



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



---

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**

**PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DEL SISTEMA Al-Cu-Fe POR  
MOLIENDA MECÁNICA PARA SINTETIZAR NANOESTRUCTURAS DE  
CARBONO Y PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS  
MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M.C. CRISTOBAL PATIÑO CARACHURE**

**ASESOR:**

**DR. GERARDO A. ROSAS TREJO**

**COASESOR:**

**DR. CARLOS ANGELES CHAVEZ**

**Morelia, Michoacán, Mex. Marzo del 2011.**

## ÍNDICE

<b>Lista de figuras</b> .....	iii
<b>Lista de tablas</b> .....	viii
<b>Resumen</b> .....	x
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>CAPITULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>1.1 CRISTALES Y CUASICRISTALES</b> .....	5
1.1.1 Cristales .....	5
1.1.2 Cuasicristales .....	6
1.1.3 Caracterización de cuasicristales .....	8
1.1.4 Indexación del cuasicristal icosaedral y decagonal .....	11
<b>1.2 SISTEMA DE ALEACIÓN Al-Cu-Fe</b> .....	14
1.2.1 Técnicas de caracterización .....	15
1.2.2 Propiedades de los cuasicristales .....	16
<b>1.3 FENÓMENO DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO</b> .....	17
1.3.1 Fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos .....	18
1.3.2 Fragilización por hidrógeno en el sistema Al-Cu-Fe.....	19
<b>1.4 MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO IN-SITU PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE</b> .....	20
<b>1.5 NANOESTRUCTURAS DE CARBONO</b> .....	24
1.5.1 Estructura de nanotubos de carbono .....	27
1.5.2 Nuevas estructuras de carbono .....	30
<b>1.6 MOLIENDA Y ALEADO MECÁNICO COMO TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO DE MATERIALES AVANZADOS</b> .....	32
1.6.1 Molienda mecánica y desordenamiento mecánico .....	33
1.6.2 Aleado mecánico .....	34

1.6.3 Síntesis por activación mecanoquímica .....	35
1.6.4 Síntesis mecanoquímica de nanohidruros .....	36
1.6.5 Amorfización mecánica .....	38
1.6.6 Nanoestructuras de carbono procesadas por molienda mecánica .....	39
<b>CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>40</b>
<b>2.1 COLADA CONVENCIONAL Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS .....</b>	<b>40</b>
<b>2.2 MOLIENDA MECÁNICA .....</b>	<b>41</b>
a) En un medio seco .....	42
b) En un medio húmedo .....	43
c) En diferentes fuentes de carbono .....	43
<b>2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>43</b>
a) Calorimetría diferencial (DSC-TGA) .....	44
b) Difracción de rayos X (DRX).....	44
c) Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	45
d) Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	45
<b>CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 COLADA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2 MOLIENDA MECÁNICA EN SECO DE LA FASE i.....</b>	<b>58</b>
<b>3.3 MOLIENDA MECÁNICA EN HÚMEDO.....</b>	<b>64</b>
3.3.1 Comportamiento microestructural de la mezcla de fases $\beta + i$ .....	64
3.3.2 Comportamiento microestructural de la fase $\beta$ como fase única.....	72
3.3.2.1 En la composición $Al_{62}Cu_{24}Fe_{14}$ .....	73
3.3.2.2 En las composiciones $Al_{58}Cu_{25}Fe_{17}$ y $Al_{45}Cu_{35}Fe_{20}$ .....	79
3.3.3 Comportamiento microestructural de la fase i como fase única.....	82
3.3.4 Evaluación del hidrógeno generado en función de la estructura .....	87

a) Aluminio puro; estructura FCC .....	87
b) Fase $\beta$ ; estructura BCC.....	89
c) Fase i; estructura icosaedral cuasicristalina.....	92
<b>3.4 MOLIENDA MECÁNICA CON DIFERENTES FUENTES DE CARBONO.....</b>	<b>95</b>
3.4.1 Fase i con adición de carbón grafito .....	95
3.4.2 Fase i con adición de etanol .....	98
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPITULO I

Figura 1.1.1 Las diferentes rotaciones de la cristalografía clásica a) rectángulo, simetría 2, b) triángulo, simetría 3, c) cuadrado, simetría 4 y d) hexágono, simetría 6. ....	5
Figura 1.1.2. Representación esquemática de los 7 sistemas cristalinos que rigen a los materiales sólidos en mayor proporción. ....	6
Figura 1.1.3. Mosaico de arreglo de pentagonos indican los huecos que no rellenan todo el espacio. ....	7
Figura 1.1.4. Patrones de Penrose contruidos por la combinación de los rombos delgados y anchos. ....	7
Figura 1.1.5. Romboedros gordo y flaco en 3D que forman el icosaedro que representa una de las estructuras cuasicristalinas. ....	8
Figura 1.1.6. Poliedros empleados como modelos de los cuasicristales a) octaedro, b) decaedro, c) dodecaedro e d) icosaedro, de simetrias 8, 10, 12 y 5 respectivamente. ....	8
Figura 1.1.7 Cuasicristal de 1D construido desde la proyección de una red de cuadrada (2D) de puntos proyectada sobre un eje. ....	9
Figura 1.1.8 .Hipercubo con sus respectivos vectores linealmente independientes representando a un icosaedro indexado por los vectores $q_i$ desde 3D a 6D. ....	11

Figura 1.1.9. Proyección estereográfica de un cuasicristal icosaedral en el eje binario. ....	12
Figura 1.1.10. Clasificación general de cuasicristales existentes en función de su simetría. ....	13
Figura 1.2.1. Sección del diagrama de fases en equilibrio del sistema Al-Cu-Fe, isoterma a 700 °C. ....	14
Figura 1.2.2. Patrones de difracción de electrones en los ejes de simetría son: a) 5, b) 3, c) 2, d) pseudo 2 y e) patrón de difracción de rayos X, cuya indexación corresponde a la fase icosaedral del sistema Al-Cu-Fe. ....	15
Figura 1.2.3. Micrografías de MEB, de los sistema cuasicristalinos a) AlNiCo y b) AlCuFe; c) imagen de microscopia electrónica de alta resolución y d) filtrada por la transformada rápida de Fourier mostrada en el recuadro. ....	17
Figura 1.3.1. Mecanismo del proceso de fragilización por hidrógeno del medio ambiente. ....	18
Figura 1.4.1. Principio básico de la celda de combustible que funciona con hidrógeno para generar energía eléctrica. ....	21
Figura 1.5.1. Fullerenos C60 conocido comoucky-ball. ....	26
Figura 1.5.2. Plano de grafeno enrollándose para formar un nanotubo de carbono. ....	27
Figura 1.5.3. Estructura de nanotubos de carbono a) zigzag, b) chiral y c) armchair. ....	28
Figura 1.5.4. Sistema de indexación en la red hexagonal del grafito en 2D. ....	29
Figura 1.5.5. Representación grafica del vector <b>R</b> . ....	29
Figura 1.5.6. Onions a) modelo, b) imagen simulada, c) imagen real de un onion [89]. ....	31
Figura 1.5.7. Nanodiamante como núcleo de crecimiento de onions [92]. ....	31
Figura 1.5.8. Morfología de nanobarrels de carbono [91,92]. ....	32
Figura 1.6.1. Tensor de esfuerzos $\sigma$ en diferentes componentes. ....	35
Figura 1.6.2. Esquema general de la obtención de nanohidruros por AM. ....	37

## CAPITULO II

Figura 2.1 Mecanismo de colada convencional. ....	42
Figura 2.2 Preparación de muestras de polvos para ser caracterizados en DRX con una geometría Bragg-Brentano. ....	45

Figura 2.3. Preparación de muestras para MET, dispersadas en a) etanol y b) al vacío. .... 46

### CAPITULO III

Figura 3.1.1. Patrones de DRX de los lingotes obtenidos por colada convencional cuyas composiciones nominales son a)  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ ,  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$ ,  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  y  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$ . ... 49

Figura 3.1.2. Patrones de DRX correspondiente a la muestra de composición  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  de a) colada y b-d) diferentes regiones del lingote tratados térmicamente por 96 horas. .... 50

Figura 3.1.3. Micrografías de MEB, muestras de colada correspondiente a la aleación de composición  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  con características de diferente forma a) crecimientos paralelos b) crecimientos radiales y c-d) crecimientos con simetría pentagonal. . .... 51

Figura 3.1.4. Micrografías de MEB, fase cuasicristalina icosaedral i correspondiente a la aleación de composición  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  obtenida a 700 °C por 96 h después del proceso de colada, a-b) intersección de primas pentagonales y c-d) prismas individuales rodeados de caras pentagonales. .... 52

Figura 3.1.5. Patrón de DRX correspondiente a la muestra obtenida por colada y tratada térmicamente a 900 °C por un tiempo de 12 horas. . .... 53

Figura 3.1.6. Micrografías de MEB: descomposición de la fase i por un tratamiento térmico a 900 °C por 12 horas cuya composición de aleación es  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  ; a-c) dodecaedros de caras pentagonales, d) decaprismas alargados y e-f) dodecaedros deformándose por el proceso de fusión. . .... 54

Figura 3.1.7. Micrografías de MEB de la muestra tratada térmicamente a 900 °C cuya composición nominal de aleación es  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  ; a-b) coraza y fibras de alúmina recubriendo a la fase cuasicristalina i, c) tamaño de coraza cerca de 1µm, d-e) corazas resguardando dos partículas y f) zona de fibras alargadas. .... 55

Figura 3.1.8. Diferentes técnicas en MEB de la muestra i (de  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  ) tratada térmicamente a 900 °C ; a) micrografías modo imagen b) micrografías de electrones secundarios, c) perfil de concentraciones químicas (line-scan) y mapeos químicos de Al, Cu, Fe y O. .... 56

Figura 3.2.1. Patrones de DRX evidenciando cierta estabilidad-transformación antes y después de la molienda mecánica en seco de la fase cuasicristalina i; a) 0h, b) 1h, c) 3h, d) 5h, e) 10h, f) 20h, g) 30h, h) 40h y 50h. .... 59

Figura 3.2.2. Mecanismo de transformacion de la a) fase cuasicristalina icosaedral i hacia la b) fase cristalina cubica  $\beta$  inducido por la molienda mecanica en seco. .... 61

Figura 3.2.3. HREM, a) nanoregion de la fase i a 10 horas de molienda, b) transformada rápida de Fourier indicando 10 puntos alrededor característicos del eje 5 de la fase i y c) imagen filtrada indicando donas concéntricas cuya morfología es típica de la fase cuasicristalina icosaedral i. ....	61
Figura 3.2.4. HREM, coexistencia de fases i y $\beta$ a 30 horas de molienda de fase i a) HREM, b.) Transformada Rapida de Fourier de la zona cuadrada en la HREM y c) imagen filtrada por la transformada rápida de Fourier. ....	62
Figura 3.2.5. HREM, transformación de la fase i a $\beta$ con 40h de molienda. ....	63
Figura 3.3.1. Patrones de DRX, de las muestras de aleación $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ cuyo sistema de fases es $\beta+i$ ; a) de colada, molidas con una relación de humedad de b) 1:0.1 y c) 1:1. ....	65
Figura 3.3.2. a) Imagen de HREM, correspondiente a la fase cuasicristalina (aleación $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ ), b) orientada en el eje de simetría 2 según la FFT. ....	65
Figura 3.3.3. MEB, diferentes micrografías de muestras molidas con la relación de humedad 1:0.1 a) 10 min., b) 60 min.; relación de humedad 1:1 c) 10 min y d-f) 60min. ....	67
Figura 3.3.4. Imágenes de MET de la muestra molida por 10 min con una relación de humedad de 1:0.1, obtenidas por las técnicas a) HAADF-STEM contraste z y obtenidas por HREM b) imagen filtrada, c) diferentes regiones con nanopartículas. ....	68
Figura 3.3.5. Imágenes MET, a) HAADF-STEM partículas embebidas en una matriz, b) partículas individuales facetadas, imágenes de HREM, c-f) nanopartículas cristalinas pertenecientes a la fase $\beta$ . ....	70
Figura 3.3.6. Imágenes de MET, generadas por Mapeo químico de nanopartículas molidas por 60 minutos y 1:1 de humedad cuyos análisis corresponden a Al, Cu, O y Fe. ....	72
Figura 3.3.7. Patrones de DRX, molienda mecánica de la fase $\beta$ de composición $Al_{62}Cu_{24}Fe_{14}$ a diferentes relaciones de humedad y tiempos, a) de colada, b) 1:0 (seco) y 8 horas, c) 1:6 de humedad y 1 hora, d) 1:6 de humedad y 8 horas. ....	74
Figura 3.3.8. Micrografías de MEB, mapeo químico de la muestra molida con 1:6 de humedad y 8 horas de molienda, a) electrones secundarios; b) traslape de Al, Cu, Fe y O; c) Al; d) O; e) Fe; f) Cu. ....	75
Figura 3.3.9. Imagen de HAADF-STEM de la muestra molida por 8 horas con una relación de humedad 1:6 mostrando nanopartículas embebidas en la matriz cerámica $Al(OH)_3$ . ....	76
Figura 3.3.10. HREM muestra molida por 8 horas con relación 1:6 de humedad. ....	77

Figura 3.3.11. Mediciones en las imágenes de HREM, a mayores ampliaciones evidenciando planos de las fases $\alpha$ -Al(OH) <sub>3</sub> y $\beta$ -Al(Cu,Fe). .....	78
Figura 3.3.12. Patrones de DRX del espécimen de fase $\beta$ , cuya composición de aleación es Al <sub>58</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>17</sub> molida mecánicamente por 1 hora y diferentes relaciones de humedad: a) de colada, b) 1:0, c) 1:4, d) 1:6 y e) 1:8. ....	80
Figura 3.3.13. Patrones de DRX correspondientes a las moliendas por 1 hora a diferentes relaciones de humedad de la fase $\beta$ , cuya aleación es Al <sub>45</sub> Cu <sub>35</sub> Fe <sub>20</sub> , a) de colada, b) 1:0, c) 1:4, d) 1:6 y e) 1:8. ....	81
Figura 3.3.14. Nanopartículas embebidas en la fase cerámica bayerita evidenciada por la técnica de HAADF-STEM. ....	81
Figura 3.3.15. Nanopartículas metálicas de la fase $\beta$ coexistiendo con cristales de la fase cerámica $\alpha$ se observan por la técnica de HREM. ....	82
Figura 3.3.16. Reacción de fragilización ambiental inducido por la molienda mecánica en húmedo de cuasicristales indicado por DRX de muestras molidas en húmedo a) 0, b) 0.5, c) 1 y d) 1.5 horas. ....	84
Figura 3.3.17. Micrografías y mapeos de MEB se han obtenido de la muestra molida por 1.5 horas a) distribución de partículas homogéneas, con composición de b) Al y c) O; d) imagen a mayor ampliación evidenciando fibras alargadas correspondiente a la fase hidróxido. ....	85
Figura 3.3.18. MET, a) HAADF-STEM contraste Z, b) campo claro, c) HREM y d) análisis químico por EDS. ....	86
Figura 3.3.19. DRX de la molienda en húmedo del aluminio a) hidróxido de aluminio Al(OH) <sub>3</sub> y b) tratada térmicamente para formarse en alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	88
Figura 3.3.20. Análisis DSC-TGA de la fase hidróxido de aluminio $\alpha$ . Curvas a cada eje .....	89
Figura 3.3.21 Pruebas de DSC y TGA de la fase intermetálica $\beta$ de composición Al <sub>62</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>14</sub> .....	90
Figura 3.3.22. Análisis de DSC y TGA, del sistema Al <sub>58</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>17</sub> , sometido a molienda mecánica variando el contenido de humedad 1:0, 1:4, 1:6 y 1:8. ....	91
Figura 3.3.23. Pruebas de DSC y TGA, del sistema Al <sub>45</sub> Cu <sub>35</sub> Fe <sub>20</sub> expuesto a molienda mecánica variando el contenido de humedad 1:0, 1:4, 1:6 y 1:8. ....	91
Figura 3.3.24. DSC-TGA, deshidratación y medición de hidrógeno de la fase pura i. ....	92
Figura 3.4.1. Patrones de DRX, de fase i molida por a) 5 y b) 10 horas con adición de carbón grafito. . ....	96

Figura 3.4.2. Imagen de HREM, Moiré cuasicristalino obtenido a 5 horas de molienda de la fase i con grafito a) TFF evidenciando líneas cuasiperiodicas defesadas por un ángulo pequeño y b) FFT de una región puramente cuasicristalina. ....	97
Figura 3.4.3. MET, fase i+C molida a 10 horas a) campo obscuro; nanocristales embebidos en la matriz cerámica, b) imagen de HREM e identificación de nanocristales correspondientes a la fase $\beta$ . ....	97
Figura 3.4.4. MET, coraza de carbón amorfo a) campo claro y b) análisis químico por EDS. .	98
Figura 3.4.5. DRX, a) fase inicial i, polvos molidos con etanol b) 5h y c) 20h. ....	99
Figura 3.4.6. Imagen de MET, diferentes nanoestructuras de carbono. .	100
Figura 3.4.7. Morfologías alargadas aparentemente de tipo cintas curvadas. .	101
Figura 3.4.8. Morfología de diferentes puntas de las nanoestructuras alargadas. ....	102
Figura 3.4.9. Diferentes morfologías tipo onions y multicapas de carbono. .	103
Figura 3.4.10. Morfología aparentemente de tipo elipsoide. .	104
Figura 3.4.11. Diferentes estructuras de carbono tipo nanobarrels. .	105
Figura 3.4.12. Diferentes morfologías de carbono. .	105
Figura 3.4.13. Análisis químico por ambas técnicas de una región con nanoestructuras de carbono, a) EELS y b) XEDS. .	106

## LISTA DE TABLAS

### CAPITULO I

Tabla 1.1.1. Serie de Fibonacci obtenida desde los segmentos cortos S y largos L. ....	10
Tabla 1.4.1 Métodos empleados en la producción de H <sub>2</sub> [50]. ....	22
Tabla 1.4.2. Materiales metálicos/Hidruros complejos. ....	23
Tabla 1.5.1. Calculo de propiedades de un nanotubo de pared simple [84-86]. ....	30

### CAPITULO II

Tabla 2.1 Fases esperadas y composiciones empleadas durante la colada convencional. ....	41
--	----

Tabla 2.2. Condiciones de molienda mecánica correspondiente a la fase i. ....	42
Tabla 2.3. Condiciones experimentales de la MMAE en húmedo. ....	43
Tabla 2.4. Molienda mecánica en medios de carbono.....	43

### **CAPITULO III**

Tabla 3.3.1. Producción de hidrógeno por molienda mecánica en húmedo. ....	93
--	----

## RESUMEN

En este trabajo, se estudia la síntesis de nanoestructuras de carbono empleando como un nuevo método, la molienda mecánica de nanopartículas del sistema Al-Cu-Fe en un medio de etanol. Siendo éste una fuente de carbono. Por otro lado, también es evaluada la producción de hidrógeno como subproducto de la reacción de fragilización inducida por la molienda mecánica de bolas en un medio húmedo de las aleaciones, cuya composición poseen una cantidad de aluminio en mayor proporción.

Primeramente, para la producción de nanopartículas, fue empleada la molienda mecánica de materiales cuasicristalinos y cristalinos en un medio en seco y húmedo. El material cuasicristalino posee una estructura conocida como icosaedro denotada como  $i\text{-Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  de simetría pentagonal cuya composición nominal de aleación es  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  en % atómico. El material cristalino posee una fase conocida como intermetálica de estructura cúbica centrada en el cuerpo denotado por  $\beta\text{-Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ , en este caso son empleadas 3 composiciones variando el contenido de aluminio  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$ ,  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  y  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$  % atómico. Como un segundo paso, durante la molienda mecánica en húmedo es estudiada y evaluada la producción de hidrógeno dada la reacción de fragilización a que estos materiales son susceptibles. Finalmente, la síntesis de nanoestructuras de carbono fue llevada a cabo, por medio de la molienda mecánica del material cuasicristalino empleando etanol como fuente de carbono. La caracterización de los polvos molidos antes y después de cada experimento fue realizada por las diferentes técnicas de difracción de rayos x, calorimetría diferencial, microscopía electrónica de barrido y transmisión.

Los resultados de las moliendas mecánicas en seco y húmedo indican que la producción de nanopartículas se lleva a cabo para tiempos muy cortos de las muestras que han sido molidas en un medio húmedo comparándose esto, con los métodos existentes. El mecanismo de fragilización ambiental inducido por la molienda mecánica en húmedo es empleado con éxito para la obtención de tamaños de partículas menores a los 20 nm. La producción de hidrógeno evaluada para los materiales cristalinos y cuasicristalinos indican una mayor producción para muestras de mayor contenido de aluminio en la aleación. El comportamiento de la reacción de fragilización para cristales (de estructura BCC) es mucho mayor comparado con los cuasicristales (de estructura icosaedro). Sin embargo en la molienda mecánica en seco fue posible observar nanoregiones de cuasicristales icosaedrales nunca antes reportadas por otros investigadores.

La caracterización por microscopía electrónica de alta resolución indica la síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica en un medio de etanol. Diferentes morfologías se han obtenido con un alto grado de desorden, siendo éste preferentemente deseable para los propósitos de almacenamiento de hidrógeno.

### ABSTRACT

In this work, the synthesis of carbon nanostructures is studied employing as a new method, the mechanical milling of Al-Cu-Fe nanoparticles with ethanol as a source of carbon was used. On the other hand, it is also evaluated the production of hydrogen like residual of the embrittlement reaction induced by wet ball-milling for alloys whose composition possesses a quantity of aluminum at proportion high.

Firstly, for the nanoparticles synthesis, it was employed the mechanical milling of quasicrystalline materials and crystalline materials in a means in dry and humidity. Quasicrystalline material possesses a well-known structure as icosahedral denoted as  $i\text{-Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  corresponding to a pentagonal symmetry whose nominal composition of alloying is  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  at.%. Crystalline materials possess a well-known phase as intermetallic BCC structure denoted by  $\beta\text{-Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ , in this case 3 nominal compositions were employed varying the content of aluminum:  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$ ,  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$  at.%. As a second step, during the wet ball-milling is studied and evaluated the production of hydrogen, given the embrittlement reaction of these materials. Finally, the synthesis of carbon nanostructures was carried out, by means of the mechanical milling of the quasicrystalline material using ethanol like source of carbon. The characterization of the powders milled before and after each experiment it was carried out by the different techniques such as x-rays diffraction, differential calorimetric, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy.

The results of the mechanical milling in dry and humid indicate that nanoparticles production is carried out for very short times, whose samples have been milled in a means of humidity, compared with existent methods. The environmental embrittlement mechanism induced by wet ball-milling is employed with success for the smallest obtaining sizes of particles less to 20 nm. The hydrogen production evaluated for the crystalline materials and quasicrystalline materials they indicate a bigger production for samples of more aluminum content in the alloy. The behavior of the embrittlement reaction for crystals (BCC structure) it is much bigger compared with the quasicrystals (icosahedral structure).

However, in the mechanical milling in dry it was possible to observe quasicrystalline nanoregions that have not been reported by other investigators.

The characterization by high resolution electron microscopy indicates the synthesis of carbon nanostructures obtained by mechanical milling with ethanol. Different morphologies have been obtained with a high disorder grade, being this preferably desirable for the purposes of hydrogen storage.

## INTRODUCCIÓN

Debido a la necesidad que se tiene actualmente por reducir el nivel de contaminantes presentes en la atmósfera, provocadas por la combustión de hidrocarburos durante más de dos siglos y que actualmente son los principales causantes de los problemas como el efecto invernadero, la variación de los regímenes climatológicos, entre otros que están afectando seriamente a la humanidad, surge la necesidad de abordar la investigación científica para posibles soluciones que contribuyan al mejoramiento de estos problemas.

Siendo el hidrógeno el mejor combustible del planeta, su uso y aplicación es una alternativa para las tecnologías limpias con energías renovables. Sin embargo, los problemas importantes en las tecnologías del hidrógeno son su producción y almacenamiento.

En ésta investigación se pretende sintetizar y caracterizar materiales para la producción y almacenamiento de hidrógeno. Los materiales para la producción de hidrógeno consisten de materiales intermetálicos base aluminio que descomponen la humedad del medio ambiente para producir hidrógeno, que consecuentemente provoca una fragilización en dicho material.

Por otro lado, los materiales para el almacenamiento de hidrógeno se consisten de nanoestructuras de carbono para ser obtenidas por molienda mecánica de bolas de alta energía empleando nanopartículas cuasi y/o cristalinas del sistema Al-Cu-Fe como catalizadoras. Esta propuesta se basa en que ampliamente se ha reportado que las nanopartículas metálicas catalizan la formación de nanoestructuras de carbono. Donde estas partículas actúan descomponiendo diferentes fuentes de carbono tales como hidrocarburos, alcoholes, etc.

Varios métodos de síntesis fisicoquímicos, tales como pirólisis de carbono, depositación química de vapor (CVD), ablación por láser, etc., han reportado, para estos propósitos, la formación de diversas nanoestructuras de carbono tales como nanotubos, fullerenos y onions. Este tipo de nanoestructuras por ejemplo, han sido investigadas para ser empleadas en celdas de combustible para el transporte donde el almacenamiento de hidrógeno es muy importante para la seguridad de los tripulantes, además de que varios procesos de síntesis, desde el punto de vista económico no son viables, son sofisticados y no escalables. Por lo tanto, en esta investigación se desea explorar otras alternativas con la posibilidad de descubrir nuevas técnicas y materiales para el almacenamiento y/o

producción de hidrógeno que sean factibles para tales propósitos. En este sentido, el procesamiento por mecano-síntesis cumple con tales requisitos. En este proceso la energía mecánica se aprovecha para convertir reacciones químicas cuya energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) en el sistema sea negativa.

Por otro lado, se conoce que el fenómeno natural de “fragilización ambiental por hidrógeno”, sucede en fases intermetálicas, reportándose esto por primera vez en 1989. A partir de entonces se han desarrollado muchas investigaciones para enmendar y mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales. Durante este fenómeno el vapor de agua del ambiente reacciona con el aluminio del material para formar alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e hidrógeno monoatómico, siendo este último el responsable del fenómeno de fragilización ambiental. El hidrógeno producido en esta reacción se difunde hacia el interior del material a través de la capa de alúmina, induciendo fractura por clivaje y fragmentación del material. Por otro lado, la fase cristalina intermetálica  $\beta\text{-Al}(\text{Cu},\text{Fe})$  se relaciona muy estrechamente con la fase cuasicristalina icosaedra, esta fase cuasicristalina crece y se forma a partir de la intermetálica, estas fases poseen propiedades físicas, químicas y mecánicas similares, por ejemplo ambas tipos de fases son intrínsecamente frágiles.

De este modo, un primer paso del presente trabajo utiliza la energía mecánica adquirida de la molienda de bolas, para evaluar la fragmentación del material en seco aprovechando la naturaleza frágil de los materiales empleados. Un segundo paso, consiste en la molienda mecánica en medio acuoso, aprovechando el mecanismo de fragilización ambiental por hidrógeno, donde se explorado la producción de nanopartículas del material fragilizado y la evaluación de la producción de hidrógeno.

Para la preparación de nanoestructuras de carbono se ha partido de las nanopartículas previamente producidas por molienda mecánica, las cuales subsecuentemente se han sometido al proceso de mecano-síntesis, empleando para ello una fuente de carbono tales como etanol y carbón grafito, donde las nanopartículas pueden reaccionar para descomponer la fuente de carbono y se generen nanoestructuras de carbono.

## **Objetivo General**

Producción de nanoestructuras de carbono, sintetizadas por nanopartículas del sistema Al-Cu-Fe empleado molienda mecánica y la descomposición de etanol como fuente de carbono.

## **Objetivos Particulares**

1. Evaluación de la producción de hidrogeno como resultado de la fragilizacion ambiental inducida por la molienda mecánica en húmedo del intermetalico  $\beta$ -Al(Cu,Fe).
2. Fabricar Nanopartículas cristalinas y/o cuasicristalinas del sistema Al-Cu-Fe empleando molienda mecánica en seco y húmedo.
3. Analizar el proceso de fragilización por molienda mecánica en húmedo en función del tiempo, la humedad y correlacionar los resultados con los métodos existentes de producción de nanopartículas.
4. Evaluar la producción de hidrógeno, mediante las técnicas de calorimetría diferencial y termo-gravimetría, de las muestras molidas en húmedo.
5. Emplear la molienda mecánica con las nanopartículas producidas para catalizar la formación de nanoestructuras de carbono, empleando como fuente, etanol y carbón grafito durante el proceso.
6. Caracterizar con las diferentes técnicas apropiadas para analizar, discutir y correlacionar los resultados obtenidos con los diferentes métodos existentes, tales como la “producción de hidrógeno, nanopartículas y nanoestructuras de carbono.

# CAPÍTULO I

## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica realizada para soportar y justificar el trabajo de investigación. La revisión bibliográfica se extiende en subcapítulos abordando cada uno de las áreas exploradas durante el proyecto experimental.

- 1.1 CRISTALES Y CUASICRISTALES
- 1.2 SISTEMA DE ALEACIÓN Al-Cu-Fe
- 1.3 FENÓMENO DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO
- 1.4 MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE  
HIDRÓGENO APLICADOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE
- 1.5 NANOESTRUCTURAS DE CARBONO
- 1.6 MOLIENDA Y ALEADO MECÁNICO COMO TÉCNICAS DE  
PROCESAMIENTO DE MATERIALES AVANZADOS

## 1.1 CRISTALES Y CUASICRISTALES

Dentro del estudio de los materiales sólidos, particularmente en los compuestos inorgánicos se encuentran los materiales cristalinos, amorfos y cuasicristalinos de mayor estudio y aplicación en las áreas tecnológicas actuales. Para una concepción más rigurosa se describen a continuación las características principales de las estructuras mencionadas.

### 1.1.1 Cristales

La cristalografía se encarga de describir los modelos o estructura de los materiales cristalinos, siendo el orden periódico su característica principal, que en consecuencia presentan un orden traslacional de largo alcance. Otra propiedad importante, como consecuencia de la periodicidad en este tipo de sólidos, es que cumplen con simetrías de rotación específicas correspondientes a  $2\pi/2 = 180^\circ$  (rectángulo),  $2\pi/3=120^\circ$  (triángulo),  $2\pi/4=90^\circ$  (cuadrado) y  $2\pi/6=60^\circ$  (hexágono) cuyos paralelogramos son mostrados en las figuras 1.1.1(a-d). Estas geometrías quedan invariantes ante las operaciones de rotación anteriores, cumpliendo el requerimiento de llenar todo el espacio bidimensional (2D), deduciéndose la existencia de 14 redes periódicas con estos requisitos (redes de Bravais\*) que son obtenidas a partir de los 7 sistemas cristalinos (figura 1.1.2) que rigen la cristalografía de estos materiales [1].

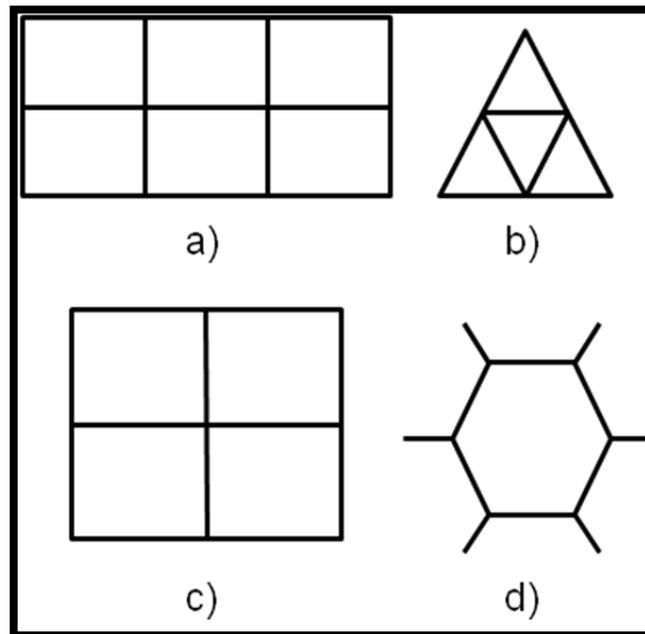


Figura 1.1.1 Las diferentes rotaciones de la cristalografía clásica a) rectángulo, simetría 2, b) triángulo, simetría 3, c) cuadrado, simetría 4 y d) hexágono, simetría 6.

Entre los materiales cristalinos se encuentran los llamados intermetálicos cuya estructura es bien definida por la relación única de números enteros de la cantidad de átomos en la celda unitaria. Por ejemplo, el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_5$  [2] tiene una relación 1:1, es decir tiene el 50% de átomos de aluminio y hierro en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), localizándose el átomo de Fe en los vértices y el de Al en el centro de la celda unitaria. Entre otros están los intermetálicos  $\text{AlFe}_3$  de estructura cúbica centrada en las caras (FCC),  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  Tetragonales (T) y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  monoclinica (M).

### 1.1.2 Cuasicristales

Los materiales cuasicristalinos, descubiertos por primera vez en 1984 por Shechtman [3], cambió la idea de que solo existían materiales cristalinos y amorfos. Surge una nueva forma de estructura, llamada cuasicristal, el cual posee otras simetrías de rotación diferentes a la cristalografía clásica tales como; 5, 8, 10 y 12. Por ejemplo en los sólidos cristalinos no se permiten simetrías de rotación cinco ( $2\pi/5=72^\circ$ ) dado que esta geometría consiste de una red de pentágonos como se muestra en la figura 1.1.3, donde se observan vacíos que no pueden ser llenados en todo el espacio, es decir, una red de pentágonos regulares superpuestos, no cumplen con los requerimientos de la cristalografía y la descripción del empaquetamiento de los átomos. Por lo que se ha buscado nuevos modelos para estas estructuras.

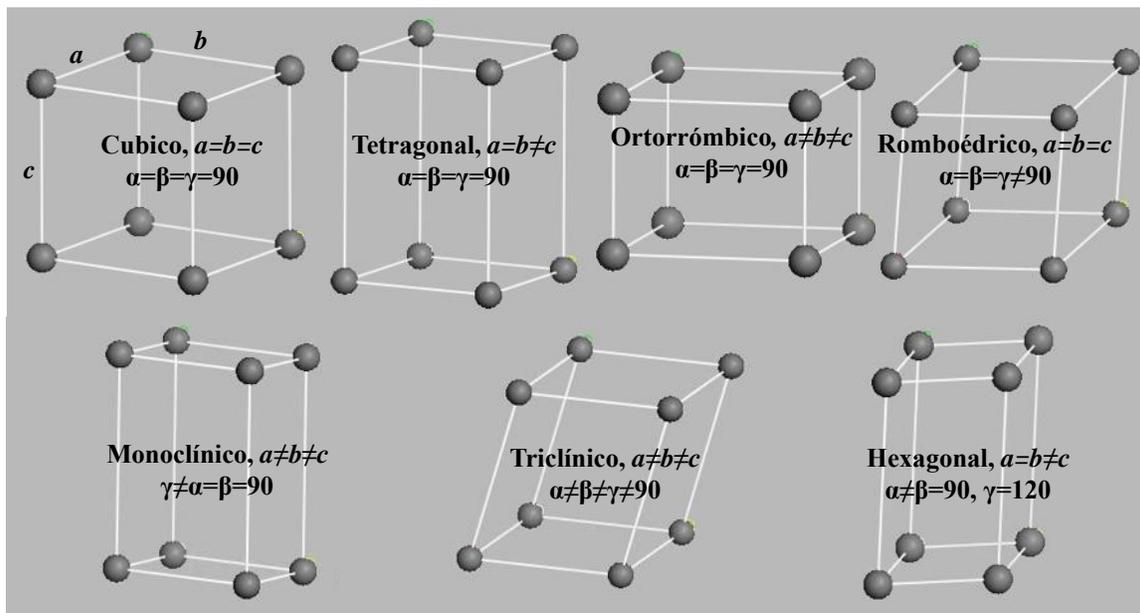


Figura 1.1.2. Representación esquemática de los 7 sistemas cristalinos que rigen a los materiales sólidos en mayor proporción.

Se ha encontrado que los mosaicos de Penrose [4], pueden satisfacer de alguna u otra manera el llenado de todo el espacio bidimensional en función de la simetría 5 (pentágonos) de éstos cuasicristales [5]. En estos mosaicos, para generar la translación no periódica, se utilizan dos rombos cuya construcción se representa en la figura 1.1.4. Se componen de acuerdo a la superposición de los rombos delgados y anchos que se colocan para formar el mosaico de Penrose que cubre todo el espacio [6], de esta manera este modelo describe una forma de red cuasiperiódica que correspondería a un cuasicristal bidimensional. Cabe señalar que ésta red, presenta un orden traslacional de largo alcance cuasiperiódico.

Hasta el momento, no hay una teoría evidentemente completa de los grupos posibles del espacio de simetría en cuasicristales, sin embargo, Rokhsar y colaboradores [7] desarrollaron una clasificación de las redes cuasicristalinas (análogos a las redes de Bravais en 2 dimensiones) y los grupos correspondientes, prácticamente con todos los posibles ejes de rotación.

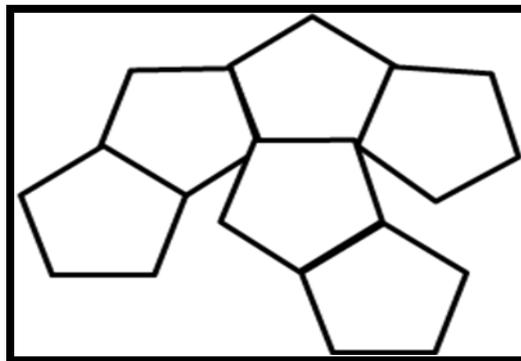


Figura 1.1.3. Mosaico de arreglo de pentagonos indican los huecos que no rellenan todo el espacio.

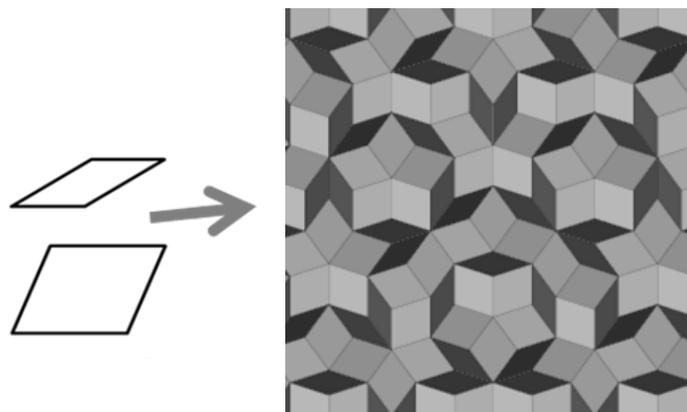


Figura 1.1.4. Patrones de Penrose contruidos por la combinación de los rombos delgados y anchos.

Para describir el comportamiento en 3D se ha encontrado que al igual, que en 2D el espacio no puede ser llenado solamente por icosaedros, también se han empleado paralelepípedos básicos (romboedros flacos y gordos) en la construcción de una estructura cuasiperiódica (3D) propuesta por Mackay [8,9]. El poliedro icosaedral, es conocido como uno de los sólidos platónicos de simetría 5 (ver figura 1.1.5) que satisfacen la cuasiperiodicidad. De esta manera se ha empleado el octaedro, decaedro y dodecaedro de simetría 8, 10 y 12 respectivamente mostrados en la figura 1.1.6.

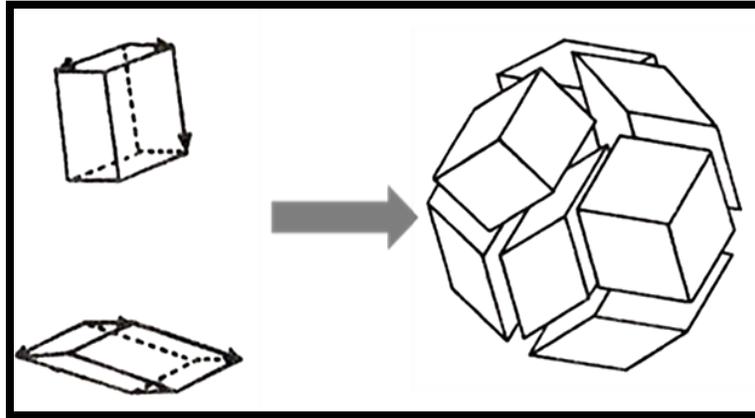


Figura 1.1.5. Romboedros gordo y flaco en 3D que forman el icosaedro que representa una de las estructuras cuasicristalinas.

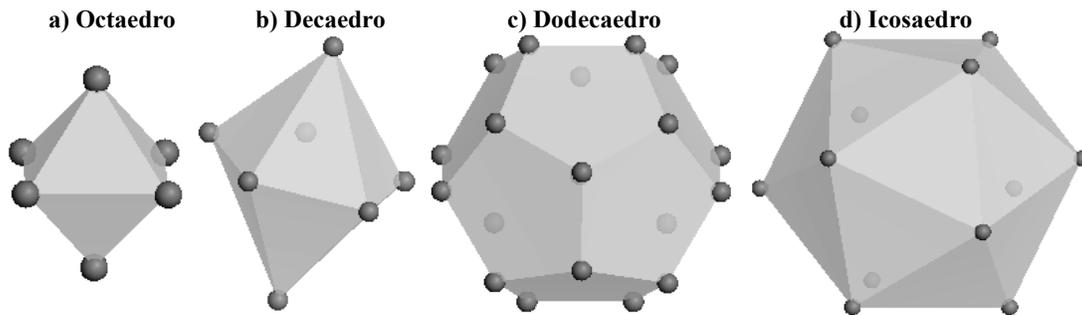


Figura 1.1.6. Poliedros empleados como modelos de los cuasicristales a) octaedro, b) decaedro, c) dodecaedro e d) icosaedro, de simetrías 8, 10, 12 y 5 respectivamente.

### 1.1.3 Caracterización de cuasicristales

La idea fundamental en la caracterización estructural de un cuasicristal, se basa en las simetrías de rotación 5 y la cuasiperiodicidad de largo alcance que estos poseen. En éstas estructuras, no es posible emplear las celdas unitarias dado que no existe la periodocidad

como en cristales, por lo tanto se han definido varios modelos representativos para su interpretación y análisis de la estructura. Matemáticamente se comportan como una sucesión de números los cuales describen una cuasiperiodicidad de acuerdo a la relación de recurrencia de la ecuación (1.1.1).

$$a_n = a_{n-1} + a_{n-2} \tag{1.1.1}$$

Donde  $a_0=0$ ,  $a_1=1$ ,  $n=2,3,4,5,\dots,\infty$  y evaluando algunos términos iniciales mayores a  $n=1$ , se encuentra una sucesión llamada “cadena de Fibonacci\*” mostrada en la ecuación (1.1.2), encontrada por primera vez en el modelo ideal de la proliferación de conejos.

$$1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, \dots \tag{1.1.2}$$

Haciendo la razón de un elemento entre el anterior y tomando el limite cuando  $n$  sea muy grande se logra obtener el numero irracional  $\tau$  que se muestra en la expresión (1.1.3), conocido como la razón dorada o aurea, empleada por los griegos en su construcciones y manifestada en gran proporción en la naturaleza.

$$\frac{a_n}{a_{n-1}} \approx \frac{1}{1}, \frac{2}{1}, \frac{5}{3}, \frac{13}{8}, \frac{34}{21}, \dots \sim \tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618033989 \dots \tag{1.1.3}$$

Un modelo simple, en una dimensión permite demostrar, de una manera completa y clara, muchas peculiaridades de las estructuras cuasicristalinas, las cuales existen en 2 ó 3 dimensiones. Un cuasicristal de una dimensión puede ser obtenido por una proyección sobre un eje  $X^I$  de los puntos de una red cuadrada de 2 dimensiones que están dentro de dos líneas (punteadas paralelas) separadas, teniendo como pendiente la razón dorada  $\tau$  con respecto al eje  $X$  de la red bidimensional de acuerdo a la figura 1.1.7.

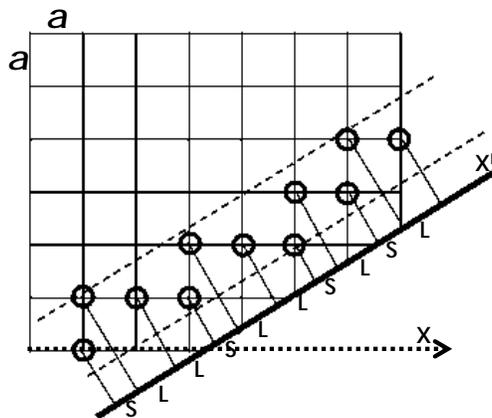


Figura 1.1.7 Cuasicristal de 1D construido desde la proyección de una red de cuadrada (2D) de puntos proyectada sobre un eje.

El ancho de la franja formada por las líneas punteadas, corresponde a la magnitud diagonal de la celda unitaria ( $\sqrt{2}a$ ). En la proyección sobre el eje  $X''$ , aparece una secuencia cuasiperiódica de segmentos cortos S y largos L obteniéndose nuevamente la cadena de Fibonacci como se muestra en la tabla 1.1.1.

Tabla 1.1.1. Serie de Fibonacci obtenida desde los segmentos cortos S y largos L.

Secuencia de Cortos y Largos	Serie de Fibonacci
S	1
L	1
LS	2
LSL	3
LSLLS	5
LSLLSLSL	8
LSLLSLSLLSLLS	13
LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL	21
...	...

De esta manera el análisis de la estructura de cuasicristales en 3D se basa principalmente en las proyecciones de planos bidimensionales sobre ejes definidos de acuerdo a la simetría en cuestión. Por ejemplo, para la construcción básica de la estructura de un cuasicristal icosaedro, fue necesario definir una nueva base de 6 vectores linealmente independientes [10,11] que se adaptan de una manera eficaz a su caracterización, es decir, partir de la proyección de un hipercubo de 6D a un cubo 3D, como se muestra en la figura 1.1.8.

La combinación lineal de estos vectores nuevos designados como  $q_i$ , están en función de las coordenadas cartesianas  $(x,y,z)$ , es decir,  $q_i=q_i(x,y,z)$  donde  $q_i$  es el  $i$ -ésimo vector del hipercubo (6D). Éstos vectores cumplen con independencia lineal de un espacio 6D. Los planos periódicos bidimensionales se proyectan sobre los 6 ejes, formando así, la base vectorial de la estructura de un icosaedro, el cual posee la cuasiperiodicidad en todas sus direcciones.

