (ATMP)

El ATMP tiene una excelente quelación, es decir que puede evitar la formación de incrustaciones de sales en el agua, en particular la formación de incrustaciones de carbonato de calcio, se usa para el agua de un enfriador circular en plantas eléctricas y refinerías, y en el sistema de inyección de agua en campos petroleros, que puede lograr el efecto de reducir las corrosiones y las incrustaciones sobre el equipo o la tubería. En la industria textil y teñido ATMP puede ser como un quelante de iones metálicos, también como el agente de tratamiento de superficies metálica, en estado sólido es un tipo de polvo cristalino sólido, soluble en agua, fácil de absorber la humedad, fácil de transportar y utilizar, especialmente para las zonas frías de invierno.

La introducción de un grupo amino en la molécula para obtener $-\text{NH}_2\text{-C-PO(OH)}_2$, ver la Figura 2.12, aumenta las habilidades para atrapar metales del fosfonato. Estos fosfonatos comunes son los análogos estructurales de los bien conocidos aminopolicarboxilatos NTA, EDTA, y DTPA. La estabilidad de los complejos de metal se incrementa con el incremento en el número de grupos ácido fosfónico. Los fosfonatos son altamente solubles en agua, mientras que los ácidos fosfónicos son sólo ligeramente solubles. Los fosfonatos no son volátiles y son poco solubles en solventes.

En la naturaleza, las bacterias juegan un rol principal en la degradación de los fosfonatos. Debido a la presencia de fosfonatos naturales en el ambiente, las bacterias han evolucionado la habilidad de metabolizar fosfonatos como fuente de nutrientes. Algunas bacterias usan fosfonatos como una fuente de fósforo para su crecimiento. Los aminofosfonatos también pueden ser usados como fuente de nitrógeno del suelo por algunas bacterias. En cuanto a la toxicidad de los fosfonatos a organismos es baja.

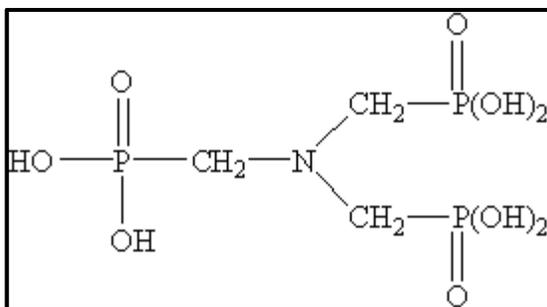


Figura 2.12 Estructura química del COFOTAA 44.

2.9.4 No iónicos

Los surfactantes no iónicos se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) como éter y -OH. La repetición de estas unidades tiene el mismo efecto de un hidrófilo fuerte, salvo que no tiene ionización. La característica común en muchos de ellos es la etoxilación, no poseen carga eléctrica neta, como consecuencia muchos tensoactivos no iónicos podrían ser clasificados como éteres o alcoholes. Su naturaleza química los hace compatible con otros agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados positiva y negativamente. Son en general buenos detergentes, humectantes y emulsionantes. Algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Por todas estas propiedades, se encuentran hoy en día en todos los tipos de formulaciones de detergentes líquidos o en polvo, y en otras aplicaciones.

2.9.5 Anfóteros

Presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos formados por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario conteniendo un radical aniónico, son completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos. La carga de la parte hidrofílica cambia en función del pH del medio, poseen carga positiva en ambientes fuertemente ácidos y carga negativa en medios básicos [65-67].

2.10 REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

En esta sección se presentan las investigaciones más relevantes de cada uno de los procesos llevados a cabo en la esta investigación.

2.10.1 Síntesis y purificación de nanotubos de carbono

Aguilar y col. [41] utilizaron pulverización por pirólisis de una mezcla de ferroceno-benceno para obtener nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), en la Figura 2.13(a) se observa una imagen de un paquete de NTCs alineados, con una longitud de hasta 210 μm , en la Figura 2.13(b) se muestra una imagen NTCs de manera individual donde se puede observar su longitud y el diámetro, que se encuentra en un rango de 70 a 110 nm. Los autores concluyeron que el tamaño de gotas de nebulizador determina el diámetro de los nanotubos de carbono y que la longitud está determinada principalmente por la cantidad de fuente de carbono que se alimente a la cámara de reacción.

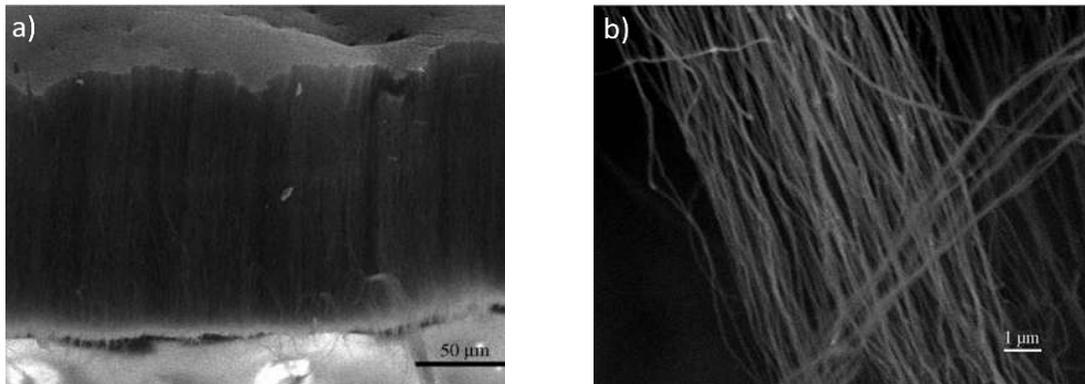


Figura 2.13 Micrográficas de MEB mostrando (a) el crecimiento de los NTCs y (b) longitud del NTC [41].

Cele y col. [1] utilizaron pulverización por pirólisis de ferroceno como precursor catalítico y etanol como fuente de carbono para obtener nanotubos de carbono, usando argón como gas transportador; en la Figura 2.14(a) se muestra una imagen de MEB donde se puede observar un paquete de NTCs, los cuales no se encuentran perfectamente alineados, así mismo se observan paquetes incompletos, en la Figura 2.14(b): se observa un histograma de los diferentes diámetros de los NTCs obtenidos. Los autores concluyeron que esta mezcla disminuye la cantidad y calidad

de los nanotubos, afecta el diámetro, la longitud y aumenta la presencia de carbón amorfo, debido a que durante el proceso de síntesis el etanol al descomponerse crea grupos OH inhibiendo la formación de los NTCs y formando nuevos reactivos al descomponerse el ferroceno.

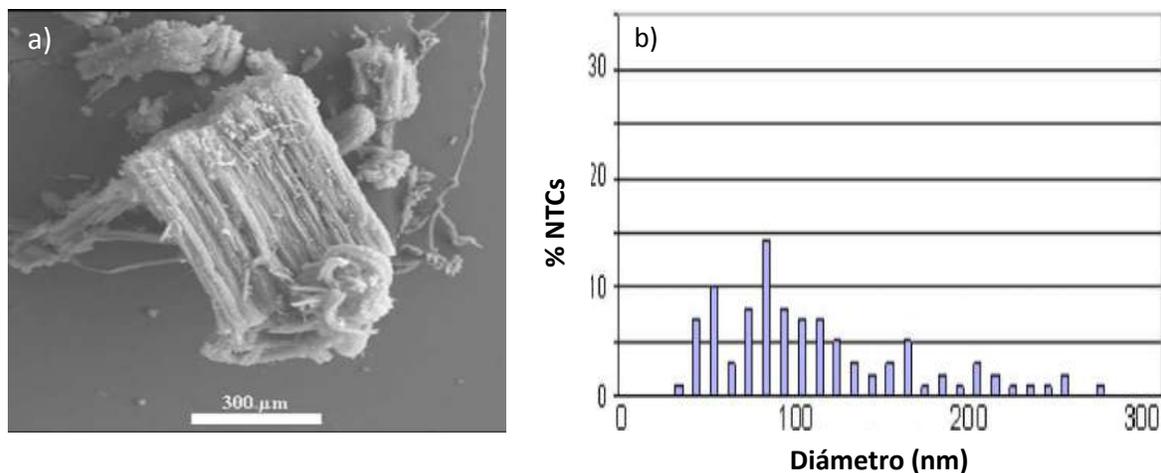


Figura 2.14 (a) Imagen MEB de NTC empacutados, (b) Histograma de los diferentes diámetros de los NTCs [1].

Jahanshahi y col. [68] purificaron nanotubos de carbono empleando un medio ácido de HCl con una relación 1:1 HCl:H₂O, en la Figura 2.15(a) se observan NTCs con incrustaciones de partículas metálicas, así como de carbón amorfo, en la Figura 2.15(b): la imagen muestra como las partículas metálicas han desaparecido y los NTC se pueden ver más definidos, en la Figura 2.15(c) se observa una imagen de MET donde los NTCs ya no se encuentran revestidos de partículas metálicas sólo algunas en las puntas, éstas como resultado del crecimiento de los nanotubos. Los autores concluyeron que este proceso de purificación es muy efectivo para eliminar carbón amorfo y no tan efectivo para eliminar las partículas metálicas catalíticas, debido a que el carbón amorfo sólo se encuentra adherido en las paredes del NTC y es soluble en HCl.

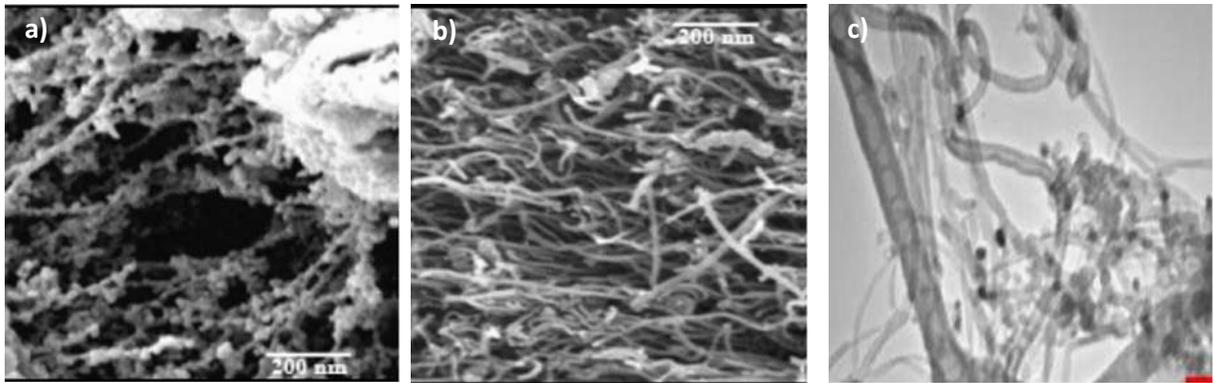


Figura 2.15 (a) imagen de MEB de NTCs sin purificar, (b) imagen de MEB de NTCs purificados por medio ácido de HCl, (c) imagen de MET de NTCs purificados con partículas metálicas [68].

Min y col. [54] purificaron nanotubos de carbono empleando un medio ácido de HNO_3 puesto a reflujo por 12 horas y a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, los nanotubos obtenidos se pusieron en una solución 6 M de HCl para mejorar la purificación, en la Figura 2.16(a) se pueden observar NTCs sin purificar los cuales tienen una gran cantidad de partículas metálicas y carbón amorfo, en la Figura 2.16(b): se muestra un EDS de los nanotubos de carbono en el cual se nota la presencia de Fe y en la Figura 2.16(c), una imagen de MET, donde se puede observar partículas de hierro incrustadas en los NTCs. Los autores concluyeron que empleando HNO_3 se puede lograr eliminar impurezas metálicas debido a que las partículas de Fe son muy solubles en el ácido nítrico y empleando HCl se puede eliminar carbón amorfo, alcanzando una purificación de 95% de los nanotubos.

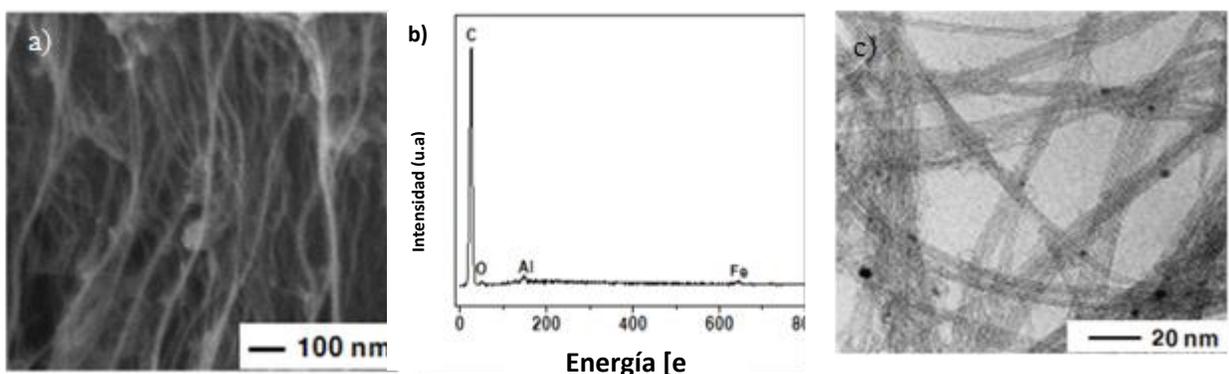


Figura 2.16 (a) imagen de MEB de NTCs purificados, (b) análisis EDS de los NTC purificados, (c) imagen de MET de los NTCs purificados muestra incrustaciones de hierro [69].

2.10.2 Dispersión de nanotubos de carbono

Vaisman y col. [70] llevaron a cabo la dispersión de los nanotubos de carbono usando una solución acuosa de surfactante SDS (dodecil sulfato de sodio) y ultrasonido como mecanismos para hacer más eficiente el proceso, en la Figura 2.17(a) se muestra la dispersión de los NTCs usando 5 minutos de ultrasonido, se aprecia que los nanotubos se desempaquetan por la energía suministrada por el ultrasonido, pero en este tiempo no es suficiente como para romper las fuerzas que los mantienen unidos. En la Figura 2.17(b) se observa una dispersión estable de los NTCs, a este tiempo la energía suministrada es suficiente para desaglomerar y la cantidad de surfactante mantiene la dispersión, debido a que el surfactante cambia la carga de los nanotubos y por medio de repulsión electrostática estos se repelen impidiendo su aglomeración. Los autores concluyeron que usando grandes tiempos de ultrasonido y bajas concentraciones de surfactante son suficientes para mantener una dispersión por varios meses.

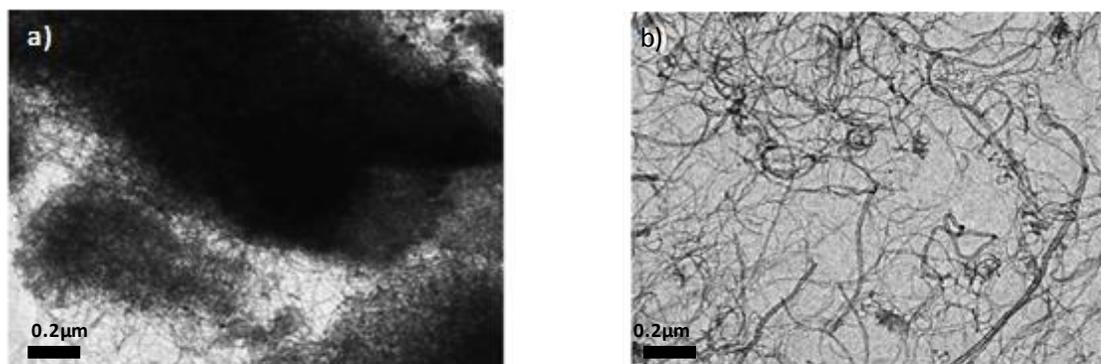


Figura 2.17 Imagen de MET de una solución acuosa de NTCs con SDS, con 20 W de sonificación, (a) a 5 min y (b) 60 min [70].

Jiang y col. [71] obtuvieron una dispersión coloidal estable de NTCs con SDS y usaron la espectroscopía uv-vis para caracterizar cuantitativamente la estabilidad de las dispersiones, en la Figura 2.18(a) se observa una imagen de MEB, donde los nanotubos se encuentran dispersos por todo el porta muestra, esto se debe a que el surfactante recubre las paredes de los NTCs impidiendo que estos se aglomeren nuevamente, en la Figura 2.18(b) se muestra una gráfica donde se midió la concentración de los NTCs en la solución a diferentes tiempos después de preparar las muestras y dejarlas reposar, se puede observar que a mayor tiempo de reposo la

solución que no contiene surfactante disminuye la concentración de los NTCs, lo que indica que tienden a reagruparse y precipitarse, caso contrario la solución que tiene surfactante se mantiene por mucho más tiempo. En la Figura 2.18(c) se muestra una imagen de uv-vis donde se distingue un pico bien definido a 253 nm, la forma del pico indica una distribución homogénea que es señal de una buena dispersión. Los autores concluyeron que las cantidades óptimas para obtener una dispersión de NTC homogéneamente estable son 0.5% en peso de nanotubos de carbono y 2.0% en peso de SDS.

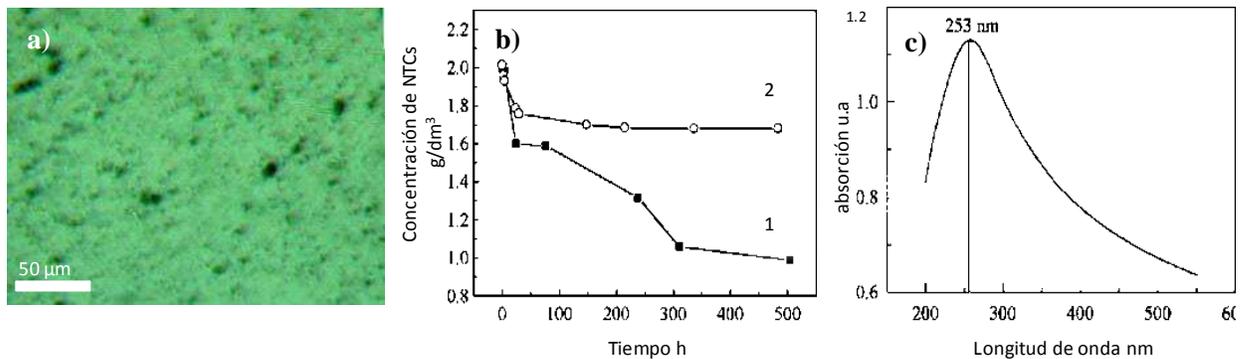


Figura 2.18 (a) Micrografía óptica donde se observa la dispersión de los NTCs en SDS, (b) suspensiones de nanotubos, a sin SDS, b con SDS para diferentes tiempos, (c) espectro de uv-vis de la solución de NTCs sin SDS [71].

2.10.3 Molienda mecánica de Al, aleaciones y compósitos

Razavi y col. [72] estudiaron la evolución de la microestructura del Al en molienda de bolas usando un molino planetario, con una relación de bolas polvo de 30:1 y por un tiempo de 20 horas. En la Figura 2.19(a) se muestra una gráfica del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda, donde se puede observar como antes de 5 horas de molienda los polvos sufren un proceso de soldadura en frío, lo que hace que las partículas crezcan y se endurezcan, lo que lleva a la fractura de las partículas y a su disminución de tamaño, eso se puede apreciar en las siguientes horas hasta mantener el tamaño casi constante.

En la Figura 2.19(b) se muestra una micrografía de los polvos de aluminio antes de ser molidos, se puede observar que el tamaño es aproximadamente de 1 mm. En la Figura 2.19(c) se observa una micrografía de los polvos de aluminio después de 20 horas molienda, donde se observa que el

tamaño se ha reducido en comparación con los polvos de inicio, esto se debe a que durante la molienda los polvos sufren un proceso de fractura lo que conlleva a que reduzcan su tamaño. Los autores concluyeron en esta investigación que es posible obtener polvos finos y aleaciones utilizando un molino planetario, así como la eficiencia de la molienda dependerá en gran medida del material a moler y de la relación de bolas-polvo (BRP).

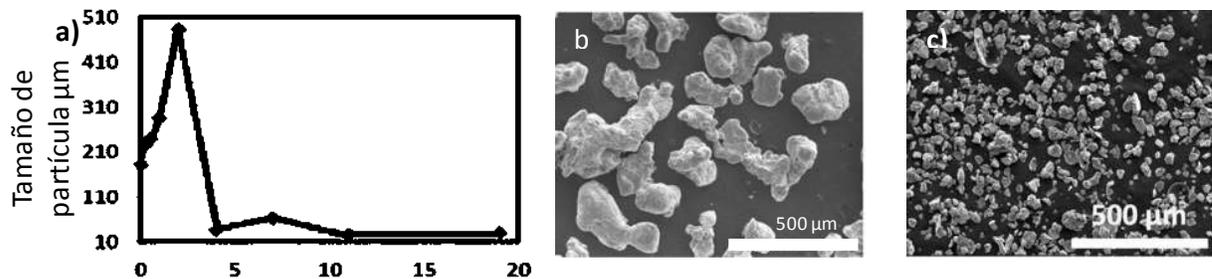


Figura 2.19 (a) Gráfica de tamaño de grano contra tiempo de molienda, (b) imágenes de MEB partículas de aluminio con 0 horas de molienda, (c) imagen de MEB de polvos de aluminio después de 20 horas de molienda [72].

Liang y col. [73] realizaron una aleación Al-Si-Mg utilizando molienda planetaria con una relación de bolas-polvo de 20:1 y una velocidad de 500 rpm y analizaron la microdureza en relación con el tiempo de molienda. En la Figura 2.20(a): se observa un histograma de los tamaños de cristal después de 30 horas de molienda, se aprecian diferentes tamaños debido a que durante la molienda planetaria los polvos son triturados mediante impacto de bolas y por fricción, lo que genera un variación del tamaño de partícula. En la Figura 2.20(b) se muestra un difractograma de rayos-X donde se observa que después de 30 horas de molienda el Si entra en solución con el aluminio, esto se deduce por la disminución en las intensidades de los picos del Si. En la Figura 2.20(c) la gráfica nos indica que a mayor tiempo de molienda la microdureza aumenta, esto se debe a que menor tamaño de grano existe un número mayor de bordes de grano, lo que endurece el material por deformaciones. Los autores concluyeron que por este tipo de molienda se puede alcanzar un tamaño de partícula submicrométrico y la microdureza aumenta con el incremento de tiempo de molienda.

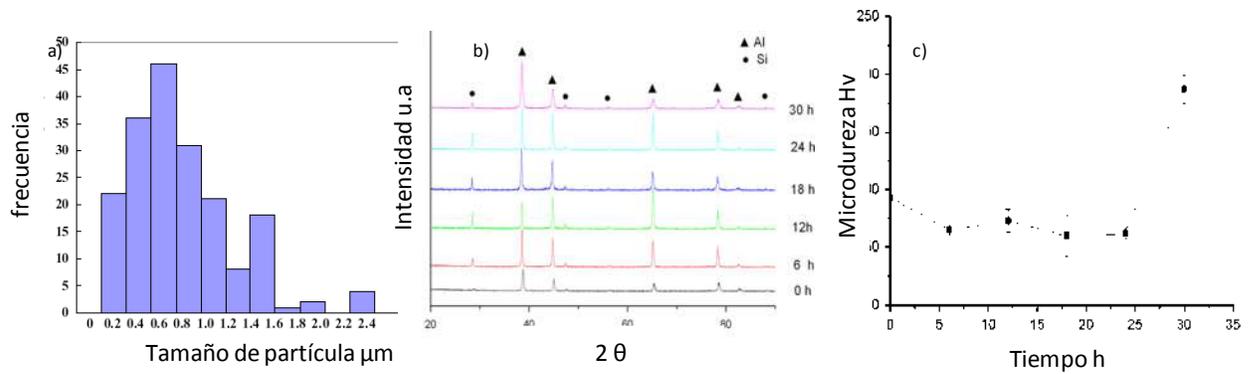


Figura 2.20 (a) Histograma del tamaño de cristal después de 30 horas de molienda, (b) patrón de difracción de la evolución de la aleación de 0 a 30 horas, (c) gráfica de la microdureza en función de los tiempos de molienda [73].

