



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

**“Efecto de la reacción de fragilización por hidrógeno asistida
por molienda mecánica en cuasicristales Al-Cu-Co en la
producción de nanoestructuras y cogeneración de hidrógeno”**

TESIS

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

PRESENTA

José Oswald Téllez Vázquez

Asesor

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo

Morelia Michoacán; Octubre del 2011

Resumen

En el presente trabajo se hace un estudio sobre el efecto de la fragilización por hidrógeno del intermetálico cuasicristalino $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$, y la participación de la fragilización en la síntesis de nanoestructuras y generación de hidrógeno.

En primer lugar, la aleación se ha obtenido por medio de colada convencional, en técnica, así como un mayor costo. Posteriormente, se realiza molienda mecánica de alta energía del intermetálico con la finalidad de evaluar su estabilidad bajo estas condiciones y a distintos tiempos de molienda. Enseguida, se realizan moliendas en presencia de agua, con el objetivo de evaluar el efecto que tiene la fragilización por hidrógeno en la síntesis de nanopartículas y cogeneración de hidrógeno por la reacción del aluminio presente en la aleación y el agua.

Una selección de polvos obtenidos en la primera serie de moliendas, se hacen reaccionar con soluciones de $NaOH$, en las cuales el aluminio presente en la aleación reacciona con el hidróxido, liberándose hidrógeno. El objetivo de esta serie de experimentos es evaluar el efecto de la fragilización por hidrógeno, en la generación de hidrógeno a partir sólo de la reacción de la aleación pulverizada con la solución de $NaOH$. En este caso, es posible tener un mayor control de la reacción para generar hidrógeno. La aleación pulverizada, presenta una mayor área superficial específica; de esta manera el área de contacto con la solución alcalina es mayor, lo que aumenta el aprovechamiento de los reactivos.

Finalmente, se hace una evaluación de la participación de la fragilización por hidrógeno en la aleación $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$, en la síntesis de nanoalambres de Al_2O_3 . En este caso, la aleación es sometida a un tratamiento térmico a $900\text{ }^{\circ}C$, este tratamiento se realiza por 24 hrs para dar tiempo al reblandecimiento de la aleación, entonces es enfriada súbitamente e impregnada por una atmósfera de vapor de agua, la cual reacciona con el aluminio líquido de la aleación y forma nanoalambres, que crecen a partir de nanopartículas desprendidas de la misma aleación en los primeros instantes de la reacción.

La caracterización de los productos de los experimentos, mostraron que es posible obtener, a partir de colada convencional, la fase cuasicristalina decagonal del sistema Al-Cu-Co, y que esta es inestable bajo prolongados periodos de molienda (aproximadamente 20 hr), transformándose a una fase cristalina del tipo B2. También se confirmó que la reacción de fragilización, se desarrolla durante la molienda mecánica de la aleación en presencia de agua, liberando hidrógeno que participa en la disminución del tamaño de grano hasta el estado nanométrico. Sin embargo, los resultados mostraron que esta reacción es más eficiente, para generar hidrógeno, al promoverla entre polvos de la aleación y soluciones de *NaOH*.

Por último, la caracterización de los productos de la reacción de polvos de la aleación a alta temperatura y vapor de agua, mostraron que es posible obtener nanoalambres a partir de esta técnica. Los nanoalambres así obtenidos, tienen una distribución de diámetros uniforme, cuyo promedio es de 37 nm. Además se pudo determinar que estos nanoalambres son de una fase tetragonal de alúmina.

OBJETIVOS

Objetivo general.

Evaluar en las aleaciones del sistema Al-Cu-Co, la reacción de fragilización por hidrógeno, para la formación de nanoestructuras y como material para la producción de hidrógeno, asistiendo a la reacción mediante molienda mecánica de alta energía.

Objetivos específicos.

- 1.- Obtener mediante colada convencional y subsiguiente caracterización estructural la fase cuasicristalina Al-Cu-Co.
- 2.- Realizar estudios de estabilidad de la aleación Al-Cu-Co como función del tiempo de molienda mecánica en seco y temperatura tratamiento térmico, y la subsiguiente caracterización del material.
- 3.- Evaluar la reacción de fragilización para obtener las mejores condiciones de la generación de hidrógeno, en los siguientes parámetros: relación de humedad (peso agua:peso de aleación, gr.), tiempo de molienda (min.), activación de polvos por molienda antes de la reacción (min.) y pH de la solución.
- 4.- Evaluación de la reducción del tamaño de cristal para la obtención de nanopartículas y nanoalambres después de la reacción de fragilización obtenida por molienda mecánica y tratamientos térmicos.

Índice

Resumen.....	i
OBJETIVOS.....	iii
Índice.....	iv
Índice de Figuras.....	vii
INTRODUCCIÓN.....	xi
CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
I.1. Propiedades estructurales de Intermetálicos y Cuasicristales.	1
I.1.1. Propiedades y aplicaciones.	7
I.2. Fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos y cuasicristales.	9
I.2.1 Efecto en las propiedades mecánicas.	10
I.2.2 Mecanismos de fragilización.....	11
I.2.3 Fragilización por hidrógeno vista como una técnica para la generación de H ₂	13
I.2.4 Fragilización por hidrógeno vista como una técnica para la obtención de nanocristales.....	15
I.3. Importancia del hidrógeno, en las celdas de combustible.....	16
I.3.1 Almacenamiento de hidrógeno.	18
I.4. Producción de hidrógeno a partir de metales.....	20
I.4.1 Aluminio puro.....	20
I.4.2 Aleaciones de aluminio.....	23
I.4.3 Otros metales	24
I.5 Nanotecnología.....	26
I.5.1 Técnicas abajo-arriba.	30
I.5.2 Técnicas arriba-abajo.	31
I.5.3 Clasificación de las nanoestructuras.....	32
I.5.4 Nanopartículas.....	33
I.5.5 Nanoalambres	34
I.5.6 Síntesis de nanoestructuras 1D.....	36
I.5.7 Método vapor-líquido-sólido (VLS).....	36
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39

II.1. Obtención de muestras por colada convencional.....	39
II.2. Molienda mecánica de alta energía (seco).	41
II.3. Generación de hidrógeno.....	42
II.3.1. Molienda mecánica en presencia de humedad.....	42
II.3.2 Polvos activados con molienda mecánica.	44
II.4 Síntesis de nanoalambres de Al_2O_3	46
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
III.1 Caracterización de las aleaciones.....	48
III.1.1 DRX	48
III.1.2 MET	50
III.1.3 MEB	52
III.1.4 Análisis TG y CDB	55
III.2. Molienda mecánica en seco.....	56
III.2.1 DRX	56
III.2.2 MET	58
III.2.3 Análisis CDB	64
III.2.4 DRX de polvos sometidos a tratamiento térmico	66
III.3 Molienda mecánica en húmedo	67
III.3.1 DRX; moliendas con humedad variable.....	67
III.3.2 CDB y ATG; moliendas con humedad variable.....	69
III.3.3 DRX; moliendas con tiempo variable	70
III.3.4 CDB y ATG; moliendas con tiempo variable.....	71
III.3.5 MEB; Muestra obtenida por molienda en presencia de agua	73
III.3.6 MET; muestra obtenida por molienda en presencia de agua.....	74
III.4. Evaluación de la generación de hidrógeno	76
III.4.1. Evaluación de hidrógeno durante la molienda mecánica en húmedo ..	77
III.4.2. Evaluación de hidrógeno por medio de polvos activados por molienda mecánica.	80
III.5. Evaluación de la reacción de fragilización para la obtención de nanoalambres.	83
CAPITULO IV. CONCLUSIONES.....	94

IV.1 COLADA CONVENCIONAL Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LA FASE DE PARTIDA.	94
IV.2 MOLIENDA MECÁNICA EN SECO	95
IV.3 MOLIENDA MECÁNICA EN HUMEDO Y POLVOS ACTIVADOS.....	95
IV.4 EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE FRAGILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE NANOALAMBRES.	96
BIBLIOGRAFIA.....	98
Apéndice I.....	106
Cálculo del hidrógeno producido durante molienda mecánica en húmedo.	106

Índice de Figuras

Figura 3. 1. Patrones de difracción de DRX de las aleaciones de partida de composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ y $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{13}\text{Co}_{20}$ (% at).....	49
Figura 3. 2. Patrones de difracción de electrones de una muestra de la aleación $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$; a) se muestra la simetría 10 característica de la fase decagonal, b) y c) eje pseudo 2 y eje 2, respectivamente. d) eje de zona [111] de una fase cristalina B2.....	50
Figura 3. 3. Imagen de alta resolución de una muestra de la aleación $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ a), acompañada de un segmento de imagen filtrada b) y su FFT en c).	51
Figura 3. 4. Imágenes de electrones retrodispersados, obtenidas en MEB de las aleaciones a) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$, y d) $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{13}\text{Co}_{20}$. b) y c) muestran los análisis químicos de las regiones 1 y 2 respectivamente de a), e) y f) muestran los análisis químicos de las regiones I y II respectivamente de d).....	53
Figura 3. 5. Micrografía de granos de la aleación de composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$, se puede observar la presencia de decaprismas característicos de la fase decagonal.	54
Figura 3. 6. Gráficas de DSC y TGA de las aleaciones de partida.....	56
Figura 3. 7. Se muestran los patrones de difracción de rayos-X de polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía durante 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 20 hrs, y de la muestra de partida.....	57
Figura 3. 8. a) Imagen de alta resolución, se aprecia el contraste de algunos arreglos en forma de donas, b) imagen filtrada en la que puede ver mejor el	

contraste y la simetría diez y cinco, d) FFT que muestra el arreglo ordenado de diez puntos alrededor de un punto central, característico de la fase D. 59

Figura 3. 9. a) Imagen de una región amorfa, su FFT abajo, no muestra puntos de difracción que indiquen un ordenamiento, b) imagen en la que se puede ver un ordenamiento cristalino y su FFT abajo indicando una estructura cristalina, c) en esta imagen se aprecia un ordenamiento en forma de línea, su FFT presenta puntos de difracción, ordenadas en una línea a distancias cuasiperiódica, 60

Figura 3. 10. Imágenes de alta resolución de regiones cuasicristalinas obtenidas de muestras molidas por 5 hrs. 61

Figura 3. 11. a) Imagen de región cristalina B2 en molienda de 20 hrs, b) pequeña región cristalina rodeada de una gran región amorfa molida por 10 hrs. 62

Figura 3. 12. Imágenes de alta resolución de varias regiones nanocristalinas obtenidas de la muestra correspondiente a 20 horas de molienda. 63

Figura 3. 13. Gráficas DSC de las muestras molidas por 1, 5, 10 y 20 hrs. 65

Figura 3. 14. Patrones de difracción de RX de los polvos de colada y sometidos a tratamiento térmico a 900 °C por 24 hrs..... 66

Figura 3. 15. Difractogramas de RX de muestras molidas a diferentes grados de humedad, durante 1 hr. 68

Figura 3. 16. Gráficas de DSC para muestras molidas durante 1 hr a diferentes concentraciones de humedad. 69

Figura 3. 17. Gráficas de TGA para muestras molidas durante 1 hr a diferentes concentraciones de humedad. 70

Figura 3. 18. Difractogramas de RX de muestras molidas a diferentes tiempos y relación de humedad 1:10 gr/ml. 71

Figura 3. 19. Gráficas de DSC para moliendas a diferentes tiempos y una concentración de humedad constante de 1:10 gr/ml..... 72

Figura 3. 20. Gráficas de TGA para moliendas a diferentes tiempos y una concentración de humedad constante de 1:10 gr/ml..... 73

Figura 3. 21. imágenes del mapeo químico obtenido por SEM, de una muestra molida durante 1hr y con relación de humedad 1:10 gr/ml..... 74

Figura 3. 22. Imágenes de alta resolución de nanopartículas obtenidas mostrando un interlineado aproximadamente de 0.2 nm correspondiente a los planos (110) de la fase cristalina..... 75

Figura 3. 23. Imágenes de alta resolución de nanopartículas mostrando en a) una partícula STP en b) una fcc deformada, c)-f) del tipo fcc, e) y f) muestras una distancia cercana a los planos (100) de la fase cristalina. 76

Figura 3. 24. Gráfica de volumen de hidrógeno generado en moliendas con razón de peso agua:peso polvos variable de 1:1 hasta 1:10 y 1hr de molienda. 78

Figura 3. 25. Gráfica de volumen de hidrógeno generado en moliendas con una razón de peso agua:peso polvos de 1:10 y diferentes periodos de molienda. 80

Figura 3. 26. Gráfica de volumen de hidrógeno generado vs tiempo, en la reacción de polvos activados y una solución de NaOH, pH=13..... 82

Figura 3. 27. Imagen de nanopartículas obtenidas mediante molienda en un medio húmedo con PH básico, modificado por Na(OH)..... 83

Figura 3. 28. Patrones de difracción de RX de los polvos de colada y de polvos de colada sometidos a tratamiento térmico a 900 °C por 24 hrs. 84

Figura 3. 29. a) Imagen obtenida por MEB de la muestra sometida a tratamiento térmico a 900 °C y enfriada al ambiente, b) análisis químico de las formaciones esféricas y pared del grano.	85
Figura 3. 30. Micrografía obtenida por MEB de la muestra en la que se puede apreciar una gran cantidad de nanoalambres.	86
Figura 3. 31. Imagen obtenida por MEB de la muestra sometida a ataque químico. Se puede observar escasa cantidad de nanoalambres, sin embargo, no se aislaron como era el propósito.	87
Figura 3. 32. a) Imagen obtenida por MET que muestra una gran cantidad de nanoalambres y nanopartículas, b) imagen de mayores ampliaciones permite observar la presencia de nanopartículas catalizadoras y medir el diámetro de las nanoestructuras. c) y d) análisis por EDX de la nanopartícula catalizadora y nanoalambre indicados en b).	89
Figura 3. 33. a) Imagen STEM, diferentes contrastes indican la presencia de materiales de distinta composición, b) perfil obtenido a lo ancho de un nanoalambre, sugiriendo la presencia de un óxido de aluminio como componente de la nanoestructura.	90
Figura 3. 34. a) Imagen de alta resolución en la que se pueden apreciar principalmente dos estructuras, b) y c) imágenes filtradas y FFT de las estructuras enmarcadas en a).	91
Figura 3. 35. a) y b) Imagen de alta resolución y FFT de la fase cuasicristalina decagonal respectivamente.	92
Figura 3. 36. a) Medición de diámetros directamente sobre la imagen con ayuda de software especializado, b) histograma de los diámetros medidos.	93

INTRODUCCIÓN

Desde su aparición, el hombre se ha visto en la necesidad de dominar los materiales que se encuentran a su alcance con el propósito de mejorar y hacer más cómoda su vida. Los materiales y las fuentes de energía que la humanidad ha utilizado desde el principio han jugado un papel muy importante en su evolución, y en este sentido se ha avanzado en forma inconmensurable, desde el uso de la piedra como material y el fuego como fuente de energía hasta el uso de materiales sintéticos, con propiedades y aplicaciones sorprendentes y el aprovechamiento de fuentes de energía, como los combustibles fósiles o la electricidad.

Aunque ya se domina la síntesis y aplicación de materiales micrométricos, las investigaciones de estos a escala nanométrica (nanomateriales) permitirán dar un gran salto científico y tecnológico, abriendo la posibilidad de una amplia gama de aplicaciones en múltiples áreas como la medicina, electrónica, genética y cosmetología, entre otras.

Los nanomateriales tienen estructuras y dimensiones que oscilan entre 1 a 100 nm y de acuerdo a su estructura o composición se pueden subdividir en nanopartículas, nanocapas y nanocompuestos, pero desde el punto de vista comercial y de desarrollo se tienen tres categorías básicas: óxidos metálicos, nanoarcillas y nanotubos de carbón. Los que más han avanzado desde el punto de vista comercial son las nanopartículas de óxidos metálicos o metálicas. Algunos ejemplos de sus aplicaciones comerciales y científicas [Cao, 2004]: lubricantes [Bakunin, 2004], biotecnología [Salata, 2003], en genética [Fortina, 2007], medicina [Cui, 2001; Wilson, 2006], pigmentos [Salata, 2003; Bekyarova, 2005], electrónica [Mrinmoy, 2008; Allen, 2002], membranas catalizadoras para celdas de combustible [Magdassi, 2003; Tsoukalas 2009], etc. En cuanto a los

nanotubos de carbono estos tienen diversas aplicaciones en electrónica, biotecnología, mecánica y almacenamiento de gases [Cheang, 2005; Tsoukalas, 2005; Norman, 2008; Panakkattu, 2005; Zhirnov, 1999; Bekyarova, 2005].

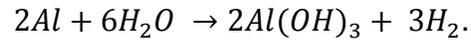
En particular, es de gran interés la posible aplicación de nanomateriales en el desarrollo de celdas de combustible, debido a que las membranas catalizadoras funcionan en base a nanopartículas metálicas depositadas en su superficie. A su vez los nanotubos de carbón son candidatos como almacenadores de hidrógeno con el que las celdas de combustible funcionan, reduciendo así el riesgo que representa el almacenamiento y transporte de este gas.

En el mismo contexto, la producción de hidrógeno es aún el problema principal por sus elevados costos, y aunque se han desarrollado nuevos y más baratos métodos de síntesis, el almacenamiento y transporte de hidrógeno sigue siendo de alto riesgo, lo que se espera superar al emplear nanoestructuras de carbón como medio de almacenamiento, reduciendo los riesgos que representa el empleo de los métodos tradicionales. Esto sugiere, además, la posibilidad de establecer una estrategia de producción de hidrógeno a bajo costo, y además *in situ*.

En este trabajo, se pretenden generar resultados de importancia que sean útiles en la fabricación de celdas de combustible y que disminuyan sus costos de producción, aportando así conocimiento nuevo que fortalezca el desarrollo de fuentes de energía limpia y renovable. Para esto, se sintetizaron por colada convencional, según el diagrama de fases del sistema Al-Cu-Co, las aleaciones de composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ y $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{13}\text{Co}_{20}$, que corresponden a una fase cuasicristalina decagonal. Entre las características más notables de los cuasicristales se encuentran su elevada fragilidad y la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno. Esta última característica, se debe a que los cuasicristales poseen un alto contenido de aluminio, lo cual se aprovecha en el presente trabajo para la generación de hidrógeno y la obtención de partículas de orden nanométrico mediante la técnica de molienda mecánica (MM).

Este método de síntesis de hidrógeno, y de nanopartículas metálicas, sería más económico y técnicamente factible, además de ser escalable, en comparación con

los procesos usados convencionalmente. La reacción de fragilización ambiental implica la co-generación de hidrógeno a través de la molienda mecánica en presencia de agua, según la reacción:



Este método de síntesis de hidrógeno, puede ser un buen candidato para su implementación como generador de hidrógeno *in situ*, en las celdas de combustible. Esta ventaja técnica, aunada al bajo costo de implementación, puede convertirse en una muy buena opción en la industria automotriz.

Por otro lado, se aprovecha el proceso de fragilización de cuasicristales a altas temperaturas para la obtención de nanoalambres de alúmina,

CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I.1. Propiedades estructurales de Intermetálicos y Cuasicristales.

Los materiales intermetálicos son compuestos sólidos que contienen dos o más elementos metálicos con relaciones atómicas y bien definidas cuyas composiciones posibles se encuentran en un intervalo muy pequeño del diagrama de fases correspondiente [Schulze, 1967], además pueden incluir uno o más elementos no-metálicos. Estos materiales poseen orden de largo alcance que se puede mantener a altas temperaturas para algunos compuestos, mientras que en otros casos se puede perder a una temperatura característica más baja, llamada temperatura crítica de ordenamiento T_c . El alto grado de ordenamiento de estos materiales permite que tengan un menor coeficiente de autodifusión que en caso de una aleación desordenada, esto induce una mayor estabilidad de la estructura y menor susceptibilidad a la fluencia.

Como ejemplos de estos compuestos se puede mencionar a los intermetálicos del tipo A_3B (Ni_3Al , Zr_3Al , y Ni_3Si), los cuales poseen estructura cristalina $L1_2$ (cP4) derivado de una estructura fcc, en donde los átomos A ocupan las posiciones centrales de las caras mientras que los átomos B se encuentran en los vértices de la celda, (Figura 1.1a). Los intermetálicos de composición AB presentan estructura cristalina tipo B2 (cP2) proveniente de la estructura bcc, que consiste de dos celdas cúbicas primitivas interpenetradas. Por ejemplo para $NiAl$, los átomos de Ni ocupan los vértices de una de las subceldas, mientras que los átomos de Al se encuentran en los vértices de la otra subcelda (Figura 1.1b). En el caso de los silisuros como Mg_2Si , Co_2Si y Ni_2Si poseen una estructura más compleja, C1 (cF12) con 12 átomos por celda unitaria. Esta estructura se puede ver como una celda cúbica simple con sus vértices en las posiciones $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, etc. del interior de una celda mayor tipo fcc, (Figura 1c). Otros intermetálicos tipo A_3B , entre los que se encuentran Cr_3Si y Nb_3Al tienen la estructura cúbica tipo A15 (cP8), y poseen ocho átomos en su celda unitaria que consiste de una cadena ortogonal de átomos A (Cr o Nb) a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ entrecruzando el arreglo bcc

de los átomos B (Si o Al), (Figura 1.1d). El intermetálico Fe_3Al tiene la estructura cúbica ordenada DO_3 (cF16), la celda unitaria contiene ocho átomos en un arreglo de cuatro celdas fcc interpenetradas. Los átomos de hierro ocupan los vértices de cada subcelda y el centro de cuatro de ellas, mientras el centro de las cuatro restantes lo ocupan átomos de Al. Entonces la celda unitaria contiene doce átomos de hierro y cuatro de aluminio, (figura 1.1e). Finalmente, un ejemplo de estructura tetragonal lo presenta el intermetálico TiAl , con estructura L1_0 (tP4). La celda unitaria es tetragonal centrada en las caras (fcc). Los átomos de Ti se encuentran en los vértices y en los centros de dos de las caras rectangulares, mientras que los átomos de aluminio se sitúan en los centros de las caras restantes, (Figura 1f). Además en la (Figura 1.1g) se muestra una estructura hexagonal DO_{19} (hP8) del intermetálico Ti_3Al .

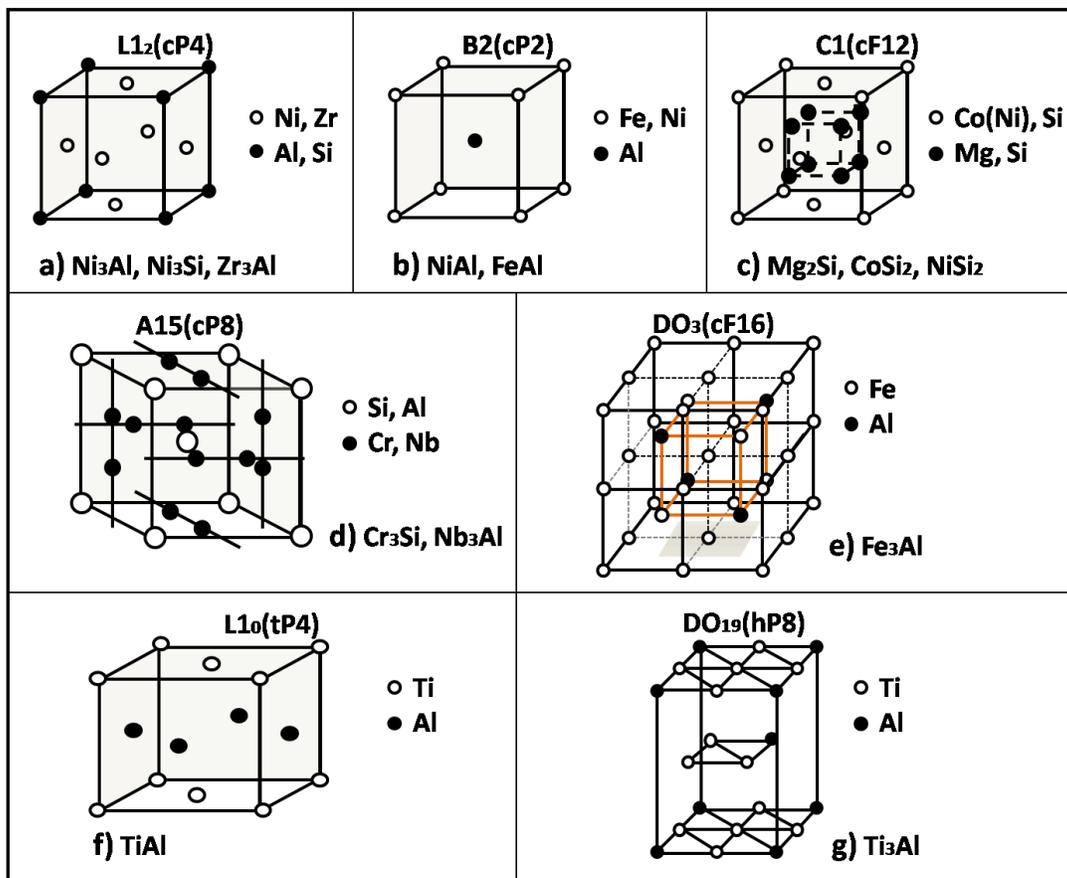


Figura 1. 1. Estructuras cristalinas más comunes adoptadas por los materiales intermetálicos.

Una clasificación especial se ha hecho para otro grupo de intermetálicos, a los que se les ha dado el nombre de cuasicristales (CC) por poseer un ordenamiento que no corresponde a ninguna de las estructuras cristalinas conocidas. Este hecho ha generado una gran controversia e interés por desafiar los preceptos fundamentales de la cristalografía clásica que se creía regían la estructura de todos los materiales no amorfos. El descubrimiento de los CC se realizó en 1982 en una aleación de composición $Al_{86}Mn_{14}$ [Shechtman, 1984] esta aleación presentaba simetría pentagonal en sus patrones de difracción de electrones, lo que condujo después, de un análisis, a establecer que la estructura de esta aleación forma icosaedros, lo que da el carácter cuasiperiódico en tres dimensiones. Estas nuevas estructuras no se pueden describir por la repetición periódica de una celda básica, sin embargo, se puede hacer una descripción a través de una sección irracional (en 3D) de un hiper cristal periódico en un espacio nD ($n > 3$). Las estructuras periódicas 3D con orden de largo alcance se pueden explicar por medio de alguna de las 14 redes de Bravais, lo que no sucede en el caso de los CC al poseer un arreglo estrictamente cuasiperiódico de mosaicos o clúster de átomos.

Con el fin de hacer una descripción de estas estructuras se ha hecho una clasificación basada en la simetría que presentan en los patrones de difracción de electrones (espacio de Fourier) de estas fases, la cual se presenta a continuación.

Cuasiperiódicas en dos dimensiones (cuasicristales poligonales o diedrales)- poseen una dirección periódica perpendicular a los planos cuasiperiódicos.

- Octagonal: cuasicristales con simetría local óctuple (8-fold).
- Decagonal: cuasicristales con simetría local decuple (10-fold).
- Dodecagonal: cuasicristales con simetría duodecuple (12-fold).

Cuasiperiódicas en tres dimensiones- no presentan direcciones periódicas.

- Icosaedral: cuasicristales con simetría quintuple (5-fold).