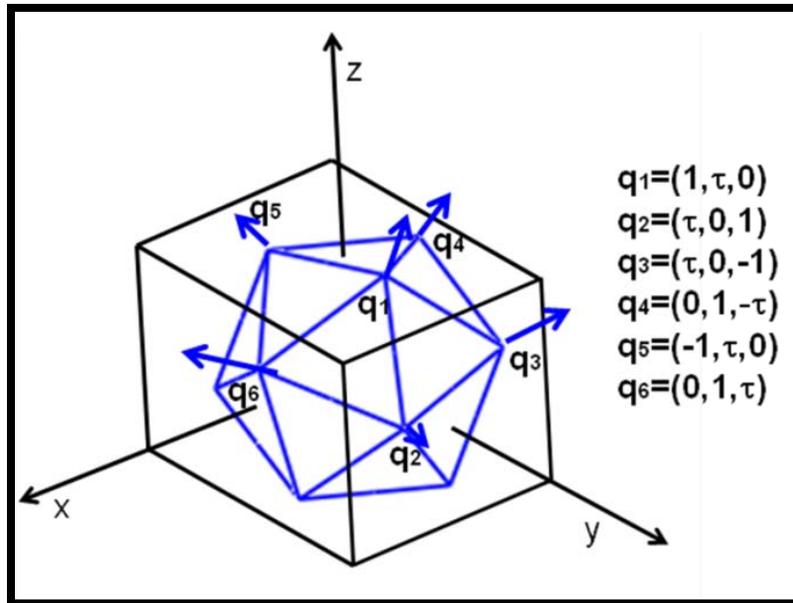


Figura 1.1.8 .Hipercubo con sus respectivos vectores linealmente independientes representando a un icosaedro indexado por los vectores  $q_i$  desde 3D a 6D.

En esta base, es posible ver las caras pentagonales del icosaedro con las proyecciones y los vectores en función del número dorado  $\tau$  formando así, un hipercubo de 6D.

#### 1.1.4 Indexación del cuasicristal icosaedro y decagonal

Este método fue propuesto por Cahn y colaboradores en 1986 [11], el cual usa un sistema de coordenadas cúbicas en el espacio físico (3D). El cambio de las coordenadas se hace de acuerdo a la simetría del cristal y simplificar la formulación de la cristalografía. Aprovechando el hecho de que en el grupo puntual icosaedro, existen ejes perpendiculares mutuamente de simetría 2. Las tres coordenadas cúbicas se seleccionan para ser paralelas a estos ejes. Una desventaja de esta descripción es la irracionalidad de los índices de Miller. Un cuasicristal icosaedro consiste de 20 caras (triángulos equiláteros), 15 ejes de simetría binaria, 10 ejes de simetría ternaria, 6 ejes de simetría quinaria. La simetría del eje quinario (5) tiene los ejes de índices de Miller del tipo  $\langle 1, \tau, 0 \rangle$ . Además, algunos ejes pueden tener ambos índices racionales e irracionales: cuatro ejes ternarios direccionados en  $\langle 1, 1, 1 \rangle$ , mientras que otros seis ejes de este tipo están como  $\langle \tau^2, 1, 0 \rangle$ . Por lo tanto, la notación de 6 índices generalizados fue introducida para la descripción de estos cuasicristales. Los números irracionales siempre son de la forma  $n'\tau$ , donde  $n$  y  $n'$  son números enteros. Cada vector  $Q$  en el espacio recíproco 3D se describe por los tres pares de índices como se muestra en la expresión (1.1.4).

$$Q = (h + h'\tau, k + k'\tau, l + l'\tau) = (h/h', k/k', l/l') \quad (1.4)$$

Un ejemplo puede emplearse con el vector  $[1,\tau,0]$  para ser descrito en esta notación como  $[1/0,0/1,0/0]$ . La descripción alterna, emplea los 6 vectores base del cubo elemental en el hiperespacio recíproco de 6D con una hiperred cúbica. Las proyecciones de los seis vectores dentro del espacio recíproco 3D son los vectores recíprocos de los 6 planos con simetría quinario. Otro ejemplo en la notación de Cahn se emplea con la proyección estereográfica de la estructura icosaedrales en el eje binario como se puede ver en la figura 1.1.9.

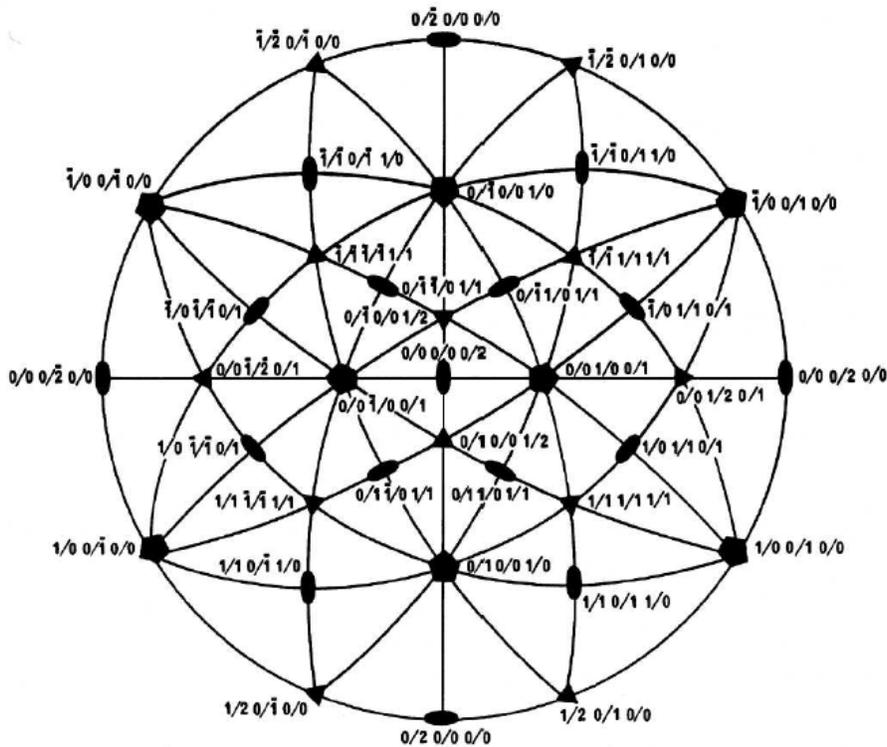


Figura 1.1.9. Proyección estereográfica de un cuasicristal icosaedrales en el eje binario.

La distancia interplanar  $d$  para los índices de Miller icosaedrales  $(h/h', k/k', l/l')$  está dada por la ecuación (1.5).

$$d(h/h', k/k', l/l') = \frac{d_0}{\sqrt{N+\tau M}} \quad (1.5)$$

Donde  $d_0$  es la constante denominada “cuasired” en 3D, siendo para la fase icosaedrales del sistema Al-Cu-Fe igual a  $d_0 = (17.00 \pm 0.02) \text{ \AA}$ , según Calvayrac y Cornier-Quiquandon et al. [12,13],  $N$  y  $M$  son los llamados índices principales usados para indexar los picos de

Bragg que relacionan a los índices de Miller  $h/h'$ ,  $k/k'$ ,  $l/l'$  por las ecuaciones (1.1.6) y (1.1.7).

$$N = h^2 + k^2 + l^2 + h'^2 + k'^2 + l'^2 \quad (1.1.6)$$

$$M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll') \quad (1.1.7)$$

Para cuasicristales decagonales solamente cinco índices son necesarios dado que una dirección es periódica en esta estructura [14]. Los cuasicristales decagonales tienen dos parámetros de red  $a$  y  $c$  correspondientes a las dimensiones cuasiperiódicas y periódicas. La distancia interplanar  $d$  está dada por las ecuaciones (1.1.8-1.1.11)

$$d = \frac{1}{\sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_5^2}} \quad (1.1.8)$$

$$P_1 = \frac{1}{a\sqrt{5}} \sum_{i=1}^4 c_i a_i \quad (1.1.9)$$

$$P_2 = \frac{1}{a\sqrt{5}} \sum_{i=1}^4 s_i a_i \quad (1.1.10)$$

$$P_5 = \frac{a_5}{c} \quad (1.1.11)$$

Donde  $c_j = \cos(2\pi j/5)$  y  $s_j = \sin(2\pi j/5)$  para  $j=1, 2, 3, 4$ .

Los cuasicristales encontrados y descubiertos hasta el momento, se clasifican de acuerdo a su simetría y porcentajes de abundancia, para el icosaedro se tiene un 78% de estas simetrías encontradas con mayor proporción en diferentes aleaciones, el decaedro un 19%, los dodecaedros un 2% y el octaedro 1% de abundancia como se muestra en la figura 1.1.10.

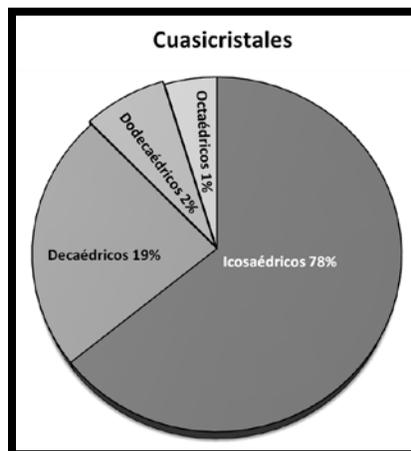


Figura 1.1.10. Clasificación general de cuasicristales existentes en función de su simetría.

## 1.2 SISTEMA DE ALEACIÓN Al-Cu-Fe

El sistema Al-Cu-Fe fue estudiado desde 1939 por Bradley [15], alrededor de la temperatura de 700 °C, en la que no logró identificar una fase ternaria, la cual reportó como una estructura compleja llamándola  $\psi$  (actualmente también es conocida como fase  $\iota$  ó  $I$ ). En 1987 Tsai, A. Inoue y Masumoto [16], descubrieron completamente la fase cuasicristalina icosaedra  $\psi$ -Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, y concluyeron que no existen otras fases cuasicristalinas con rasgos de estabilidad como ésta. Posteriormente Calvayrac y colaboradores [17] realizaron un estudio sistemático alrededor de esta composición y se determinó parte del diagrama de fases alrededor de 700 °C y G. Rosas et al. [18-20] también estudio esta composición a diferentes temperaturas y todos concluyen que la fase cuasicristalina icosaedra se encuentra en una región monofase muy estrecha de alrededor Al<sub>61-64</sub>Cu<sub>23-29</sub>Fe<sub>10-13</sub>. La fase cuasicristalina icosaedra  $\psi$ -Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe coexiste con otras fases cristalinas [15-20] como se puede ver en la figura 1.2.1, por ejemplo, la fase cristalina  $\beta$ -Al(Cu,Fe) se extiende en mayor proporción, esta fase es del tipo B2, con una estructura BCC intermetálica de AlFe donde el Cu se encuentra distribuido aleatoriamente en su estructura. La fase  $\lambda$  tiene una composición de Al<sub>3</sub>Fe con una estructura monoclinica y se extiende en el ternario sustituyendo Fe por Cu. La fase  $\omega$  tiene una composición de Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe y es de estructura tetragonal.

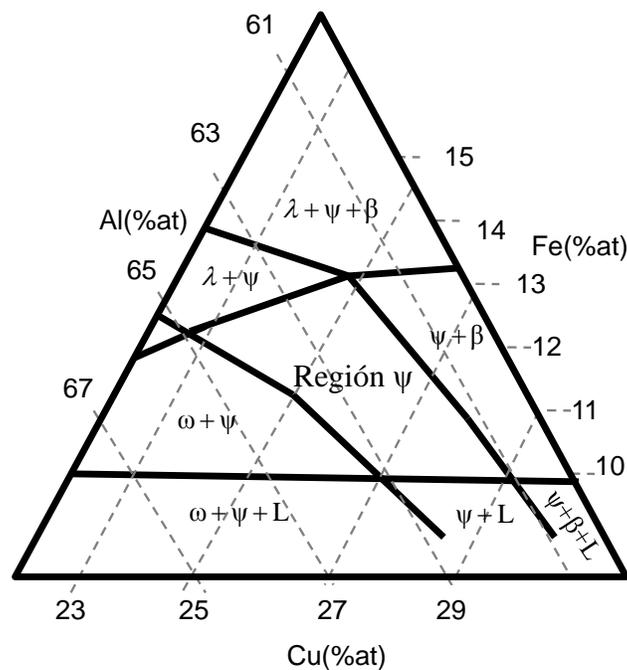


Figura 1.2.1. Sección del diagrama de fases en equilibrio del sistema Al-Cu-Fe, isoterma a 700 °C.

### 1.2.1 Técnicas de caracterización

La caracterización principal de estas estructuras se ha determinado por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) mediante patrones de difracción de electrones (SAD), los cuales muestran las simetrías de rotación de largo alcance que estos materiales poseen, por ejemplo en la figura 1.2.2(a) se puede ver claramente la simetría pentagonal de un cuasicristal icosaedral del sistema Al-Cu-Fe [16-20], se puede notar que existen cinco pares de líneas cuasiperiódicas principales (indicadas por flechas) que convergen hacia el punto central, donde de alguna u otra manera, se puede observar la forma de pentágonos regulares alrededor del punto central, indicando una de las características conocidas del eje de simetría 5 (quinario). También se han encontrado patrones orientados en el eje de simetría 3 (ternario), 2 (binario) y pseudo-2 [17], los cuales se muestran en la figura 1.2.2(b-d), respectivamente. En el ternario se pueden apreciar tres pares de líneas cuasiperiódicas principales convergiendo hacia el punto central indicando la simetría 3. En el binario se observan un conjunto de 4 pares de líneas cuasiperiódicas donde los 3 pares que se localizan juntos, pertenecen a un solo tipo de puntos cuasiperiódicos y el otro par es diferente, de esta manera se indican solo dos tipos de líneas cuasiperiódicas y no necesariamente convergiendo al punto central. Para el caso del eje de simetría pseudo-2, solo pueden difractar dos líneas de puntos cuasiperiódicos convergiendo hacia el central de forma perpendicular entre ambas líneas cuasiperiódicas.

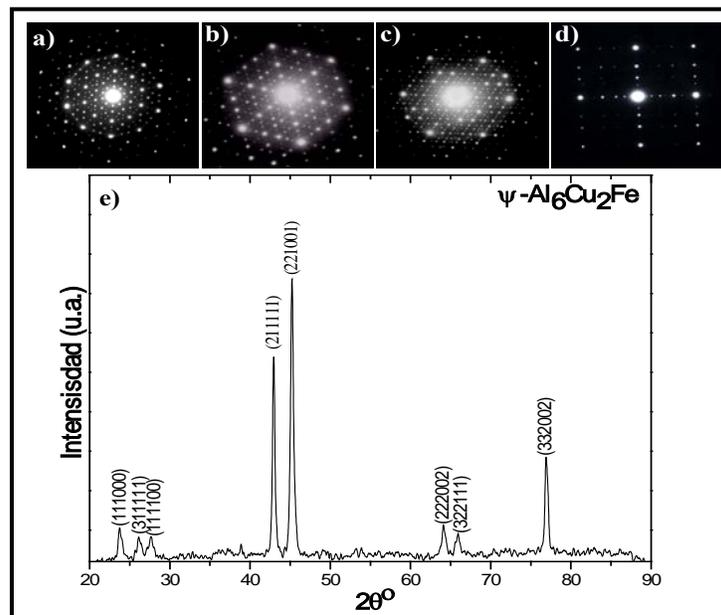


Figura 1.2.2. Patrones de difracción de electrones en los ejes de simetría son: a) 5, b) 3, c) 2, d) pseudo 2 y e) patrón de difracción de rayos X, cuya indexación corresponde a la fase icosaedral del sistema Al-Cu-Fe.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) obtenidos en estos sistemas, indican evidencia de que los cuasicristales poseen ciertos planos periódicos, como lo indica el principio de formación de un cuasicristal en 1D obtenido a partir de una red bidimensional periódica descrita anteriormente. Estas estructuras han sido indexadas en función de la notación de Cahn [11], por ejemplo, en la figura 1.2.2(e) se muestra el patrón de difracción de rayos X de la fase icosaedral del sistema Al-Cu-Fe indexado con 6 índices. En la mayoría de los cuasicristales se ha encontrado que, existe una fase precursora a la fase cuasicristalina y ésta recibe el nombre de Aproximante Cristalina (AC), esta fase suele tener uno o varios patrones de difracción de electrones similares al de la fase cuasicristalina. Para el sistema de Al-Cu-Fe existe la fase  $\beta$ -Al(Cu,Fe) que precisamente es considerada como una Aproximante Cristalina que da lugar a la fase cuasicristalina  $\psi$  es decir, es la matriz precursora en la formación del cuasicristal.

Otras de las técnicas asociadas a la caracterización de las fases cuasicristalinas ha sido la microscopía electrónica de barrido (MEB) aunado con la microscopía electrónica de alta resolución (HREM). Con éstas técnicas es posible observar a detalle los diferentes ejes de simetría, por ejemplo, en la figura 1.2.3a y b) se aprecia la morfología del eje de simetría 5, de un prisma cuasicristalino decagonal y dodecagonal de los sistemas AlNiCo y AlCuFe, respectivamente [21]. Por otro lado, una imagen de alta resolución del sistema AlCuFe se muestra en la figura 1.2.3c y su respectiva imagen procesada es mostrada en la figura 1.2.3d) [22]. Donde se puede observar un contraste en forma de donas cuyos puntos alrededor pertenecen a los 5 pares de puntos correspondientes a un patrón de difracción de electrones cuyo eje de simetría es el 5 como lo muestra la transformada rápida de Fourier en el recuadro.

## 1.2.2 Propiedades de los cuasicristales

Los cuasicristales son generalmente considerados como las fases electrónicas descritas por las reglas de Hume-Rothery [23]. Se ha reportado que un factor de empaquetamiento juega una regla crítica en la formación de cuasicristales [24] se basa en el número de electrones de valencia por átomo ( $e/a$ ) en el cuasicristal siendo para un cuasicristal icosaedral por primera vez considerado en el rango de 2.0-2.2 [25], sin embargo, para el sistema cuasicristalino de Al-Cu-Fe es de 1.865 [26]. Estos cuasicristales son de naturaleza frágil y dura, que comparándose con algunos materiales se puede tener una idea de algunas propiedades mecánicas de estos materiales, por ejemplo, el diamante posee un rango de dureza de 6000-10000Hv y un cuasicristal icosaedral  $\psi$ -Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>-Fe tiene de 800-1000 Hv [27-30].

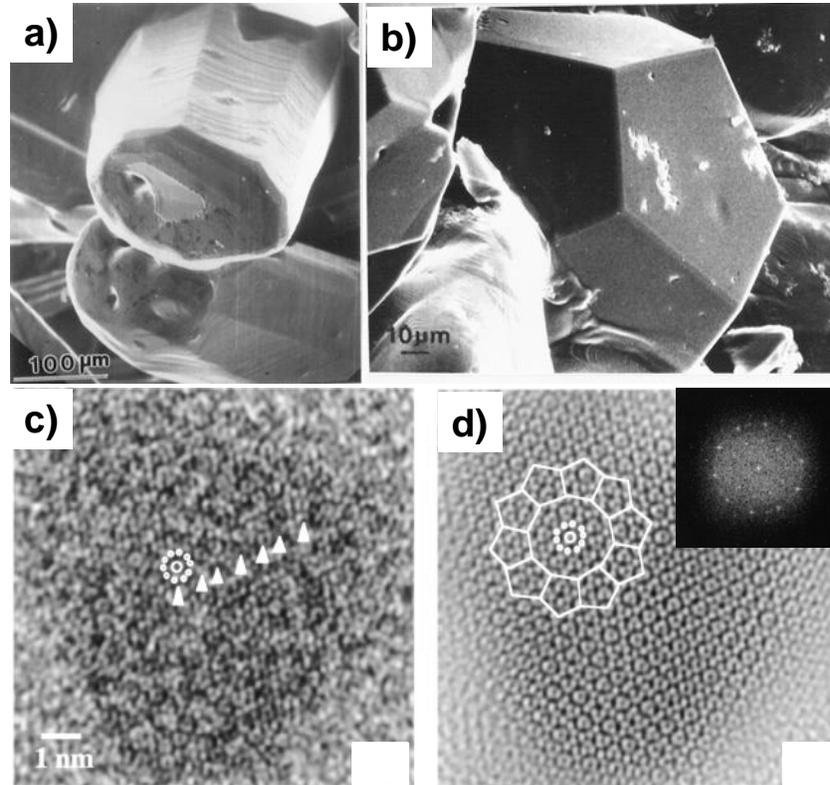


Figura 1.2.3. Micrográficas de MEB, de los sistema cuasicristalinos a) AlNiCo y b) AlCuFe; c) imagen de microscopia electrónica de alta resolución y d) filtrada por la transformada rápida de Fourier mostrada en el recuadro.

Estos materiales poseen un coeficiente de fricción muy bajo donde pueden ser empleados como lubricantes sólidos, que para  $\psi$  es de 0.05-0.2 y siendo para el Cu, Al, Fe de 0.42, 0.37, 0.32, respectivamente [31,32]. La alúmina tiene una dureza a la fractura de  $4 \text{ Mpa m}^{1/2}$ , y un cuasicristal  $\psi$  posee  $1 \text{ Mpa m}^{1/2}$  además de poseer un módulo de Young de 62 kPa que comparándose con un acero limpio de 214 kPa, es muy bajo [33].

### 1.3 FENÓMENO DE FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO

El mecanismo de fragilización por hidrógeno en sistemas metálicos, ha sido ampliamente estudiado, desde hace más de 200 años y aun continua ocurriendo en la actualidad [34].

En 1952 se postuló el primer mecanismo [35] que describe este fenómeno en forma general, el cual se basa en la *adsorción superficial* de átomos de hidrógeno, los cuales son los responsables de bajar la energía superficial de las fronteras de grano causando así la fragilización. Un segundo mecanismo surge en 1969 [36] que se basa en la decohesión de los átomos de la red provocado por átomos de hidrógeno absorbidos en los sitios

intersticiales, causando clivaje principalmente en los planos de más baja energía. En 1980, J. M. West postuló otro mecanismo titulado *presión interna* donde el hidrógeno molecular se acumula en los sitios críticos de las grietas (frontera de granos, fallas) favoreciéndose una presión intensa, provocada por el estrés residual existente y la tensión aplicada. El efecto subsecuente es la fractura excedida por estrés, es decir  $\sigma + p \geq \sigma_0$ , donde  $\sigma$  es el estrés residual aplicado,  $p$  es la presión interna y  $\sigma_0$  es la resistencia a la fractura [37]. Este mecanismo es generalmente utilizado para explicar el fenómeno de fractura retardada postulado en 1962 por B. A. Bilby et. al [38]. Resumiendo estos casos de fragilización, en la figura 1.3.1 se muestra el esquema básico de fragilización. Este proceso es el resultado en la adsorción de hidrógeno que involucra la entrada intersticial de hidrógeno en el metal en forma de corrosión natural o a través de polarización catiónica. Las dos posibles vías para el hidrógeno atómico formado son: a) difusión intersticial en la red del metal y b) la combinación de especies adsorbidas para formar hidrógeno molecular, que abandona la superficie del metal en forma de gas rompiendo la estructura cristalina.

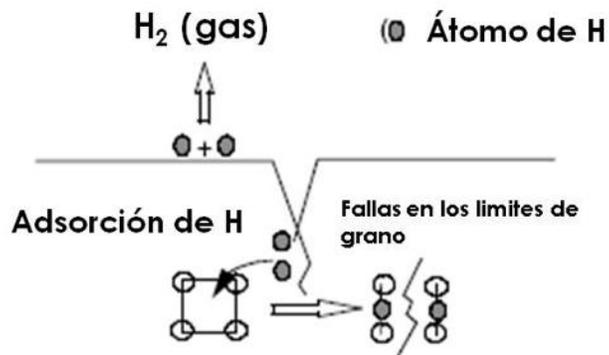


Figura 1.3.1. Mecanismo del proceso de fragilización por hidrógeno del medio ambiente.

### 1.3.1 Fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos

El mecanismo de fragilización ambiental ha sido mostrado como un problema mayúsculo en un amplio rango de materiales entre los que figuran los compuestos intermetálicos. El hidrógeno causa fragilización en intermetálicos expuestos en ambientes húmedos. El primero en reportar este fenómeno fue C.T Liu [39] a finales de los ochentas. Desde entonces muchas investigaciones se han dedicado a estudiar, en varios tipos de intermetálicos (AlNi, AlTi, AlFe, etc.), como eliminar este fenómeno [39-43], dado que afecta drásticamente las propiedades mecánicas de los mismos. A este fenómeno se le conoce como fragilización ambiental por hidrógeno, cuyo mecanismo o reacción química se muestra en la ecuación (1.3.1).



Donde M = Metal reactivo proveniente del intermetálico, en el caso de aluminuros (intermetálicos), la reacción puede ser resumida como se muestra en la ecuación (1.3.2).



Los productos de la reacción son en primer lugar óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), el cual recubre el material evitando su posterior oxidación, razón por la cual estos materiales son resistentes a la oxidación, y en segundo lugar se produce hidrógeno, el cual es el responsable de la fragilización ambiental, penetrando como hidrógeno monoatómico la estructura de la alúmina y del intermetálico generando fractura por clivaje. En general, las aleaciones de aluminio no son fragilizadas por  $H_2$ , sino que son susceptibles a fragilización severa en ambientes que contienen vapor de agua. La alúmina ( $Al_2O_3$ ), forma una capa porosa permeable para la difusión del hidrógeno atómico, producto de la reacción entre el intermetálico y las moléculas de agua el cual difunde directamente al compuesto intermetálico. El hidrógeno molecular a presiones parciales de 67 Pa no causa una fragilización mayor en intermetálicos de estructura BCC, específicamente en AlFe [43].

### 1.3.2 Fragilización por hidrógeno en el sistema Al-Cu-Fe

Se ha reportado que las fases cuasicristalinas e intermetálicas del sistema Al-Cu-Fe son susceptibles a la fragilización ambiental por hidrógeno [43,44]. El fenómeno actúa tan drásticamente en varias composiciones de este sistema de aleación, por ejemplo, las muestras en forma de lingote básicamente se vuelven polvos finos, debido a la fragilización progresiva causada por el hidrógeno. La importancia en el estudio de esta reacción (1.3.2), propuesta, que involucra la generación de hidrógeno, causando fractura por clivaje en el material, es que no se ha reportado en aleaciones del sistema Al-Cu-Fe, por lo tanto, el fenómeno podría ser tomado en cuenta como una nueva técnica para la reducción del tamaño de partícula y consecuentemente la co-generación de hidrógeno.

Estudios sobre el efecto de la atmósfera, composición de la aleación y fases presentes en el fenómeno de fragilización, se han desarrollado anteriormente en este sistema [43,44]. Se ha determinado que con el incremento de aluminio en la aleación el proceso de fragilización se incrementa [39-43]. En este sentido las fases que se generan del sistema Al-Cu-Fe en la parte rica de aluminio del diagrama de fase, son fases que contienen una gran cantidad de Al en su estructura. A mayores contenidos de aluminio en la aleación, la fase cristalina cúbica BCC ( $\beta$ ), coexiste con una fase cuasicristalina  $\psi$ , rica en

aluminio de composición  $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  [35], sin embargo, el modelo estructural que rige a este material no ha sido aún determinado.

Uno de los intereses que se puede presentar sobre el estudio de estas fases cuasicristalinas y el fenómeno de fragilización, consistiría en lograr bajo este mecanismo una reducción de tamaño de partícula tal, que alcanzará tamaños nanométricos de partícula, lo cual para las aplicaciones de estos materiales que son frágiles intrínsecamente sería de gran interés, es decir, la comprobación de la existencia de nano-cuasicristales. Sin embargo, únicamente la comprobación de este mecanismo para lograr nanopartículas cristalinas sería importante.

Por otro lado, otra importante contribución de este trabajo también sería establecer si la cantidad de hidrógeno que se genera de la reacción de fragilización, es suficiente para ser alimentada en una celda de combustible que funciona a base de hidrógeno, lo cual podría eliminar el problema del almacenamiento del mismo para el uso de esta tecnología. De acuerdo a previas investigaciones en otro tipo de materiales varias aleaciones basadas en aluminio e incluso aluminio puro han sido probadas para este fin, sin embargo, estas son muy costosas.

#### **1.4 MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO IN-SITU PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE**

El problema principal al emplear una celda de combustible alimentada por hidrógeno para generar energía eléctrica en el transporte, es la producción y su almacenamiento de tal combustible. Por ejemplo, ésta debe ser alimentada por un flujo determinado de hidrógeno y suficiente para satisfacer la demanda por varias horas o días de uso en vehículos o aeronaves [45]. El funcionamiento básico de una celda de combustible, es a través de la descomposición de la molécula de hidrógeno  $\text{H}_2$  en  $2\text{H}^+$  y  $2\text{e}^-$ , en la figura 1.4.1 se muestran los detalles de una celda de combustible [45-48] alimentada por una fuente de hidrógeno (ánodo) el cual reacciona con una membrana catalizadora para descomponerse en los iones correspondientes, los cuales circulan generando una corriente eléctrica, por el lado del cátodo fluye oxígeno junto con los electrones para generar nuevamente agua.

El almacenamiento de hidrógeno ha sido estudiado en todas las áreas de su aplicación, debido a su peligrosidad y costo. Este gas ha sido almacenado en estado líquido ( $\text{LH}_2$ ), para lo cual es necesario presurizarlo, enfriarlo y mantenerlo a  $253^\circ\text{C}$  bajo cero ( $-253^\circ\text{C}/20\text{K}/-423.17^\circ\text{F}$ ), con lo que llega a ocupar la milésima parte de su volumen.

También es almacenado en tanques esféricos y cilíndricos a presiones de 19.7 MPa a temperatura ambiente.

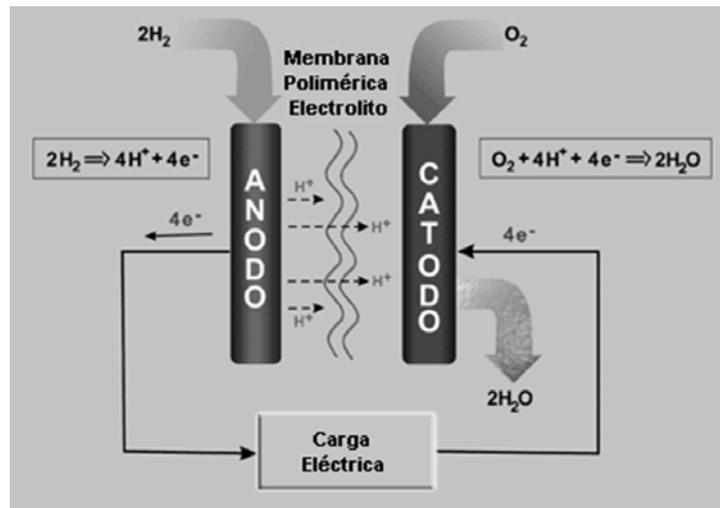


Figura 1.4.1. Principio básico de la celda de combustible que funciona con hidrógeno para generar energía eléctrica.

Tiene una densidad de energía, menor que la gasolina [49]. Por otro lado, es el elemento más ligero de la naturaleza debido a su baja densidad,  $0,078 \text{ gr/cm}^3$ , un litro de  $\text{LH}_2$  pesa solo  $0,07 \text{ kg}$  ó  $70 \text{ gramos}$ , a una temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{K}$ . Un litro de agua, con una densidad de  $1 \text{ gr/cm}^3$  pesa  $1 \text{ kilo}$  y un litro de gasolina, de densidad  $0,75 \text{ gr/cm}^3$  pesa  $750 \text{ gr}$ . Las ventajas del  $\text{H}_2$  es que por kilo almacena unas 2,6 veces más energía que la gasolina, la desventaja es que se necesitan 4 veces en volumen para dar la misma cantidad de energía. Un estanque de 57 litros de gasolina pesa 40 kilos. El correspondiente estanque de hidrógeno (para dar la misma energía) sería de 227 litros y pesaría sólo 15,4 kilos.

En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno se produce a gran escala a través de la conversión de combustible de hidrocarburos utilizando calor y vapor. Entre otras posibilidades de producción de hidrógeno estudiadas actualmente, destacan las siguientes: gasificación de hidrocarburos pesados o biomasa; electrólisis del agua utilizando electricidad en horas de baja demanda; separación del agua a través de ciclos termoquímicos empleando calor a altas temperaturas procedente de energía nuclear o solar; y producción biológica con algas o bacterias en condiciones controladas.

En la tabla 1.4.1 se muestra un cuadro representativo de los diferentes métodos más conocidos que han sido empleados para la producción de hidrógeno [50]. Se puede observar que las técnicas tienen al menos una limitante que la convierte inviable para la producción

durante el transporte, por ejemplo, la electrolisis no es tan viable, debido al gran consumo de energía eléctrica que requiere, además de ciertas emisiones contaminantes.

El hidrógeno puede ser almacenado en la superficie de sólidos por adsorción o en el interior por absorción. En la adsorción, el hidrógeno se deposita en la superficie del material como moléculas H<sub>2</sub> o H. En la absorción las moléculas de H<sub>2</sub> se disocian en H que son depositados en la red del sólido, este método puede hacer posible el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno en volúmenes pequeños a bajas presiones y temperatura ambiental. Finalmente el hidrógeno puede ser enlazado dentro de estructuras moleculares, como compuestos químicos conteniendo hidrógeno.

Tabla 1.4.1 Métodos empleados en la producción de H<sub>2</sub> [50].

Método	Proceso	Materia Prima	Energía	Emisiones
<b>Térmico</b>	Reformado	Gas Natural	Vapor a alta temperatura	Dióxido de Carbono
	Hidrólisis termoquímica	Agua	Calor a partir de E. Nuclear	Sin emisiones
	Gasificación	Carbón, Biomasa	Vapor, oxígeno, calor y presión	Algunas emisiones
	Pirólisis	Biomasa	Vapor temperatura media	Algunas emisiones
<b>Eléctrico</b>	Electricidad	Agua	Electricidad	Según energía primaria utilizada
	Fotoelectroquímica	Agua	Luz Solar	No emisiones
<b>Biológico</b>	Fotobiológica	Agua y algas	Luz Solar	No emisiones
	Digestión Anaerobia	Biomasa	Calor	Algunas emisiones
	Fermentación	Biomasa	Calor	Algunas emisiones

Existe una amplia gama de materiales que pueden ser aplicados para el almacenamiento y producción de hidrógeno, por ejemplo los hidruros de metal/intermetálicos (MH) [51], donde una aleación es capaz de absorber y desorber el hidrógeno sin descomponer su estructura. Los hidruros basados en compuestos intermetálicos de tipo AB(FeTi, ZrNi), AB<sub>2</sub>(ZrMn<sub>2</sub>, TiMn<sub>2</sub>, TiCr<sub>2</sub>), AB<sub>5</sub>(LaNi<sub>5</sub>) y A<sub>2</sub>B(Mg<sub>2</sub>Ni) tienen una baja capacidad de almacenamiento que oscila entre 1.77-3.6% peso. Sin embargo, existen muchos hidruros complejos que tienen una alta capacidad gravimétrica para almacenar, en la tabla 1.4.2 se muestran varios de diferentes

características, donde su capacidad teórica es calculada a partir del radio atómico del hidrógeno en el hidruro [52-61].

Algunos de estos hidruros son llamados complejos tales como los borohidruros, por sus diferentes etapas de composición. El hidruro de mayor rendimiento es el que presenta el mayor porcentaje de desorción como es el caso del hidruro complejo  $\text{LiBH}_4$  teniendo un 13.8% peso de desorción, pero tiene una alta temperatura para llevar a cabo este proceso. Una excepción notable de un hidruro metálico es el  $\text{MgH}_2$  que tiene alta capacidad gravimétrica (7.6% peso) y puede desorber a 300 °C, pero tiene una lenta velocidad de desorción. Por otro lado, los hidruros son caros, la mayoría son inestables y sensibles a la humedad del aire [62], requieren procesos endotérmicos mayores a 640 °C [63].

Tabla 1.4.2. Materiales metálicos/Hidruros complejos

Metal-hydrogen system	Hydride	Theoretical maximum gravimetric $\text{H}_2$ capacity) (wt%)	Theoretical reversible gravimetric capacity (wt%)	Approx. desorption temperature range (°C)
Li-B-H	$\text{LiBH}_4$	18.4	~13.8	~470
Mg-B-H	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	14.9	~11.2	~300
Fe-B-H	$\text{Fe}(\text{BH}_4)_3$	12.1	Unknown	Unknown
Ca-B-H	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	11.6	Unknown	~320(?)
Na-B-H	$\text{NaBH}_4$	10.6	10.6	400-600
Li-Al-H	$\text{LiAlH}_4$	10.6	~7.9	110-260
Al-H	$\text{AlH}_3$	10.0	10.0	~150
Mg-Al-H	$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	9.3	~7.0	110-160
Li-N-H	$\text{LiNH}_2(+\text{LiH} + \text{TiCl}_3)$	8.8	~6.0	150-280
Zn-B-H	$\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$	8.5	8.5(?)	85-140
Ca-Al-H	$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	7.9	~5.9	80-180
Mg-H	$\text{MgH}_2$	7.6	7.6	300-400
Na-Al-H	$\text{NaAlH}_4$	7.5	5.6	229-247
Mg-N-H	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2(+\text{LiH})$	7.2	~7.0	140-250
Mg-Fe-H	$\text{Mg}_2\text{FeH}_6$	5.5	5.5	300-400
Na-N-H	$\text{NaNH}_2$	5.3	Unknown	<200(?)

Por otro lado, se ha estado investigando sobre una diversidad de materiales que puedan ser activos y que al reaccionar con el agua sean capaces de liberar el hidrógeno, por ejemplo, Belitskus en 1970 [64], investigó que la reacción de polvos compactados de aluminio con una solución de hidróxido de sodio, produce hidrógeno a temperatura ambiente. Utilizando un peso de 0.2 g de muestra produjo 500, 130 y 13 ml de  $\text{H}_2/\text{min}$  para 10, 1 y 0.1 moles de NaOH en la solución respectivamente. El tamaño de los polvos utilizados osciló entre 3-6 micras. Entonces él estimó que la demanda del flujo de hidrógeno en una celda de combustible correspondía a 3.5-7 ml de  $\text{H}_2/\text{min}$ . Por lo tanto, los experimentos realizados

por Belistkus confirman que es factible el uso de materiales para producir hidrógeno de acuerdo con los requerimientos de una celda de combustible. En 2005 O.V. Kravchenko [65] produjo hidrógeno a partir de Al dopado con galio, Indio, estaño y zinc, empleando una temperatura de 900°C bajo una atmosfera inerte para el dopaje. Obteniendo 584-892ml de H<sub>2</sub> por gramo de aluminio reaccionando inmediatamente. Lluís Soler et al. en 2007 [62] reportó la producción de hidrógeno a partir de aluminio y aleaciones de aluminio con soluciones acuosas alcalinas. Produciendo de 0.6-206 ml de H<sub>2</sub>/min-g variando la temperatura de 25-90°C y dando como mejor resultado la muestra de mayor área específica en condiciones normales de presión. En 2008 Meng Qing-Bo et al. [66] propuso un modelo que describe la producción de hidrógeno en función del tiempo de molienda de polvos de Al con H<sub>2</sub>O e I, a un rango de temperatura de 60-80 °C como se muestra en la ecuación (1.4.1) donde el volumen V (litros) está dado en función del tiempo *t* (min.) con los parámetros *a*, *b* y *c* de ajuste. Recientemente, Lluís Soler et al. [67] estudió y comparó la corrosión del aluminio a diferentes pH, concluyendo que la solución Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> posee un doble efecto en la producción de hidrógeno con partículas de Sn en la superficie del aluminio y que no es posible reemplazar a las soluciones NaOH o NaAlO<sub>2</sub> dado que se requiere una dosificación en la producción de hidrógeno.

$$V = a + b \ln(t + c) \quad (1.4.1)$$

Actualmente también se está investigando en nuevas tecnologías para su almacenamiento, se ha recurrido a diferentes tipos de materiales entre ellos están los materiales avanzados tales como las nanoestructuras en general [68,69]. Se ha reportado que las nanoestructuras de carbono son de gran interés para el almacenamiento de hidrógeno debido a su capacidad de adsorción y des-sorción del hidrógeno [70], que se mostrará en el siguiente capítulo a más detalle.

## 1.5 NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Desde el siglo pasado, se han desarrollado los nanomateriales en estado sólido para almacenamiento de hidrógeno, entre estos se encuentran los estudios de materiales porosos para la absorción de gases, como son las fases porosas del carbono. La absorción de gases en estos materiales sigue diferentes principios desde investigaciones previamente ya discutidas en metales [71], en las cuales el gas H<sub>2</sub> dentro de la estructura, sufre la fisiorción en la superficie porosa del material. Se conoce ampliamente que los gases también han sido fisisorbidos en fibras de carbono. Las fibras huecas de carbono fueron reportadas por primera vez en 1952 en una revista rusa [72]. Una gran variedad de fibras

finas de carbono de estructura gráfica, fueron frecuentemente encontradas como fases desconocidas en industrias del acero y catálisis. Se encontró que se depositaban sobre las paredes de los hornos metalúrgicos y reactores químicos. Desde entonces, el desarrollo de filamentos de carbono fue manejado por su aplicación como la fase de refuerzo, en los materiales compósitos ligeros para el espacio y las industrias aeroespaciales. La investigación se centró en la fabricación de fibras de carbono, desde precursores basados en polímeros tales como rayón. En 1976 Orbelin et al. [73] publicó imágenes de estructuras de carbón las cuales ahora son llamadas nanotubos de pared simple o doble (SWNT, DWNT), aunque en ese tiempo, las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, no podían claramente evidenciar el número de tubos huecos concéntricos en la fibra. En 1980 se produjeron filamentos huecos de carbono por depositación química de vapor (CVD) en un reactor catalizador flotante donde fueron nucleados y crecidos en nanopartículas catalizadoras metálicas. De esta manera, con el tiempo este método ha sido el más versátil para la producción de nanotubos de carbono (CNT). En ese momento poca atención fue puesta hacia Orbelin dado que se conocían pocas propiedades de estos materiales. En 1985, fueron descubiertos accidentalmente los fullerenos por los grupos de Smalley y de Kroto [74] siendo su descubrimiento galardonado en 1996 con el premio Nobel de química. Los fullerenos son una forma alotrópica del carbón que está constituida por macromoléculas de carbono individuales, con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos de carbón. En un sistema de dos electrodos de grafito a una distancia de 1 mm, usando He a una presión de 200 torr, se encontraron depósitos carbonosos en el ánodo al hacer saltar arcos eléctricos. Además, en el hollín o carbono evaporado de un electrodo al otro, los investigadores encontraron resultados extraños en los espectros de masas de las muestras de carbón evaporadas. Tras ser aislados por disolventes, se obtuvo que la mayoría de este material eran moléculas de 60 átomos de carbón, estructura que se muestra en la figura 1.5.1, la cual es similar a un balón de fútbol, recibiendo el nombre de Fullerenos (Fucky-ball) en honor al arquitecto estadounidense R. Buckminster Fuller, famoso por la construcción

La molécula de 60 carbonos satisface un teorema matemático por Leonhard Euler (1794) [75] que relaciona el número de vértices, aristas y caras en cada poliedro en función del género de su superficie con la expresión (1.5.1).

$$v-a+c=2(1-g) \quad (1.5.1)$$

Donde  $v$  es el número de vértices,  $a$  número de aristas,  $c$  número de caras y  $g$  el género de la superficie que representa el número de agujeros presentes. de cúpulas geodésicas.

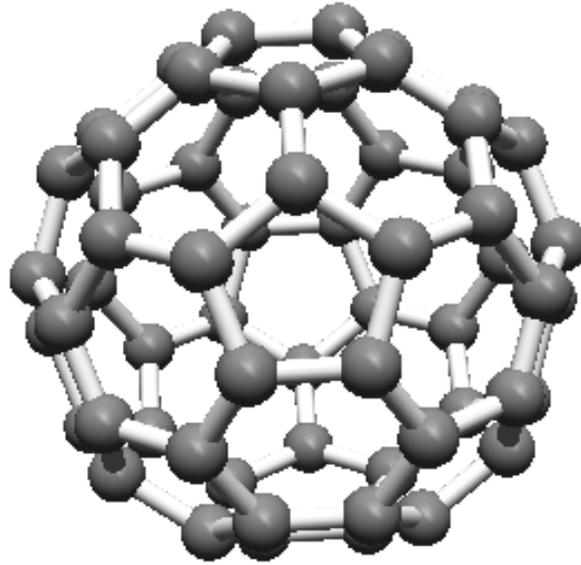


Figura 1.5.1. Fullerenos C<sub>60</sub> conocido como Fucky-ball.

Las fibras de carbón siguieron estudiándose hasta que fueron determinados los nanotubos de carbón, estudiados en todo el mundo por sus propiedades mecánicas y principalmente electrónicas novedosas, y más tarde por sus propiedades de almacenamiento de hidrógeno. La situación cambió diametralmente en 1991 cuando Iijima [76] descubrió y publicó un artículo titulado “microtubos helicoidales de carbono grafito”. Desde entonces, los nanotubos de carbono pueden ser vistos como planos de grafenos para formar cilindros a nanoescala que están cerrados en sus partes laterales por una semiesfera tipo fullereno. En 1992 fue demostrado que los MWNTs pueden ser producidos por descarga de arco en una atmósfera de He con el uso de dos electrodos de grafito [77], un año después también fueron producidos SWNTs por descarga de arco usando aleaciones de Fe-Co como catalizadores [78-80]. En 1997 Dillon y colaboradores [81] reportaron el primer resultado experimental de alto grado de empaquetamiento de hidrógeno por nanotubos de carbono; su estimación fue de 5-10 % wt de H<sub>2</sub>. Esto motivó a los investigadores a lograr mayores retos en la retención de hidrógeno por las nanoestructuras de carbono. El resultado más conocido fue el de Baker et al. [82] en el que se reportó que algunas nanofibras podían adsorber sobre 40-65 % wt de H<sub>2</sub>. Estos resultados nunca fueron reproducibles y fue fuertemente criticado. Estudios más cuidadosos han mostrado que solamente de 0.7-1.5% wt de gas hidrógeno es adsorbido en nanofibras bajo temperatura ambiente y presiones ligeramente arriba de 100 bar [83]. Desde entonces, el área de nanoestructuras de carbono para almacenamiento de hidrógeno ha tenido continuo interés en muchos grupos de investigación de todo el mundo.

### 1.5.1 Estructura de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT), son materiales formados únicamente por átomos de carbono, donde la unidad básica que describe este tipo de estructura es el plano de grafeno hexagonal, que al enrollarse, forma un cilindro como se muestra en la figura 1.5.2, conocido como nanotubo cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros. Estos pueden ser de pared simple (SWNT), doble (DWNT) o de pared múltiple (MWNT), siendo el diámetro interno de unos cuantos nanómetros y el externo de hasta 80 nm.

Las características de los nanotubos resultan directamente de la filiación estructural con los elementos que los conforman.