Rikhtegar y col. [15] dispersaron nanotubos de carbono en una matriz de aluminio utilizando un molino planetario y diferentes cantidades de NTC con una velocidad de 200 rpm. En la Figura 2.21(a), se muestra una imagen de MEB donde se observan partículas del compuesto, estas tienen un tamaño aproximado de 40 μm , debido a que durante el proceso de dispersión las partículas se unen por efecto de los impactos en la molienda, lo que genera que estas aumenten de tamaño y cambien forma. En la Figura 2.21(b) se observan algunas partículas con NTCs durante la dispersión los NTCs se incrustan en las partículas de Al. En la Figura 2.21(c) se aprecian los nanotubos en las partículas. Los autores concluyeron que por este método es posible obtener una buena dispersión de hasta 1.5% en peso de NTCs dentro de matriz.

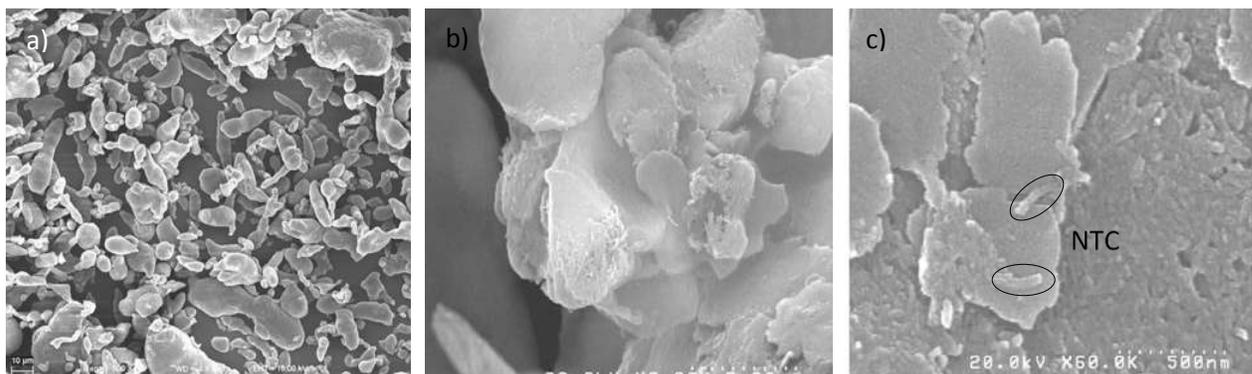


Figura 2.21 (a) Imagen de MEB de los polvos de aluminio con un tamaño aproximado de 40 μm , (b) y (c) imagen de MEB de NTC incrustados en las partículas de Al [15].

Muhammad y col. [74] obtuvieron un compuesto de magnesio reforzado con nanotubos de carbono, llevando a cabo la dispersión del refuerzo por medio de un molino planetario por 4 horas y evaluaron las propiedades mecánicas del compuesto como fueron resistencia a la tracción y límite elástico. En la Figura 2.22(a), se muestra una imagen de MEB de partículas de aluminio con el refuerzo de NTCs, se observa que el tamaño de las partículas del compuesto es de aproximadamente 20 μm . En la figura 2.22(b) se observa un imagen de MET, donde se puede apreciar un NTC incrustado en la partícula de Al vista por alta resolución. En la Figura 2.22(c): la gráfica de ensayo esfuerzo-deformación de la aleación comparada con el compuesto, donde se observa un incremento en el límite elástico de la aleación reforzada con los NTCs. Los autores concluyeron que una mejora en las propiedades se puede obtener con la adición de los NTCs a las aleaciones debido a las excelentes propiedades de los nanotubos y una eficiente transferencia de carga de la matriz hacia el refuerzo.

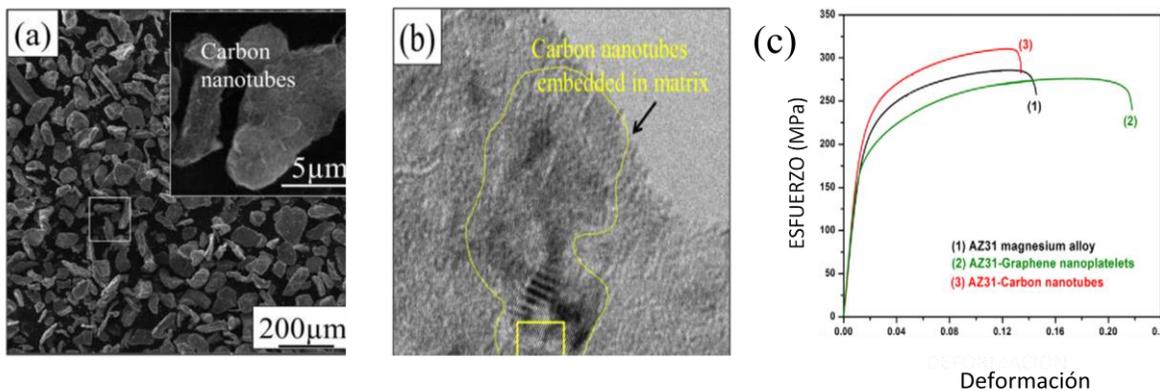


Figura 2.22 (a) Imagen de MEB de partículas de Aluminio y nanotubos incrustados, (b) imagen de MET muestra los NTC incrustados en la matriz del compuesto, (c) Grafica de ensayo esfuerzo-deformación de la aleación y con los refuerzos [74].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para lograr los objetivos planteados en este proyecto de investigación, diferentes actividades experimentales fueron llevadas a cabo, en la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo donde se ubican cada una de las actividades realizadas en orden jerárquico durante el desarrollo del presente trabajo.

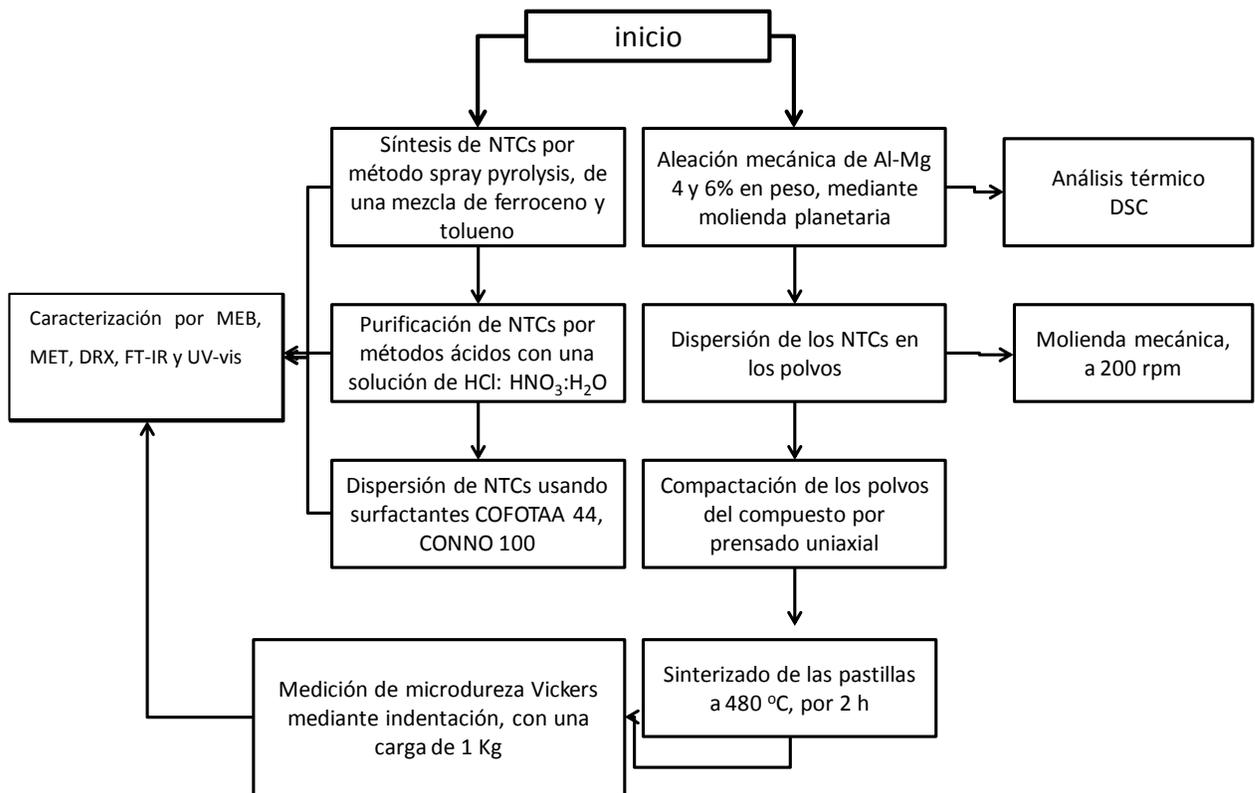


Figura 3.1 Diagrama de flujo de actividades experimentales.

3.1 Síntesis de Nanotubos de carbono

Con el fin de sintetizar los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) altamente alineados, se utilizó un equipo similar al ejemplificado en la Figura 3.2, el cual fue diseñado ocupando un software de uso libre, y el mismo utilizado por Aguilar y col. [41] El método utilizado fue pulverización por pirólisis (spray pyrolysis) de una mezcla de ferroceno portador de los precursores catalíticos y tolueno fuente de carbono necesaria para el crecimiento de los

nanotubos, los cuales se colocaron en un nebulizador y fueron arrastrados hasta la cámara de reacción por medio de gas argón. El crecimiento de los NTCs se llevó a cabo en un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular por 1 h a una temperatura de 850 °C. Los NTCs obtenidos se analizaron por medio de MEB para determinar la longitud y forma de los NTCs, así como EDS para semicuantificar las cantidades de los elementos presentes, DRX y FTIR para identificar las fases y los grupos funcionales en los NTCs.

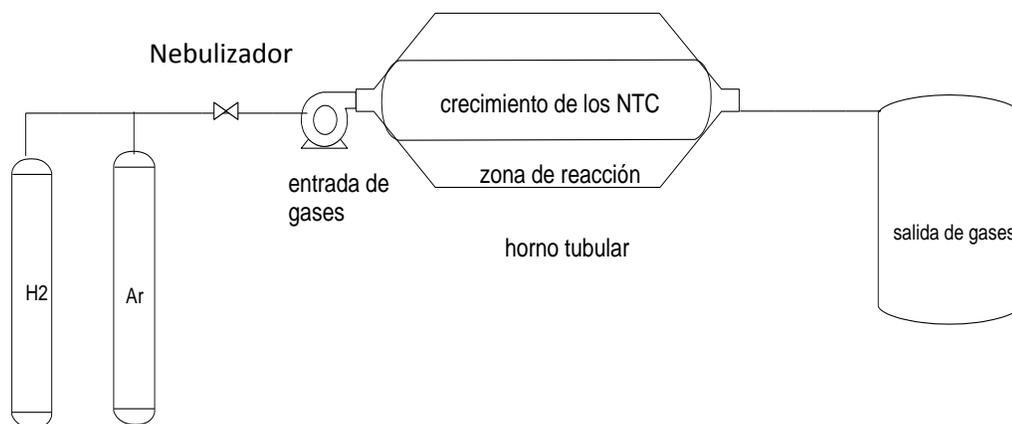


Figura 3.2 Esquema del equipo utilizado para la síntesis de los nanotubos.

3.2 Purificación de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono obtenidos en la etapa anterior contienen grandes cantidades de impurezas que deben ser eliminadas previo a su aplicación final, en esta etapa, NTCs se purificaron usando un tratamiento ácido con el fin de eliminar las contaminaciones presentes y aumentar su pureza, para ello se prepararon diferentes soluciones; 1:1(v/v) de HCl-H₂O relación utilizada por Jahanshani y col. [69] 1:3(v/v) de HNO₃-H₂O relación utilizada por Min y col. [54] y una solución propuesta de 1:1:3 (v/v) de HCl-H₂O-HNO₃. Todas las soluciones se mantuvieron en agitación por 6 horas y una temperatura de 60 °C. Los NTCs se analizaron por MEB para ver su estructura, EDS para semicuantificar los elementos presentes, DRX y FTIR para identificar y comparar los grupos funcionales de los NTCs purificados y sin purificar.

3.3 Dispersión de los nanotubos de carbono mediante surfactantes comerciales

Los nanotubos de carbono aparecen organizados en paquetes aglomerados por lo que debido a esta característica fue necesaria una etapa de pre-dispersión, empleando diferentes surfactantes a

los ya reportados como el dodecil sulfato de sodio (SDS), antes de utilizarlos para realizar la mezcla mecánica junto a los polvos metálicos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple se dispersaron empleando varias combinaciones de surfactantes, como fueron el COFOTAA 44 (ácido amino trimetil fosfónico) y CONNO 100 (Nonil fenol 10), disueltos en agua destilada y alcohol isopropílico, respectivamente. Las suspensiones se pusieron en un baño ultrasónico marca ELMA con 40 Hz. de frecuencia para promover y hacer más eficiente la dispersión de los nanotubos de carbono [70]. La dispersión se monitoreó por espectroscopía de luz ultravioleta hasta encontrar la dispersión adecuada.

3.4 Aleaciones de Al-6%Mg y Al-4%Mg

Para fabricar las aleaciones de Al-Mg 4 y 6% en peso, se adquirieron polvos micrométricos de aluminio y magnesio de la marca Sigma-Aldrich con las características expuestas en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Especificaciones de los polvos de partida

<i>Material</i>	<i>Aluminio (Al)</i>	<i>Magnesio (Mg)</i>
<i>Peso molecular (g/mol)</i>	26.98	24.31
<i>Punto de fusión °C</i>	660.37	648
<i>Punto de ebullición °C</i>	2460	1090
<i>Densidad (g/ml) a 25°C</i>	2.7	1.74
<i>Pureza (%)</i>	99.7	99.98

Con el fin de obtener una Aleación Al-Mg 4 y 6% en peso se utilizó un molino planetario (RESTCH PM-100), con una relación peso de bola-polvo (RPB) de 20:1 y 3% en peso de ácido esteárico como agente controlador de proceso para evitar la aglomeración de los polvos en los medios de molienda. La molienda se monitoreó cada 6 horas por medio de difracción de rayos X hasta encontrar la solución sólida de las aleaciones, y por medio de MEB para ver el cambio en la morfología de las partículas, así mismo por medio de MET se analizaron los polvos para determinar su tamaño de cristal, una vez realizada la aleación mecánica.

3.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

Obtenidas las aleaciones de Al-Mg, los polvos se analizaron por medio de calorimetría diferencial de barrido (DCS) a una velocidad de barrido de 10 °C/min, hasta 700 °C, con una

atmósfera de argón y crisol de platino, ésto con el fin de obtener la temperatura de fusión de las aleaciones y poder determinar la temperatura de sinterización la cual fue elegida de $0.75 T_m$ (temperatura de fusión).

3.6 Prensado uniaxial de los polvos en verde

Para la elaboración de las pastillas, se prepararon pastillas a diferentes presiones de compactación con la intención de determinar la presión adecuada para alcanzar un mayor densificado en verde de las pastillas, reduciendo en lo posible la porosidad. La densidad de las pastillas se midió utilizando el método de Arquímedes y se analizaron por MEB para ver el comportamiento de porosidades en cada pastilla.

3.7 Sinterizado de las pastillas

El sinterizado de las pastillas se llevó a cabo en un horno marca THERMOLYNE con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, previamente calculados a partir de la temperatura de fusión de los polvos en el análisis por DSC. El tiempo de permanencia de las pastillas fue de 2 horas, después de ese tiempo las pastillas fueron templadas inmediatamente en aceite y lavadas con hexano para remover cualquier traza de aceite. A las pastillas sinterizadas se les determinó la densidad y se compararon con las pastillas en verde.

3.8 Medición de microdureza de las pastillas en verde

Una vez obtenidas las pastillas sinterizadas se les midió microdureza Vickers, con una carga de 1 kg. Se realizaron 5 mediciones y se obtuvo el promedio de los valores de dureza. Las pastillas se prepararon mediante un desbaste de la superficie utilizando papel de SiC número 600, 800, 1000 y 1500 (granos por pulgada cuadrada). Las huellas de indentación se analizaron mediante MEB.

3.9 Dispersión de los nanotubos de carbono en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica de bolas

En esta etapa se procedió a la dispersión del material de refuerzo (NTCs) en 0.5 % peso en los polvos de las aleaciones de Al-Mg 4 y 6% en peso. Los experimentos de mezclado de los NTCs con las aleaciones se efectuaron utilizando ultrasonido por 5 minutos, enseguida se procedió a colocarlos en agitación magnética por 2 horas a una temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, después las

suspensiones se filtraron y se secaron en un horno a 100 °C. Una vez secos se llevaron a dispersar en el molino planetario a una velocidad de 200 rpm y una relación de bolas/polvos de 10:1, para proteger a los NTCs de una fractura. La estructura de los polvos resultantes fue evaluada mediante MEB y MET donde se analizó el tamaño y distribución de tamaño de las partículas.

3.10 Consolidación del compuesto

Las muestras del material compuesto de los NTCs con las aleaciones previamente dispersas, se compactaron utilizando la presión calculada anteriormente, los polvos se colocaron en un vial de acero inoxidable a una presión de 516 MPa utilizando una prensa hidráulica. Posteriormente las pastillas obtenidas se sinterizaron y se les midió la densidad. Ambas pastillas se analizaron por MEB para ver la morfología y porosidad de las mismas y por DRX para identificar alguna posible segunda fase diferente a los polvos de molienda ya analizados.

3.11 Caracterización estructural del material

Las técnicas mencionadas anteriormente para la caracterización estructural se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM, en el microscopio electrónico de transmisión marca PHILIPS modelo TECNAI F20 con 200 keV de trabajo, el difractómetro BRUKER modelo D8 advances con 40kV de trabajo, con un barrido de 20° a 100° y una velocidad de 1 s/paso. El espectrómetro de luz-ultravioleta marca OCEAN-OPTICS USB 4000 y el espectrómetro FT-IR BRUKER TENSOR 27 con un rango de operación de 4000 a 400 cm^{-1} . Proporcionaron la información necesaria cristalográfica y estructural de los materiales de partida así como del compuesto.

3.12 Medición de la microdureza del material.

La medición de la microdureza se realizó con un equipo de indentación marca Micro Photonic Inc. con un indentador de punta de diamante aplicando una carga de 1Kg. obteniendo un promedio de los valores arrojados por el equipo.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Con el fin de estudiar la influencia de los nanotubos de carbono en las propiedades del material compuesto, primero se realizó un análisis de éstos una vez obtenidos por el método de “spray pyrolysis” para conocer su morfología e identificar los cambios tanto físicos como químicos que sufrieron durante las etapas de la investigación, de igual forma los polvos metálicos precursores se analizaron y se monitorearon en cada etapa hasta la formación del material compuesto, las propiedades del material compuesto se compararon con el del material sin refuerzo con el fin de analizar la influencia de los NTCs en las propiedades del compuesto.

4.1 Síntesis de nanotubos de carbono

El material de refuerzo, nanotubos de carbono fueron obtenidos por el método de “spray pyrolysis” de una mezcla de ferroceno-tolueno, los cuales se analizaron por medio de microscopía electrónica de barrido a diferentes aumentos, esta técnica permitió conocer la morfología de los NTCs, así como la longitud y el diámetro de los nanotubos sin purificar, por medio de espectroscopía de energía dispersada (EDS) se cuantificaron los elementos presentes en los nanotubos de carbono, mediante espectroscopía de FTIR se analizaron los posibles grupos funcionales y por medio de difracción de rayos X se analizó cualitativamente las fases presentes.

En la Figura 4.1(a), se presenta una imagen de MEB a 100x, donde se observa el crecimiento vertical de los NTCs, esto se debe principalmente a que el carbón presente en la fase gaseosa precipita sobre las nanopartículas de hierro depositadas en el sustrato a partir de la descomposición a alta temperatura del ferroceno. En este procedimiento primero ocurre la segregación de NPs de Fe, lo que genera centros catalíticos sobre el sustrato, una vez que las NPs alcanzan un tamaño adecuado, los átomos de carbono precipitan sobre ellas y comienzan a formarse tubos de carbono con estructura electrónica sp^2 , el proceso continúa hasta saturar la nanopartícula de hierro, esto da paso a la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) enrollados y sin entrelazar, las fuerzas de Van der Waals son las responsables de mantener unidos y alineados, por lo que los nanotubos se obtienen en forma de paquetes. En esta etapa es importante que la fuente de carbono tenga una alta pureza pues de lo contrario los

nanotubos de carbono no crecen de manera alineada y su longitud es mucho menor comparada con los obtenidos con materiales de alta pureza así mismo sus propiedades disminuyen.

En la Figura 4.1(b), se observa una imagen de MEB a 40000x del diámetro de los NTCs, que es mayor a 200 nm, el cual dependerá del diámetro de las nanopartículas catalizadoras donde crecen, así como también del carbono presente en la fase gaseosa que al no encontrar una nanopartícula para crecer se deposita sobre las paredes de los nanotubos aumentando su diámetro.

En la Figura 4.1(c) se muestra un análisis de espectroscopía de dispersión de energía (EDS), donde se observa que los elementos presentes en los NTCs son: carbono correspondiente a los nanotubos y al carbono amorfo que se forma como subproducto del proceso de síntesis, hierro presente en los NTCs en forma de nanopartículas, estos se encuentran en los extremos de los nanotubos, incrustados y adheridos a ellos, esto debido a que durante el crecimiento algunas nanopartículas se encuentran sobre la superficie del sustrato, donde se lleva a cabo el crecimiento y otras se depositan sobre el nanotubo de carbono y algunas otras al no encontrar sustrato o lugar donde depositarse se adhieren a las paredes de los NTCs, y oxígeno que forma parte de la oxidación de las NPs de hierro [42].

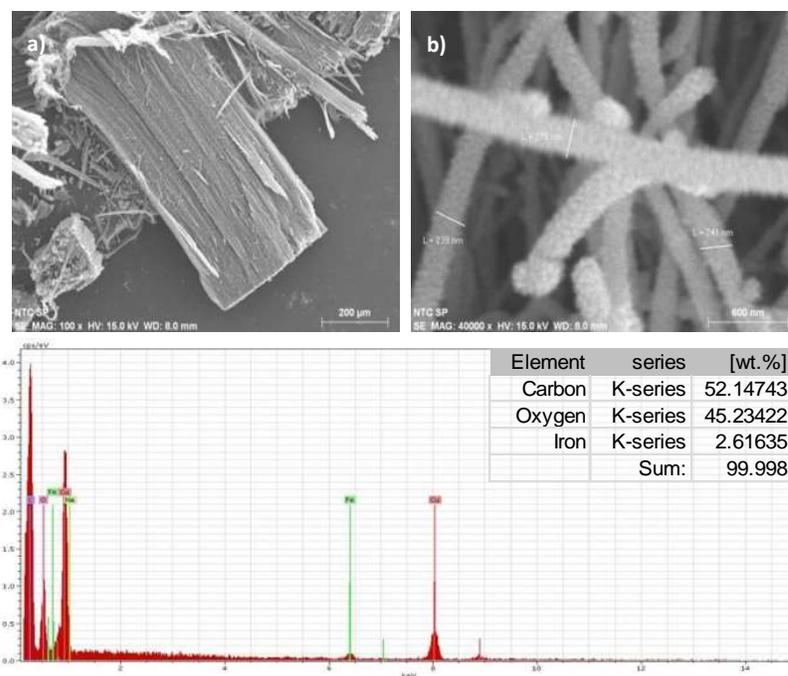


Figura 4.1 (a) Imagen de MEB del empaquetamiento de los NTCs, (b) imagen de MEB del espesor de los NTCs, (c) EDS de los nanotubos de carbono sin purificar.

En el Figura 4.2, corresponde al patrón de difracción de rayos X de los NTCs, donde se identifica carbono grafito de los nanotubos de carbono, según la tarjeta JCPDS No. 03-065-6212, así como también se identifica la presencia de carburo de hierro como un subproducto de la reacción JCPDS No. 00-037-0999 y óxido de hierro JCPDS No. 089-3854 comprobando la información obtenida en el análisis por EDS.