Los CC axiales se caracterizan por poseer una dirección periódica que atraviesa de forma normal planos con estructuras cuasiperiódicas, en los cuales los átomos se encuentran ordenados de tal forma que las simetrías que exhiben, están prohibidas por la cristalografía clásica, por ejemplo 8, 10 y 12. La simetría de los CC puede ser descrita en el espacio recíproco en tres dimensiones [Rabson, 1991], pero en caso de los CC axiales es más apropiado usar un espacio de 5 dimensiones [Janssen, 1988; Yamamoto, 1996]. En tal espacio el conjunto de todos los vectores de difracción \vec{H} forman un módulo de Fourier M^* de rango cinco en el espacio físico, lo que se expresa en la siguiente ecuación:

$$M^* = \{ \vec{H}^{\parallel} = \sum_{i=1}^5 h_i \mathbf{a}_i^* \mid h_i \in \mathbb{Z} \} \quad (1)$$

El cual se puede descomponer en dos submódulos:

$$M^* = M_1^* \oplus M_2^*, \quad (2)$$

$$M_1^* = \{ h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* + h_4 \mathbf{a}_4^* \} \quad (3)$$

La ecuación (3), corresponde a un módulo de rango cuatro en un subespacio 2D y

$$M_2^* = \{ h_5 \mathbf{a}_5^* \} \quad (4)$$

corresponde, a un módulo de rango uno en un subespacio 1D. De esta forma, el primer submódulo se puede considerar como una proyección de la red recíproca 4D, mientras que el segundo es la red recíproca 1D. De esta forma, los índices de Miller que caracterizan las direcciones cristalográficas de los cuasicristales axiales son cinco

$$(h_1, h_2, h_3, h_4, h_5) \quad (5)$$

En cuanto a la simetría de las difracciones, éstas se pueden describir por medio de los grupos espaciales de Laue n/mmm o n/m con $n=8, 10$ y 12 para los sistemas octagonal, decagonal y dodecagonal, respectivamente. En el caso particular de cuasicristales que presentan difracción con simetría decagonal el grupo de simetría de Laue es $K = 10/mmm$, además M^* es invariante ante un escalamiento del tipo τ^n , con $(n \in \mathbb{Z})$ y $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, que es la llamada porción aurea o número de oro. En la Figura 1.3a se muestra la representación gráfica de los vectores base \mathbf{a}_i ($i=1, 2, 3, 4$ y 5) para el sistema decagonal, en la misma figura

se encuentra un vector \mathbf{a}_0 que, como cualquier otro vector de este espacio, es una combinación lineal de los vectores base, es decir $\mathbf{a}_0 = -1 * \mathbf{a}_1 - 1 * \mathbf{a}_2 - 1 * \mathbf{a}_3 - 1 * \mathbf{a}_4$. Por lo tanto, la indexación de un patrón de difracción de electrones de una fase CC decagonal debe contener cinco índices, de acuerdo al número de grados de libertad que posee el espacio descrito anteriormente. En la Figura 1.3b se ejemplifica un patrón de difracción de electrones característico de las redes cuasicristalinas axiales, los círculos rojos indican los sitios de difracción proyectados en dirección normal al eje periódico, por tanto, la difracción correspondería al eje de zona (00001), lo cual se constata por la presencia de las direcciones cuasicristalográficas (10000), (01000), (00100), (00010) y $(\overline{11110})$. En esta figura, la simetría pentagonal de la estructura es evidente, la cual se recupera si se gira un ángulo de 72° en cualquier dirección, además, cabe recordar que no existe una estructura bidimensional con tal simetría y que pueda llenar el espacio 2D por medio de traslaciones periódicas de ésta.

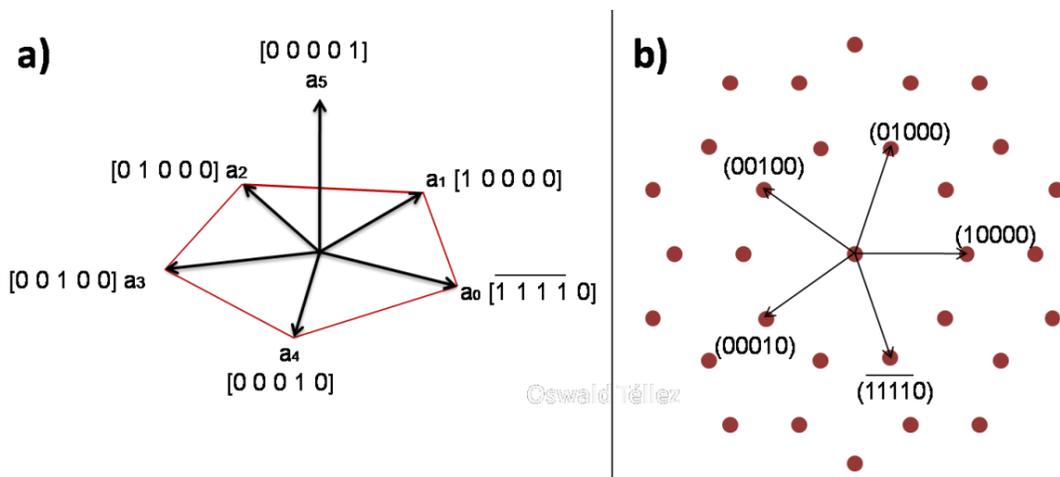


Figura 1. 3. a) Vectores base del sistema decagonal, b) Indexación de los puntos de difracción de electrones correspondiente al eje de zona (00001).

En la Figura 1.4, se muestra un mosaico formado por un conjunto de estructuras 2D que en combinación pueden llenar el espacio, además de poseer la simetría cinco. Este tipo de mosaicos es muy usado para la representación de la red

cuasiperiodica decagonal. Este conjunto de estructuras pueden llenar el espacio 2D por medio de traslaciones y rotaciones en ángulos de múltiplos de 72° , sin embargo el arreglo no presenta periodicidad en ninguna dirección.

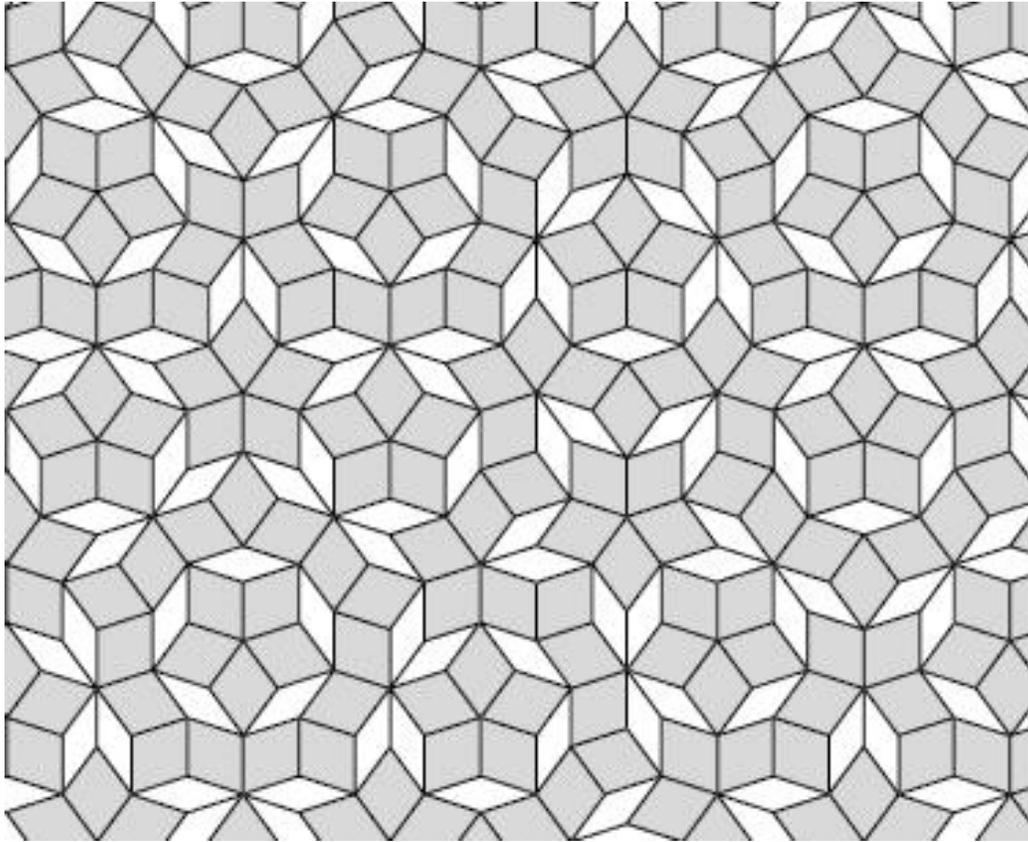


Figura 1. 4. Mosaicos cuasiperiódicos.

I.1.1. Propiedades y aplicaciones.

Es muy importante mencionar las principales propiedades que poseen los materiales intermetálicos, debido a que éstas ayudan a entender los procesos que en este trabajo, se han desarrollado para lograr la obtención de materiales nanoestructurados y la generación de hidrógeno. En este sentido, se puede mencionar que, entre las propiedades más destacadas de los materiales intermetálicos, se encuentran la alta dureza, resistencia al desgaste, elevada

fragilidad, bajo grado de ductilidad y buena resistencia a la oxidación en muchos casos.

La elevada fragilidad y la escasa ductilidad que presentan los materiales intermetálicos son las propiedades más importantes para este trabajo de investigación. La reducción de tamaño de grano por molienda mecánica, favorece el mejoramiento de tales propiedades, sin embargo, la fragilización por hidrógeno se acentúa. En general, a bajas temperaturas la ductilidad se ve limitada mientras que la fragilidad incrementa, por lo que la fractura por clivaje a la que son susceptibles estos materiales es altamente favorecida. Además, el alto grado de ordenamiento en las redes cristalinas dificulta su deformación plástica, de hecho el grado de fragilidad aumenta al decrecer la simetría de la red y el incremento del tamaño de la celda unitaria. La anisotropía del cristal afecta su dureza y debilita los límites de grano.

En el caso de los CC la anisotropía es evidente, en particular en el caso de los decagonales, los cuales poseen una dirección periódica y perpendicularmente a ésta, poseen direcciones no periódicas, por lo que también se hace evidente que tengan una elevada fragilidad. La corrosión en estos materiales. En cuanto a su resistencia a la corrosión, esta se debe a la formación de óxidos de alguno de los metales presentes en el intermetálico, por ejemplo en los aluminuros se forma una delgada capa Al_2O_3 , que pasiva la oxidación del material. Generalmente, esta capa se pierde solo a altas temperaturas. Algunos intermetálicos que contienen Fe, Ni o Co pueden presentar propiedades magnéticas, algunos pueden presentar propiedades ópticas de interés, como en el caso de intermetálicos con cierto contenido de Si.

Entre las aplicaciones más comunes de los intermetálicos se encuentra la manufactura de piezas sometidas a esfuerzos a altas temperaturas, por ejemplo en turbinas de aviones o piezas específicas de hornos, también se utilizan como

recubrimientos por su resistencia a la corrosión. Además se aplican en electrónica y, en algunos casos, como almacenadores de hidrógeno.

Los cuasicristales son un caso particular de intermetálicos, los cuales presentan un alto grado de fragilidad por su anisotropía característica, la cual es evidente en los CC decagonales, por lo que presentan un alto grado de fragilidad, son poco dúctiles y poseen alta dureza a temperatura ambiente, además, son muy resistentes a la abrasión y presentan excelentes propiedades antiadherentes y son malos conductores térmicos. Por otra parte, estos compuestos presentan una baja difusividad, que es prácticamente invariable con la temperatura hasta que se alcanza el punto de fusión. Estas propiedades permiten usar estos materiales como barreras térmicas. La falta de periodicidad en cuasicristales significa que no se puede aplicar el teorema de Bloch [Leslie, 1998; Steven, 2003]. A partir de que los cuasicristales exhiben un carácter intermedio entre los cristales y amorfos, las propiedades electrónicas de estos materiales presentan una conducta intermedia entre un cristal y un sólido amorfo, por ejemplo, en la densidad electrónica de estados y la localización de estados. En general, presentan una conductividad inferior a la conductividad mínima de Mott [Brodsky, 1982], por lo que son malos conductores de la electricidad con potenciales aplicaciones como aislantes eléctricos metálicos. Además tienen un comportamiento eléctrico anómalo, dado que su conductividad tiende a aumentar con el incremento en la temperatura, contrario a lo que sucede en los cristales.

1.2. Fragilización ambiental por hidrógeno en intermetálicos y cuasicristales.

Anteriormente se han realizado una gran cantidad de trabajos demostrando que la presencia de humedad induce fragilidad por hidrógeno en muchos intermetálicos a temperatura ambiente [Salazar, 2005]. El mecanismo de fragilización por hidrógeno en intermetálicos, particularmente en aluminuros [Sinyavskii, 2001; Tu,

2001], comienza al generarse en la superficie de estos materiales una reacción química entre el agua ambiental y el aluminio generándose hidrógeno, que en principio se encuentra en forma monoatómica, de esta forma se facilita su difusión al interior de la estructura y comienza una serie de procesos que convergen en la fragilización del material.

I.2.1 Efecto en las propiedades mecánicas.

Una vez absorbido el hidrógeno este se recombina y acumula en intersticios, vacancias, fronteras de grano o porosidades [Louthan, 2008; Lu 2005], induciendo un aumento en esfuerzos internos de la red. La magnitud de la tensión depende tanto de la concentración de hidrógeno absorbido como de la temperatura. De acuerdo a la cantidad de hidrógeno absorbido los esfuerzos pueden aumentar al grado de iniciar y favorecer la propagación de fracturas, lo cual finaliza una vez que los esfuerzos inducidos por la presencia de hidrógeno en el material alcanzan el equilibrio. A su vez la iniciación de fracturas desde la superficie permite que la humedad penetre en el material y la reacción inicial actúe desde el interior, auto-promoviéndose. La presencia de una gran cantidad de fracturas generadas por el mecanismo descrito, impide el desplazamiento de los planos, lo que se manifiesta como una reducción drástica de la ductilidad y la resistencia mecánica del material. En este sentido, la fragilización por hidrógeno en los intermetálicos es causa de una drástica reducción en la ductilidad, y un crecimiento lento de fracturas [Briant, 1985]. Algunos trabajos en el pasado mostraron que la fragilización ambiental es la mayor causa de la disminución de la ductilidad y formación de fractura, incluyendo los intermetálicos FeAl y Fe₃Al [Liu, 1989-1990]. Sin embargo, es importante mencionar que el objetivo de los trabajos realizados en el pasado, en relación a la fragilización por hidrógeno ambiental ha sido el de evitar este proceso, debido a que es causa de una gran pérdida económica en la industria petrolera [Salazar, 2005; Sinyavskii, 2001; Louthan, 2008; Lu, 2005; Liu,

1989-1991], sin embargo, en este trabajo el mecanismo de fragilización será aprovechado con el fin de mostrar un método de generación in-situ de hidrógeno, para su potencial implementación en celdas de combustible de vehículos automotores, de igual manera, como base de una técnica para la generación de nanoestructuras metálicas.

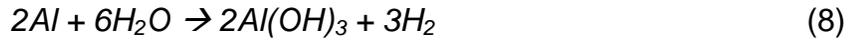
I.2.2 Mecanismos de fragilización.

La fragilización por hidrógeno involucra una fractura frágil causada por la penetración y difusión del hidrógeno atómico en la estructura cristalina de una aleación. El efecto final de este proceso es la fractura por clivaje, tal como se ha mostrado en algunas aleaciones de aluminio [Liu, 1991; Wang, 1988; Bobby, 2006], en las que este metal se hace reaccionar con el agua ambiental [Salazar, 2005; Morihiko, 1999]. El fenómeno ocurre por la exposición de las aleaciones a vapor de agua que reacciona descomponiéndose en oxígeno e hidrógeno. El mecanismo puede comenzar al generarse hidrógeno proveniente de una reacción electroquímica del tipo expresado en las reacciones (6) y (7), y la inmediata difusión de átomos solitarios de este gas a través del metal.



La fragilización por hidrógeno ambiental involucra la acción conjunta de carga mecánica y una reacción química, lo cual se manifiesta en una fractura frágil en intermetálicos con altos contenidos de aluminio. En el caso de aleaciones de aluminio [Liu, 1991; Wang, 1988; Bobby, 2006], la presencia de vapor de agua bajo ciertas condiciones ambientales favorece el ataque por hidrógeno, el cual es formado por la reacción química (8), entre el vapor de agua y el aluminio. Entonces el proceso de fragilización comienza con la quimisorción del hidrógeno

en la aleación, el cual se disocia en hidrógeno atómico que se difunde hacia el interior del material generando fracturas por clivaje (o transgranular).

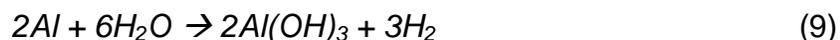


Esta reacción se ha estudiado en múltiples investigaciones en compuestos intermetálicos (AlNi, AlFe) dado que afecta drásticamente sus propiedades mecánicas [Liu, 1991; Wang, 1988; Bobby, 2006; Wu, 2001; Murihiko, 1999]. Por lo tanto, en cualquiera de los casos, la absorción del hidrógeno requiere la presencia de hidrógeno atómico en la superficie de la aleación.

En principio sólo una fracción del hidrógeno producido es absorbida y esta cantidad depende de la eficacia del proceso de disociación y de las condiciones de la superficie del metal, por lo que la presencia de una alta densidad de porosidad y/o fracturas superficiales favorecerá el proceso de difusión de vapor de agua. Por otro lado, la presencia de una película delgada de óxido puede reducir apreciablemente la capacidad de difusión del agua, por lo que el mecanismo de fragilización es pasivado en este caso. Sin embargo, una vez que se ha formado el hidrógeno por alguna de las reacciones (6), (7) u (8), una elevada temperatura aumenta la solubilidad del gas y por tanto, su difusión en el metal se ve beneficiada; en el caso de bajas temperaturas el fenómeno de difusión tiene lugar por medio de un gradiente de concentración. A través de estos mecanismos los átomos de hidrógeno en primer lugar, pueden dar lugar a la fractura por clivaje y, posteriormente, alojarse en los intersticios y/o sitios extraordinarios que se asocian a defectos cristalinos como son límites de grano, vacancias y dislocaciones. En estos sitios se recombina el hidrógeno para formar moléculas, de esta manera se genera una presión al interior del material, disminuyendo la ductilidad y por el aumento en la presión al interior de la estructura se favorece el agrietamiento.

I.2.3 Fragilización por hidrógeno vista como una técnica para la generación de H₂.

En este trabajo, se estudia la generación de hidrógeno aprovechando la reacción espontánea entre aluminio y el agua descrita en la siguiente reacción:



Esta reacción es asistida por la molienda mecánica de una aleación intermetálica rica en aluminio. Debido al carácter frágil de los intermetálicos, la molienda mecánica induce rápidamente la fractura y conlleva a la reducción de tamaño de partícula, de esta forma hay una exposición continua de área superficial rica en aluminio, por lo que al desarrollarse este proceso en un medio húmedo se promueve la reacción (9) sobre la superficie del material y el hidrógeno generado, induce la fragilización. La continua generación de hidrógeno, provoca el aumento de la presión en el interior del vial, favoreciendo las condiciones de la misma reacción. De esta forma, una vez comenzada la molienda, se desencadena una serie de procesos que contribuyen a potenciar la generación de hidrógeno.

Finalmente, la reacción (9) se pasiva debido principalmente a que en esta se ha consumido un gran porcentaje de aluminio, mientras que el restante material metálico de la aleación queda embebido en el hidróxido de aluminio resultante. Por otro lado, el proceso de molienda llega a un estado de equilibrio, de tal forma que ya no se induce más fractura, contribuyendo además a pasivar la reacción (9). Una secuencia de esquemas que ilustran este proceso se muestra en la Figura 1.5.

Entonces la molienda mecánica y la fragilización mantienen una relación a través de la reacción (9) en favor de la generación de hidrógeno. Sin embargo, a pesar de la presión de hidrógeno y de la molienda mecánica, la generación de hidrógeno consume aluminio de la aleación y aparece una coraza cerámica en la superficie de las partículas que conlleva a una pasivación parcial de la reacción (9).

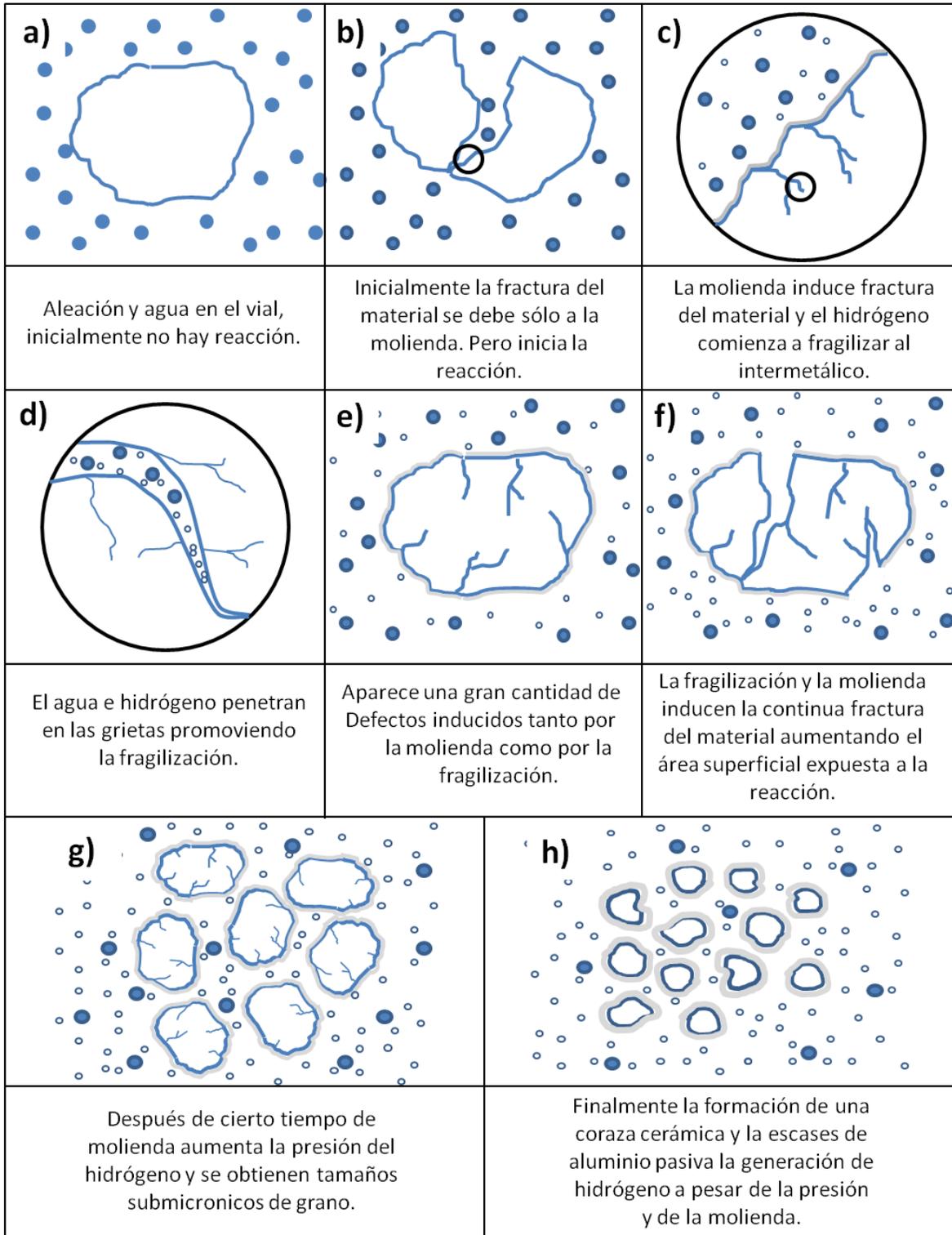


Figura 1. 5. Evolución de la fractura por efecto de la fragilización por hidrógeno.

I.2.4 Fragilización por hidrógeno vista como una técnica para la obtención de nanocristales.

Como se menciona anteriormente, la molienda mecánica y la fragilización por hidrógeno de materiales intermetálicos, actúan conjuntamente en la fractura continua del material, logrando la reducción de tamaño de cristal hasta el orden nanométrico. Hasta ahora no se han realizado investigaciones con el fin de obtener nanocristales o nanopartículas apoyados conjuntamente por la molienda mecánica y el proceso de fragilización por hidrógeno. Este mecanismo para la obtención de nanocristales o nanopartículas se encuentra apoyado en investigaciones anteriores en las que se ha estudiado el mecanismo de fragilización por hidrógeno, con el fin de prevenirlo [Salazar, 2005; Mckamey, 1986; Kasul, 1994; Gilbert, 2001], encontrándose que la presencia de una atmosfera rica en humedad induce la degradación del material hasta el punto de pulverización. En estos casos el agua presente en el ambiente reacciona con el aluminio de las aleaciones de acuerdo a la reacción (9) y, como ya se mencionó, el proceso de fragilización termina por pulverizar el material. Sin embargo, el estudio realizado por G. Rosas y col. [Salazar, 2005] muestra que para que este mecanismo se desarrolle satisfactoriamente en periodos cortos de tiempo (entre 40 y 600 min dependiendo de la composición del intermetálico) es necesario someter la aleación a una presión de 2.3 atm en una atmósfera rica en humedad. Con la finalidad de acelerar el proceso de fragilización y obtener tamaños de cristal y/o grano nanométricos se pensó en la implementación de la molienda mecánica de alta energía, que como ya se sabe, por sí misma es una herramienta muy utilizada con el propósito de obtener materiales con tamaños reducidos de cristal y/o grano. Así, en este trabajo se propuso un mecanismo basado en la molienda mecánica del intermetálico AlCuCo en un medio rico en agua, con la finalidad de obtener cristales y/o partículas de tamaño nanométrico. Este mecanismo podría implementarse como una variante de la molienda mecánica para la obtención de materiales nanométricos y entre los métodos que siguen a la vía Arriba-abajo (Top-Down en inglés) en la síntesis de nanopartículas.

I.3. Importancia del hidrógeno, en las celdas de combustible.

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte la energía química del hidrógeno en energías eléctrica y térmica, también se conocen como pilas de hidrógeno por su similitud a las pilas tradicionales al consistir de dos electrodos: un cátodo (positivo) y un ánodo (negativo) conectados por un electrolito que puede estar hecho de una gran variedad de materiales incluidos cerámicos y membranas plásticas [Joseph, 2004], un esquema general se muestra en la figura 1.6 [Jacobson, 2010].

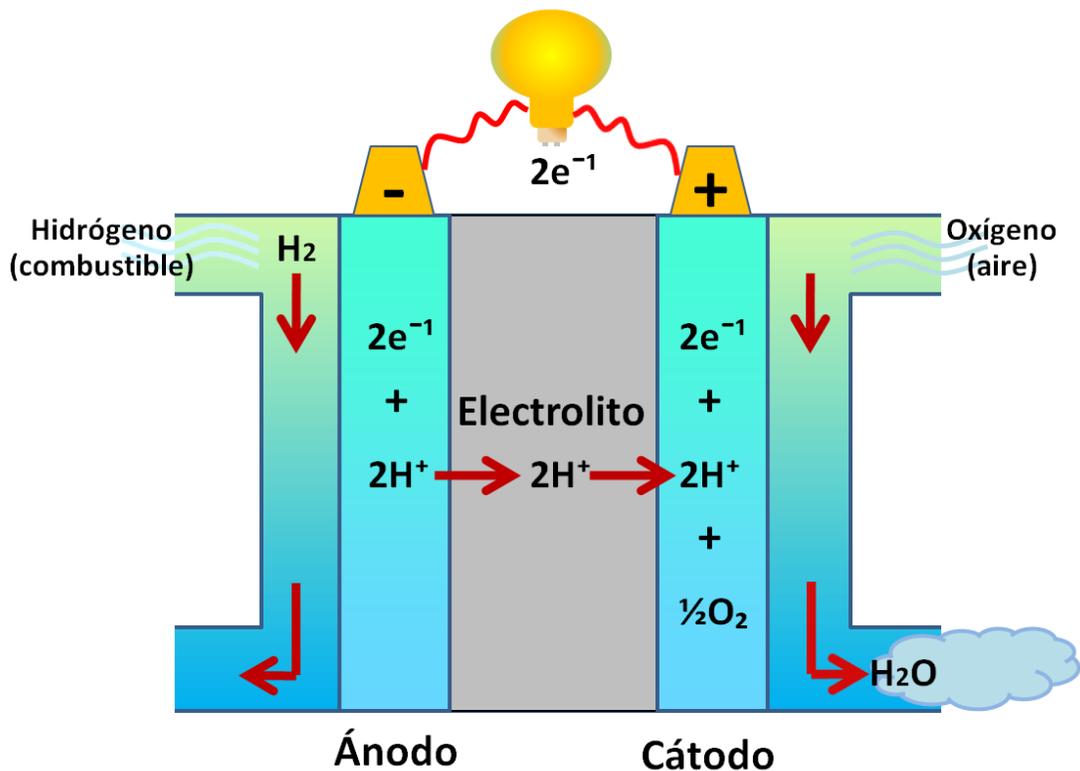


Figura 1. 6. Esquema general de una pila de hidrógeno [Gupta, 2009].