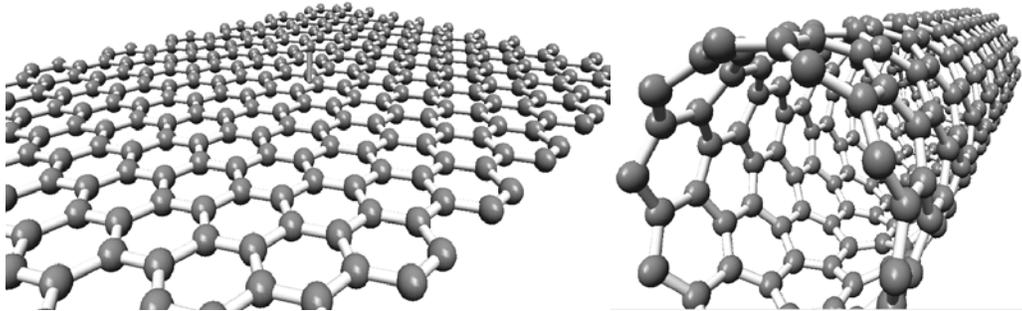


Figura 1.5.2. Plano de grafeno enrollándose para formar un nanotubo de carbono.

Las uniones químicas de carácter planar y direccional hacen que se obtenga un sólido muy estable químicamente y muy anisotrópico, lo cual es la característica principal en el plano hexagonal que se forma como esqueleto en el nanotubo. Según Hamada [84], existen tres tipos de nanotubos dependiendo del dobléz de la hoja de grafeno: zigzag, chiral y amchair. En la figura 1.5.3a, se puede ver la forma zigzag la cual se constituye a partir del enrollamiento del plano de grafeno y configuración atómica en forma de hexágonos regulares, tal como lo indica la flecha vertical, este nanotubo tiene como base la intersección de dos lados del hexágono; la forma chiral se obtiene a partir del enrollamiento direccional en la diagonal del plano grafítico como se muestra en la figura 1.5.3b, donde se puede observar líneas de átomos curveándose a lo largo del nanotubo; el arreglo amchair parte del enrollamiento en forma horizontal mostrado en la figura 1.5.3c teniendo como base los lados de los hexágonos.

De acuerdo a estas formas, así como a su ancho y longitud, los nanotubos poseen el carácter metálico o semiconductor, cuyas propiedades fueron medidas y calculadas a partir de la caracterización de nanotubos desarrollada por diferentes investigadores [84-86].

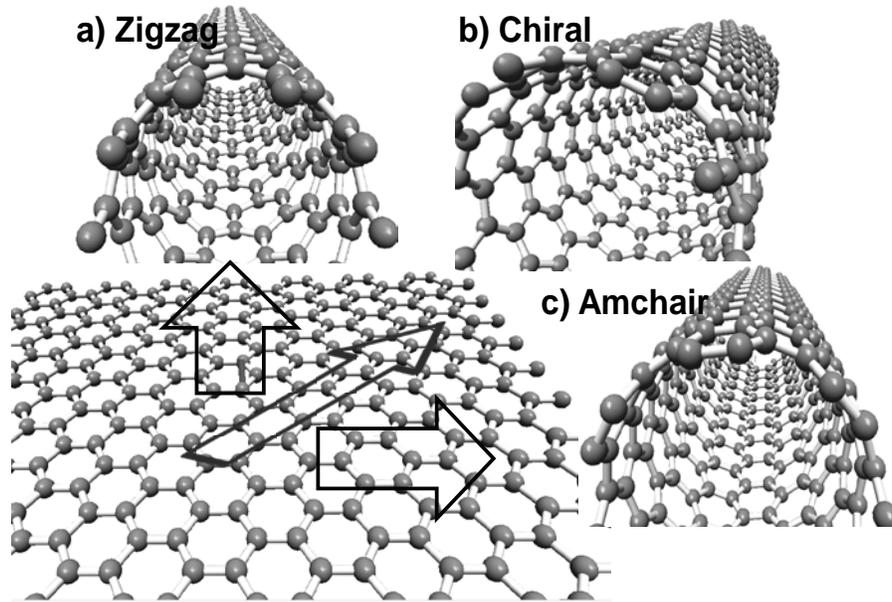


Figura 1.5.3. Estructura de nanotubos de carbono a) zigzag, b) chiral y c) amchair.

El estudio de la estructura de los nanotubos de carbono es importante, ya que su geometría y la mayoría de sus propiedades dependen de su diámetro y ángulo chiral también llamado helicidad. Estos dos parámetros, resultan completamente definidos por los dos índices de Hamada (n,m) [83] y el vector chiral expresado en la ecuación (1.5.2).

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.5.2)$$

Donde  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  son los vectores unitarios en la red hexagonal. En la figura 1.5.4 se muestra una representación grafica del plano hexagonal de grafito en 2D, donde se puede ver los índices y los vectores correspondientes para definir una de las tres estructuras antes mencionadas. El vector de traslación  $\vec{T}$  está orientado en la dirección del eje del nanotubo es decir perpendicular al vector chiral [87]. Este vector corresponde al primer punto de la red de grafito 2D que cubre a través de la línea normal al vector chiral los pasos de  $\vec{C}_h$ . Por otro lado el vector de simetría  $\vec{R}$  se define como el vector del sitio que tiene el componente más pequeño en la dirección  $\vec{C}_h$  y es empleado para determinar las coordenadas atómicas en un nanotubo [86].

Desde un punto geométrico,  $\vec{R}$  es el vector que consiste en una rotación alrededor del eje del nanotubo por un ángulo  $\theta=2\pi/N$  (donde N es el numero de átomos de carbono en la dirección de  $\vec{C}_h$ ) combinado con una traslación  $\tau$  en la dirección de  $\vec{T}$ ; por consiguiente,  $\vec{R}$  puede ser denotado por  $\vec{R} = \vec{R}(\theta, \tau)$  este vector se ilustra en la figura 1.5.5. En función

de estos parámetros es posible determinar las propiedades más importantes en los nanotubos de carbono.

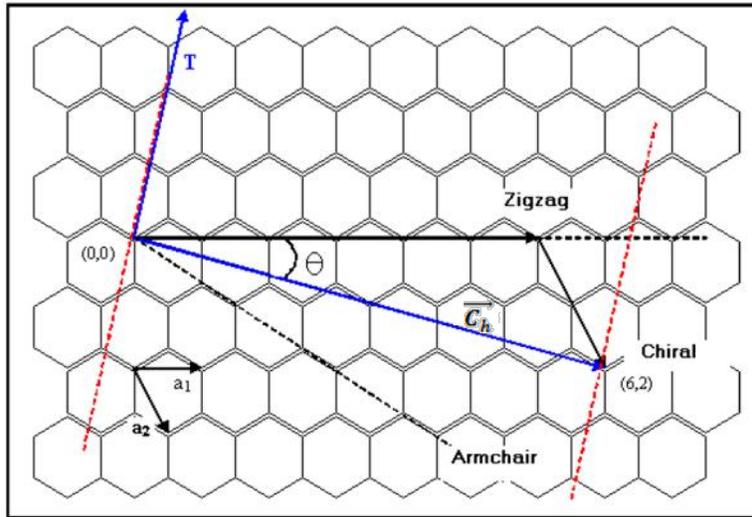


Figura 1.5.4. Sistema de indexación en la red hexagonal del grafito en 2D.

$$\begin{array}{c}
 T \\
 \\
 \tau \quad R(\theta, \tau) \\
 \\
 \theta = 2\pi/N \quad C_h \\
 \quad \quad \quad 2\pi
 \end{array}$$

Figura 1.5.5. Representación grafica del vector  $R$ .

En la tabla 1.5.1 se muestran algunos cálculos de parámetros de estructura y propiedades de un SWNT a partir de las expresiones anteriormente mencionadas [88]. Estos resultados fueron comparados por los obtenidos por Luc Henrad et al. [85].

La primera columna muestra los índices de Hamada de cada nanotubo, en la segunda columna se muestran los radios de las estructuras en equilibrio, la tercera columna el ángulo chiral, la cuarta el número de hexágonos por celda unitaria del SWNT, en la quinta columna se muestra el carácter electrónico y finalmente el tipo de nanotubo.

Tabla 1.5.1. Calculo de propiedades de un nanotubo de pared simple [84-86].

(n,m)	R (Å)	$\theta$ (grad)	N	n - m = 3q	Tipo de nanotubo
(6,4)	3.41	23.41 <sup>0</sup>	76	semiconductor	chiral
(8,2)	3.59	10.89 <sup>0</sup>	28	metálico	chiral
(7,4)	3.78	21.05 <sup>0</sup>	62	metálico	chiral
(10,0)	3.92	0 <sup>0</sup>	20	semiconductor	zigzag
(6,6)	4.07	30 <sup>0</sup>	12	metálico	armchair
(10,1)	4.12	4.72 <sup>0</sup>	74	metálico	chiral
(11,0)	4.31	0 <sup>0</sup>	22	semiconductor	zigzag
(12,0)	4.70	0 <sup>0</sup>	24	metálico	zigzag
(7,7)	4.75	30 <sup>0</sup>	14	metálico	armchair
(10,4)	4.89	16.10 <sup>0</sup>	52	metálico	chiral
(13,0)	5.09	0 <sup>0</sup>	26	semiconductor	zigzag
(12,3)	5.38	10.89 <sup>0</sup>	42	metálico	chiral
(8,8)	5.43	30 <sup>0</sup>	16	metálico	armchair
(15,0)	5.87	0 <sup>0</sup>	30	semiconductor	zigzag
(14,2)	5.91	6.59 <sup>0</sup>	76	metálico	chiral
(9,9)	6.10	30 <sup>0</sup>	18	metálico	armchair
(12,6)	6.22	19.11 <sup>0</sup>	84	metálico	chiral
(10,10)	6.78	30 <sup>0</sup>	20	metálico	armchair
(16,4)	7.18	10.89 <sup>0</sup>	56	metálico	chiral
(11,11)	7.46	30 <sup>0</sup>	22	metálico	armchair
(20,0)	7.83	0 <sup>0</sup>	40	semiconductor	zigzag
(12,12)	8.14	30 <sup>0</sup>	24	metálico	armchair

## 1.5.2 Nuevas estructuras de carbono

Después de los fullerenos y nanotubos de carbono se han encontrado otras nuevas estructuras tales como onions (cebollas), que consisten de fullerenos encerrados concéntricamente cuyo número de átomos de carbono aumenta en función del crecimiento diametral [89] como se muestra en la figura 1.5.6, donde en a) se aprecia un modelo con diferentes tamaños de fullerenos, en b) se presenta la imagen simulada de electrónica de

alta resolución y en c) una estructura real de onion con una distancia interplanar del orden de 3.35 a 3.40 Å correspondiente al grafito hexagonal.

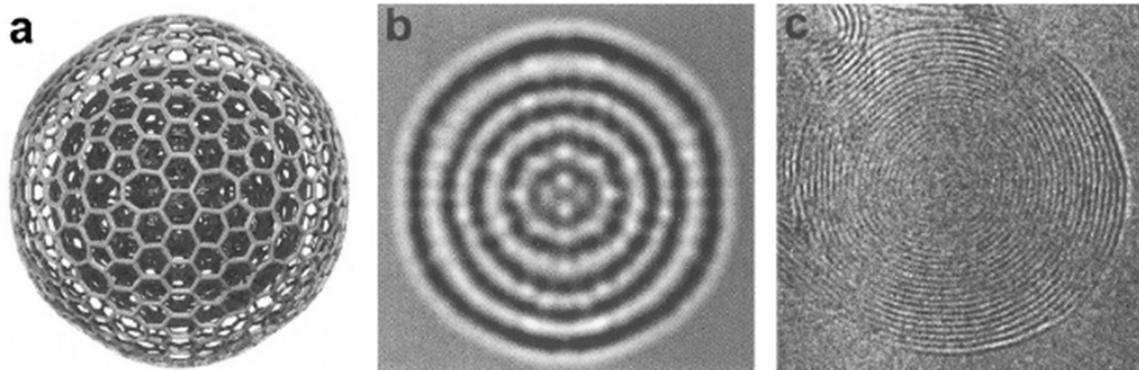


Figura 1.5.6. Onions a) modelo, b) imagen simulada, c) imagen real de un onion [89].

Por otro lado, el nanodiamante se ha encontrado como producto de la búsqueda de estas nanoestructuras es decir surge de la descomposición básica de carbonos, en la figura 1.5.7 se muestra una imagen donde se puede ver una estructura tipo nanodiamante incrustada en el centro de un onion cuya apariencia es el núcleo de crecimiento del onion [90].

En la figura 1.5.8, se muestra una morfología llamada nanobarrels producto de la clorinación de carburos, cuyo método es conocido como carbono derivado de carburos (CDC) [91,92] esta estructura tiene una tendencia a la interconexión de onions deformados de diferente manera.

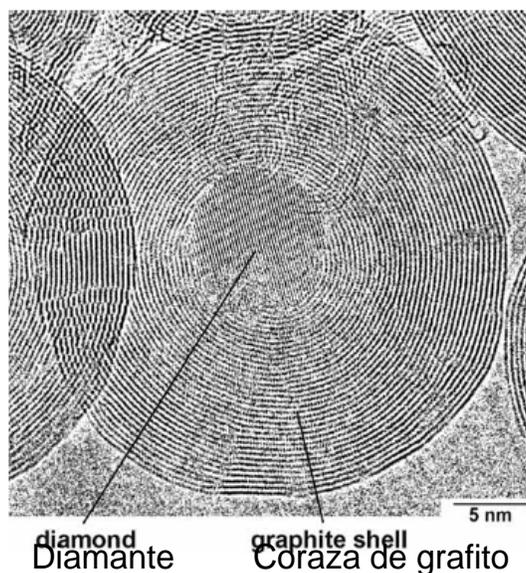


Figura 1.5.7. Nanodiamante como núcleo de crecimiento de onions [92].

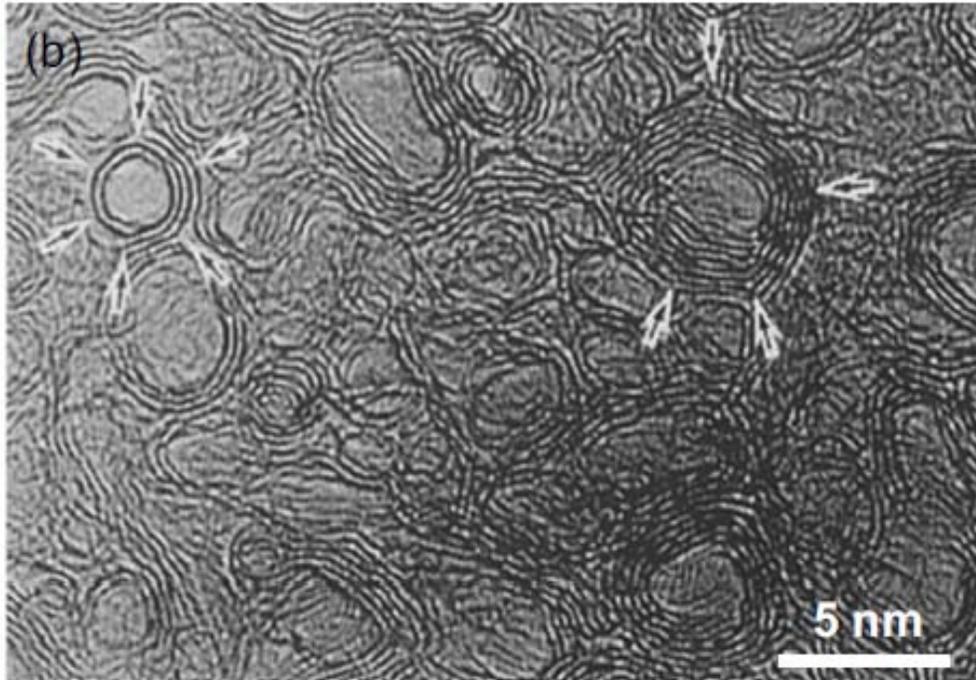


Figura 1.5.8. Morfología de nanobarrels de carbono [91,92].

## 1.6 MOLIENDA Y ALEADO MECÁNICO COMO TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO DE MATERIALES AVANZADOS

Desde 1970 John Benjamín y colaboradores [93] emplearon por primera vez el procesamiento mecánico llamándolo aleado mecánico (AM) para producir una súper aleación base Ni para aplicaciones de turbinas de gas. Este mecanismo se ha desarrollado en una amplia gama de producción de materiales convencionales y ahora en materiales avanzados empleados en la nanotecnología [94]. Ahora se reconoce que la estructura y la constitución de los materiales avanzados también puede ser contralada por el procesamiento en condiciones fuera de equilibrio [95,96] La síntesis fuera de equilibrio de nuevas aleaciones metálicas obtenidas por la molienda de bolas de alta energía de polvos fue desarrollada primeramente por John Benjamín [93] como un nuevo proceso inducido por la molienda intensa de polvos metálicos y compuestos, produciéndose nuevos materiales con propiedades únicas [97]. Por otro lado, este proceso se ha empleado para pulverizar, moler, materiales empleados en la metalurgia de polvos llamándose molienda mecánica (MM), los equipos más empleados son el molino vibratorio de bolas de alta energía, molino atricionador y planetario entre otros. El AM es la fuente de todos los beneficios que se han logrado por medio del procesamiento mecánico de nanomateriales. Todavía, ocurren múltiples fenómenos aunado al fenómeno mecanoquímico durante el

procesamiento de aleaciones y compuestos por la molienda de bolas de alta energía que no han sido bien comprendidos.

Las diversas modalidades de procesos los cuales incluyen molienda o atrición para la producción de una diversidad de materiales se clasifican y describen a continuación.

- a) MM y desordenamiento mecánico (DM)
- b) Aleado mecánico
- c) Síntesis por activación mecanoquímica (SAMQ)
- d) Síntesis mecanoquímica (SMQ) y aleado de hidrógeno (AH)
- e) Amorfización mecánica (MAM)

### 1.6.1 Molienda mecánica y desordenamiento mecánico

La molienda de bolas de alta energía (MBAE) es la única técnica que se aproxima al mecanismo “top-down” empleado en nanotecnología para la síntesis de nanopartículas [94]. En el proceso de la molienda mecánica (MM) la fuerza bruta es aplicada al material, siendo éste un metal, un intermetálico, entre otros y es suficiente para dispersar al material en partículas finas nanométricas o aglomerados [94-96]. Solamente se requiere en la MM la reducción de tamaño de partícula en tiempos cortos. Es posible que para tiempos cortos de MM puedan romperse capas delgadas de superficies pasivas exponiendo una superficie metálica activa químicamente, también existe la posibilidad de inducir defectos en los compuestos sólidos. Aunado a esto, se da un incremento de la actividad química por medio de soluciones y electrolitos, este proceso es conocido como síntesis por activación mecanoquímica. Para tiempos largos de molienda, se cambia el orden de largo alcance en materiales intermetálicos, tal proceso es llamado, desordenamiento mecánico (DM) que permite la formación de aleaciones y compuestos desordenados. Al proceso en estado sólido, donde la mezcla de polvos metálicos y no metálicos elementales son molidos por tiempos largos es considerado como AM. Cuando es cada vez más largo el tiempo de molienda, incluso el doble o más del empleado para obtener nanopulvos por MM se conoce como MAM de un sólido cristalino. Las aleaciones amorfas producidas en esta forma son análogas a las fases metálicas amorfas (vidrios metálicos) producidas por solidificación rápida. Si el proceso de molienda inicializa una reacción en estado sólido y lleva a una nueva estequiometría o cuasi-estequiometría química de un compuesto, tales como los carburos, nitruros, silisuros, etc., se le conoce como aleado mecánico reactivo o molienda mecánica reactiva (AMR/MMR). Cuando los medios de molienda (forma, impacto) son contralados se tiene el proceso de AMR y MMR controlado (AMRC/MMRC). La molienda

mecánica reactiva puede ser realizada por dos compuestos químicos A y B mediante una síntesis en estado sólido que conlleve a un tercer compuesto distinto C. Esto es llamado síntesis mecánica o mecano-síntesis. La molienda reactiva también puede ser conducida por el llenado de polvos con atmosferas de gas reactivo tal como  $N_2$ . El hidrógeno también puede ser usado para la molienda reactiva y permitir la reducción de óxidos durante la molienda y alearse con los metales para formar soluciones intersticiales metal-hidrógeno e hidruros. La MM reactiva alimentada por hidrógeno se puede llamar “aleado de hidrógeno (AH)”, además de ser una nueva forma para descubrir y desarrollar nuevos materiales para el almacenamiento de hidrógeno. Es evidente que el aleado de hidrógeno puede ser usado para la mecano-síntesis de hidruros.

### 1.6.2 Aleado mecánico

El AM es una técnica de procesamiento dentro de la metalurgia de polvos, el cual está considerado como un proceso de reacción en estado sólido fuera de equilibrio [94,95], en donde una mezcla de polvos es convertida en aleación debido a la repetida y continua serie de colisiones en una atmósfera controlada que, generalmente, es inerte [98]. En el AM, las partículas de polvo son repetidamente deformadas, fracturadas y soldadas en frío dentro de un molino de bolas de alta energía. Este proceso está constituido hoy en día como una técnica comercial por ejemplo para la producción de refuerzos de óxidos dispersos (ODS) para materiales base Ni y Fe. Regularmente, los cuasicristales ternarios se ha reportado que han sido producidos por esta técnica [99,100].

Existen una gran cantidad de materiales producidos por esta técnica, los más conocidos son los metálicos, cerámicos y amorfos, entre otros, los más actuales, son los nanoestructurados, compuestos y cuasicristales. Los cuales son procesados por diferentes condiciones de molienda tales como: temperatura, tiempo, atmósferas controladas y relación de peso de bolas a peso de muestra. La formación de estructuras nanocristalinas debido a la alta energía de los molinos. El primer estudio sistemático de la síntesis de metales elementales nanocristalinos fue reportado por Hellstern et al. [101], en su proceso de estudio sobre el mecanismo para amorfización de compuestos intermetálicos, observó cambios microestructurales así como un aumento en la energía acumulada con el incremento del tiempo de molienda en metales con estructuras cúbicas centradas en el cuerpo, BCC (Fe, Cr, Nb y W) así como con estructuras hexagonales compactas, HCP (Zr, Hf, Co y Ru). La síntesis de fases cuasicristalinas por AM aparece por primera vez en 1989 [100,102].

### 1.6.3 Síntesis por activación mecanoquímica

La presión local aplicada a un sólido por dos bolas colisionando entre sí ó una bola golpeando a la pared del contenedor puede alcanzar varios GPa [103]. Los esfuerzos mecánicos en el material son provocados por el efecto de la presión entre dos superficies en contacto donde se experimentan esfuerzos de tensión y compresión por la energía de la molienda. Se puede notar que si los esfuerzos se experimentan en términos de componentes de impacto-normal y forma-tangencial del material, entonces al conjunto de todas las componentes puede ser llamado tensor de esfuerzos  $\sigma$  en un espacio euclidiano, además estos esfuerzos pueden representar promedios mínimos y máximos llamándose componentes principales [104] mostrado en la figura 1.6.1. Los esfuerzos son comúnmente conocidos como estrés y se estudian por la técnica de difracción de rayos X (DRX) de polvos, mediante el ensanchamiento de los picos característicos de tal estructura en cuestión.

Muchos de los materiales se deforman elásticamente de forma lineal, es decir, la cantidad de deformación es reversiblemente recuperada de forma lineal del esfuerzo aplicado, es decir la tensión o compresión dividida por la longitud original es proporcional al esfuerzo aplicado  $\sigma$  (fuerza dividida por área de la sección transversal), de acuerdo a la ley de Hooke se tiene la expresión (1.6.1).

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1.6.1)$$

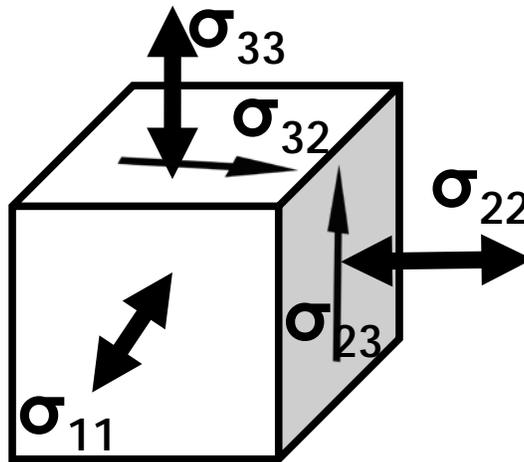


Figura 1.6.1. Tensor de esfuerzos  $\sigma$  en diferentes componentes.

Donde E es el modulo de Young, constante del material que cuantifica la propiedad elástica. Se debe notar que los átomos en el cuerpo estresado cambian sus posiciones

relativas con respecto a otros, por el efecto de la de tensión y compresión. Por lo tanto, enfocándose al estrés de forma elástica, se puede asumir una relación proporcional para obtener la perdida de energía en función de la fuerza mecánica después un término proporcional al estrés de forma elástica  $\alpha \cdot \sigma$ , se sustrae desde la energía de activación  $E_A$  [105], como se muestra en la ecuación (1.6.2).

$$k = k_0 \exp \left[ -\frac{E_A - \alpha \sigma}{RT} \right] \quad (1.6.2)$$

Donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad y  $k$  es la razón a la que los enlaces covalentes en un material no-metálico se rompen. Ahora se puede sustituir el estrés por la deformación y la relación entre el estrés aplicado y la razón  $k$  puede ser propuesto en la ecuación (1.6.3).

$$k = k_0 \exp \left[ -\frac{E_A - E \alpha \sigma}{RT} \right] \quad (1.6.3)$$

Por lo tanto, la razón a la que los enlaces se rompen se incrementa con el estrés aplicado al material. La ruptura de los enlaces químicos, desde la fractura del material, permite su fragmentación en partículas. Esto reduce el promedio de tamaños de partícula en polvos como múltiples partículas fracturadas cada vez más pequeñas. La ecuación (1.6.3) posee la importancia de la deformación-elástica por activación mecánica de los enlaces químicos por el refinamiento del tamaño de partícula y producción de nanopartículas.

#### 1.6.4 Síntesis mecanoquímica de nanohidruros

La síntesis mecanoquímica se conoce también como mecanosíntesis de forma general. Un método primario de síntesis de hidruros nanoestructurados (nanohidruros) es el procesamiento por la molienda mecánica de bolas. El proceso de fabricación de hidruros nanocristalinos/nanoestructurados por molienda mecánica se muestran en la figura 1.6.2.

De todos, existen tres procesos importantes los que parten de materias primas, tales como elementos metálicos/no-metálicos [106]. El primer procedimiento, llamado “*método de segundo paso*” que consiste de elementos metálicos puros o lingotes intermetálicos pre-colados mecánicamente molidos ambos hidrogenados bajo una presión de gas hidrógeno para formar un hidruro metálico o intermetálico, tales como,  $MgH_2$  o  $Mg_2NiH_4$ . La formación de intermetálicos en molienda de los sistemas metal-metal, metal-metaloide (B, Si, C) corresponde al primer paso de la mecanosíntesis [107]. La reacción general para un sistema binario A y B se muestra en las ecuaciones (1.6.1 y 1.6.2).



Figura 1.6.2. Esquema general de la obtención de nanohidruros por AM.



El segundo método llamado “*molienda mecánica reactiva*” consiste de polvos metálicos elementales molidos bajo una atmosfera de hidrógeno. Este procedimiento es un *método de primer paso*. Las reacciones son una aleación directa de metales e hidrógeno, es decir aleado de hidrógeno. Cuando la cantidad de hidrógeno suficiente reacciona para satisfacer la reacción mostrada en la ecuación (1.6.3) permite la formación de hidruros bien definidos estequiométricamente.



Como se ha visto de los cambios en la valencia del metal e hidrógeno, esto es una reacción *redox* porque el metal es oxidado (pierde  $n$  electrones) por el hidrógeno, mientras que la valencia del hidrógeno es formalmente  $-1$ . El di-hidruro de magnesio  $MgH_2$ , puede ser fabricado por molienda mecánica de tal manera que la reacción se lleva a cabo del 90%. La reacción de (1.6.3) es acompañada por la reducción de tamaños de partículas y de granos.

El tercer método llamado “*síntesis por activación mecanoquímica*” donde se mezcla un compuesto metálico y un cloruro de metal para ser molidos e inducir una reacción que permita la formación de un hidruro con alta capacidad gravimétrica de hidrógeno. Si un cloruro o fluoruro ( $AX_n$ ) de metal  $n$ -valente es empleado en la reacción con un metal borohidruro  $B(BH_4)$  alcalino, en términos generales la reacción puede ser escrita como se muestra en la ecuación (1.6.4).



Donde  $A(BH_4)_n$  es un nuevo borohidruro de metal complejo sintetizado y  $BX$  es una sal ( $X=Cl$  ó  $F$ ). Los borohidruros de  $Li$  y  $Na$  ( $LiBH_4$ ,  $NaBH_4$ ) son usados como fuentes de hidruro complejo.

### 1.6.5 Amorfización mecánica

Cuando una mezcla de polvos elementales es molida, la formación de fases amorfas se debe principalmente a una interdifusión de átomos que se sitúan en una superficie recién descubierta e interfaces provocadas por la molienda mecánica [108]. Esta interdifusión es promovida por defectos y desorden químico en la estructura cristalina. Sin embargo, tal interdifusión no es prominente durante la molienda del intermetálico, donde los constituyentes están ya aleados. En este caso la acumulación de desorden químico permite colapsar la estructura cristalina si la razón de recuperación dinámica del orden cristalino es menor que la razón de deformación. Esto es un proceso termodinámico fuera de equilibrio. La fase formada bajo condiciones de molienda fuera de equilibrio es una solución sólida inestable. En una solución que consiste de dos tipos de átomos que difieren en más del 15% de tamaño, su empaquetamiento en los sitios cristalinos posee menor densidad debido al desorden y los defectos. Esto constituye una fase de alta energía que tiene una tendencia inherente a transformarse a una fase más estable.

### 1.6.6 Nanoestructuras de carbono procesadas por molienda mecánica

Existen trabajos donde se ha empleado la molienda mecánica de nanotubos de carbono con el objeto de que sean cortos y abiertos para ser aplicados en la adsorción de hidrógeno por ejemplo Y.B. Li et al. [109] en 1999 transformó nanotubos de carbono a nanopartículas tipo onions empleando 60 minutos de molienda, en 2002 Y.A. Kim et al. [110] molió nanotubos de carbono para transformarse en nanobarrels y tubos de menor tamaño. En otro trabajo, Fu Liu et al. [111] (2003) redujo solo el tamaño de nanotubos, además, en 2004 N. Pierard et al. [112] redujo el tamaño de nanotubos e incrementó el área superficial específica de estas nanoestructuras. En 2005 Akos Kukovecz et al. [113] determinó de forma aproximada que la longitud de los nanotubos en función del tiempo de molienda se comporta como un decaimiento exponencial de orden 2. En 2007 J.-H. Ahna et al. [114] empleó la molienda mecánica de nanotubos de carbono en seco y un medio húmedo de etanol, obteniendo mejores resultados en la muestra molida por etanol. En ese mismo año Yu Feng Sun et al. [115] también molió en seco para disminuir el tamaño de los nanotubos. Recientemente, otros investigadores obtuvieron resultados semejantes [116-118]. Sin embargo, G. Rosas ha empleado la molienda mecánica o mecano-síntesis para producir nanorodillos de nitruro de boro [119] por un proceso mecano-térmico y nanotubos de carbono [120] empleado etanol como fuente de carbono en el sistema FeAl.

# CAPÍTULO II

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestran y describen los diferentes procesos experimentales que fueron desarrollados durante este proyecto, para llevar a cabo la síntesis de materiales cuasicristalinos denotados por la fase  $\alpha$  y cristalinos por la fase  $\beta$ . Se efectuó la molienda mecánica en seco y húmedo para cuasicristales y cristales de ambos sistemas con el objeto de producir nanopartículas de ambas fases. Posteriormente, se efectuó la molienda mecánica en medios carbonosos con el propósito de producir nanoestructuras de carbono. Para analizar la estructura, la morfológica, composición química y cambios de fase de los polvos antes y después de cada molienda fue determinada por las diferentes técnicas de caracterización tales como DSC-TGA, DRX, MEB y MET. La descripción de este capítulo se basa principalmente en el siguiente menú.

### 2.1 COLADA CONVENCIONAL Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

### 2.2 MOLIENDA MECÁNICA

- a) En un medio seco
- b) En un medio húmedo
- c) En diferentes fuentes de carbono

### 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

- a) Calorimetría diferencial (DSC-TGA)
- b) Difracción de rayos X (DRX)
- c) Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- d) Microscopía electrónica de transmisión (MET)

## 2.1 COLADA CONVENCIONAL Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para obtener la fase cuasicristalina  $i$  de una relación atómica  $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  en su estructura icosaedral, se ha empleado la ayuda del diagrama ternario del sistema Al-Cu-Fe, donde ésta fase se encuentra en una región muy estrecha de composición atómica de  $\text{Al}_{61-64}\text{Cu}_{23-29}\text{Fe}_{10-13}$  a una temperatura alrededor de los  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que se ha empleado una composición atómica intermedia de  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  como se muestra en la tabla 2.1. Por otro lado, la fase cristalina  $\beta$ -Al(Cu,Fe) se extiende en una región muy amplia del ternario mencionado, por lo que se ha propuesto emplear diferentes composiciones variando principalmente el contenido de Al mostrado en la tabla 2.1. Los materiales empleados fueron: piezas elementales de Al, Cu y Fe con un 99.9 % de pureza, un crisol de carburo de silicio con capacidad de 1 kg, un horno de inducción electromagnética (Power-Trak 35-95).

Tabla 2.1 Fases esperadas y composiciones empleadas durante la colada convencional.

Fases esperadas	Composición de aleación (%at)
$i\text{-Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$	$\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$
$\beta\text{-Al}_5(\text{Cu,Fe})_5$	$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$
$\beta\text{-Al}_5(\text{Cu,Fe})_5$	$\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$
$\beta\text{-Al}_5(\text{Cu,Fe})_5$	$\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$

En la figura 2.1 se muestra parte del proceso de la colada convencional para obtener las diferentes fases expuestas en la tabla anterior. El material es fundido en un crisol a alta temperatura y vaciado por gravedad, en moldes metálicos para su posterior enfriamiento lento o convencional. La retención de calor del metal fundido durante el tiempo que toma colar un grupo de componentes es importante para obtener la reproducibilidad de los componentes colados. Al lingote obtenido por colada que posee una mezcla de fases  $i+\beta$  le fueron aplicados, tratamientos térmicos (TT) a temperaturas de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y  $900\text{ }^\circ\text{C}$  con el objeto de obtener la monofase  $i$  y conocer su estabilidad en atmósfera de aire, en un horno eléctrico tipo mufla marca Felisa.

## 2.2 MOLIENDA MECÁNICA

Muestras derivadas de los lingotes fueron sometidas al proceso de molienda mecánica de alta energía (MMAE) empleando como variables de entrada el tiempo y los medios tales como agua, etanol, carbón (grafito) y en un medio seco.

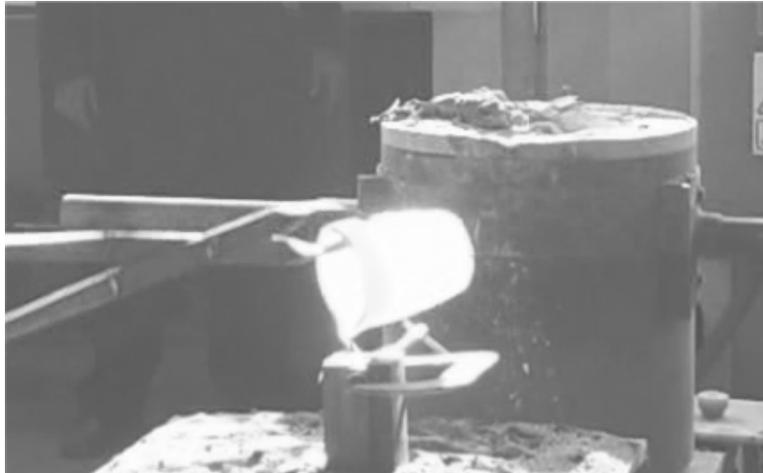


Figura 2.1 Mecanismo de colada convencional.

Fueron empleadas relaciones de humedad de acuerdo a la siguiente notación 1:4 significa 1 gramo de muestra por 4 ml de agua o etanol (1 gr/4 ml), siendo la relación 1:0 (1 gr/0 ml) molienda en seco. La MMAE fue realizada en un molino de bolas marca SPEX 8000 mixer/mill empleando viales de acero endurecido. Para las diferentes moliendas la relación de peso de bolas a peso de muestra fue de 8:1 y 32:1. El tamaño de bola es de 12 mm de diámetro y el vial en forma de cilindro de 4 cm de diámetro con 6 cm de altura. Las diferentes moliendas empleadas en esta investigación fueron clasificadas de acuerdo al medio y a continuación se describen

### a) En un medio seco

Muestras del lingote de la fase cuasicristalina i fueron pesadas y colocadas dentro del vial con una relación de peso de bolas a peso de muestra de 8:1, se colocó 2 bolas de aproximadamente de 8 g y 2 g de muestra fueron vertidos dentro del vial y sellado. Se colocó en el molino y fueron sujetos a MMAE variando diferentes tiempos como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones de molienda mecánica correspondiente a la fase i.

Fase	Composición	Tiempo de Molienda (h)
i-Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>64</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12</sub>	0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 y 50

## b) En un medio húmedo

Diferentes muestras de fases  $i$ ,  $\beta$  y mezcla de ambas de diferente composición sometidas a MMAE variando el tiempo y las relaciones de humedad como se muestran en la tabla 2.3. La primera columna muestra las fases empleadas con sus respectivas composiciones atómicas (de estructura cristalina o cuasicristalina). En la segunda columna se muestra su composición de aleación; en la tercera y cuarta se muestra la variación del tiempo y la humedad, respectivamente.

Tabla 2.3. Condiciones experimentales de la MMAE en húmedo.

Fases empleadas	Composición (%at.)	Tiempo de molienda	Relación de humedad (gr/H <sub>2</sub> O)
Mezcla $i+\beta$	Al <sub>64</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12</sub>	5, 10, 30 y 60 min.	1:0.1 y 1:1
$i$ -Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>64</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12</sub>	0.5, 1 y 1.5 h.	1:6
$\beta$ -Al <sub>5</sub> (Cu,Fe) <sub>5</sub>	Al <sub>62</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>14</sub>	1 y 8 h.	1:0 y 1:6
$\beta$ -Al <sub>5</sub> (Cu,Fe) <sub>5</sub>	Al <sub>58</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>17</sub>	1 h.	1:0, 1:4, 1:6 y 1:8
$\beta$ -Al <sub>5</sub> (Cu,Fe) <sub>5</sub>	Al <sub>45</sub> Cu <sub>35</sub> Fe <sub>20</sub>	1 h.	1:0, 1:4, 1:6 y 1:8
Al	Al <sub>100</sub>	0.5 h.	1:6

## c) En diferentes fuentes de carbono

La fase cuasicristalina  $i$  fue solamente empleada en la MMAE en un medio de carbono (grafito) y un medio de etanol como fuentes de carbono para la descomposición directa e indirectamente de ambos medios por la activación de estas estructuras a ordenes nanométricos durante la molienda, mostrándose esto con más detalle en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Molienda mecánica en medios de carbono

Fases	Composición	Tiempo de Molienda	Fuentes de carbono
$i$ -Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>64</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12</sub>	5, 10 y 20	Grafito 2:1 (2 gr/1 gr), Etanol 1:1 (2 ml/2 gr)

## 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización son importantes en las ciencias experimentales para analizar e identificar las diferentes propiedades los materiales a diferentes escalas. La estructura, la morfología y la composición de las fases presentes antes y después de las moliendas fueron caracterizadas por las técnicas que a continuación se describen cada una de ellas.

### a) Calorimetría diferencial (DSC-TGA)

Para analizar los diferentes cambios de fase y la pérdida de peso en función de la temperatura, es realizada, la técnica de calorimetría diferencial, mediante el proceso de calentamiento en el rango de temperatura de 25-1200 °C con una velocidad de 15 °C/min, se aplicaron análisis de flujo de calor y pérdida de peso en función de la temperatura en un equipo SDT Q600.

### b) Difracción de rayos X

La determinación de la estructura, tamaño de cristal y fases presentes de las muestras, fueron realizadas por difracción de rayos X (DRX). El equipo utilizado fue un difractómetro marca SIEMENS D-5000 con radiación  $K\alpha$  de cobre y longitud de onda  $\lambda=1.541874 \text{ \AA}$ . Los patrones de DRX fueron generados en un rango de medición de  $2\theta=20-90^\circ$  con una velocidad de muestreo de  $0.02^\circ/1-3 \text{ seg}$ .

En la difracción de rayos X se han empleados porta-muestras de diferentes materiales tales como de vidrio, plástico y aluminio. La ventaja de emplear un porta muestra de vidrio o plástico, es que estos materiales no generan alguna difracción o pico característico que interactúe con la fase de interés por ser de una estructura amorfa. En este caso fue empleado un porta muestra de vidrio y la preparación de los especímenes se muestra en la figura 2.2. En (1) los polvos son vaciados por gravedad sobre el porta muestra, en (2) se distribuye homogéneamente la masa de polvos dentro de la abertura con un vidrio rectangular liso y en (3) la masa de polvos queda correctamente horizontal con respecto a la superficie superior del porta muestra.

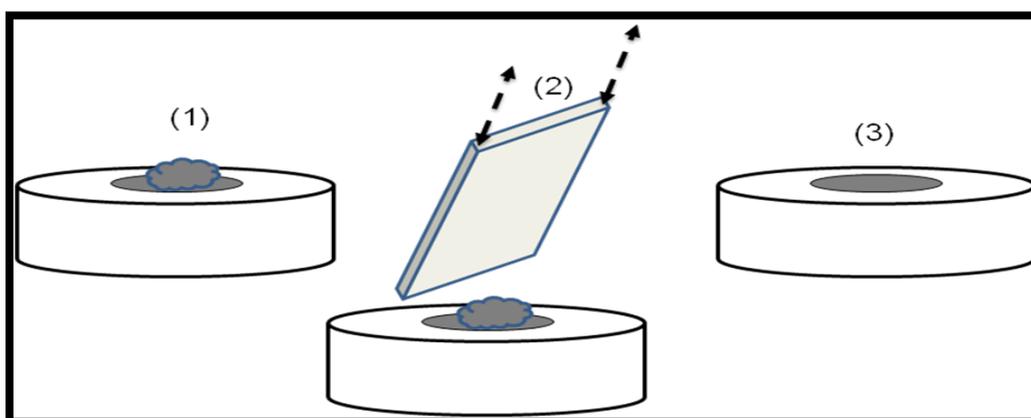


Figura 2.2 Preparación de muestras de polvos para ser caracterizados en DRX con una geometría Bragg-Brentano.

### c) Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para analizar la morfología, la composición química antes y después de cada molienda de las materiales de interés, fue utilizado un microscopio electrónico de barrido Jeol JMS-6400. Los polvos fueron preparados sobre porta-muestras conductores de electricidad (Cu), empleando una cinta de carbono conductora como soporte de los polvos.

### d) Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La determinación de las nanoestructuras, su morfología y composición química a órdenes nanométricos fue empleada la microscopia electrónica de transmisión. Los equipos empleados fueron el FEG Philips Tecnai F20 (con emisión de campo, resolución de 0.19 nm) y JEM-2200FS que tiene como características principales: un voltaje de aceleración de 200 kV, emisión de campo tipo-Schottky, con una aberración esférica  $C_s=0.5$  mm, aberración cromático  $C_c$  1.1 mm, y una resolución de 0.19 nm.

Los polvos para MET fueron preparados por dos vías:

- a) *Dispersión en un medio de etanol*; los polvos son dispersados homogéneamente en una tina de ultrasonido, después se colecta una cantidad de suspensión con una pipeta y se coloca una gota por gravedad sobre una rejilla de diámetro de 3 mm como se muestra en la figura 2.3a).

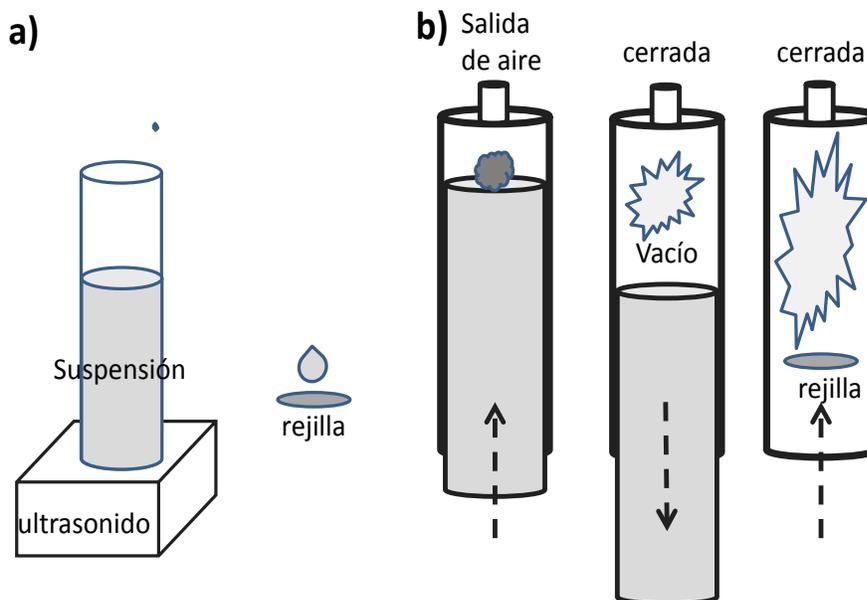


Figura 2.3. Preparación de muestras para MET, dispersadas en a) etanol y b) al vacío.

b) *Dispersión al vacío*; un embolo tipo pistón de plástico es empleado para este propósito mostrado en la figura 2.3b), sobre el embolo se coloca una cantidad considerable de muestra (10 mg) y después se introduce dentro del pistón sacando el aire del otro extremo, seguido de esto, se tapa la parte de la salida del aire y el embolo se saca rápidamente de tal manera que se genera un vacío dispersándose los polvos homogéneamente, después se coloca la rejilla dentro del pistón después de aproximadamente de 1 minuto los polvos se han distribuido homogéneamente sobre la rejilla.

# CAPÍTULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los diferentes resultados obtenidos durante el proceso experimental de molienda mecánica de alta energía bajo diferentes condiciones. Cada proceso experimental fue analizado y discutido para proceder a los subsiguientes pasos. Para la mejor descripción de este capítulo se muestran a continuación, las etapas experimentales clasificadas de acuerdo al tipo de molienda mecánica empleada; en seco, húmeda y en medios de carbono, además, también de acuerdo al tipo de fase o mezcla de fases molidas; fase  $i$  (*icosaedral cuasicristalina, anteriormente denotada como fase  $\psi$* ), fase  $\beta$  (fase cristalina de carácter intermetálico) y la mezcla de fases ( $i+\beta$ ).

### 3.1 COLADA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

### 3.2 MOLIENDA MECÁNICA EN SECO DE LA FASE $i$

### 3.3 MOLIENDA MECÁNICA EN HÚMEDO

### 3.4 MOLIENDA MECÁNICA CON DIFERENTES FUENTES DE CARBONO

### 3.1 COLADA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para identificar la estructura cristalina de los materiales, se empleó la DRX durante la molienda mecánica, tanto de la mezcla de fases obtenida (cuasicristalina  $i$  e intermetálica  $\beta$ ), como en forma individual de cada una de esas fases, en primer lugar, y de acuerdo a trabajos previos [15-20], para obtener la fase intermetálica  $\beta$  en una región monofase, la composición atómica del lingote debe encontrarse por debajo de 62 % at de Al.