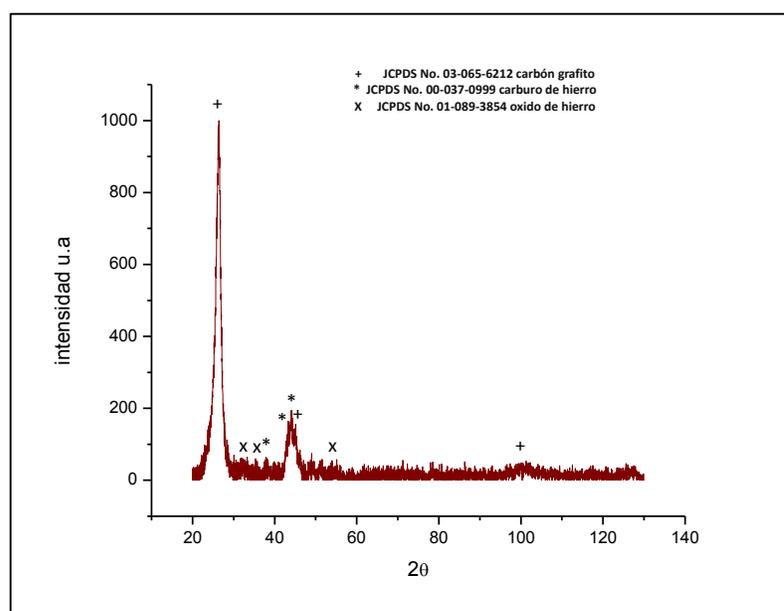


Figura 4.2 Difractograma de rayos-X de nanotubos sin purificar.

En la Figura 4.3 se muestra el espectro FTIR de los nanotubos de carbono sintetizados sin purificar, donde se observan longitudes de onda a 3421 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de tensión de grupos hidroxilo (C-OH), e indicios de agua adsorbida proveniente del ambiente, a 3200 cm^{-1} se encuentran los grupos funcionales carboxílicos (-COOH), estos grupos se forman dentro de la cámara de reacción y de igual forma se adhieren a las paredes de los NTCs, en las bandas de $2922, 2851, 2377\text{ cm}^{-1}$ estas reflexiones son características de los enlaces (C-C) de los nanotubos de carbono. Las longitudes de onda en $1750-1550\text{ cm}^{-1}$ muestran la presencia de fuertes enlaces del hidrógeno y los grupos OH; a éstas se les puede asignar el grupo C-O de diferentes compuestos como pueden ser ácido carboxílico o cetona. En la reflexión 1630 cm^{-1} se encuentra el enlace (C-O) esta banda aparece principalmente en la presencia de óxidos mientras que las longitudes de onda de $1300-950\text{ cm}^{-1}$ comprueban la presencia de C-O [43].

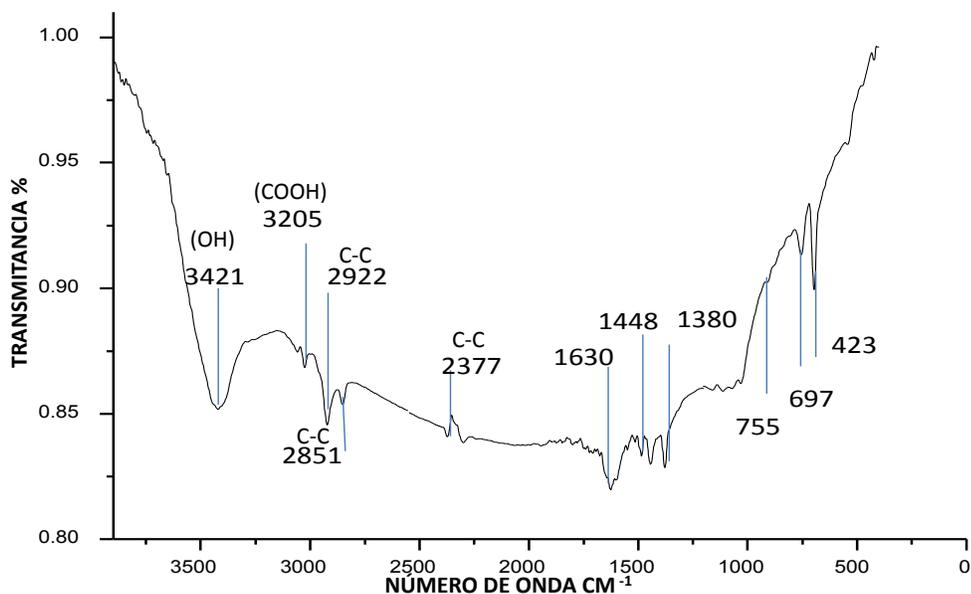


Figura 4.3 Espectrograma de FT-IR de nanotubos de carbono sin purificar.

4.2 Purificación de nanotubos de carbono.

Obtenida la información de la estructura y composición de los nanotubos de carbono, la cual indicó la presencia de subproductos o contaminaciones que deben ser eliminadas previo a una aplicación final, el proceso de purificación de los NTCs se llevó a cabo mediante un tratamiento ácido mediante diferentes soluciones con la intención de aumentar su pureza.

En la Figura 4.4(a) se presenta una imagen de MEB donde se observa que después del tratamiento de purificación mediante una solución 1:1 (v/v) de HCl/H₂O, la mayoría de los NTCs siguen manteniendo NPs de hierro adheridas e incrustadas, debido a que por medio de este tratamiento sólo es posible eliminar el carbono amorfo, dejando intactas a las NPs que cumplen su función como catalizador [69]. La Figura 4.4(b) presenta un análisis EDS donde se cuantifican los elementos presentes en los nanotubos, comprobando la información de la Figura 4.4a que en los NTCs hay una disminución del hierro y un aumento del carbono en comparación con los NTCs sin purificar debido principalmente a que el carbón amorfo se solubiliza en la solución de HCl sin afectar los NTCs, gracias a su gran resistencia a la corrosión; y no muy efectivo para eliminar NPs de fierro, aunque utilizando este ácido si hay una pequeña disminución de hierro en

los NTCs. Al tener presencia de hierro es muy fácil que ocurra una oxidación, por lo que en el análisis EDS también hay una ligera disminución del oxígeno el cual también es proveniente del ambiente. La Figura 4.4(c) presenta una imagen de NTCs después del proceso de purificación con una solución de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, donde se observa que las nanopartículas de hierro y otras contaminaciones son menores en comparación con los nanotubos de carbono de la Figura 4.3a, esto es gracias a que durante el proceso de purificación el HNO_3 remueve los catalizadores adheridos a los nanotubos al mismo tiempo que los óxidos metálicos se disuelven en la solución ácida [54]. La Figura 4.4(d) muestra el análisis por EDS el cual confirma la disminución del hierro presente en forma de nanopartículas así como de óxidos metálicos, debido a que el hierro es soluble en HNO_3 , de igual forma se observa que la cuantificación de carbono aumenta. Ante la ineficiencia por eliminar totalmente las contaminaciones presentes en los nanotubos de carbono se optó por combinar las soluciones anteriores con la intención de alcanzar una mayor pureza en los NTCs y de comparar esta combinación de soluciones con cada una de ellas.

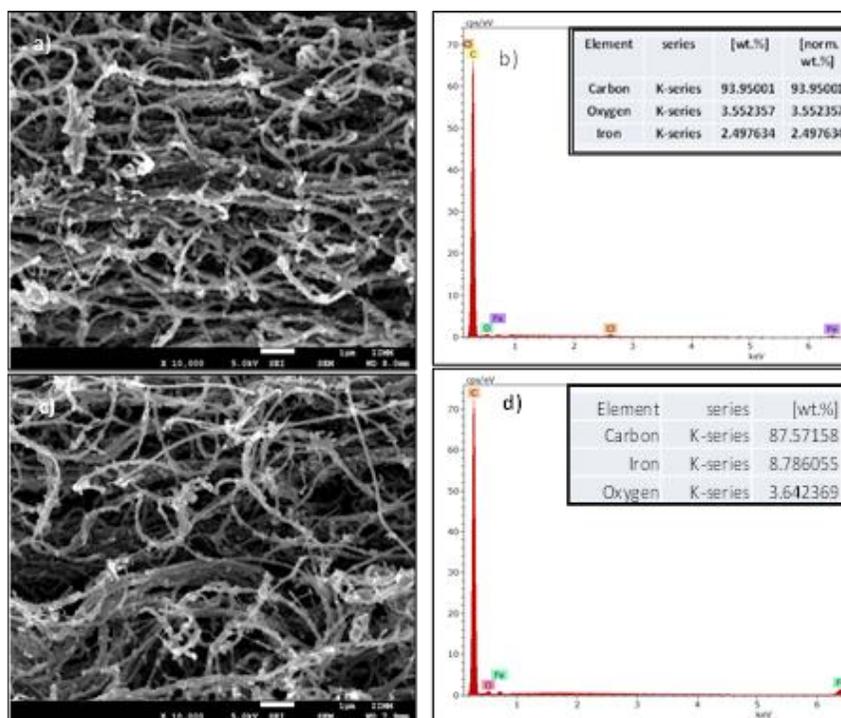


Figura 4.4 Análisis de los diferentes tratamientos de purificación de NTCs por MEB, (a) micrografía de NTCs purificados con HCl, (b) espectro de EDS y cuantificación de los elementos presentes, (c) micrografía de NTCs purificados con HNO_3 , (d) espectro de EDS y cuantificación de los elementos presentes.

En la Figura 4.5(a) se presenta una imagen de MEB a 10000x de los NTCs purificados por medio de una solución de HCl/H₂O/HNO₃ en un relación 1/1/3 (v/v), se observa como los nanotubos de carbono no cuentan con nanopartículas de hierro adheridas a las paredes de los NTCs, la Figura 4.5(b) muestra una amplificación a 20000x donde se confirma la disminución de las NPs de fierro tanto en los extremo como en las paredes y en la mayoría de los nanotubos.

En la Figura 4.5(c) encontramos las medidas del diámetro de los NTCs los cuales van de 60 a 100 nm, que comparados con el diámetro de los NTCs sin purificar es notable la disminución, esto es gracias a que por este tratamiento de los ácidos combinados eliminan al mismo tiempo tanto el carbón amorfo por medio del HCl y las nanopartículas de Fe por medio del HNO₃, así también el tiempo de ultrasonido y la temperatura juegan un papel muy importante en esta etapa del proceso pues la energía suministrada por medio del ultrasonido permite que los nanotubos de carbono se desagloren y la solución actúe más a fondo eliminando las contaminaciones que se encuentran entre los NTCs; y la temperatura la cual al ser mayor, incrementa la solubilidad de las impurezas en la solución y que combinados todos estos factores ayudan a incrementar la pureza de los NTCs hasta en un 98%, esto lo confirma el análisis EDS en la Figura 4.5(d), donde se aprecia que la cantidad de C presente es del 98% y 1.95% de Fe el cual se encuentra incrustado en los nanotubos y por su gran resistencia a la corrosión no pudieron ser eliminados.

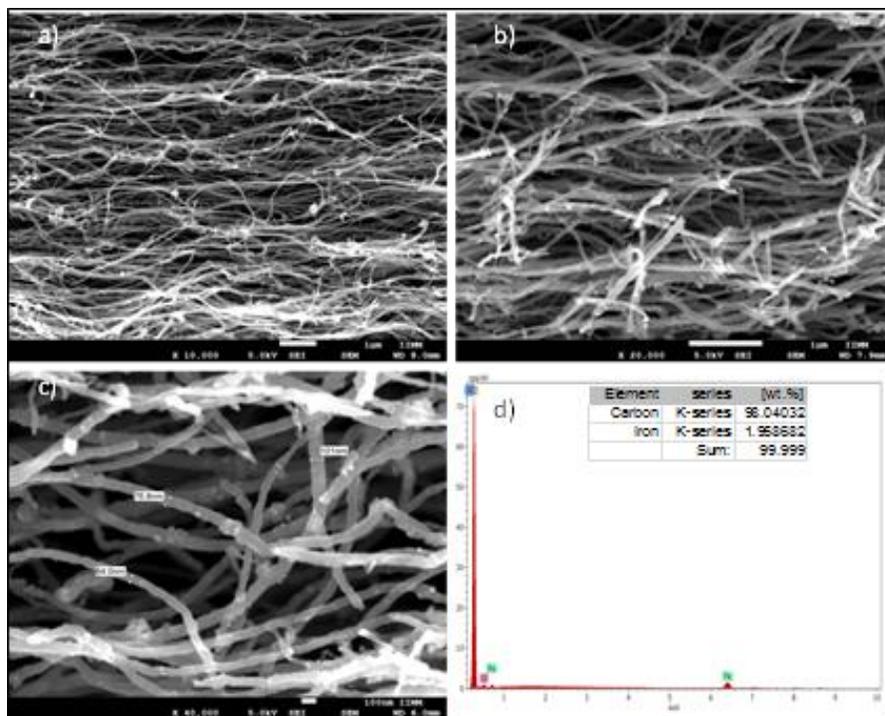


Figura 4.5 Análisis por MEB de nanotubos de carbono purificados por medio de la combinación de ácidos, (a) micrografía a 10000x, (b) micrografía a 20000x, (c) medidas del diámetro de los NTCs, (d) espectro de EDS y cuantificación de elementos en los NTCs.

El proceso de purificación llevado a cabo en el paso anterior se le conoce como nitración en el cual aparte de purificar los NTCs estos sufren una funcionalización es decir ingresan a la estructura de los nanotubos grupos funcionales carboxílicos, carbonilos entre otros. En la Figura 4.6 se observa un espectro de FT-IR resultado del proceso de purificación y funcionalización de los NTCs, donde una banda en la longitud de onda de 3421 cm^{-1} característica del grupo funcional hidroxilo incrementa su intensidad, debido generalmente a que durante el proceso de purificación y/o nitración se generan aperturas o defectos en las paredes de los nanotubos de carbono y donde se absorben las moléculas de los grupos funcionales carboxílicos, esta banda es asociada al agua adsorbida del medio donde se realizó la purificación de igual forma se aprecian que las bandas de 3200 a 1630 cm^{-1} de los enlaces C-C desaparecen debido a que los espacios son ocupados por los grupos carboxilos y carbonilos, las bandas 1500 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} asignadas a la extensión del grupo carbonilo, confirman la funcionalización efectiva en la superficie de los nanotubos de carbono, que pueden darse principalmente en los defectos superficiales causados

por partículas metálicas y en la zona con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} , la asignación de las bandas es generada por absorciones individuales, en esta zona de longitudes de onda, muestran pequeñas diferencias en la estructura de los nanotubos y la constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción, se aprecia la aparición de una banda a 1190 cm^{-1} , reflexión característica de los enlaces C-N y C-Cl originadas por el proceso de nitración en la purificación.[68].

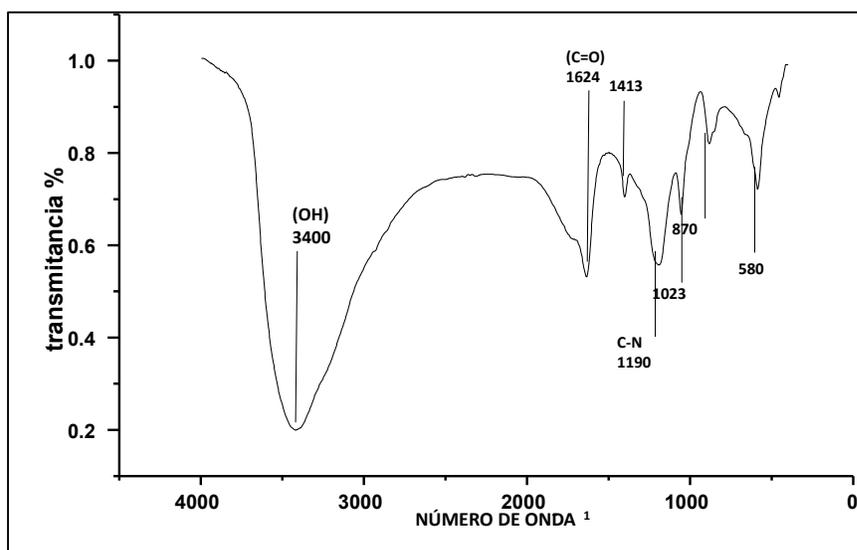


Figura 4.6 Espectro de FT-IR de nanotubos purificados por medio de la combinación de dos ácidos.

4.3 Dispersión de los nanotubos de carbono.

La etapa de dispersión de los NTCs se considera como una de las más importantes en esta investigación, debido a que para ser utilizados como refuerzo y aprovechar al máximo sus propiedades es necesario tenerlos y utilizarlos de manera individual en el composito, para lograr este objetivo, se realizaron soluciones de los dos surfactantes comerciales COFOTAA 44 (ácido amino trimetil fosfónico) y CONNO 100 (Nonil fenol 10) disueltos en H_2O y alcohol isopropílico respectivamente. Para lograr una dispersión adecuada donde los nanotubos no precipitaran, se utilizó el ultrasonido.

En la Figura 4.7, se muestran las dispersiones a simple vista, mediante el uso de los surfactantes a diferentes concentraciones, el inciso (a) corresponde al surfactante COFOTAA 44 y el (b) al CONNO 100, en la imagen las concentraciones; van de 0.5 mg/mL a 7 mg/mL de surfactante en H₂O y alcohol isopropílico respectivamente.

En la imagen correspondiente a 0.5 mg/mL se observa una solución coloidal más oscura que las otras, esta es la concentración micelar donde se forman las micelas, donde los nanotubos se mantienen en una dispersión estable, esto se debe principalmente a que las moléculas del surfactante recubren a los nanotubos de modo que la parte hidrofóbica, se adhiere al NTC y la parte hidrofílica queda orientada hacia el agua, generando así una dispersión por medio de fuerzas de dispersión por repulsiones electrostáticas, responsables de la estabilidad coloidal[75].

A medida que la concentración de surfactante aumenta las soluciones se van aclarando, esto es indicio de una precipitación de nanotubos de carbono, la cual ocurre a debido a la formación de un gran número de micelas de surfactante alrededor de los NTCs, llevándose así una reducción en las fuerzas de atracción electrostática lo cual, con lleva a una reaglomeración de NTCs y a una precipitación de los mismos lo que hace que la dispersión estable desaparezca esto se puede observar en las concentraciones de 0.6 a 7 mg/mL, el fenómeno ocurre para los surfactantes y en el cual la mejor concentración fue 0.5 mg/mL.

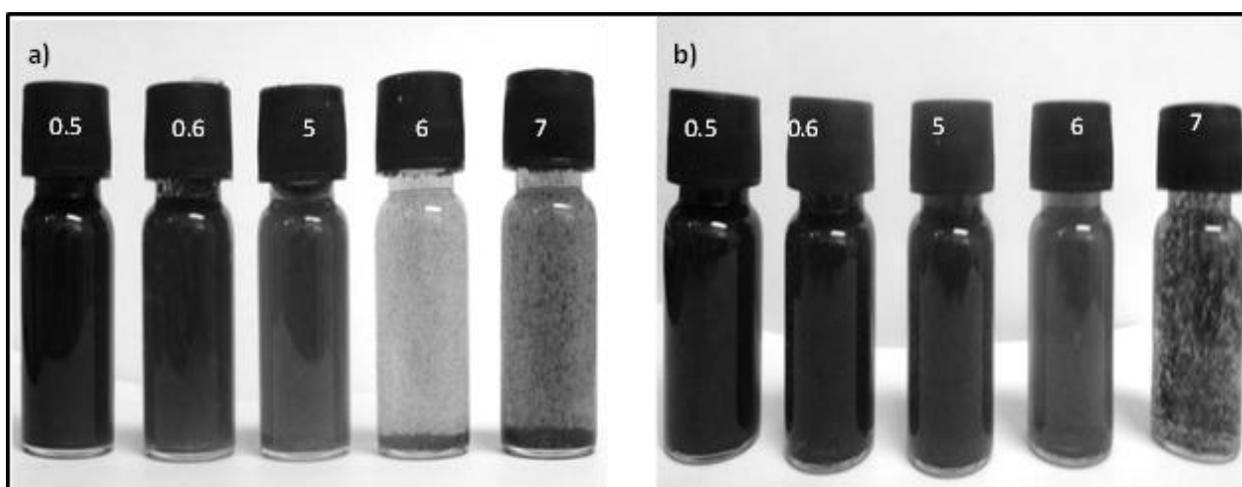


Figura 4.7 Dispersión de los nanotubos de carbono después de 5 meses, (a) usando diferentes concentraciones de CONNO 100, (b) usando diferentes concentraciones de COFOTAA 44.

En la Figura 4.8 se muestran los espectros de luz ultravioleta obtenidos de las mediciones de las diferentes concentraciones de los surfactantes utilizados, donde se observan reflexiones entre 200 y 300 nm, la reflexión característica de los NTC se encuentra a 250 nm aproximadamente [10], estas bandas aparecen debido a que antes de colocar las muestras en ultrasonido, ninguna absorción de surfactante es evidente, durante el proceso de ultrasonido la energía mecánica proporcionada es suficiente para superar las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidos a los NTCs, produciendo huecos o espacios entre los NTCs por donde ingresan las moléculas de surfactante, produciendo una desaglomeración y una dispersión de los mismos.

En la Figura 4.8(a) se observa el espectro de uv-vis para el surfactante COFOTAA 44, el cual indica en diferentes colores el comportamiento de las dispersiones, los picos 1 y 2 corresponden a las concentraciones de surfactante de 6 y 7 mg/mL, a esta concentración la mayoría de los nanotubos de carbón han precipitado por lo que los picos de absorbancia son de menor intensidad, el pico 3 corresponde a la concentración 5 mg/mL, indica que existe una dispersión bimodal es decir hay NTCs completamente desaglomerados pero a su vez hay NTCs empaquetados, así lo indica la presencia de un doble pico, ésta a su vez origina la intensidad del pico pues hay una mayor absorbancia, el pico 3 corresponde a la concentración de 0.6 mg/mL, presenta una meseta lo que indica la presencia de diferentes formas, es decir, hay NTCs dispersos pero a su vez hay empaquetados y otros que se encuentra aglomerados o enredados y el pico 4 que corresponde a la concentración de 0.5 mg/mL el cual indica por el ancho del pico una distribución uniforme es decir los NTCs se encuentran dispersos, sin aglomerados ni paquetes de NTCs.

En la Figura 4.8(b) se observa el espectro de uv-vis para el CONNO 100, el cual presenta en la mayoría de los picos de absorción un segundo pico el cual es indicio de la distribución bimodal de los NTCs [71], los cuales se encuentran dispersos en su mayoría pero otros permanecen aún empaquetados, teniendo en cuenta estos resultados y los obtenidos de las dispersiones a simple vista se optó por utilizar el surfactante COFOTAA 44 a una concentración de 0.5 mg/mL, en la cual se obtiene una dispersión uniforme y estable que se mantiene por varios meses.

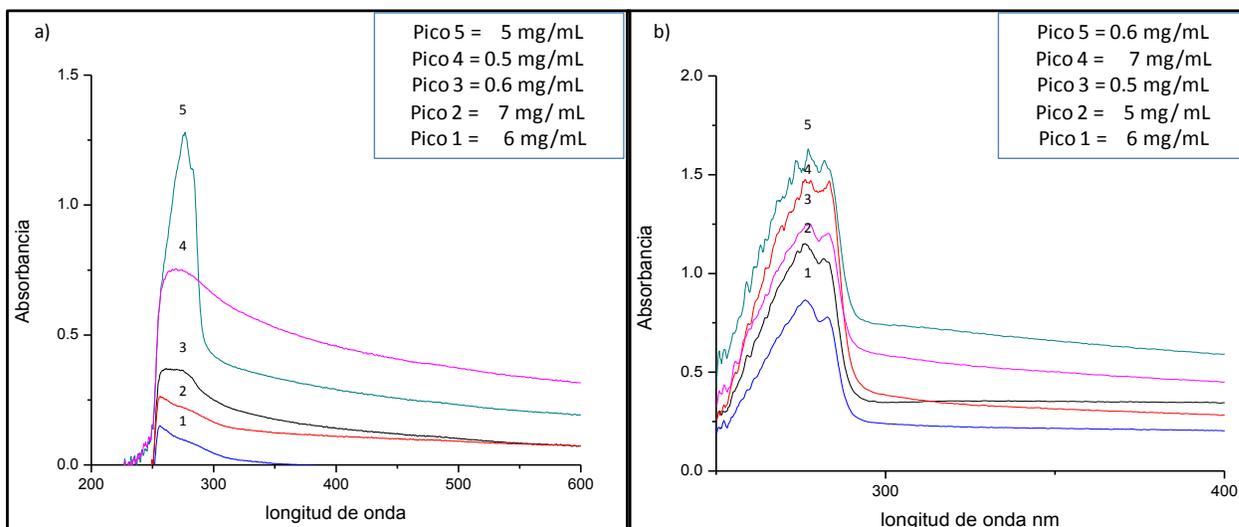


Figura 4.8 Espectros de luz ultravioleta, (a) espectrograma del surfactante CONNO 100 a diferentes concentraciones, (b) espectrograma del surfactante COFOTAA 44 a diferentes concentraciones.