El hidrógeno fluye hacia el ánodo mientras un flujo de oxígeno se dirige hacia el cátodo, desarrollándose la reacción electroquímica total:



Con un potencial electroquímico calculado de 1.23 V ($0.40V_{\text{hidrógeno}} + 0.83V_{\text{oxígeno}}$). Los electrodos tienen dos funciones: (1) sirven de conductores de electrones y (2) aportan la superficie necesaria para la electrocatálisis que reduce la energía de activación antes de la transferencia de electrones. Por otro lado, la función de las membranas es evitar el flujo de electrones entre el ánodo y el cátodo, así como el flujo de hidrógeno, sin embargo, sí permite el paso de iones de hidrógeno, o protones. Por ejemplo, en el caso de una celda que utiliza una membrana catalítica polimérica, el hidrógeno pasa sobre el ánodo, en donde se rompe la molécula en iones hidrógeno y electrones. Entonces los electrones pasan a través de un circuito externo en donde la energía eléctrica es usada y consumida, antes de migrar al cátodo, en este sentido una celda de combustible es similar a una batería común. Una vez que los iones de hidrógeno cargados positivamente han pasado a través del polímero electrolítico, estos se combinan con el oxígeno en el cátodo para producir agua. Por tal razón, se puede pensar en una celda de combustible o pila de hidrógeno como un dispositivo que convierte hidrógeno y oxígeno en energía eléctrica, calórica y agua bajo un proceso limpio y con potenciales aplicaciones en la industria automotriz, entre otras. Por otro lado, se han desarrollado varios tipos de celdas de combustible, los cuales difieren principalmente en el tipo de electrolito empleado lo que determina muchas de sus propiedades, incluyendo la temperatura de operación. En este sentido, la celda con membrana de intercambio de protones es la mejor opción para su uso en automóviles, debido a que trabajan a una temperatura relativamente baja (alrededor de 80°C), alta densidad energética, rápida respuesta a la demanda de energía y arranque rápido. Estas celdas poseen una delgada membrana ácida polivinílica, la cual actúa como un electrolito y permite el paso de iones hidrógeno únicamente. La membrana está recubierta en ambas caras por partículas metálicas dispersas, principalmente de platino, que actúan como catalizadoras.

I.3.1 Almacenamiento de hidrógeno.

Uno de los problemas más urgentes por resolver para la implementación del hidrógeno como fuente de energía en vehículos, es el almacenamiento de este gas, debido principalmente a que la cantidad de energía que se puede extraer por unidad de volumen de hidrógeno, es muy poca en comparación a la que extrae de la gasolina por ejemplo, [Joseph, 2004; Ram, 2009], por lo que para alimentar procesos con alta demanda energética a través de celdas de combustible, es necesario un gran volumen de hidrógeno en estado gaseoso, otra opción es transportar hidrógeno en estado líquido para disminuir el volumen de almacenamiento [Zhou, 2005; Zütte, 2004], desafortunadamente se requiere de una gran cantidad de energía para licuar el gas, convirtiéndose está, en una opción con muy bajos rendimientos energéticos y económicos. Pero, independientemente de los costos y dificultades técnicas, en la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos. En el caso del uso de hidrógeno como combustible en automóviles, uno de los principales problemas es la falta de medios eficientes y seguros para el transporte y almacenamiento del gas en el mismo vehículo. En este sentido, se han desarrollado diversos métodos para el almacenamiento y transporte de este gas, algunos son mencionados brevemente a continuación.

- *Almacenamiento en forma gaseosa.* Teniendo en cuenta que el hidrógeno es obtenido en estado gaseoso y su aplicación como combustible requiere que se encuentre en tal estado, la opción de almacenamiento más simple es en tanques a alta presión [Zhou, 2005]. Sin embargo, este método requiere de depósitos muy pesados y de un gran volumen, además de involucrar riesgos de seguridad que incrementan la dificultad técnica. Desafortunadamente la baja densidad energética, el elevado costo de los contenedores y del proceso de compresión del hidrógeno, hacen de esta opción un método poco competitivo en comparación a otras alternativas [Zütte, 2003-2004].

- *Almacenamiento en forma líquida.* Para almacenar y transportar hidrógeno en estado líquido se requiere de recipientes criogénicos y de temperaturas muy bajas (21.2 K), en las cuales la pérdida por evaporación es prácticamente inevitable. Por otro lado, se requiere de una gran cantidad de energía para lograr el enfriamiento, por tanto esta opción resulta poco práctica y considerablemente cara [Zhou, 2005; Zütte, 2004].
- *Combinación química (hidruros metálicos).* Un gran número de metales, principalmente de transición, se combinan químicamente con hidrógeno para formar hidruros, los cuales podrían ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno. El hidrógeno es absorbido en la estructura del metal y puede ser desorbido por variaciones en la presión [Fakioglu, 2004], tal proceso requiere de un incremento en la temperatura. Desafortunadamente, esta alternativa presenta un gran problema relacionado con el elevado peso de estos sistemas como consecuencia de los bajos niveles de retención que se logra conseguir (<2% a temperaturas inferiores a 423 K) [Conte, 2004].
- *Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono).* Se ha pensado en la posibilidad de almacenar hidrógeno mediante su adsorción en sólidos porosos, disminuyendo sustancialmente los riesgos de seguridad que su almacenamiento y transporte representan, además de reducir significativamente la presión necesaria para su almacenamiento. Gracias a los primeros estudios basados en nanoestructuras de carbono, en los que se reportaban capacidades de almacenamiento de hasta el 60% en peso, se ha planteado la posibilidad de emplear nanotubos de carbono con elevada superficie específica para almacenar y transportar hidrógeno. Por otro lado, se ha observado que la cantidad de hidrógeno adsorbido a baja temperatura (77 K) es proporcional a la superficie específica de la nanoestructura. Sin embargo, a temperatura ambiente y presiones de hasta 35 MPa la cantidad de hidrógeno fisisorbido es menor al 0.1% en peso para

todas las nanoestructuras de carbón estudiadas, por lo que su potencial aplicación podría ser menor a lo estimado al inicio de tales estudios [Conte, 2004; Ritschel, 2002; Tibbetts, 2001].

Debido a las complicaciones técnicas y económicas que presentan las alternativas de almacenamiento y transporte mencionadas anteriormente, la generación de hidrógeno *in situ* es la mejor alternativa para su implementación como combustible en vehículos. Con este fin se han realizado investigaciones relacionadas con la generación de hidrógeno a partir de la reacción química entre metales y soluciones acuosas de sustancias ácidas y básicas [Belitskus, 1970; Meng, 2008; Soler, 2005, 2007], los resultados obtenidos hasta ahora son alentadores debido a que se logra generar una importante cantidad de hidrógeno en corto tiempo, sin embargo, aún es importante resolver el problema de sincronizar la velocidad de producción con la velocidad de consumo, además de establecer métodos que permitan reciclar los subproductos de las reacciones.

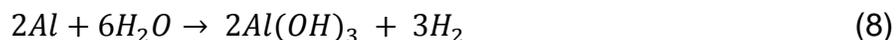
I.4. Producción de hidrógeno a partir de metales.

I.4.1 Aluminio puro.

Se sabe que el aluminio es uno de los metales más reactivos en presencia de soluciones ácidas o alcalinas, pero que presenta pasividad en soluciones con pH cercano a 7 [Meng, 2008]. Esta pasividad se debe a la formación de una fina capa protectora de alúmina (Al_2O_3), la cual se forma casi instantáneamente al entrar en contacto el metal con el ambiente. Así el aluminio se ve protegido por la gran estabilidad que la alúmina presenta en un amplio rango de temperatura y presión. Sin embargo, soluciones alcalinas, como por ejemplo los de NaOH o KOH, reaccionan con aluminio para generar hidrógeno de acuerdo a las expresiones (6) y (7).



Se puede observar que después de desarrollarse ambas reacciones los únicos reactivos que se consumen son el agua y el aluminio, lo cual se resume en la siguiente expresión.



Este mecanismo ha sido estudiado ampliamente como una alternativa para la generación de hidrógeno [Belitskus, 1970; Soler, 2005, 2007, 2010 a] y se ha planteado como una alternativa para su implementación en la generación de este gas in-situ como medio de alimentación para las celdas de combustible en medios de transporte por ser un mecanismo que proporciona una fuente económica y compacta para la generación de hidrógeno [Soler, 2010 b].

Diferentes condiciones tanto del aluminio como de las soluciones acuosas se han empleado para estudiar la generación de hidrógeno por medio del mecanismo descrito por las reacciones (6) y (7). En cuanto a las condiciones del aluminio, se tiene que se ha utilizado en forma de pequeñas esferitas [Belitskus, 1970], polvos comerciales [Meng, 2008 ;Soler 2010 a] y polvos activados por molienda mecánica [Czech, 2010]. En todos los casos, las reacciones se han desarrollado en equilibrio, por lo que la temperatura y presión se han mantenido constantes en los experimentos.

En referencia a la dinámica de las reacciones se sabe que el volumen de hidrógeno generado como función del tiempo obedece a una expresión del tipo [Meng, 2008]:

$$V = a + b \log (t + c) \quad (9)$$

En donde a , b y c son constantes que dependen de las condiciones particulares de cada experimento. La expresión para el volumen representa una función estrictamente creciente desde el punto de vista matemático, sin embargo, en la práctica representa sólo una porción de la dinámica de la reacción puesto que la

masa de los reactivos es finita y en general, las reacciones se encuentran en un estado pasivo después de cierto tiempo en que se consumen los reactivos. La función de la expresión (9) se encuentra representada en la Figura 1.7, en ella se puede observar que la mayor parte del volumen de hidrógeno obtenido se genera en los primeros instantes, mientras que para tiempos mayores disminuye.

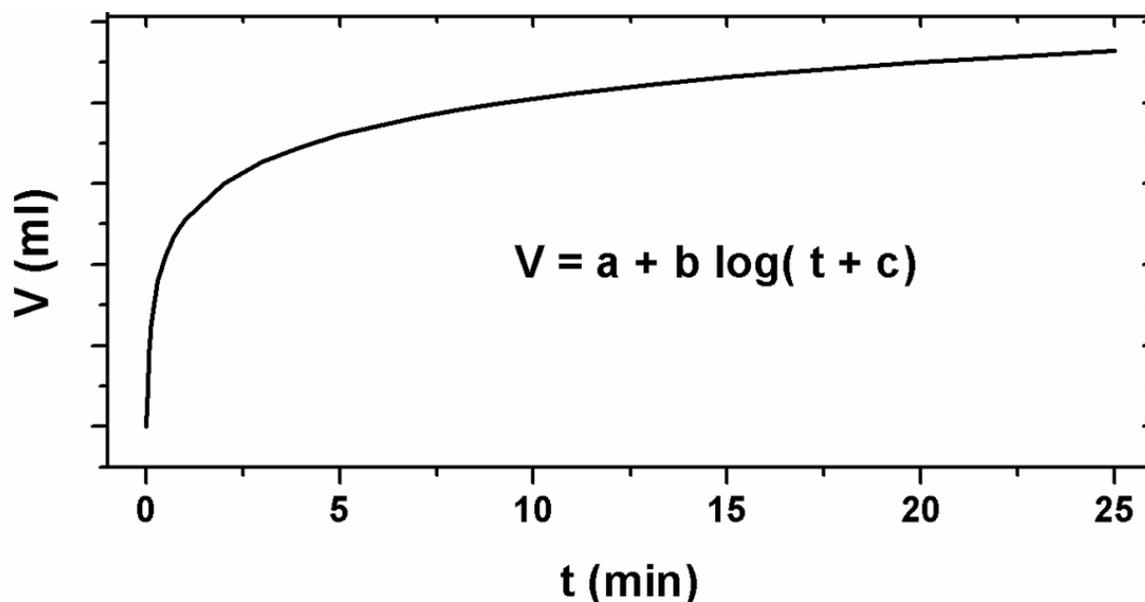


Figura 1. 7. Representación gráfica de la función $V = a + b \log(t + c)$, la cual describe en forma general, la evolución de la reacción para la generación de hidrógeno [Meng, 2008].

La expresión para la rapidez de producción de hidrógeno se obtiene al derivar la ecuación (9)

$$\frac{dV}{dt} = \frac{b}{t+c} \quad (10)$$

Para valores de t cercanos a cero, la rapidez de producción tiene un valor cercano a (b/c) , la cual es la velocidad máxima de producción de hidrógeno, mientras que para grandes valores de t la rapidez tiende a cero, lo que se puede entender como una pasivación total de la reacción. Pero como ya se mencionó, la pasivación de la generación de hidrógeno sucede en un tiempo finito y esta información se obtiene sólo por medio de experimentos y no de las expresiones (9) Y (10).

De acuerdo a previas investigaciones [Meng, 2008; Soler, 2010 a, 2010 b], se ha observado que la evolución volumétrica del hidrógeno obtenido por medio de la reacción química de aluminio y soluciones ácidas o alcalinas tiene un comportamiento como el descrito por la expresión (9). Sin embargo, los resultados obtenidos dependen de varios factores tales como el pH de la solución, temperatura, presión y particularmente del área expuesta por el aluminio. En este sentido los mejores resultados se han encontrado al utilizar aluminio activado por molienda mecánica en molinos SPEX de alta energía, debido a que la molienda disminuye el tamaño de grano y al mismo tiempo incrementa el área superficial, lo cual favorece la reacción.

I.4.2 Aleaciones de aluminio

Una de la principales dificultades que se encuentran al usar aluminio para reaccionar con soluciones alcalinas o ácidas como método para la generación de hidrógeno, es la formación de la película delgada de Al_2O_3 , la cual pasiva la reacción entre el metal y la solución. Con la finalidad de resolver este problema y de establecer un método para la generación de hidrógeno basado en la reacción (8), se han empleado algunas aleaciones o materiales intermetálicos con alto contenido de aluminio, debido principalmente a que tales aleaciones presentan una eficiencia superior en la generación de hidrogeno, en comparación con lo observado en el caso de aluminio puro. El incremento en la eficiencia de la generación de hidrógeno al emplear aluminuros intermetálicos se encuentra relacionado con el fenómeno de la fragilización por hidrógeno al que son susceptibles estos materiales. Tal fenómeno ha sido estudiado con anterioridad con la finalidad de prevenir los daños que el hidrógeno ambiental genera en tuberías y estructuras en diversas áreas de la industria petrolera, química y aeroespacial, entre otras. Los defectos inducidos por la fragilización por hidrógeno permiten que las soluciones acuosas permeen el material y la reacción continúe su desarrollo, a diferencia de lo que sucede en el caso de aluminio puro. Sin embargo, para facilitar la reacción, se han usado estos intermetálicos en forma de polvos comerciales y/o elaborados por molienda mecánica del material pre-aleado.

Se ha observado que la generación de hidrógeno a partir de la reacción de polvos de intermetálicos y soluciones básicas, es inicialmente abundante de tal forma que en los primeros instantes de la reacción se genera casi la totalidad del gas, de igual forma, la velocidad de producción es mucho mayor al inicio y pronto se comienza a pasivar la reacción. Por otro lado, la eficiencia de la reacción se ve favorecida al disminuir el tamaño de grano, lo que significa que el aluminio contenido en la aleación se consume casi por completo y en un corto periodo de tiempo, este periodo depende de la cantidad de material que se emplee en el proceso. Hasta ahora, los intermetálicos estudiados en este marco, son principalmente materiales comerciales, además la estructura en todos los casos es cristalina, por lo que, teniendo en cuenta que la estructura juega un papel muy importante en el desarrollo de defectos inducidos por la fragilización por hidrógeno, el estudio de materiales con estructura cuasicristalina con el propósito de generar hidrógeno bajo los métodos ya mencionados, es una alternativa atractiva que no se ha explorado hasta ahora. En este sentido, los cuasicristales presentan propiedades similares a los intermetálicos que se han empleado hasta ahora en la generación de hidrógeno, con la ventaja de ser materiales con un mayor grado de dureza y por tanto de fragilidad, lo que permite reducir el tiempo y energía necesaria para su pulverización, por lo que es posible lograr una mayor eficiencia en el proceso de generación de hidrógeno *in situ* para su uso en la alimentación de las celdas de combustible. Por tanto, en este trabajo se ha estudiado la generación de hidrógeno a partir de una aleación cuasicristalina, y la reacción del aluminio contenido en la aleación (65% atómico), con agua y soluciones alcalinas y la asistencia de la molienda mecánica durante la reacción o previo a la reacción, como medio de activación de polvos.

I.4.3 Otros metales

Desde hace mucho tiempo se sabe que los metales alcalinos reaccionan violentamente con el agua a temperatura ambiente, liberándose una importante cantidad de energía al ser reacciones exotérmicas, además la reacción implica la

generación de hidrógeno tal y como se muestra en la reacción general (11), en la que X representa un metal alcalino.



En el caso del Li la reacción se manifiesta por un burbujeo producido por el hidrógeno liberado, pero conforme se desciende en la tabla periódica, la reacción (11) es más violenta, por ejemplo en el caso del Cs la reacción puede generarse a 157 K liberándose una gran cantidad de energía, suficiente para inflamar la mezcla y el hidrógeno producido.

El grupo de los alcalinotérreos reaccionan al igual que los alcalinos, con el agua, aunque la reacción es menos vigorosa, o energética. De la misma manera que con los alcalinos, los productos de la reacción son hidrógeno y el correspondiente hidróxido, tal y como se muestra en la reacción (12), en la que X representa un metal alcalinotérreo.



En este caso, la reacción también es exotérmica, aunque la energía liberada no es suficiente para iniciar la combustión del hidrógeno, aunque el Mg al contacto con el agua es susceptible a explotar.

Otros metales que reaccionan con el agua liberando hidrógeno son Zn, Si, Ti, Zr, Hf y B. En estos casos, la reacción se desarrolla bajo condiciones especiales de temperatura.

Sin embargo, a pesar de la variedad de elementos que reaccionan con el agua formando hidrógeno, su uso se ve limitado por varias razones, en primer lugar se puede mencionar la dificultad técnica que implica la violenta reacción que tienen algunos, por otro lado se tiene la escases de algunos elementos aunado al problema de mantener de forma aislada a muchos de estos, como el caso del Na y K. Por esta razón, la mejor opción para la obtención de hidrógeno por medio de la descomposición del agua por su reacción con un metal es el uso de aluminio, debido principalmente a su relativa abundancia en la naturaleza y a que la

reacción puede ser controlada manipulando algunas variables como el pH de la soluciones acuosas, temperatura, tamaño de grano, entre otras.

I.5 Nanotecnología

Desde siempre, el hombre se ha interesado en el estudio y manipulación de los materiales con el fin de facilitar sus actividades cotidianas. De esta forma, los materiales han acompañado a la humanidad en el desarrollo de su historia, jugando un papel de importancia inconmensurable, al grado que, algunas de las épocas han sido nombradas, haciendo referencia a los materiales que permitieron dar un salto tecnológico y social de notable importancia, tal es el caso de las edades de piedra, de bronce, de hierro y finalmente la edad de los plásticos.

Por otro lado, el desarrollo de la ciencia y la curiosidad natural del hombre por estudiar y manipular la materia a pequeñas escalas, ha conducido al desarrollo de tecnologías y técnicas que han permitido explorar el nanomundo. En este sentido, el premio nobel de física Richard Feynman ya había vislumbrado la posibilidad de la “manipulación directa” de los átomos, lo cual manifestó en su famosa charla de 1959 “There’s plenty of room at the bottom”. Feynman estaba particularmente interesado en el desarrollo de circuitos más densos o la miniaturización de los mismos así como en microscopios que pudieran ver a la escala más pequeña posible. Aunque para entonces ya existían los microscopios electrónicos de transmisión y barrido, desarrollados en las décadas de los 30’s y 40’s respectivamente, fue Feynman con su charla que motivo el desarrollo de nuevas técnicas y aparatos, que décadas más tarde permitieron, el nacimiento de la nanotecnología. Particularmente, uno de los puntos más importantes en el ímpetu de la nanotecnología, fue la invención en 1982, por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, del microscopio de efecto túnel, lo que los hizo merecedores del Premio Nobel de Física en 1986. Este maravilloso microscopio permite casi observar a los átomos como entidades independientes y no de forma estadística, y lo más importante de esto es que la observación se hace palpando la materia, o el átomo. Esta forma de observar la materia tiene implicaciones científicas y tecnológicas

muy importantes, ya que si es posible "observar" y "tocar" los átomos al mismo tiempo, entonces es posible manipular la materia átomo por átomo, que es lo que esencialmente Feynman postuló.

Para dar una idea de lo que es un nanómetro se presenta en la Figura 1.8 una serie de objetos a distintas escalas, en ella se puede observar que el orden nanométrico sólo difiere en un orden de magnitud del rango de los angstroms (Å), es decir, del orden del tamaño de los átomos.

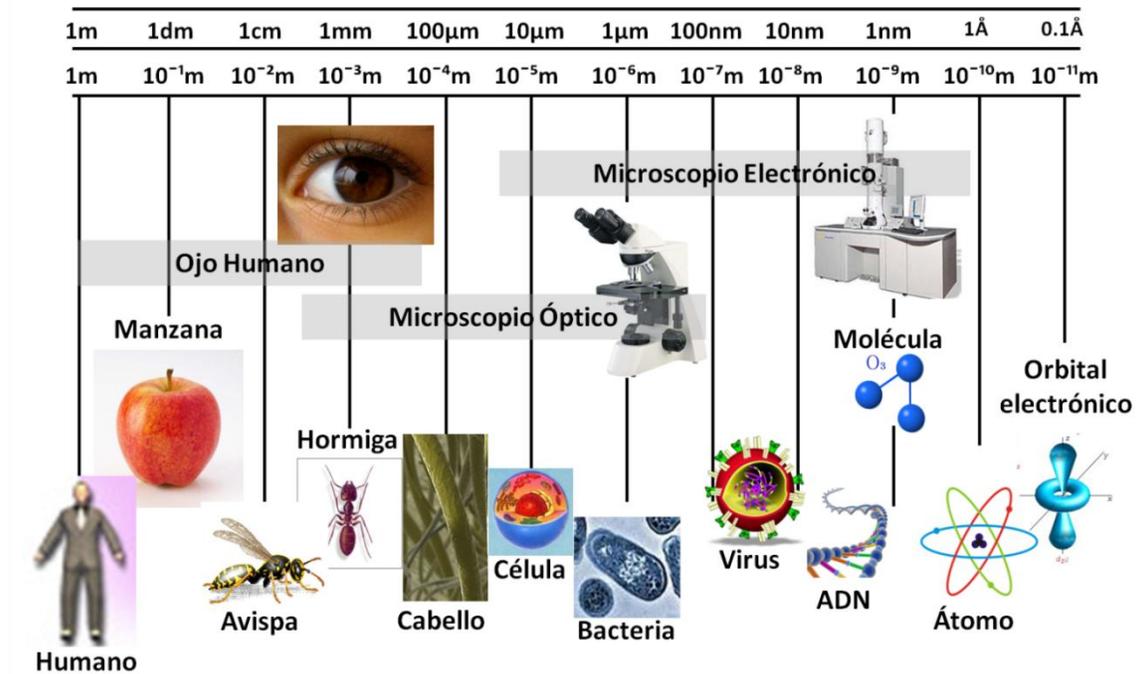


Figura 1. 8. En esta ilustración se muestra como los medios de detección de objetos de diferentes dimensiones varían, desde lo macro que puede ser detectado por el ojo humano hasta lo nanométrico que puede ser sólo detectado por microscopios de trasmisión de electrones.

En la actualidad, muchas ramas de la ciencia y la ingeniería han estrechado su relación con la nanotecnología, al encontrar en los nanomateriales propiedades útiles que abren la posibilidad de explorar nuevos horizontes en muchas disciplinas. Por ejemplo, en los últimos años han surgido disciplinas como la nanomedicina, nanobiología, nanoelectrónica, nanofísica, nanoquímica, nanorobótica entre otras.

La razón por la que la nanotecnología ha adquirido tanta importancia es que en la actualidad hay una tendencia hacia la miniaturización de dispositivos, pero principalmente se debe a que, en la escala nanométrica, los materiales muestran propiedades completamente distintas a las exhibidas a escalas superiores. La modificación de las propiedades se debe a que la mecánica clásica deja de ser válida a la escala nanométrica, mientras que la mecánica cuántica explica los fenómenos que tienen lugar a esta escala.

Al disminuir el tamaño del material, la energía potencial mínima de los electrones es superior a la que predice la mecánica clásica, además esta se encuentra discretizada. Tal fenómeno se conoce como *confinamiento cuántico*, y tiene lugar cuando la dimensión del material es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la función de onda del electrón.

En este caso, aparecen estados ligados entre electrones que saltan a la banda de conducción y los huecos que se originan en la banda de valencia, estos estados se conocen en inglés como “exciton Bohr radius”, debido a que su longitud es igual a la del radio de Bohr. La energía de los estados ligados es menor a la del electrón y el hueco por separado, lo que permite que sea estable. Además, la superficie de las nanopartículas posee un área específica muy grande, concentrándose en ella una elevada cantidad de energía, dando lugar a su alta reactividad química.

Actualmente, existe una amplia gama de métodos para la síntesis de nanomateriales, los cuales se basan principalmente en la división del material hasta llegar al estado nanométrico o en la acumulación de átomos y/o moléculas hasta alcanzar estructuras en el rango nanométrico. De esta manera, los métodos se han clasificado en dos grupos, “abajo-arriba” (bottom-up) y “arriba-abajo” (top-down), que se describen a continuación y se muestran esquemáticamente en la Figura 1.9.

abajo-arriba: En este caso, las técnicas se basan en la adición de átomos, moléculas o cúmulos de estos, entidad por entidad, hasta obtener los nanomateriales.

arriba-abajo: este tipo de técnicas se basan en la reducción del tamaño del material hasta llegar a la escala nanométrica. Los procesos se pueden comparar a los realizados por un escultor que corta un bloque de mármol y lo talla hasta obtener el producto final.

En la figura 1.9 se muestra un esquema en el que se clasifican las principales técnicas de las *rutras abajo-arriba* y *arriba abajo*.

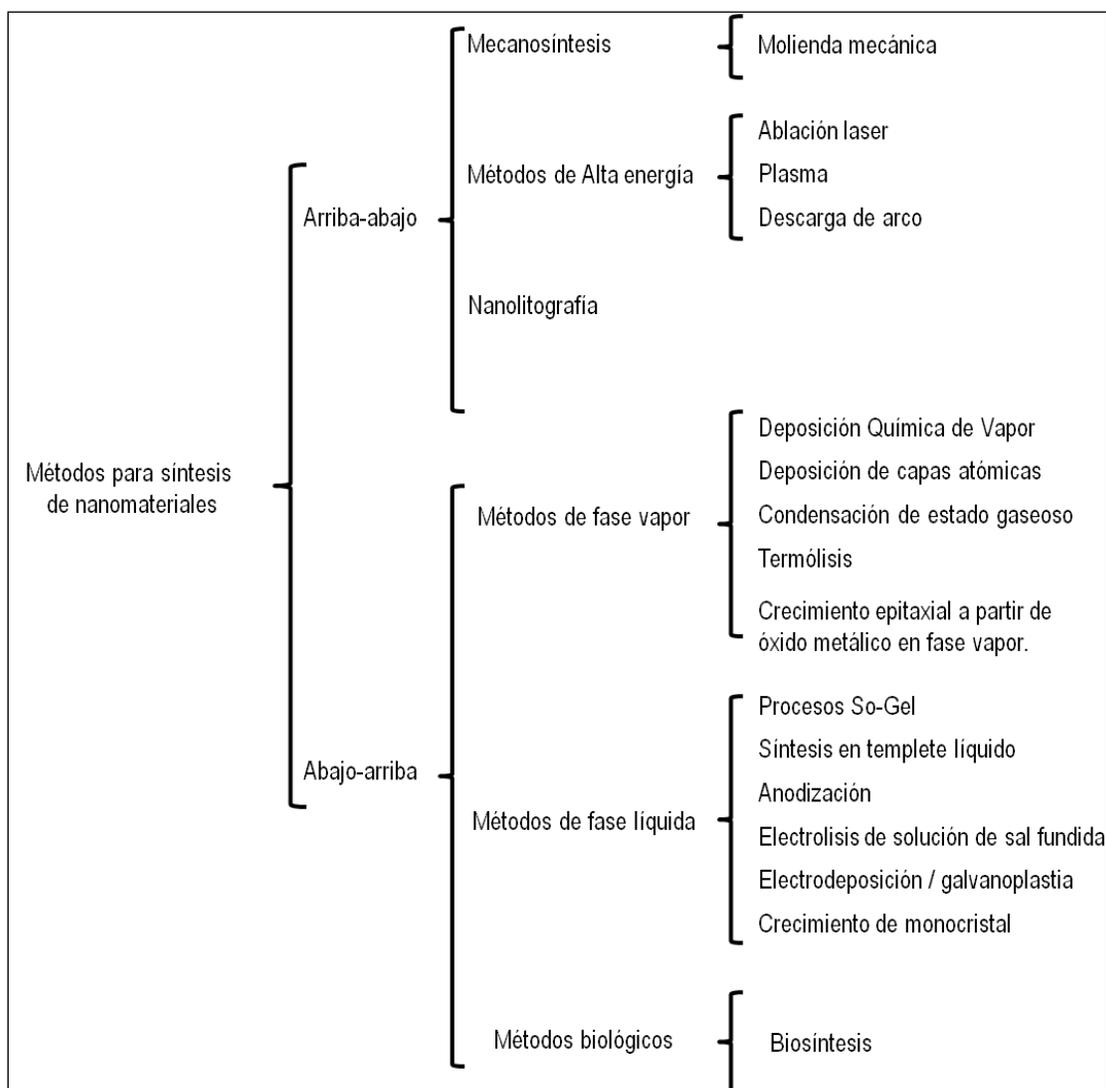


Figura 1. 9. Esquema de técnicas abajo-arriba y arriba-abajo.