En la figura 3.1.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por colada convencional, con su respectiva composición, donde se aprecian las diferentes fases existentes; en el patrón a) que corresponde a la muestra de composición de  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  se presenta una mezcla de dos fases, una cuasicristalina icosaedrales  $i$  identificada en la base de datos de rayos X conocida como PDF (Powder Diffraction File) 45-1049 y una solución sólida ternaria  $\beta$ , de composición base intermetálica  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$  cuya estructura es cúbica simple BCC indexada por la tarjeta PDF 45-0983 y parámetro de red  $a=2.9125 \text{ \AA}$ .

En los patrones b), c) y d) de la figura 3.1.1 se observa únicamente la presencia de la fase  $\beta$ , lo que sugiere que a medida que el contenido de aluminio disminuye la presencia de la fase cuasicristalina  $i$  desaparece, esta fase se encuentra en una región monofásica dentro del diagrama de fases en equilibrio a baja temperatura. En estos patrones (b-d) se puede observar, orientación preferencial en los planos (100) y (200) esto debido a los pequeños gradientes de temperatura durante la colada convencional. De igual forma, basados en el diagrama de fase para obtener la fase  $i$  en una región monofase debe ser aplicado un tratamiento térmico (TT) al lingote de composición nominal (% at.)  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  a  $700^\circ\text{C}$  por 96 horas. Después del recocido (Figura 3.1.2b), pueden ser vistos únicamente un conjunto de picos característicos correspondiente a la fase  $i$ - $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ .

Uno de los rasgos que puede ser observado de esta fase, es por ejemplo; en la figura 3.1.2a), los picos claramente muestran un perfil Gaussiano, sin embargo, los picos de la figura 3.1.2b) indican un ensanchamiento cerca de la línea de fondo (similar pero no exactamente a un perfil Lorentziano). Esta característica es difícil de explicar a través de las teorías de difracción de rayos X, aplicadas únicamente a materiales cristalinos. Según esas teorías, un tratamiento térmico de este tipo induce crecimiento cristalino e implica una relajación de esfuerzos lo cual conduce a obtener picos esbeltos en el patrón, mostrándose aquí un comportamiento adverso en el tratamiento de la fase  $i$ . Otra característica observada en el patrón de DRX de la figura 3.1.2b), se relaciona a las intensidades de los picos

principales (211111), (221001) que son diferentes e inversos en su proporción, en comparación al patrón de la muestra de colada en la fase i (inciso a). Esto sugiere algún tipo de orientación preferencial, otras investigaciones han mostrados estos mismos resultados [121-124] sin que sean discutidos. En la figura 3.1.2c se observa un comportamiento de manera semejante con la de colada ilustrando el efecto del recocido por la presencia de la fase i, sin embargo, en la figura 3.1.2d), que corresponde a otra zona recocida del lingote puede observarse que los picos (221001) y (332002) aparecen con orientación preferencial. Desde el punto de vista de las teorías de rayos X, este resultado de la orientación preferencial de ciertos planos de la red cuasiperiódica, sugiere que estas reflexiones tienen una relación cuasicristalográfica o se encuentran estructuralmente relacionadas.

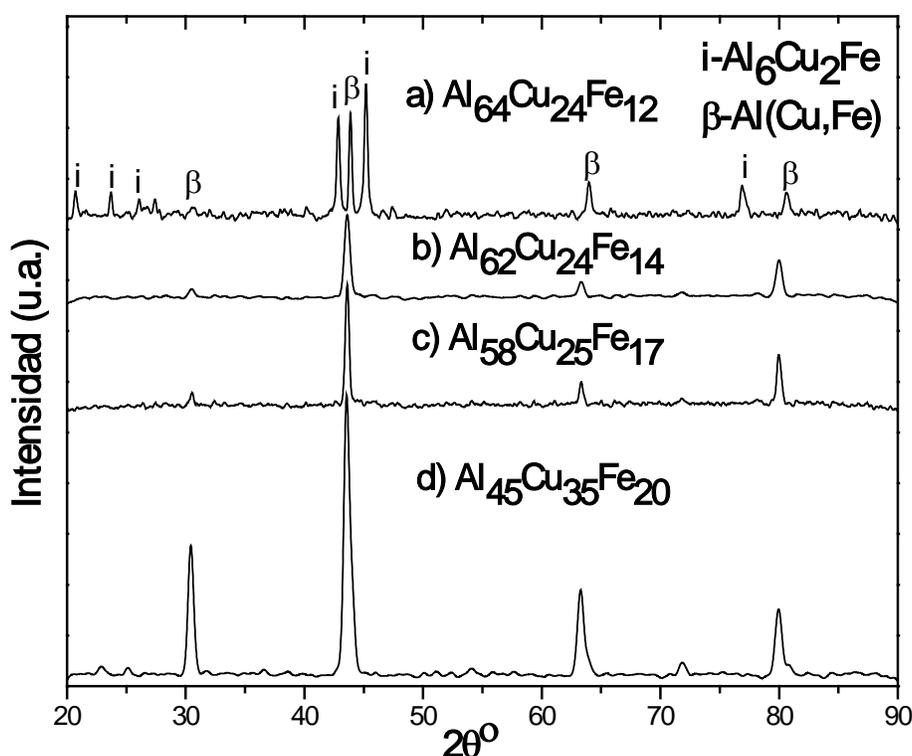


Figura 3.1.1. Patrones de DRX de los lingotes obtenidos por colada convencional cuyas composiciones nominales son a)  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ ,  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$ ,  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  y  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$ .

En el pequeño recuadro de esta última figura, puede ser observado un patrón de difracción de electrones (SAD, patrón de difracción de área selecta) obtenido a través del eje de simetría 5 correspondiente a la muestra de DRX. Aquí los puntos aparecen difusos sugiriendo que esta fase no tiene un arreglo atómico perfecto. Así, la base del ensanchamiento de los picos de DRX podría relacionarse con la imperfección de la fase i.

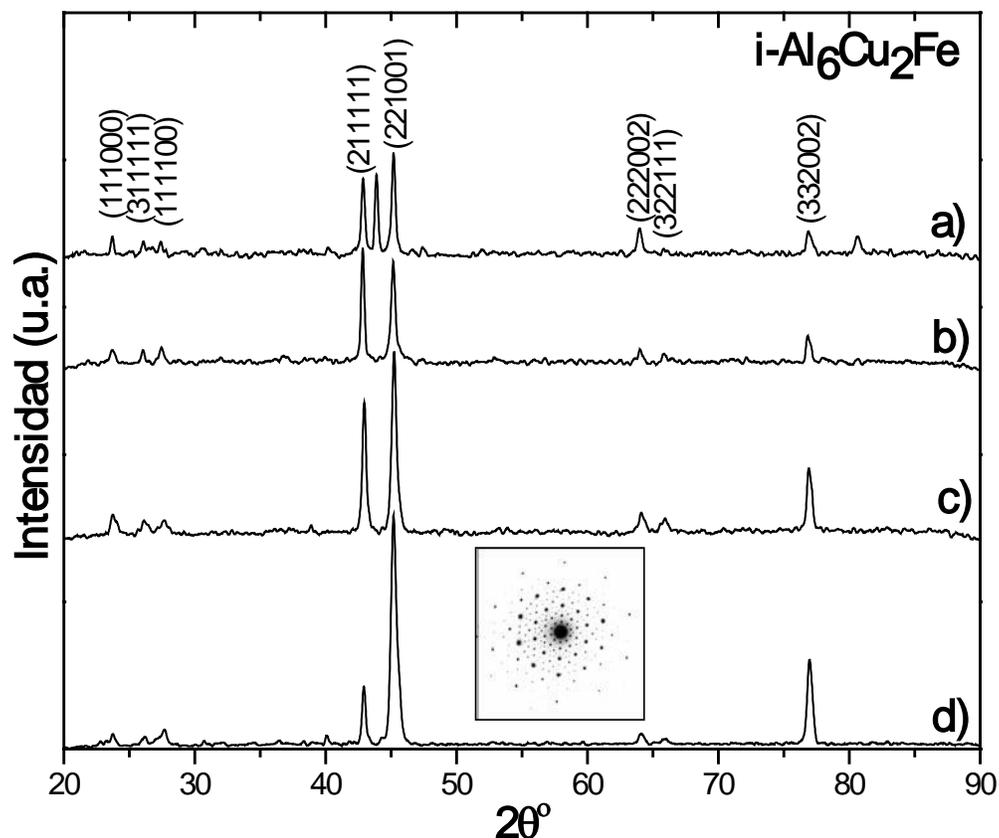


Figura 3.1.2. Patrones de DRX correspondiente a la muestra de composición  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  de a) colada y b-d) diferentes regiones del lingote tratados térmicamente por 96 horas.

Para conocer más acerca de las características microestructurales de la fase cuasicristalina *i*, fueron empleados diferentes tratamientos térmicos realizándose un estudio sistemático mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 3.1.3 se muestran micrografías a diferentes aumentos del espécimen de colada de composición  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ , donde es posible observar (inciso a, b) algunos detalles del crecimiento de la estructura cuasicristalina de forma columnar y radial, respectivamente. A mayores ampliaciones se puede observar en c) y d) que estos crecimientos poseen una morfología con simetría pentagonal bien definida, típica de los cuasicristales icosaedrales.

En las figuras 3.1.4a-b) se presentan diferentes micrografías obtenidas por MEB, de la aleación correspondiente a  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  las cuales muestran una simetría cuasicristalina pentagonal con mayor evidencia, estas muestras corresponden a la fase cuasicristalina obtenida por el tratamiento térmico a 700 °C por 96 horas, se nota que cada grano o partícula posee rasgos de la simetría pentagonal de esta fase. Dado que cada grano se encuentra facetado en forma de prismas cuyas caras son pentagonales (figura 3.1.4.b-c) con

ciertas imperfecciones como ocurre en la mayoría de los materiales, empero preservando la simetría 5 y la cuasiperiodicidad típica de estos materiales.

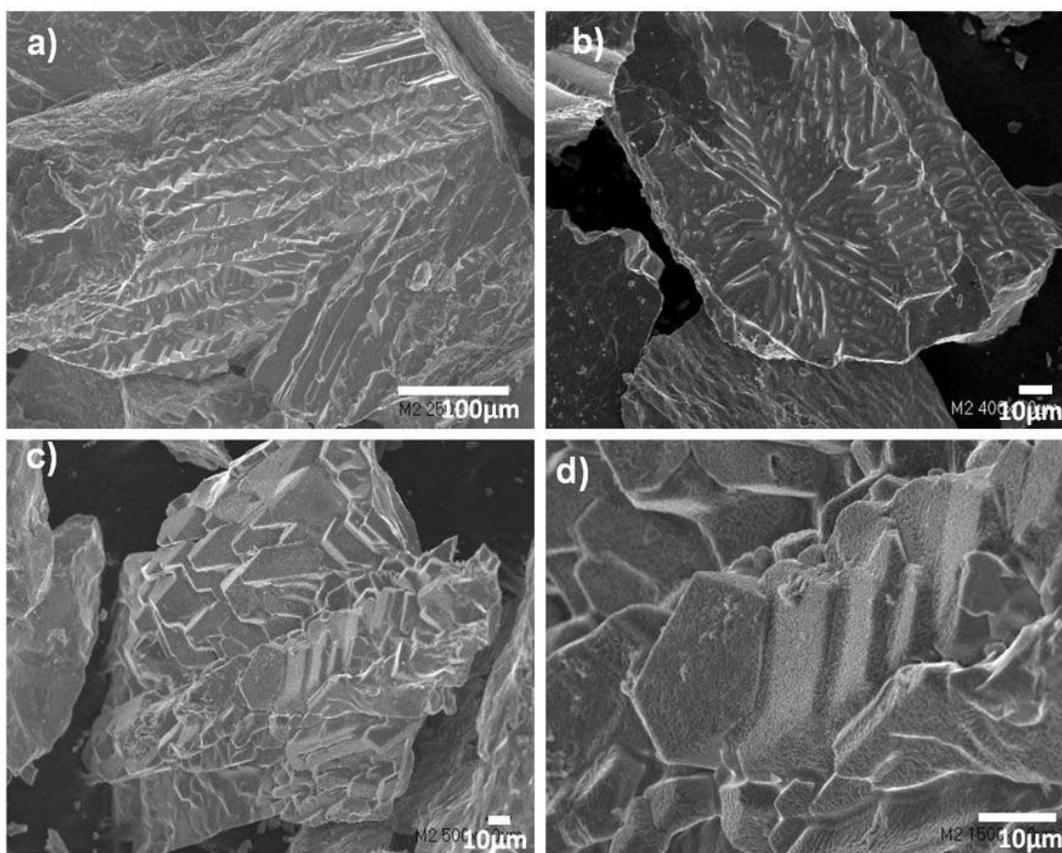


Figura 3.1.3. Micrografías de MEB, muestras de colada correspondiente a la aleación de composición  $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$  con características de diferente forma a) crecimientos paralelos b) crecimientos radiales y c-d) crecimientos con simetría pentagonal.

Para explorar la estabilidad de la fase i, a temperaturas mayores a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se llevó a cabo un tratamiento térmico a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 horas en la atmosfera ambiental. Esto se justifica a partir de que sus aplicaciones están directamente relacionadas con su exposición al aire. A continuación se mencionan algunos detalles interesantes.

En la figura 3.1.5 se muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a este tratamiento, donde es posible identificar la presencia de otra fase, conocida como alúmina  $Al_2O_3$  de estructura romboedral (PDF a=4.7587, c=12.9920), coexistiendo con la fase cuasicristalina i.

La fase alúmina es producto de la oxidación del aluminio a alta temperatura dado que este proceso se llevó a cabo en una atmosfera de aire.

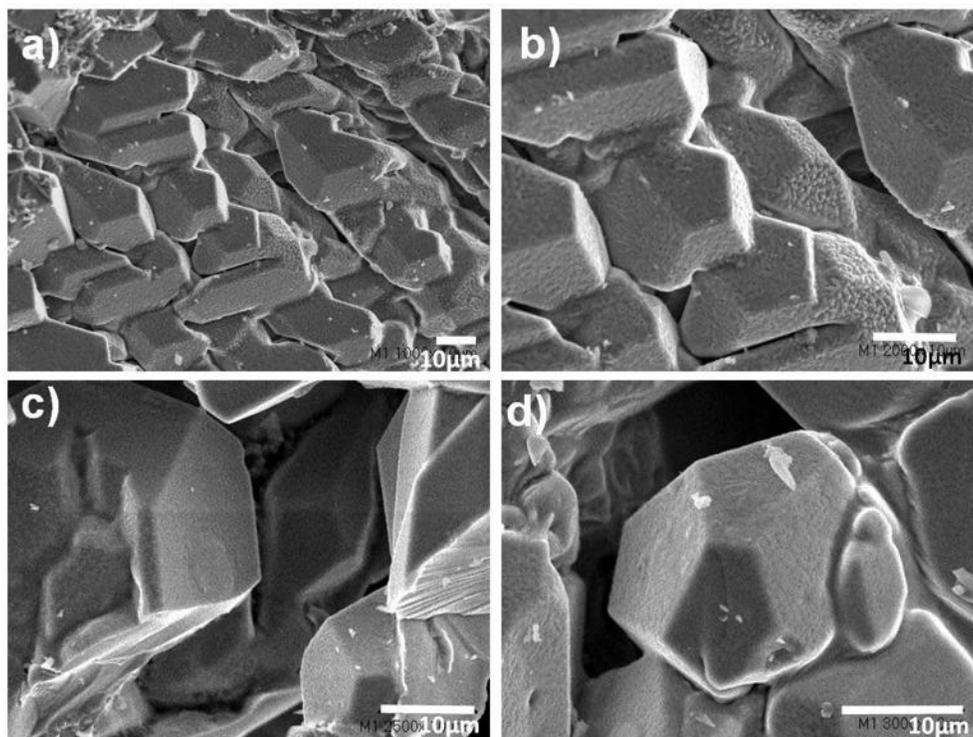


Figura 3.1.4. Micrografías de MEB, fase cuasicristalina icosaedra*i* correspondiente a la aleación de composición  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  obtenida a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 96 h después del proceso de colada, a-b) intersección de primas pentagonales y c-d) prismas individuales rodeados de caras pentagonales.

También puede ser vista la orientación preferencial de ciertas intensidades de la fase *i*, indicando que ha sido distorsionada o influenciada por el crecimiento de la fase alúmina. Es importante conocer el comportamiento de la estructura cuasicristalina después de la formación de la fase cerámica porque ha perdido una proporción de aluminio lo cual esta fase debería cambiar su morfología y posibles propiedades. Puede notarse que a pesar del tratamiento térmico a esta temperatura, la fase icosaedra*i* persiste, según el diagrama de fase a alta temperatura la fase estable debería ser la fase intermetálica  $\beta$ . Además se observa que el patrón de difracción presenta nuevamente picos Gaussianos, similares a los obtenidos a temperatura ambiente del mismo lingote, lo cual puede sugerir que este tipo de forma de pico, debe tener que ver con la solubilidad del elemento aluminio y la imperfección de la fase icosaedra*i*. En la presencia de dos fases, los picos son de tipo Gaussiano, mientras que en la presencia de la fase *i* como fase única los picos son de tipo Lorentziano.

En la figura 3.1.6 se muestran micrografías de MEB de la muestra de cuasicristales tratados térmicamente a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 horas. Se puede notar que estas estructuras están

bien definidas por el efecto del tratamiento térmico, semejantes a un dodecaedro típico de estas estructuras.

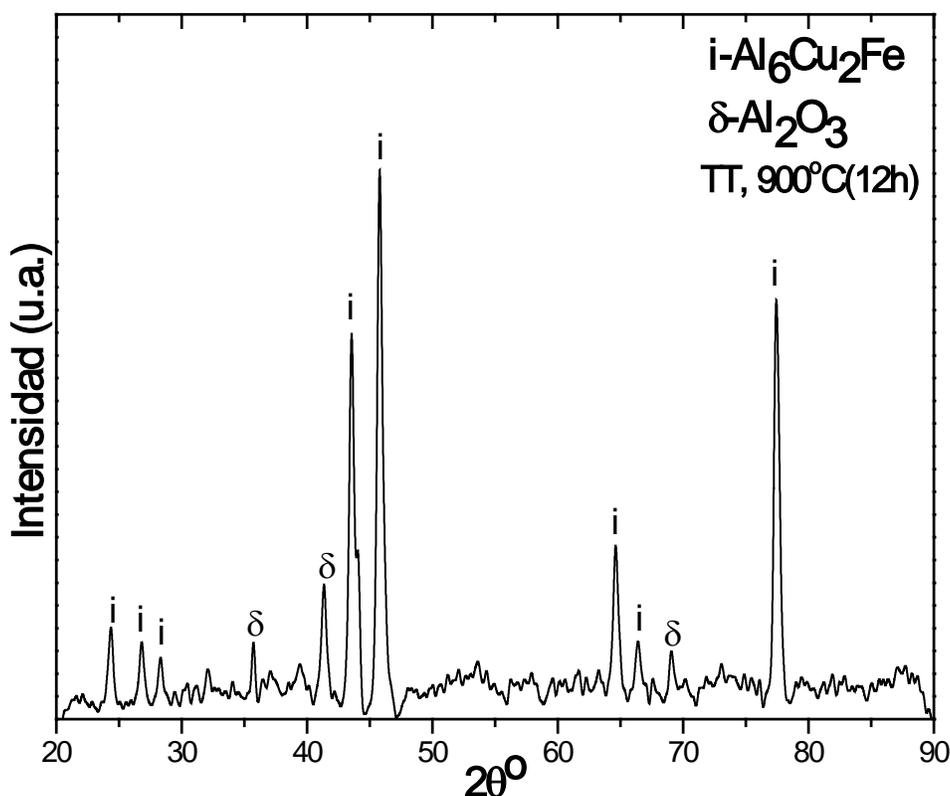


Figura 3.1.5. Patrón de DRX correspondiente a la muestra obtenida por colada y tratada térmicamente a 900 °C por un tiempo de 12 horas.

Por otro lado, es posible observar el fenómeno de fusión parcial de tales estructuras cuasicristalinas. Por ejemplo, en las micrografías de la figura 3.1.6(a-d) se observa de alguna manera, el proceso inicial de fusión iniciando principalmente por las orillas y centro de las caras pentagonales. En las figura 3.1.6(e-f) puede evidenciarse que en otras regiones existe una mayor o completa deformación de tales prismas cuyas caras pentagonales están totalmente deformadas.

Es importante señalar que este tratamiento ha crecido al máximo los tamaños de granos o partículas cuasicristalinas y después han sido fundidas en cierta proporción y formar parte de los cuasicristales en líquido. Parte del líquido reacciona con el oxígeno para formar alúmina como se muestra en la figura 3.1.7.

En las figuras 3.1.7(a-e) puede observarse una coraza que envuelve al material cuasicristalino, esta coraza es sin duda de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo a los análisis XEDS que más

adelante se mostrarán y tiene un espesor alrededor de  $1\mu\text{m}$ , en este caso el aluminio ha reaccionado con el oxígeno del medio ambiente para formar alúmina alrededor de los cuasicristales. También puede observarse que esta coraza de alúmina posee fibras alargadas de tamaños del orden de varias micras figura 3.1.7f).

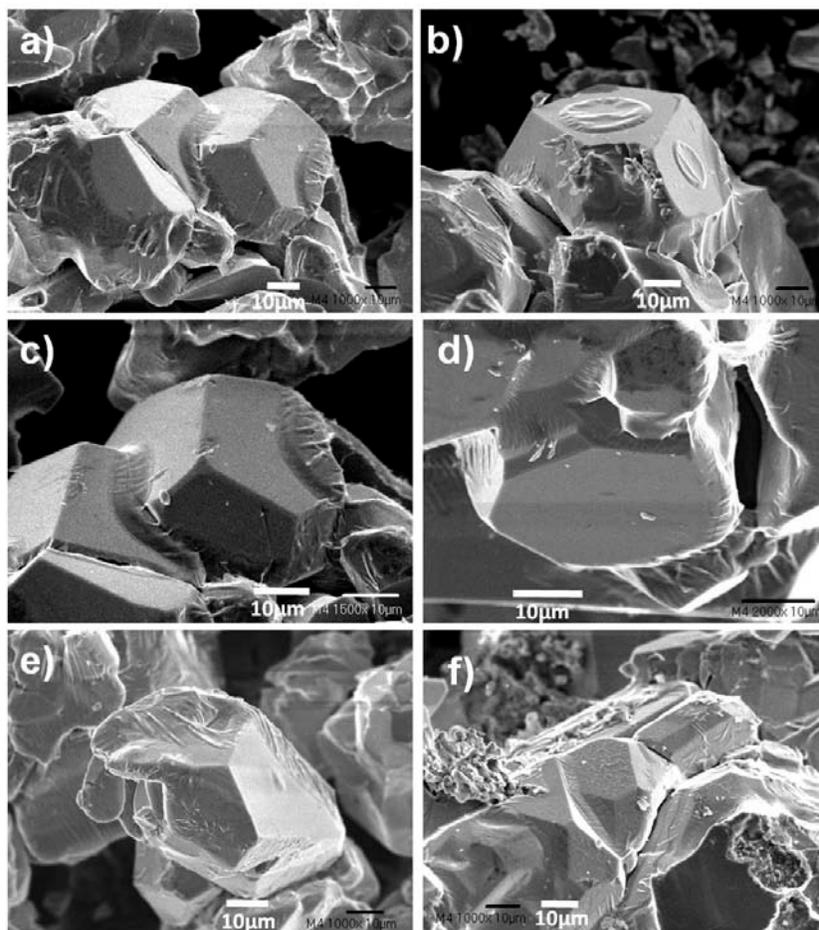


Figura 3.1.6. Micrografías de MEB: descomposición de la fase i por un tratamiento térmico a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 horas cuya composición de aleación es  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ ; a-c) dodecaedros de caras pentagonales, d) decaprismas alargados y e-f) dodecaedros deformándose por el proceso de fusión.

Este fenómeno ocurre en las áreas con regiones de mayor exposición del líquido con el aire del medio ambiente durante el tratamiento. Esta morfología es típica del crecimiento de la alúmina.

Por lo tanto, se puede deducir que el TT en aire también favorece el crecimiento de cuasicristales Al-Cu-Fe bien definidos morfológicamente y casi perfectos de aproximadamente del orden de  $70\text{ }\mu\text{m}$  de tamaño.

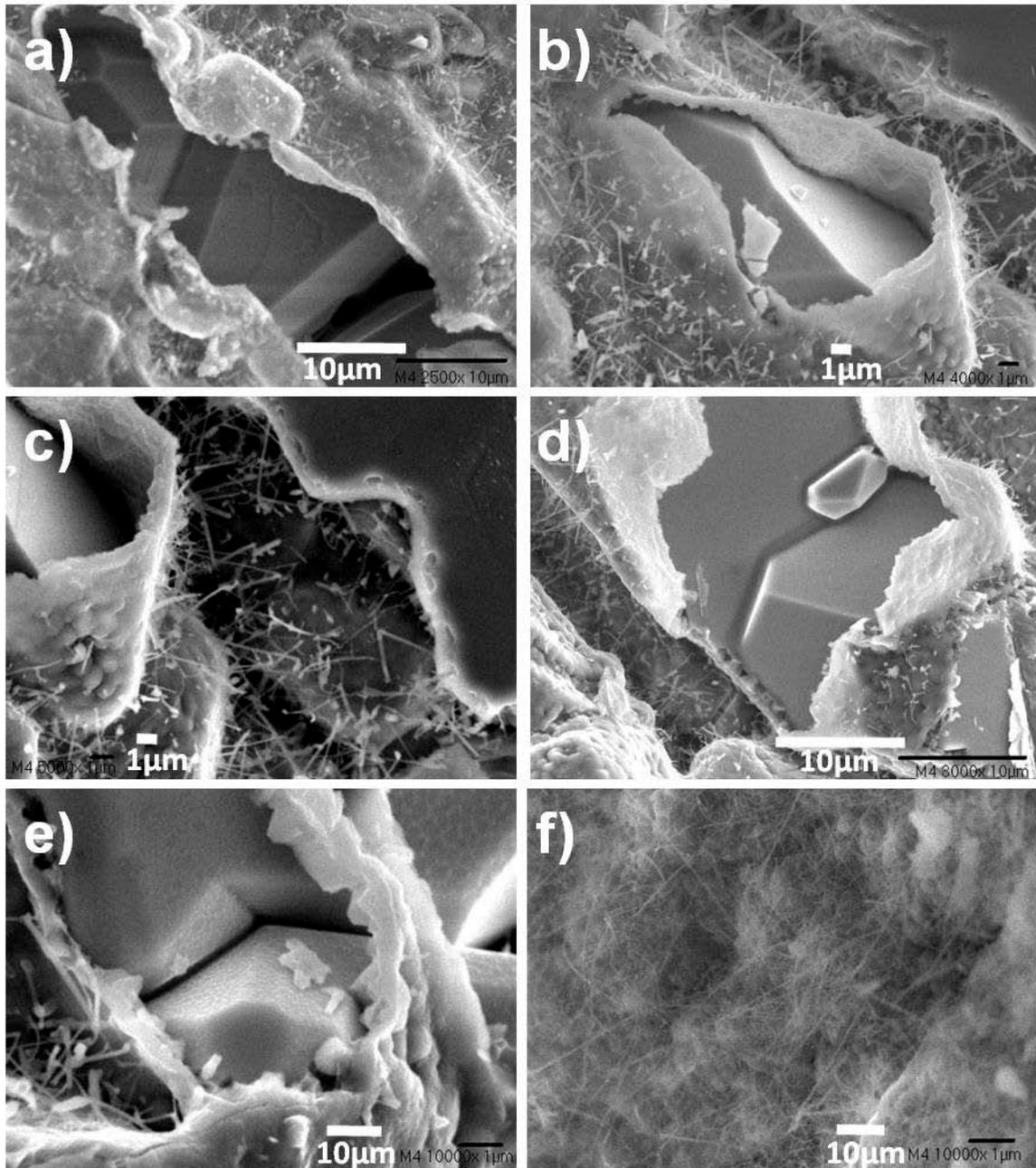


Figura 3.1.7. Micrografías de MEB de la muestra tratada térmicamente a 900 °C cuya composición nominal de aleación es  $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$  ; a-b) coraza y fibras de alúmina recubriendo a la fase cuasicristalina i, c) tamaño de coraza cerca de  $1\mu m$ , d-e) corazas resguardando dos partículas y f) zona de fibras alargadas.

Para corroborar la existencia de las fases mencionadas y sus componentes químicos de cada una de las zonas antes mencionadas (figura 3.1.7) se han realizado análisis químicos de diferentes regiones del material. En la figura 3.1.8a, se presenta una micrografía de una región general donde se encuentran la supuesta coraza y el material cuasicristalino dentro

de ella. En la figura 3.1.8b se muestra la misma imagen generada por la técnica de electrones secundarios, donde puede observarse la coraza que aparentemente envuelve al otro material, esto indica la existencia de dos fases presentes, que están delimitadas por un contraste blanco y oscuro. Siendo la coraza de un contraste blanco y el material cuasicristalino un poco oscuro. Del lado derecho de las micrografías a) y b), se muestran los mapeos químicos alrededor de esta morfología donde el Al y el O se localizan en la región de la coraza, confirmando una vez más que la coraza es de alúmina y el material cuasicristalino también presenta parte de Al, Cu y Fe.

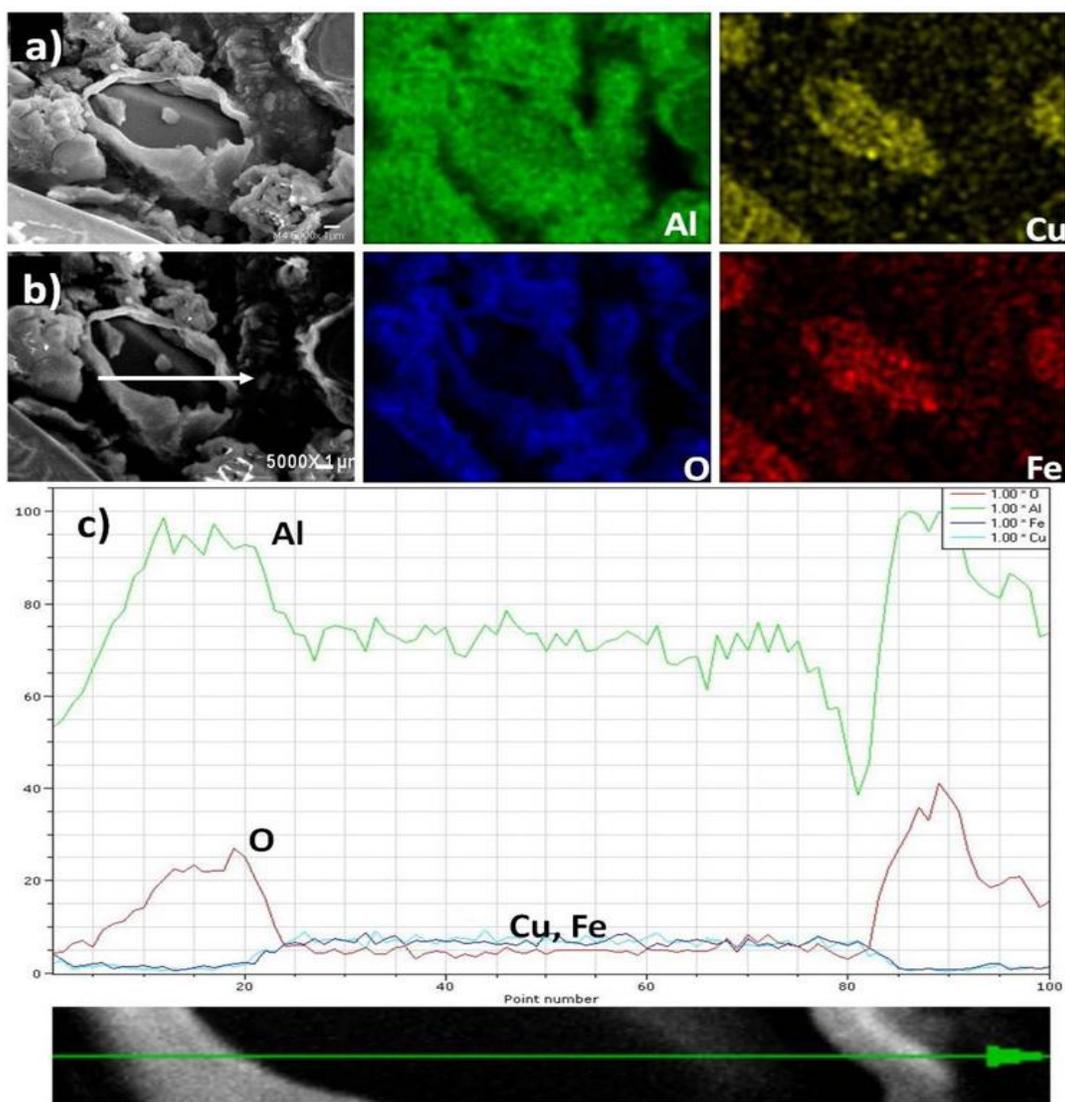


Figura 3.1.8. Diferentes técnicas en MEB de la muestra i (de  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ ) tratada térmicamente a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; a) micrografías modo imagen b) micrografías de electrones secundarios, c) perfil de concentraciones químicas (line-scan) y mapeos químicos de Al, Cu, Fe y O.

Por otro lado en la micrografía b) se puede observar una línea punteada donde fue realizada un análisis químico de forma lineal (line-scan o perfil de concentraciones) que se muestra en la figura 3.1.8c) donde puede observarse directamente la localización lineal de los elementos. En la línea de color verde, el aluminio se presenta en mayor proporción en la parte supuesta de la coraza, aunado a ello se encuentra también el oxígeno (de color rojo) en la misma región siendo disminuidos los elementos de Cu y Fe de color morado y cian respectivamente en esta región, sin embargo el aluminio también se encuentra en la región del Cu y Fe, lo cual confirma que necesariamente el material cuasicristalino también posee un porcentaje considerable de aluminio.

Posteriormente se observó, que con el incremento en la temperatura, los cuasicristales tienden a fundirse superficialmente, para formar una fase líquida a altas temperaturas, la cual solidifica durante el enfriamiento para formar una capa de alúmina aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espesor. Esta película que se encuentra recubriendo a los cuasicristales, se da como resultado de la realización del TT expuesto al aire del medio ambiente. Cabe mencionar que, dentro de dicha película se observa aun claramente el cuasicristal facetado (figura 3.1.7a-e), lo cual sugiere que a pesar de su fundición parcial superficial y pérdida del porcentaje de Al, Cu y Fe, la fase cuasicristalina sigue siendo estable a esta temperatura. Esto es, el líquido rico en aluminio y que presenta partes proporcionales de cobre- hierro no impide la estabilidad de la fase cuasicristalina, es como si parte del aluminio o los demás elementos, pero principalmente el aluminio, estuvieran estorbando para el crecimiento de los cuasicristales perfectos.

Es importante mencionar que la fase i en estado estable a 25 °C, coexiste con la fase cúbica intermetálica  $\beta$ , por lo tanto, después del primer TT, a 700 °C, en donde se observó pura fase i, esta debe encontrarse sobresaturada de Al, Cu y Fe, lo que la hace como una fase imperfecta, es decir una geometría pentagonal distorcionada como se observo en la figura 3.1.4. Sin embargo, con el TT a 900 °C la fase icosaedra se ajusta en la composición eliminando los elementos que la hacen imperfecta para transformarse en perfecta, siendo esto a través de la fusión del líquido parcial y posterior oxidación.

Consecuentemente, el aluminio del líquido formado y un poco antes del enfriamiento, reacciona preferentemente con el oxígeno del medio ambiente para formar una película solidificada principalmente rica en óxido de aluminio con pequeñas cantidades de cobre y hierro. La fase cuasicristalina tiende a estar protegida hasta cierto punto por esa oxidación superficial que se presenta como capa de alúmina alrededor de una micra de espesor, empero caras facetadas se encuentran aún en el interior.

Por otro lado, de acuerdo al diagrama de equilibrio los cuasicristales del sistema Al-Cu-Fe, al perder aluminio tienden a descomponerse para transformarse a una aproximante cristalina, que en este caso es, una fase tipo B2, sin embargo, en los presentes resultados no se observa tal evidencia, lo cual sugiere que en este medio atmosférico, poseen una mayor estabilidad a altas temperaturas en comparación a los tratados térmicamente al vacío [20].

Finalmente, se observó que partiendo de esta capa superficial de líquido formado aparece un crecimiento selectivo en forma de whiskers de tamaño nanométrico. Estos crecimientos parten exclusivamente de la película formada, es decir, la película tiene las condiciones que se requieren para el crecimiento de este tipo de estructuras. La película como anteriormente fue dicho, originalmente se encuentra fundida y de ella se da este tipo de crecimiento selectivo el cual puede ser catalizado por los pequeños cristales solidificados de Fe y Cu sirviendo de sitios de nucleación para el crecimiento de esta estructura antes y durante el enfriamiento de la aleación.

De este modo, los tratamientos térmicos y manejo de la composición utilizados en el presente trabajo fueron utilizados con éxito, para que las fases  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  y  $\beta$  fueran empleadas de partida para los procesos de molienda en seco, húmedo y en medios de carbono, con el objeto de conocer la estabilidad de la fase y reducir el tamaño de cuasicristal o cristal a ordenes nanométricos.

### 3.2 MOLIENDA MECÁNICA EN SECO DE LA FASE $\alpha$

En esta parte del capítulo III, se presentan y discuten los resultados obtenidos de especímenes puramente cuasicristalinos (fase  $\alpha$ -Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe), que fueron sometidos a diferentes condiciones de molienda en seco, para explorar la posibilidad de la reducción del tamaño de cuasicristal a ordenes nanométricos.

Los patrones de DRX correspondiente a la fase  $\alpha$  (de composición Al<sub>64</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>12</sub>) molido en función del tiempo se muestran en la figura 3.2.1. Durante la molienda mecánica, diferentes cambios estructurales pueden ser observados. Por ejemplo, antes de 20 horas de molienda (figura 3.2.1a-f) los picos correspondientes a la fase  $\alpha$  se mantienen presumiendo su estabilidad a la molienda de alta energía. Sin embargo, las reflexiones tienden a traslaparse dado un ensanchamiento de los picos similar a lo que sucede con los materiales cristalinos. En el caso del difractograma de la figura 3.2.1g), correspondiente a 30 horas de molienda, se observa que el traslape de los picos continúa incrementándose y como consecuencia disminuye la resolución de los mismos (indicado por las flechas). Finalmente,

a 40 y 50 horas de molienda de la fase i se observa la presencia principalmente de las reflexiones correspondientes a la solución sólida cúbica (figura 3.2.1h -i). Por lo tanto, conforme el tamaño del cuasicristal disminuyó, debido al efecto de molienda, la fase estable para esta composición de aleación es la fase cúbica. Los picos de esta fase aparecen ligeramente angostos indicando la posibilidad de un fenómeno de recrystalización, es decir la formación de la fase  $\beta$  por medio de la degradación de la fase i.

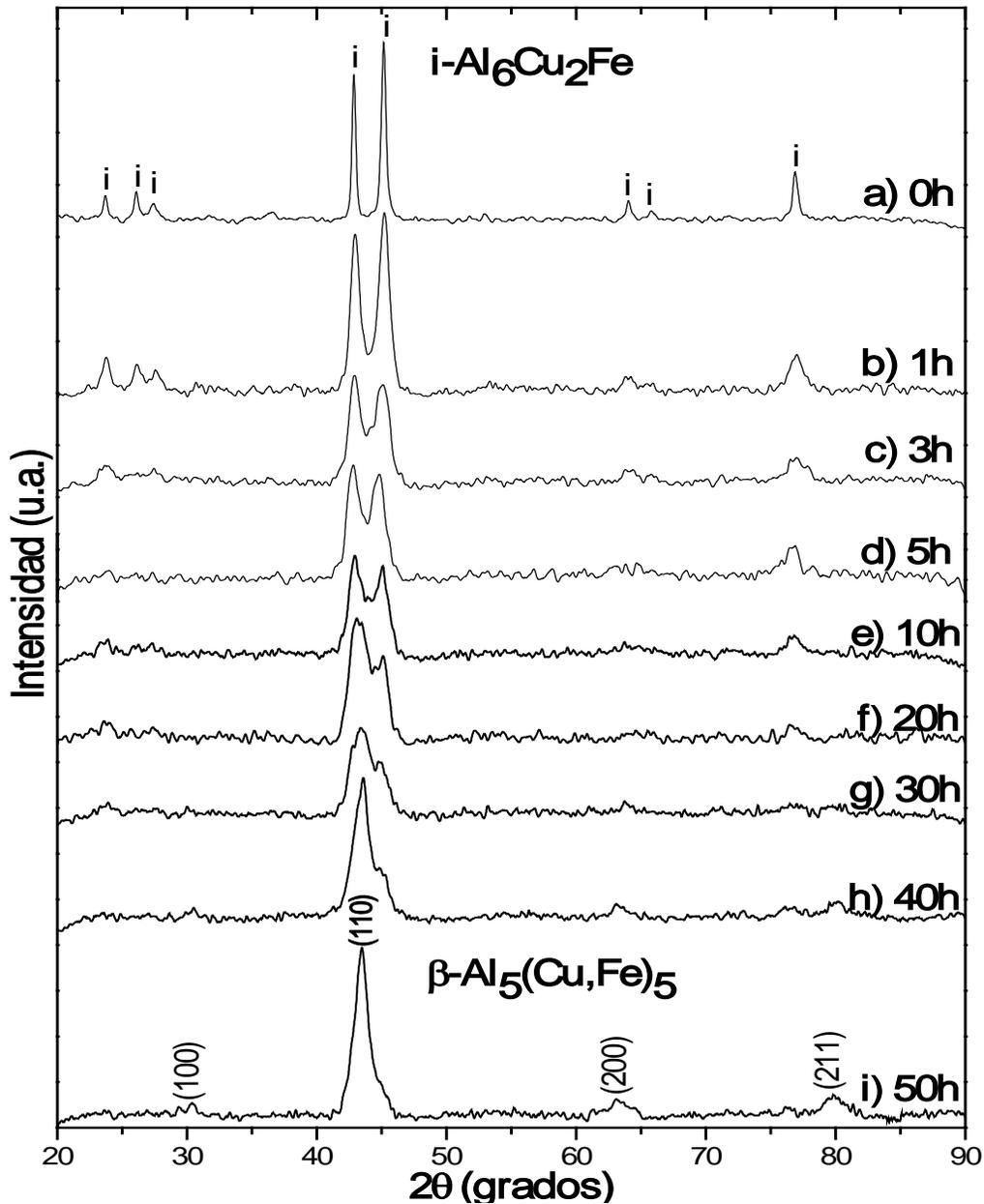


Figura 3.2.1. Patrones de DRX evidenciando cierta estabilidad-transformación antes y después de la molienda mecánica en seco de la fase cuasicristalina i; a) 0h, b) 1h, c) 3h, d) 5h, e) 10h, f) 20h, g) 30h, h) 40h y 50h.

Por otro lado, se observa un desplazamiento ligero hacia la izquierda de los picos de DRX de la figura 3.2.1i respecto a la línea de indexación por la base de datos PDF 45-0983 indican un incremento en los valores del parámetro de red de la fase cúbica, manifestándose la solubilidad del aluminio en exceso de la fase  $i$ , hacia la estructura cúbica, la que presenta un contenido menor de aluminio (% atómico) con respecto a la fase cuasicristalina.

Esto sugiere una transformación cuasicristal-cristal sin pasar por un estado amorfo y además se concluye que porciones cuasicristalinas o ciertos planos cuasicristalinos sirven como sitios de nucleación y crecimiento de la fase cristalina. De esto también se puede concluir que, la gran cantidad de defectos suministrados a la fase  $i$  durante la molienda mecánica, destruyen el orden cuasiperiódico induciendo su transformación a la fase cúbica dada su menor densidad de empaquetamiento. Tanto en el difractograma de 30 horas como en los últimos correspondientes a 40 y 50 h, puede notarse la tendencia y formación del pico principal (110) de la fase cúbica  $\beta$ .

En base a estos resultados, se puede sugerir un mecanismo de transformación directa  $i \rightarrow \beta$ , desde la estructura cuasicristalina icosaedrales, hacia la estructura cristalina cúbica. Este proceso ha sido transformado por la molienda mecánica en seco durante 50 horas. Por lo que en éste mecanismo se propone, que un cuasicristal icosaedrales (figura 3.2.2a) al ser expuesto por la alta deformación provocada por la molienda mecánica, tiende a desgajarse por planos o bloques tipo coraza mostrándose en la figura 3.2.2b; éstos planos con cierto espesor pueden ser cristalinos según la descripción en la sección 1.1.2, donde propone la formación de una línea cuasiperiódica a partir de la proyección de una red bidimensional de puntos periódicos. Por otro lado, estos bloques desgajados no se encuentran en su posición geométrica-energética como una identidad entera, como lo era en un icosaedro, entonces los bloques o planos supuestos cuasicristalinos tienden a re-arreglarse formando así, la estructura más cercana que es la fase  $\beta$ , cuya estructura es la más estable de acuerdo al diagrama ternario de fases en equilibrio [15-20].

La microscopía electrónica de alta resolución (HREM) ha sido empleada para analizar a mejor detalle, el comportamiento estructural, composición química, morfología y el orden nanométrico de las estructuras, estudiando de esta manera la estabilidad de la fase  $i$ . La figura 3.2.3a) muestra una imagen de la aleación molida por 10 horas, la cual confirma regiones nanométricas con arreglo aperiódico. Una de las principales características de esta imagen es la presencia de un contraste en forma de donas en la cual cada punto está rodeado de diez puntos alrededor.

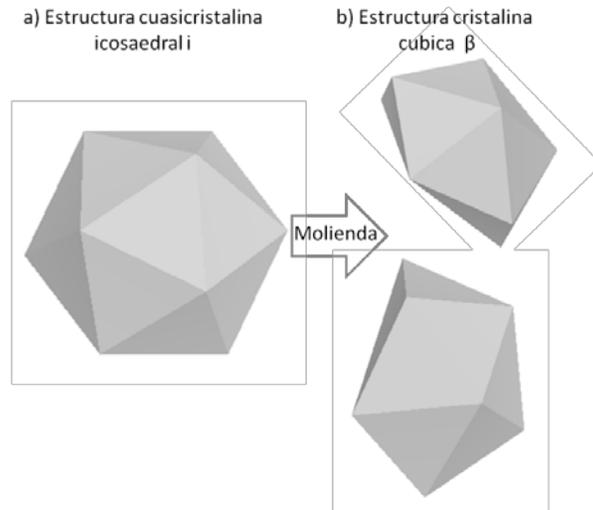


Figura 3.2.2. Mecanismo de transformación de la a) fase cuasicristalina icosaedrales i hacia la b) fase cristalina cúbica  $\beta$  inducido por la molienda mecánica en seco.