La caracterización de las dispersiones realizada por espectroscopía de Uv-vis mostró el comportamiento una vez que se dejaron reposar, obtenidos los resultados las muestras se observaron en MEB con la finalidad de corroborar la información anterior.

En la Figura 4.9 se muestran imágenes de MEB a 10000x de NTCs dispersos en el COFOTAA 44 teniendo como solvente el H₂O, dando muy buenos resultados en la dispersión a concentración de 0.5 mg/mL, la cual se aprecia en la Figura 4.9(a), donde los NTCs se encuentran desaglomerados y dispersos individualmente por todo el portamuestra, debido a que con esta concentración las moléculas del surfactante forman micelas de NTCs lo que genera al mismo tiempo una repulsión electrostática que mantiene la dispersión coloidal estable, comparando este resultado con el espectro de uv-vis se confirma que ésta es la concentración óptima, en la 4.9(b) se observan los NTCs de igual forma desaglomerados, aunque a diferencia de la Figura 4.9(a) éstos comienzan a reaglomerarse o enredarse, es por ello que en Uv-vis esta concentración presenta una meseta, ésta diferencia de formas se debe a que al aumentar la cantidad de surfactante ocurre una inversión en la adsorción lo que genera una precipitación de los NTCs. En las Figuras 4.9(c), 4.9(d) y 4.9(e) se observa que los NTCs se aglomeran y forman tipos escamas,

esto se debe a un exceso de surfactante, lo que provoca que se vuelvan muy pesados y ocurra una precipitación y el exceso se deposite sobre ellos.

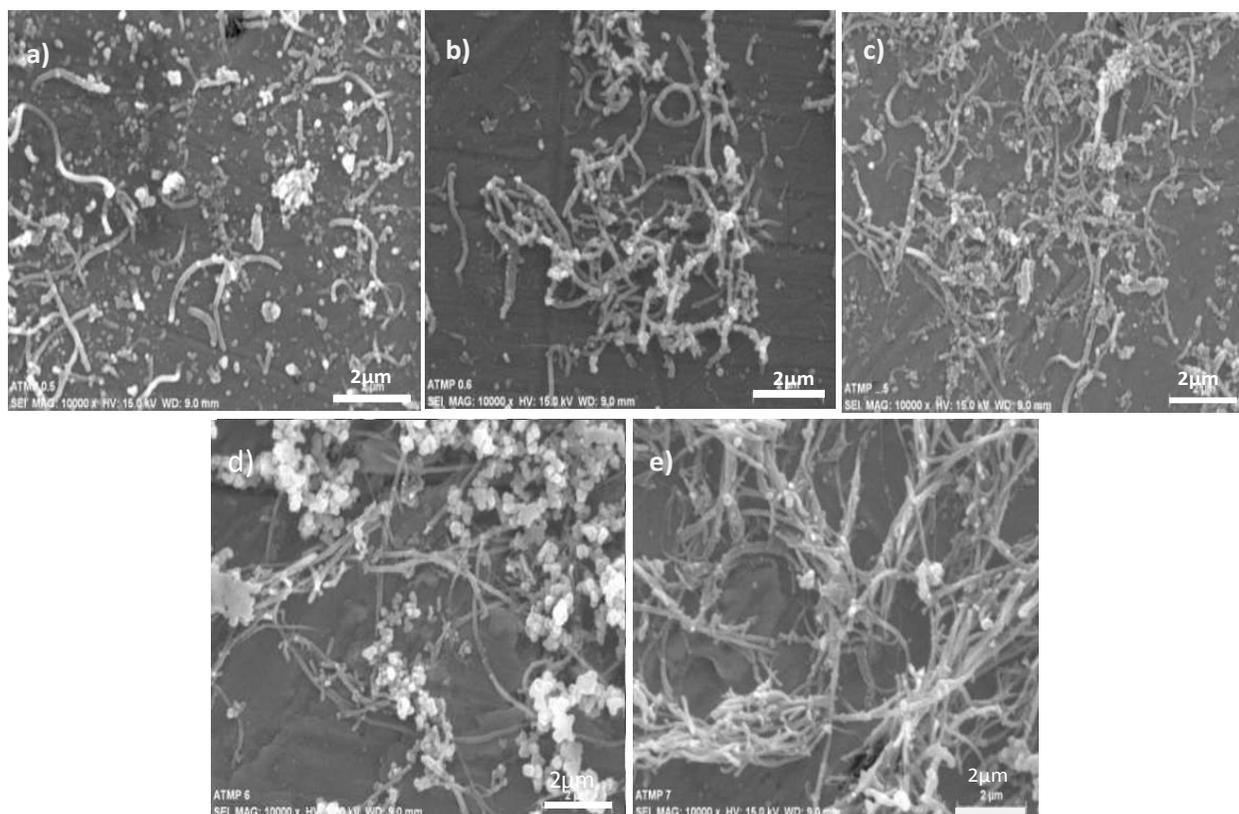


Figura 4.9 Micrografías de MEB de la dispersión de los NTCs utilizando COFOTAA 44 (a) 0.5, (b) 0.6, (c) 5, (d) 6, (e) 7, gr de surfactante/mL de H₂O.

En la Figura 4.10 se muestran micrografías de MEB a 10000x, de los NTCs dispersos en el CONNO 100 teniendo como solvente alcohol isopropílico, dando mejor resultado la concentración de 0.5 mg/mL, en la Figura 4.10(a) se puede observar que a menores cantidades de surfactante se logra una dispersión estable de algunos NTCs de igual forma que en el surfactante COFOTAA 44, los nanotubos están dispersos y separados individualmente por todo el portamuestras así mismo se puede apreciar que hay formaciones de aglomerados en algunas regiones del portamuestras lo que confirma la presencia de dos picos en el análisis de uv-vis de la Figura 4.8(b), en la Figura 4.10(b) se puede ver como los NTCs tienden a reaglomerarse y a colocarse unos encima de otros. En las siguientes Figuras (4.10c, 4.10d y 4.10e) las cantidades de surfactante aumentan y se aprecia la formación de escamas de aglomerados debido a un

exceso de surfactante, los resultados obtenidos en esta etapa del proceso confirman que este surfactante no es tan eficiente para lograr una dispersión coloidal estable, ya que después de unos días los NTCs precipitan. Las cantidades utilizadas en los experimentos fueron las mismas para poder hacer la comparación de un surfactante con el otro, encontrando que la mejor cantidad y el mejor surfactante es a 0.5 mg/mL del COFOTAA 44.

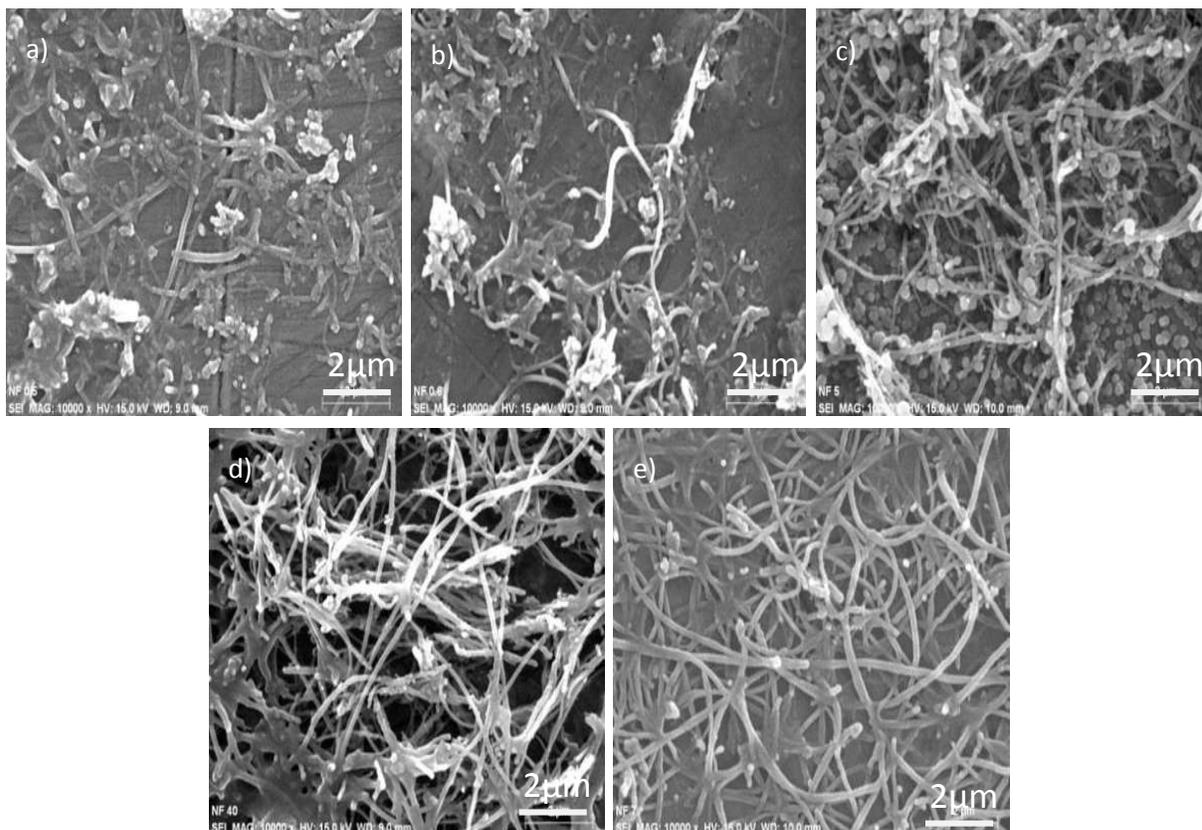


Figura 4.10 Micrografías de MEB de la dispersión de los NTCs utilizando CONNO 100, (a) 0.5, (b) 0.6, (c) 5, (d) 6, (e) 7, mg de surfactante/mL de alcohol.

Suspensiones coloidales estables de nanotubos de carbono dispersos fueron obtenidas mediante el uso de surfactantes comerciales y gracias a factores como: que los nanotubos de carbono actúan como superficies hidrofóbicas ocasionando que las moléculas del surfactante sean adsorbidas por la parte hidrofóbica y el grupo hidrofílico quede orientado hacia la fase acuosa, la interacción entre el surfactante y los nanotubos de carbono produce una densidad de carga superficial, lo que ocasiona repulsiones electrostáticas, lo que mantiene la dispersión coloidal estable y la energía suministrada por el ultrasonido, la cual de nueva cuenta juega un papel importante en la

dispersión pues genera suficiente energía para vencer las fuerzas de Van der Waals, que mantienen unidos los nanotubos, permitiendo a su vez que las moléculas de surfactante, recubra toda la superficie y se lleve a cabo la dispersión con una mayor cinética del proceso.

4.4 Mecanosíntesis de Al-Mg 4% y 6% en peso

Obtenidos y caracterizados los nanotubos de carbono el siguiente paso para lograr el objetivo de esta investigación, fue el de obtener una matriz metálica, la cual fue sintetizada mecánicamente en un molino planetario, los polvos metálicos se analizaron cada 6 horas de molienda con la finalidad de observar el cambio en la morfología así como determinar el tiempo necesario para obtener la aleación.

En la Figura 4.11 se muestran los patrones de difracción de rayos X, donde se observa la evolución de la aleación a partir de los polvos de Al y Mg hasta el tiempo en que se logró la aleación, en la Figura 4.11(a) se aprecia el difractograma de los polvos de partida que muestran varios picos que corresponden a los planos cristalográficos de difracción de una estructura FCC (111) (200) (220) y (311) los cuales son característicos del aluminio según la tarjeta JCPDS (03-065-2869) y los planos cristalográficos de difracción del magnesio (101), (002), (100) y (102) según la tarjeta JCPDS (03-065-3365); a medida que evoluciona el proceso de molienda se observa como disminuye la intensidad de los picos del magnesio y los picos de aluminio se van ampliando como consecuencia de una disminución del tamaño de partícula y de los defectos cristalinos, inducidos principalmente por la fragmentación de los polvos en la molienda [76], esto se observa en el difractograma correspondiente a 6 horas donde aún hay presencia del magnesio, lo mismo ocurre a 12 y 18 h donde la intensidad de los picos característicos del magnesio, van desapareciendo lo que indica que el magnesio está ingresando a la red del aluminio, en el difractograma de 24 horas de molienda se puede apreciar que sólo permanecen los picos de difracción del aluminio, lo que indica que la solución sólida se ha llevado a cabo y no ocurrió transformación de fase alguna durante el proceso de mecano-síntesis.

En la Figura 4.11(b) se observa el patrón de difracción para la aleación Al-Mg 6%, en este de igual forma se observan los picos característicos de los planos cristalográficos de difracción correspondientes al aluminio.

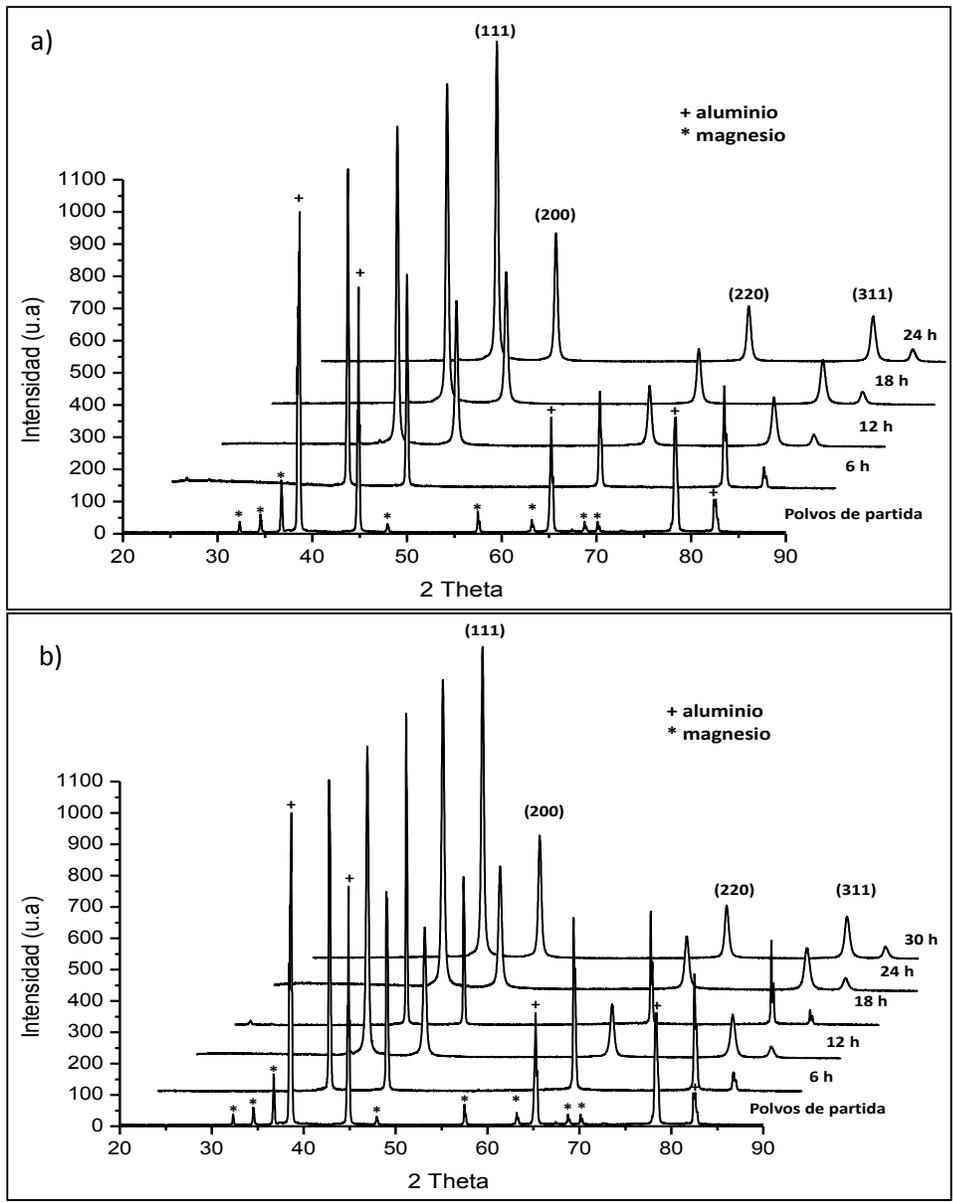


Figura 4.11 Difractogramas de rayos X de las Aleaciones, (a) Al-Mg 4% peso, (b) Al-Mg 6% peso.

Comenzando con los polvos de partida, se nota la presencia de magnesio y aluminio a medida que la molienda mecánica se realiza se observa que después de 6 horas de molienda hay una notable disminución en la intensidad de los picos de magnesio y una ampliación de los picos de aluminio, en los difractogramas correspondientes a 12, 18 y 24 h, se aprecia que los picos han desaparecido casi por completo a la vez que los picos correspondientes al aluminio van ensanchándose lo que indica que el tamaño de cristal del aluminio sigue disminuyendo y una

cantidad de defectos cristalinos se encuentran presentes, en el difractograma de 30 h se observa que los picos de magnesio han desaparecido por completo lo que indica que la solución sólida del magnesio en el aluminio se ha llevado a cabo sin la formación de alguna fase secundaria [73].

Con el incremento del tiempo en la molienda mecánica es sabido que el parámetro de red del solvente sufre un incremento, esto se puede apreciar con el desplazamiento de los picos de difracción a ángulos menores, así como también empleando programas o software de uso libre, los que nos ayudan a determinar el incremento de este parámetro.

La Figura 4.12, muestra la evolución del parámetro de red en función de las horas de molienda y donde se aprecia que a medida que la molienda se lleva a cabo, una gran cantidad de energía es generada lo que crea una gran cantidad de defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento y vacancias, por donde los átomos de Mg ingresan a la estructura del aluminio provocando una expansión de la red, el parámetro de red crece debido principalmente a que el magnesio ingresa a la red cristalina del aluminio, por medio de defectos atómicos sustitucionales, es decir que un átomo de magnesio toma el lugar de un átomo de aluminio; así como también el magnesio tienen un radio atómico de 160 pm, siendo mayor al radio atómico del aluminio que es de 143.1 pm lo que genera que la red cristalina del aluminio se expanda.

En la Figura 4.12(a) correspondiente a la aleación Al-Mg 4% peso, se muestra cómo cambia el parámetro de red del aluminio en función con el tiempo de molienda, en las primeras 6 h es notable el incremento, lo que indica que en este tiempo la mayor parte del magnesio ingresa a la red del aluminio. En las siguientes horas de molienda 12 y 18 h hay un ligero incremento casi constante en el parámetro de red, para 24 h el parámetro de red se mantiene constante, lo que indica que el magnesio ha entrado totalmente en la red del aluminio.

La Figura 4.12(b), presenta el cambio en el parámetro de red de la aleación Al-Mg 6% peso el cual muestra el mismo comportamiento, en las primeras 6 h es notable el incremento del parámetro de red, en las siguientes 12, 18 y 24 h, el cambio en el parámetro es ligero y al llegar a 30 h de molienda tiende a mantenerse constante.

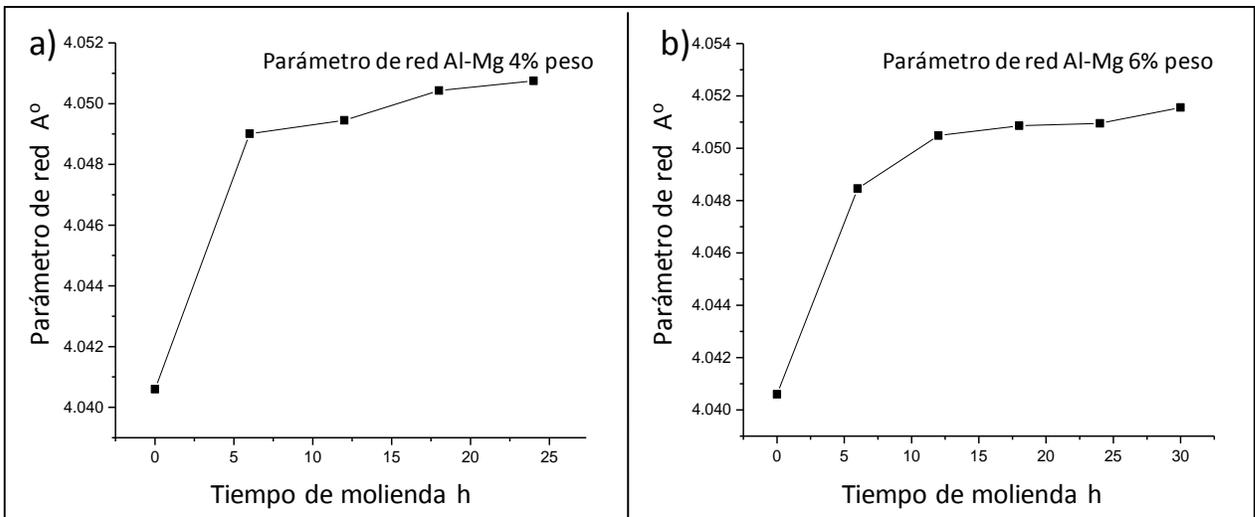


Figura 4.12 Parámetro de red en función de las horas de molienda, (a) Al-Mg 4% peso, (b) Al-Mg 6% peso.

Para confirmar los resultados del parámetro de red, obtenidos mediante el software de uso libre (Rietica) a partir del patrón de difracción de rayos X, se realizó la cuantificación de fase del magnesio con el incremento en las horas de molienda.

En la Figura 4.13 se muestran dos gráficas de la cuantificación de magnesio las cuales indican que aún no ha entrado en solución sólida con el aluminio, en la Figura 4.13(a) se puede observar como a las 6 horas de molienda hay disminución del magnesio pasando del 4% peso a un aproximado de 0.0005% peso, lo que confirma el resultado del incremento en el parámetro de red en las primeras 6 horas de molienda; con el aumento de tiempo de molienda disminuye hasta alcanzar el 0%, debido a que la energía generada permite la difusión por completo de los átomos de magnesio en la red cristalina del aluminio.

En la Figura 4.13(b) se observa un comportamiento similar al de la Figura 4.13(a) pasando de un 6% a un 0.0004% peso en las primeras 6 horas de molienda, lo que confirma los resultados en el incremento del parámetro de red, que en este tiempo ingresa la mayor cantidad de magnesio que ocasiona un incremento notable en el parámetro de red, en las siguientes horas de molienda el ingreso del magnesio es relativamente lento, lo que ocasiona que el parámetro de red se mantenga constante, una vez alcanzadas las 30 horas de molienda, se puede notar que el porcentaje de magnesio tiende al 0%, lo que indica de nueva cuenta, que el Mg ha ingresado por completo a la red del aluminio llevado a cabo la esperada solución sólida.