I.5.1 Técnicas abajo-arriba.

Como ya se mencionó, esta vía involucra la construcción de nanoestructuras agregando una a una las identidades que las componen. Las técnicas que involucran este tipo de procesos son la síntesis química, autoensamble y el ensamble posicional.

Deposición química de vapor (o CVD): en esta técnica los reactivos se encuentran en estado gaseoso, los cuales reaccionan en la superficie de un material catalizador o en un templete en el que se forman los materiales nanoestructurados. Esta técnica es la más económica para la obtención de nanotubos de carbón, para lo cual se emplea metano, acetileno u otros gases como fuente de carbón. El gas se hace pasar por una superficie cubierta por partículas metálicas catalizadoras que descomponen el gas, obteniéndose así, átomos de carbón que forman los nanotubos en la partícula catalizadora.

Deposición de capas atómicas: Este es un proceso muy utilizado en la industria, que permite recubrir materiales con una fina película, con espesor de unos cuantos átomos. La técnica consiste en la fundición del material y la deposición de capas en estado gaseoso sobre un sustrato. La película formada tiene un espesor de orden nanométrico.

Electrodeposición y deposición electrolítica: En estos métodos se hace pasar una corriente eléctrica a través de un medio líquido, induciendo el crecimiento de las nanoestructuras en el cátodo. En el caso de la electrodeposición se utiliza una solución acuosa, en la que la corriente eléctrica propicia la precipitación sobre el cátodo. En cuanto a la deposición electrolítica, la corriente eléctrica lleva hacia el ánodo los cationes metálicos provenientes de la descomposición del cátodo metálico.

Anodizado de aluminio: Es una técnica utilizada para la obtención de nanoestructuras porosas de óxido. En este caso la estructura porosa es un nanomaterial, al igual que cualquier material sintetizado en el interior, por lo que

este método se usa para la obtención de templetos en los que se crecen otras nanoestructuras como nanoalambres.

I.5.2 Técnicas arriba-abajo.

Los métodos que se encuentran en esta clasificación, como se mencionó antes, se basan en la reducción desde un estado macroscópico o micrométrico hasta alcanzar tamaños de rango nanométrico.

- *Mecanosíntesis:* La molienda mecánica es el método mecánico más simple para la síntesis de nanoestructuras. La molienda de bolas produce nanomateriales por desgaste mecánico introduciendo al material esfuerzos cortantes y de compresión. La energía cinética de las bolas se transfiere al material reduciendo su tamaño por la continua inducción de fracturas, que se refleja en la reducción del tamaño de grano, alcanzando tamaños nanométricos. Esta técnica es también empleada en la obtención de aleaciones (aleado mecánico), obteniéndose materiales nanoestructurados por medio de la molienda de polvos. Otro uso ordinario de la molienda de bolas es la inducción de reacciones químicas, sobre todo de carácter espontáneo, que se efectúan debido a la fuerza impulsora de la transferencia de energía entre los medios de molienda y el material.
- *Métodos de alta energía:* Estos métodos se caracterizan por emplear una gran cantidad de energía. Entre estos métodos se encuentra la *descarga de arco*, que consiste en una descarga eléctrica entre dos electrodos lo que genera la ionización de un gas. El material de los electrodos alcanza temperaturas elevadas, de tal forma que se volatiliza o ioniza.

I.5.3 Clasificación de las nanoestructuras

En la nanotecnología existe una gran cantidad de nanomateriales de diversas composiciones, morfologías y propiedades, por lo que ha surgido la necesidad de clasificar la nanomateria. Así, la clasificación más común considera las dimensiones de las nanoestructuras. De esta manera la Royal Society of Chemistry y la Royal Academy of Engineering distinguen tres tipos de nanoestructuras de acuerdo al número de grados de libertad o dimensiones que se encuentran en el rango nanométrico:

1) *Nanoescala en una dimensión*: sólo un grado de libertad se encuentra en el rango nanométrico; tal es el caso de las películas delgadas, o superficies con espesor de una o varias capas atómicas;

2) *Nanoescala en dos dimensiones*: sólo dos de las dimensiones se encuentran en el rango nanométrico, como en el caso de los nanotubos de carbono, nanoalambres (nanowires), nanofibras y biopolímeros;

3) *Nanoescala en tres dimensiones*: las tres dimensiones de la nanoestructura se encuentran en el rango nanométrico, como es el caso de las nanopartículas, quantum dots y fullerenos.

Existe otra clasificación que considera el número de dimensiones de la nanoestructura que se encuentran por encima del rango nanométrico. De acuerdo a este criterio, la clasificación se divide en cuatro grupos que se describen a continuación:

1) *Nanoestructuras 0D*: en este caso, el número de dimensiones con un tamaño superior al rango nanométrico es cero, por lo que el material se encuentra completamente nanoestructurado. En este grupo se encuentran las nanopartículas, quantum dots, fullerenos y dendrímeros.

2) *Nanoestructuras 1D*: sólo una de las dimensiones del material se encuentra fuera del rango nanométrico. Ejemplos de nanomateriales que se encuentran en este grupo son los nanotubos de carbono, nanoalambres y nanofibras, cuyas longitudes son de varias micras.

3) *Nanoestructuras 2D*: las nanoestructuras de este grupo poseen dos dimensiones con longitudes que superan el orden nanométrico, tal es el caso de las películas delgadas y superficies con uno o varios átomos de espesor.

4) *Nanoestructuras 3D*: las tres dimensiones del material se encuentran fuera del rango nanométrico, sin embargo están constituidos por nanoestructuras de los grupos anteriores. En esta clasificación se encuentran los materiales nanoestructurados.

I.5.4 Nanopartículas

Se puede definir a las nanopartículas como materiales cero-dimensional, de acuerdo a la última de las clasificaciones mencionadas, de este modo, una nanopartícula es un material cuyas dimensiones se encuentran por debajo de 100 nm. La elección de esta cota para el tamaño máximo de un nanomaterial se debe a que, por debajo de esta escala, los materiales en general, presentan nuevas propiedades como consecuencia del confinamiento cuántico al que sus electrones son sujetos. De esta manera, la transición del estado micrométrico al estado nanométrico, se caracteriza por el incremento de la razón de superficie/volumen y la transición a un estado en el que los efectos cuánticos predominan, fenómeno causado por el aumento del dominio de los átomos superficiales sobre los átomos en el interior del material, modificando significativamente las propiedades.

En cuanto a la estructura de las nanopartículas, estas mantienen la estructura que el material posee en el estado macro, cuando las nanopartículas son grandes. Por ejemplo, nanopartículas de aluminio de unos 80 nm de diámetro poseen una estructura FCC al igual que en el estado macro, sin embargo cuando las nanopartículas tienen un diámetro menor a 5 nm, la estructura puede ser

completamente distinta, por ejemplo, dominando las partículas con múltiples defectos como maclas [Charles, 2003]. Los cambios estructurales involucran modificaciones importantes en propiedades del material, por ejemplo se ve significativamente alterada la estructura electrónica, lo que repercute en la reactividad de la nanopartícula. Así, en general, al disminuir el tamaño de las nanopartículas, su capacidad catalítica aumenta, convirtiéndose en una de las propiedades más atractivas de estos materiales. La notable reactividad de la nanopartículas con otras especies ha sugerido su empleo en el diseño de agentes catalíticos de diversas aplicaciones, tales como la eliminación de contaminantes del agua, membranas de celdas de combustible, entre otras.

Como ya se mencionó, lo importante de los materiales en la escala nanométrica no es precisamente su tamaño, sino las propiedades que exhiben a esta escala. Por ejemplo, se sabe que nanopartículas de oro con 1000 o más átomos tienen el mismo punto de fusión que el oro en estado macrométrico, se ha reportado en trabajos anteriores que nanopartículas con un número menor de átomos por debajo de 10 nm, tienen un punto de fusión que disminuye con el tamaño, además su estructura y propiedades varían proporcionalmente, y en general, las propiedades del estado macrométrico se alcanzan a diferentes tamaños de nanopartícula, así el tamaño al que se presenta la transición es en general, una función del material y de la propiedad que se mida.

I.5.5 Nanoalambres

Un nanoalambre es una nanoestructura cuya morfología es similar a la de un alambre, pero con la particularidad de poseen un diámetro de orden nanométrico, mientras que su longitud puede ser de varias micras, por lo que se encuentran el grupo de los nanomateriales 1D. Debido a la forma y dimensiones de estos materiales, exhiben propiedades distintas a las que posee el material en escala macrométrica. Una de las propiedades más interesantes la exhiben nanoalambres magnéticos, que al ser colocados con una distribución ordenada en un templete de

alúmina, son capaces de almacenar hasta 100 Gb/in². Estos nanoalambres, presentan un campo coercitivo al aplicarse un campo magnético paralelo al eje axial de estos. La intensidad del campo coercitivo es inversamente proporcional al diámetro de los nanoalambres y se acentúa al incrementar la razón longitud/radio. Gracias a estas propiedades, los nanoalambres pueden ser usados para la fabricación de medios de almacenamiento de información.

Las propiedades termoeléctricas también son afectadas como consecuencia de la disminución del diámetro. En el caso de los nanoalambres metálicos, el coeficiente de Seeback se incrementa debido al aumento de la densidad de estados electrónicos cercanos a la energía del nivel de Fermi, como consecuencia del confinamiento cuántico. Adicionalmente, la conductividad térmica disminuye a medida que el diámetro del nanoalambre es menor. El efecto Seeback, que se manifiesta en los nanoalambres y que se acentúa a medida que disminuye el diámetro, sugiere la aplicación de estas nanoestructuras en sistemas de refrigeración termoeléctrica y dispositivos de conversión de energía.

Por otro lado, la conductividad eléctrica se ve afectada por la disminución del diámetro del nanoalambre, las condiciones de la superficie, composición química, estructura cristalina, defectos cristalinos y orientación cristalográfica a lo largo del nanoalambre. Sin embargo, el factor más importante es la disminución del diámetro, ya que este puede llegar a ser comparable con la longitud de onda del electrón y del camino libre medio del mismo, en cuyo caso se dan las condiciones para el efecto de confinamiento cuántico, y por tanto una variación en la densidad de estados electrónicos. Estas propiedades sugieren la aplicación de nanoalambres para la fabricación de medios de almacenamiento de información, transistores, LEDs y sistemas de rectificación.

En cuanto a la conductividad térmica por medio de fonones, esta se reduce significativamente en nanoalambres de diámetros pequeños. Esto se debe a que si el diámetro del nanoalambre es muy próximo al camino libre medio del fonon, estos se dispersan a través de las paredes del material.

I.5.6 Síntesis de nanoestructuras 1D.

Es de gran interés la síntesis de nanoestructuras uni-dimensionales (1D) debido a sus aplicaciones en óptica [Yu, 1999], catálisis [Lee, 2003a], dispositivos magnéticos [Lee, 2003b] y dispositivos electrónicos. Recientemente, las nanoestructuras de alúmina han llamado poderosamente la atención debido a las potenciales aplicaciones que sus propiedades dieléctricas, térmicas y magnéticas sugieren [Das, 1995; Lee, 2003b]. Muchos trabajos se han dedicado a la síntesis de nanoestructuras de alúmina 1D y a sus mecanismos de crecimiento. Los métodos más utilizados para la preparación de nanoestructuras inorgánicas son la evaporación física [Ye, 2004; Ma, 2004], ablación láser [Hu, 2003], deposición de vapor [Hafiz, 2006; Shao, 2005], y rutas solvotérmicas [Shao, 2004], otros métodos empleados son el grabado químico [Han, 2007; Xiao, 2010], deposición electroquímica [Pang, 2003; Zou, 2002], y descarga de arco [Li, 2006]. Casi todos estos métodos se basan en el crecimiento a partir de una fase vapor a través de uno de los caminos vapor-líquido-sólido (VLS) o vapor-sólido (VS), [Valcárcel, 1998; Shen, 2009].

I.5.7 Método vapor-líquido-sólido (VLS).

El método vapor-líquido-sólido (VLS) es un mecanismo para el crecimiento de estructuras uno-dimensionales, tales como nanoalambres por deposición de vapor químico. El crecimiento de un cristal a través de la adsorción directa de una fase gaseosa en una superficie sólida, es en general muy lento. El mecanismo VLS evita esto, introduciendo una fase de aleación líquida catalítica, la cual puede rápidamente adsorber vapor hasta niveles de supersaturación, y de donde subsecuentemente el crecimiento del cristal puede ocurrir a partir de las semillas nucleadas en la interfase líquido-sólido. El mecanismo VLS fue propuesto por R.S. Wagner y W.C. Ellis en 1964 [Wagner, 1964] como una explicación para el crecimiento de fibras de silicio a partir de una fase gaseosa en presencia de una gotita líquida de oro puesta sobre un sustrato de silicio.

En el caso de Wagner y Ellis, este proceso comienza al depositar una delgada capa de oro (Au) sobre una capa de sustrato de silicio (Si) mediante atomización

o evaporación térmica, se hace un recocido de la muestra a una temperatura superior a la del punto eutéctico de Au-Si, creando gotitas de una aleación. El crecimiento se da mediante la depositación de vapor químico o físico sobre las gotitas del líquido metálico, lo que ocurre en un sistema de depositación en vacío. Por ejemplo, se puede depositar Si por medio de una mezcla gaseosa de $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ a temperaturas superiores a 880°C , debajo de esta temperatura no se deposita Si en la superficie de crecimiento. Sin embargo, las partículas de Au pueden formar gotitas eutécticas de Au-Si a temperaturas por encima de 363°C y fijar el Si por desorción del vapor (debido a que el Au puede formar una solución sólida con Si, hasta del 100%, ver Figura 1.10 hasta alcanzar un estado sobresaturado del Si en Au).

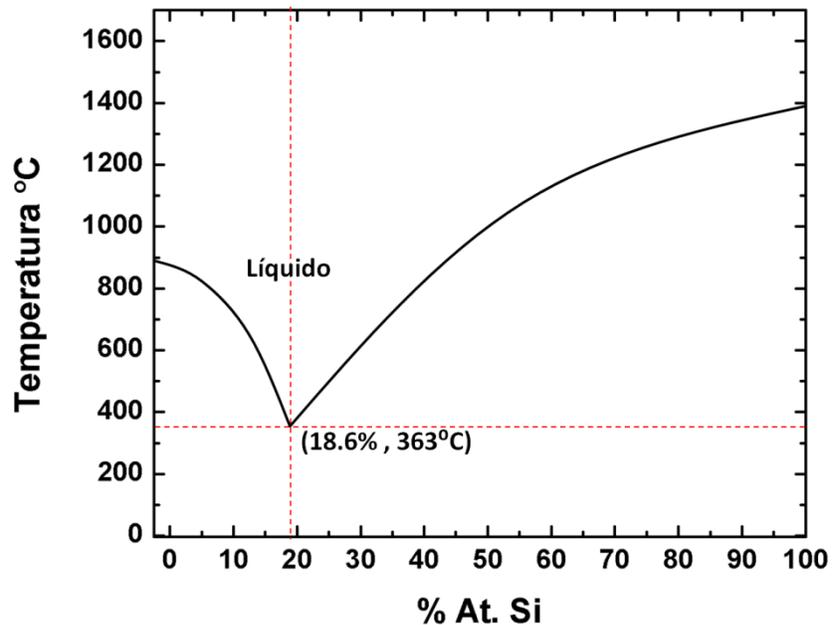


Figura 1. 10. Diagrama de fases Au-Si.

Por otro lado, el Si tiene un punto de fusión mucho más alto ($\sim 1414^\circ\text{C}$) que el punto eutéctico de la aleación, por lo tanto, los átomos de Si precipitan fuera de la gotita sobresaturada en la interfaz entre la aleación-líquido/Si-sólido. Este proceso se ilustra en la Figura 1.11.

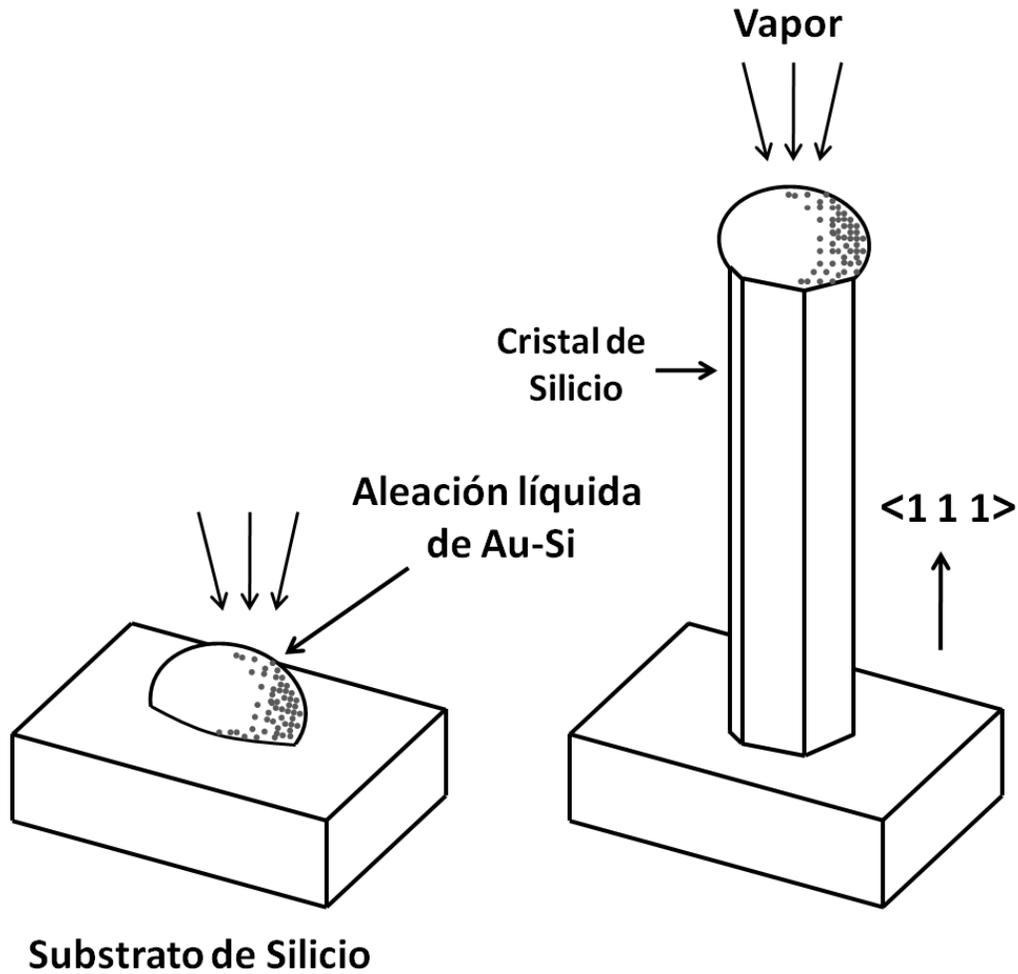


Figura 1. 11. Ilustración esquemática de un alambre de Si crecido a partir de la reacción de las fases de vapor de SiCl_4 y H_2 . Esquema extraído de [Wagner, 1964].

Este método requiere una energía de reacción muy baja comparada con la de crecimiento vapor-sólido normal. Los alambres crecen solamente en los lugares activados por las gotitas metálicas (catalizadoras), además estas determinan el tamaño y posición de los nanoalambres.

Las aleaciones se obtuvieron por fundición convencional, utilizando un horno de inducción de RF marca Inductotherm de 25 Kgrs. de capacidad. Durante la fundición fueron empleados elementos de alta pureza (99.99% en todos los casos, Alfa-Aldrich). Las muestras fueron solidificadas y vaciadas en condiciones ambientales en moldes rectangulares. Con el propósito de caracterizar estructural y composicionalmente se analizaron varios fragmentos de la aleación, para lo que utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX, Siemens D5000), microscopía electrónica de transmisión en sus modalidades de convencional (JEOL, 100 KeV) y de alta resolución (Philips, TECNAI F20, 200 KeV), microscopía electrónica de barrido (MEB, Jeol 6400) y análisis calorimétrico diferencial y termogravimétrico (DSC-TGA, TA Instruments Q600). Los análisis de DRX realizados a las muestras fueron llevados a cabo, tanto en forma de placa como en forma de polvos, variando las condiciones de tiempo por paso en el instrumento (2 pasos por segundo (pps), 4, 8 y 14 pps) y utilizando radiación $K\alpha$ de Cobre. Las muestras para la microscopía de transmisión fueron utilizadas en forma de polvos depositadas en soportes de carbón amorfo en rejillas de cobre, una bayoneta de doble inclinación fue usada para el estudio estructural en ambos microscopios. Para la caracterización en MEB se utilizó un segmento del material, previamente pulido a espejo, adicionalmente se observaron muestras en forma de polvos para analizar la morfología de grano. La caracterización calorimétrica se realizó sobre polvos obtenidos de diferentes regiones del lingote, (DSC-TGA, TA Instruments Q600).

La Figura 2.2, muestra el diagrama de flujo experimental de la obtención de las aleaciones por colada y las técnicas de caracterización empleadas.

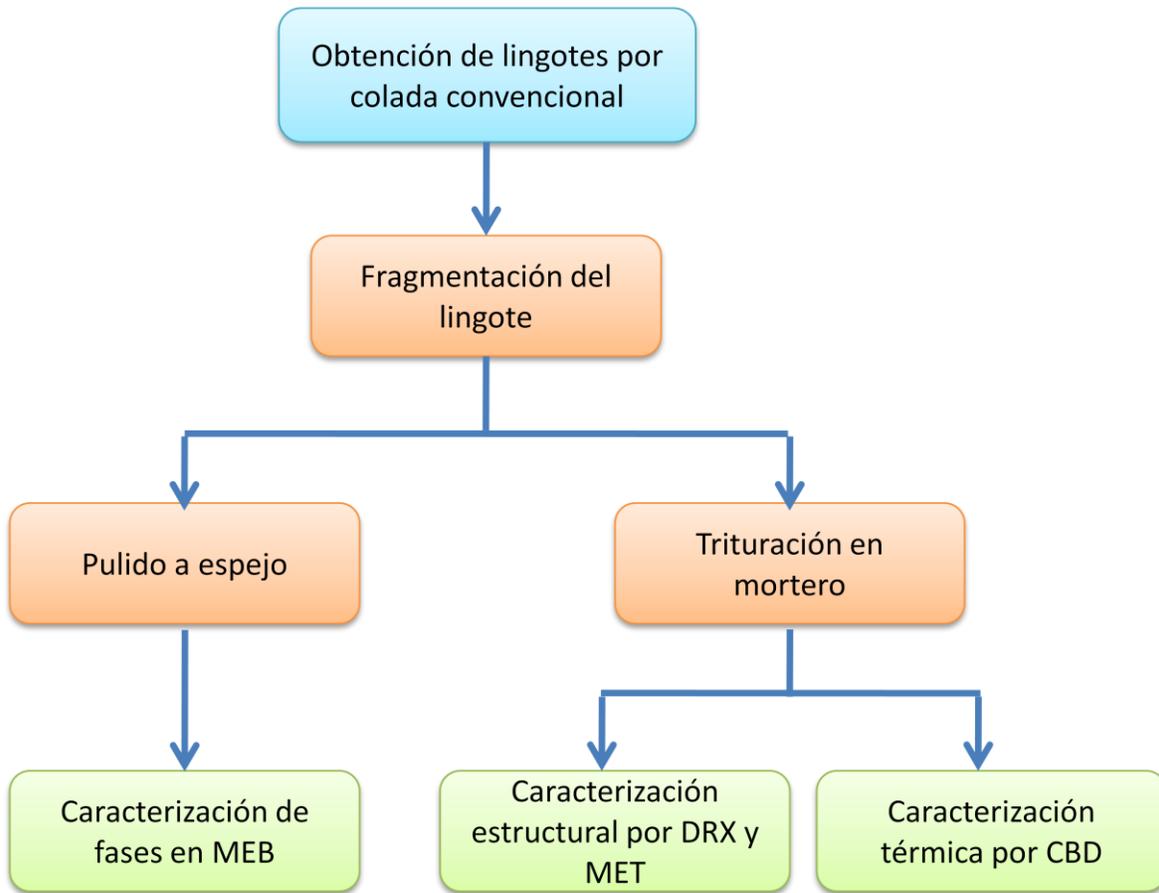


Figura 2. 2. Diagrama de flujo experimental que describe el proceso de la obtención de las aleaciones y su caracterización.

II.2. Molienda mecánica de alta energía (seco).

Para la molienda mecánica de alta energía se utilizó la aleación de composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$, preparada previamente por colada convencional. Las moliendas del material pre-aleado fueron realizadas en un molino de alta energía marca SPEX, modelo 8000 M, utilizando viales y bolas de acero endurecido, las bolas fueron de $\frac{1}{2}$ " diámetro. Tanto los viales como las bolas fueron sometidos a un proceso de endurecimiento a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y enfriados en aceite. La dureza original para los viales fue de 40 HRc y la final de 75HRc, mientras que la dureza final para las bolas fue de 80 HRc. Se usó una relación peso bolas-peso muestra constante de 8:1. Los tiempos utilizados durante las moliendas fueron 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 20 hrs.

Con el propósito de caracterizar estructuralmente y composicionalmente los polvos fueron utilizadas las técnicas de: difracción de rayos X (DRX, Siemens D5000), microscopía electrónica de transmisión en sus modalidades convencional (JEOL, 100 KeV) y de alta resolución (Philips, TECNAI F20, 200 KeV), además fue utilizada la microscopía electrónica de barrido (MEB, Jeol 6400). La Figura 2.3 ilustra el diagrama de flujo experimental empleado en el proceso de molienda.