La figura 3.2.3b) muestra la transformada rápida de Fourier (FFT) exhibiendo un patrón de puntos con simetría de rotación 5, el cual confirma el arreglo cuasicristalino de la estructura. La figura 3.2.3c) corresponde a una imagen filtrada utilizando la FFT de la figura 3.2.3b), en donde se observa con mejor detalle el contraste en forma de donas característico de la simetría 5.

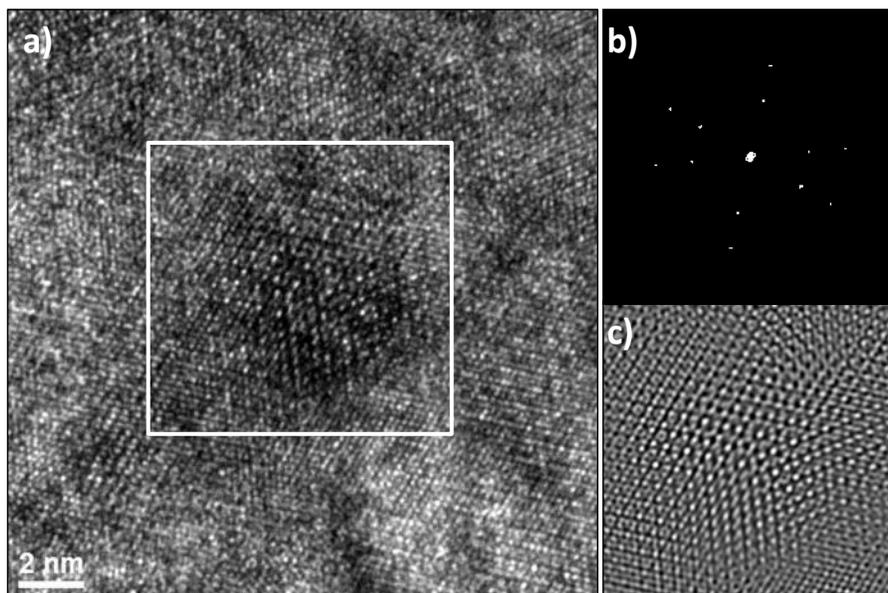


Figura 3.2.3. HREM, a) nanoregión de la fase i a 10 horas de molienda, b) transformada rápida de Fourier indicando 10 puntos alrededor característicos del eje 5 de la fase i y c) imagen filtrada indicando donas concéntricas cuya morfología es típica de la fase cuasicristalina icosaedrales i.

La figura 3.2.4a de HREM corresponde al espécimen molido por 30 horas en donde aun se confirma la presencia de regiones nanocuasicristalinas mostrada por transformada rápida de Fourier en la figura 3.2.4b, se pueden observar diez puntos alrededor del punto central correspondiente al eje 5, de la simetría cuasiperiódica cuyo filtrado se muestra en la figura 3.2.4c., donde evidentemente se observa un contraste tipo donas redondeadas característico de estas fase. Esta región posee aproximadamente un área nanométrica de 7 nm x 7 nm, que ubicándose, en la parte superior de éste recuadro, pueden observarse espaciamentos periódicos que corresponden a los planos (110) de la fase cristalina  $\beta$ . De acuerdo al patrón de DRX correspondiente a este espécimen, una mezcla fases cuasicristalina-cristalina puede resolverse en forma aproximada, de tal forma ambas técnicas coinciden con la presencia de una mezcla de dos fases. La figura 3.2.5 muestra los resultados obtenidos por HREM del espécimen molido por 40 horas en donde se confirma la presencia de la fase cristalina  $\beta$  dado que los espaciamentos interplanares medidos sobre la imagen corresponden a los planos del tipo (110) y al eje de zona [111]. Durante la observación de la pieza no se lograron observar regiones aperiódicas, sin embargo, los patrones de DRX sobretodo en la reflexión (110) indican aun la presencia de la fase i.

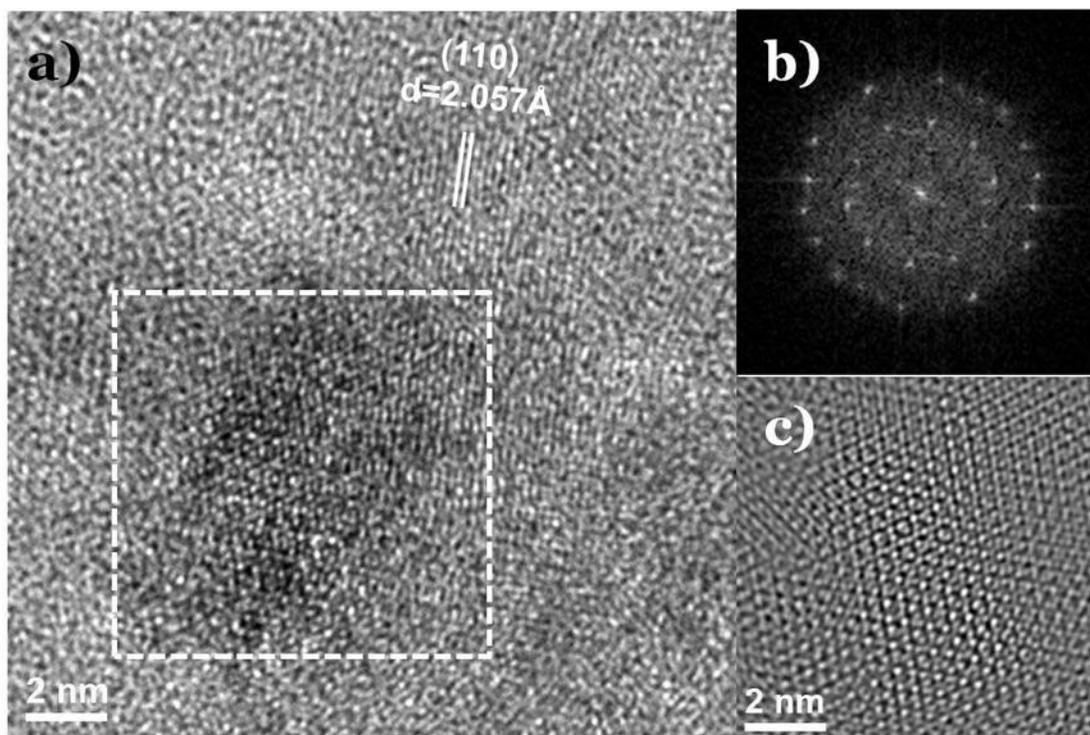


Figura 3.2.4. HREM, coexistencia de fases i y  $\beta$  a 30 horas de molienda de fase i a) HREM, b.) Transformada Rapida de Fourier de la zona cuadrada en la HREM y c) imagen filtrada por la transformada rápida de Fourier.

A partir de la molienda de bolas en seco de la fase i realizada en la presente investigación se puede concluir tanto por estudios de DRX como de HREM, que la fase icosaedral cuasicristalina es estable claramente hasta 20 horas de molienda, dada la observación de regiones nanocuasicristalinas de hasta aproximadamente 7nm. Después de este tiempo la fase i se transforma progresivamente a la fase cristalina  $\beta$ , formándose casi en su totalidad a las 50 horas. El posible mecanismo de transformación puede ser debido a la inducción en estado sólido, de muchos defectos de red en la fase i, durante el procesamiento mecánico, reduciendo el empaquetamiento y el ordenamiento aperiódico de tal fase.

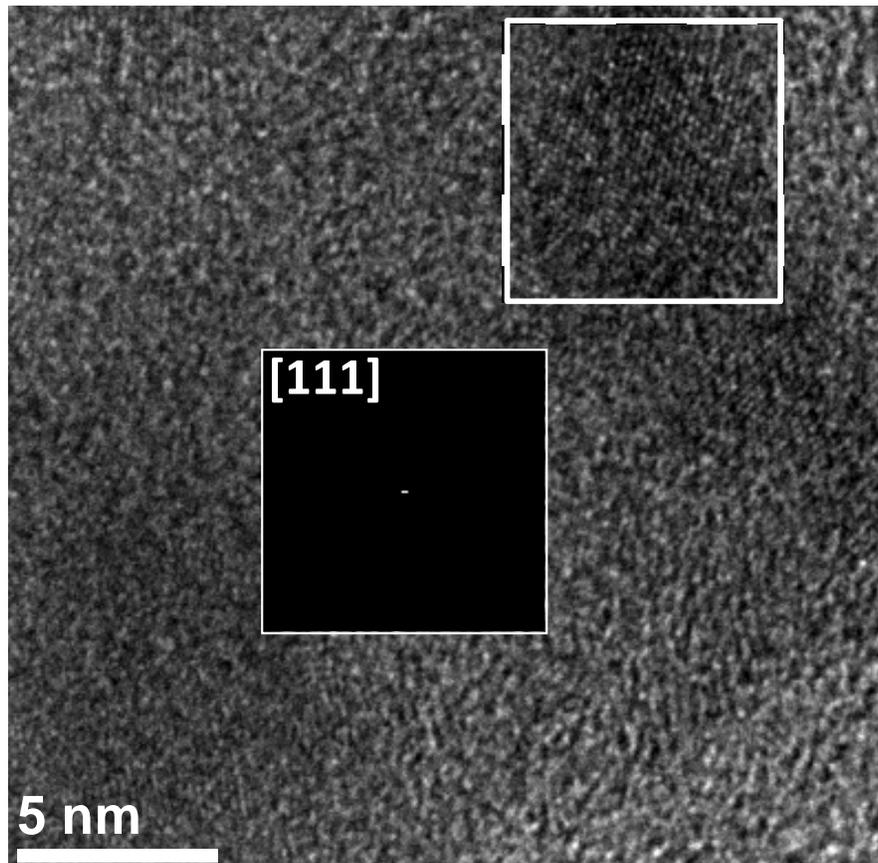


Figura 3.2.5. HREM, transformación de la fase i a  $\beta$  con 40h de molienda.

### 3.3 MOLIENDA MECÁNICA EN HÚMEDO

En esta parte del capítulo III se discute el comportamiento microestructural de los resultados obtenidos por la molienda mecánica en húmedo (agregando H<sub>2</sub>O). La molienda mecánica de alta energía (MMAE) en un medio húmedo, ha sido empleada con el objeto de producir nanopartículas cuasicristalinas de la fase  $i$ -Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, cristalinas de la fase  $\beta$ -Al(Cu,Fe) o en una mezcla de ambas. También se presenta la medición de hidrógeno de cada uno de los sistemas empleados que a continuación se clasifican.

- 3.3.1 Comportamiento microestructural de la mezcla de fases  $\beta + i$
- 3.3.2 Comportamiento microestructural de la fase  $\beta$  como fase única
- 3.3.3 Comportamiento microestructural de la fase  $i$  como fase única
- 3.3.4 Evaluación del hidrógeno generado como función de la estructura

#### 3.3.1 Comportamiento microestructural de la mezcla de fases $\beta + i$

Es importante puntualizar que la temperatura aumenta ligeramente durante la molienda mecánica, permitiendo la formación de vapor de agua durante éstas moliendas húmedas, de tal forma que, la reacción de fragilización entre el aluminio de la aleación y ese vapor de agua se favorece para formar hidrógeno monoatómico que induce la fractura por clivaje en el material (ecuación 1.3.2). Adicionalmente, la energía de la molienda mecánica igualmente apoya la fractura y la fragmentación de los polvos.

La figura 3.3.1 muestra los patrones de DRX obtenidos de las muestras de llegada y de MMAE cuya composición nominal aleada es de Al<sub>64</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>12</sub>. El patrón a), corresponde al lingote de colada, donde presentan los picos característicos, que claramente identifican la coexistencia de las fases  $\beta$ -cúbica y cuasicristalina icosaedrales  $i$ . Después de la MMAE los picos de difracción de la muestra de llegada se hacen anchos y decrecen en intensidad mostrándose esto en los patrones b) y c). Esta contribución al ancho de los picos se debe al refinamiento del grano y al incremento del estrés interno en el material. Además, conforme la humedad de los polvos fue incrementada el ancho de los picos también se incrementa. Los patrones muestran un traslape de los picos principales característicos de la fase  $i$  y la reflexión (110) de la fase  $\beta$ . Por lo tanto, es difícil conocer por esta técnica, si la fase  $i$  persiste o se transforma progresivamente a la fase  $\beta$ .

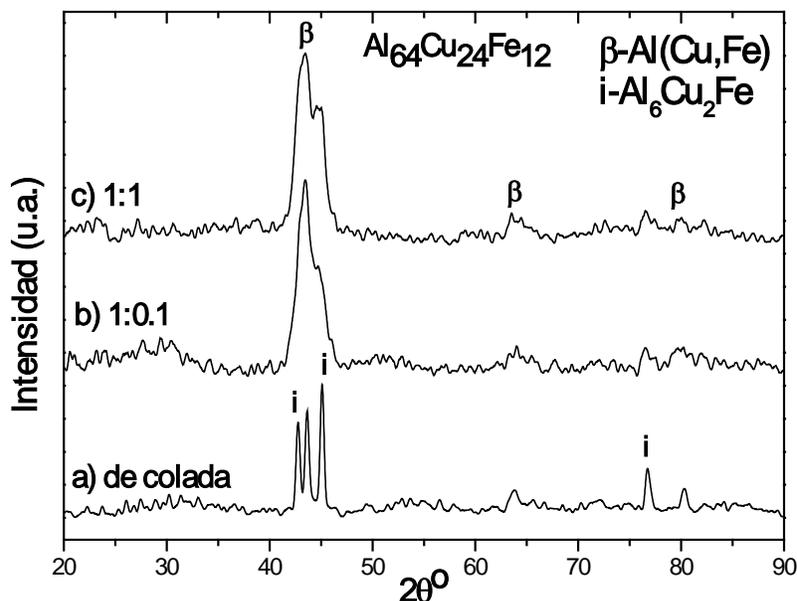


Figura 3.3.1. Patrones de DRX, de las muestras de aleación  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  cuyo sistema de fases es  $\beta+i$ ; a) de colada, molidas con una relación de humedad de b) 1:0.1 y c) 1:1.

Algunos detalles obtenidos por electrónica de alta resolución (HREM) de la fase cuasicristalina de Al-Cu-Fe como muestra de llegada, son ilustrados en la figura 3.3.2a). El grano parece estar orientado a lo largo del eje de zona 2. La simetría estructural del eje 2 puede ser identificada más claramente en la FFT mostrada en la figura 3.3.2b). La FFT muestra las secuencias aperiódicas características de las distancias que han identificado la naturaleza cuasicristalina icosaedral.

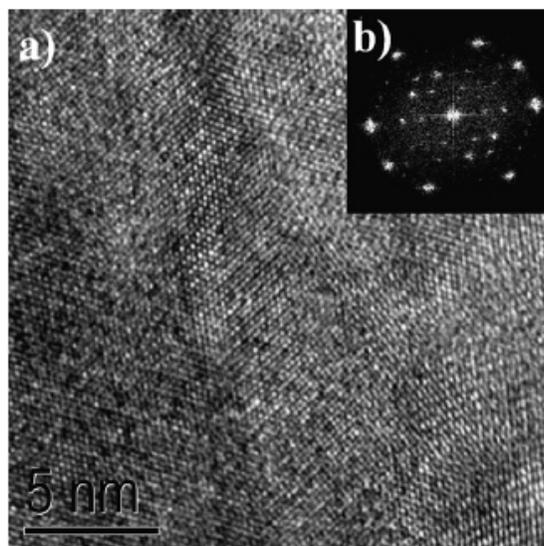


Figura 3.3.2. a) Imagen de HREM, correspondiente a la fase cuasicristalina (aleación  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ ), b) orientada en el eje de simetría 2 según la FFT.

Los polvos molidos con menor humedad (1:0.1) y 10 minutos de molienda muestran un promedio relativamente grande de tamaño de partícula, como es mostrado en las micrografías de MEB de la figura 3.3.3a). La reducción en el tamaño de partícula es evidente cuando se incrementa el tiempo de molienda (60 minutos) bajo las condiciones de humedad mencionadas en la figura 3.3.3b). La figura 3.3.3c) corresponde a los polvos molidos con la relación 1:1 de humedad después de 10 minutos. Puede ser visto que, con el incremento de la humedad en los polvos durante la molienda un remarcable decremento en el tamaño de partícula es obtenido. De esta manera al incrementar el tiempo de molienda (60 minutos) se obtiene la fractura de los polvos para formar polvos más finos por debajo de 10  $\mu\text{m}$  en tamaño y con una distribución muy estrecha mostrada en la figura 3.3.3d). La condición de menor aglomeración de estos polvos es también claramente observada. Basándose en estos resultados se puede concluir que una mayor fragmentación, es lograda durante la molienda mecánica en húmedo, lo cual sirve como indicativo de que la reacción de fragilización ocurre más rápidamente. Adicionalmente, a mayores magnificaciones en MEB se muestran las características de una morfología de tipo whisker (figura 3.3.3e)) correspondiente al óxido de aluminio que se produce de la reacción de fragilización. Puede ser notado, que con el incremento subsecuente en el tiempo de molienda (figura 3.3.3d)), se incrementa la producción de alúmina en los polvos, indicando que la reacción avanza, y consecuentemente, el tamaño de partícula de los polvos disminuye.

La técnica de HAADF-STEM (High-Angle Anular Dark Field, Scanning Transmission Electron Microscopy) indica de una manera, la distribución de la composición química del material. La imagen anular de campo oscuro es formada por la detección de electrones capturados desde un detector anular de gran ángulo. Estos electrones son dispersados por los núcleos de los átomos cuya intensidad es proporcional al número atómico al cuadrado. Así en la imagen los átomos, con mayor número atómico dan un contraste más brillante y los átomos ligeros, un contraste más oscuro.

La figura 3.3.4a) muestra una imagen típica de HAADF-STEM de los polvos  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  después de 10 minutos de molienda y 1:0.1 de humedad. En la imagen de campo oscuro anular despliega la diferencia en composiciones de las morfologías presentes en la muestra. Claramente puede observarse la presencia de nanopartículas de contraste blanco inmersas en la morfología tipo espigas correspondientes a la alúmina. Por el tipo por el tipo de electrones dispersados que forman las nanopartículas estas sugieren fuertemente que son metálicas. En la figura 3.3.4b) se muestra una imagen filtrada de HREM correspondiente a la matriz. Ésta estructura es altamente distorsionada con pequeñas regiones periódicas sugiriendo la descomposición de arreglos aperiódicos. El espacio

periódico medido ( $2.00 \text{ \AA}$ ) es asociado con el espacio interplanar (110) de la fase  $\beta$ . Es importante puntualizar que durante el análisis de HREM esta distorsión estructural fue comúnmente observada. Tanto los resultados de DRX, MEB y HREM concuerdan con el estado cristalino de la fase alúmina y  $\beta$ , por lo que se puede concluir que la estructura donde las regiones periódicas pequeñas están embebidas podría estar relacionada con la estructura cuasicristalina. Estas pequeñas regiones cristalinas están relacionadas con las nanopartículas de la fase cúbica  $\beta$ .

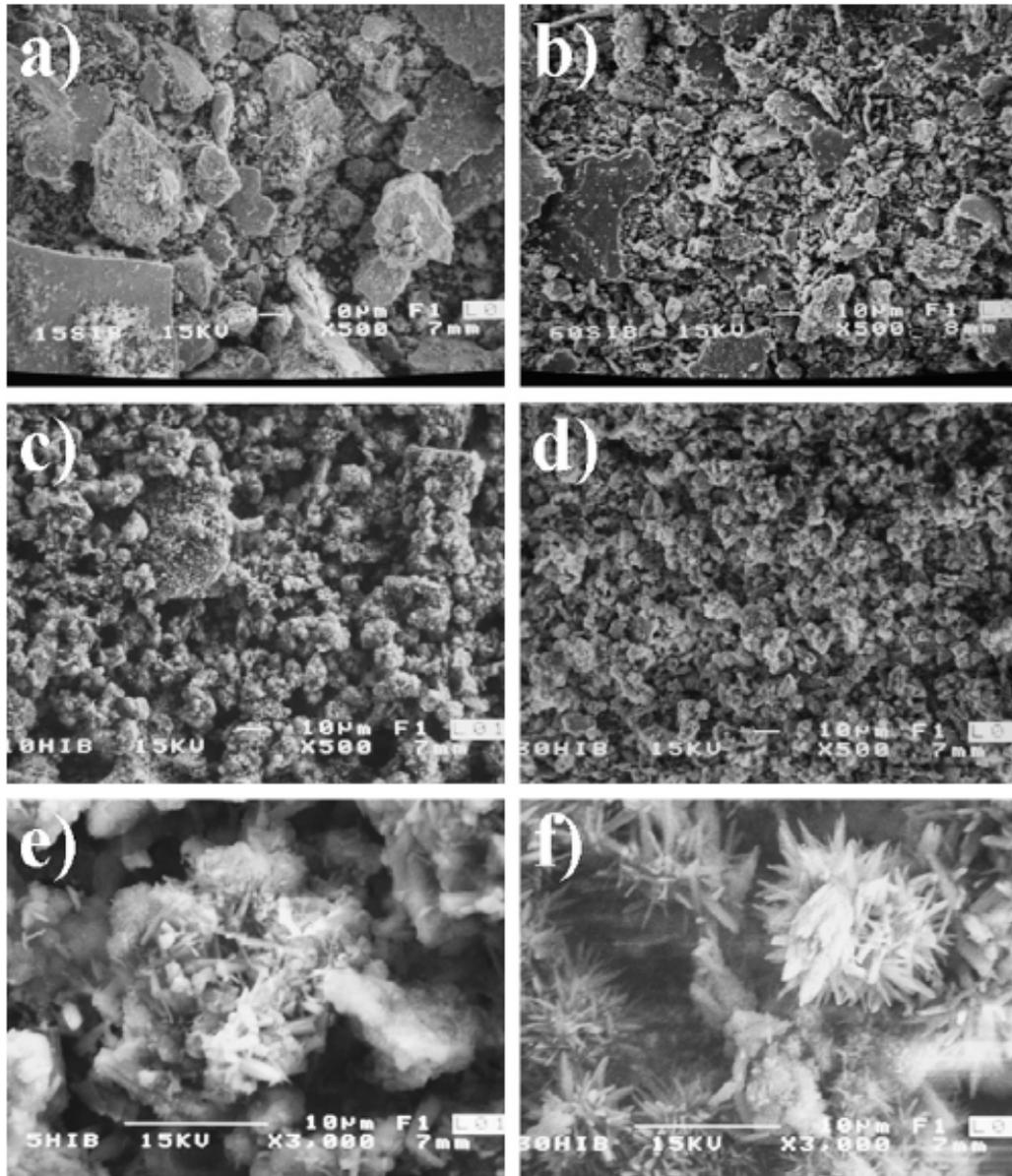


Figura 3.3.3. MEB, diferentes micrografías de muestras molidas con la relación de humedad 1:0.1a) 10 min., b) 60 min.; relación de humedad 1:1 c) 10 min y d-f) 60min.

La investigación de de alta resolución fue realizada para reconocer la estructura de las fases  $\beta$  e i después de la molienda. La figura 3.3.4c) muestra una imagen de alta resolución de una muestra bajo las condiciones de molienda (1:0.1 de humedad y 10 minutos) ya mencionadas. En esta figura, del lado izquierdo, puede ser observada una matriz nanocrystalina y/o cuasicristalina, las medidas de las franjas periódicas corresponden a las distancias interplanares [104] de la estructura alúmina. De lado derecho, algunas nanopartículas pueden ser observadas que están embebidas en la matriz mencionada (dentro de los cuadrados).

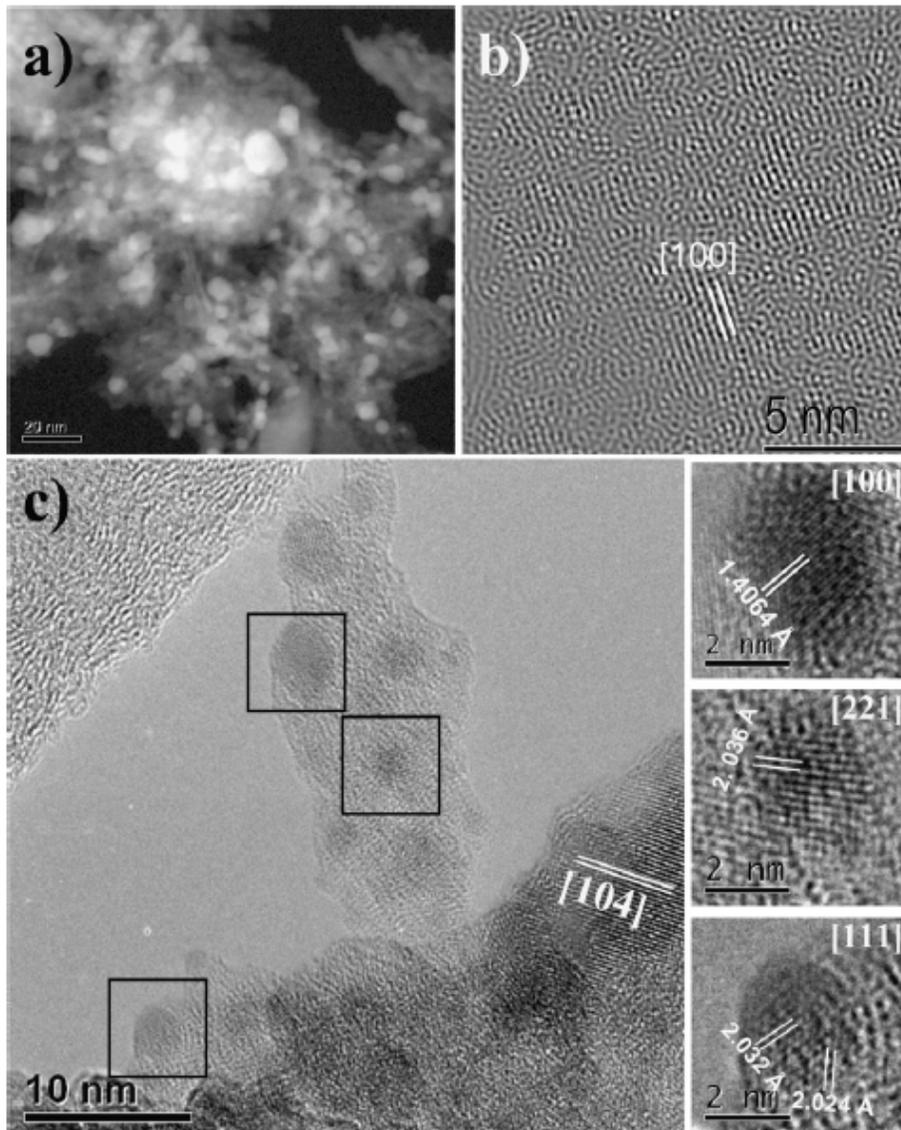


Figura 3.3.4. Imágenes de MET de la muestra molida por 10 min con una relación de humedad de 1:0.1, obtenidas por las técnicas a) HAADF-STEM contraste z y obtenidas por HREM b) imagen filtrada, c) diferentes regiones con nanopartículas.

Las mediciones y la observación directa de las imágenes de HREM, se ha notado que las distancias interplanares de las nanopartículas corresponden a la fase cúbica  $\beta$ . La primera partícula tiene un espaciado interplanar de 1.40 Å, que es muy cercano a  $d_{200}=1.4335$  Å de la fase cúbica  $\beta$ . Esta partícula está orientada en el eje de zona [100], es importante mencionar que la distancia correspondiente al plano (110) no se muestra debido a un traslape con la fase alúmina.

La segunda partícula solo muestra algunas franjas de la red con una distancia interplanar de aproximadamente 2.04 Å, que puede ser relacionada con la distancia  $d_{110}=2.027$  Å de la fase cúbica  $\beta$  y está orientada en la dirección [221]. La tercera partícula tiene una muy especial característica: la distancia interplanar de 2.03 y 2.02 Å son muy parecidas a la  $d_{110}=2.027$  Å de la fase cúbica  $\beta$ , que indica que la partícula está orientada en la dirección [111]. Aunque la partícula no es bastante apreciable, las medidas de la FFT nos da esa información.

Como una consecuencia de la reacción de fragilización ambiental, el porcentaje de aluminio en la fase  $\beta$  e  $\gamma$ , progresivamente disminuye, causando una reducción en el tamaño de partícula. Ambas fases tienen un considerable porcentaje de aluminio en su composición química, produciendo la fase alúmina que es una nueva fase que acompaña a las fases de partida. En comparación con la fase cúbica, la fase cuasicristalina tiene más cantidad de aluminio en su estructura. Entonces es fácil suponer que esta contribuye con más aluminio en la reacción de fragilización. Esta podría ser la razón por la que el arreglo cuasiperiódico de la fase cuasicristalina se colapsa. Entonces como una consecuencia de la molienda en húmedo de la fase cuasicristalina podría ser transformada a la fase  $\beta$ . La deducción de estos resultados se basa también en el diagrama de fase ternario del sistema Al-Cu-Fe [15], donde el decremento del contenido de aluminio en la aleación conduce a la fase  $\beta$  hacia una región amplia y estable.

En la figura 3.3.5a) y b) se muestran imágenes de STEM-HAADF de un espécimen con una relación 1:1 de humedad y 60 minutos de molienda. Debe ser notado que el incremento de la humedad en los polvos y el tiempo de molienda provocan que los cristales pequeños abandonen la matriz para formar cristales individuales. Estos resultados también sugieren que la interface entre los pequeños cristales y la estructura cuasicristalina es incoherente. Las nanopartículas obtenidas tienen un tamaño variable siendo la mayoría menor a los 100 nm. Algunas de las nanopartículas obtenidas claramente exhiben una morfología bien definida con cristales facetados mostrándose en la figura 3.3.5b).

Por otro lado, algunas partículas también presentan una morfología esférica. Estos resultados sugieren que la reacción de fragilización, la molienda mecánica y la interface incoherente contribuyen a una fractura mucho más rápida del material, que está dada generalmente en forma intergranular. Muchos de los intermetálicos que contienen aluminio son susceptibles a la fragilización ambiental. Consecuentemente, estudios de la reducción en el tamaño de partícula en diferentes intermetálicos causada por la reacción de fragilización y asistida por molienda mecánica pueden ser explorados.

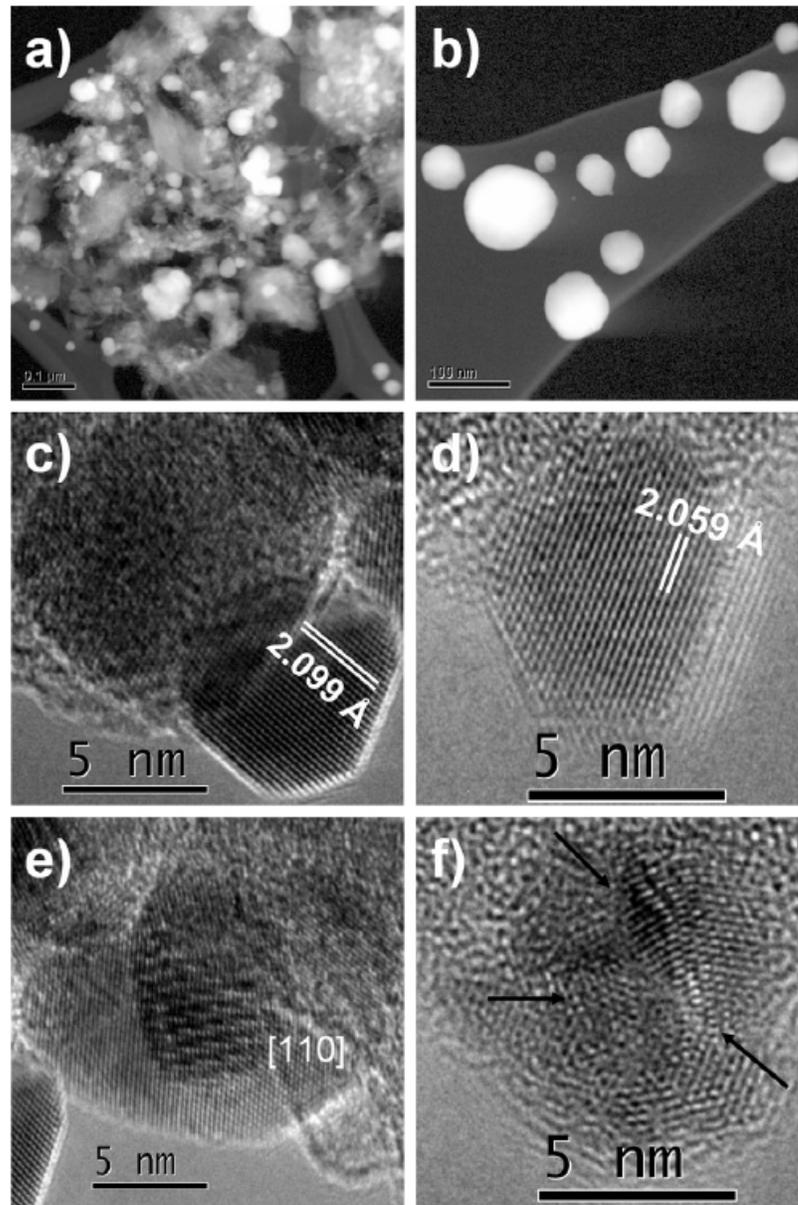


Figura 3.3.5. Imágenes MET, a) HAADF-STEM partículas embebidas en una matriz, b) partículas individuales facetadas, imágenes de HREM, c-f) nanopartículas cristalinas pertenecientes a la fase  $\beta$ .

La figura 3.3.5c) y d) muestra imágenes de HREM obtenidas de los cristales facetados conteniendo distancias interplanares de la estructura cúbica fase  $\beta$ . También puede ser visto en la figuras 3.3.5e) y f) que las partículas esféricas son cristalinas y tienen algunos defectos, tales como maclado, el cual aparece señalado mediante por una flecha. Estas partículas pueden ser el resultado de la coalición de dos o más partículas producidas durante la molienda mecánica.

El análisis químico determinado por XEDS (X-ray energy-dispersive spectrometry) confirmó la distribución química de todos los elementos componentes en la muestra. Las micrografías de HAADF y el mapeo elemental químico de Al, Cu, O y Fe del espécimen molido por 60 minutos con una relación 1:1 de humedad son mostrados en la figura 3.3.6. La señal del aluminio y oxígeno aparecen más distribuidas que otros elementos en el material. Las regiones con más oxígeno se traslapan con las del aluminio sugiriendo que ambos elementos han formado la fase alúmina. Esta fase aparece distribuida homogéneamente en el material. Es evidente que la señal del aluminio es más alta en la fase alúmina que en las regiones de las nanopartículas, porque el porcentaje peso del aluminio del compuesto alúmina es más grande que el compuesto de la fase  $\beta$ . Por otro lado, las señales de Cu y Fe están claramente distribuidas en las nanopartículas. Por lo tanto, la concentración de nanopartículas podría consistir principalmente en los elementos Al, Cu y Fe.

Los estudios experimentales de la aleación del sistema Al-Cu-Fe indican que la fragilización ambiental inducida por la molienda mecánica en húmedo fue usada con éxito para reducir el tamaño de partícula y obtener nanopartículas. Las mediciones de HREM y el mapeo químico elemental XEDS confirman que las nanopartículas tienen una estructura BCC con composición química Al-Cu-Fe. A tiempos de molienda relativamente cortos, la reducción en el tamaño de partícula aumentó, tanto como el porcentaje de humedad en los polvos también se incrementó. Esto indica que la reacción de fragilización avanza y consecuentemente, el tamaño de partícula de los polvos decrece en proporción. Durante la molienda mecánica en húmedo de la aleación la pérdida de aluminio en la fase  $\beta$  descompone el arreglo aperiódico, lo cual podría inducir esta transformación a la fase cúbica  $\beta$ . El proceso de la molienda mecánica en húmedo puede ser usado para obtener

diversas nanopartículas de materiales que son susceptibles a la fragilización ambiental por hidrógeno.

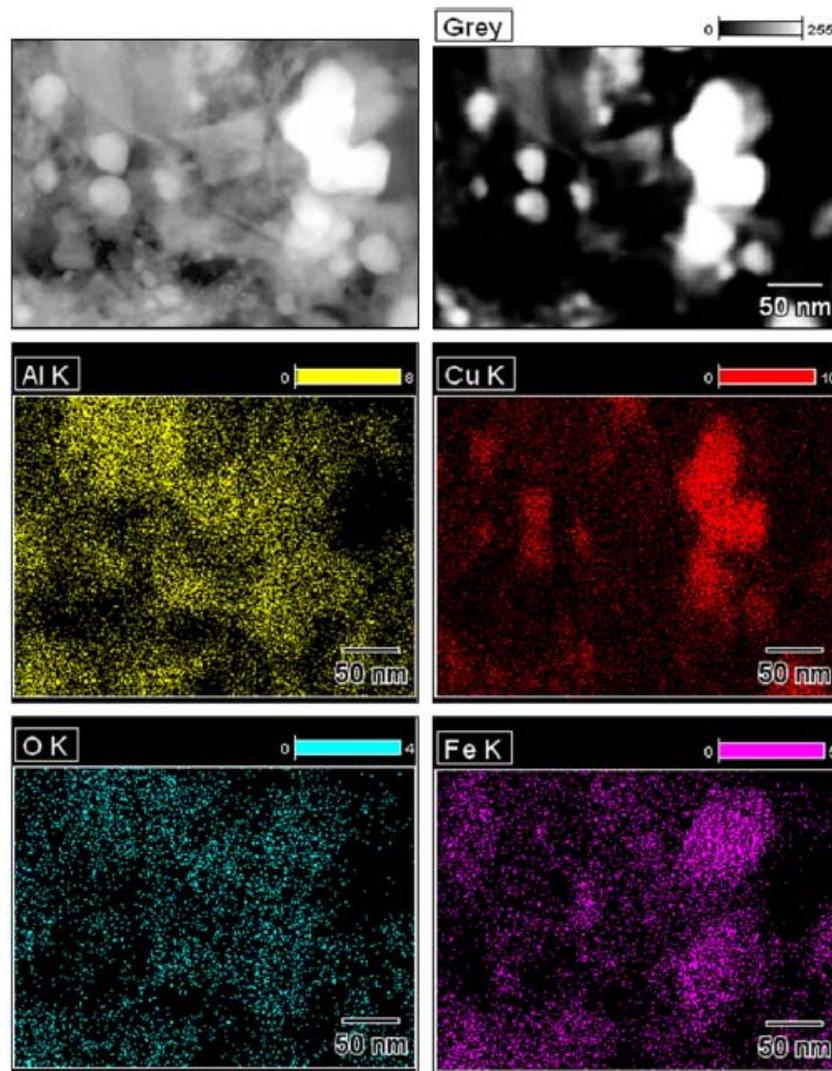


Figura 3.3.6. Imágenes de MET, generadas por Mapeo químico de nanopartículas molidas por 60 minutos y 1:1 de humedad cuyos análisis corresponden a Al, Cu, O y Fe.

### 3.3.2 Comportamiento microestructural de la fase $\beta$ como fase única

En esta parte del capítulo III se presentan los resultados de la molienda mecánica en húmedo de la fase  $\beta$ . Esta fase se encuentra en tres diferentes composiciones donde el aluminio principalmente se maneja como variable y para su mejor comprensión se ha dividido en subcapítulos que a continuación se describen:

#### 3.3.2.1 En la composición $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$

3.3.2.2 En las composiciones  $Al_{58}Cu_{25}Fe_{17}$  y  $Al_{45}Cu_{35}Fe_{20}$ **3.3.2.1 En la composición  $Al_{62}Cu_{24}Fe_{14}$** 

La figura 3.3.7 presenta los resultados de las moliendas en húmedo de la fase  $\beta$ - $Al_5(Cu,Fe)_5$  cuya composición en la aleación es  $Al_{62}Cu_{24}Fe_{14}$ , en ésta se ilustran los patrones de DRX correspondientes a las relaciones de humedad; 1:0, 1:6 gr/ml y 1, 8 horas de tiempo de molienda. En la figura 3.3.7a) se puede observar el patrón de la muestra de partida correspondiente a la fase  $\beta$ . Con el objeto de obtener una referencia de comparación ante las moliendas en húmedo, fue realizada la molienda en seco de las muestras de partida la cual corresponde a la figura 3.3.7b). En este patrón se puede apreciar un ensanchamiento y disminución de los picos más intensos de esta fase, típico de moliendas en seco, indicando así una disminución en el tamaño de cristal según la relación de Debye Scherrer. El patrón de la figura 3.3.7c) que corresponde a la relación 1:6 de humedad, en el cual aparece otra fase indexada con el nombre de bayerita, siendo ésta un hidróxido de aluminio  $\alpha$ - $Al(OH)_3$ , la cual es una evidencia de la evolución de la reacción de fragilización (3.3.1):



Al ser afectada por la molienda mecánica en húmedo, ésta reacción procede de acuerdo a la siguiente expresión. Donde el hidrógeno monoatómico se recombina formando  $H_2$  en forma de gas, posteriormente la fase  $Al_2O_3$  con un exceso de  $H_2O$  procede a formarse de acuerdo a la siguiente reacción:



Cabe mencionar que han sido agregadas 3 moléculas de agua al sistema inicial quedando resumida finalmente la reacción (3.3.3). Analizando la estabilidad de la fase alúmina ( $Al_2O_3$ ) de la reacción 3.3.1, la nueva reacción de fragilización empleando molienda mecánica en húmedo como un agente catalizador donde el subproducto formándose directamente es ahora  $2Al(OH)_3$  como se muestra en la ecuación 3.3.3 deduciéndose así como la reacción de fragilización en un medio húmedo empleando la molienda mecánica.



A esta fase  $Al(OH)_3$  llamada  $\alpha$  o bayerita le corresponde una estructura cristalina hexagonal cuyos parámetros de red son  $a=5.047, \text{ \AA}$   $c=4.73 \text{ \AA}$  y grupo espacial P-31m (162). Por otro lado, en el patrón de la figura 3.3.7d, se puede apreciar una mayor proporción de la fase  $\alpha$ ,

indicando que a mayor tiempo de molienda bajo la misma relación que el patrón c) el proceso de fragilización se incrementa disminuyendo el pico más intenso de la fase  $\beta$  de este modo se puede deducir que a estas condiciones experimentales, es factible la obtención de nanopartículas en mayor reducción en el tamaño provocado por la reacción de fragilización asistida por la molienda mecánica.

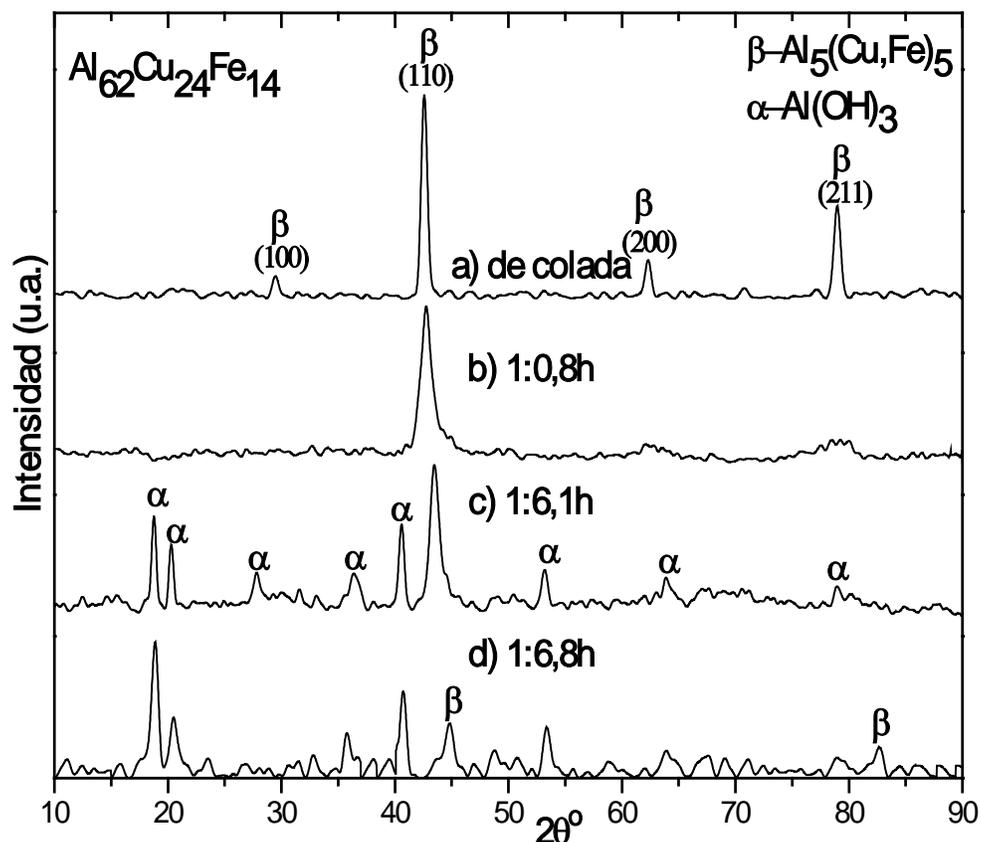


Figura 3.3.7. Patrones de DRX, molienda mecánica de la fase  $\beta$  de composición  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$  a diferentes relaciones de humedad y tiempos, a) de colada, b) 1:0 (seco) y 8 horas, c) 1:6 de humedad y 1 hora, d) 1:6 de humedad y 8 horas.

En la figura 3.3.8 se pueden observar imágenes de electrónica de barrido por la técnica de XEDS en el modo mapeo químico a 5000X, correspondiente a la muestra de mayor producción de la fase  $\alpha$  (relación de humedad 1:6 y 8 horas de molienda). En la figura 3.3.8a) se muestra la imagen obtenida por electrones secundarios, donde se puede apreciar una morfología de fibras alargadas correspondientes al crecimiento de la fase cerámica  $\alpha$  coexistiendo con una matriz de partículas más pequeñas lo que sugiere que esta sea la fase metálica por determinar. En la figura 3.3.8b) se observa en forma global las señales que forman dicha imagen en función de cada composición elemental, observándose también la

misma morfología de fibras alargadas y la matriz de partículas pequeñas. En la figura 3.3.8c) y d) se puede corroborar que las fibras alargadas son de la fase cerámica  $\alpha$  dado que el mapeo químico del aluminio y el oxígeno se encuentran traslapados en esa misma región. Por lo tanto, la matriz que rodea esta fase contiene a los elementos Al, Fe y Cu como se muestra en las figuras 3.3.8e) y f) sugiriendo así que esta es la fase metálica  $\beta$ . De estos análisis se puede deducir que en la molienda mecánica en húmedo existe la evidencia suficiente para concluir la presencia de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en el material, resultados que concuerdan con los obtenidos por DRX.