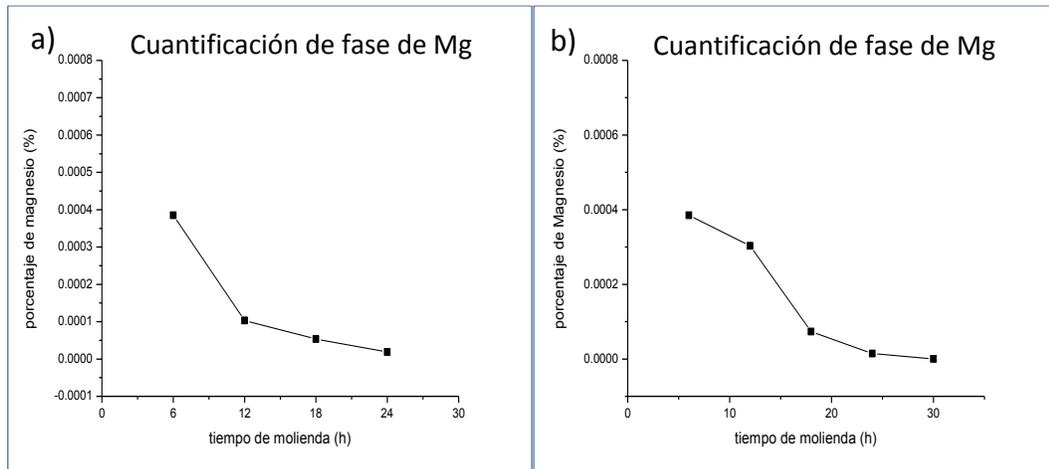


Figura 4.13 Graficas de la cuantificación de fase de Magnesio, (a) Al-Mg 4% peso, (b) Al-Mg 6% peso.

Una vez analizados los polvos por difracción de rayos X y obtenidos los resultados que indican que la solución sólida del magnesio se ha logrado, se procedió a analizar morfológicamente el comportamiento de los polvos con el tiempo de molienda, para ello los polvos se prepararon para su observación por microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 4.14 se observa la evolución de los polvos a partir del Al y Mg previo a la molienda y durante cada 6 horas hasta el tiempo en que se alcanzó la solución sólida. En la Figura 4.14(a) se observa una partícula de los polvos de partida, la cual, según la cota esta alcanza un tamaño de 1 mm y junto a la imagen su correspondiente análisis por EDS, lo que indica la pureza del aluminio y magnesio como los polvos de partida.

La Figura 4.14(b) muestra que a las 6 h, las partículas aumentan de tamaño debido a que en este tiempo predomina el fenómeno de soldadura en frío, en el cual la energía suministrada por los medios de molienda es suficiente para que se lleve a cabo una difusión del magnesio y por lo tanto ocurra una unión de las partículas hasta alcanzar este tamaño. En la Figura 4.14(c) se puede ver que las partículas han disminuido drásticamente su tamaño, esto se debe a que una vez soldadas, éstas se van endureciendo hasta un punto en el que al suministrarles más energía, éstas se fracturan haciendo que su tamaño disminuya, así mismo, en esta imagen se puede observar que también el fenómeno de soldadura sigue presente en algunas partículas.

De igual manera, en la Figura 4.14(d), los fenómenos de unión-fractura están presentes. A este tiempo de molienda (18 h), el tamaño de partícula ha disminuido en comparación con la imagen anterior lo que sugiere que el proceso de soldadura-fractura ha avanzado y con esto la solubilidad del Mg en el Al. En la Figura 4.14e se muestra que a las 24 h del proceso, la solución sólida se ha logrado, como se observa los poros han disminuido su tamaño en comparación con los polvos de partida, aunque se puede observar que los polvos de 18-24 h mantienen un tamaño de partícula aproximadamente igual, en el análisis de EDS se observa que los elementos presentes son Al y Mg, a pesar que durante la molienda hay un ligero incremento de la temperatura ocurre una ligera oxidación superficial.

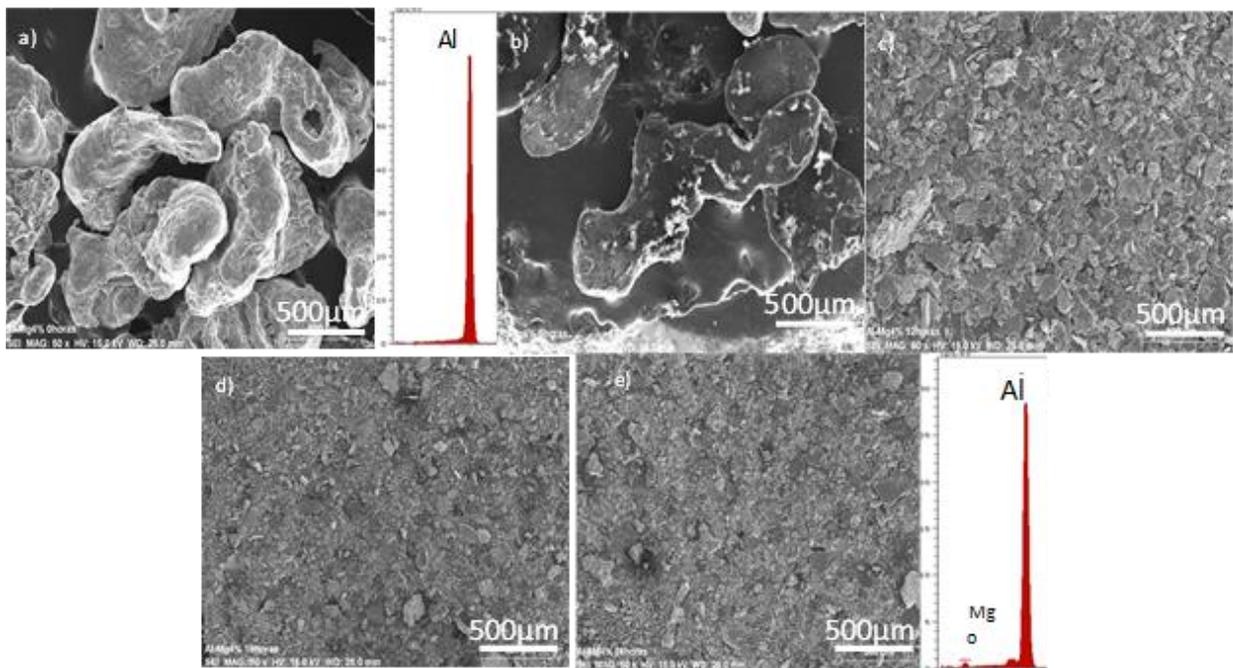


Figura 4.14 Evolución de los polvos de la aleación Al-Mg 4% en peso, (a) polvos de partida, (b) 6, (c) 12, (d) 18 y (e) 24, horas.

Para la aleación de Al-Mg 6% los polvos tienden a sufrir un comportamiento similar al de la aleación anterior, con los fenómenos de unión-fractura presentes en los diferentes tiempos de molienda. En la Figura 4.15 se muestran los cambios morfológicos de los polvos con los tiempos de molienda, al igual que en la Figura 4.14 los polvos de partida tienen un tamaño aproximado de 1 mm.

En la Figura 4.15(a) se presentan polvos molidos por 6 horas, en este tiempo predomina la soldadura en frío lo cual hace que los polvos crezcan y se endurezcan. En la Figura 4.15(b) se observan polvos con 12 horas de molienda, los polvos muestran un tamaño un poco mayor que los polvos molidos a 6 horas esto indica que la soldadura en frío está presente. En la Figura 4.15(c) los polvos han sufrido fractura, por lo que su tamaño ha disminuido en forma notable aunque es posible ver que la soldadura de los polvos sigue presente. Con el aumento del tiempo de molienda se observa que los polvos siguen disminuyendo de tamaño y siguen uniéndose las partículas, esto gracias a los fenómenos que son característicos de la molienda de alta energía. Así se puede apreciar en la Figura 4.15(d) que los polvos de la aleación, han reducido su tamaño considerablemente comparados con los polvos de partida. La Figura 4.15(e) muestra el tamaño final de los polvos así como un análisis EDS de la composición los cuales presentan presencia de oxígeno, el cual aparece debido al incremento en la temperatura durante la molienda y al tiempo de exposición de estos que fue más prolongado que la aleación anterior, lo que ocasiona una mayor oxidación superficial del aluminio.

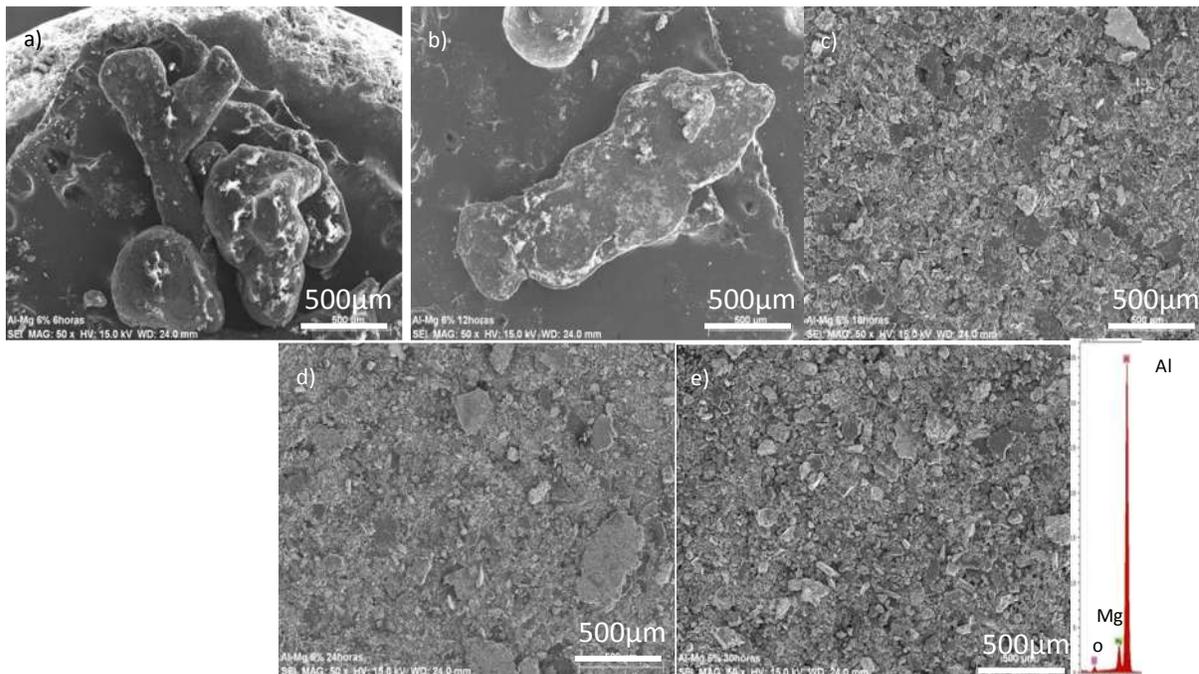


Figura 4.15 Comportamiento de los polvos de la aleación Al-Mg 6% peso con el tiempo de molienda, (a) 6, (b) 12, (c) 18, (d) 24 y (e) 30, horas.

Obtenidas las aleaciones también se caracterizaron estructuralmente por microscopía electrónica de transmisión para conocer el tamaño de cristal de los polvos, la Figura 4.16(a) muestra una imagen de campo oscuro en donde los puntos brillantes corresponden a los cristales que se encuentran en condiciones de difracción, así mismo se observa que el tamaño de los cristales que forman la partícula oscilan entre los 46 nm, en la Figura 4.16(b) se observa el patrón de difracción de electrones obtenido a partir de los polvos de la aleación Al-Mg 6%, los índices en el patrón de difracción policristalino sugieren una estructura del tipo FCC correspondiente a la estructura del aluminio, que de igual forma se confirma la solución sólida del magnesio.

Imágenes de alta resolución de los polvos de la aleación fueron también obtenidas a partir de la selección de uno de los puntos del patrón policristalino, en la Figura 4.16(c) se muestra una imagen de alta resolución en MET de la muestra donde se observa un cristal y sus correspondientes planos, en la Figura 4.16(d) se muestra la transformada rápida de Fourier del área marcada, la cual permite ver más a fondo el ordenamiento atómico y la distancia atómica que hay entre cada una de ellas siendo de 0.2353 nm que corresponde a la distancia atómica de

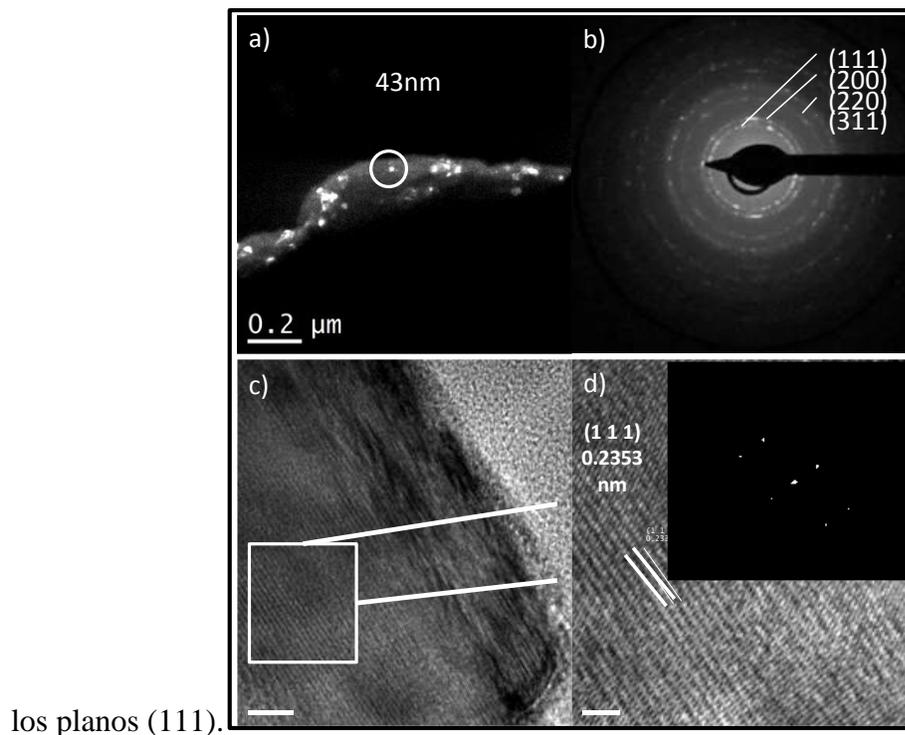


Figura 4.16 Imágenes de análisis de MET, (a) imagen de campo oscuro, (b) imagen de patrón de difracción de electrones, (c) imagen de MET, (d) imagen de FFT con FFTI.

4.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo en un equipo marca METTLER modelo DSC 822, el cual permite conocer las temperaturas de transición y temperatura de fusión. Las muestras de Al-Mg se analizaron a una velocidad de 10°C/min,

La Figura 4.17 corresponde al termograma de DSC de la aleación Al-Mg 4% peso, donde se observa que no hay presencia de picos exotérmicos durante el barrido lo que indica que no hay presencia de alguna transformación de fase, en el rango de temperatura de 100 a 250 °C se observa una curva la cual se produce por la liberación de vapor de agua remanente de los reactivos, entre las temperaturas de 450 y 500 °C se aprecia un hombro exotérmico, el cual se atribuye a la disolución de algunas partículas de los polvos de la matriz, a 646 °C es apreciable un pico endotérmico, el cual indica la temperatura de fusión. También se puede apreciar que la temperatura media de fusión de la aleación de 641 °C [77], en comparación con el punto de fusión del Al puro de 660 °C, esta menor temperatura de fusión de la aleación confirma la solubilidad sólida del Mg en el Al.

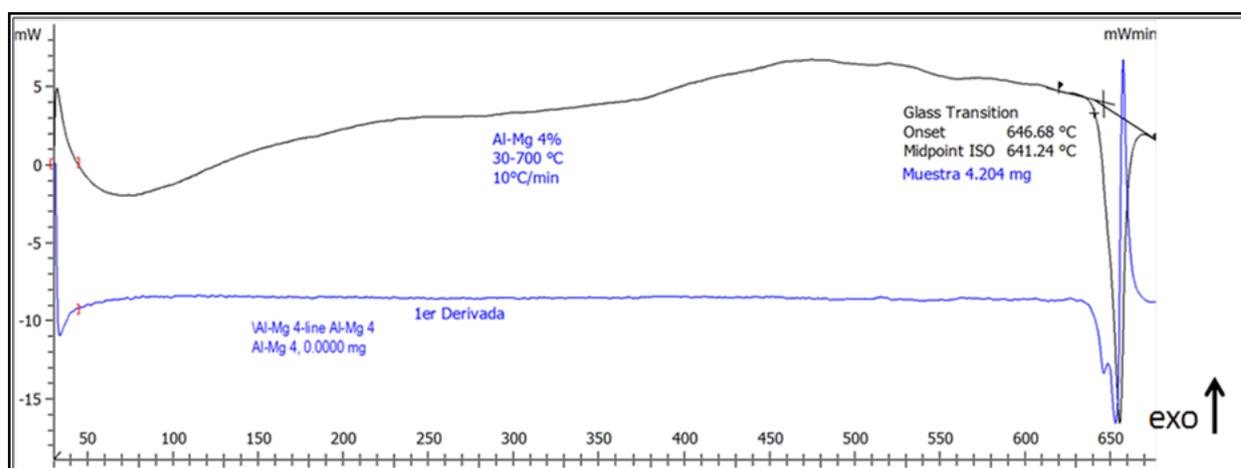


Figura 4.17 Curva de análisis de calorimetría diferencial de barrido de la aleación Al-Mg 4% en peso.

De igual forma en la Figura 4.18 se observa un diagrama de DSC de la aleación Al-Mg 6% peso, donde no aparece algún pico exotérmico bien definido antes del punto de fusión de la aleación, que comparte las mismas características que la aleación de Al-Mg 4% peso; sólo se alcanza a observar un ligero ensanchamiento alrededor de 100 y 250 °C, el cual también es debido a la

liberación de vapor , de 450 y 500 °C de igual forma aparece un hombro exotérmico debido a la disolución de los reactivos iniciales [77], con este análisis se determinó el punto de fusión en 641°C teniendo como una temperatura media de fusión de 635°C, siendo la temperatura de fusión menor que para la aleación anterior debido al 2% más de Mg en esta composición.

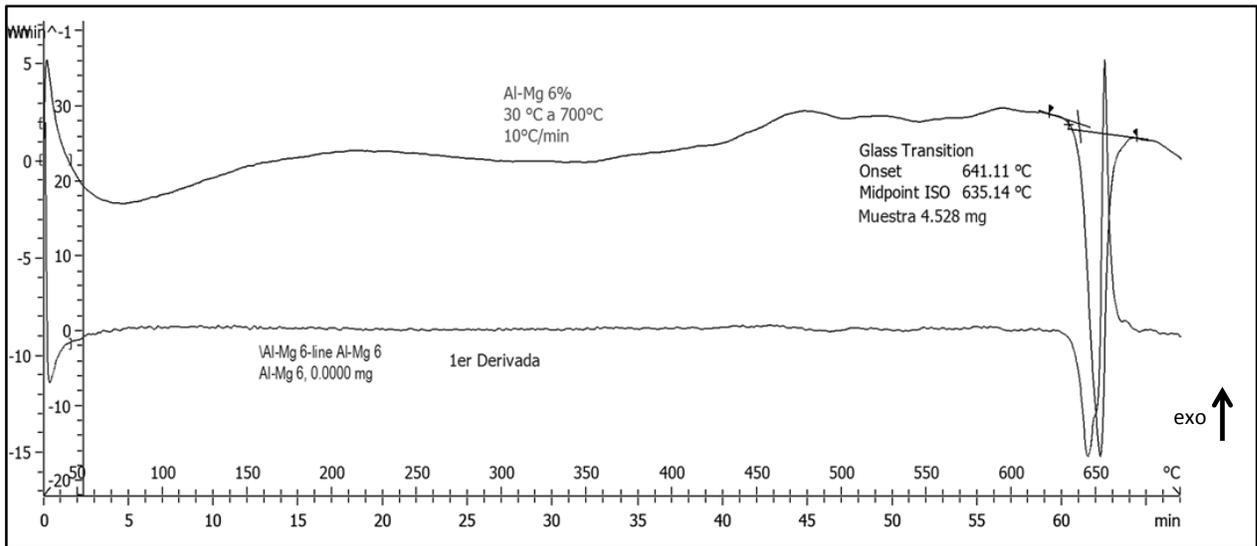


Figura 4.18 Curva de análisis de calorimetría diferencial de barrido de la aleación Al-Mg 6%.

Una vez obtenidas las temperaturas de fusión de los polvos, el valor se sustituyó en la Ec. (4.1), para determinar una temperatura de sinterización, en donde se emplean tres cuartas partes de la temperatura de fusión.

$$T_{\text{sint.}} = 0.75 T_m \quad (4.1)$$

4.6 Compactación uniaxial de las pastillas en verde

Uno de los objetivos de esta investigación es obtener un material compuesto con al menos un 90% de densificación, para ello los polvos se sometieron a un prensado uniaxial utilizando diferentes presiones de compactación, con 10 min de permanencia, esto con la intención de aumentar el densificado de las pastillas. Una vez obtenidas las pastillas se colocaron por 5 minutos en un horno de secado, para eliminar la humedad que pudiera estar presente, seguidamente se midió la densidad de cada pastilla empleando el método de Arquímedes y

tomando como referencia el método estandarizado ASTM designación C20-00, la cual permite obtener la porosidad aparente y la densidad aparente de las pastillas en verde.

En la Figura 4.19 se observan las pastillas a simple vista después del prensado, en la Figura 4.19(a) se puede observar como la pastilla desprende polvo, lo que significa que la pastilla aún no se ha consolidado por completo y los polvos no tienen una buena unión entre ellos, con el aumento de la presión es notable que las pastillas mantienen su forma sin romperse, debido a que mayor presión el área de contacto entre los polvos aumenta lo que permite que interactúen entre ellos y puedan mantenerse unidos, así lo demuestran las siguientes Figuras (4.19b-d) y las cuales mantienen su forma aun cuando son manipuladas.

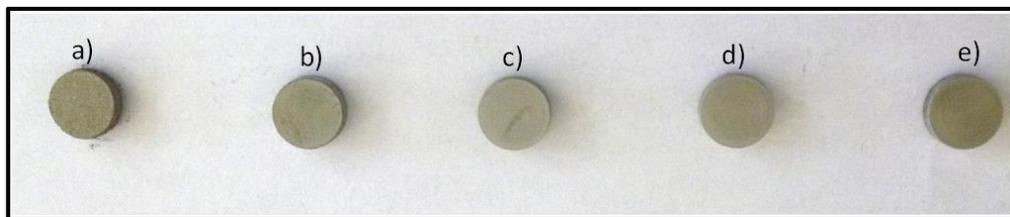


Figura 4.19 Pastillas prensadas a diferentes presiones, (a) 103, (b) 206, (c) 309, (d) 413, (e) 516, MPa.

A las pastillas se les midió el diámetro con la finalidad de obtener la densidad geométrica, las pastillas fueron prensadas en un vial de 11 mm de diámetro, al medir las pastillas éstas presentaban un ligero incremento en su diámetro, esto se debe a que los polvos son sometidos a una presión dentro del vial, lo que provoca un esfuerzo de compresión a medida que la presión aumenta, por lo tanto cuando el compacto se expulsa este tiende a expandirse ligeramente, a esta expansión se le conoce como efecto de resorte el cual depende directamente de la elasticidad del material que provoca que recupere su tamaño y forma original después de ser sometidos a una fuerza externa, esta a su vez provoca esfuerzos de tensión en el interior [78], en la Figura 4.20, se muestran dos pastillas con una ligera diferencia en su diámetro comparado con el diámetro del vial.



Figura 4.20 Medición del diámetro de las pastillas en verde utilizando un Vernier digital.

La densidad de las pastillas en verde se midió empleando el método de Arquímedes, donde primero todas las pastillas fueron pesadas en seco (D), después se sumergieron las pastillas por una hora en alcohol etílico, pasando ese tiempo las pastillas se pesaron sumergidas (S) y finalmente se pesaron en húmedo (W), y tomando en cuenta la densidad del alcohol se calculó el % de densificación de las pastillas empleando las ecuaciones (4.2- 4.6). Las cuales son útiles para comparar los resultados obtenidos.