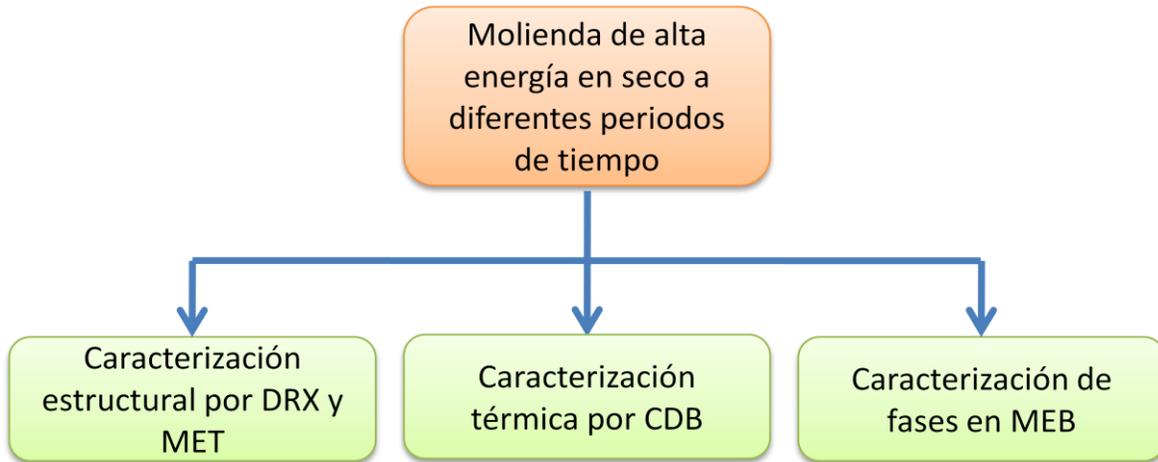


Figura 2. 3. Diagrama de flujo experimental que describe el proceso de molienda mecánica de las aleaciones y su caracterización estructural.

II.3. Generación de hidrógeno.

II.3.1. Molienda mecánica en presencia de humedad.

Con el fin de alcanzar los objetivos referentes a este capítulo, se realizaron moliendas de la aleación $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ en presencia de agua o humedad. En la Figura 2.4, se presenta el diagrama de flujo experimental correspondiente a la generación de hidrógeno y síntesis de nanopartículas durante la molienda mecánica. Para ello se utilizó en cada molienda, una muestra de 2.5 g. de aleación, previamente trituradas en mortero, además se usó agua desionizada con el propósito de reducir la contaminación inducida durante la molienda. Entonces se

adoptaron como variables, el tiempo de molienda y la relación peso aleación:peso agua.

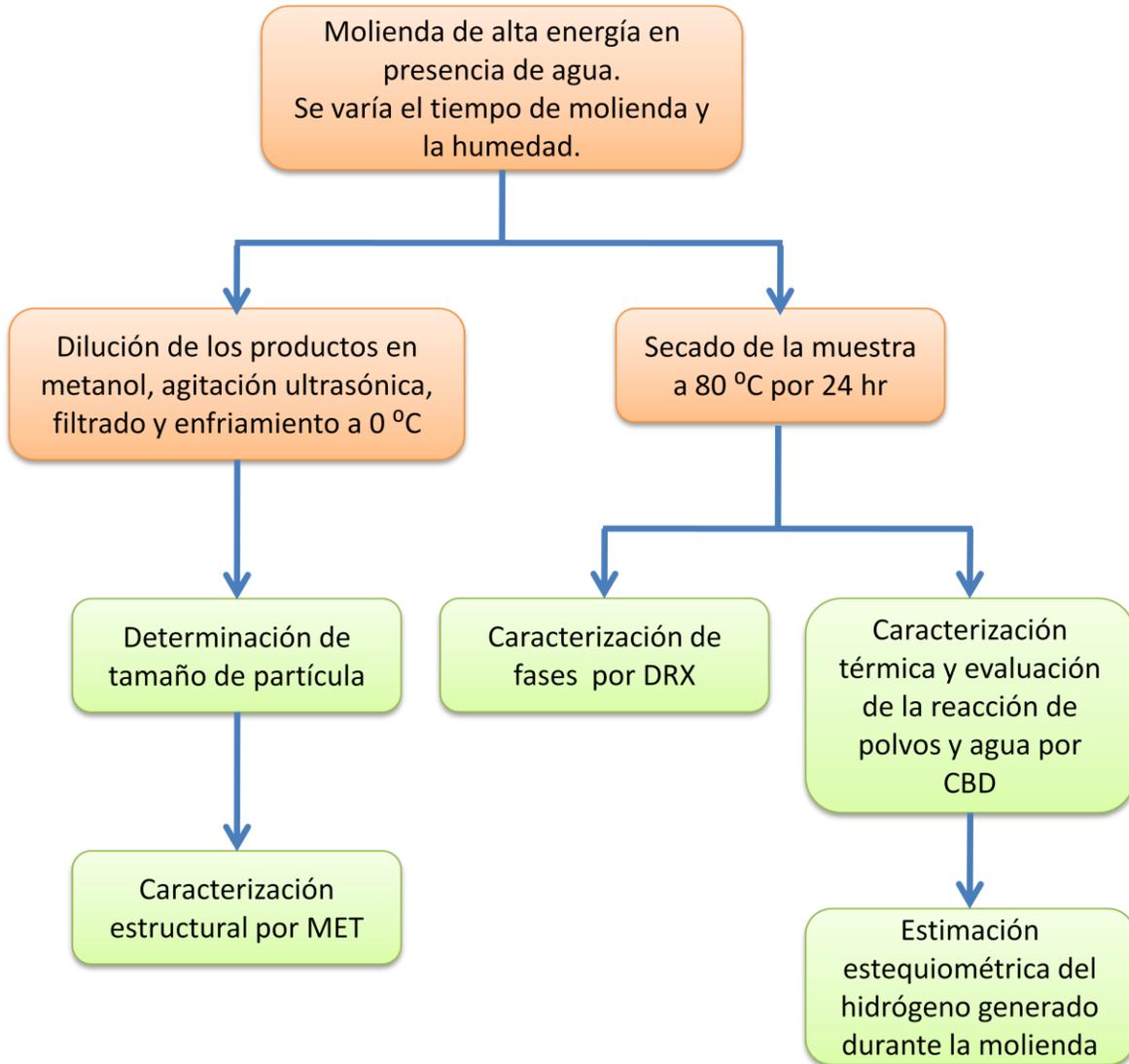


Figura 2. 4. Diagrama de flujo experimental para la serie de experimentos en molienda húmeda.

En la Tabla II.1, se muestra en la primer columna, la cantidad de agua en gr, empleada en cada molienda, en la segunda columna aparece el tiempo de molienda y en la tercer columna, se presenta la relación peso agua:peso polvos empleadas en esta serie de experimentos.

Tabla II.1 Relaciones de material usado en las moliendas en húmedo.

Peso de aleación constante, 2.5gr.		
Agua (gr)	Tiempo de Molienda (hr)	Relación peso aleación: peso agua
2.5	1	1:1
5.0	1	1:2
7.5	1	1:3
10.0	1	1:4
12.5	1	1:5
15.0	1	1:6
17.5	1	1:7
20.0	1	1:8
22.5	1	1:9
25.0	0.3, 0.6, 1	1:10

Las muestras extraídas de los viales se secaron a 75°C, por 48 hrs, con el fin de evaporar el agua excedente y obtener las muestras en forma de polvos, la caracterización de estos en la molienda en húmedo se realizó por medio de DSC-TGA, DRX, MEB, MET convencional y de alta resolución. Se usó DRX para evaluar la presencia de fases obtenidas.

II.3.2 Polvos activados con molienda mecánica.

En la Figura 2.5 se muestra el camino experimental para el caso de generación de H₂ a partir de los polvos activados.

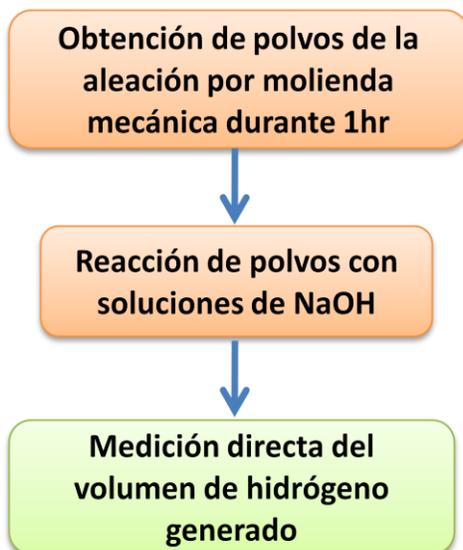


Figura 2. . Diagrama de flujo experimental para los experimentos de generación de hidrógeno a partir de polvos activados por molienda.

Para la obtención de hidrógeno por medio de polvos se utilizaron muestras de 0.1 gr de aleación previamente molida por 1hr para su activación, y 5 ml de soluciones con un pH entre 7.0 y 14.0. Se montó un dispositivo como el mostrado en la Figura 2.6, utilizando un cronómetro para la medición del tiempo y se tomaron lecturas del volumen de hidrógeno producido cada 0.5 min. En cada experimento se colocó el polvo y la solución en la jeringa, la cual se aseguró con un perno para evitar una variación en la lectura debido a movimientos del émbolo por causa de la presión. Los datos se analizaron con ayuda de Origin 8.

Para la evaluación del tamaño de partícula se procedió como se describe a continuación. Después de cada molienda se recolectó una cantidad pequeña de la muestra, de la que se hizo una (1 gota), que se diluyó en 20 ml de Metanol (99.98 % de pureza). Las diluciones se sometieron a agitación ultrasónica por 15 min para evitar la posible aglomeración de partículas pequeñas, inmediatamente después se hizo un filtrado de estas soluciones con el objeto de eliminar las partículas más grandes, para lo cual se usó papel filtro con poros de 1.6 μ de diámetro. Una vez filtrada, la solución se llevó a un enfriamiento rápido, con el fin de precipitar las partículas no nanométricas. Finalmente, la dilución obtenida de

este procedimiento se analizó en un determinador de tamaño de partícula marca Brookhaven 90 plus Instruments Corporation.

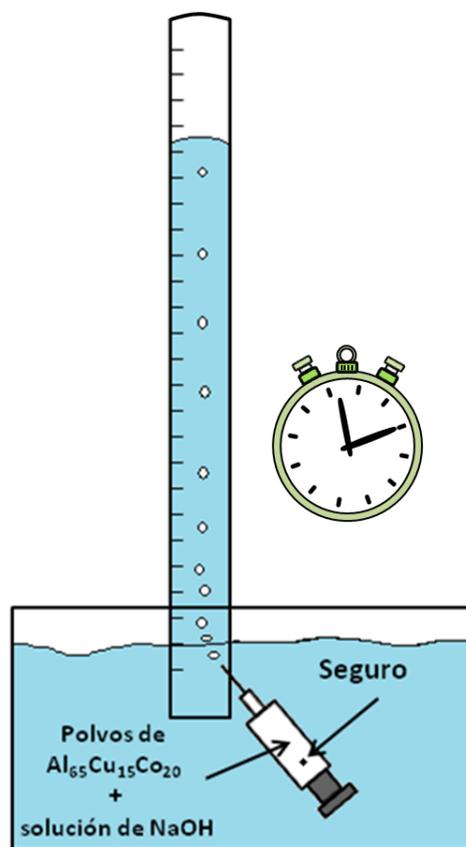


Figura 2. 5. Dispositivo montado para evaluar la generación de hidrógeno por la reacción de polvos activados de la aleación $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ con una solución de NaOH.

II.4 Síntesis de nanoalambres de Al_2O_3 .

Aprovechando la reacción de fragilización por hidrógeno (8), se realizaron los siguientes experimentos con la finalidad de explorar la posibilidad del crecimiento de nanoalambres de Al_2O_3 . Se prepararon varias muestras a partir de la aleación de composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ de la forma indicada a continuación: se colocaron en crisoles de acero con tapa de rosca, 3 grs. de muestra previamente pulverizada. Posteriormente, se sometieron a un tratamiento térmico a 900°C por 24 h, y el enfriamiento se realizó de dos formas para evaluar el efecto de la oxidación del aluminio de la aleación a altas temperaturas, en un caso, las muestras se enfriaron

introduciendo los crisoles al agua a temperatura ambiente; en el segundo caso, los crisoles se dejaron enfriar al ambiente. Durante el enfriamiento con agua, los polvos se llevaron a secado en un horno a 80° C para eliminar el exceso de humedad. Con el fin de evaluar la influencia de la temperatura en la formación de los nanoalambres, también se realizó un tratamiento térmico a una temperatura de 750° C y se enfrió de la forma antes indicada. Las muestras obtenidas se caracterizaron morfológica, estructural y composicionalmente por técnicas de MEB, MET y DRX. En la Figura 2.7, se muestra el diagrama experimental correspondiente a la síntesis de nanoalambres.

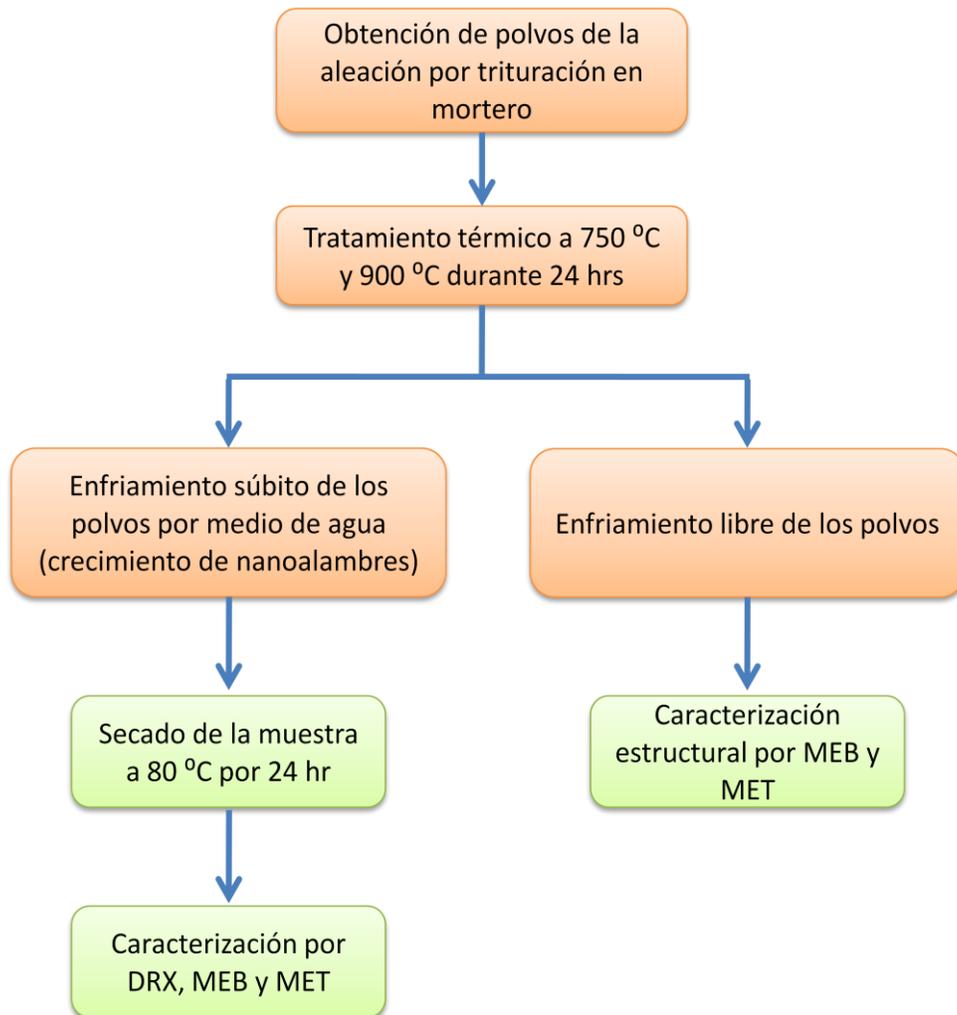


Figura 2. 6. Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis y caracterización de los nanoalambres.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 Caracterización de las aleaciones.

III.1.1 DRX

De acuerdo al diagrama de fases Al-Cu-Co, la fase D, está presente en un rango composicional estrecho de tal forma que, cambios pequeños en las concentraciones de elementos conllevan a diferentes mezclas de fases, en este trabajo fueron elegidas las composiciones $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ y $Al_{67}Cu_{13}Co_{20}$ ya que se encuentran en una región mono-fásica de la fase D, es decir, como fase única dentro del diagrama de fases. Para el curso de esta investigación debe considerarse que no existe un diagrama de fases a temperatura ambiente de esta región, así los datos anteriores fueron extraídos de una porción isotérmica del diagrama a 600 °C. Los patrones de DRX de estas aleaciones son mostrados en la Figura 3.1 en donde se puede apreciar que los picos se indexan claramente con la tarjeta No. 00-42-1070, perteneciente a la fase D cuasicristalina decagonal. Sin embargo, en ambos patrones se indica la presencia de una fase cristalina la cual es cúbica tipo B2 de composición Al(Cu, Co), esta fase tiene como estructura base al compuesto intermetálico AlCo. La fase cristalina B2 puede ser indexada con la tarjeta No.00-044-1115, [Grushko, 1993 a, b ,c]. Debe ser notado que la comparación en la intensidad de los picos entre ambas fases, puede relacionarse casi directamente dada la composición atómica muy aproximada de ambos compuestos, lo cual es una ayuda directa en la información de cuantificación de ambas fases. De esta forma, se puede notar que la cantidad de fase cúbica medida directamente en el difractograma a partir de los picos principales es con mucho un 20 % de la proporción respecto a la fase D. Esta mezcla de fases ha sido reportada anteriormente por Mukhopadhyay, en una aleación cuaternaria de composición $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$, preparada por colada convencional y con un posterior tratamiento térmico a 600°C por 8hr. De igual forma, G Rosas y Co. [Rosas, 2005], reportaron esta mezcla de fases como resultado de la fundición por enfriamiento rápido de varias aleaciones del sistema Al-Cu-Co. Se ha mencionado

que durante la formación de la fase D, la presencia de la fase B2 es muy importante, solidificando en primer lugar y enseguida puede ser formada la fase D, con la fase líquida, a través de una reacción peritética, [Grushko, 1991]. En estos experimentos puede notarse que la fase D convive con pequeñas proporciones de la fase B2. Para la identificación de ambas fases cuasicristalinas es imprescindible realizar estudios de difracción de electrones dado que el estudio de DRX, no es contundente porque sus picos de DRX, podrían ser indexados como fases cristalinas, sobre todo para las fases cuasicristalinas. La información acerca de la simetría de la fase observada por MET, es una característica inigualable e invaluable para la determinación de las simetrías cristalina y cuasicristalina.

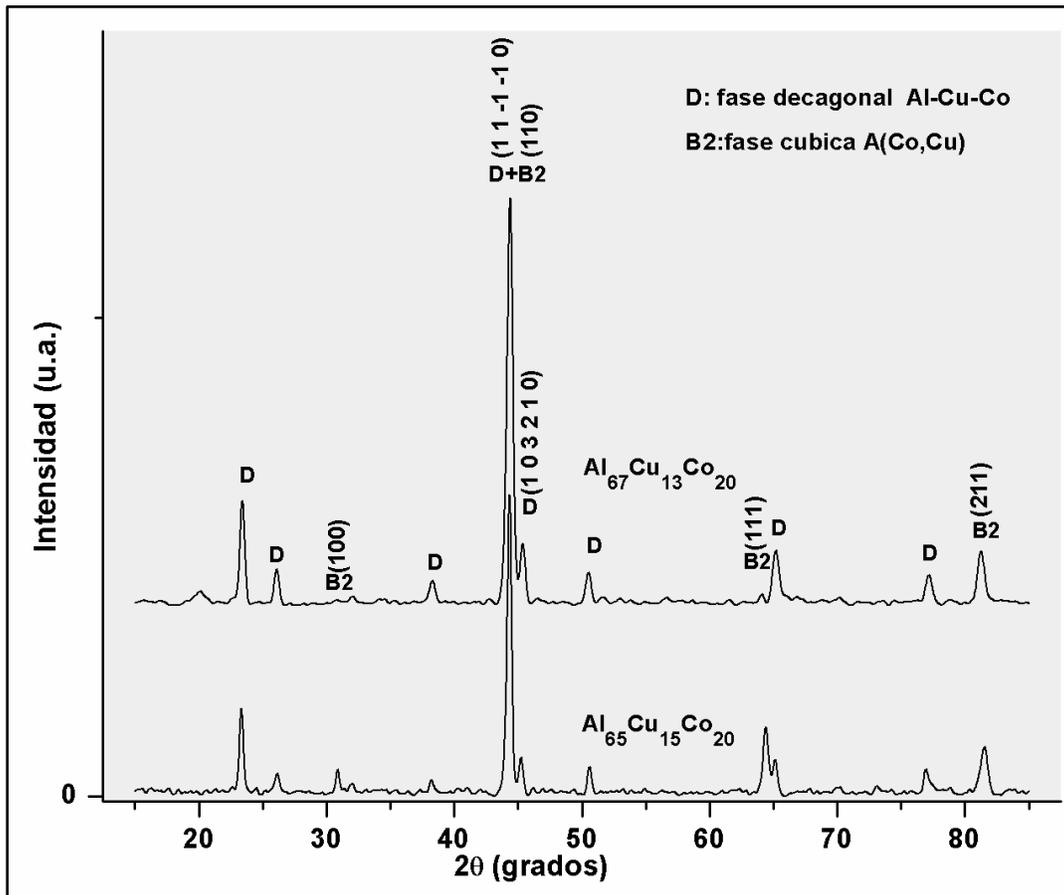


Figura 3. 1. Patrones de difracción de DRX de las aleaciones de partida de composición Al₆₅Cu₁₅Co₂₀ y Al₆₇Cu₁₃Co₂₀ (% at).

III.1.2 MET

La Figura 3.2 a-d, muestra varios patrones de difracción de electrones de área selecta. La Figura 3.2a, corresponde a un patrón típico a lo largo del eje de simetría cinco cuasicristalino, en este puede notarse que la imagen se integra de varios pentágonos en diferentes orientaciones, distribuidos en 10 ejes cuasiperiódicos. Este arreglo caracteriza al eje 10 de la fase cuasicristalina decagonal. Otros ejes de la fase D son mostrados en las Figuras 3.2 b y c, en donde se nota la característica más importante de la fase D, la cual corresponde a puntos de difracción periódicos en una dirección y cuasiperiódicos en la dirección normal. Estos ejes son llamados eje 2 y pseudo 2, respectivamente. Finalmente, la Figura 3.2d corresponde al eje de zona $[111]$, perteneciente y muy representativo de la fase cristalina B2.

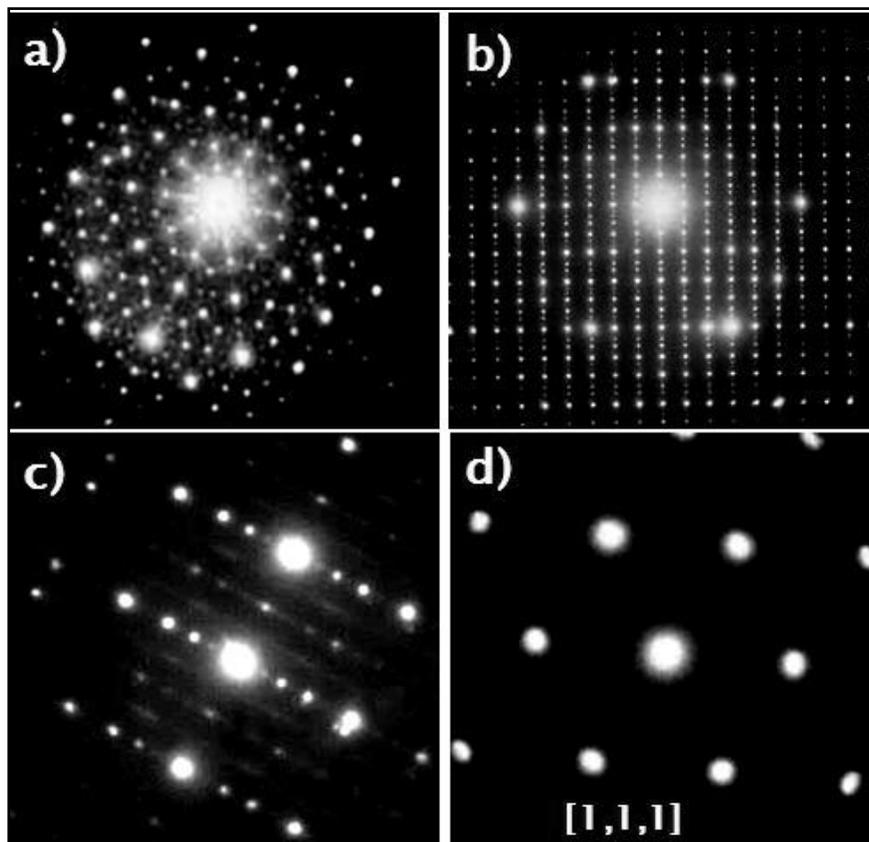


Figura 3. 2. Patrones de difracción de electrones de una muestra de la aleación $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$; a) se muestra la simetría 10 característica de la fase decagonal, b) y c) eje pseudo 2 y eje 2, respectivamente. d) eje de zona $[111]$ de una fase cristalina B2.

Estos resultados coinciden perfectamente con los obtenidos por DRX, por lo que se puede concluir que una de las fases obtenidas es la fase D, la cual se requiere para los estudios subsiguientes de esta investigación debido a sus altos contenidos de aluminio.

La Figura 3.3, ilustra una imagen de alta resolución de la aleación de composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$, en ésta se pueden observar varios rasgos interesantes que coinciden con previas investigaciones, dado el empaquetamiento muy denso observado, varias regiones presentan una densidad de vacancias importantes que pueden ser notadas por la pérdida frecuente del contraste en los puntos, estas regiones son indicadas mediante flechas en la imagen.

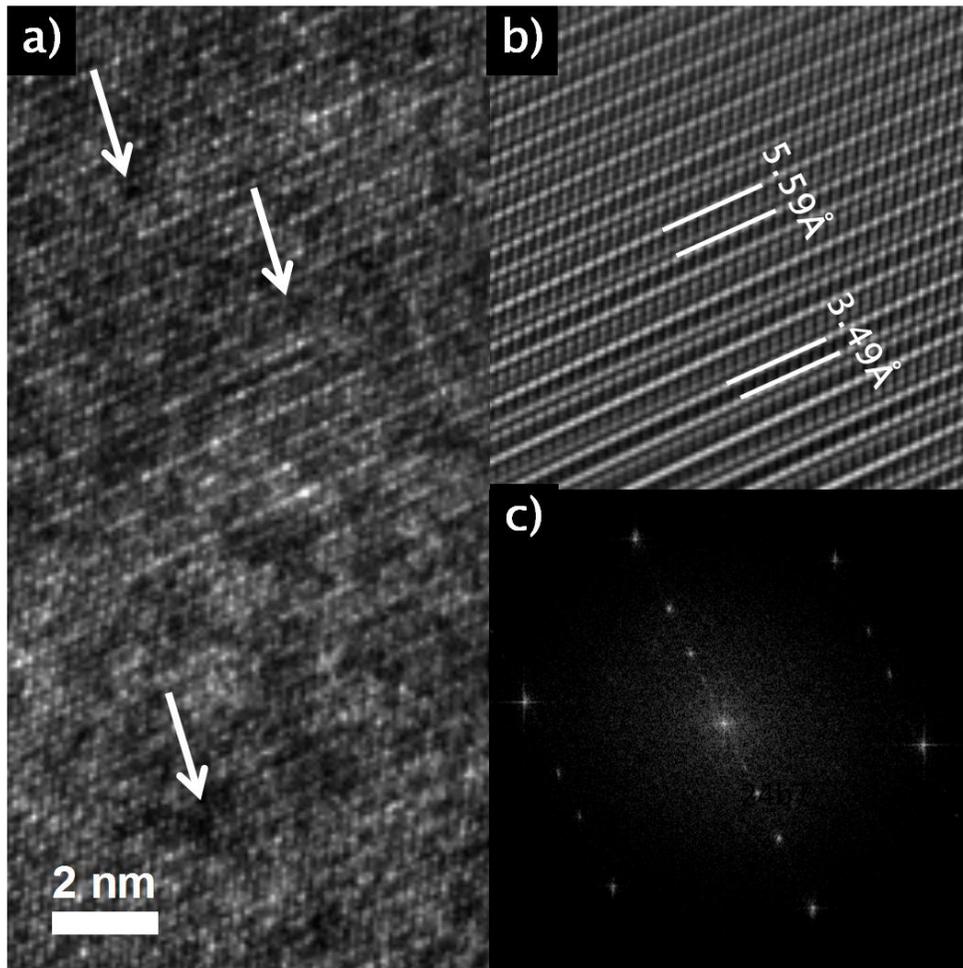


Figura 3. 3. Imagen de alta resolución de una muestra de la aleación $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ a), acompañada de un segmento de imagen filtrada b) y su FFT en c).