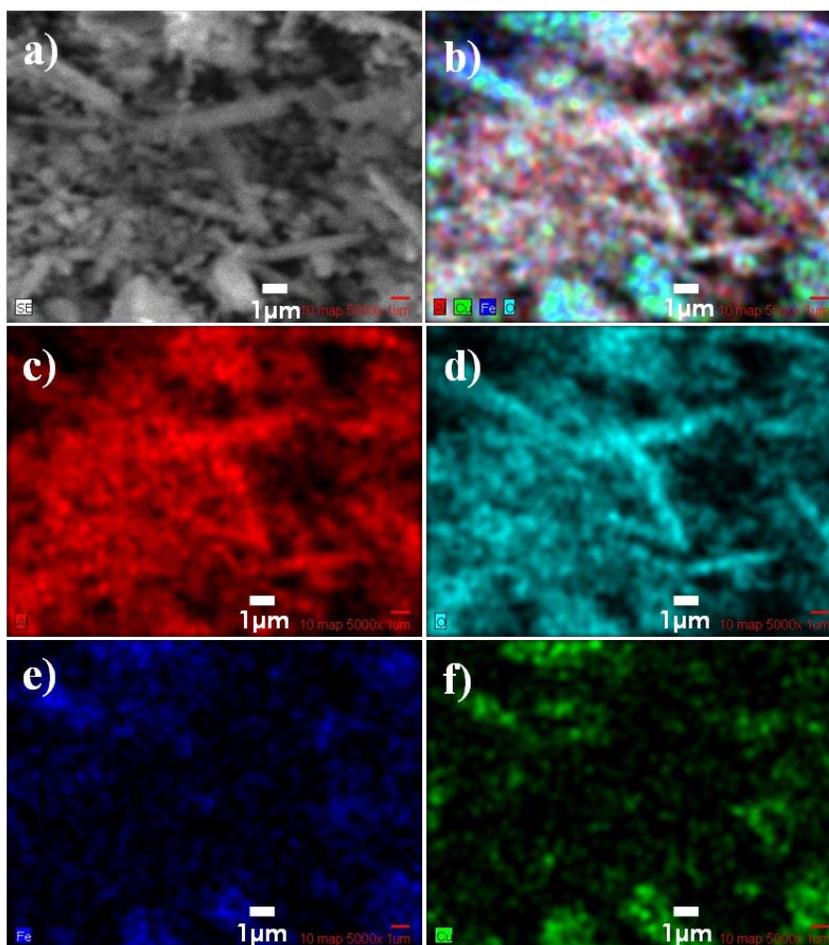


Figura 3.3.8. Micrografías de MEB, mapeo químico de la muestra molida con 1:6 de humedad y 8 horas de molienda, a) electrones secundarios; b) traslape de Al, Cu, Fe y O; c) Al; d) O; e) Fe; f) Cu.

En la figura 3.3.9 se ilustra una imagen obtenida por electrónica de transmisión, bajo la técnica de HAADF-STEM de la muestra de mayor proporción de fase cerámica obtenida en la molienda. En esta figura se puede apreciar las pequeñas partículas redondas rodeadas

de la fase  $\alpha$ . Tratándose de partículas más pequeñas y de mayor número atómico estas tienden a generar un mayor contraste. De esto, se puede relacionar directamente que la matriz envolvente pertenece a la fase cerámica que contiene atrapadas a las nanopartículas de la fase metálica  $\beta$ , dado que las partículas pequeñas tienen un mayor contraste indicando un número atómico mayor, es decir el Fe y Cu están manifestándose. La imagen es bastante representativa de la estructura de estos polvos, dado que la molienda mecánica en húmedo resulta en un proceso homogéneo.

Para complementar la existencia de las nanopartículas se empleó la técnica microscopía electrónica de alta resolución (HREM). En la figura 3.3.10 se muestra una imagen obtenida de la zona anterior, donde se aprecia con mayor detalle la existencia y la distribución homogénea de nanopartículas embebidas en la matriz anteriormente mencionada, indicando un tamaño promedio de nanopartículas menor a los 10 nm.

Por otro lado, se pueden observar regiones de nanopartículas con una gran aglomeración y soportadas en tal matriz. Estas regiones pueden ser identificadas principalmente mediante círculos donde se manifiesta una resolución lineal de la distancia interplanar más grande del sistema hexagonal (001) perteneciente a la fase  $\alpha$ .

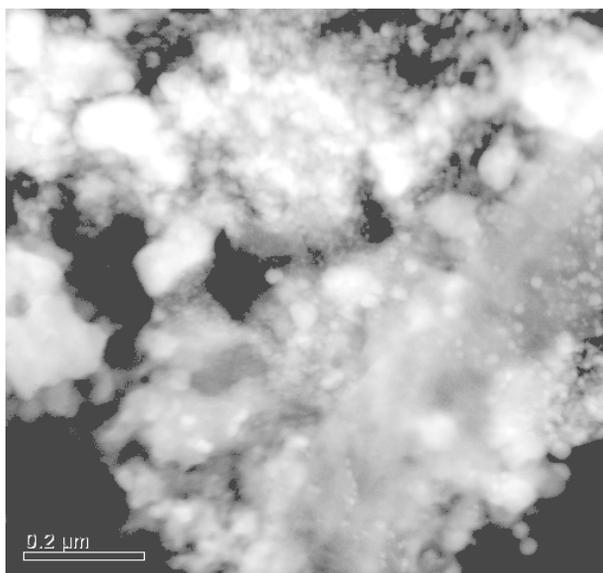


Figura 3.3.9. Imagen de HAADF-STEM de la muestra molida por 8 horas con una relación de humedad 1:6 mostrando nanopartículas embebidas en la matriz cerámica  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Cabe mencionar que la cantidad de regiones de este tipo, fueron observadas frecuentemente durante la sesión por HREM, lo que nuevamente confirma la presencia de

estas dos fases como el carácter nanométrico de las partículas metálicas obtenidas mediante fragilización ambiental por hidrógeno inducido por la MM.

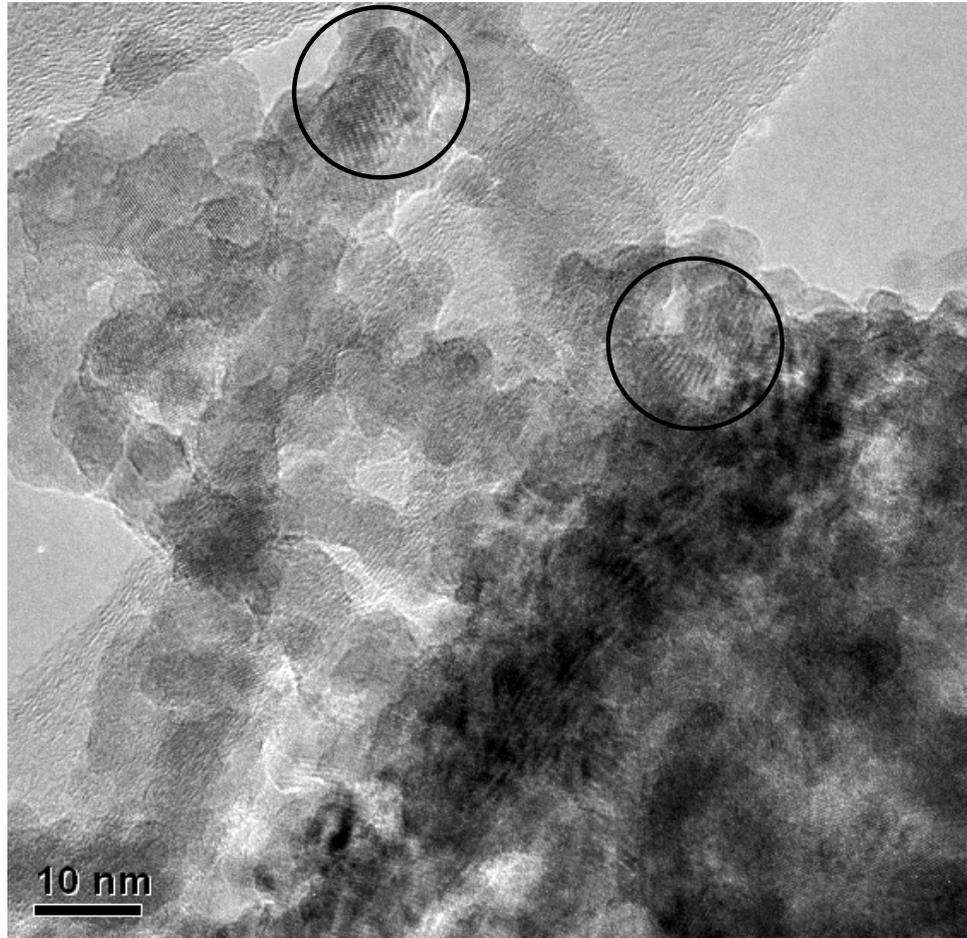


Figura 3.3.10. HREM muestra molida por 8 horas con relación 1:6 de humedad.

En la figura 3.3.11, se puede observar una imagen con mucho mayor resolución y detalle de la estructura anteriormente mencionada, en esta imagen se muestran regiones de nanopartículas de la fase  $\beta$ , coexistiendo con regiones nanoparticuladas de la fase cerámica  $\alpha$ . Las distancias que el microscopio electrónico puede resolver para la fase  $\beta$ , según la función de transferencia de contraste (CTF) corresponden a los planos (100) y (110), cuyas distancias interplanares medidas en la imagen corresponden a 0.290 y 0.206 nm respectivamente, mientras que las distancias que pertenecen a la fase  $\alpha$  observadas en esta imagen son 0.222 nm correspondiente al plano (-1-11). El tamaño promedio de las partículas metálicas oscila entre 4 y 8 nm. Estos resultados confirman que el proceso de fractura por hidrógeno puede ser empleado para fabricar nanopartículas de la fase cúbica  $\beta$ . Sin embargo, estas se obtienen rodeadas de la fase  $\alpha$ , que voluméticamente es mayor, lo cual constituye un obstáculo para su empleo directo, sin embargo, este encapsulamiento es

un medio por el cual las nanopartículas podrían mantenerse en equilibrio sin reaccionar y poder ser transportadas para otras aplicaciones.

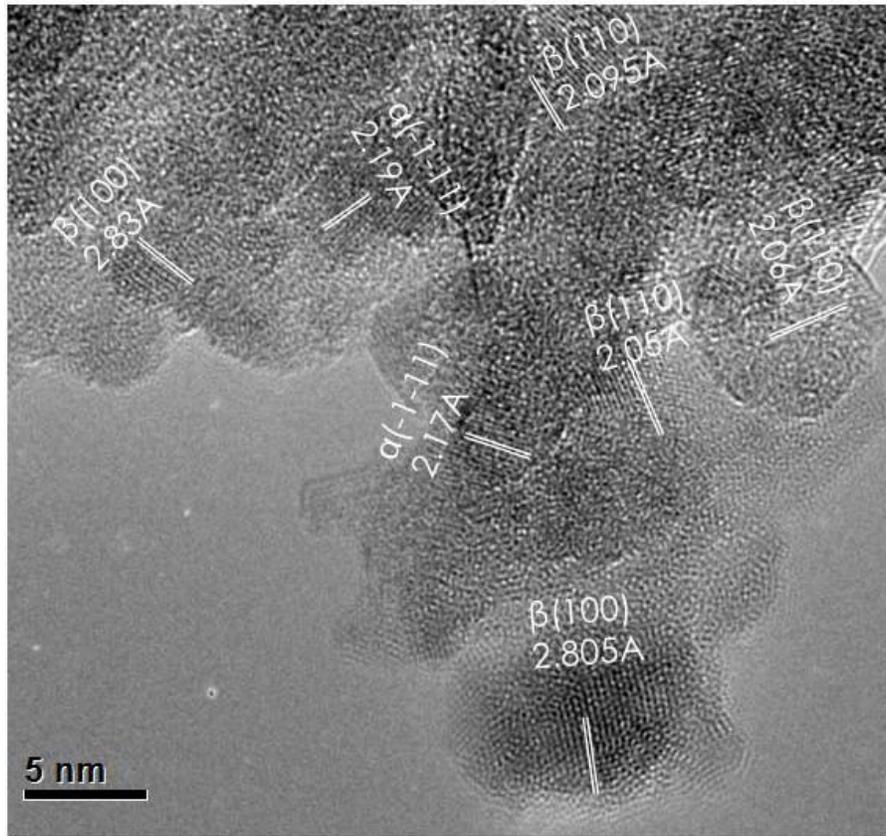


Figura 3.3.11. Mediciones en las imágenes de HREM, a mayores ampliaciones evidenciando planos de las fases  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> y  $\beta$ -Al(Cu,Fe).

En el presente trabajo, la fase  $\beta$  de cuya composición atómica en la colada fue de Al<sub>62</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>14</sub>, se molió mecánicamente en un medio húmedo (agua), donde los resultados obtenidos por DRX y HREM, indicaron la presencia de dos fases como resultado de la evolución de la reacción de fragilización por hidrógeno, generada a partir de la reacción del aluminio de la fase de carácter intermetálico Al<sub>5</sub>(Cu,Fe)<sub>5</sub>, la reducción del tamaño de partícula alcanza niveles nanométricos en la fase metálica empobrecida de aluminio, lo cual confirma que el hidrógeno interviene en este proceso progresivamente conforme la reacción procede, para disminuir el tamaño de los cristales de esta fase. De esta forma observando las variables utilizadas durante el proceso es posible que pueda ser empleado para la producción de partículas metálicas de otros sistemas que contengan aluminio y también como un proceso para la fabricación de alúmina. Sin embargo, para la utilización de las partículas metálicas debe todavía trabajarse en un método para recuperar la fase cerámica o

modificar las condiciones químicas o físicas de la molienda, por ejemplo, el potencial de hidrógeno pH, o inhibidores de la precipitación de la alúmina para el empleo directo de tales nanopartículas.

### 3.3.2.2 En las composiciones $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$ y $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$

En las figuras 3.3.12a)-e) se muestran los patrones de difracción de rayos X de los especímenes cuya composición de aleación es  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$ ; (a) de partida y (b-e) tratadas por MMAE durante un tiempo de 1 hora y a las relaciones de humedad 1:0, 1:4, 1:6 y 1:8 gr/ml respectivamente. En la figura 3.3.12a), se puede observar la fase  $\beta\text{-Al}_5(\text{Cu},\text{Fe})_5$  de partida, indicando así la existencia de esta única fase después de ser obtenida por colada convencional.

En el patrón 3.3.12b), que corresponde a la molienda de esta composición en seco, se observa una disminución en intensidad y ensanchamiento característico del pico principal (110) y la extinción de los demás picos, en estas condiciones puede ser distinguido que las reflexiones que suman impares desaparecen, por ejemplo la 100 y la 111, esto indica un grado de desorden en la estructura BCC típico de la molienda mecánica de compuestos de carácter intermetálico.

Sin embargo, para condiciones de 1:4 de humedad se puede observar también la aparición de fase  $\alpha$ , que acompaña a la fase  $\beta$  en el proceso de molienda y cuyos resultados se muestran en la figura 3.3.12c). Esta nueva fase indexada con el compuesto hidróxido de aluminio  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ , corresponde a una estructura hexagonal llamada bayerita obtenida ya en la sección 3.3.2.1, ésta se presenta como resultado de la reacción de la oxidación del aluminio y la posterior hidrólisis de esta última, indicando de esta manera que la reacción de fragilización tomó nuevamente lugar en el intermetálico. La presencia de esta fase también es evidente en los patrones de las figuras 3.3.12d) y e), que corresponden a las relaciones de humedad 1:6 y 1:8, respectivamente, sin embargo, se puede observar una mayor proporción en la producción de la fase  $\alpha$  en el patrón de la relación 1:6, siendo esto un indicativo de que durante la molienda en esta relación, se da una mayor reacción de fragilización y como consecuencia una mayor producción de hidrógeno, mientras que a partir de la relación 1:8 de humedad, la fragilización procede con una menor cinética de reacción, posiblemente debido a la menor efectividad de molienda por la existencia de una solución de partículas más dispersa. De los patrones de difracción de esta figura, también puede notarse que la progresiva producción de bayerita también es acompañada de la reducción de tamaño de partícula de los polvos de partida.

Por otro lado, patrones de DRX de la composición de aleación  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$  se muestran en la figura 3.3.13. Como puede ser observado, una característica de todos estos patrones es, que independiente de la relación de humedad empleada durante la molienda, la fase hidróxido  $\alpha$ , no se presenta, por lo que el ensanchamiento de los picos no se ve afectado en forma significativa en comparación a la composición anterior (fig. 3.3.12c), deduciéndose así que el porcentaje de aluminio en la aleación influye directamente para la fragilización del material, formación de bayerita, y cogeneración de hidrógeno.

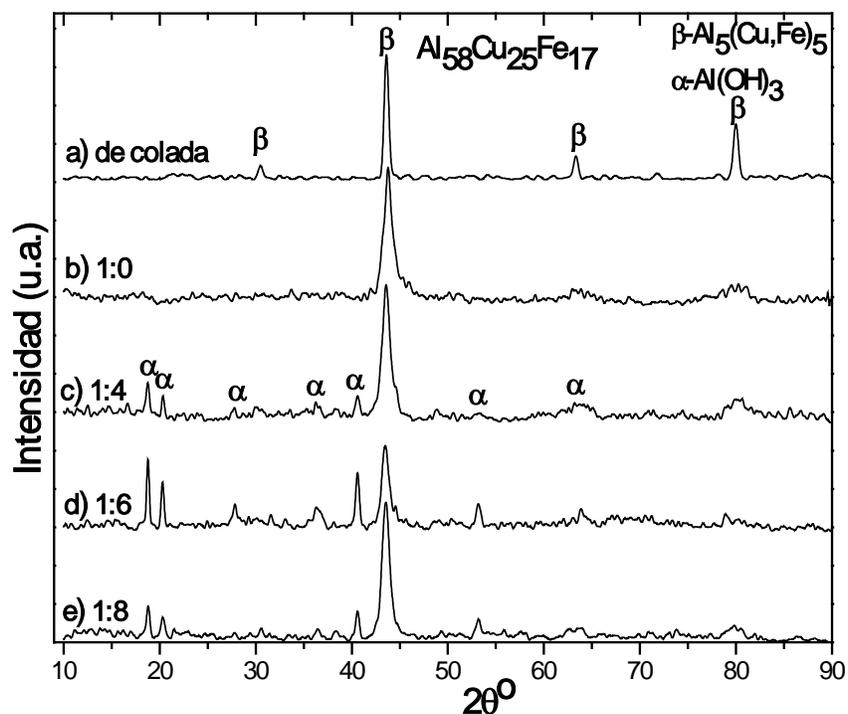


Figura 3.3.12. Patrones de DRX del espécimen de fase  $\beta$ , cuya composición de aleación es  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  molida mecánicamente por 1 hora y diferentes relaciones de humedad: a) de colada, b) 1:0, c) 1:4, d) 1:6 y e) 1:8.

Se puede deducir que, a medida que el aluminio aumenta en la aleación la posibilidad del par Al-Al se incrementa en la red cristalina por lo cual la fragilización también se incrementa siendo así entonces esta, una condicionante importante para tener éxito en el proceso de reacción. De otra manera, este proceso presenta una producción de hidrógeno que a la postre es el causante principal de la fragilización de los materiales base aluminio.

En estos resultados se observa que como consecuencia de la reacción de fragilización, se favorece la fractura por clivaje, que consecuentemente se lleva a cabo, la reducción substancial en el tamaño de partícula, alcanzando tamaños nanométricos del orden menor a 30 nm, las cuales corresponden a la fase  $\beta$  de composición de  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ ,

esto puede ser observado en la figura 3.3.14, la cual es una imagen realizada por la técnica STEM-HAADF de MET. También se puede notar una matriz envolvente que pertenece a la fase hidróxido de aluminio, también producida como subproducto de la reacción (3.4.1).

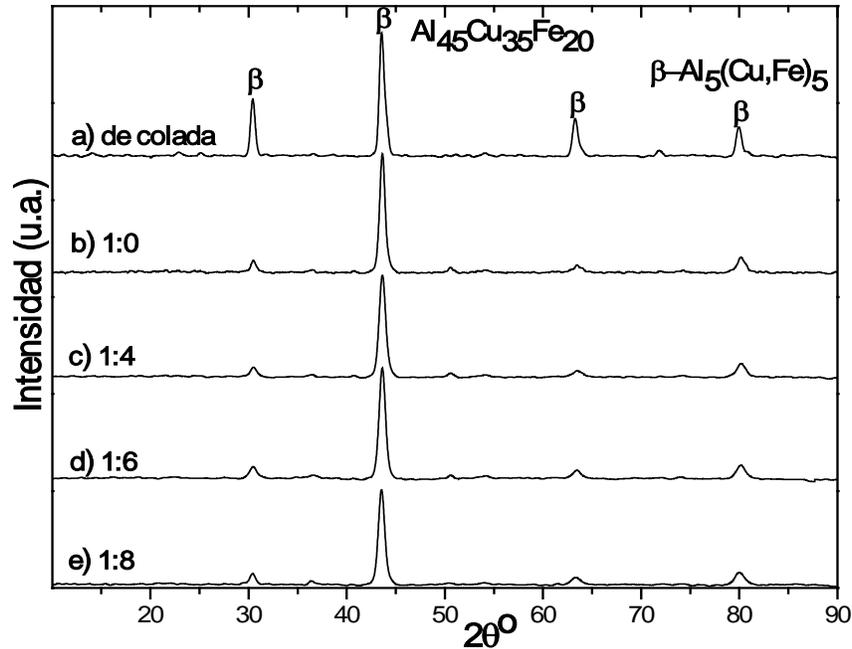


Figura 3.3.13. Patrones de DRX correspondientes a las moliendas por 1 hora a diferentes relaciones de humedad de la fase  $\beta$ , cuya aleación es  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$ , a) de colada, b) 1:0, c) 1:4, d) 1:6 y e) 1:8.

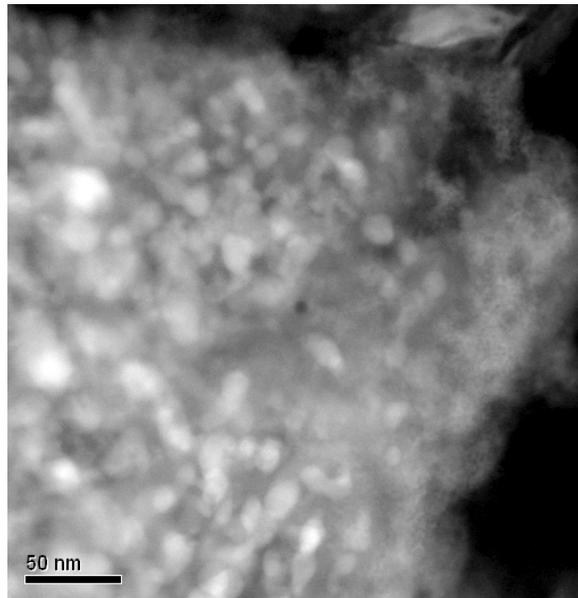


Figura 3.3.14. Nanopartículas embebidas en la fase cerámica bayerita evidenciada por la técnica de HAADF-STEM.

Por otro lado, se observa en microscopía electrónica de alta resolución, la existencia de cristales muy finos de orden inferior a 10 nm mostrados en la figura 3.3.15. De acuerdo a las mediciones de las distancias interplanares efectuadas, estos cristales corresponden a la fase cerámica bayerita y a la fase metálica  $\beta$ . Por lo que se puede deducir que la energía de la molienda está siendo empleada para fragilizar también a la fase producida de la reacción.

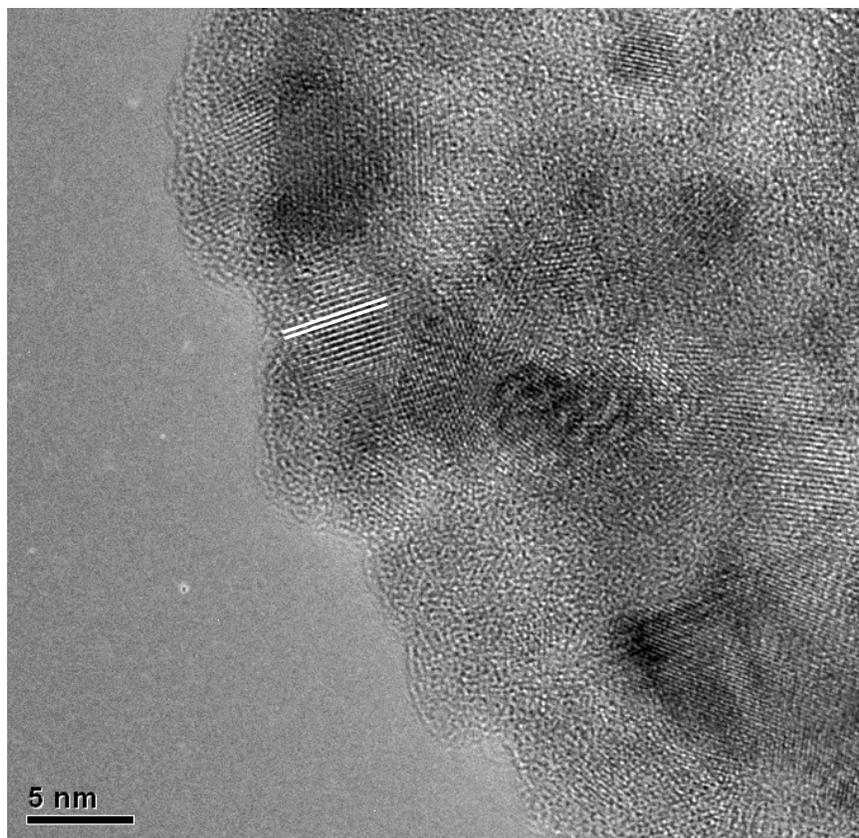


Figura 3.3.15. Nanopartículas metálicas de la fase  $\beta$  coexistiendo con cristales de la fase cerámica  $\alpha$  se observan por la técnica de HREM.

### 3.3.3 Comportamiento microestructural de la fase i como fase única

La molienda mecánica en húmedo de la fase i en este trabajo también ha sido empleada para explorar la posibilidad de producir nanopartículas cuasicristalinas mediante la fragilización por hidrógeno como ocurre en los materiales cristalinos. En la figura 3.3.16 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras cuasicristalinas molidas a diferentes tiempos con una relación de humedad fija a 1:6. En el patrón del inciso a), como referencia inicial, se presenta la fase cuasicristalina i de partida (0 horas de molienda), en

el inciso b), que corresponde a la muestra molida por 0.5 horas, puede notarse, en los picos de esta fase, un ligero ensanchamiento y disminución en intensidad, la muestra molida por 1 hora mostrada en el patrón c), presenta la fase hidróxido de aluminio  $-Al(OH)_3$ , que coexiste ahora con la fase cuasicristalina, finalmente el patrón del inciso d), muestra un mayor ensanchamiento y disminución en la intensidad de los picos de la fase i, además de un ligero incremento en la proporción de la fase hidróxido formada.

Estos resultados sugieren suficiente evidencia para asegurar la estabilidad de la fase i, dada la presencia de la mayoría de sus picos de difracción y a pesar de su pérdida de aluminio por la formación del hidróxido de ese elemento, bajo las condiciones experimentales aquí impuestas.

Otro rasgo importante que puede notarse de los patrones c) y d) de la figura 3.3.16, en comparación con los patrones de DRX de las condiciones de molienda en seco de la fase i (fig. 3.2.1) y de la mezcla de fases  $i+\beta$  (fig. 3.3.1), es que no se observa aquí un traslape de los picos principales de la fase i, es decir, los picos se definen bien individualmente y se presenta un ensanchamiento atípico de los mismos, con respecto a lo antes observado. Este comportamiento podría ser debido a su transformación a una fase cristalina tipo ortorrómbica, sin embargo, esto requeriría un análisis riguroso realizado mediante MET. Otro rasgo que puede también resaltarse, es que la disminución en la intensidad de los picos cuasicristalinos se da sin que tengan un carácter de ensanchamiento típico igual a los cristales.

Estos resultados conllevan a la conclusión de que los cuasicristales no se están fragilizando, fenómeno que se esperaba en ellos, similar a lo que sucede con los materiales intermetálicos, sino que estos están desapareciendo conforme la reacción del aluminio con el oxígeno del agua avanza. Esta deducción parte de que, sí se estuviesen fracturando por la presencia del hidrógeno monoatómico, se esperaría un ensanchamiento muy marcado (casi tendencia a la amorfización) en cada pico difractado. Otra deducción en base a estos resultados, se presenta en el sentido de que la reacción de fragilización se está llevando a cabo en la superficie de los cuasicristales sin que éstos, tiendan a transformarse como lo indica el diagrama de equilibrio ternario, es decir, al perder aluminio por la reacción se transformarían en cualquier fase cristalina que coexisten alrededor de la región monofase cuasicristalina como se mostró en el capítulo 1.2.

A partir de estos estudios se puede sugerir que los cuasicristales icosaedrales no pueden ser fragilizados directamente por la reacción de fragilización o ruptura por

hidrógeno monoatómico (que causa clivaje) como lo que ocurre en los materiales intermetálicos base aluminio, siendo una de las posibles causas, el elevado factor de empaquetamiento cuasiperiódico de átomos en estas fases y por lo tanto fuerzas de enlace superiores a las de los materiales intermetálicos.

Es importante analizar ampliamente el comportamiento de la fase cuasicristalina cuando el proceso de la reacción de fragilización ha sido llevado a cabo. En la figura 3.3.17 se muestran micrografías exponiendo detalles de la muestra molida por 1.5 horas.

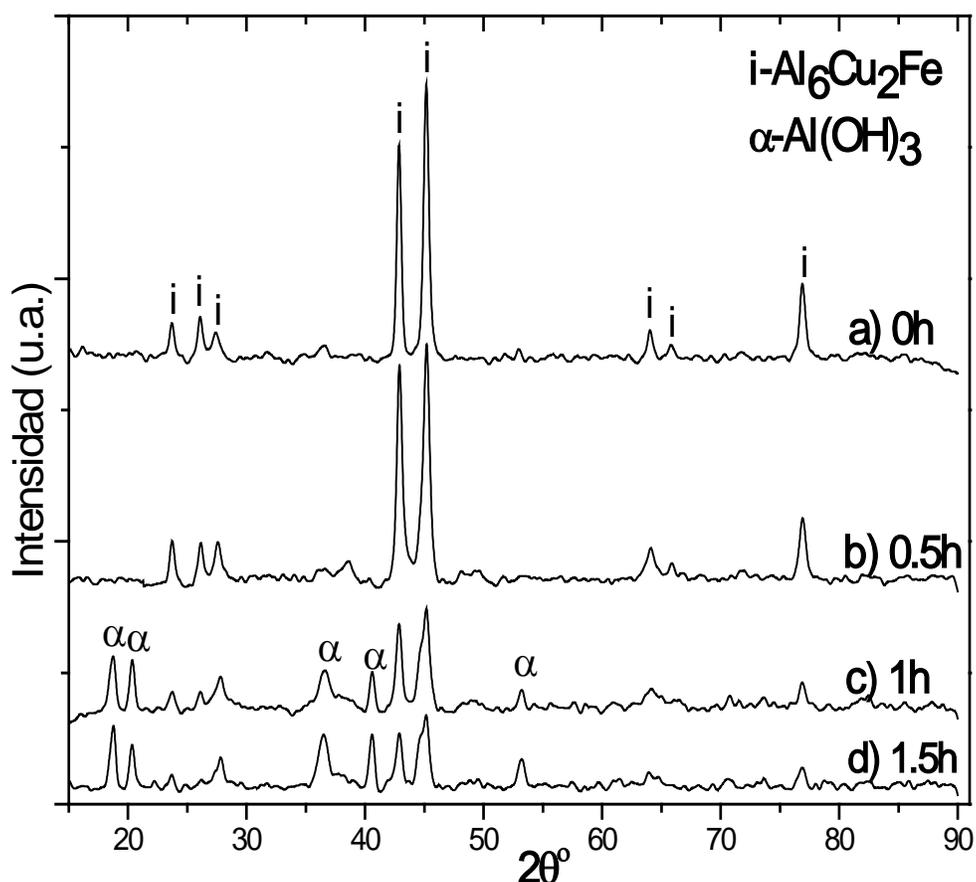


Figura 3.3.16. Reacción de fragilización ambiental inducido por la molienda mecánica en húmedo de cuasicristales indicado por DRX de muestras molidas en húmedo a) 0, b) 0.5, c) 1 y d) 1.5 horas.

En la micrografía a) que se encuentra a 200X puede observarse de forma general una distribución de polvos o partículas de diferentes tamaños cuya superficie exhibe un contraste muy elevado que la propia partícula de forma homogénea, indicando así, que esta superficie puede pertenecer a la fase hidróxido de aluminio que ha reaccionado, comprobándose esto, con el mapeo químico que se ha realizado a esta misma región

mostrado en las micrografías b) y c) donde es posible observar de forma muy localizada la distribución del aluminio y oxígeno respectivamente sobre las partículas. A mayores amplificaciones mostradas en d) se observan detalles del crecimiento de la fase  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> de estructura hexagonal como se mostró anteriormente creciendo a lo largo del eje c formando así fibras alargadas como se observan en esta imagen. Es importante mencionar que la fase cuasicristalina ha sido recubierta por la fase cerámica como se había explicado en la sesión de DRX. También es importante mencionar que el crecimiento típico de la fase  $\alpha$  ha sido semejante a lo que ocurre en los sistemas inorgánicos de base aluminio expuestos a molienda en húmedo.

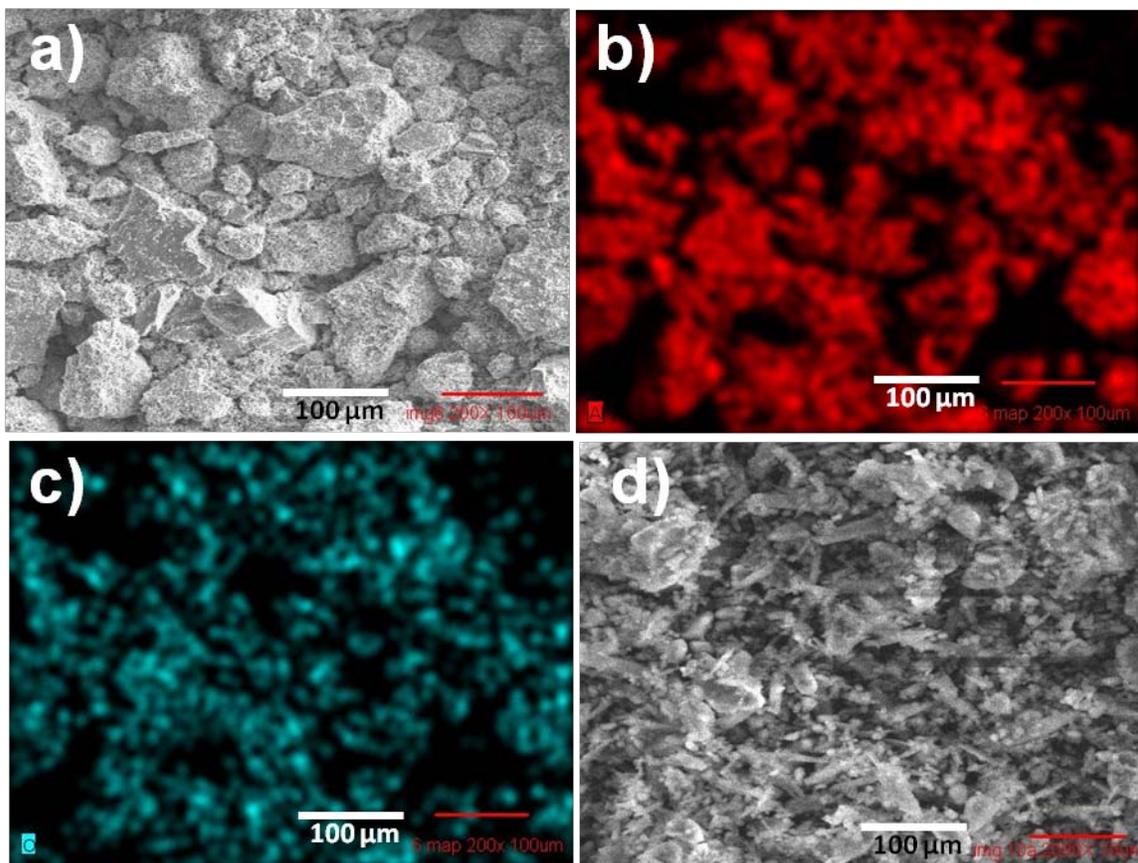


Figura 3.3.17. Micrografías y mapeos de MEB se han obtenido de la muestra molida por 1.5 horas a) distribución de partículas homogéneas, con composición de b) Al y c) O; d) imagen a mayor amplificación evidenciando fibras alargadas correspondiente a la fase hidróxido.

Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) han sido obtenidas para determinar la existencia o presencia de nanopartículas con simetría icosaedral. En la figura 3.3.18a) se muestra una imagen generada por contraste en función del número

atómico Z (contraste Z), donde puede observarse una matriz envolvente de menor contraste perteneciente a la fase hidróxido de aluminio la cual posee un número atómico menor comparado con el número atómico del sistema trimetálico que presenta un contraste más intenso. Para mayores ampliaciones puede verse solamente la presencia de la fase hidróxido en forma de espigas alargadas y abiertas que impiden la observación de la fase i mostrada en la figura 3.3.18b). En la figura 3.3.18c) se muestra una imagen de alta resolución (HREM) donde solo pueden observarse las regiones de la fase cerámica cuya estructura pertenece al sistema hexagonal cuyo eje de zona corresponde a la dirección [001] como se muestra en su transformada rápida de Fourier en el recuadro. Los análisis químicos en estas regiones, indican la presencia en mayor proporción del aluminio y oxígeno, sin embargo, también aparece en el análisis de cuasicristales en menor proporción de Al, Cu y Fe mostrados en la figura 3.3.18d).

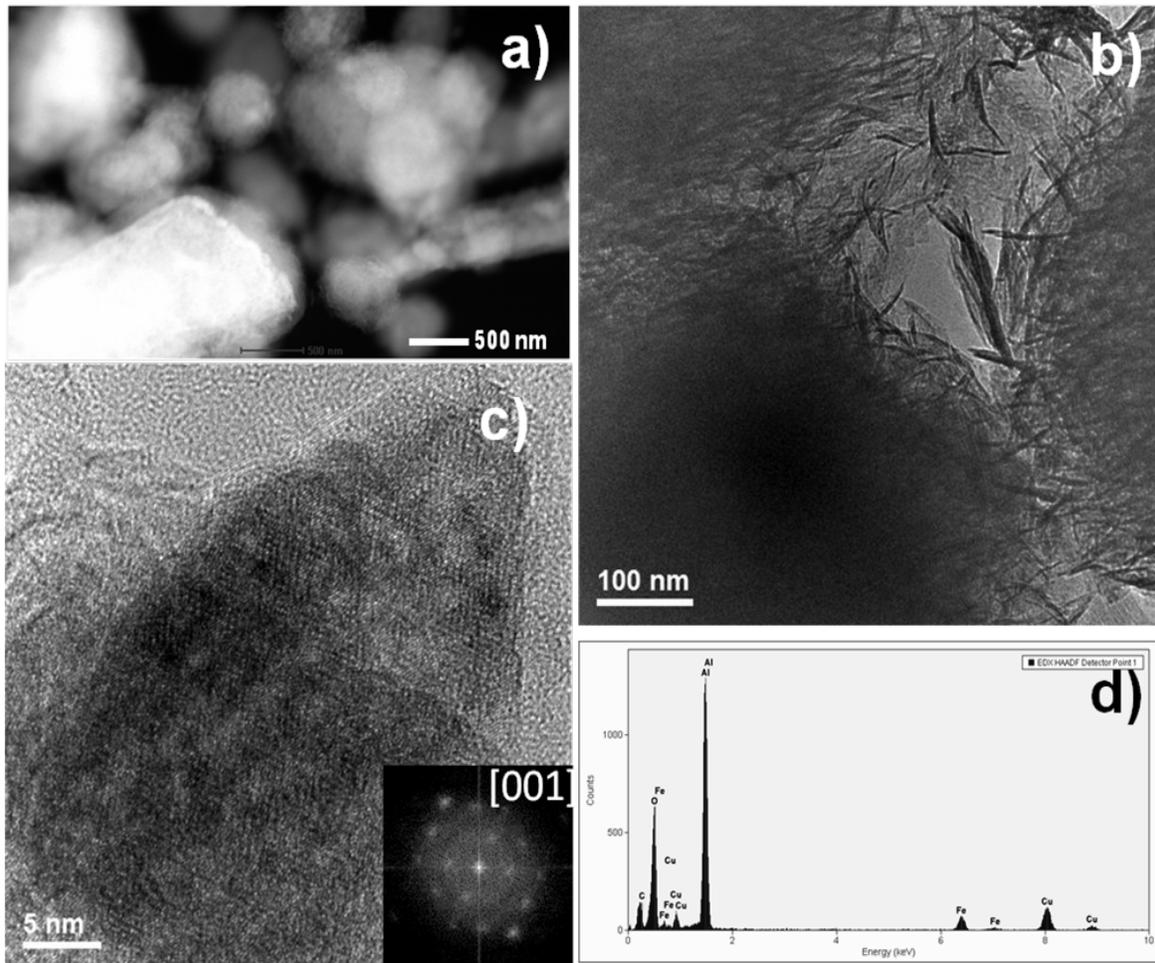


Figura 3.3.18. MET, a) HAADF-STEM contraste Z, b) campo claro, c) HREM y d) análisis químico por EDS.

Estos análisis indican que la fase cerámica encapsula completamente a la fase cuasicristalina que impide su observación a mejor detalle. Pero de acuerdo a los análisis de DRX y MEB, estos resultados en su conjunto sugieren que los cuasicristales pueden estar en el orden nanométrico y que la fase cerámica podría ser un a condicionante para encontrarse en un estado estable.

### 3.3.4 Evaluación de la producción de hidrógeno de las diferentes fases

En esta sección se presentan la evaluación de la producción de hidrógeno en diferentes fases generada por el proceso de molienda mecánica en húmedo, en función del contenido de aluminio, presentándose también la medición de la producción de hidrógeno del aluminio puro cuya estructura cristalográfica es cúbica centrada en las caras (FCC) para tomar la referencia de producción. Los cálculos realizados para la producción de hidrógeno se muestran en los anexos A1 y A2.

A partir de la fase hidróxido  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> obtenida como subproducto y considerando la estequiometría de la reacción (3.4.1), es posible conocer la cantidad de hidrógeno producido. De esta forma, estudios de DSC-TGA pueden determinar la pérdida de peso como función de dicha transformación, dada la deshidratación de la fase hidróxido. La descripción y análisis de cada una de las fases evaluadas para la producción de hidrógeno se describen de acuerdo al submenú que se presenta a continuación.

- a) Aluminio de estructura FCC
- b) Fase  $\beta$  de estructura BCC con diferentes composiciones
- c) Fase cuasicristalina icosaedral i

#### a) Aluminio puro; estructura FCC

El aluminio puro fue molido mecánicamente por 0.5 horas y la reacción de fragilización procedió a efectuarse lentamente mas de 24 horas. En la figura 3.3.19a) se muestra el patrón de DRX donde la fase producto pertenece al hidróxido de aluminio  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> cuya estructura es hexagonal (HCP) que anteriormente se había obtenido por la MM en húmedo de otras aleaciones. En la figura 3.3.19b) puede observarse el difractograma correspondiente a la fase alúmina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indexada como estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con parámetro de red  $a=7.939 \text{ \AA}$  de acuerdo a la tarjeta PDF 50-0741. Esta

fase es obtenida mediante un tratamiento térmico a 400 °C desde la fase  $\alpha$ . De esta manera la fase  $\alpha$  ha sido deshidratada cambiando de estructura HCP a FCC. Es importante mencionar que la fase  $\alpha$  posee picos muy alargados y angostos indicando una estructura bien cristalina, sin embargo, la fase  $\gamma$  posee picos cortos con cierto ensanchamiento indicando una reducción en el tamaño de cristal. Esto se debe principalmente que cuando el hidrógeno abandona la estructura hexagonal, rompe los enlaces atómicos fragilizándola y transformado la estructura hexagonal a cúbica.

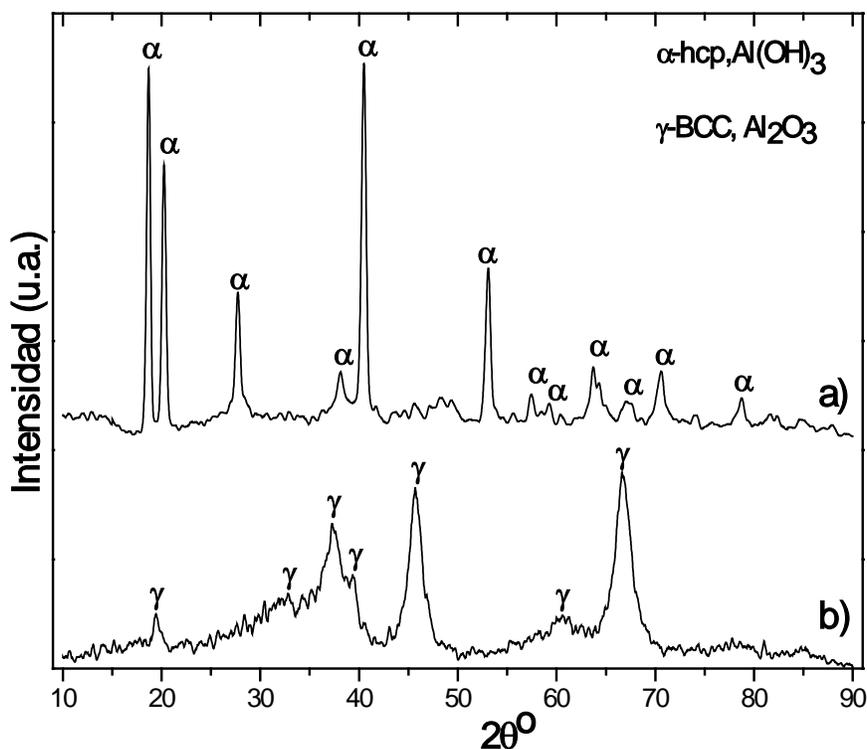


Figura 3.3.19. DRX de la molienda en húmedo del aluminio a) hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y b) tratada térmicamente para formarse en alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La medición de la deshidratación de la fase hidróxido de aluminio durante el calentamiento, es llevada a cabo mediante la técnica DSC-TGA cuyo proceso está en función del incremento de la temperatura. En la figura 3.3.20 se muestran los análisis correspondientes al proceso de deshidratación indicado por un pico endotérmico ubicado alrededor de 290 °C en el eje horizontal, también puede observarse la curva típica de la pérdida de peso. La pérdida de peso durante la deshidratación es medida en función de la temperatura, la reacción responsable en este proceso es  $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  donde el hidrógeno sale en forma de agua, por lo que se puede asociar estequiométricamente la pérdida de hidrógeno en el proceso de molienda.