Para la densidad real:

$$\rho_{\text{real}} = \frac{\rho_{\text{alcohol}} \times D}{W - S} \quad (4.2)$$

Para el % de densificación

$$\% \rho = \frac{\rho_{\text{real}}}{\rho_{\text{alcohol}}} \quad (4.3)$$

Para densidad geométrica

$$\rho_{\text{geométrica}} = \frac{W}{\text{volumen de la pastilla}} \quad (4.4)$$

Para el porcentaje de porosidad $P = 100 - \% \rho$ (4.5)

La Figura 4.21 muestra dos gráficas del porcentaje de densificación en función de la presión aplicada para las dos aleaciones. En la Figura 4.21(a) se muestra como aumenta la densidad de la aleación Al-Mg 4% en peso, debido a que con una mayor presión las partículas son sometidas a fuerzas de compresión reduciendo los espacios que tenían entre ellas y de igual manera la porosidad, por lo que el porcentaje de densificación aumenta. En la Figura 4.21(b) se puede ver la gráfica de la aleación Al-Mg 6% peso, esta aleación al igual que la anterior tiene un comportamiento similar, cuando se comienza aplicar fuerza las partículas se van uniendo reduciendo la distancia, así como la porosidad. Las gráficas de densificado presentan un

comportamiento lineal, esto quiere decir que a medida que se aplica una fuerza de compresión la densidad aumenta.

Una vez obtenida la densidad de las pastillas se analizaron por microscopía electrónica de barrido para ver la microestructura y ver cómo se reduce la porosidad con las diferentes cargas aplicadas.

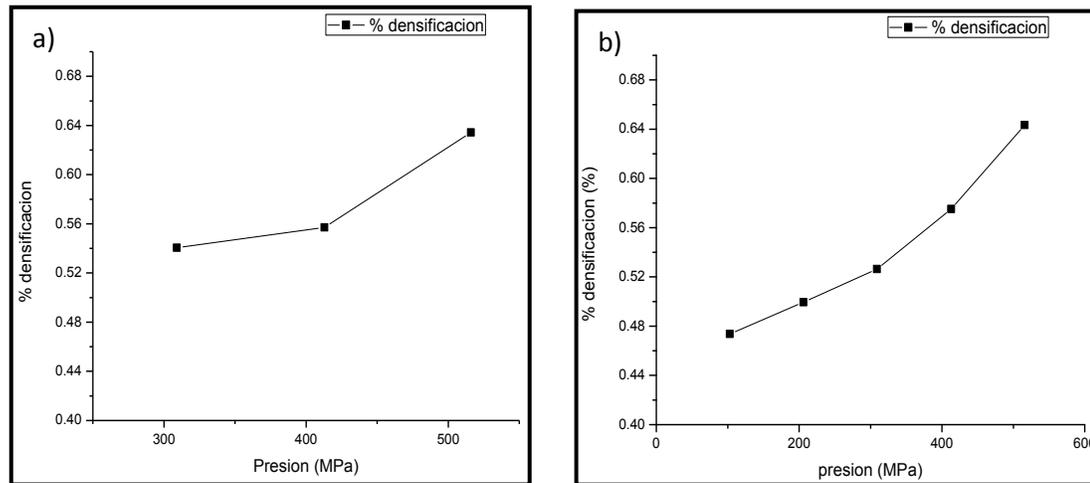


Figura 4.21 Gráficas del porcentaje de densificación en función de la presión aplicada, (a) aleación Al-Mg 4% peso, (b) Al-Mg 6% peso.

En la Figura 4.22 se muestran las micrografías de la aleación Al-Mg 4% peso sometida a diferentes cargas, en la Figura 4.22(a) correspondiente a la presión de 309 MPa, en donde se encuentra una diferencia de tamaños de granos los cuales al someterse a la carga aún se encuentran alejados unos de otros teniendo mucha porosidad.

La Figura 4.22(b) correspondiente a una presión de 413 MPa donde se observa una ligera disminución de los espacios entre las partículas, así mismo notamos que las partículas comienzan a tomar formas aplanadas debido a la presión a la que se encuentran sometidas.

En la Figura 4.22(c) se presenta la micrografía correspondiente a la presión de 516 MPa, donde se observa que la distancia entre partículas disminuye ligeramente esto se debe a que las partículas de la aleación son muy dúctiles, por lo que al someterse a esta presión tienden a deformarse y por lo tanto, aumentan de tamaño, al mismo tiempo que la porosidad disminuye. En la Figura 4.22(d)

se observa un espectro de EDS, el cual muestra que los elementos presentes en los polvos son Al y Mg, así como un pico de oxígeno el cual indica una oxidación superficial de los polvos.

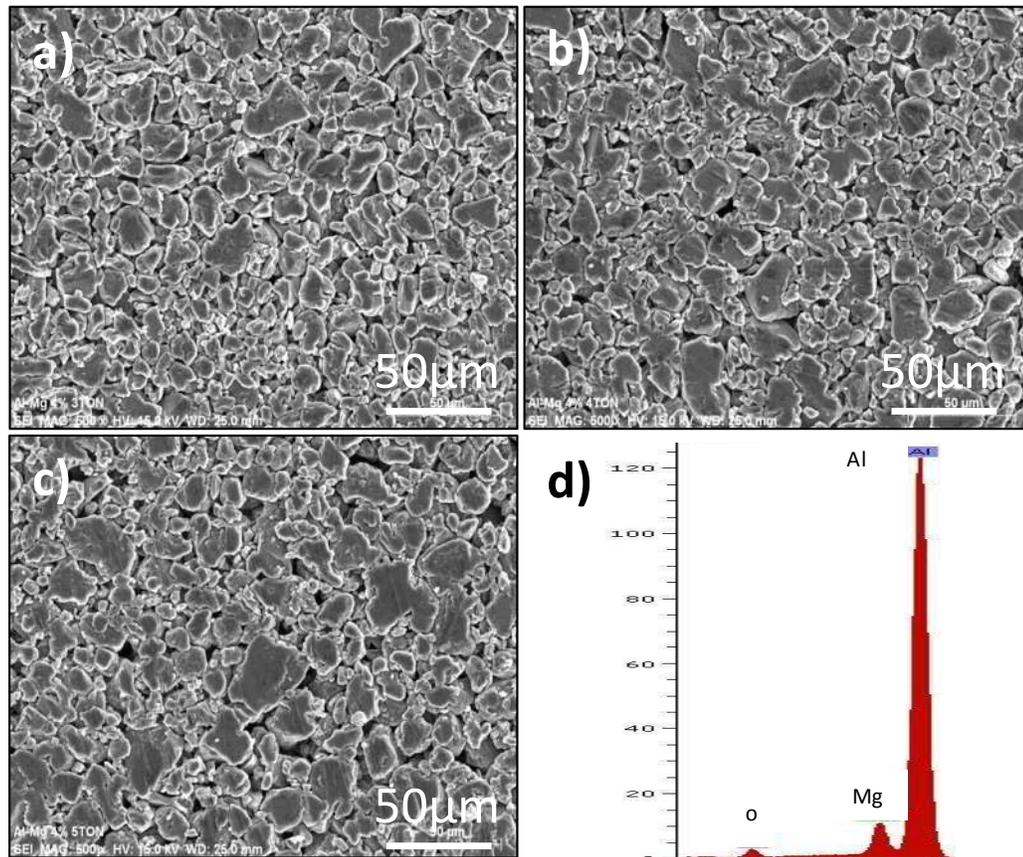


Figura 4.22 Microestructura de la pastilla Al-Mg 4% peso sometidas a diferentes presiones, (a) 309 MPa, (b) 413 MPa, (c) 516 MPa y (d) análisis de EDS.

La Figura 4.23(a), muestra una pastilla prensada a 103 MPa, se observan partículas de diferentes formas y tamaños las cuales se encuentran muy separadas unas de otras, por lo tanto, la porosidad en esta pastilla es mayor, debido a que la carga aplicada no es suficiente para comprimir y unir las partículas o generar algún efecto sobre ellas.

En la Figura 4.23(b) se observa una pastilla prensada a 206 MPa, en esta las partículas se encuentran más unidas en comparación con la imagen anterior, reduciéndose los espacios y aumentando la densificación, a esta presión las pastillas son sometidas a fuerzas de compresión.

En las Figuras 4.23(c) y 4.23(d), se muestran las pastillas prensadas a 309 y 413 MPa

respectivamente, se observa cómo se reducen las porosidades entre las partículas, quienes sufren un cambio en su morfología es decir las partículas tienden a aplanarse, esto debido a la fuerza de compresión a la que son expuestos los polvos lo que genera que las partículas se unan unas con otras, las partículas sometidas a estas presiones se encuentran en el límite elástico, por ello tienden a deformarse o aplanarse.

En la Figura 4.23(e) se observa las partículas de la pastilla compactada a 516 MPa, donde el tamaño es más homogéneo esto se debe a que a esta presión las partículas sufren fractura debido a que la fuerza aplicada supera la tensión de rotura, esto se genera principalmente después de que las partículas superan el límite plástico y ocurre un endurecimiento por deformación lo que conlleva su posterior fractura, esto a su vez ayuda a reducir los espacios entre ellas y a aumentar el densificado de la pastilla comparándola con las otras pastillas, el análisis EDS muestra los elementos que componen las pastilla, los cuales son Al y Mg provenientes de la matriz así como oxígeno, este derivado de una ligera oxidación superficial de las partículas .

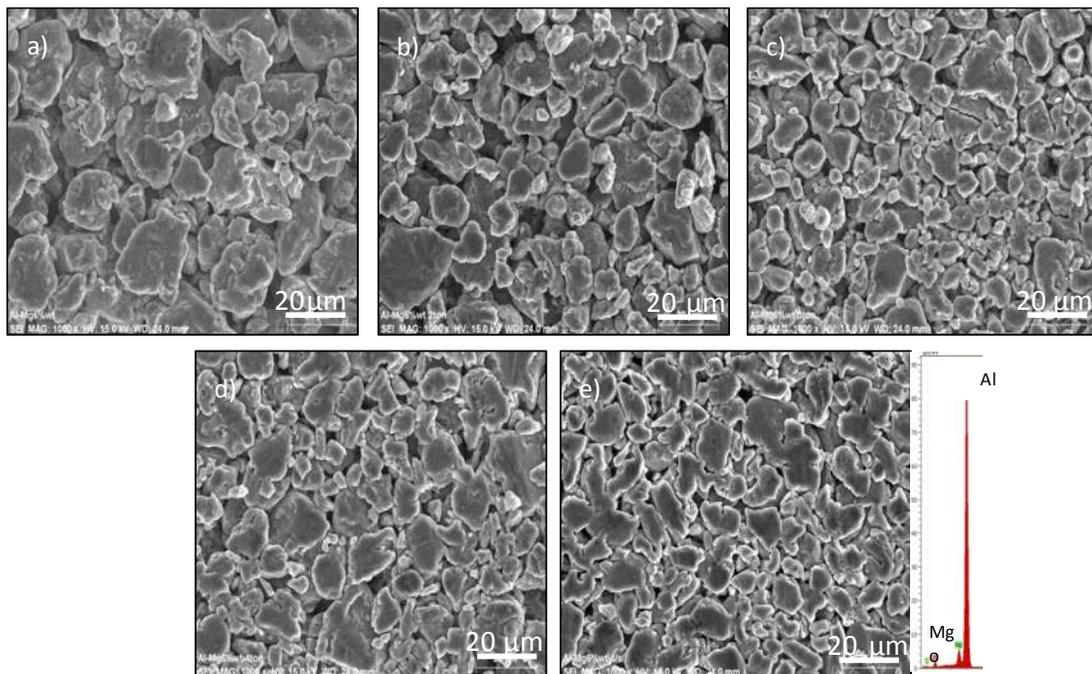


Figura 4.23 Microestructura de la pastilla Al-Mg 6% peso sometida a diferentes presiones, (a) 103,(b) 206, (c) 309, (d) 413, (e) 516, MPa.

La microestructura de las pastillas compactadas dependerá del proceso al que fueron sometidas, así estas pastillas consolidadas a diferentes presiones muestran grupos de partículas de diferentes tamaños que se encuentran la mayoría en contacto, así como también existen grandes cantidades de poros o huecos entre las partículas resultado de su acomodo respecto a las diferentes presiones. Las partículas sometidas a mayores presiones tienden a sufrir deformaciones plásticas, conduciendo a mayores áreas de contacto, pero además, provoca un endurecimiento por deformaciones impidiendo que estas sean afectadas por el prensado uniaxial lo que provoca que un densificado mayor sea alcanzado.

4.7 Sinterizado

Una vez prensadas las pastillas, se sinterizaron a dos diferentes temperaturas con la intención de encontrar una temperatura adecuada a la cual se logre un mayor densificado, en las siguientes Figuras se observa claramente que hay un cambio en la microestructura comparada con la microestructura de las pastillas que sólo fueron prensadas.

La Figura 4.24, muestra una micrografía de MEB de la pastilla sinterizada a 480 °C, con un tiempo de permanencia de 2 horas, este tiempo de permanencia permite que ocurra una difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, lo que produce regiones sólidas, al mismo tiempo que se observan regiones donde el proceso de difusión no fue tan eficiente lo que provocó la formación de porosidades.

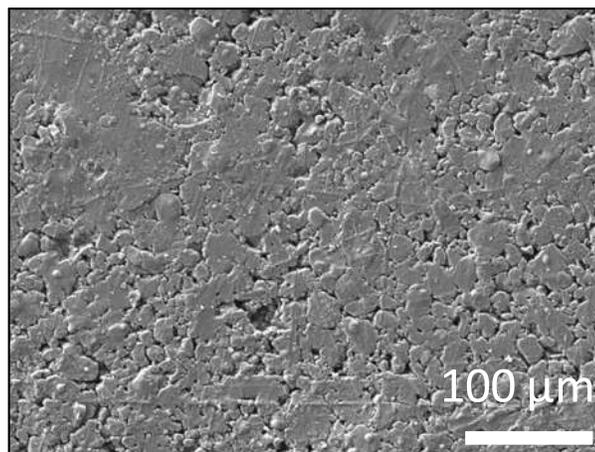


Figura 4.24 Microestructura de la pastilla Al-Mg 4% peso, sinterizada a 480 °C.

La Figura 4.25 presenta la micrografía de una pastilla sinterizada a 500 °C con un tiempo de permanencia de 1 hora, tiempo menor al utilizado a 480 °C, lo que provoca que la difusión no se lleve a cabo eficientemente generando así muchas porosidades, aunque también se aprecia la presencia de regiones sólidas debido a que en estas regiones las partículas se encontraban más unidas lo que promueve una mayor difusión entre las partículas. Observando las microestructuras es evidente que la mejor temperatura de sinterización fue 480 °C.

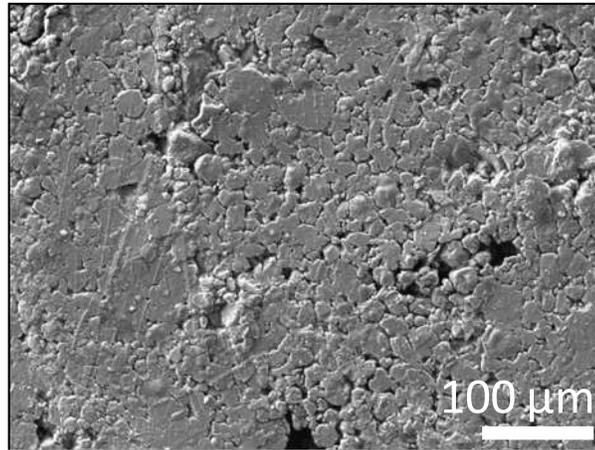


Figura 4.25 Microestructura de la pastilla Al-Mg 4% peso, sinterizada a 500 °C.

Durante la etapa de sinterización, se produce un cambio en la microestructura del material debido a la intensa deformación que sufrieron los polvos metálicos a altas presiones durante el prensado, lo que genera una interacción extensa entre las partículas facilitando la difusión atómica entre las superficies de contacto, produciéndose así que grupos de partículas con diferentes formas y tamaños adopten características típicas de un material sólido gracias a las altas temperaturas a las que son sinterizadas, las cuales siempre son menores a las temperaturas de fusión del material base, lo que provoca un aumento de la cohesión entre las partículas por la formación de puentes o cuellos, logrando soldarse en estado sólido unas con otras y disminuyendo la porosidad del compactado.

4.8 Medición de la microdureza de las pastillas sin refuerzo

Las pastillas sinterizadas fueron desbastadas con papel de SiC de diferentes granulometrías, para poder observar la huella de indentación al realizarles la prueba de microdureza. En la Figura 4.26 se puede observar la huella de las pastillas de las aleaciones Al-Mg 4 y 6% peso, sinterizadas a 480 °C y 500 °C.

En la Figura 4.26(a) se puede apreciar la huella correspondiente a la aleación Al-Mg 4% en peso y sus medidas, a esta pastilla se le realizaron 5 mediciones para obtener un promedio de microdureza de 36.25 ± 1.32 Vickers. En la Figura 4.26(b) se observa la huella de indentación de la aleación Al-Mg 6% en peso y sus medidas de igual manera a esta pastilla se le realizaron 5 mediciones dando como resultado una microdureza de 37.3 ± 4.2 Vickers, estas pastillas fueron sinterizadas a 480 °C. En la Figura 4.26(c) se observan los resultados para la aleación Al-Mg 4% en peso sinterizada a 500 °C, el mismo procedimiento fue utilizado en esta pastilla dando como resultado una dureza de 33.5 ± 5.2 Vickers. En la Figura 4.24(d) se observa la aleación Al-Mg 6% en peso con su respectiva medida, esta pastilla dando como resultado una microdureza de 35.2 ± 4.6 Vickers. Tomando en cuenta los valores de microdureza del aluminio que es de 22 Vickers, es notable un incremento en la microdureza de la aleación por la adición de Mg el cual al entrar en solución sólida con él Al genera una gran cantidad de dislocaciones lo cual impide el libre movimiento de los planos, generando así un endurecimiento por dislocaciones y por lo tanto un incremento en la microdureza.

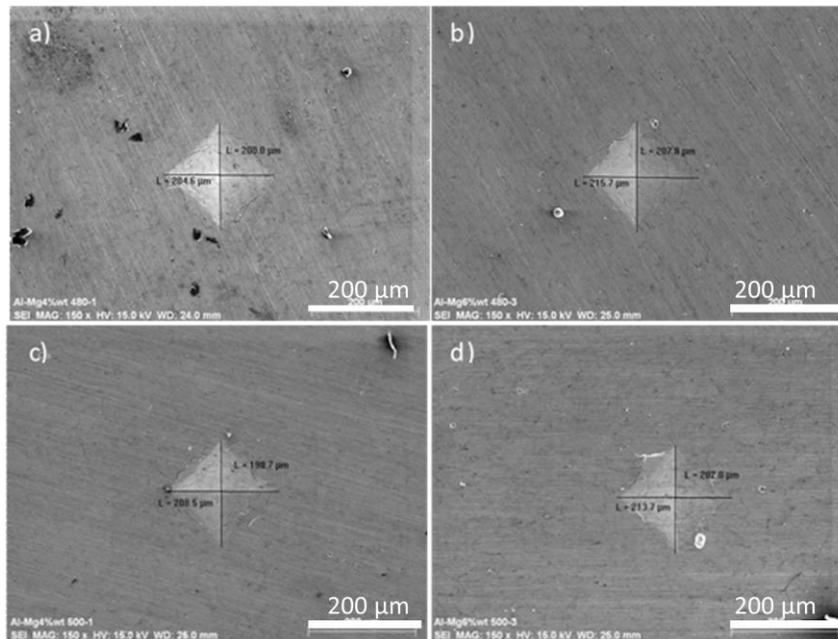


Figura 4.26 Huellas de indentación de las aleaciones, (a) Al-Mg 4% en peso, (b) Al-Mg 6 %, sinterizadas a 480 °C, (c) Al-Mg 4% en peso, Al-Mg 6%, sinterizadas a 500 °C.

4.9 Dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz.

Una vez obtenidos y caracterizados los nanotubos de carbono que cumplirán su función de refuerzo, así como las aleaciones Al-Mg 4% y Al-Mg 6% peso, las cuales actuaron como matriz metálica y de conocer las condiciones de síntesis para la obtención del material compuesto, el siguiente paso, para alcanzar el objetivo de esta investigación, fue dispersar homogéneamente los nanotubos de carbono en los polvos de las aleaciones, para ello se empleó la ruta de metalurgia de polvos mediante un molino planetario donde se obtuvo la aleación, sin embargo, las condiciones de operación se cambiaron para mantener la relación de aspecto de los nanotubos y así garantizar un adecuado incremento en las propiedades del compuesto.

En la Figura 4.27 se muestra la dispersión de los NTCs en los polvos de la aleación, donde se observan partículas con diferentes morfologías, en la Figura 4.27(a) se muestra una partícula con una forma alargada debido al proceso de molienda donde las partículas son mezcladas unas con otras a la vez que son prensadas, es por ello que la partícula parece estar formada de pequeñas láminas que sobresalen de ella, así mismo, se observan nanotubos incrustados y recubiertos por

los polvos de la aleación en las partículas, cabe mencionar que estos se observan más gruesos, pues están recubiertos o “empanizados” por los polvos de la aleación.

En la Figura 4.27(b), se presenta una partícula con forma casi redonda la cual se debe a la aglomeración de partículas y, a que la energía suministrada durante la dispersión no es suficiente como para desaglomerar, así como esta partícula no sufrió suficientes impactos durante la dispersión.

En la Figura 4.27(c), se aprecia otra partícula la cual tiene forma alargada con incrustaciones, estas últimas son de nanotubos de carbono, los cuales como en la Figura 4.27(a) están recubiertos por polvos de la aleación lo que le da un aspecto de mayor grosor, en ésta imagen es posible observar como los nanotubos mantienen su relación de aspecto, es decir que no sufrieron daño en su estructura, a la vez que se encuentran dispersos por toda la partícula sin la formación de aglomerados, lo que comprueba que la dispersión por molienda mecánica es muy efectiva tanto para mantener una buena dispersión del refuerzo en la matriz, como para proteger a los NTCs de deformaciones en su estructura.

La Figura 4.27(d) ilustra el espectro del análisis por EDS, en el cual se observan los elementos presentes en los polvos de la dispersión los cuales son; C, corresponde a los nanotubos de carbono, O el cual corresponde a una oxidación de la superficie de la partícula, Al y Mg, los cuales corresponden a los de la matriz y por ultimo al elemento fosforo (P), el cual corresponde del surfactante utilizado para dispersar los NTCs y con el cual están recubiertos.

En primer lugar, la dispersión con ultrasonido genera una interacción de los polvos con los nanotubos de carbono, los cuales se atraen por medio de las fuerzas de Van der Waals, lo que permite que se adhieran a las partículas. En segundo lugar, la molienda mecánica al llevarse a cabo ocasiona un prensado de las partículas con NTCs que quedan atrapadas entre los impactos de las bolas y en las paredes del contenedor, por tal motivo, se puede apreciar que las partículas tienen una forma alargada.

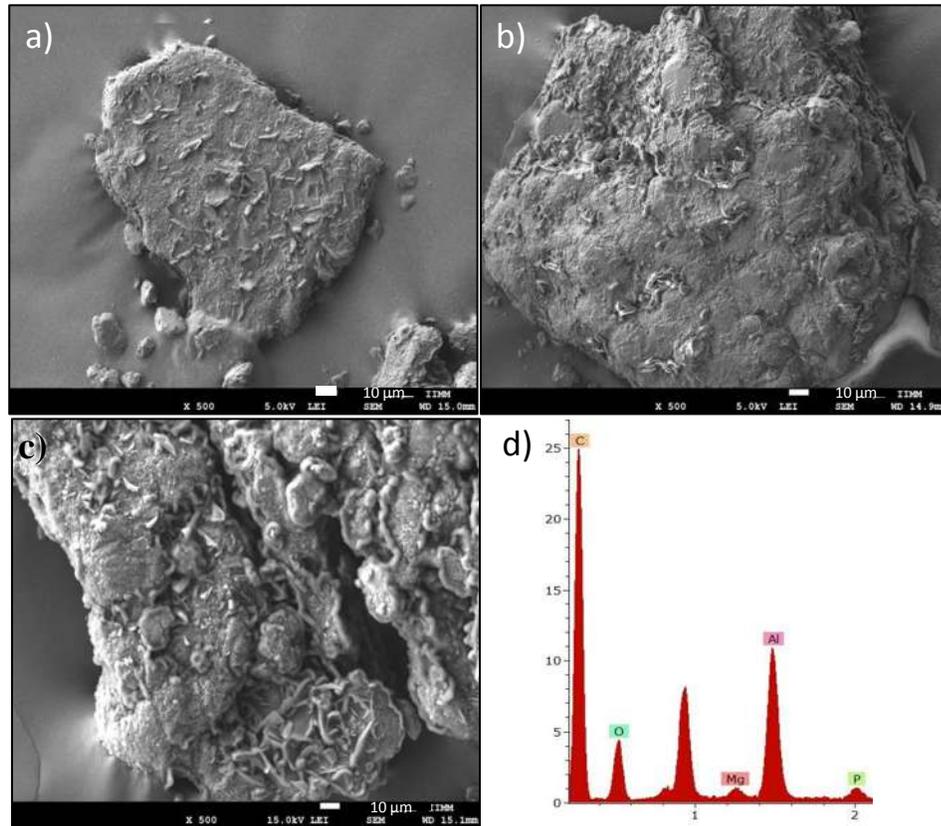


Figura 4.27 (a)-(c) Micrografías de la dispersión de los nanotubos en los polvos metálicos y (d) EDS.