Otra característica son los defectos tipo fasón asociados con vibraciones de la red, los cuales pueden ser notados directamente por la desviación continua de las líneas de puntos como puede verse más claramente en la imagen filtrada en el recuadro b), el empaquetamiento más compacto de este tipo de aleaciones impide resolver las distancias más pequeñas de la imagen, por lo que resulta difícil notar directamente la cuasiperiodicidad de los planos, en este sentido, la cuasiperiodicidad es mejor notada de la transformada rápida de Fourier (FFT) recuadro c), en la que se logra apreciar la aperiodicidad de los planos de la imagen.

III.1.3 MEB

Las técnicas de MEB se utilizaron para analizar la morfología de grano, composición química y la cuantificación de fase de las aleaciones. El análisis se realizó sobre la superficie pulida de las muestras. Las Figuras 3.4 a-f, corresponde en la parte superior a un par de imágenes en el modo de electrones retrodispersados (eR) de las aleaciones $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ y $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{13}\text{Co}_{20}$ (Figuras 3.4 a y d) y a un par de análisis químicos efectuados por EDS para cada composición de aleación (Figuras 3.4 b, c y e, f) realizados a las fases presentes. Se pueden apreciar en las Figuras 3.4 a y d dos fases, las cuales se distinguen por su distinta tonalidad de gris (1 y 2 en a), I y II en d)). La fase con menor presencia, o secundaria (2 y II), se distingue con una tonalidad más clara que la fase matriz más obscura (1 y I). Tal contraste indica que la fase secundaria tiene un mayor peso atómico promedio. Así la proporción de átomos de aluminio respecto a átomos de cobalto y/o cobre es menor en la fase matriz que en la fase secundaria. Como se puede observar estos resultados son muy similares en ambas imágenes, sólo difieren ligeramente en la cantidad de la fase secundaria (2 y II), encontrándose ligeramente en menor proporción, por lo observado, en la composición $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{13}\text{Co}_{20}$. Las Figuras 3.4 b y e, corresponden al análisis químico de la fase matriz de ambas aleaciones (1 y I), dando la composición aproximada de la matriz $\text{Al}_{63.23}\text{Cu}_{15.85}\text{Co}_{20.91}$ y $\text{Al}_{66.23}\text{Cu}_{13.91}\text{Co}_{19.86}$ respectivamente. Estas composiciones son muy cercanas a las composiciones esperadas en ambas aleaciones, además se encuentran dentro de la región de existencia de la fase D.

Por otro lado, las Figuras 3.4 c y f, presentan el análisis químico de la fase secundaria, resultando la composición aproximada $Al_{51.95}Cu_{23.01}Co_{25.04}$, $Al_{56.75}Cu_{36.73}Co_{6.52}$, respectivamente, que según el diagrama de fases son puntos en la región de la fase B2 Al(Cu, Co). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los análisis de DRX, en donde se encontró sólo la presencia de las fases B2 y D, en ambas aleaciones.

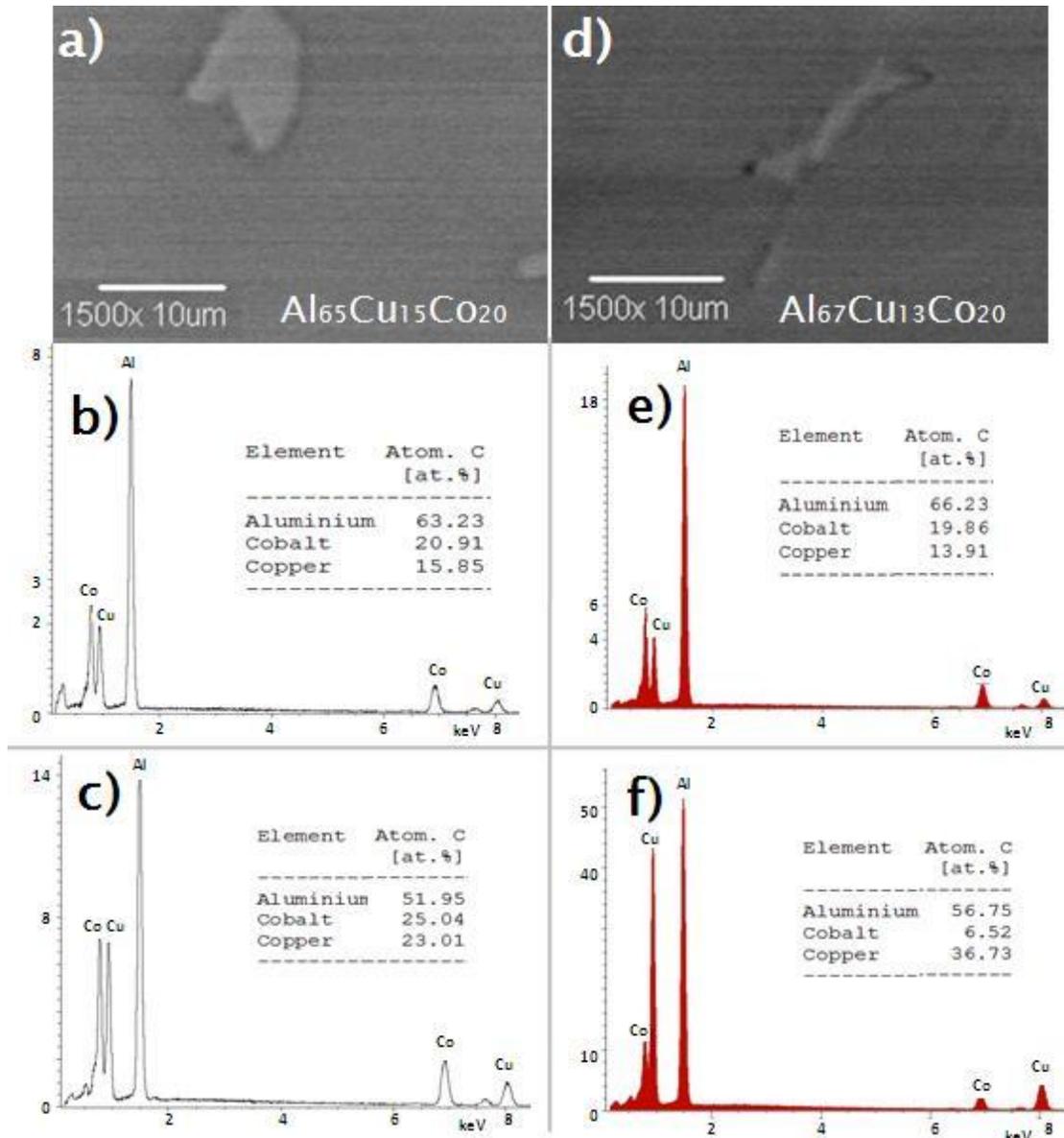


Figura 3. 4. Imágenes de electrones retrodispersados, obtenidas en MEB de las aleaciones a) $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$, y d) $Al_{67}Cu_{13}Co_{20}$. b) y c) muestran los análisis químicos de las regiones 1 y 2 respectivamente de a), e) y f) muestran los análisis químicos de las regiones I y II respectivamente de d).

Sin embargo, las composiciones obtenidas no corresponden a la estequiometría usada para la fabricación de las aleaciones, lo cual se debe a que las aleaciones se obtuvieron por colada convencional y enfriamiento al ambiente, dando tiempo a que en algunas regiones de la aleación, los átomos se ordenaran en la estructura cristalina B2. En otras investigaciones, se evita o disminuye la presencia de la fase cristalina, fabricando las aleaciones por fundición en atmósferas controladas y enfriamiento rápido, reteniendo así, la estructura cuasicristalina [Grushko, 1993 a, b, c; Murthy, 1999; Mukhopadhyay, 2002; Rosas, 2005].

La caracterización morfológica del grano se realizó en polvos obtenidos de fragmentos de los lingotes. En las Figuras 3.5 a-b se presentan imágenes obtenidas de los polvos, en ellas se puede apreciar la presencia de decaprismas característicos de la fase D, reportados en el pasado por Murthy, [Murthy, 1999]. El crecimiento de estos decaprismas sólo se da a lo largo del eje decagonal o eje diez en la dirección [00001], por lo que la presencia de granos con esta simetría es otra evidencia de la presencia de la fase D del sistema Al-Cu-Co. En la micrografía 3.5a se observan dos decaprismas, uno de los cuales se presenta una fractura, que se extiende de manera perpendicular al eje de crecimiento, en la micrografía 3.5b se observa un decaprisma de dimensiones mayores, el cual presenta, también, una fractura totalmente normal al eje de crecimiento, es decir, en dirección paralela a los planos periódicos de la fase D. Esto sugiere que la fase D es mayormente susceptible a la fractura en dirección paralela a los planos periódicos.

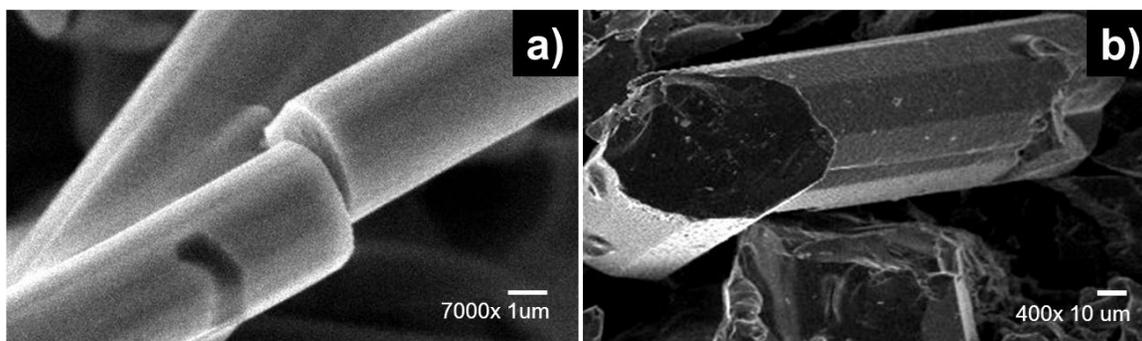


Figura 3. 5. Micrografía de granos de la aleación de composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$, se puede observar la presencia de decaprismas característicos de la fase decagonal.

Estos resultados sugieren varias cosas; primeramente la fase cuasicristalina decagonal es obtenida bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Este resultado coincide con los obtenidos por otros investigadores [Grushko, 1993 a, b,c], sin embargo, como ya se mencionó, ellos utilizaron atmósferas controladas, enfriamiento rápido y tratamientos térmicos [Rosas, 2005; Murthy, 1999; Grushko 1993 a, b, c; He, 1988]. Por lo que, en este sentido, se espera que estos resultados contribuyan al diagrama de equilibrio en esta porción, al considerar que las condiciones en las que se obtuvo la aleación son distintas a las anteriormente reportadas. Por otro lado, la fase D no es obtenida como fase única lo que sugiere que en el diagrama de fases de equilibrio termodinámico, no se presenta, en ambas composiciones, una región monofásica, esto también podría ayudar en la construcción del diagrama de fases de esta región. Por otro lado, al igual que sucede en otros sistemas en los que la fase cuasicristalina se encuentra presente, por ejemplo, Al-Cu-Fe y Al-Ni-Co, la fase cúbica, la cual es una solución sólida se encuentra presente coexistiendo con una fase cuasicristalina, es de tomar en cuenta ya que en otros sistemas, también ha sido reportado que esta puede ser la fase antecesora que impulsa a la formación de las fases cuasicristalinas, existiendo precisamente un modelo que explica la estructura cuasiperiódica a partir de un hipercubo en n dimensiones ($n > 3$) [Steurer; 2001.].

III.1.4 Análisis TG y CDB

La figura 3.6, muestra el comportamiento térmico de ambas composiciones en la cual se puede notar que la aleación permanece estable desde la temperatura ambiente y hasta 1000 °C, esto implica que la fase cuasicristalina sobretodo, puede ser empleada en un amplio rango de temperaturas.

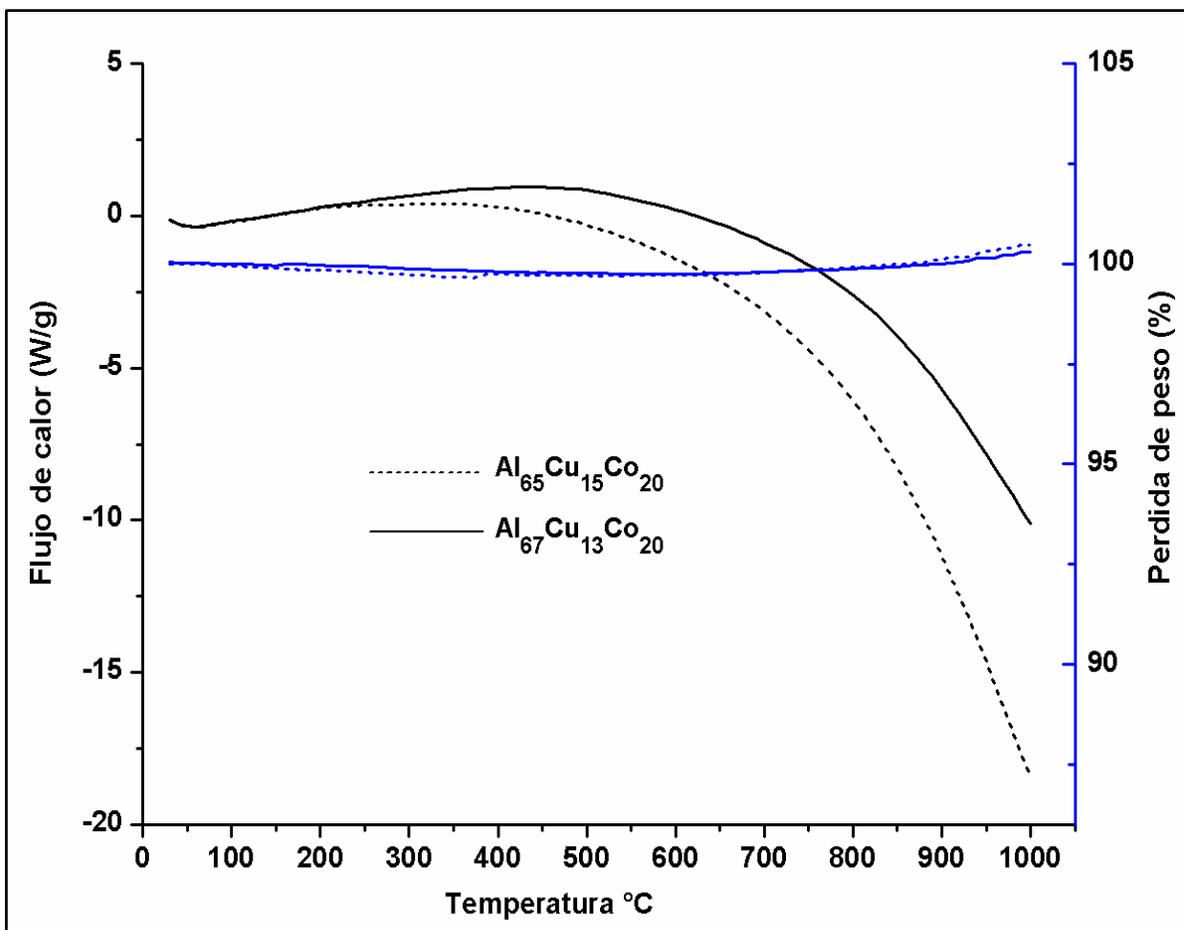


Figura 3. 6.Graficas de DSC y TGA de las aleaciones de partida.

III.2. Molienda mecánica en seco.

III.2.1 DRX

La Figura 3.7, muestra los patrones de DRX de la aleación de partida y para diferentes tiempos de molienda en seco, 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 20 hrs, correspondientes a la aleación Al₆₅Cu₁₅Co₂₀. Mediante esta figura, se puede apreciar que aparentemente los picos característicos de la fase decagonal permanecen estables hasta 20 hrs. de molienda, sugiriendo la estabilidad del sistema bajo estas condiciones. En esta figura, también se muestra que los picos principales de la fase D, sufren un ensanchamiento mientras disminuyen sus intensidades en función del aumento en la energía que proporciona el molino, lo

que indica además una pérdida de cristalinidad del sistema, haciéndose más amorfo. Sin embargo, se debe observar que los picos del difractograma para 20 hrs. aumentan su intensidad y disminuye el ancho de sus picos, lo que podría relacionarse con una transformación de fase o recristalización del material.

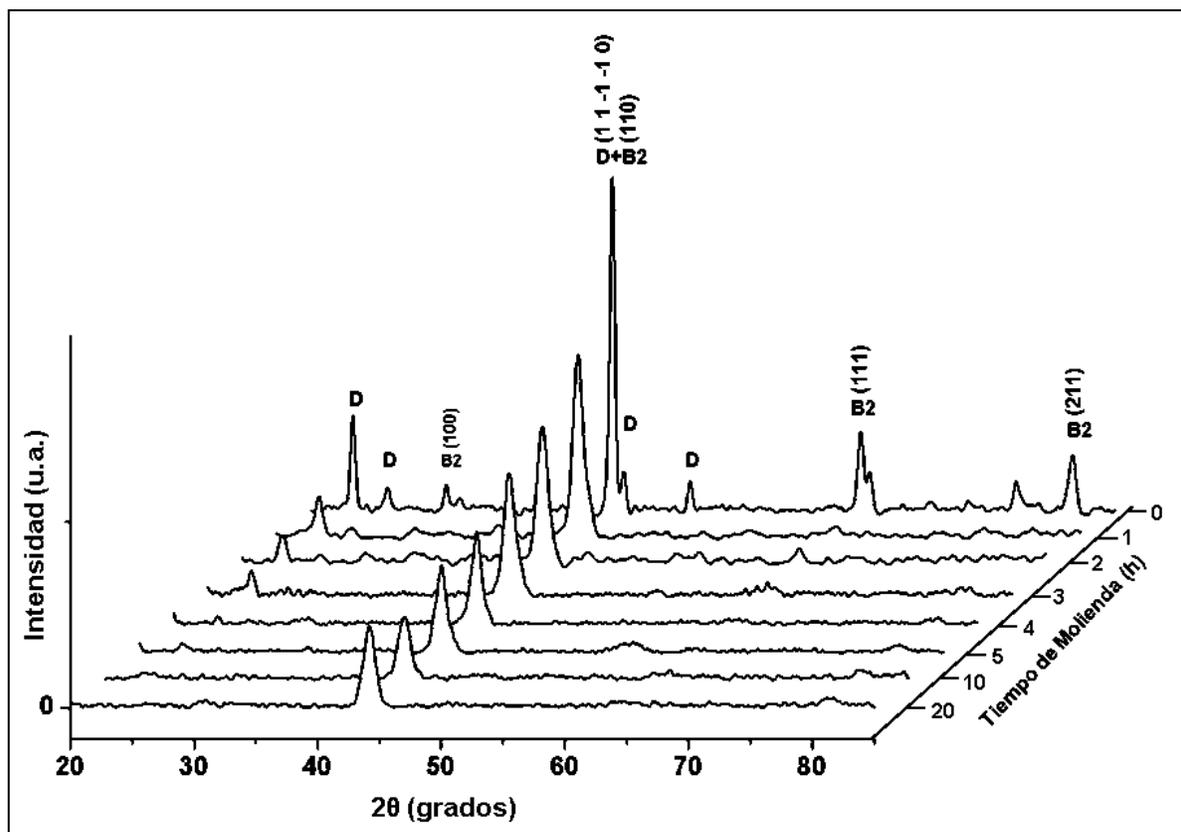


Figura 3. 7. Se muestran los patrones de difracción de rayos-X de polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía durante 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 20 hrs, y de la muestra de partida.

Empero, por otro lado, dos razones pueden no favorecer las deducciones arriba mencionadas. En primer lugar, las fases cuasicristalinas, no necesariamente obedecen las teorías de difracción de rayos X establecidas para materiales cristalinos, tal es el caso de la ecuación de Debye Scherrer, que relaciona el semi-ancho medio de los picos principales de difracción con la disminución del tamaño de cristal. Esta ecuación se deduce a partir de la periodicidad de los cristales, por lo que resultaría aventurado asegurar que el comportamiento predicho por tal ecuación se satisface para la fase (D). Ahora, la segunda re-consideración podría

estar asociada con la reducción en la intensidad de los picos de difracción, lo cual indica la amorfización del sistema y dificulta la identificación de la fase remanente después del proceso, en este sentido es difícil asegurar que estos picos se refieran aún a la fase cuasicristalina D, por lo que estudios de microscopía de transmisión son invaluable para la caracterización estructural del material.

III.2.2 MET

La Figura 3.8 muestra una imagen obtenida mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta, correspondiente al espécimen molido por 5 hrs., puede observarse en (a), una morfología en forma de donas el cual puede ser mejor apreciado desde la imagen filtrada en (b). Estas regiones nanocuantales aproximadamente de 25 nm^2 confirman la estabilidad de esta fase para estas condiciones de molienda y coinciden con los resultados de DRX. La transformada rápida de Fourier (FFT) de esta imagen es presentada en (c), en ella se aprecia que los puntos de la transformada se disponen en grupos de diez sobre círculos concéntricos. A la vez, el ordenamiento de los puntos es tal que forman pentágonos que se disponen circularmente alrededor del punto central, lo cual es característico de la fase.

Por otro lado, la presencia de regiones que van desde arreglos cuasiperiódicos, amorfos y cristalinos, fueron comúnmente observados en esta muestra; un ejemplo de ello se presenta en la figura 3.9, la cual muestra en los incisos (a), (b) y (c), varias regiones en donde se presentan porciones amorfas, cristalinas y cuasicristalinas, cada una con su respectiva FFT, en esta última se observa el carácter estructural de la fase D, cuya característica principal es que alguno de los ejes presenta cuasiperiodicidad.

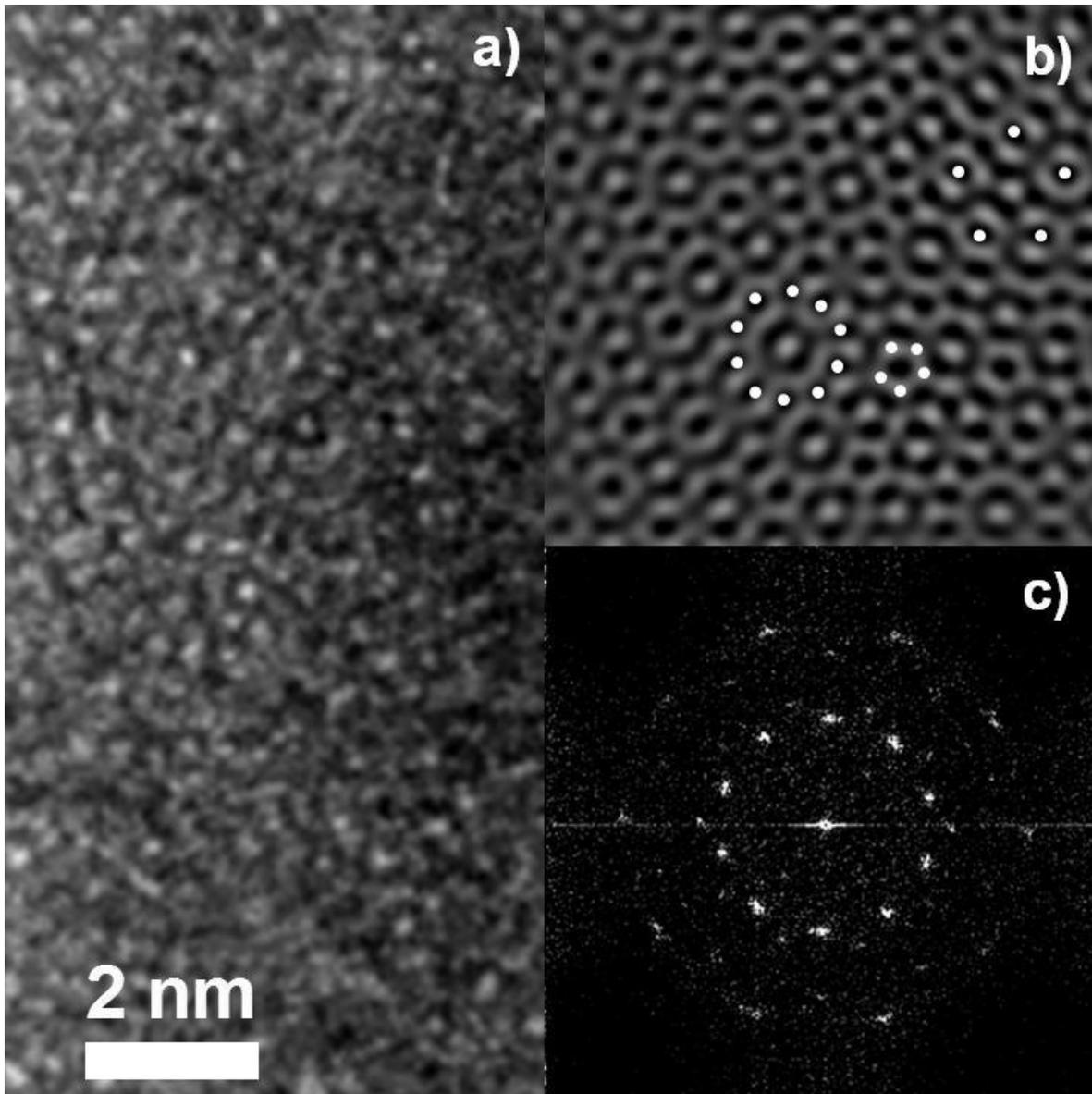


Figura 3. 8. a) Imagen de alta resolución, se aprecia el contraste de algunos arreglos en forma de donas, b) imagen filtrada en la que puede ver mejor el contraste y la simetría diez y cinco, d) FFT que muestra el arreglo ordenado de diez puntos alrededor de un punto central, característico de la fase D.