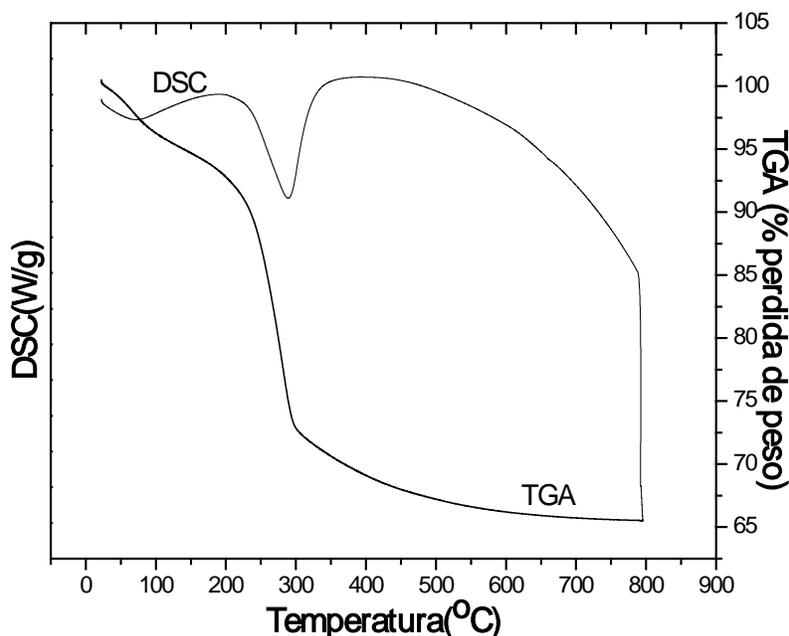


Figura 3.3.20. Análisis DSC-TGA de la fase hidróxido de aluminio  $\alpha$ . Curvas a cada eje

Los cálculos realizados para determinar epues 1 hidrógeno generado en el caso ideal se muestra en el apéndice A1. Por ejemplo un dato importante es que 1g de Al produce 1.236 L de hidrógeno y 2.88 gr de hidróxido de aluminio coincidiendo estos resultados con Kravchenko [44].

### b) Fase $\beta$ ; estructura BCC tres composiciones

En la figura 3.3.21 se muestran las curvas de DSC y TGA de la fase intermetálica  $\beta$  de composición  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$ , sometida a 1 hora de molienda mecánica en húmedo con la relación 1:6, donde puede notarse el cambio de fase del hidróxido de aluminio a óxido de aluminio marcado por el pico endotérmico en el análisis DSC alrededor de los 290 °C, con 22% de pérdida de peso medido con los análisis termo-gravimétricos.

La Figura 3.3.22 corresponde al análisis de DSC y TGA de la fase  $\beta$  de composición  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  molida mecánicamente por 1 hora con las relaciones de humedad; 1:0, 1:4, 1:6 y 1:8, respectivamente. Se puede notar la presencia típica del pico endotérmico alrededor de la temperatura de 290 °C, correspondiente a la deshidratación de la fase hidróxido  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , teniendo como pérdida de peso 10, 17 y 12% para las relaciones 1:4, 1:6 y 1:8, respectivamente. De estos resultados se puede observar que la muestra molida con relación a 1:6 es la que produce mayor porcentaje en pérdida de peso durante la deshidratación indicando que es la de mayor producción de hidrógeno, coincidiendo estos

resultados con los anteriores trabajos expuestos por DRX, donde se observó en mayor proporción la presencia de la fase hidróxido de aluminio  $\alpha$ .

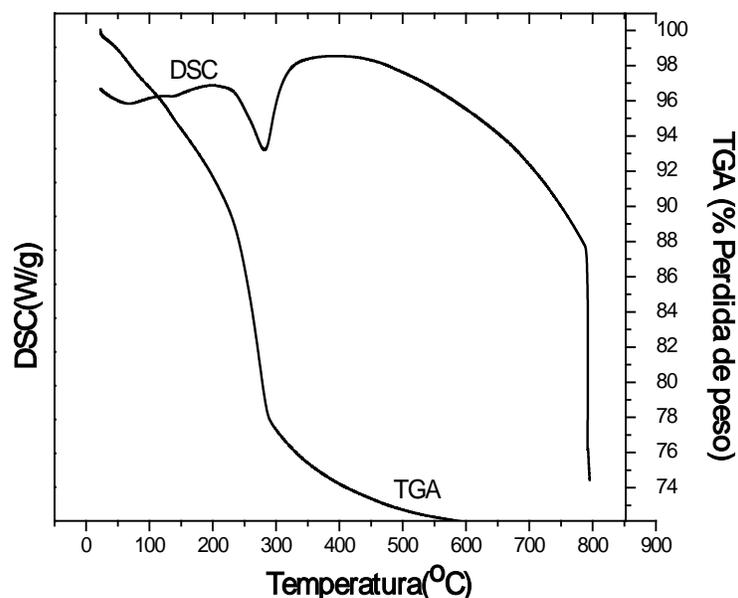


Figura 3.3.21 Pruebas de DSC y TGA de la fase intermetálica  $\beta$  de composición  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$ .

En referencia a la muestra con relación 1:8, se aprecia un pico endotérmico con una disminución del consumo de calor similar a la relación 1:4. Finalmente la muestra de 1:0 no presenta dicho pico, debido a que en esta molienda no se agregó humedad, indicando de esta manera que la molienda en húmedo acelera el proceso de fragilización y la generación de hidrógeno. También debe ser recordado aquí, que una mayor fragilización del sistema, implica una mejor reducción en el tamaño del cristal fragilizado y consecuentemente se asegura un tamaño de partícula muy fino. En la figura 3.3.23 se muestran los análisis de DSC y TGA pertenecientes a la composición  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$  molida bajo las mismas relaciones de humedad mencionadas en la figura anterior. Estos resultados exponen la limitación de la técnica de DRX, puesto que en esta, no se observó la fase hidróxido, sin embargo, como se aprecia en las gráficas de calorimetría, un pequeño pico endotérmico y su respectiva pérdida de peso (4% para todas) característico de la descomposición del hidróxido de aluminio, es indicativo de la pobre reacción efectuada en comparación con los experimentos de mayores contenidos de aluminio. En esta figura, se puede apreciar la misma tendencia de reacción del aluminio con el agua, desde menores proporciones para menores relaciones de humedad hasta mayores para mayores contenidos. Estos resultados sugieren que la molienda afectó de manera parcial produciendo menor cantidad de hidrógeno, en comparación con el caso de composición anterior.

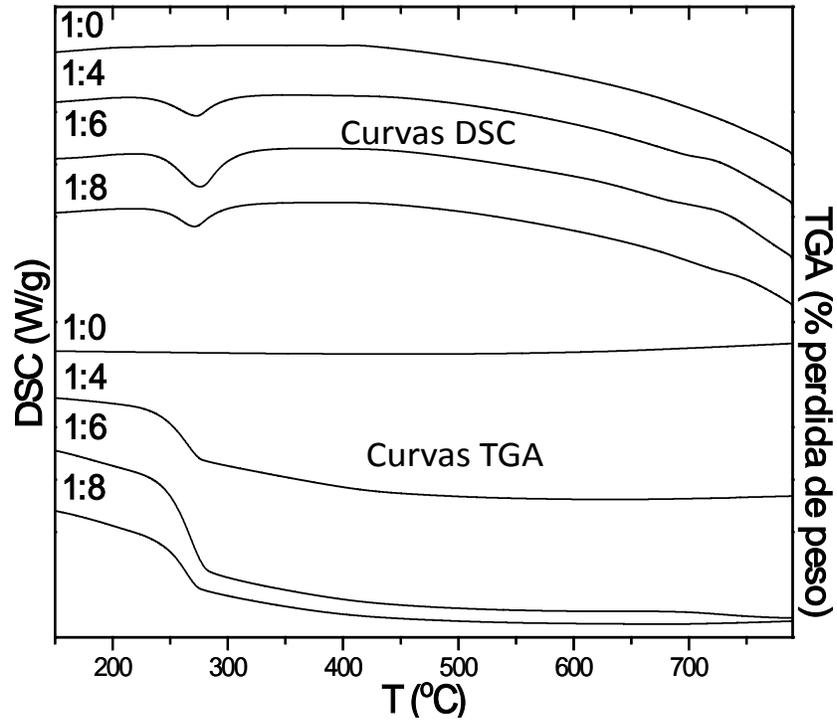


Figura 3.3.22. Análisis de DSC y TGA, del sistema  $Al_{58}Cu_{25}Fe_{17}$ , sometido a molienda mecánica variando el contenido de humedad 1:0, 1:4, 1:6 y 1:8.

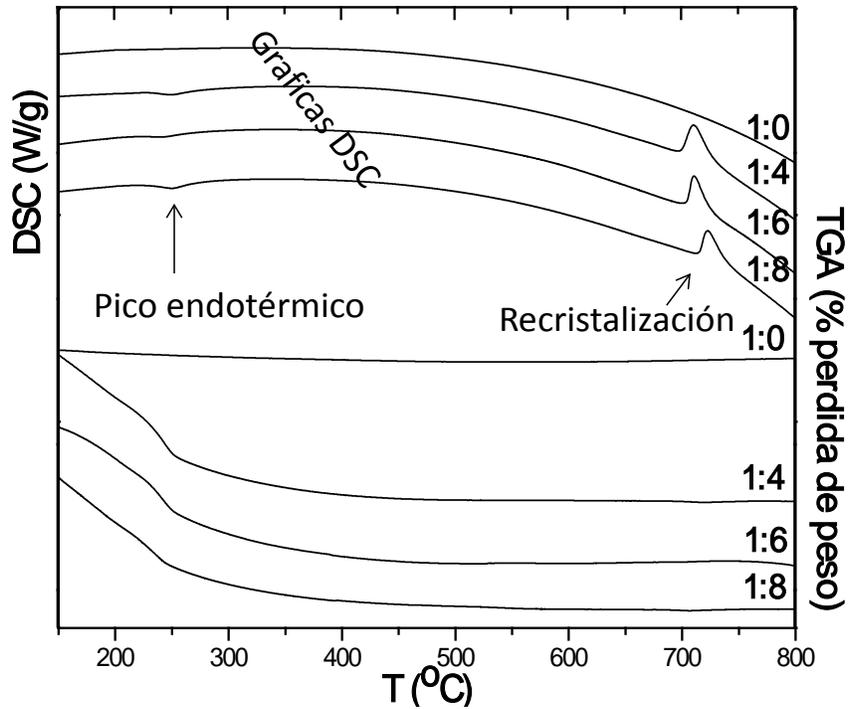


Figura 3.3.23. Pruebas de DSC y TGA, del sistema  $Al_{45}Cu_{35}Fe_{20}$  expuesto a molienda mecánica variando el contenido de humedad 1:0, 1:4, 1:6 y 1:8.

### c) Fase cuasicristalina icosaedra

En la figura 3.3.24 se muestran los análisis de calorimetría diferencial y termogravimétricos de la fase cuasicristalina i bajo las condiciones de humedad empleadas en la sección 3.3.3 donde se puede observar la típica deshidratación marcado por el pico endotérmico cerca de los 290 °C desde las curvas b-c) y su respectiva pérdida de peso en e-f), por otro lado, claramente se puede notar que para media hora de molienda mostrado en a) y d) no presenta ninguna transformación ni deshidratación, indicando de esta manera que la reacción de fragilización no ha procedido para este tiempo, coincidiendo con los análisis de DRX efectuados en la sección 3.3.3.

De este modo, se puede deducir, que la fase cuasicristalina se resiste al fenómeno de fragilización dado que a un tiempo de 1.5 horas posee 15% de la pérdida de peso comparados con la fase intermetálica de composición  $Al_{62}Cu_{24}Fe_{14}$  posee 22% de pérdida de peso.

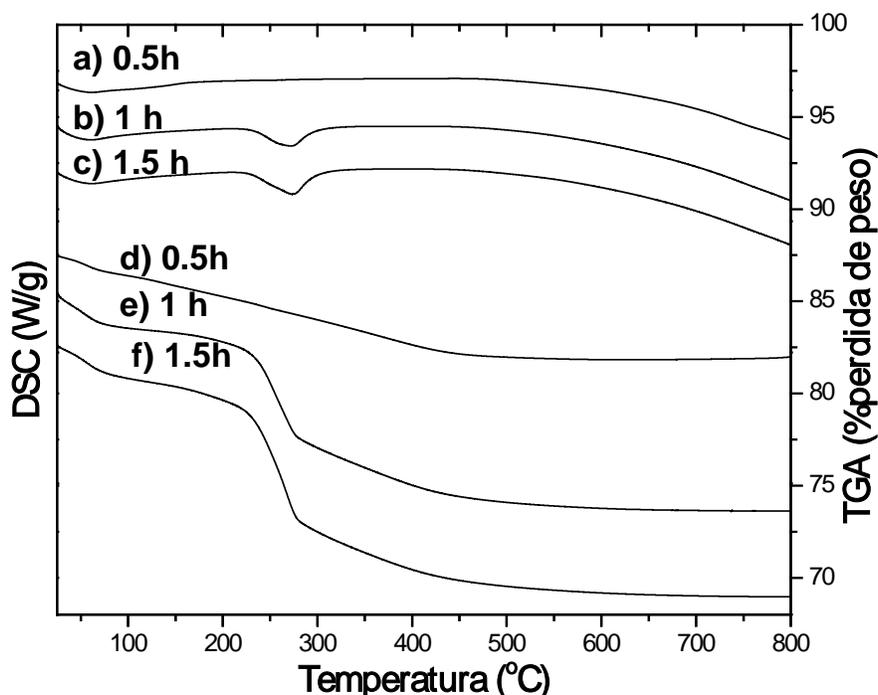


Figura 3.3.24. DSC-TGA, deshidratación y medición de hidrógeno de la fase pura i.

La Tabla 3.3.1 muestra los resultados experimentales obtenidos para el caso de la molienda en húmedo de las aleaciones correspondientes, en la primera columna se muestran las aleaciones tratadas, incluyendo al aluminio puro como referencia. La segunda, tercera y cuarta columna muestran los datos de la cantidad de hidrógeno fabricada en función del

contenido de humedad empleada. Se observa que el aluminio puro produce una mayor cantidad de hidrógeno con respecto al intermetálico, tal como se muestra en la tercera columna que corresponde a la relación de humedad 1:6, este produce 1065 mL de hidrógeno por gramo de aluminio. La fase cuasicristalina produce de 200 a 277 mL de hidrógeno para 1 y 1.5 horas respectivamente con relación 1:6 de humedad. Para estas mismas condiciones de humedad se puede ver que la fase cristalina  $\beta$  de composición  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  produce en mayor proporción. Indicando de esta manera, lo que anteriormente se ha discutido en DRX. Pero, para las muestra de menor contenido de aluminio puede evidenciarse una disminución en la producción de hidrógeno. Indicando de alguna manera que la relación 1:6 de humedad es la más eficiente para la producción de hidrógeno.

En pasadas investigaciones [66] se ha probado que, 1 g de Al produce 1.245 L de hidrógeno y 2.88 g de hidróxido, datos que son similares con los resultados aquí obtenidos, empero en compuestos intermetálicos nunca evaluados.

Tabla 3.3.1. Producción de hidrógeno por molienda mecánica en húmedo.

Composición aleada	Producción de hidrógeno en función de la relación de humedad; en base a 1 gramo de aleación (mL/gr)		
	1:4	1:6	1:8
Al (FCC)		1080 (24 horas)	
Fase i $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$		200 (1h), 277 (1.5h)	
Fase $\beta$ (BCC) $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$		327	
Fase $\beta$ (BCC) $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$	136	235	164
Fase $\beta$ (BCC) $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$	50	50	50

Con la disminución de aluminio en la aleación, se presenta una disminución muy marcada de la pérdida de humedad del hidróxido formado. En este caso se atribuye este comportamiento a la reducción de pares Al-Al en la red cúbica, lo que reduce la fuerza de cohesión del sólido induciendo una mayor fragilización del sistema.

De las aleaciones de aluminio se puede ver que los resultados son convenientes manipulando la cantidad de muestra, dado que una celda de combustible necesita ser alimentada con un gasto de 3.5 a 7mL de hidrógeno por minuto según Belitskus [64]. Sin embargo, se ha observado que la relación 1:6 de humedad en el sistema con un contenido mayor de aluminio en la aleación es la de mayor producción de hidrógeno. Se atribuye este comportamiento al incremento de pares Al-Al en la red cúbica, lo que reduce la fuerza de cohesión del sólido induciendo una mayor fragilización del sistema.

Los sistemas de mayor contenido de aluminio como la fase cuasicristalina  $i$   $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$  y fases cristalinas  $\beta$  de composiciones  $Al_{62}Cu_{24}Fe_{14}$  y  $Al_{58}Cu_{25}Fe_{17}$  serían viables para explorar la posibilidad de controlar la cinética de producción de hidrógeno requerido por una celda de combustible. La relación 1:6 de humedad y el tiempo de molienda (1 hora) son las condiciones más eficientes para producir hidrógeno por molienda mecánica de la fase  $\beta$ . El contenido de aluminio en otros sistemas, es parte fundamental para explorar la posibilidad de producir hidrógeno acelerando el proceso de fragilización por molienda mecánica en húmedo.

### 3.4 MOLIENDA MECÁNICA CON DIFERENTES FUENTES DE CARBONO

En esta parte del capítulo III se muestran los resultados de las moliendas, empleando como fuentes de carbono; carbono elemental (grafito) y etanol. Con el propósito de fomentar durante la molienda reactiva, la formación de nanoestructuras de carbono siendo producto de la descomposición de la fuente de carbono mediante la activación de nanopartículas del sistema cuasicristalino.

#### 3.4.1 Fase i con adición de carbón grafito

En esta parte del capítulo III se pretende explorar la posibilidad de la formación de nanoestructuras de carbono formadas directamente por la introducción de carbón grafito durante la reducción del tamaño de cuasicristal.

En la figura 3.4.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los especímenes de la fase i con adiciones de carbón grafito molidos a 5 y 10 horas. En la figura 3.4.1a) se puede ver solamente la fase cuasicristalina i, con una tendencia a la transformación de la fase  $\beta$  indicado por el traslape de los picos principales de la fase i. Para 10 horas de molienda puede evidenciarse la transformación completa a la fase  $\beta$  mostrada en la figura 3.4.1b).

De esta manera, se sugiere que el carbón adicionado, se puede encontrar como una fase amorfa ó en solución sólida de la estructura cristalina o cuasicristalina. Es importante indicar que en este resultado la transformación de la fase i a  $\beta$  se logra a un tiempo mucho menor comparado con el resultado de la molienda mecánica en seco sin carbón mostrado en la figura 3.2.1i). De esto, se puede pensar que la presencia del carbón favorece la transformación, siendo su función como lubricante sólido en la difusión o rompimiento de los planos cuasicristalinos. Para reforzar esta deducción, se llevó a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 3.4.2 se presenta una imagen de alta resolución (HREM) de la fase i molida a 5 horas con adición de carbono, donde es posible observar una zona amorfa que recubre a dos cuasicristales traslapados (indicado por una región redondeada) formando un contraste de líneas tipo Moiré, indicado en la imagen formada por la transformada rápida de Fourier (FFT) de la figura 3.4.2a), donde es posible analizar las diferentes líneas cuasiperiódicas traslapadas igual como ocurre en cristales.

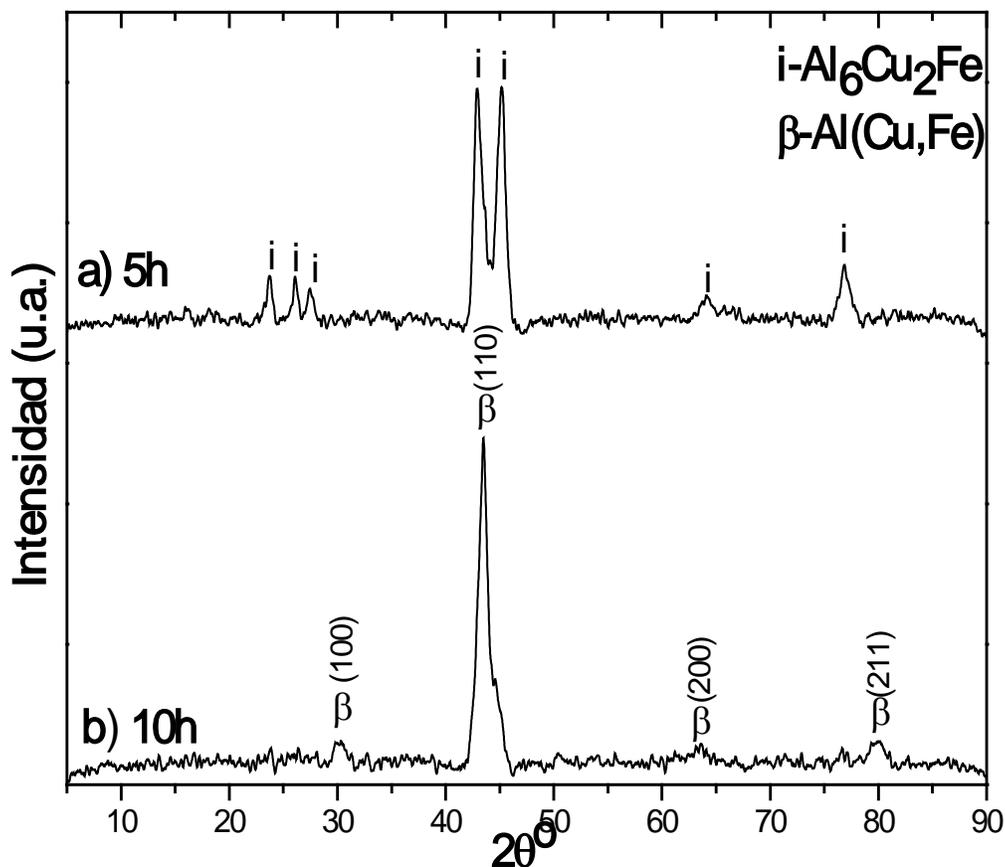


Figura 3.4.1. Patrones de DRX, de fase i molida por a) 5 y b) 10 horas con adición de carbón grafito.

También se puede ver algunas líneas de puntos extinguiéndose por tal efecto, comparándose esto, con la FFT en la figura 3.4,2b) donde es posible apreciar la simetría cuasicristalina en el eje de zona 5 sin ninguna obstrucción.

En otra región de la imagen general, se puede observar la coexistencia de la fase difractando el plano (110) correspondiente a la distancia interplanar 2.061Å. Para la muestra molida a 10 horas se efectuaron diferentes técnicas en MET mostradas en la figura 3.4.3. En a) se presenta la técnica de campo oscuro, indicando los tamaños nanométricos de los cristales en cierta región de la muestra.

En la figura 3.4.3b) se muestra una imagen de alta resolución donde es posible observar el contraste de las distancias interplanares correspondiente a la gran cantidad de cristales difractando en a) también se ha medido directamente las distancias interplanares, indicando tales mediciones la existencia de la fase cristalina β, que concuerda con la difracción de rayos X.

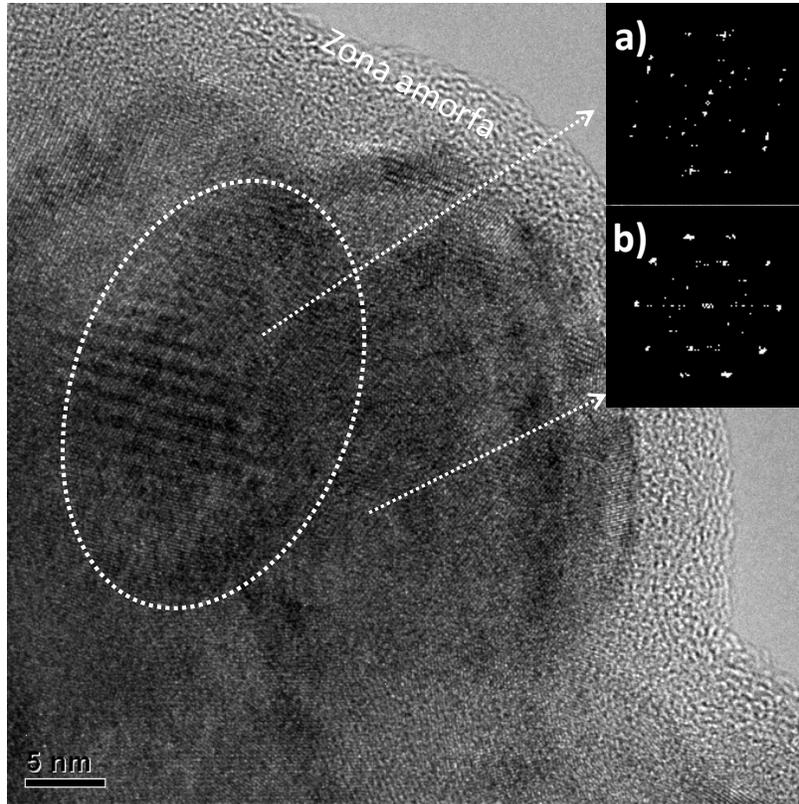


Figura 3.4.2. Imagen de HREM, Moiré cuasicristalino obtenido a 5 horas de molienda de la fase i con grafito a) TFF evidenciando líneas cuasiperiodicas desfasadas por un ángulo pequeño y b) FFT de una región puramente cuasicristalina.

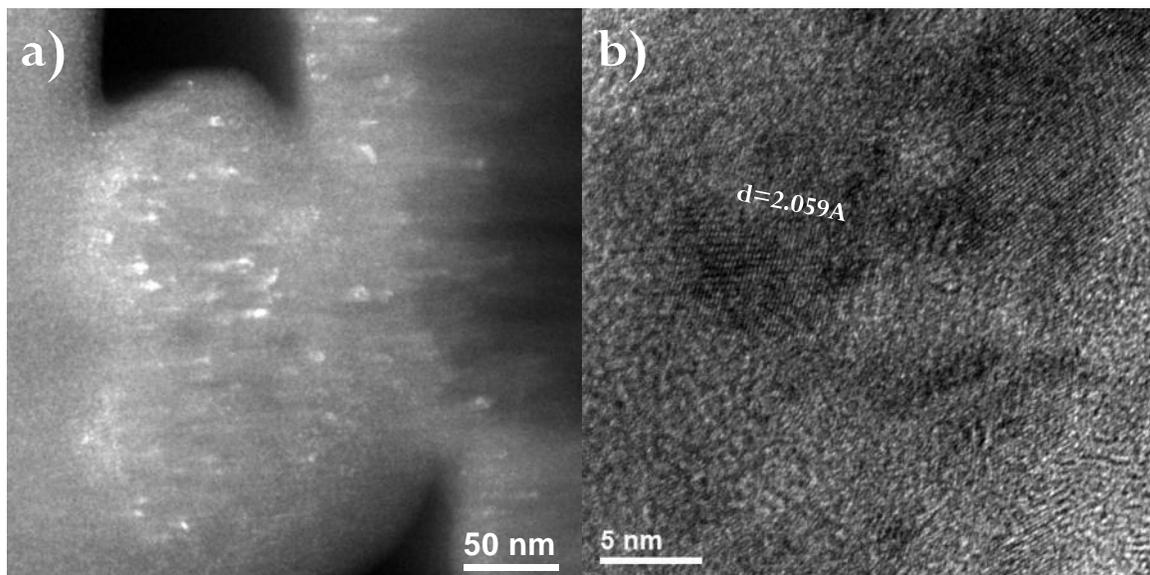


Figura 3.4.3. MET, fase i+C molida a 10 horas a) campo oscuro; nanocristales embebidos en la matriz cerámica, b) imagen de HREM e identificación de nanocristales correspondientes a la fase  $\beta$ .

En la figura 3.4.4a) se muestra una imagen de campo claro donde se puede observar los pequeños cristales embebidos en la matriz aparentemente amorfa que en este caso una capa de carbono determinado por un análisis químico con algunos contaminantes derivados de la molienda se observan en la figura 3.4.4.b).

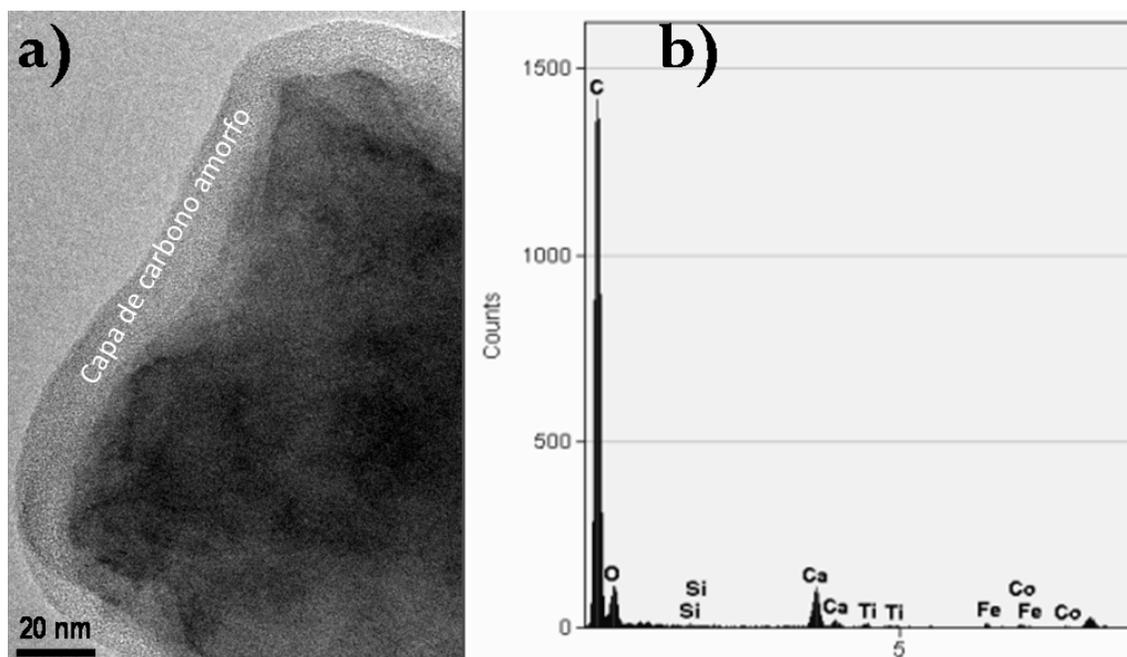


Figura 3.4.4. MET, coraza de carbón amorfo a) campo claro y b) análisis químico por EDS.

De estos resultados, se puede concluir que la formación de nanoestructuras de carbono mediante la molienda mecánica de la fase i con adición de carbono grafito, no ha sido posible. Una de las explicaciones podría ser que la energía de activación insitu por la reducción de cuasicristales (y exposición de área activa) ha sido empleada para la recristalización de la fase  $\beta$ , además de que la estabilidad del grafito hexagonal I no permite la formación de nuevas geometrías. Es decir, la energía de enlace de C-C es más fuerte que la energía de activación de los cuasicristales. Siendo fragilizado la estructura del carbono por la colisión de cuasicristales y los medios de molienda no fue posible obtener estructuras con nuevas geometrías. Sin embargo, el carbono grafito funciona como lubricante sólido o medio difusor en la transformación de la fase i a  $\beta$ .

### 3.4.2 Fase i con adición de etanol

En la figura 3.4.5, se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) correspondientes a las moliendas de la fase cuasicristalina i de composición atómica

$\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  en un medio de etanol, donde en el inciso, a) se observan sus picos característicos después de la colada, en el inciso b), correspondiente a la muestra molida por 5 horas con etanol, se observa una disminución y ensanchamiento notable de sus picos principales, indicando la disminución del tamaño de cuasicristal considerándose este fenómeno físicamente como el que sucede en los materiales cristalinos y en c) se puede ver significativamente la desaparición de los picos principales como consecuencia de la disminución del tamaño de partícula, siendo estos resultados, tal y como se esperaban, favorables para la activación de nanopartículas y la descomposición del etanol y consecuentemente la formación de nanoestructuras.

En la figura 3.4.6 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión, de la muestra molida por 20 horas con etanol, donde se puede ver en forma general, la presencia de fibras de carbono aproximadamente en el orden de 50-150 nm (región 1), coexistiendo con estructuras curvadas en forma de fibras dobladas, por otro lado, en la región 2, se aprecia la existencia de aglomerados en formas curvadas y esféricas, también puede observarse una morfología tipo punta cuya longitud es alrededor de 200 nm. Partiendo de esta vista, se procedió a analizar para mayores ampliaciones cada uno de los detalles de la muestra.

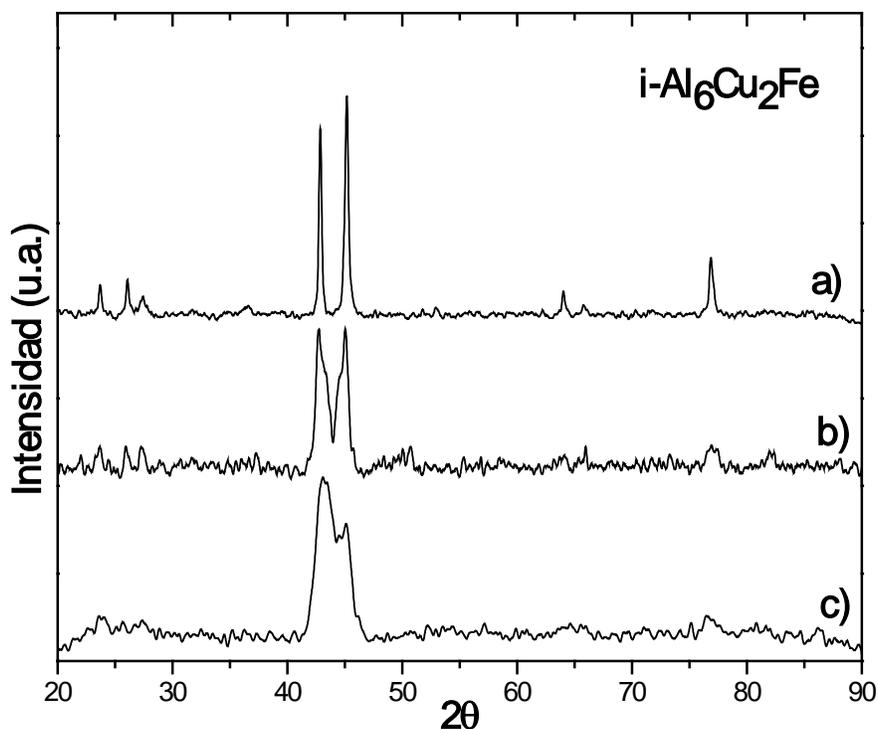


Figura 3.4.5. DRX, a) fase inicial  $i$ , polvos molidos con etanol b) 5h y c) 20h.

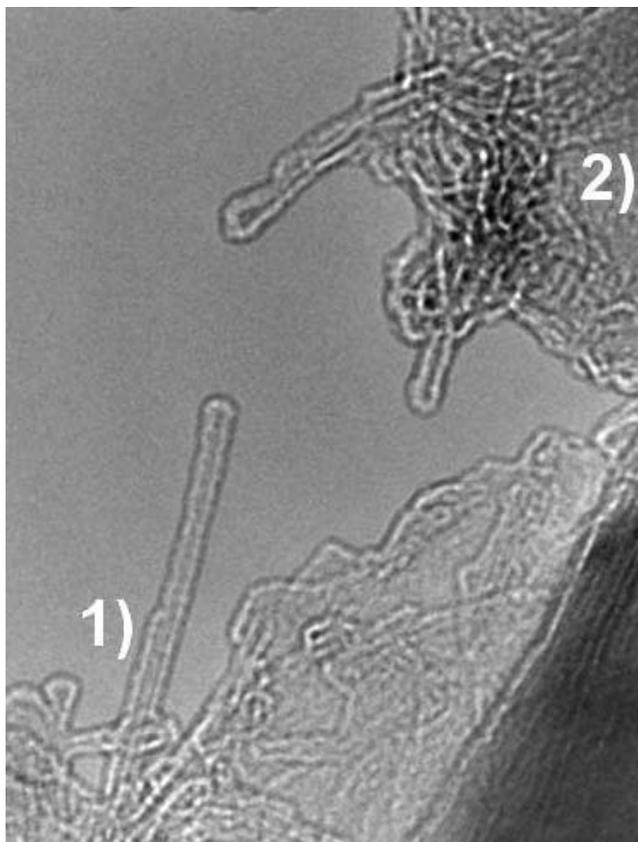


Figura 3.4.6. Imagen de MET, diferentes nanoestructuras de carbono.

En la figura 3.4.7 se presentan imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HREM), correspondientes a la muestra de 20 horas de molienda con etanol, en la figura 3.4.7a) pueden observarse capas de carbono separadas por una distancia aproximada de  $3.49 \text{ \AA}$ , perteneciente a la separación de los planos (002) del carbón grafito hexagonal ( $3.35\text{-}3.39 \text{ \AA}$ ), donde se puede notar que la distancia medida es mayor que la distancia normal del grafito, resultado característico del grafito, el cual presenta una alta deformación a nivel nanoescala. Estos resultados fueron investigados y medidos por primera vez por Iijima [34]. Por otro lado, en la figura 3.4.7b), se observan otras nanoformas de carbón llamadas cintas de grafito [35,36] cuyas distancias interplanares son del orden de  $3.4 \text{ \AA}$ . En la figura 3.4.7c), también se manifiestan dos cintas convergiendo hacia un punto en común, indicando de esta manera la posibilidad de la existencia de un nanotubo de múltiple pared (MWNT), cuyos lados se están distorsionando debido a la deformación causada por la molienda. En la figura 3.4.7d), se muestra también en la parte final que se encuentra curvada en forma de lazo, una cinta conteniendo una mayor distancia interplanar ( $3.701 \text{ \AA}$ ), éstas estructuras también son conocidas como multicapas de carbono aromático [25].

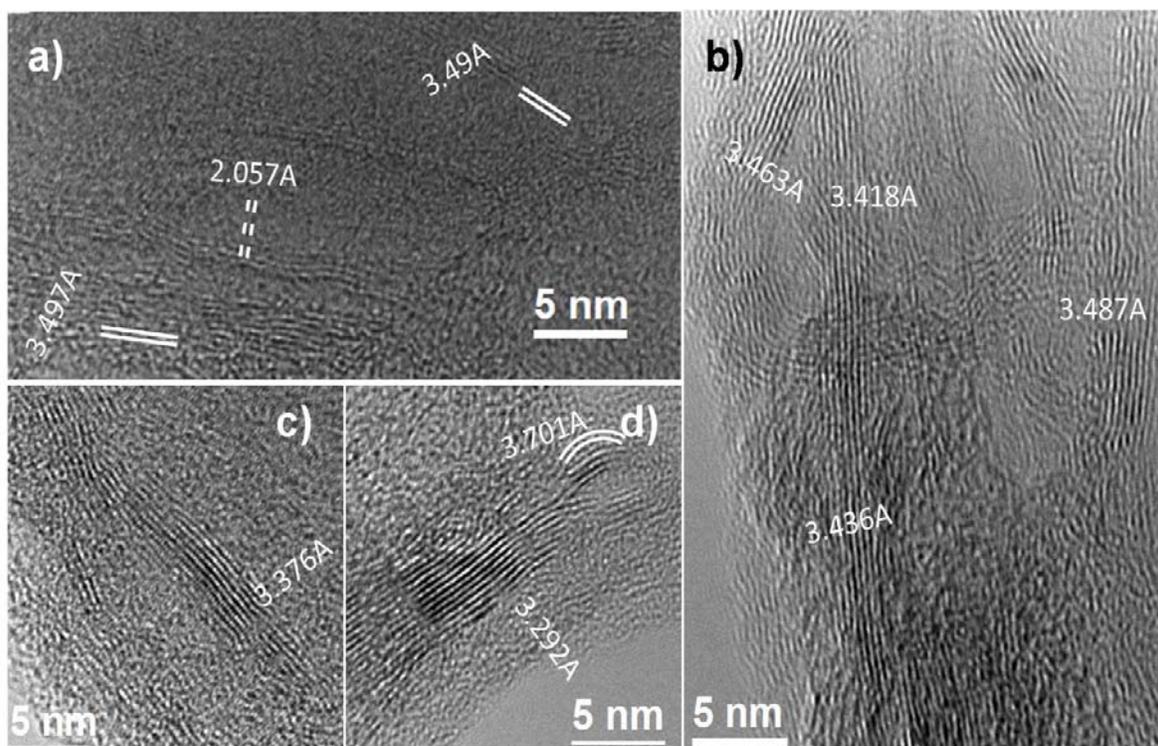


Figura 3.4.7. Morfologías alargadas aparentemente de tipo cintas curvadas.

En la figura 3.4.8a), se encuentra un filamento de nanotubos concéntricos, a este tipo de morfología se le denomina nanotubos de pared múltiple concéntricos (c-MWNT) [37], cuya distancia interplanar corresponde al carbono hexagonal. En la figura 3.4.8b), se muestra una punta en forma más redondeada con nanotubos de pared simple concéntricos y en la figura 3.4.8c-d) se muestran puntas de nanotubos concéntricos de formas irregulares redondas deformadas, teniendo la misma distancia interplanar a la anterior. Por otro lado, en la figura 3.4.8e), se muestra la morfología de un nanotubo tipo bambú, definido por sus diferentes capas agrupadas en secciones como lo describe su nombre [37].

En la figura 3.4.9, se presentan diferentes morfologías en forma de onions (cebollas) de diferentes tamaños y curvaturas. Por ejemplo en la figura 3.4.9a) se observa un onion con una pobre cristalinidad y una distancia interplanar de 3.836 Å, cuyos planos están totalmente distorsionados, sin embargo, en la figura 3.4.9b) se muestra otra estructura de este tipo, observando claramente una cristalinidad mayor cuya distancia es típica del grafito curvado que es 3.367 Å. En las imágenes 3.4.9c-d), se pueden ver otras estructuras de la misma forma pero con menor número de planos curvados, mientras que en la figura 3.4.9e), se observa un onion completamente relleno de esferas concéntricas indicando una simetría concéntrica bien definida además de poseer una distancia interplanar de 3.374 Å, se

aprecia la posible distorsión debido a la molienda mecánica de los planos externos convirtiéndose en carbono amorfo.

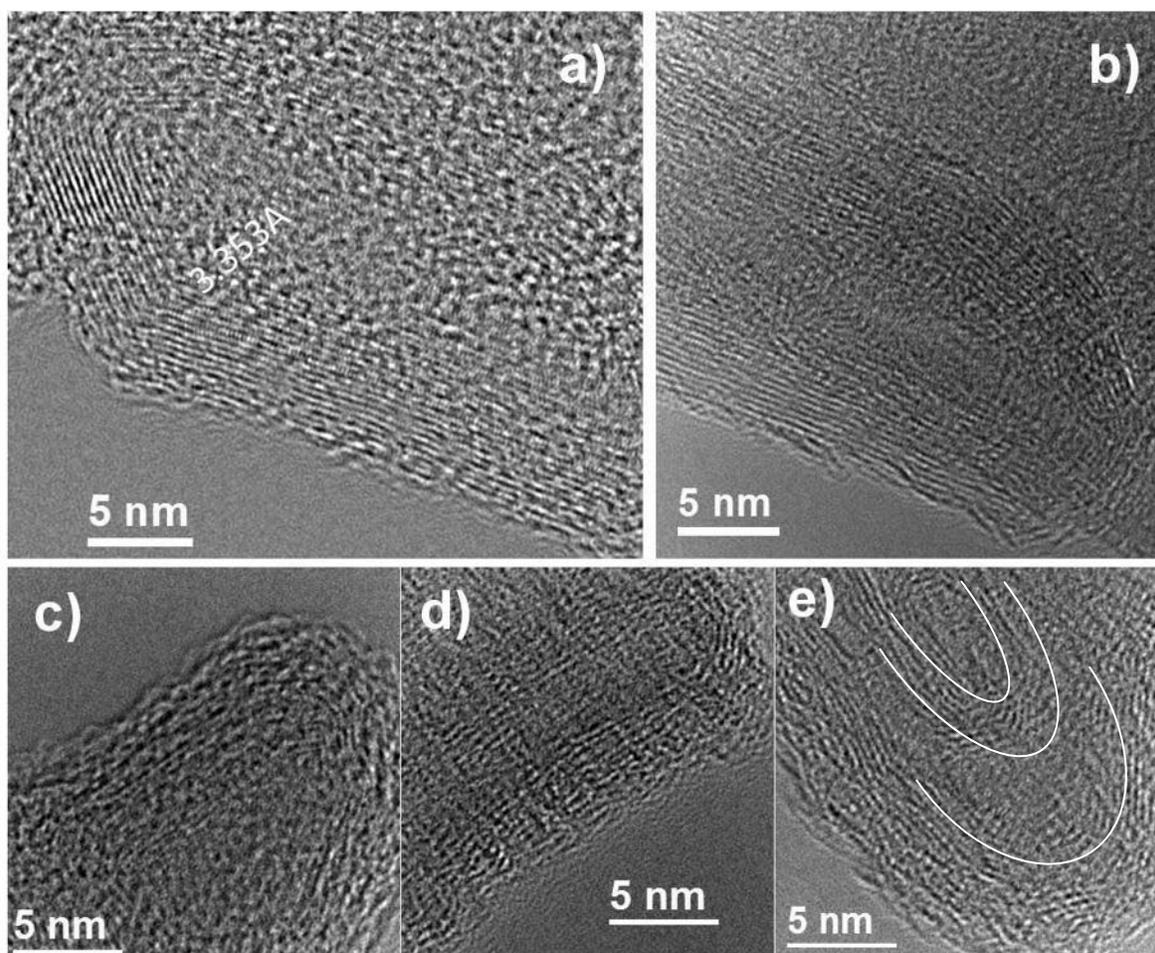


Figura 3.4.8. Morfología de diferentes puntas de las nanoestructuras alargadas.

Las figuras 3.4.9f-h) muestran ahora diferentes onions en proceso de deformación por sus líneas distorsionadas y poco cristalinas. Finalmente, la figura 3.4.9i) ilustra un nanotubo transformándose en onion, donde una de sus puntas, el efecto distorsionador de la molienda mecánica ha roto los planos grafiticos para su posible deformación-formación simultánea de otra estructura.

En la figura 3.4.10, se pueden observar otras nanoestructuras de morfología tipo elipsoide, las cuales están compuestas solo de unas cuantas capas o planos de carbono, por ejemplo en la imagen perteneciente a la figura 3.4.10a), se muestra una morfología de elipsoide aproximadamente simétrica al eje mayor, con respecto al eje menor de 5 planos grafiticos cuyas distancias son alrededor de  $3.392\text{Å}$ , coincidiendo con las mismas distancias medidas anteriormente en las nano estructuras.