La Figura 4.28 presenta una imagen de MET correspondiente al análisis de la dispersión de los NTCs en la matriz metálica, donde se observa cómo se encuentran incrustados en las partículas de la aleación, donde también es notable que el nanotubo mantiene su relación de aspecto es decir que su longitud y diámetro no fueron afectados por el proceso de dispersión, esto gracias a la velocidad con la que se realizó la dispersión la cual no genera la suficiente energía como para destruir los NTCs, así mismo se confirma que la molienda prensa las partículas con otras aumentando su espesor, esto se puede notar por el contraste las cuales al tener más espesor aparecen más oscuras.

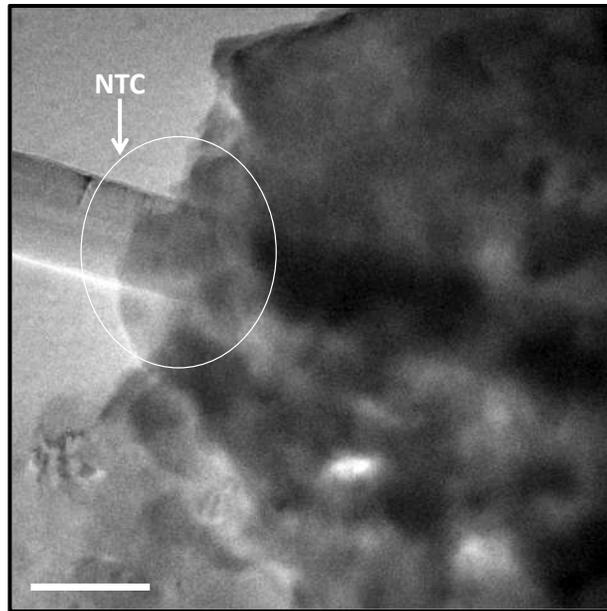


Figura 4.28 Imagen de MET de la dispersión del refuerzo en la matriz.

4.10 Consolidación de los compuestos

Una vez comprobado que la dispersión por medio de molienda mecánica nos puede dar excelentes resultados para obtener un material compuesto reforzado con nanotubos de carbono, se procedió a la consolidación de los compuestos de las dos aleaciones tomando como referencia los datos obtenidos anteriormente, los cuales fueron un punto de referencia al momento de comparar la microdureza.

En la Figura 4.29 se presentan micrografías del compuesto Al-Mg 4% peso reforzado con 0.5% peso de nanotubos de carbono. La Figura 4.29(a) presenta la microestructura del compuesto después del sinterizado, donde se observa que los granos se encuentran unidos unos con otros, debido a que la temperatura de sinterización y el tiempo de permanencia permiten que algunos granos comiencen a formar los primeros cuellos por donde se lleva a cabo una difusión entre los granos reduciendo la porosidad y aumentando el densificado del compuesto.

La Figura 4.29(b) corresponde a una ampliación de la zona marcada con un círculo, donde se observa cómo se encuentran dispersos los nanotubos de carbono en la matriz del compuesto, es notable que se encuentran individualmente sin la formación de aglomerados, al mismo tiempo

que están recubiertos por las partículas que se difundieron sobre ellos y otros que sobresalen de las partículas sin material que los recubra, la Figura 4.29(c) correspondiente a una mayor amplificación de la zona marcada con el círculo, donde se aprecian NTCs recubiertos por material depositado sobre ellos proveniente de la difusión de las partículas en las que quedaron atrapados los nanotubos, manteniéndolos unidos a la matriz. La Figura 4.29(d) muestra un análisis EDS del compuesto, el cual nos indica la presencia de Al y Mg de la matriz metálica, C de nuestros NTCs, O el cual proviene de la oxidación de superficial de la pastilla y P el cual corresponde al surfactante del recubrimiento de los NTCs.

En la Figura 4.30 se presenta el análisis del compuesto Al-Mg 6% peso reforzado con 0.5% peso de nanotubos de carbono. En la Figura 4.30(a) se observa la microestructura de este compuesto, el cual presenta granos conectados entre sí al mismo tiempo que muchos cuellos o porosidades que impiden que se logre un mayor densificado, estos cuellos se deben principalmente al tamaño y forma de las partículas, los cuales ocasionan que no se unan totalmente dejando espacios o huecos, al momento de llevarse a cabo la sinterización, estas no pueden difundir hacia los granos vecinos dejando así porosidades. En la Figura 4.30(b) se despliega una imagen amplificada (5000x) de la zona marcada con el círculo y donde se observan NTCs incrustados en las partículas así como en la superficie de las mismas también se aprecia que se encuentran dispersos por la matriz de manera individual sin la presencia de aglomerados o enredados entre sí, lo que confirma que la dispersión por molienda mecánica es efectiva.

En la Figura 4.30(c) se presenta una amplificación a 10000x de la zona marcada y donde se aprecian NTCs incrustados en la matriz así mismo confirma que los nanotubos se encuentran en la superficie al igual que otros sobresalen de las mismas, esto demuestra que durante la dispersión, los NTCs se adhieren a las partículas las cuales son impactadas por los medios de molienda y recubren a los nanotubos los cuales quedan entre las partículas. En la Figura 4.30(d) se despliega un espectro de EDS, el cual ilustra los elementos presentes en el compuesto; Al y Mg de la matriz metálica, C de los nanotubos así como, O y P cuya presencia ya fue discutida.

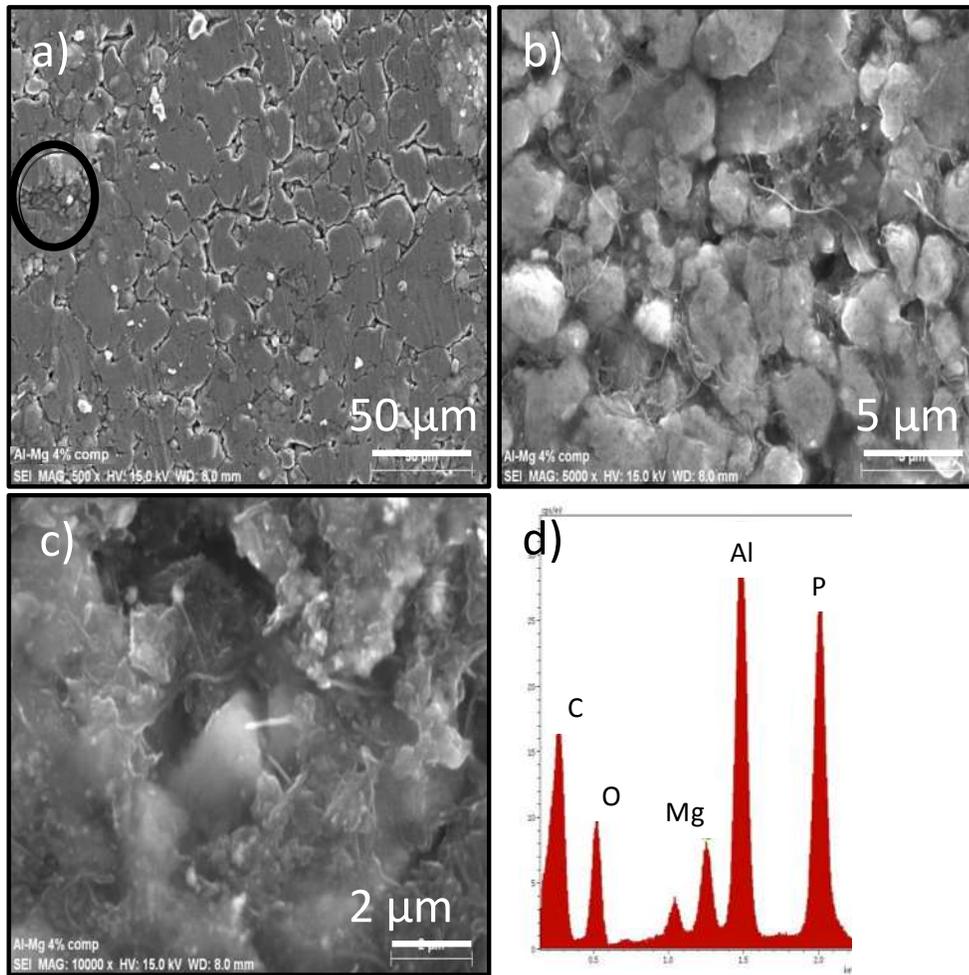


Figura 4.29 Análisis del compuesto Al-Mg 4% peso por MEB, (a) microestructura del compuesto, (b) y (c) dispersión de los NTCs, (d) análisis por EDS.

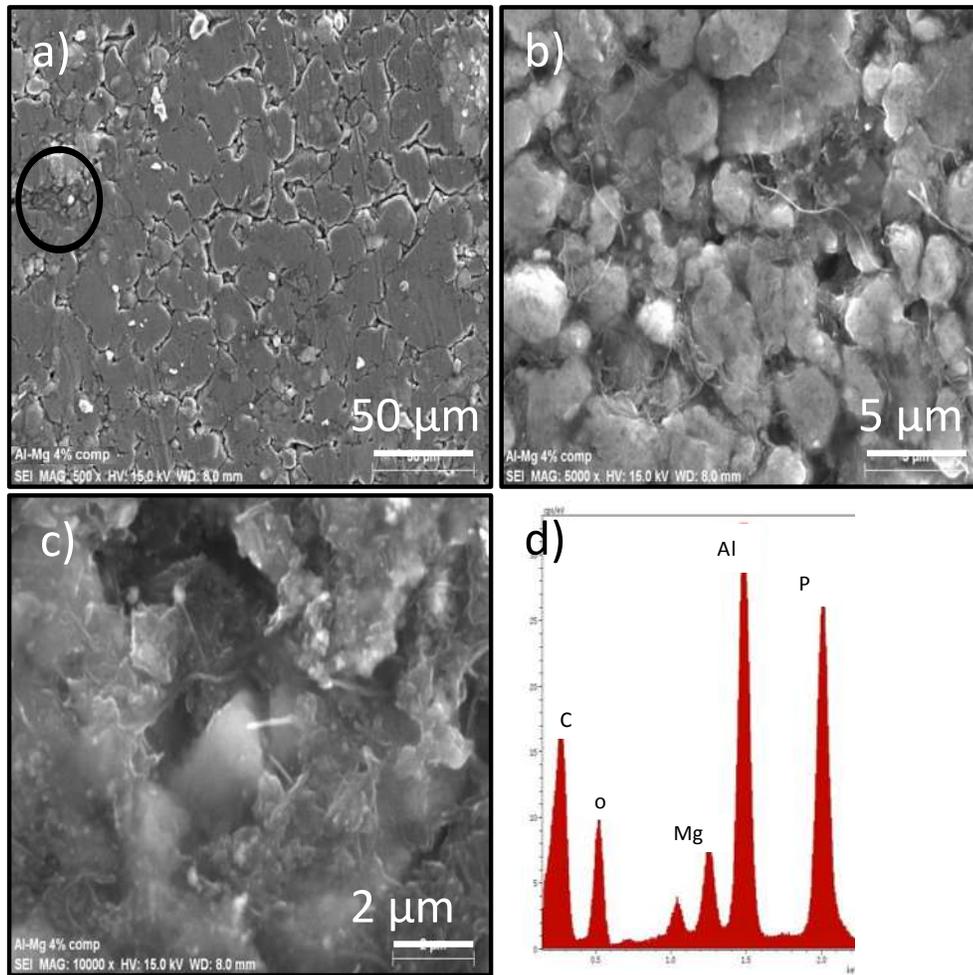


Figura 4.30 Análisis del compuesto Al-Mg 6% peso por MEB, (a) microestructura del compuesto, (b) y (c) dispersión de los NTCs, (d) análisis por EDS.

Para el caso particular de los compuestos sintetizados Al-Mg 4 y 6% pesos reforzados con 0.5% de nanotubos de carbono, la unión se produce principalmente entre las partículas de la aleación, así como con el refuerzo. La presencia de fuerzas de Van der Waals genera una interacción entre las partículas y los NTCs, dando como resultado la formación de pequeños aglomerados, los cuales son dispersos por efecto de los medios de molienda, donde los NTCs entran en contacto con las partículas, esto genera una unión efectiva para la formación del compuesto. Un factor importante es el tamaño de partícula el cual obstaculiza la unión entre las partículas y los NTCs generando porosidades asociadas las cuales son perjudiciales para las propiedades de los compuestos, pues actúan como sitios de iniciación y propagación de grietas.

Una vez analizados los compuestos por MEB, también se analizaron por microscopía electrónica de transmisión, como se observa en la Fig. 4.31, para conocer más a fondo los detalles estructurales de los compuestos.

En las Figuras 4.31(a) y 4.31(b) correspondientes a imágenes de alta resolución del compuesto Al-Mg 6% peso, se observan NTCs los cuales se encuentran recubiertos e incrustados por las partículas de la matriz, los nanotubos que se aprecian se encuentran en la superficie con los cuales fue posible realizar el análisis, pues debido a su espesor fue muy difícil obtener imágenes de alta resolución de las partículas. En la Figura 4.31(c) se muestra la transformada rápida de Fourier, la cual muestra los planos en condición de difracción, en la Figura 4.31(d) se muestra el ordenamiento atómico de los NTCs y el espacio entre ellos el cual tiene una distancia de 0.3353 nm correspondiente a una distancia interplanar de los planos (002).

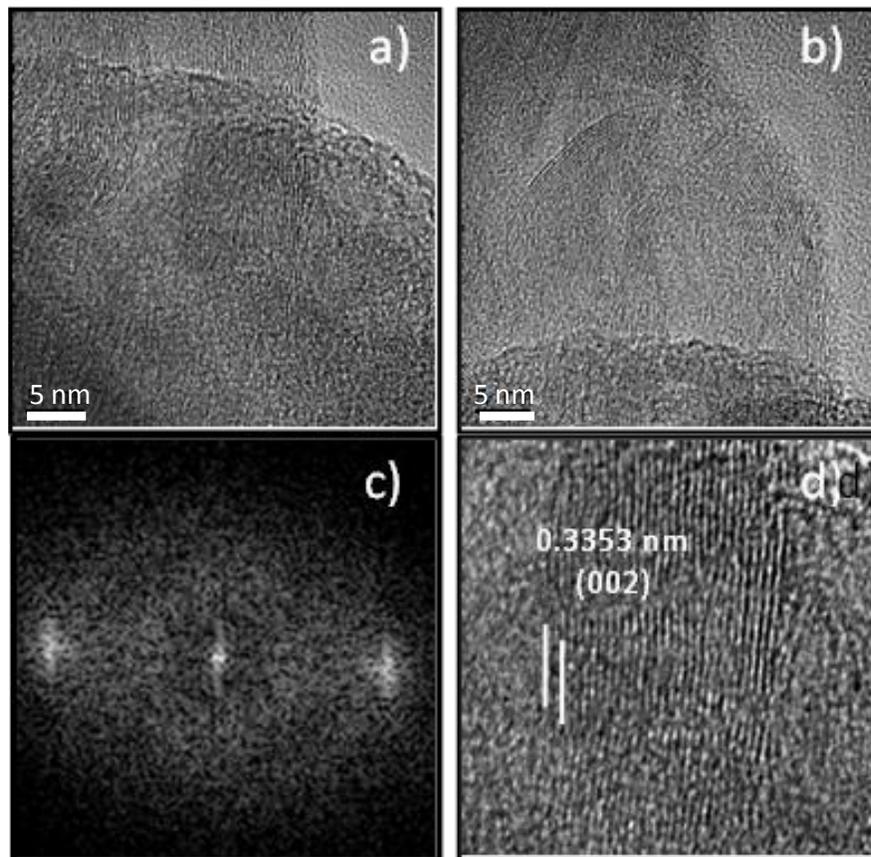


Figura 4.31 Análisis del compuesto por MET, (a) imagen de campo claro, (b) imagen de campo oscuro, (c) y (d) imagen de MET del compuesto.

4.11 Medición de la microdureza de los compuestos.

Caracterizados estructuralmente los compuestos Al-Mg 4 y 6% peso. La microdureza de los compuestos fue evaluada de igual forma que las aleaciones sin refuerzo, esto con la intención de comparar los resultados y observar la influencia que los nanotubos de carbono tienen en las propiedades de los compuestos.

En la Figura 4.32 se muestran las indentaciones realizadas a las pastillas de los compuestos, así mismo se aprecian sus respectivas medidas de la huella, en la Figura 4.32(a) se aprecia la huella que deja la punta de diamante de indentador sobre la pastilla del compuesto Al-Mg 4% peso, la cual fue generada con una carga de 1 kg, en la Figura 4.32(b) se presentan las medidas las cuales tienen una longitud de 190.2 μm y 195.4 μm , lo cual da una microdureza de 52 Vickers, este valor de microdureza fue obtenido directamente del equipo mediante un software que realiza las medidas y arroja los resultados.

En la Figura 4.32(c) se muestra la huella de indentación realizada a la muestra Al-Mg 6% peso, la cual de igual forma fue generada con una carga de 1 kg, se observa también que hay una mayor formación de grietas alrededor de la huella esto se debe principalmente a que la medición fue hecha sobre un poro lo cual origina al momento de ponerle la carga la formación y propagación de grietas, en la Figura 4.32(d), se presentan las medidas de la huella de indentación las cuales para este compuesto están alrededor de 437.9 μm y 398.7 μm arrojando un valor de microdureza de 57 Vickers. El valor de microdureza presentado es el promedio de 5 mediciones que se realizaron a las pastillas las cuales no variaron significativamente al momento de la indentación comprobando la buena dispersión de los NTCs por toda la matriz, así como, una buena transmisión de carga de la matriz al refuerzo.

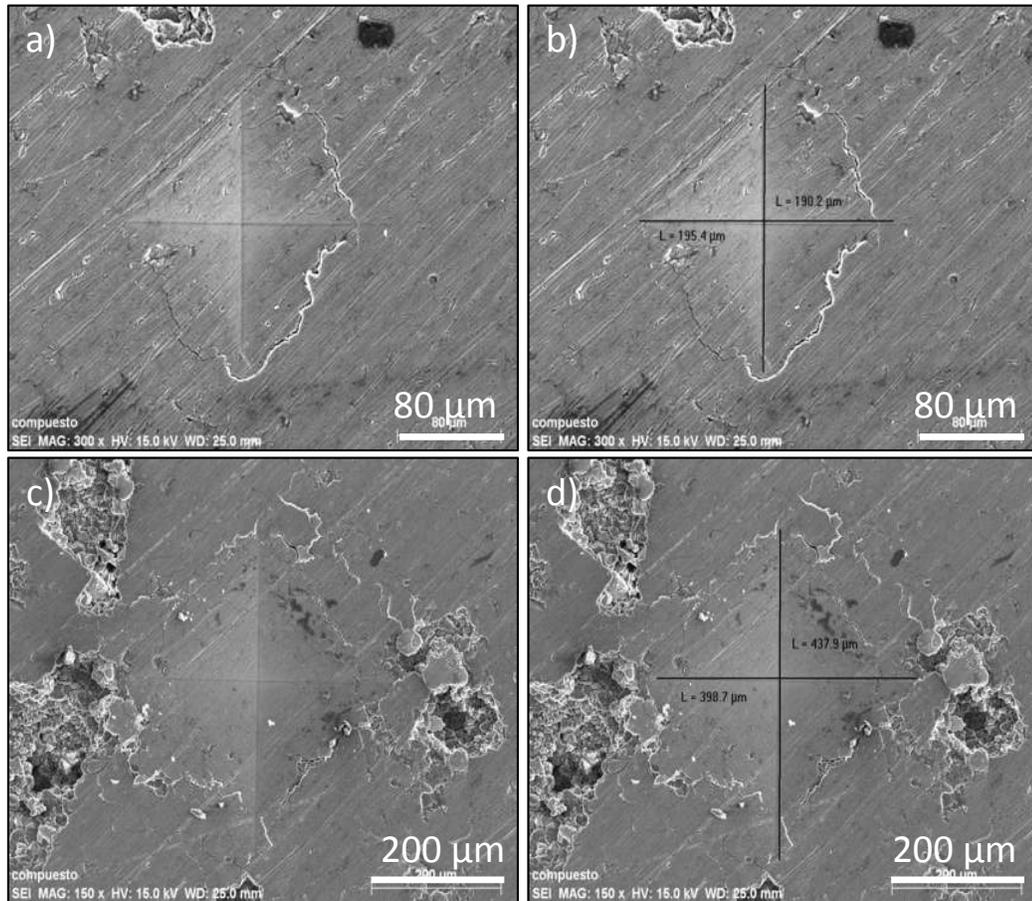


Figura 4.32 Medición de la microdureza del compuesto, (a) huella de indentación en Al-Mg 4% peso, (b) medida de la huella de indentación, (c) huella de indentación Al-Mg 6%, (d) medidas de la huella de indentación.

Obtenidos los valores de microdureza de los compuestos, los resultados se compararon con sus respectivas aleaciones sin refuerzo y se observó que el compuesto Al-Mg 4% peso tuvo un incremento del 62% y para el compuesto de Al-Mg 6% peso tuvo un incremento del 65% en el valor de microdureza con respecto a su aleación correspondiente, esto es atribuido principalmente a la presencia y buena dispersión de los NTCs en la matriz, lo que produce que estas transmitan la carga sobre la partícula y el refuerzo, lo que da como resultado un aumento en la microdureza.

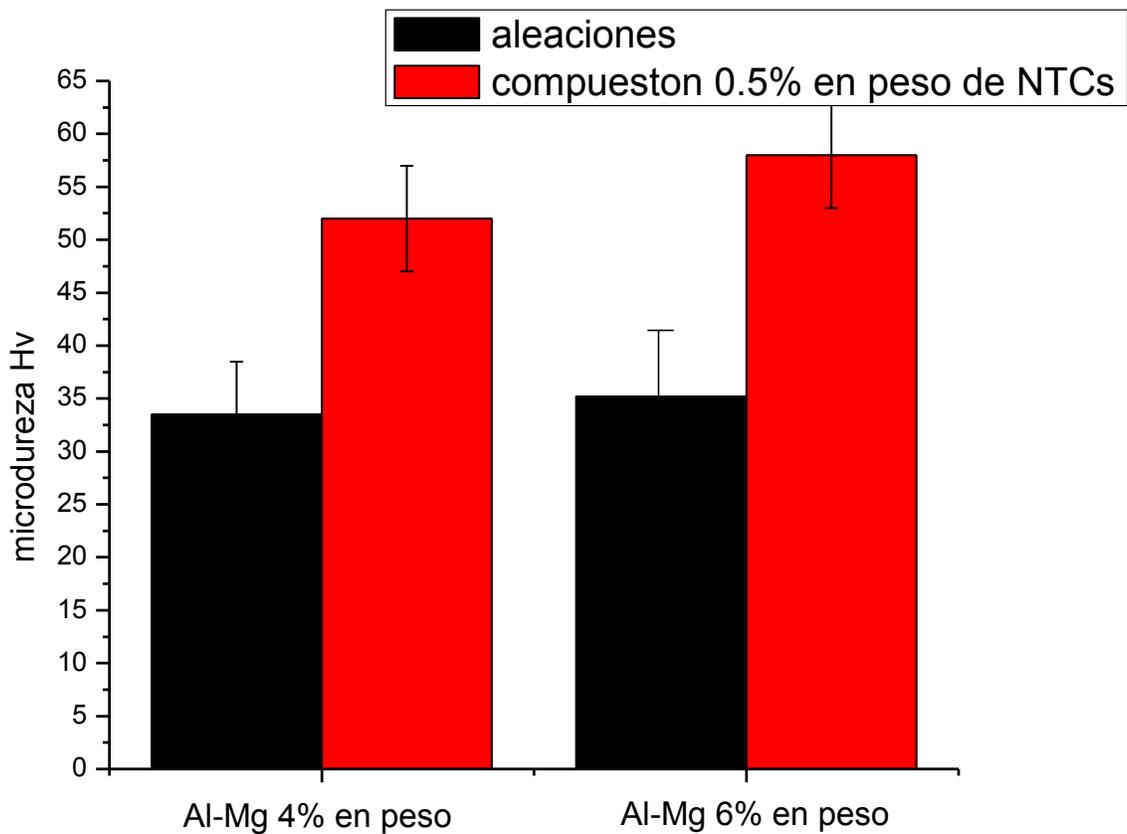


Figura 4.33 Comparación de la microdureza.