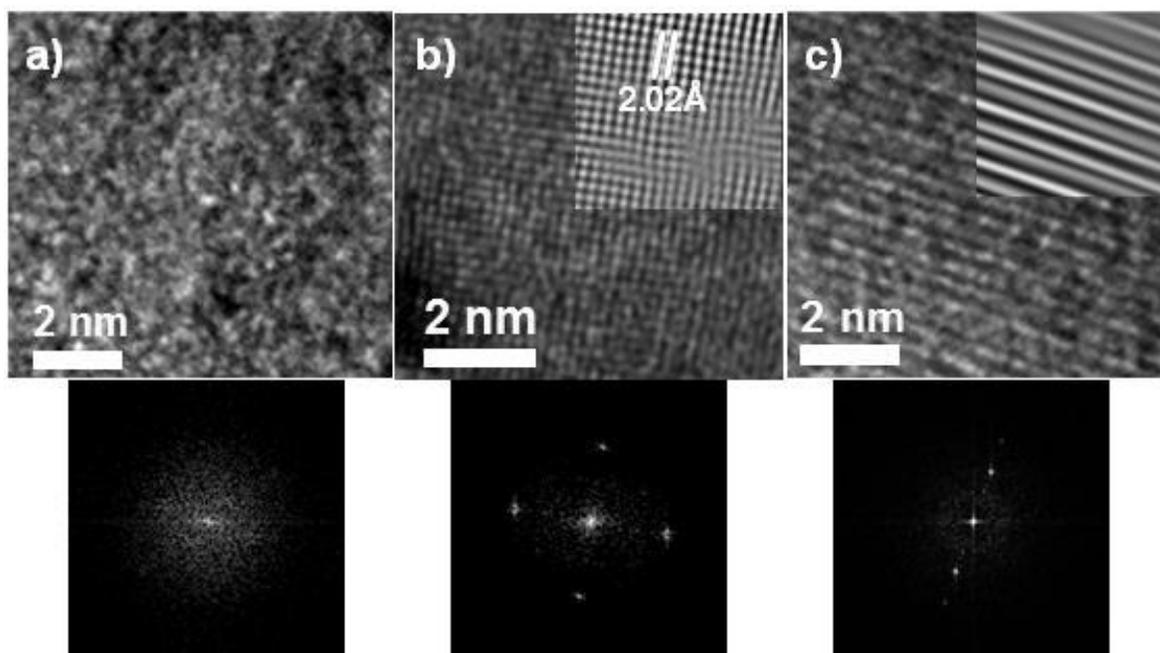


Figura 3. 9. a) Imagen de una región amorfa, su FFT abajo, no muestra puntos de difracción que indiquen un ordenamiento, b) imagen en la que se puede ver un ordenamiento cristalino y su FFT abajo indicando una estructura cristalina, c) en esta imagen se aprecia un ordenamiento en forma de línea, su FFT presenta puntos de difracción, ordenadas en una línea a distancias cuasiperiódica,

La Figura 3.10, a-d, ilustra una serie de imágenes de alta resolución, acompañadas de la FFT correspondiente, éstas fueron obtenidas de los polvos molidos por 5 hrs. Las imágenes se encuentran seriadas para construir aproximadamente una region del material. La simetría decagonal puede ser bien observada en el inciso (c) de esta figura, los dos anillos principales se observan y en algunas regiones hasta los pentagonos pueden resolverse. A partir de esta figura y hacia la izquierda o derecha de la imagen se puede notar que el arreglo cuasicristalino se pierde, comenzando con las distancias interplanares más pequeñas, por ejemplo, hacia la derecha de la imagen (Figura 3.10 d) se aprecia que los puntos de la FFT, del círculo interior se mantienen, pero los más exteriores se pierden en intensidad local, lo cual indica que aunque las distancias interplanares se mantienen el arreglo cuasicristalino comienza a perderse, lo mismo sucede en la Figura 3.10 b, sin embargo, en esta casi se pierde la intensidad local de los puntos del círculo interior, finalmente, en la Figura 3.10 a, puede notarse que casi en su totalidad la intensidad de los anillos se pierde, lo que

sugiere que el arreglo cuasicristalino también se pierde quedando una estructura amorfa, apenas distinguible tanto a la izquierda como hacia la derecha de la Figura 3.10 c. Este resultado confirma que a 5 hr de molienda, se presenta una gran amorfización de la estructura, como se mostró en el difractograma de RX de esta muestra, en la Figura 3.7. Fue mencionado anteriormente que la fase D se forma como resultado de una reacción peritética, en donde la fase B2 más el líquido remanente la producen [Grushko 1993 a; Murthy, 1999]. En este trabajo, se presentan evidencias a través de la observación de las imágenes de alta resolución, de que la molienda mecánica de alta energía, induce a que la fase D, pierda el arreglo cuasiperiódico descomponiéndose hacia una fase amorfa.

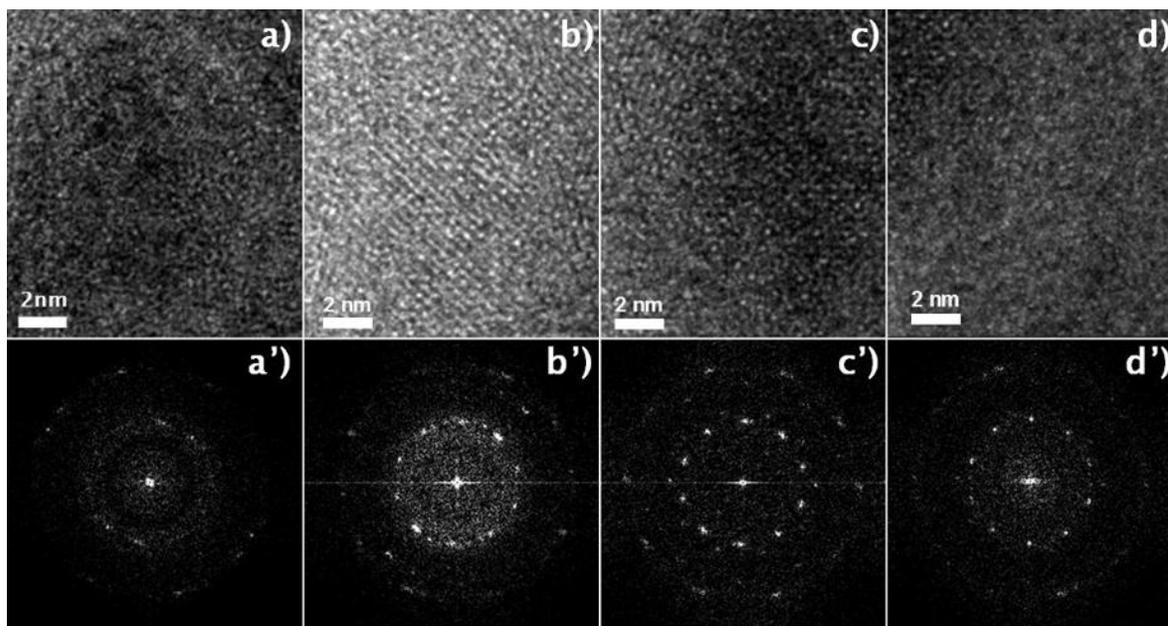


Figura 3. 10. Imágenes de alta resolución de regiones cuasicristalinas obtenidas de muestras molidas por 5 hrs.

Por otro lado, la Figura 3.11 a, correspondiente al espécimen de 20 hrs. de molienda, en donde se muestran regiones nanocristalinas cuyas distancias interplanares corresponden a la fase cúbica tipo B2, estas regiones se observan con buena cristalinidad (ausencia de defectos), por otro lado, fueron observadas para 10 horas de molienda grandes regiones amorfas alrededor de fase cristalina

(figura 3.11 b). Lo cual sugiere que con los resultados aquí obtenidos la fase D se transforma a una fase amorfa y posteriormente con el incremento en el tiempo de molienda y la energía suministrada puede haber un proceso de re-cristalización para la formación de la fase B2, es decir, mediante la molienda de alta energía existe el siguiente mecanismo de transformación:

Fase D + Energía (molienda) = fase amorfa

Fase amorfa + Energía (molienda) = re-cristalización de la fase B2.

Se debe recordar que en la reacción peritética se tiene:

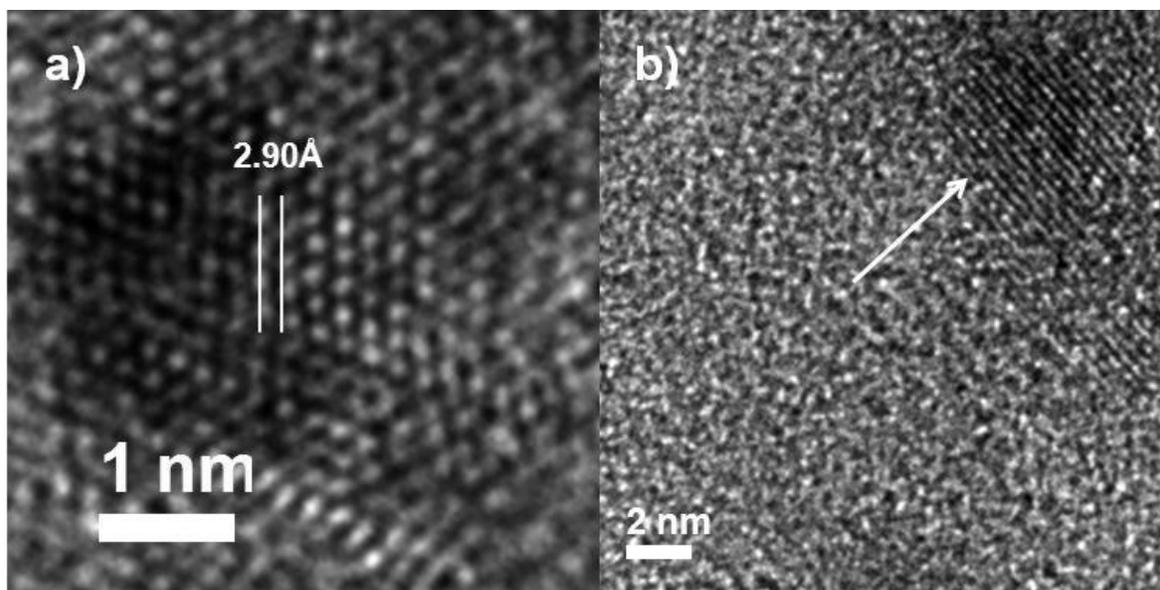
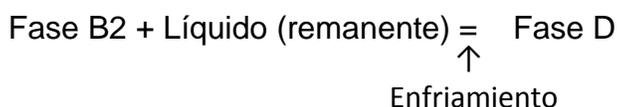


Figura 3. 11. a) Imagen de región cristalina B2 en molienda de 20 hrs, b) pequeña región cristalina rodeada de una gran región amorfa molida por 10 hrs.

En todo caso, es importante mencionar que de alguna manera la fase D depende para su formación de una fase amorfa (el líquido remanente durante la solidificación) y durante su descomposición se trasforma en primer lugar a una fase de este tipo.

La Figura 3.12, muestra imágenes obtenidas mediante MET de alta resolución de otras regiones correspondientes a la muestra de 20 horas de molienda, en donde se pueden observar claramente regiones nanocristalinas aproximadamente con un tamaño de cristal menor a los 5 nm.

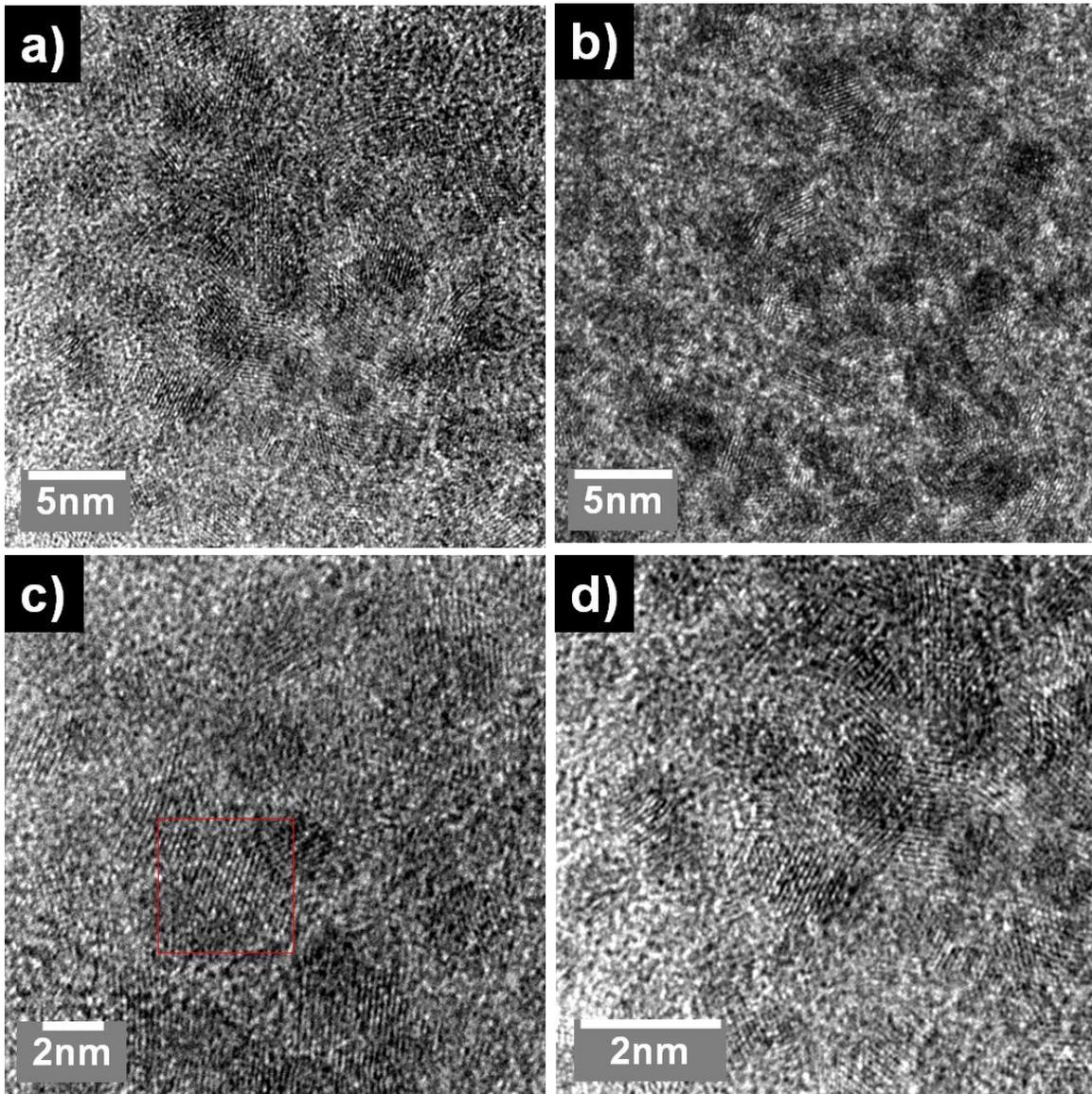


Figura 3. 12. Imágenes de alta resolución de varias regiones nanocristalinas obtenidas de la muestra correspondiente a 20 horas de molienda.

Estas imágenes confirman que la molienda mecánica en seco puede generar nanocristales de materiales frágiles lo cual fue una de las intenciones del presente

trabajo. Como ya se mencionó estos cristales corresponden a la fase B2 cristalina debido a la transformación de fase D.

Por otro lado, a diferencia de Mukhopadhyay y colaboradores [Mukhopadhyay, 2002], el análisis de tiempos intermedios de molienda, como se realizan en este trabajo, nos permitió seguir y deducir el mecanismo de amorfización de la fase cuasicristalina D y la cristalización de la fase B2, así como la obtención de nanocristales de esta fase a través de molienda mecánica.

III.2.3 Análisis CDB

En concordancia con lo anterior se encuentran los análisis de DSC que se muestran en la Figura 3.13, correspondientes a las muestras molidas por 1, 5, 10 y 20 hrs. En ella se puede apreciar puntos de inflexión, asociados a un reordenamiento de la estructura. En el caso de 1 y 5 hrs de molienda, estos puntos se encuentran aproximadamente a 870°C y 880°C, respectivamente, mientras que para las moliendas de 10 y 20 hrs estos puntos se encuentran alrededor de los 910°C, correspondiendo a las temperaturas de cristalización de la fase B2. El desplazamiento del punto de inflexión hacia temperaturas mayores a medida que se incrementa el tiempo de molienda, se puede asociar a la presencia cada vez mayor de fase amorfa. Sin embargo, para 10 y 20 hrs de molienda el proceso termodinámico de reordenamiento es similar y a la misma temperatura, lo cual es consecuencia de menor (o nula) cantidad de fase D en estas muestras.

En la misma Figura 3.13, se puede apreciar la presencia de mínimos en las curvas, al rededor de los 1050 °C, en los cuatro análisis. Estos mínimos se deben al desarrollo de una reacción endotérmica durante el análisis, y en este caso se asocian a la fundición del material. Se puede observar que la temperatura de fusión (1048 °C) para la muestra de 1 hr de molienda es ligeramente inferior al de las muestras con mayor tiempo de molienda. Sin embargo, para los las moliendas de 5, 10 y 20 hrs., la temperatura de fusión es la misma (1053 °C). Estos resultados se encuentran de acuerdo con los obtenidos por DRX, ya que a mayor

presencia de fase B2 y fase amorfa el punto de fusión aumenta ligeramente para la composición aproximada de la aleación tratada en este estudio, de acuerdo al diagrama de fases [Gil, 2003]. El análisis por DSC se encuentra de acuerdo con lo obtenido por DRX, en donde se observó la gradual transformación a una fase amorfa y su posterior cristalización en una fase B2. En este caso, la aparición de la fase amorfa y la fase cristalina B2 se manifiestan al aumentar la temperatura de fusión.

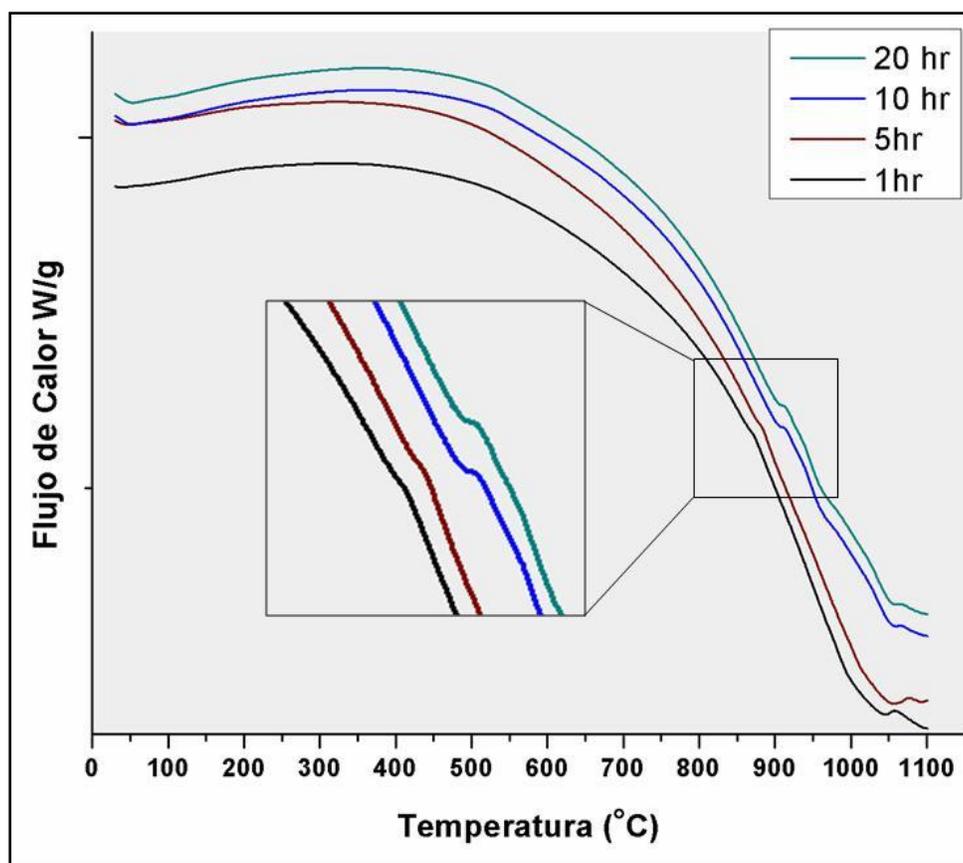


Figura 3. 13. Gráficas DSC de las muestras molidas por 1, 5, 10 y 20 hrs.

Cabe hacer notar que, estos resultados se obtuvieron empleando un molino vibratorio, a diferencia de Mukhopadhyay y colaboradores, quienes utilizaron un molino planetario, y reportaron que la fase cuasicristalina decagonal $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, se transforma completamente a la fase B2 después de 30 hrs de molienda y subsecuente tratamiento térmico a 600°C. La diferencia en los resultados, se debe posiblemente a que el molino vibratorio es de mayor energía que el molino

planetario. Esto explica por qué los picos de difracción de esa fase B2, se incrementan en intensidad como fue observado en la Figura 3.7.

III.2.4 DRX de polvos sometidos a tratamiento térmico

Con el fin de obtener sólo la fase D, se realizó a los polvos obtenidos por trituración de un segmento del lingote de partida, un tratamiento térmico a 900 °C por 24 hrs. La Figura 3.14 corresponde a los patrones de difracción de RX de los polvos de colada y para los mismos después de un tratamiento térmico. Se puede apreciar el crecimiento de los picos principales de las fases D y B2, se puede ver además el adelgazamiento de estos, indicando el crecimiento de cristal y cuasicristal.

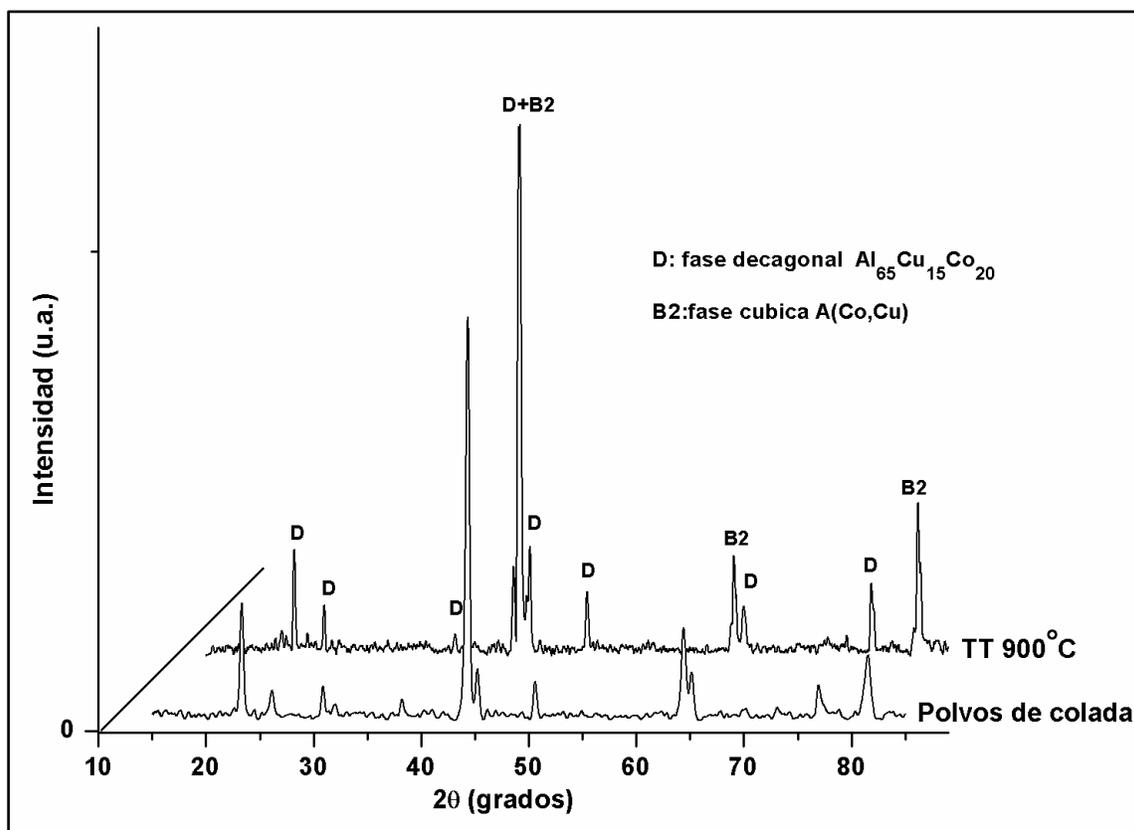


Figura 3. 14. Patrones de difracción de RX de los polvos de colada y sometidos a tratamiento térmico a 900 °C por 24 hrs.

El crecimiento de los picos de la fase B2 se debe a que la región D en el diagrama de las fases es muy estrecha y durante el tratamiento térmico un posible desplazamiento hacia regiones de las fases D y B2 es factible, tal desplazamiento es debido a la pérdida de Al en la fase D, favoreciendo entonces, la formación de la fase B2.

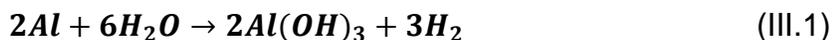
III.3 Molienda mecánica en húmedo

La molienda mecánica de la aleación en presencia de agua se dividió en dos series de experimentos. La primera serie, consistió en moliendas de 1 hr, en las que se varió la cantidad de agua presente, desde una razón de peso agua:peso polvos de 1:1 hasta 1:10. La segunda serie de experimentos, consistió en variar el tiempo de molienda, desde 20 hasta 120 min, con una relación peso agua:peso polvos constante, de 1:10.

III.3.1 DRX; moliendas con humedad variable

La caracterización por DRX de la molienda mecánica empleando humedad variable, se muestra en la Figura 3.15, en ésta se ilustran los difractogramas de los polvos de partida y composición $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ (a) y $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ (+ agua) para un tiempo de molienda igual a 1 hr y las relaciones de humedad; (b) 1:1, (c) 1:4 y (d) 1:10 gr/ml. En el difractograma correspondiente a la menor humedad adicionada (b), se aprecia que la fase D, se mantiene aún estructuralmente y sólo un incremento en el ancho de sus picos se observa, sugiriendo una disminución en el tamaño de cuasicristal.

Se aprecia en el patrón de DRX, que con el incremento de la humedad, hasta 1:4, a altas relaciones molares se presenta la hidrólisis del aluminio y la formación de una segunda fase (α) cuya indexación corresponde a la tarjeta No. 01-074-1119, de estructura cristalina hexagonal y composición química $Al(OH)_3$, [Bukaemskii, 2005; Koga, 2001; Mardilovich, 1985; Rat'ko, 2007], la cual se obtiene como resultado de la reacción de fragilización ambiental, típica de estos compuestos, de acuerdo a la reacción química:



Esta reacción es favorecida cuando el material es molido utilizando mayor contenido de humedad, por ejemplo, 1:10 gr:ml. Lo cual puede ser observado en el difractograma correspondiente a (d). Por el contrario, la fase D, aparentemente desaparece como consecuencia de la pérdida de Al en la aleación. De esta forma el Al que aún queda en la fase metálica se une al Co y Cu para formar el intermetálico Al(Co, Cu), cuyo pico principal es también el de la fase D. El ensanchamiento de los picos se debe a la reducción del tamaño de cristal como consecuencia de la constante fractura inducida por la molienda y la fragilización por el hidrógeno generado.

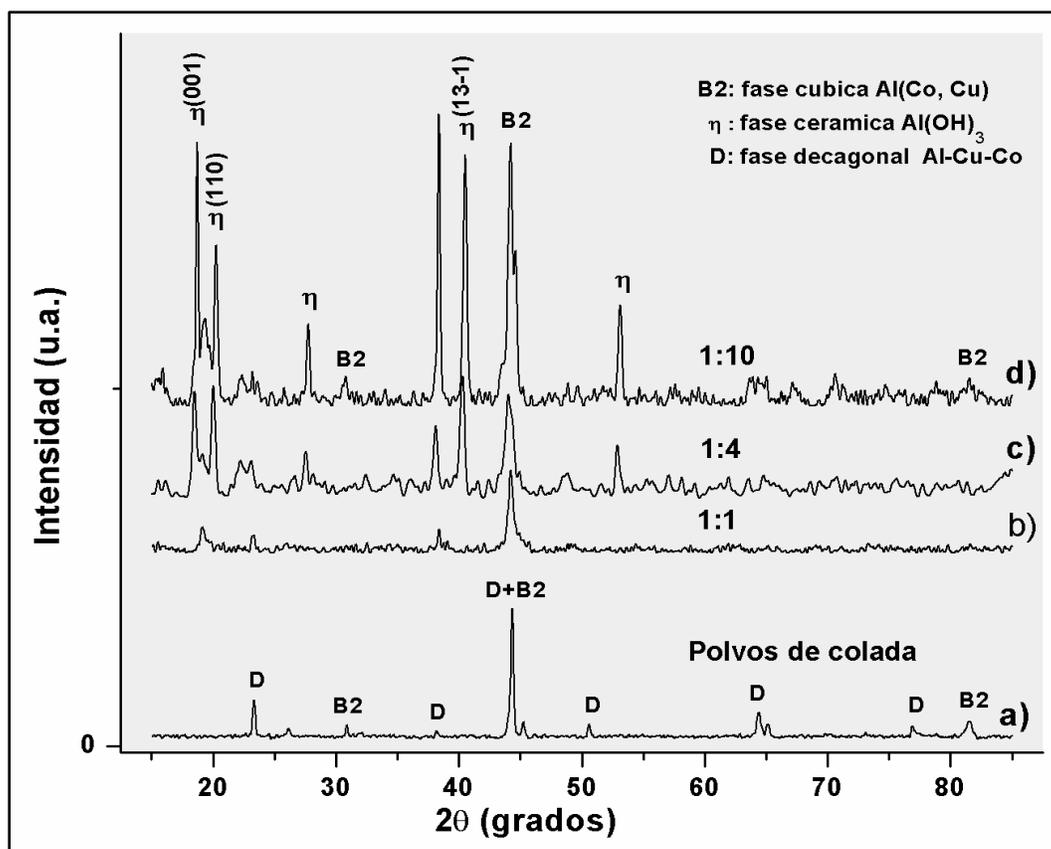


Figura 3. 15. Difractogramas de RX de muestras molidas a diferentes grados de humedad, durante 1 hr.