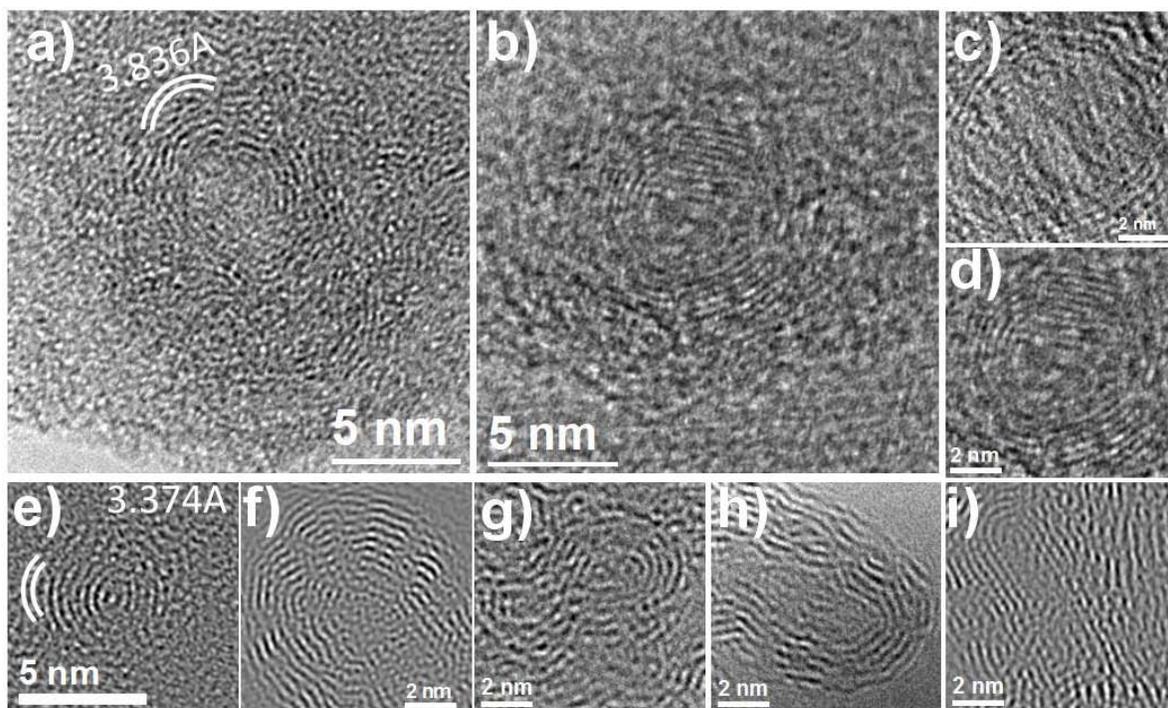


Figura 3.4.9. Diferentes morfologías tipo onions y multicapas de carbono.

También se puede observar en el recuadro, una imagen del espacio recíproco, generada por el algoritmo de la transformada rápida de Fourier (TRF) bidimensional, cuya simetría pertenece a la fase B2 de estructura BCC en la dirección [111], la que presenta una distancia interplanar de  $2.06 \text{ \AA}$ , ubicada al lado y fondo de la elipsoide mencionada y perpendicular a su eje mayor. Esta fase es producto de la transformación, por aleado mecánico, de la fase cuasicristalina a cristalina observada en secciones previas. En la figura 3.4.10b), se puede apreciar una morfología aparentemente de un polígono hexagonal irregular (poliedro), con un tamaño aparente de  $10 \text{ nm}$ . En la figura 3.4.10c) también se muestra una nanoestructura con simetría elipsoidal rodeada de carbono amorfo con tendencia a orientarse en la periferia de tal estructura, también en la figura 3.4.10d-e) se pueden notar dos morfologías elipsoidales irregulares o estructura distorsionada. De estas imágenes se puede deducir que las nanoestructuras aquí presentes están en proceso de creación y distorsión por la energía de la molienda mecánica.

En las figuras 3.4.11a-e), se presenta una colección de nanoestructuras llamadas barrels (barriles), que han sido considerados como intermedios entre las partículas tipo onion y los nanotubos de pared múltiple y que fueron patentados como un “material nanotubular de carbono” [38]. En estas figuras, se aprecia una tendencia de distorsión en los planos de carbono que los constituyen, dada por la molienda mecánica aplicada después

de la formación de este tipo de nanoestructuras, deduciéndose así, otra forma de nanoestructura de carbón producida por molienda mecánica en este caso de polvos cuasicristalinos y etanol como fuente de carbono.

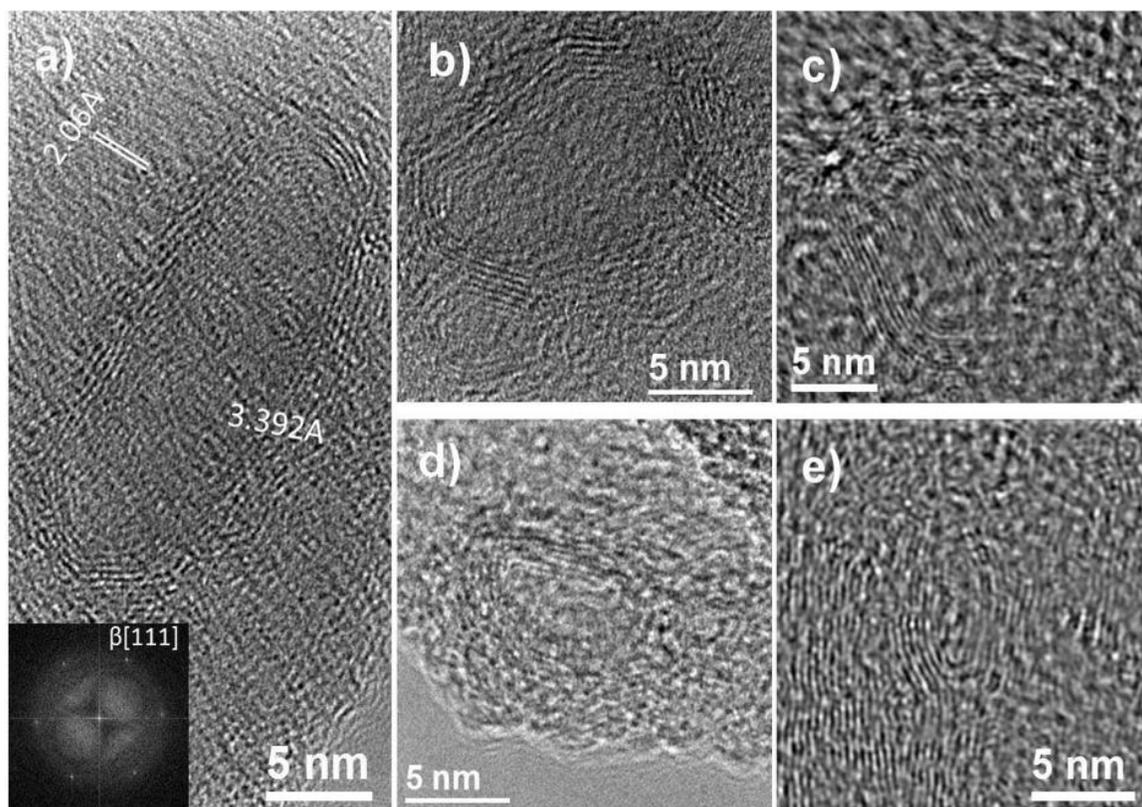


Figura 3.4.10. Morfología aparentemente de tipo elipsoide.

En la figura 3.4.12, se muestran diferentes morfologías distorsionadas, por ejemplo, en la imagen a) se presentan estructuras incrustadas en forma de cápsulas de multicapas con cierto grado de distorsión, en b) se muestra cintas dobladas a 180 grados mostrando en una de sus puntas una morfología esférica. Sin embargo, en c) se muestra un morfología llamada prístina [39] que deriva de la combinación de los nombres pino-encino (naturaleza salvaje), es decir tiene un comportamiento en el crecimiento semejante a estos árboles.

La presencia del carbón en los tubos y estructuras sintetizadas, fue verificada utilizando espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS) en modo difracción. El espectro de EELS obtenido se muestra en la figura 3.4.13a), el cual reveló el perfil característico del C (K-edge) a 285 eV y en la figura 3.4.13b) se observa el análisis de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (XEDS), donde el Cu pertenece a las rejillas que soportan al material, el Fe es parte del material expuesto en esa región.

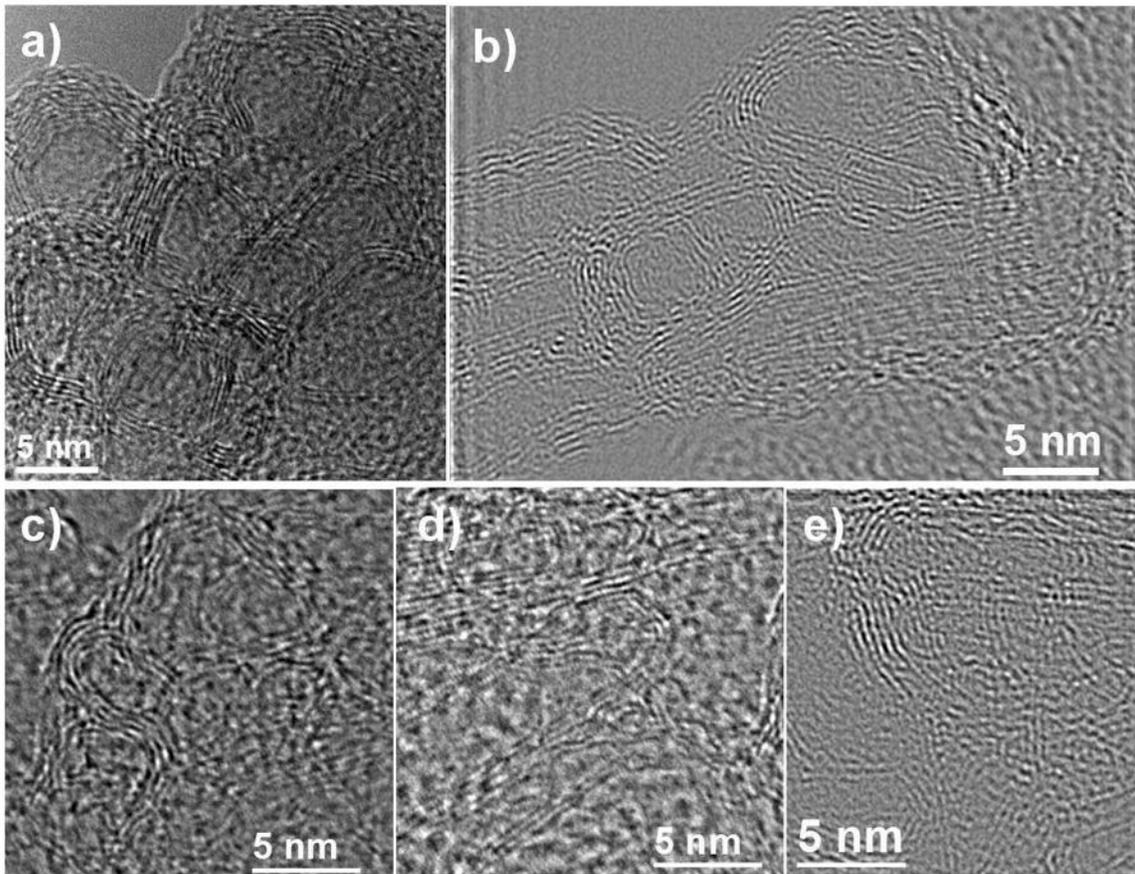


Figura 3.4.11. Diferentes estructuras de carbono tipo nanobarrels.

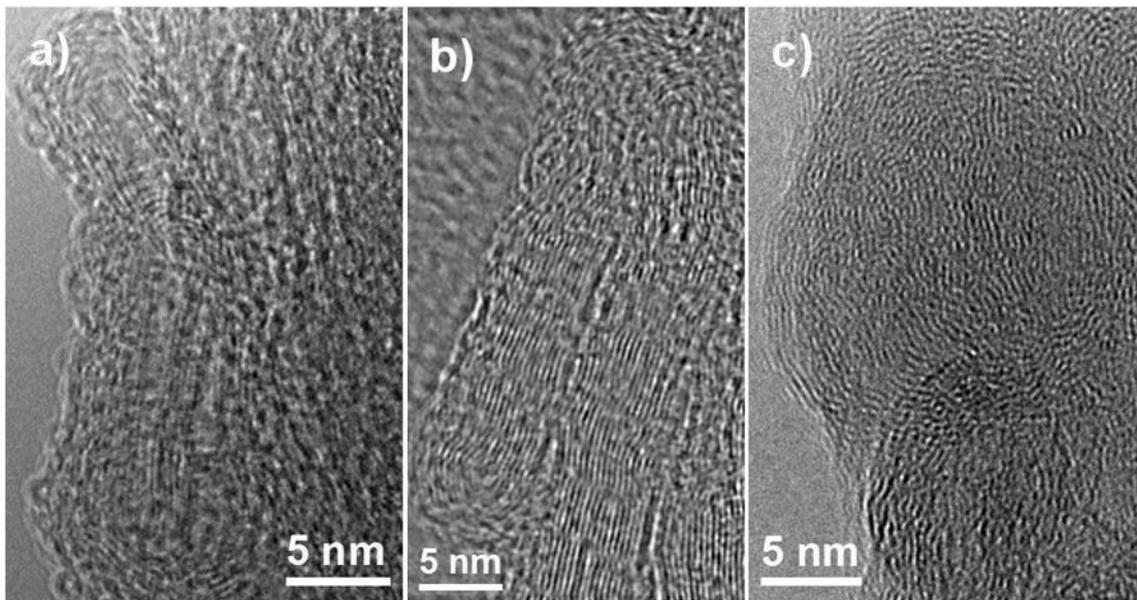


Figura 3.4.12. Diferentes morfologías de carbono.

Los presentes resultados obtenidos a partir de la descomposición de etanol, catalizada por nanocristales de  $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ , sugieren que el proceso de molienda mecánica usando en tiempos relativamente cortos, forma diferentes nanoestructuras de carbono, tales como; nanocebollas, nanobarriles, cintas grafiticas, etc. Hasta este momento no existe en la literatura algún estudio relacionado con la formación de este tipo de nanoestructuras obtenidas por MAE, sin embargo, en el pasado ya se había reportado [120] la formación de nanotubos crecidos a partir de nanopartículas intermetálicas de  $\text{AlFe}$  y la descomposición de etanol a tiempos inferiores a los utilizados en el presente trabajo.

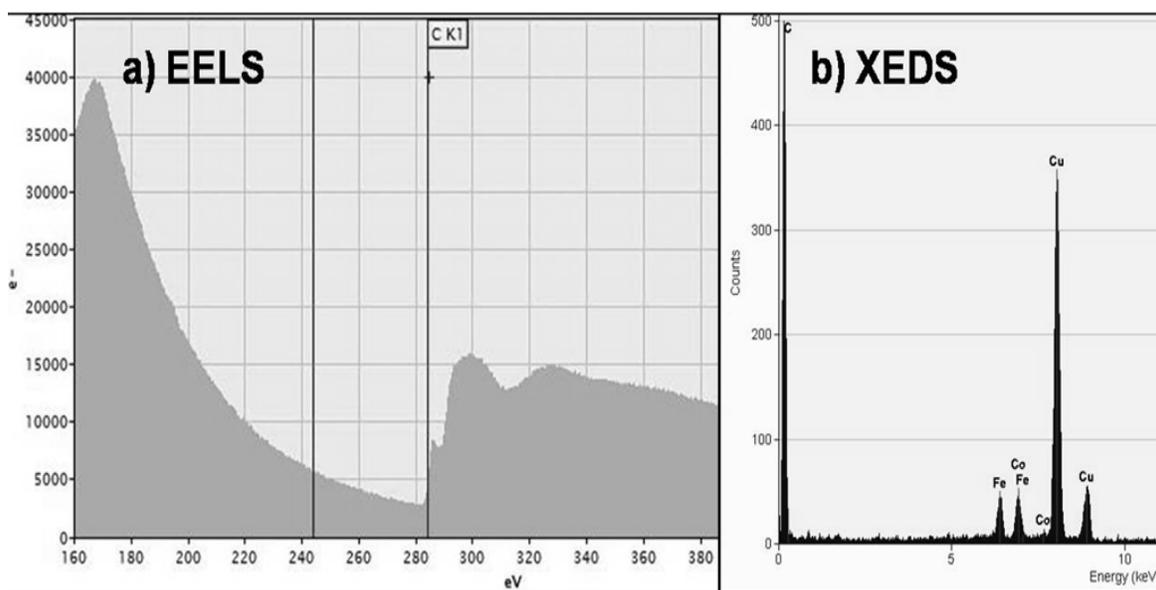


Figura 3.4.13. Análisis químico por ambas técnicas de una región con nanoestructuras de carbono, a) EELS y b) XEDS.

Sin embargo, existen múltiples reportes de investigaciones realizadas acerca de la molienda de nanotubos de carbono, empero, previamente fabricados por otras técnicas de crecimiento tales como CVD, ablación por Laser, etc. En donde se han identificado este tipo de nanoestructuras de carbono, lo que sugiere que se presentan como resultado de la descomposición de los nanotubos inducida por la energía de la molienda. La presencia de estas nanoestructuras ha sido relacionada [109-115], con la fractura de nanotubos de carbono durante la molienda mecánica.

En este trabajo se observa que con el tiempo de molienda, éstas nanoestructuras se deforman y disocian dada la energía del impacto procediendo a la formación de otras diferentes simetrías estructurales del carbono. Varias nanoestructuras de las mostradas ya han sido previamente reportadas, empero presentándose, en muestras producidas por

clorinación de carburos [91,92]. Sin embargo, al menos las formas correspondientes a la figura 13 a) y b) no se habían reportado. Se puede deducir que la molienda mecánica incrementa la formación de las diferentes morfologías de carbono por el distorsionamiento debido al golpeteo de las bolas con el material, lo cual conlleva a la formación de diversas nanoestructuras obtenidas bajo las presentes condiciones experimentales.

Una posibilidad de lograr nanoestructuras de un solo tipo, podría ser explorada extendiendo los tiempos del proceso para favorecer el equilibrio entre la energía suministrada y el límite de deformación del material, empero, se conoce ampliamente que los nanotubos de carbón se constituyen como el nanomaterial con más alto grado de deformación elástica existente, por tal, la presencia de diversas nanoestructuras observadas, bajo estas condiciones puede simplemente ser causa de la deformación elástica y plástica de los materiales basados en carbón, de tal forma que serían el resultado del desequilibrio de las formas más estables de carbón. Otras investigaciones, han mencionado [35-39] el carácter metaestable de estas estructuras contrario a la estabilidad bien comprobada de los nanotubos de carbono, por lo que se sugiere que las nanoestructuras de carbono aquí formadas, podrían haberse generado como resultado de la descomposición de los nanotubos de carbono, sin embargo, se sugiere también que estas nanoestructuras son formadas de manera directa a partir de la descomposición de la fuente de carbón (etanol) y el efecto distorsionador de la molienda mecánica de alta energía, lo que conlleva a que la formación de los nanotubos de carbón es más estable requiriendo menores energías de molienda, mientras que la energía subsiguiente de deformación provee la deformación de la nanoestructura, la cual tiene este carácter intrínseco.

De esto se puede deducir que la molienda mecánica incrementa la formación de las diferentes morfologías del carbono distorsionando por el golpeteo de las bolas al material y la formación directa de estas nanoestructuras dada la observación de ambos fenómenos. Por tanto un tratamiento térmico podría conllevar a la formación de nanotubos de carbón por la relajación de los esfuerzos obtenidos durante la molienda del material.

La síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica llamada mecanosíntesis en este caso, de polvos cuasicristalinos de composición  $Al_6Cu_2Fe$  y etanol como fuente de carbono, ha sido realizada con éxito, deduciéndose así, otra forma de producción de nanoestructuras de carbono.

Este proceso puede ser un nuevo método factible técnica y económicamente para la síntesis de nanoestructuras de carbono. Donde una gran diversidad morfológica en

nanoestructuras de carbono tales como; nanotubos de múltiple pared, fullerenos, onions, barrels, nanocápsulas, etc. se han obtenido por esta técnica de mecano-síntesis. Siendo la capacidad de adsorción de hidrógeno mejor en este tipo nanoestructuras comparándose con los nanotubos de carbono, estas son preferentemente utilizadas en las celdas de combustible. Los presentes resultados obtenidos a partir de la descomposición de etanol, catalizada por nanocuasicristales de  $Al_6Cu_2Fe$ , sugiere que las nanoestructuras de carbono aquí formadas podrían haberse formado de manera directa durante la molienda.

## CONCLUSIONES

### 3.2 MOLIENDA MECÁNICA EN SECO DE LA FASE $i$

Desde los análisis de DRX como de HREM de la molienda de bolas en seco de la fase  $i$  realizada en la presente investigación se puede concluir, que la fase cuasicristalina icosaedrales  $i$  es estable hasta 20 horas de molienda, dada la observación de regiones nanocuantales de aproximadamente 7 nm. Después de este tiempo la fase  $i$  se transforma progresivamente a la fase cristalina  $\beta$ , formándose casi en su totalidad a las 40 horas. El posible mecanismo de transformación puede ser debido a la inducción en estado sólido, de muchos defectos de red en la fase  $i$ , durante el procesamiento mecánico, reduciendo el empaquetamiento y el ordenamiento aperiódico de tal fase.

### 3.3 MOLIENDA MECÁNICA EN HÚMEDO

#### 3.3.1 Comportamiento microestructural de la mezcla de fases $\beta + i$

El mecanismo de fragilización ambiental inducida por la molienda mecánica en húmedo (1:0.1 y 1:1) de la mezcla de fases  $\beta+i$ , fue usada ~~esólo~~ para reducir el tamaño de partícula y obtener nanopartículas metálicas. Las mediciones de HREM y el mapeo químico elemental XEDS confirman que las nanopartículas tienen una estructura BCC con composición química Al-Cu-Fe. A tiempos de molienda relativamente cortos, la reducción en el tamaño de partícula aumentó, tanto como el porcentaje de humedad en los polvos también se incrementó. Esto indica que la reacción de fragilización avanza y consecuentemente, el tamaño de partícula de los polvos decrece en proporción. Durante la molienda mecánica en húmedo de la aleación la pérdida de aluminio en la fase  $i$  descompone el arreglo aperiódico, lo cual podría inducir esta transformación a la fase cúbica  $\beta$ . El proceso de la molienda ~~mecánica~~ en húmedo puede ser usado para obtener diversas nanopartículas de materiales que son susceptibles a la fragilización ambiental por hidrógeno.

#### 3.3.2 Comportamiento microestructural de la fase $\beta$ como fase única

Los resultados obtenidos de la molienda mecánica con una relación 1:6 de humedad (durante 1 hora) de la fase  $\beta$  de composición nominal en la aleación  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$  indicaron

la presencia de dos fases como resultado de la evolución de la reacción de fragilización por hidrógeno generada a partir de la reacción del aluminio de la fase de carácter intermetálico  $\text{Al}_5(\text{Cu,Fe})_5$ , la reducción del tamaño de partícula alcanza niveles nanométricos en la fase metálica empobrecida de aluminio, lo cual confirma que el hidrógeno interviene en este proceso progresivamente conforme la reacción procede, para disminuir el tamaño de los cristales de esta fase. De esta forma observando las variables utilizadas durante el proceso es posible que pueda ser empleado para la producción de partículas metálicas de otros sistemas que contengan aluminio y también como un proceso para la fabricación de alúmina. Sin embargo, para la utilización de las partículas metálicas debe todavía trabajarse en un método para recuperar la fase cerámica o modificar las condiciones químicas o físicas de la molienda, por ejemplo, el potencial de hidrógeno pH, o inhibidores de la precipitación de la alúmina para el empleo directo de tales nanopartículas.

En la molienda mecánica en húmedo de las composiciones  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  y  $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{20}$  de la fase  $\beta$  se observó una mayor proporción en la producción de la fase hidróxido de aluminio con la relación 1:6 de la fase de mayor contenido de aluminio, siendo esto un indicativo de que durante la molienda en esta relación, se da una mayor reacción de fragilización y como consecuencia una mayor producción de hidrógeno, deduciéndose así que el porcentaje de aluminio en la aleación influye directamente para la fragilización del material y formación de bayerita. También se puede deducir que, a medida que el aluminio aumenta en la aleación la posibilidad del par Al-Al se incrementa en la red cristalina por lo cual la fragilización también se incrementa siendo así entonces esta, una condicionante importante para tener éxito en el proceso de reacción. De otra manera, este proceso presenta una producción de hidrógeno que a la postre es el causante principal de la fragilización de los materiales base aluminio.

### 3.3.3 Comportamiento microestructural de la fase i como fase única

A partir de la molienda mecánica en húmedo de la fase cuasicristalina i, estos resultados conllevan a la conclusión de que los cuasicristales no se fragilizan de acuerdo al mecanismo que sucede con los materiales intermetálicos. Otra deducción en base a estos resultados, se presenta en el sentido de que la reacción de fragilización se está llevando a cabo en la superficie de los cuasicristales sin que éstos, tiendan a transformarse.

A partir de estos estudios se puede sugerir que los cuasicristales icosaedrales no pueden ser fragilizados directamente por la reacción de fragilización o ruptura por

hidrógeno monoatómico (que causa clivaje), siendo una de las posibles causas, el elevado factor de empaquetamiento cuasiperiódico de átomos en estas fases.

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión indican que la fase cerámica  $\alpha$  encapsula completamente a la fase cuasicristalina que impide su observación y evidencia. Pero de acuerdo a los análisis de DRX y MEB, estos resultados en su conjunto sugieren que los cuasicristales pueden estar en el orden nanométrico y que la fase cerámica podría ser un condicionante para encontrarse en equilibrio.

### 3.3.4 Evaluación del hidrógeno generado como función de la estructura

De acuerdo con las aleaciones empleadas en la evaluación de hidrógeno, los resultados que con la disminución del aluminio en la aleación, se presenta una disminución muy marcada en la producción de hidrógeno. En este caso se atribuye este comportamiento a la reducción de pares Al-Al en la red cúbica, lo que reduce la fuerza de cohesión del sólido induciendo una mayor fragilización del sistema.

De las aleaciones de mayor contenido de aluminio como la fase cuasicristalina  $\alpha$   $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$  y fases cristalinas  $\beta$  de composiciones  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{14}$  y  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{17}$  serían convenientes para la aplicación en celdas de combustible manipulando la cantidad de muestra. Los sistemas de mayor contenido de aluminio serían viables para explorar la posibilidad de controlar la cinética de producción de hidrógeno requerido por una celda de combustible. La relación 1:6 de humedad y el tiempo de molienda (1 hora) son las condiciones más eficientes para producir hidrógeno por molienda mecánica en húmedo. El contenido de aluminio en otros sistemas, es parte fundamental para explorar la posibilidad de producir hidrógeno acelerando el proceso de fragilización por molienda mecánica en húmedo.

## 3.4 MOLIENDA MECÁNICA EN MEDIOS DE CARBONO

En la molienda mecánica con etanol, se observa que con el tiempo de molienda, estas nanoestructuras se deforman y disocian dada la energía del impacto procediendo a la formación de otras diferentes simetrías estructurales del carbono.

La molienda mecánica incrementa la formación de las diferentes morfologías de carbono por el distorsionamiento debido al golpeteo de las bolas con el material, lo cual

conlleva a la formación de diversas nanoestructuras obtenidas bajo las presentes condiciones experimentales.

La molienda mecánica incrementa la formación de las diferentes morfologías del carbono distorsionando por el golpeteo de las bolas al material y la formación directa de estas nanoestructuras dada la observación de ambos fenómenos.

La síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica llamada mecano-síntesis en este caso, de polvos cuasicristalinos de composición  $Al_6Cu_2Fe$  y etanol como fuente de carbono, ha sido realizada con éxito, deduciéndose así, otra forma de producción de nanoestructuras de carbono.

Este proceso puede ser un nuevo método factible para la síntesis de nanoestructuras de carbono. Donde una gran diversidad morfológica en nanoestructuras de carbono tales como; nanotubos de múltiple pared, fullerenos, onions, barrels, nanocápsulas, etc. se han obtenido por esta técnica de mecano-síntesis. Siendo la capacidad de adsorción de hidrógeno mejor en este tipo nanoestructuras comparándose con los nanotubos de carbono, estas podrían ser preferentemente utilizadas en las celdas de combustible.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Manijeh Razeghi, fundamentals of solid state engineering, 2nd Edition Springer, EISBN: 0-387-2875 1-5 (ebook), (2006)p12.
- [2] Baker, I., Thayer School of Eng., Dartmouth College, Hanover, NH, USA, ICDD Grant-in-Aid,(1993).
- [3] D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys.Rev.Lett 53,1951 (1984).
- [4] R. Penrose. The Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications, 10, 1974.
- [5] N. G. de Bruijn. Mathematics proceedings, A84, 1981.
- [6] Joshua E. S. Socolar and Paul J. Steinhardt, Phys. Rev. B, Vol. 34, No. 2 (1986) 617-651.
- [7] Rokhsar, D. S.; Mermin, N. D.; Wright, D. C. Rudimentary quasicrystallography: the icosahedral and decagonal reciprocal lattices. Phys. Rev. 1987, B35, 5487-5495.
- [8] A. L. Mackay. Sov. Phys. Cristallogr., 26:517, 1981.
- [9] A. L. Mackay. Crystallography and the Penrose pattern. Physica, 114A:609–613, 1982.
- [10] Veit Elser, Phys. Rev. B, Vol. 32, No 8,1984, 4892-4898.
- [11] J. W. Cahn, D. Shechtman, and D. Gratias. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals, *Journal of Materials Research*, 1:13.26, 1986.
- [12] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessière, S. Lefebvre, M. Cornier-Quinquandon, and D. Gratias. Icosahedral AlCuFe alloys: towards ideal quasicrystals. *Journal de Physique*, 51: 417.431, 1990.
- [13] M. Cornier-Quinquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz, and D. Gratias. Neutron-diffraction study of icosahedral Al-Cu-Fe single quasicrystals. *Physical Review*, B44(5):2071.2084, 1991.
- [14] A. Yamamoto and K. N. Ishihara. Penrose patterns and related structures. II. Decagonal quasicrystals. *Acta Crystallographica*, A44:707.714, 1988.
- [15] A.J. Bradley and H.J. Goldschmidt, J.Inst. Metals 65, (1939).
- [16] Tsai, A. Inoue, and Masumoto, J.Appl. Phys., Vol 26, (1987) L1505-L1507.
- [17] Calvayrac et al.. Mat. Sci. Eng., A133, (1991) 383-387.
- [18] G. Rosas et al., Materials Letters 36, (1998)229-234.
- [19] G. Rosas et al., Materials Science and Engineering A298 (2001)79-83.
- [20] G. Rosas et al., Materials Letters 47 (2001)225-230.
- [21] E Maciá, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 397–441
- [22] T. Eisenhammer, A. Trampert, Physical Rev. Lett. 78 (1997) 2.
- [23] Hume-Rothery, W. J. Inst. Metals 1926, 35, 295.
- [24] Tsai, A. P.; Guo, J. Q.; Abe, E.; Takakura, H.; Sato, T. J. Nature 2000, 408, 537.
- [25] Tsai, A. P. In Physical Properties of Quasicrystals; Stadnik, Z. M., Ed.; Springer: New York, 1999; p 23.
- [26] F Hippen et al, Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 11 189-1 1209.

- [27] Hutchings, I. M. Tribology: Friction and wear of engineering materials; CRC: Boca Raton, FL, 1992.
- [28] Chemical Engineers' Handbook; Perry, R. H., Chilton, C. H., Ed.; McGraw-Hill Book: New York, 1973.
- [29] Dubois, J. M.; Weinland, P. CNRS, Nancy, France, Coating Materials for Metal Alloys and Metals and Method, Eur. Patent EP 0356287 A1 and U.S. Patent 5,204,191, April 20, 1993.
- [30] Koester, U.; Liu, W.; Liebertz, H.; Michel, M.J. Non-Cryst. Solids 1993, 153-154, 446-452.
- [31] Kang, S. S.; Dubois, J. M.; von Stebut, J. J. Mater. Res. 1993, 8, 2471.
- [32] Dubois, J. M. In Proceedings of the Conference New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications; Goldman, A. I., Sordelet, D. J., Thiel, P. A., Dubois, J. M., Eds.; World Scientific: Singapore, 1997; pp 208-215.
- [33] Metals Handbook: Desk Edition; Boyer, H. E., Gall, T. L., Eds.; Am. Soc. for Metals: Metals Park, OH, 1984.
- [34] Handbook of advanced materials, A John Wiley & Sons, INC., Publication, James K. Wessel, Wessel & Associates, Oak Ridge, Tennessee, p 487(2004).
- [35] N. J. Petch and R. Stables, Nature, 169, 842 (1952)
- [36] R. A. Oriano, Proc. Symp. on Fundamentals of SCC, National Association of Corrosion Engineers, NACE, Houston, 1969. p. 32.
- [37] J. M. West, Metal Sci., 11, 534-540 (1980)
- [38] B. A. Bilby and J. Hewitt, Acta Metall. 10, 587 (1962)
- [39] Liu, C. T., Lee, E. H., and McKamey, C. G., Scripta Metall, 23, 875(1989).
- [40] Liu, C. T., McKamey, C. G., and Lee, E. H., Scripta Metall, 24, 385(1990).
- [41] McKawey, C.G, In: Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic compounds. Stoloff, N.S., Sikka, V.K., Eds., International Thomson Publishing, 351-391(1996).
- [42] Chen G.L. & C.T. Liu, Moisture induced environmental embrittlement of Intermetallics. International Materials Reviews 46, 253-270(2001).
- [43] Salazar M., R. Pérez & G. Rosas, Environmental embrittlement characteristics of the AlFe and AlCuFe intermetallic systems. J. New Mat. Electrochem. Systems 8, 97-100( 2005).
- [44] Gerardo Rosas, El sistema Al-Cu-Fe: aspectos microestructurales y diagrama de fase., tesis doctoral, Universidad Autónoma del estado de Morelos, 1987.
- [45] R.A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, ISBN 978-0-387-77711-5, Springer(2009)p1
- [46] Gregor Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, ISBN 0-8493-0877-1, CRC Press LLC(2003)p89.
- [47] Bent Sorensen, Hydrogen and Fuel Cells, ISBN: 0-12-655281-9, Elsevier Academic Press (2005)p12.
- [48] R. Esparza, Estudios de materiales nanoestructurados para su aplicación en una celda de combustible del tipo PEM, (2006)p7.

- [49] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, Hydrogen/Storage materials for mobile applications, *Nature*, vol. 414 (2001).
- [50] European Commission, Hydrogen energy and fuel cells, ISBN 92-894-5589-6, European Communities(2003).
- [51] Basic research needs for the hydrogen economy , Second Printing, U.S. Department of Energy, Basic Research Challenges for Hydrogen Storage , Washington, DC, 2004, pp. 31–51.
- [52] W. Grochala , P.P. Edwards , “ Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen ,” *Chem. Rev.* 104 (2004) 1283 – 1315 .
- [53] G. Sandrock , “ A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view ,” *J. Alloys Compd.* 293–295 (1999) 877 – 888.
- [54] L. Schlapbach , L.A. Züttel , “ Hydrogen-storage materials for mobile applications ,” *Nature* 414 (2001) 353 – 358.
- [55] D.K. Slattery, M.D. Hampton, “ Complex hydrides for hydrogen storage ,” In Proceedings of the 2002 U.S. D.O.E. Hydrogen Program Review NREL/CP-610–32405, Golden, CO.
- [56] G. Sandrock , R.C. Bowman Jr. , “ Gas-based hydride applications: recent progress and future needs ,” *J. Alloys Compd.* 356–357 (2003) 794 – 799.
- [57] J.A. Ritter , A.D. Ebner , J. Wang , R. Zidan , “ Implementing a hydrogen economy ,” *Mater.Today* 6 (9) (2003) 18 – 23.
- [58] A. Züttel , “ Materials for hydrogen storage,” *Mater. Today* 6 (9) (2003) 24 – 33.
- [59] F. Schüth, B. Bogdanovic´, M. Felderhoff, “ Light metal hydrides for hydrogen storage, ”*Chem. Commun.* (2004) 2249–2258.
- [60] D. Chandra , J.J. Reilly , R. Chellappa , “ Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art ,” *JOM* 58 (2006) 26 – 32.
- [61] R.A. Varin , S. Li , Z. Wronski , O. Morozova , T. Khomenko , “ The effect and sequential and continuous high energy impact mode on the mechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> ,” *J. Alloys Compd.* 390 (2005) 282 – 296 .
- [62] Lluís Soler, Jorge Macanas, María Muñoz, Juan Casado, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 144–149.
- [63] U. Eberle, G. Arnold, R. von Helmolt, *J. Power Sources* 154 (2006) 456–460., Z.F. Hou, *J. Power Sources* 159 (2006) 111–115.
- [64] David Belitskus, Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen, *J. Electrochem. Soc.:* ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY, Vol.1i17, No. 8(1970).
- [65] O.V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov, *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 58–62.
- [66] MENG Qing-Bo et al., A New Method for Generating Hydrogen from Water, *Chin. Phys. Lett.* Vol. 25, No. 9 (2008) 3482.

- [67] Lluís Soler et al., Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate, *Int J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1038 –1048.
- [68] Richard W. Siegel, *Nanostructure Science and Technology*, Kluwer Academic Publisher (1999).
- [69] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, Govindaraj, and Manashi Nath, *Chemphyschem*, 2, 78-105(2001).
- [70] R.A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, ISBN 978-0-387-77711-5, Springer (2009) p291.
- [71] R.A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer ISBN 978-0-387-77711-5, e-ISBN: 978-0-387-77712-2 (2009) p23.
- [72] L.V. Radushkevich , V.M. Lukyanovich , “O structure ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zelaznom kontakte” (in Russian) , *Zurn. Fisic. Chim.* 26 (1952) 88 – 95.
- [73] A. Oberlin , M. Endo , T. Koyama , “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,” *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 335 – 349 .
- [74] H.W. Kroto , J.R. Heath , S.C. Obrien , R.F. Curl , R.E. Smalley , “C-60-Buckminsterfullerene,” *Nature* 318 (6042) (1985) 167.
- [75] A.M. Legendre *Éléments de géométrie*. Paris (1794).
- [76] S. Iijima , “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, 354 (1991) 56.
- [77] T.W. Ebbesen , P.M. Ajayan , “Large-scale synthesis of carbon nanotubes,” *Nature* 358 (6383) (1992) 220 – 222.
- [78] D.S. Bethune , C.H. Kiang , M.S. Devries , G. Gorman , R. Savoy , J. Vazques , R. Beyers, “Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic layers,” *Nature* 363 (6430) (1993) 605 – 607 .
- [79] C. Journet , D.K. Maser , P. Bernier , A. Loiseau , M. Lamy de la Chapelle , S. Lefrant , P. Deniard , R. Lee , J.E. Fischer , “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by electric-arc technique,” *Nature* 388 (1997) 756 – 758.
- [80] S. Iijima , T. Ichihashi , “Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter,” *Nature* 363 (6430)(1993) 603 – 605 .
- [81] A. Dillon , K. Jones , T. Bekkedahl , C. Kiang , D. Bethune , M. Heben , “Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes,” *Nature* 386 (6623) (1997) 377 – 379.
- [82] R. Baker , A. Chambers , C. Park , N. Rodriguez , R. Terry , “Hydrogen storage in graphite nanofibers,” *J. Phys. Chem. B* 103 (1998) 277 – 281.
- [83] T. Bose , R. Chahine , E. Poirier , “Hydrogen adsorption in carbon nanostructures,” *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 831 – 835.
- [84] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579(1992).
- [85] L. Henrad, E. Hernandez, P. Barnier, A. Rubio, *Phys. Rev. B* 60, 12 (1999).
- [86] Jian Ping Lu, *J. Phys. Cond-Mat*, 9407079 v1, (2004).
- [87] Z. C. Tu and Z. C. Ou-Yang, *J. Phys. Cond-Mat*, 0205544 v3, (2005).

- [88] Alca Quispe Fernando, Estructura y síntesis de nanotubos de carbono, Tesis Digitales UNMSM.
- [89] Mauricio Terrones, et al., Structural Chemistry, Vol. 13, Nos. 3/4,(2002).
- [90] F. Banhart "The transformation of graphitic onions to diamond under electron irradiation" Journal of Applied Physics 81, 3440-3445 (1997).
- [91] Y. Gogotsi, CARBON NANOMATERIALS, by Taylor and Francis Group, LLC (2006) p211.
- [92] Kusunoki, M. et al., Formation of self-aligned carbon nanotube films by surface decomposition of silicon carbide, Phil. Mag. Lett., 79, 153–161, 1999.
- [93] J.S. Benjamin , “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying,” Metall. Trans. 1 (1970) 2943 – 2951 .
- [94] R.A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer ISBN 978-0-387-77711-5,( 2009)p27-55.
- [95] Suryanarayana C, Non-equilibrium processing of materials. Oxford: Pergamon Press,1999.
- [96] Suryanarayana C. Bibliography on mechanical alloying and milling. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, 1995.
- [97] J.S. Benjamin , “Mechanical alloying,” Sci. Amer. 234 (1976) 49 – 48.
- [98] C. Suryanarayana , Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
- [99] Eckert J, Schultz L, Urban K. Appl Phys Lett 1989;55:117-9.
- [100] Ivanov E, Konstanchuk IG, Bokhonov BD, Boldyrev VV. Reactivity of Solids 1989;7:167-72.
- [101] Hellstern E et al., Multicomponent ultra@ne microstructures, vol. 132. Pittsburgh, PA: Mater. Res.Soc, (1989) p137-42.
- [102] Eckert J, Schultz L, Urban K. Appl Phys Lett 1989;55:117-9.
- [103] D.R. Maurice , T.H. Courtney , “Modeling of mechanical alloying: Part 1. Deformation, coalescence, and fragmentation mechanisms,” Metall. Met. Trans. A 25( 1) (1994) 147 – 148 .
- [104] G. Roy , “Orientation of principal stress components,” Exp. Tech. 18 (1994). 37–40.
- [105] S.N. Zhurov , “Mechanochemistry: The mechanical activation of covalent bonds,” Inter. J. Fracture Mech. 1 (1965) 311 .
- [106] R.A. Varin , T. Czujko , “Overview of processing of nanocrystalline hydrogen storage intermetallics by mechanical alloying/milling,” Mater. Manuf. Proc. 17 (2002) 129 – 156.
- [107] R.A. Varin , Ch. Chiu , T. Czujko , Z. Wronski , “Feasibility study of the direct mechanochemical synthesis of nanostructured magnesium tetrahydroaluminate (alanate) [Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ] complex hydride,” Nanotechnology 16 (2005) 2261–2274.
- [108] R.B. Schwarz , R.R. Petrich , C.H. Saw, “The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy by mechanical alloying,” J. Non-Cryst. Solids, 76 (2–3) (1985) 281–301.
- [109] Y.B. Li et al., Carbon 37 (1999) 493 –497.
- [110] Y.A. Kim et al., Chemical Physics Letters 355 (2002) 279–284.

- [111] F. Liu et al., *Carbon* 41 (2003) 2527–2532.
- [112] N. Pierard et al., *Carbon* 42 (2004) 1691–1697.
- [113] Akos Kukovecz et al., *Carbon* 43 (2005) 994–1000
- [114] J.-H. Ahna, H.-S. Shin a, Y.-J. Kimb, H. Chungc, *Journal of Alloys and Compounds* 434–435 (2007) 428–432.
- [115] Yu Feng Sun et. al ,*Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 30–34.
- [116] Y. Oh et al., *Scripta Materialia* 56 (2007) 741–744.
- [117] P.C. Ma et al., *Chemical Physics Letters* 458 (2008) 166–169.
- [118] Hui Ren et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71(2010)145–148.
- [119] G. Rosas, J. Sistos, J.A. Ascencio, A. Medina, R. Perez, *Applied Physics A* 80 (2005) 377.
- [120] G. Rosas et al., *Materials Letters* 61 (2007) 860–863
- [121] Asahi, N., Maki, T., Matsumoto, Sh. and Sawai, T., *Mater. Sci. Eng. A*, 1994, 841, 181–182.
- [122] A. I. Salimon, A. M. Korsunsky, E. V. Shelekhov, T. A. Sviridova, S. D. Kaloshkin, V. S. Tcherdyntsev and Yu. V. Baldokhin, *Acta mater.* 49 (2001) 1821–1833.
- [123] S. M. Lee †, B. H. Kim, S. H. Kim, W. T. Kim and D. H. Kim, *Philosophical Magazine Letters*, 2001, VOL. 81, NO. 7, 483-493
- [124] G. Rosas, *Mat let.* 2001, 225-230.

## ANEXOS

### A1 Cálculo teórico de la producción de hidrógeno y bayerita a partir de 1 g de aluminio.

Datos:

Densidad del hidrógeno (25 °C)  $\rho_{H_2} = 0.08988 \text{ g/L}$ .

Peso atómico del aluminio (PA) = 27 g/mol.

PA del oxígeno = 16 g/mol.

PA del hidrógeno = 1 g/mol

Reacción	2Al	3H <sub>2</sub> O	2Al(OH) <sub>3</sub>	3H <sub>2</sub>
Peso Atómico/Molecular	54	54	156	6
Calculo: 1g de Al para producir Hidrógeno	1			X=6(1)/54g=0.1111g de H V=0.1111g/0.08988(g/L) =1.236 L
Calculo: 1g de Al produce bayerita	1		X=156(1)/54g=2.88g	

### A2 Cálculo de la producción de hidrógeno a partir del % en pérdida de peso en TGA

Un ejemplo de la producción de hidrógeno del aluminio que fue molido y transformado a bayerita se basa principalmente en el % de pérdida de peso medido desde la curva del TGA.

- El peso total de la muestra es de 10 mg de bayerita cargados previamente en el análisis, obteniéndose un 30% de pérdida de peso durante la deshidratación marcada por la curva TGA.
- La cantidad de agua (H<sub>2</sub>O) perdida es 3.0 mg y su equivalencia en la base de cálculo a 1 gr de muestra tratada es de 0.3 gr.
- El % peso de hidrógeno contenido en ella, es de % wt H = PM (H<sub>2</sub>)/PM(H<sub>2</sub>O) es decir % wt H<sub>2</sub>=2/18.
- Si se tiene 0.3 gr de agua entonces la cantidad de hidrógeno producido es de 0.3(2/18)=0.03333 gr.
- Finalmente el volumen de hidrógeno es V=m/p=(0.03333gr)/( 0.08988gr/L)= 0.375... L=370 mL por gramo de muestra de Al(OH)<sub>3</sub>, sin embargo para 1 gr de

aluminio que produce 2.88 gr de bayerita se producen finalmente  $375 * 2.88 = 1080$  mL.

- Incertidumbre relativa de acuerdo al hidrógeno calculado en el caso ideal es de  $1236 - 1065 / 1236 = 13\%$

De esta manera se han calculado las diferentes cantidades de hidrógeno de las muestras tratadas por molienda mecánica en húmedo.