El principal objetivo de la adición de nanotubos de carbono en los metales es la de mejorar tanto la microdureza, el módulo de Young, así como la resistencia a la tracción de los materiales compuestos de matriz metálica. Los efectos de los nanotubos de carbono como refuerzo dependen en gran medida del logro de una transferencia, durante los ensayos mecánicos, eficaz de las tensiones y esfuerzos a través de la interfaz metal-refuerzo. Esto a su vez depende de las técnicas de procesamiento empleadas para la obtención de los materiales compuestos de matriz metálica. La relación de aspecto, la dispersión homogénea de NTCs en la matriz y la posible formación de productos interfaciales también rigen la eficiencia de transferencia de carga. Además, de factores metalúrgicos, como el tamaño de grano, la generación y acomodo de las dislocaciones resultantes del proceso de sinterización también contribuyen al efecto del refuerzo.

4.12 Discusión de resultados

Trabajos previos han sintetizado nanotubos de carbono por el método de “spray pyrolysis” de una mezcla de ferroceno como precursor catalítico y diferentes fuentes de carbono, los NTCs obtenidos por Aguilar-Elguezabal y col. [41], cuentan con un diámetro de 70 a 110 nm y una longitud de 210 μm . Resultados similares en cuanto al diámetro fueron obtenidos en esta investigación de 60 a 100 nm y longitudes mayores a 500 μm , así mismo es posible obtener NTCs mediante el uso de alcohol etílico y metano como fuentes de carbono económicas y de fácil acceso, tal como lo hicieron Cele L. y col. [1], sin embargo, los NTCs obtenidos presentaron mucha diferencia en el diámetro así como en su longitud, debido a la presencia de H_2O que forma subproductos al momento de la reacción de síntesis.

Estudios han demostrado que los NTCs se pueden purificar por medio de un tratamiento ácido. Sin embargo la pureza alcanzada es menor al 97%, así lo reportaron, Jahanshahi y col. [68] quienes emplearon HCl eliminando solamente el carbono amorfo presente en los NTCs y Min-Kang y col. [54] quienes empleando HNO_3 lograron eliminar mayormente la NPs catalíticas logrando un 95% de pureza en sus nanotubos, en este trabajo un 98% de pureza fue alcanzado mediante la combinación de HCl y HNO_3 , los cuales eliminan al mismo tiempo las NPs y el carbono amorfo derivados de la reacción de síntesis, así como funcionalizan los nanotubos, es decir adicionan grupos carbonilo y carboxilo a su estructura ayudando en la dispersión del refuerzo en la matriz.

Para obtener una dispersión estable de NTCs, Vaisman y col. [70] han empleado surfactantes como el dodecilsulfato de sodio así como otros agentes grado reactivo los cuales generan un costo extra, al igual que largos tiempos de ultrasonido, esto con la intención de lograr desaglomerar los NTCs y promover la dispersión. En este trabajo una dispersión coloidal estable fue lograda mediante el empleo de surfactantes comerciales los cuales fueron adquiridos a un bajo costo y junto con cortos tiempos de ultrasonido, lograron mantener una dispersión que se ha mantenido aun después de 5 meses, debido a la energía suministrada por el ultrasonido que permite desaglomerar los NTCs ayudando al ingreso a que las moléculas del surfactante recubran las paredes del nanotubos, generando así repulsiones electrostáticas responsables de mantener la dispersión

Una aleación mecánica de Al y Mg se puede realizar con la molienda mecánica de alta energía así lo han demostrado trabajos previos a esta investigación como J.M. Liang y col. [73], quienes sintetizaron una aleación de Al-Si-Mg utilizando un molino planetario a 500 rpm, obteniendo la aleación después de 30 horas, con un tamaño de partícula de 45 μm , empleando de igual manera un molino planetario se sintetizaron dos aleaciones de Al-Mg en 4 y 6% peso logrando obtenerla en 24 y 30 horas respectivamente, debido principalmente a la energía suministrada en proceso la cual crea defectos por donde los átomos de Mg ingresan a la red del Al, el tamaño de partícula obtenido en este trabajo es menor de 1 μm .

Mantener la relación de aspecto de los NTCs en el proceso de dispersión dentro de la matriz es un desafío a vencer por muchos investigadores, Rikhtegar y col. [15] dispersaron nanotubos como refuerzo en una matriz de Al utilizando una velocidad de 200 rpm, sin embargo, los NTCs fueron fracturados perdiendo su relación de aspecto lo cual no es deseable debido a que no se aprovechan al máximo las propiedades con la que estos cuentan. En esta investigación se dispersaron nanotubos en las matrices de Al-Mg 4 y 6% peso, mediante un molino planetario y una velocidad de 200 rpm, manteniendo su relación de aspecto, sin la formación de aglomerados en las partículas.

Es evidente el incremento en las propiedades mecánicas de un material compuesto al adicionar NTCs como refuerzo, así lo han demostrado investigaciones hechas por Muhammad y col. [74] quienes incrementaron la microdureza de una aleación AZ31 en un 34%, ellos atribuyen el incremento principalmente a las propiedades de los NTCs, y la buena dispersión lograda. En el presente trabajo se logro incrementar la microdureza del compuesto respecto a las aleaciones base en un 64% para el compuesto de matriz Al-Mg 4% peso y en un 65 % para el compuesto de matriz al-Mg 6% peso, esto debido a la buena dispersión de los NTCs en la matriz quienes no sufrieron daño en su estructura aprovechando al máximo sus propiedades, así como también al tamaño de partícula, y las dislocaciones generadas en el proceso de obtención del compuesto lo cual genera un endurecimiento por dislocaciones.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

En este trabajo fueron sintetizados mediante el método de “spray pyrolysis” nanotubos de carbono de pared múltiple altamente alineados, con una buena relación de aspecto, a partir de una mezcla de ferroceno portador de los precursores catalíticos y tolueno como fuente de carbono.

A través del método de purificación propuesto en esta investigación, se logró obtener una pureza en los NTCs del 98%, manteniendo su relación de aspecto.

Mediante el uso de los surfactantes comerciales COFOTAA 44 y CONO 100, se pueden obtener buenos resultados de dispersión de los NTC. Concentraciones bajas y tiempos de ultrasonificación cortos ayudan a conservar los NTC, al mismo tiempo, se logra mantener la dispersión estable por varios meses.

En esta investigación se determinó que, por medio de molienda mecánica usando un molino planetario es posible lograr las aleaciones de Al 4 y 6% peso de Mg en 24 y 30 h de proceso respectivamente y sin la formación de segundas fases.

Se determinó que al emplear bajas relaciones de peso de bola/peso de polvo (10:1) y, bajas velocidades en el molino planetario (200 rpm), se logra una buena dispersión del refuerzo en los polvos de la matriz metálica, sin afectar la relación de aspecto de los NTCs.

Mediante la adición de 0.5% peso del material de refuerzo a la matriz metálica con 4% de Mg, se incrementa el valor de microdureza Vickers desde 35 Hv hasta 52 Hv, mientras que con 6% de Mg existió un incremento desde 37 Hv hasta 57 Hv, lo que confirma el éxito de la adición del refuerzo para mejorar la resistencia de la matriz.

REFERENCIAS

- [1] CELE L M and COVILLE N J. The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process. *Carbon*. 47 7,1824-1832,2009.
- [2] CHUNG D D L. 9 - Metal-Matrix Composites. *Carbon Composites (Second Edition)*.532-562,2017.
- [3] SHIRVANIMOGHADDAM K, HAMIM S U, KARBALAEI AKBARI M, FAKHRHOSEINI S M, KHAYYAM H, PAKSERESHT A H, GHASALI E, ZABET M, MUNIR K S, JIA S, DAVIM J P and NAEBE M. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 92,70-96,2017.
- [4] MEOLA C, BOCCARDI S and CARLOMAGNO G M. Chapter 1 - Composite Materials in the Aeronautical Industry. *Infrared Thermography in the Evaluation of Aerospace Composite Materials*.1-24,2017.
- [5] DURODOLA J F, FELLOWS N, WINFIELD P, GERGURI S and MARUYAMA B. Continuously Reinforced Metal Matrix Composites. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.2017.
- [6] JAFARPOUR S M, KINI M, SCHULZ S E and HERMANN S. Effects of catalyst configurations and process conditions on the formation of catalyst nanoparticles and growth of single-walled carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering*. 167,95-104,2017.
- [7] AN J, ZHAN Z and ZHENG L. Chapter 1 - Controllable Synthesis of Carbon Nanotubes A2 - Peng, Huisheng. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*.1-45,2017.
- [8] TOURANI S, SAFEKORDI A A, RASHIDZADEH M, RASHIDI A M and KHORASHEH F. Hydrogenation of crude terephthalic acid by supported Pd and Pd-Sn catalysts on functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*. 109,41-52,2016.
- [9] SHIM. B.S K N A. Single-Walled Carbon Nanotube Combing during Layer-by-Layer Assembly: From Random Adsorption to Aligned Composites. *Langmuir*. 21 8,9381-9385,2009.
- [10] YU J, GROSSIORD N, KONING C E and LOOS J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*. 45 3,618-623,2007.
- [11] EDWARDS D P and CROUCH I G. 3 - Light alloys. *The Science of Armour Materials*.117-166,2017.
- [12] XUE M, PENG S, WANG F, OU J, LI C and LI W. Linear relation between surface roughness and work function of light alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 692,903-907,2017.
- [13] ZHANG D L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*. 49 3-4,537-560,2004.
- [14] MAJID M, MAJZOBI G H, NOOZAD G A, REIHANI A, MORTAZAVI S Z and GORJI M S. Fabrication and mechanical properties of MWCNTs-reinforced aluminum composites by hot extrusion. *Rare Metals*. 31 4,372-378,2012.

- [15] RIKHTEGAR F, SHABESTARI S G and SAGHAFIAN H. The homogenizing of carbon nanotube dispersion in aluminium matrix nanocomposite using flake powder metallurgy and ball milling methods. *Powder Technology*. 280,26-34,2015.
- [16] BEBER T C, ANDRADE D F, KANN B, FONTANA M C, CORADINI K, WINDBERGS M and BECK R C R. Submicron polymeric particles prepared by vibrational spray-drying: Semisolid formulation and skin penetration/permeation studies. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 88 3,602-613,2014.
- [17] NERLICH B and LEMAŃCZYK S. Nanotechnology: Social and Cultural Aspects A2 - Wright, James D. *International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences (Second Edition)*.188-193,2015.
- [18] YANG L. 1 - Fundamentals of nanotechnology and orthopedic materials. *Nanotechnology-Enhanced Orthopedic Materials*.1-25,2015.
- [19] RANZONI A and COOPER M A. Chapter One - The Growing Influence of Nanotechnology in Our Lives A2 - Skwarczynski, Mariusz. *Micro and Nanotechnology in Vaccine Development*.1-20,2017.
- [20] FOSTER J. S S, KATTUMENUA R. Y BLIZNYUK V. Dispersion and phase separation of carbon nanotubes in ultrathin polymer films. *Colloid and Interface Science*. 287. 8,167-172,2010.
- [21] RAJASEKAR K, SATHISKUMAR C and KARTHIKEYAN S. [1] Growth of vertically aligned carbon nanotubes by a spray pyrolysis method. *New Carbon Materials*. 28 4,284-287,2013.
- [22] SMALLEY R E and YAKOBSON B I. The future of the fullerenes. *Solid State Communications*. 107 11,597-606,1998.
- [23] LIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *letter to nature*. 354 7,6,1991.
- [24] LIU M and COWLEY J M. Growth behavior and growth defects of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*. 185 1,131-140,1994.
- [25] KHATRI I, KISHI N, ZHANG J, SOGA T, JIMBO T, ADHIKARI S, ARYAL H R and UMENO M. Synthesis and characterization of carbon nanotubes via ultrasonic spray pyrolysis method on zeolite. *Thin Solid Films*. 518 23,6756-6760,2010.
- [26] MATSUMOTO N, OSHIMA A, CHEN G, YUDASAKA M, YUMURA M, HATA K and FUTABA D N. Elucidating the effect of heating induced structural change on electrical and thermal property improvement of single wall carbon nanotube. *Carbon*. 87 0,239-245,2015.
- [27] WANG Q D J, W LI., WEI Z. JIANG J. The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 68 10,1644-1648,2008.
- [28] HAN S-H, KIM B-J and PARK J-S. Surface modification of plastic substrates via corona-pretreatment and its effects on the properties of carbon nanotubes for use of flexible transparent electrodes. *Surface and Coatings Technology*. 271 0,100-105,2015.
- [29] BRADBURY C R, GOMON J-K, KOLLO L, KWON H and LEPAROUX M. Hardness of Multi Wall Carbon Nanotubes reinforced aluminium matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 585 0,362-367,2014.

- [30] GARDEA F and LAGOUDAS D C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*. 56 0,611-620,2014.
- [31] LI S, GONG C, SU T, HU M, ZHANG H, MA H and JIA X. Precipitation mechanisms of micro-crystal graphite powder during type IIa large diamonds crystallization process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 62, Part A,37-41,2017.
- [32] NIKONOVA R M, LARIONOVA N S, LADYANOV V I, AKSENOVA V V, RUD A D and KIRIAN I M. Changes of the structure of fullerite and graphite during their mechanical activation. *Journal of Alloys and Compounds*. 682,61-69,2016.
- [33] QIU H and YANG J. Chapter 2 - Structure and Properties of Carbon Nanotubes A2 - Peng, Huisheng. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*.47-69,2017.
- [34] MARIA K H and MIENO T. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-frequency bipolar pulsed arc discharge method. *Vacuum*. 113 0,11-18,2015.
- [35] ARORA N and SHARMA N N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*. 50 0,135-150,2014.
- [36] A J B, M J, D R R and HARIDOSS P. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere. *Diamond and Related Materials*. 55 0,12-15,2015.
- [37] ANOSHKIN I V, NASIBULIN A G, TIAN Y, LIU B, JIANG H and KAUPPINEN E I. Hybrid carbon source for single-walled carbon nanotube synthesis by aerosol CVD method. *Carbon*. 78 0,130-136,2014.
- [38] DHAND V, VENKATESWER RAO M, MITTAL G, RHEE K Y and PARK S J. Synthesis of lithium-graphite nanotubes – An in-situ CVD approach using organo-lithium as a precursor in the presence of copper. *Current Applied Physics*. 15 3,265-273,2015.
- [39] LOPEZ D, ABE I Y and PEREYRA I. Temperature effect on the synthesis of carbon nanotubes and core-shell Ni nanoparticle by thermal CVD. *Diamond and Related Materials*. 52 0,59-65,2015.
- [40] OGURI T, SHIMAMURA K, SHIBUTA Y, SHIMOJO F and YAMAGUCHI S. Bond dissociation mechanism of ethanol during carbon nanotube synthesis via alcohol catalytic CVD technique: Ab initio molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*. 595–596 0,185-191,2014.
- [41] AGUILAR-ELGUÉZABAL A, ANTÚNEZ W, ALONSO G, DELGADO F P, ESPINOSA F and MIKI-YOSHIDA M. Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diamond and Related Materials*. 15 9,1329-1335,2006.
- [42] KHATRI I, SOGA T, JIMBO T, ADHIKARI S, ARYAL H R and UMENO M. Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method. *Diamond and Related Materials*. 18 2-3,319-323,2009.
- [43] STOBINSKI L, LESIAK B, KÖVÉR L, TÓTH J, BINIAK S, TRYKOWSKI G and JUDEK J. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*. 501 1,77-84,2010.
- [44] DOUGLAS A. SKOOG F J H S R C. *Principios de análisis Instrumental*. 6. México, D.F 2007.

- [45] MALLIK A, BARIK A K and PAL B. Comparative studies on physico-mechanical properties of composite materials of low density polyethylene and raw/calced kaolin. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 3 2,212-216,2015.
- [46] KWON H, LEE G-G, KIM S-G, LEE B-W, SEO W-C and LEPAROUX M. Mechanical properties of nanodiamond and multi-walled carbon nanotubes dual-reinforced aluminum matrix composite materials. *Materials Science and Engineering: A*. 632 0,72-77,2015.
- [47] JAHEDI M, PAYDAR M H and KNEZEVIC M. Enhanced microstructural homogeneity in metal-matrix composites developed under high-pressure-double-torsion. *Materials Characterization*. 104 0,92-100,2015.
- [48] TSAI P-C and JENG Y-R. Enhanced mechanical properties and viscoelastic characterizations of nanonecklace-reinforced carbon nanotube/copper composite films. *Applied Surface Science*. 326 0,131-138,2015.
- [49] PANG X-J, ZHANG J, QI G-W, DAI X-H, ZHOU J-P and ZHANG S-Y. Multi-walled carbon nanotube-reinforced porous iron oxide as a superior anode material for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 640 0,8-14,2015.
- [50] CHEN B, LI S, IMAI H, JIA L, UMEDA J, TAKAHASHI M and KONDOH K. Load transfer strengthening in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via in-situ tensile tests. *Composites Science and Technology*. 113 0,1-8,2015.
- [51] AIT-AMOKHTAR H, FRESSENGEAS C and BOUABDALLAH K. On the effects of the Mg content on the critical strain for the jerky flow of Al–Mg alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 631 0,209-213,2015.
- [52] TANG Y, ZHANG L and DU Y. Diffusivities in liquid and fcc Al–Mg–Si alloys and their application to the simulation of solidification and dissolution processes. *Calphad*. 49 0,58-66,2015.
- [53] DING L, JIA Z, ZHANG Z, SANDERS R E, LIU Q and YANG G. The natural aging and precipitation hardening behaviour of Al-Mg-Si-Cu alloys with different Mg/Si ratios and Cu additions. *Materials Science and Engineering: A*. 627 0,119-126,2015.
- [54] ZHANG L, DENG K-K, NIE K-B, XU F-J, SU K and LIANG W. Microstructures and mechanical properties of Mg–Al–Ca alloys affected by Ca/Al ratio. *Materials Science and Engineering: A*. 636 0,279-288,2015.
- [55] HAN H K, LOKA C, YANG Y M, KIM J H, MOON S W, CHO J S and LEE K-S. High capacity retention Si/silicide nanocomposite anode materials fabricated by high-energy mechanical milling for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*. 281 0,293-300,2015.
- [56] PATIÑO-CARACHURE C, GARCÍA-DE LEÓN E, ANGELES-CHÁVEZ C, ESPARZA R and ROSAS-TREJO G. Hydrogen embrittlement assisted by ball-milling to obtain AlCuFe nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 355 34–36,1713-1718,2009.
- [57] ZHOU D S, ZHANG D L, KONG C and MUNROE P. Factors controlling the tensile properties of ultrafine structured Cu–5vol%Al₂O₃ nanocomposite prepared by high energy mechanical milling and powder compact extrusion. *Materials Science and Engineering: A*. 584 0,67-72,2013.
- [58] GENG Y, ABLEKIM T, MUKHERJEE P, WEBER M, LYNN K and SHIELD J E. High-energy mechanical milling-induced crystallization in Fe₃₂Ni₅₂Zr₃B₁₃. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 404 0,140-144,2014.

- [59] URAKAEV F K. Resonance and its application to a vibratory mill. *Minerals Engineering*. 61,88-91,2014.
- [60] ALTUN O, BENZER H, TOPRAK A and ENDERLE U. Utilization of grinding aids in dry horizontal stirred milling. *Powder Technology*. 286,610-615,2015.
- [61] ANDRIĆ L, TERZIĆ A, PETROV M, STOJANOVIĆ J and KOSTOVIĆ M. Energy conversion in phosphate ore grain mixture activated via ultra-centrifugal mill. *International Journal of Mineral Processing*. 143,1-11,2015.
- [62] WEI T, HISHIKAWA A, SHIMIZU Y, AKAZAWA T, MURATA M and KIMURA I. Particulate characterization of bovine bone granules pulverized with a high-speed blade mill. *Powder Technology*. 261,147-153,2014.
- [63] NEY C, KOHLMANN H and KICKELBICK G. Metal hydride synthesis through reactive milling of metals with solid acids in a planetary ball mill. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36 15,9086-9090,2011.
- [64] LU B, VAYSSADE M, MIAO Y, CHAGNAULT V, GRAND E, WADOUACHI A, POSTEL D, DRELICH A, EGLES C and PEZRON I. Physico-chemical properties and cytotoxic effects of sugar-based surfactants: Impact of structural variations. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 145,79-86,2016.
- [65] SIS H and BIRINCI M. Wetting and rheological characteristics of hydrophobic organic pigments in water in the presence of non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 455,58-66,2014.
- [66] RAJPUT S M, MORE U U, VAID Z S, PRAJAPATI K D and MALEK N I. Impact of organic solvents on the micellization and interfacial behavior of ionic liquid based surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 507,182-189,2016.
- [67] PAL M, BEHERA K and PANDEY S. Properties of aqueous micellar solutions in the presence of ionic liquid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 507,227-235,2016.
- [68] JAHANSHAHI M D, ASIEH. Fabrication, Purification and Characterization of Carbon Nanotubes: Arc-Discharge in Liquid Media (ADLM).2013.
- [69] MIN-KANG SEO S-J P. Hydrothermal Purification and Surface Modification of Single-walled Carbon Nanotubes. *Korean Physical Society*. 55 3,656-660,2009.
- [70] VAISMAN L, WAGNER H D and MAROM G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv Colloid Interface Sci*. 128-130,37-46,2006.
- [71] JIANG L, GAO L and SUN J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 260 1,89-94,2003.
- [72] RAZAVI-TOUSI S S and SZPUNAR J A. Effect of ball size on steady state of aluminum powder and efficiency of impacts during milling. *Powder Technology*. 284,149-158,2015.
- [73] LIANG J M, JIA M T, GUO X Q and ZHANG D L. Microstructural evolution and microhardness change of Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy granules/powder particles during high energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A*. 590,307-313,2014.
- [74] MUHAMMAD RASHAD F P, JIANYUE ZHANG, MUHAMMAD ASIF. Use of high energy ball milling to study the role of graphene nanoplatelets and carbon nanotubes reinforced magnesium alloy. *Alloys and Compounds*. 646 1,223-232,2015.

- [75] MUSTAFA LOTYA P J K, UMAR KHAN, SUKANTA DE, JONATHAN N COLEMAN. High-Concentration, Surfactant- Stabilized Graphene Dispersions. American Chemical Society. 10 2,3155-3162,2012.
- [76] ZOLRIASATEIN A and SHOKUHFAR A. Size effect on the melting temperature depression of Al₁₂Mg₁₇ complex metallic alloy nanoparticles prepared by planetary ball milling. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 74,101-107,2015.
- [77] ZHANG Z, YAO G, ZHANG X, MA J and LIN H. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction. Ceramics International. 41 3,4523-4530,2015.
- [78] ZHOU H, HU L, SUN Y, ZHANG H, DUAN C and YU H. Synthesis of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling. Materials Characterization. 113,108-116,2016.