La reacción antes mencionada se utiliza en el apéndice I, donde se realiza un balance estequiométrico para conocer la cantidad de hidrógeno generado, el cual es uno de los objetivos específicos del presente trabajo.

III.3.2 CDB y ATG; moliendas con humedad variable

Las gráficas correspondientes a la caracterización por DSC y TGA, se muestran en las Figuras 3.16 y 3.17. En orden ascendente, se presentan las curvas de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría con respecto a la cantidad de humedad utilizada en la molienda, exceptuando la primera de éstas, la cual pertenece a la muestra de colada para su uso como referencia.

La gráfica de DSC muestra un pico endotérmico que corresponde a la deshidroxilación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 290°C , que se ve acentuada con el incremento de la humedad en la molienda, ésta deducción puede ser confirmada por la observación de la correspondiente gráfica de pérdida de peso en el estudio de TGA. Lo que sugiere el mecanismo acorde a la reacción:

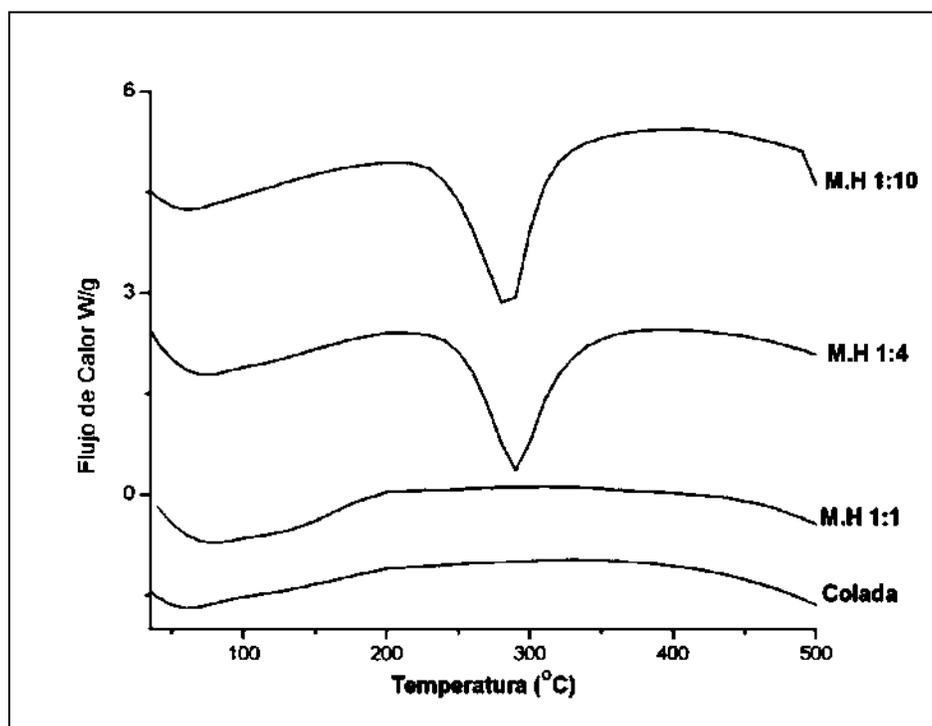


Figura 3. 16. Gráficas de DSC para muestras molidas durante 1 hr a diferentes concentraciones de humedad.

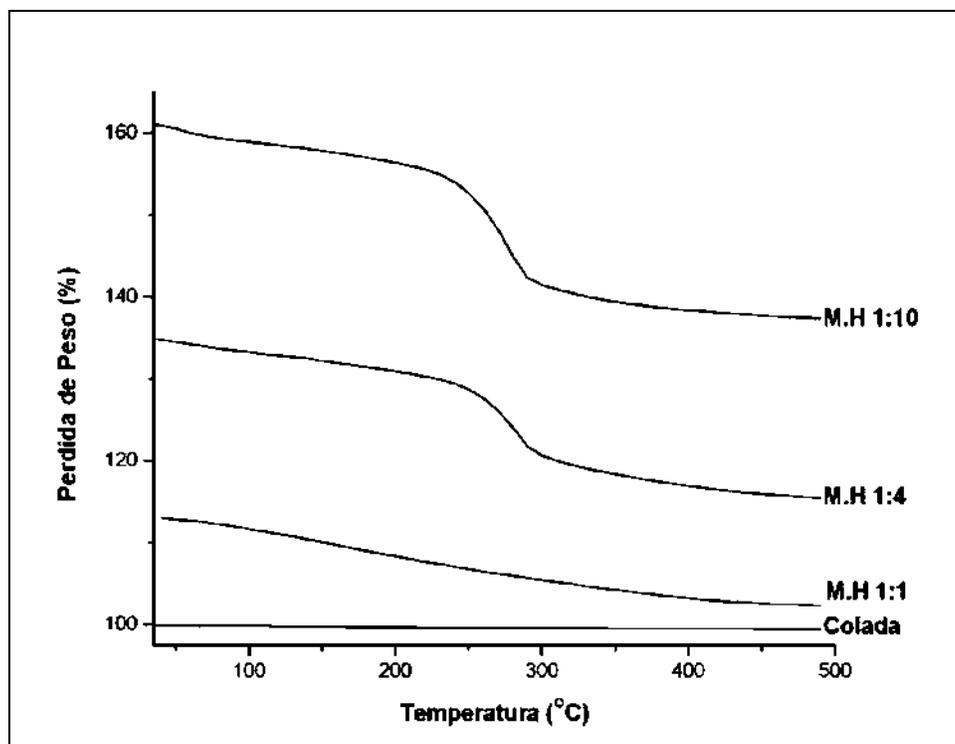


Figura 3. 17. Gráficas de TGA para muestras molidas durante 1 hr a diferentes concentraciones de humedad.

III.3.3 DRX; moliendas con tiempo variable

La caracterización por DRX de la molienda mecánica empleando la variable tiempo, se muestra en la figura 3.18, en ésta se ilustran los difractogramas de los polvos de partida con la misma composición $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ (a), para una relación de humedad 1:10 (gr:ml) y tiempos de molienda: (b) 20 min, (c) 40 min y (d) 60 min. En el difractograma de menor tiempo de molienda (b), se observa que la fase cerámica $\text{Al}(\text{OH})_3$, ya se encuentra presente. Sin embargo, la fase D comienza a desaparecer debido a la pérdida de Al en la aleación. Esta pérdida de Al se ve favorecida con el incremento en el tiempo de molienda, y por tanto se favorece la formación del intermetálico $\text{Al}(\text{Co}, \text{Cu})$. En el difractograma de 40 minutos de molienda (c) se puede observar que la intensidad de los picos de la fase $\text{Al}(\text{HO})_3$ se incrementan considerablemente en relación a la molienda de 20 minutos (b). El difractograma para el mayor tiempo de molienda, 60 min (d), muestra que los picos de la fase $\text{Al}(\text{HO})_3$ crecen aún más, mientras que los picos de la fase D prácticamente desaparecen. Con lo que se puede establecer, que la ecuación

(III.1) procede con mayor eficiencia a mayor tiempo de molienda, lo cual es lógico dado que este proceso incrementa el área superficial y por lo tanto, la energía de activación para la reacción de hidrólisis se alcanza más rápido, por lo que la eficiencia se incrementa.

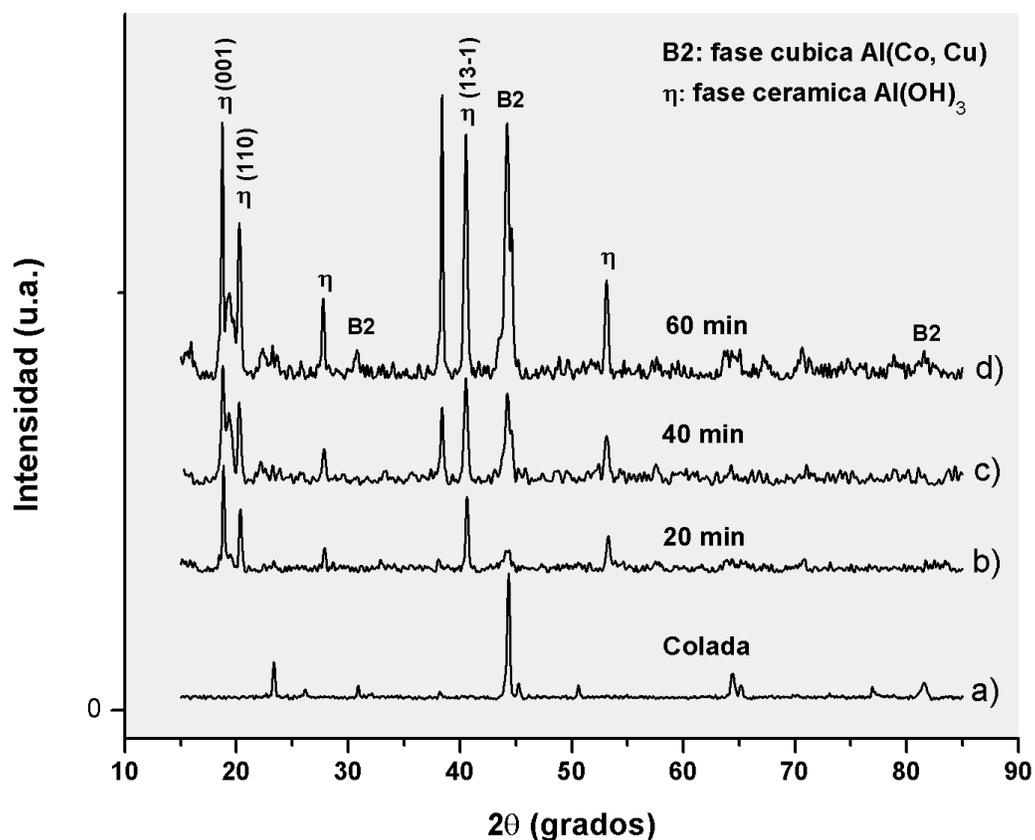


Figura 3. 18. Difractogramas de RX de muestras molidas a diferentes tiempos y relación de humedad 1:10 gr/ml.

III.3.4 CDB y ATG; moliendas con tiempo variable

Las gráficas correspondientes a la caracterización por DSC y TGA, se muestran en las Figuras 3.19 y 3.20. En orden ascendente, se presentan las curvas de dilatometría y termogravimetría con respecto al tiempo de molienda, exceptuando la primera de éstas, la cual pertenece a la muestra de colada para su uso como referencia. La gráfica de DSC, al igual que en el caso de variación de humedad

muestra un pico endotérmico que corresponde a la deshidroxilación de $\text{Al}(\text{HO})_3$ a $290\text{ }^\circ\text{C}$, el cual se incrementa a mayor tiempo de molienda, la pérdida de peso en el estudio de TGA ayuda a confirmar esta deducción.

De acuerdo a las reacciones (III.1)-(III.2), y los resultados de la caracterización por las técnicas de RX, DSC y TGA, la generación de hidrógeno es mayor a medida que la humedad se incrementa. Para medir la eficiencia en la generación de hidrógeno, puede emplearse el porcentaje de peso perdido de bayerita y la estequiometría de las reacciones (III.1)-(III.2).

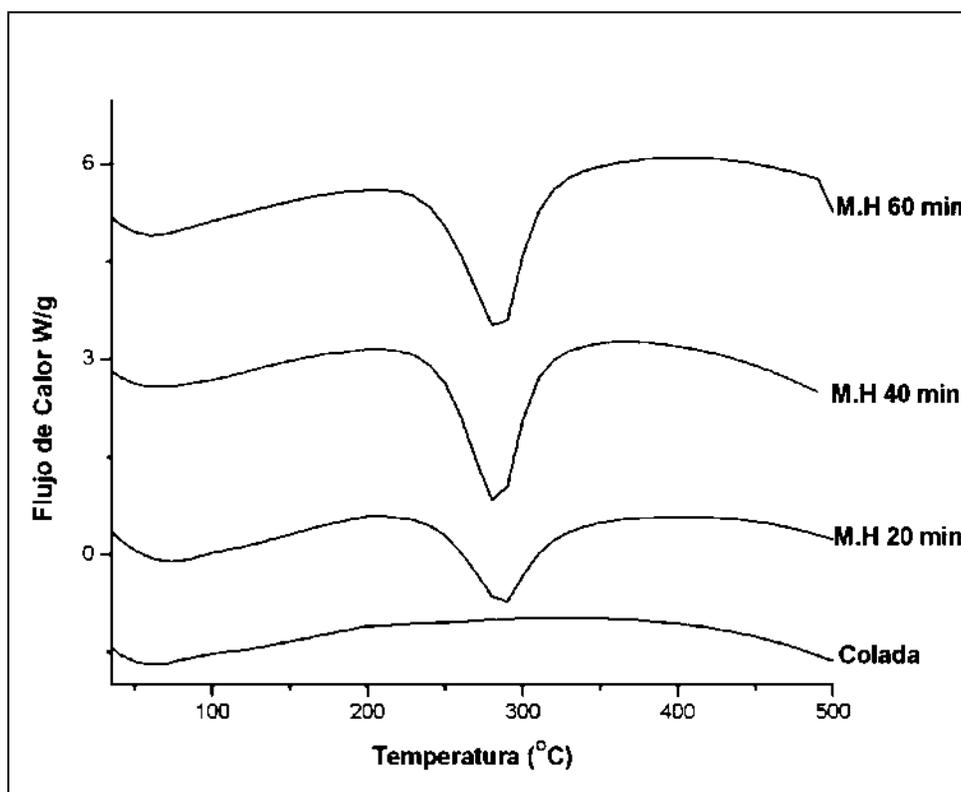


Figura 3. 19. Gráficas de DSC para moliendas a diferentes tiempos y una concentración de humedad constante de 1:10 gr/ml.

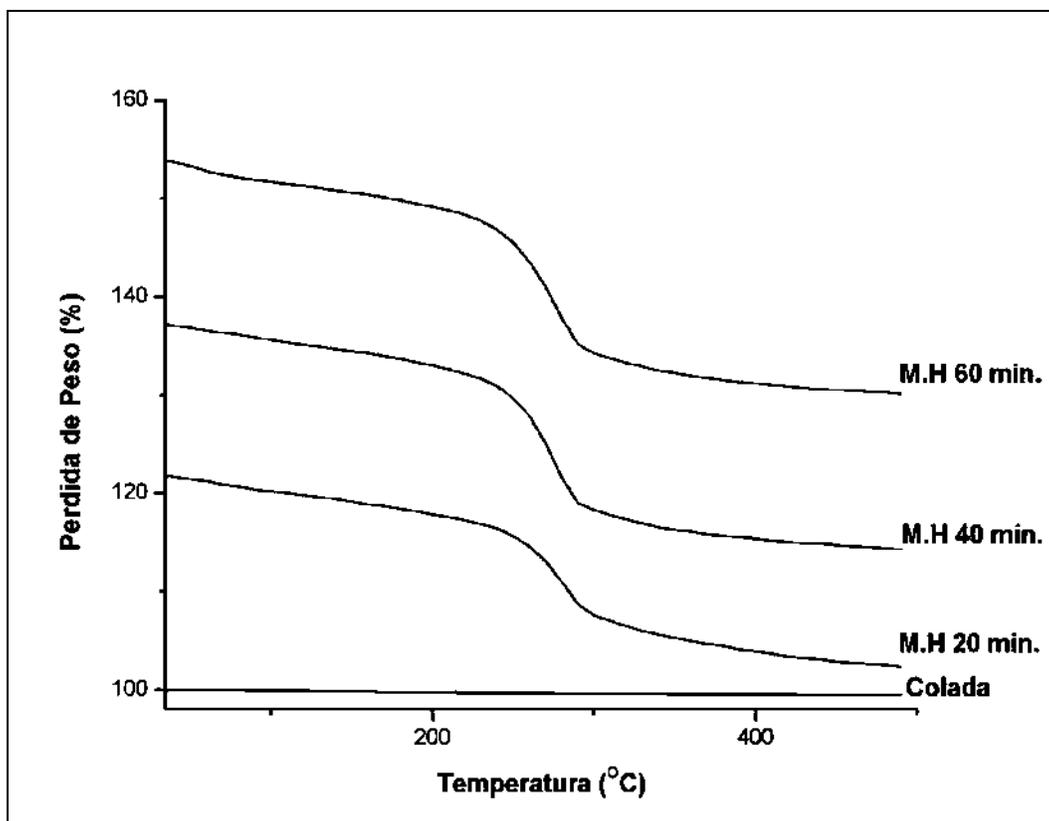


Figura 3. 20. Gráficas de TGA para moliendas a diferentes tiempos y una concentración de humedad constante de 1:10 gr/ml.

III.3.5 MEB; Muestra obtenida por molienda en presencia de agua

En la figura 3.21 se muestran imágenes del mapeo químico obtenido por SEM, de una muestra molida durante 1hr y con relación de humedad 1:10 gr/ml. En la imagen en tonos de grises se aprecian (dos) granos en una tonalidad más oscura, los cuales están compuestos principalmente de Cu y Co según los mapeos mostrados para estos elementos. Por otro lado, los granos alrededor presentan una tonalidad más clara, y se encuentran compuestos principalmente de Al y O de acuerdo a los mapeos para estos elementos, además de esos granos existen otros que contienen Cu y Co en menor cantidad, según se aprecia en los mapeos. La presencia de dos fases, una rica en oxígeno y aluminio y otra rica en Cu y Co confirma que la reacción empleada produce una fase cerámica $\text{Al}(\text{OH})_3$ y una fase metálica empobrecida de aluminio y además el gas hidrógeno, que puede ser

empleado en la alimentación de una celda de combustible, dependiendo de la cantidad y flujo generado.

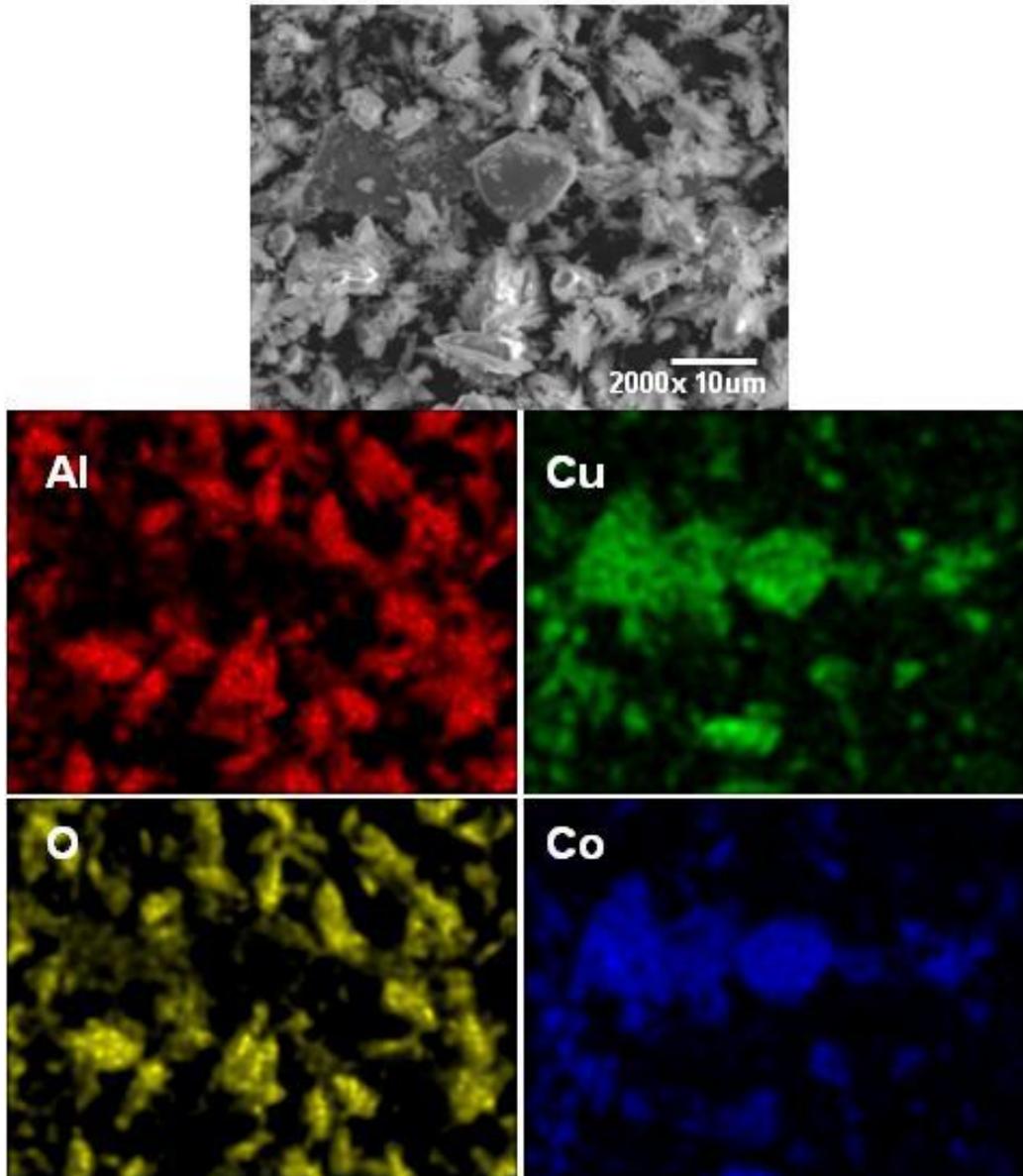


Figura 3. 21. imágenes del mapeo químico obtenido por SEM, de una muestra molida durante 1hr y con relación de humedad 1:10 gr/ml.

III.3.6 MET; muestra obtenida por molienda en presencia de agua

Las figuras 3.22, corresponden a imágenes de alta resolución las cuales pertenecen a las muestras de AlCuCo molidas en húmedo para un tiempo corto de molienda (15 min.), estas imágenes comprueban que la fragilización del

material por hidrógeno ha procedido con éxito en la mezcla de dos fases, empero principalmente afectando a la fase cristalina tipo B2, y no en la fase cuasicristalina, ya que como se observa estas partículas presentan una distancia interplanar de aproximadamente 0.2 nm., correspondiente a los planos del tipo (110) de la fase cúbica BCC. Además, la cantidad de nanopartículas obtenidas fue pobre, lo cual es coincidente con la proporción de fase cristalina y cuasicristalina determinada mediante los estudios de microscopía de barrido y difracción de rayos X, en donde se observó poca cantidad de fase B2. Las partículas observadas principalmente fueron del tipo FCC y FCC deformadas.

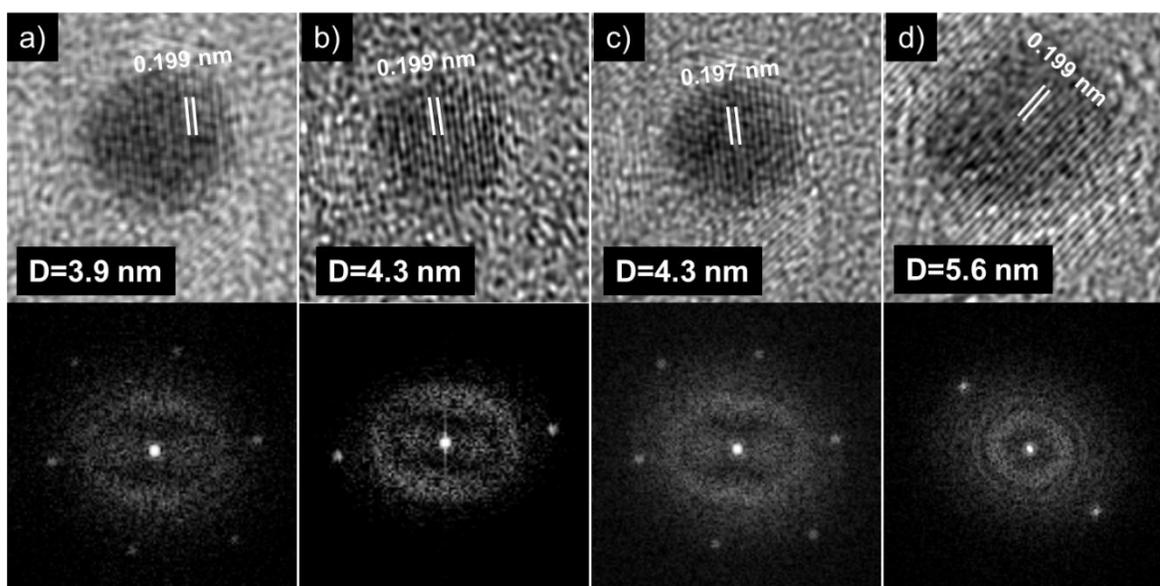


Figura 3. 22. Imágenes de alta resolución de nanopartículas obtenidas mostrando un interlineado aproximadamente de 0.2 nm correspondiente a los planos (110) de la fase cristalina.

La Figura 3.23, corresponde a imágenes de alta resolución de nanopartículas encontradas con las diferentes morfologías, en a) una partícula STP (simple macla), en b) una FCC deformada, de c)-f) del tipo FCC. Además, las imágenes e) y f) muestran una distancia interplanar correspondiente a los planos (100) de la fase cristalina del tipo B2, según la tarjeta de DRX No.00-044-1115 lo cual confirma que estas nanopartículas corresponden a la fase B2 de Al(Cu, Co).

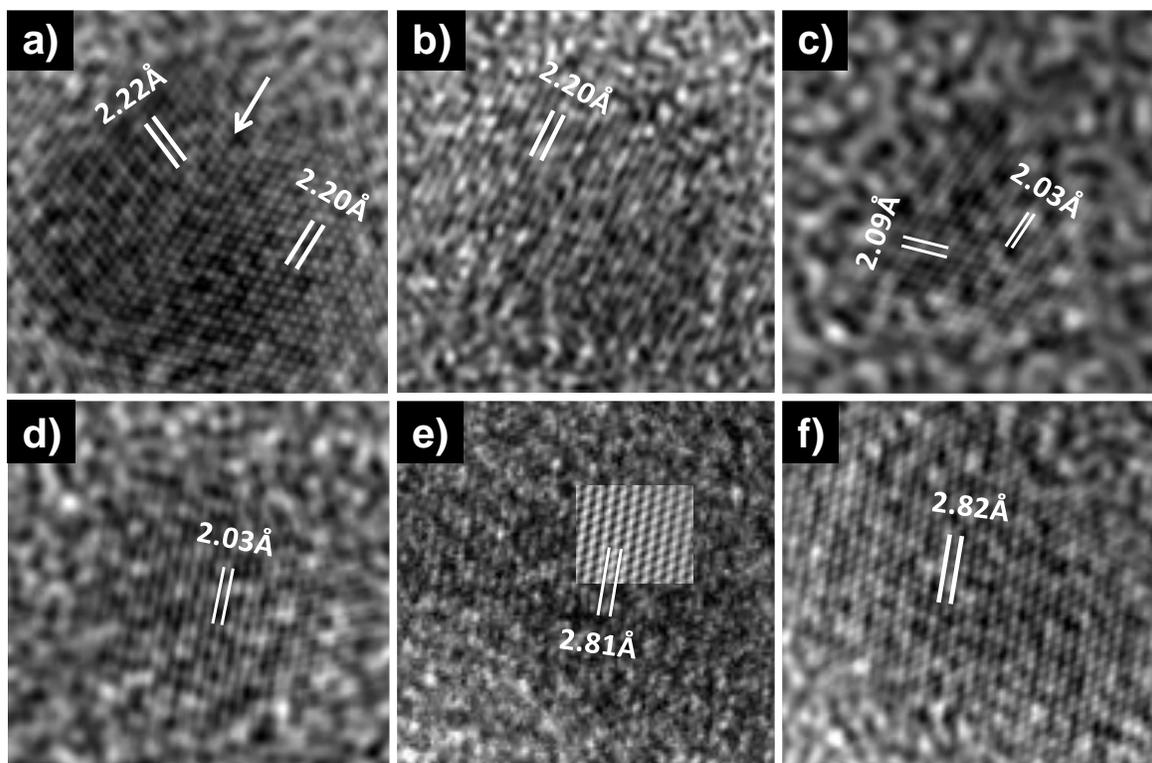


Figura 3. 23. Imágenes de alta resolución de nanopartículas mostrando en a) una partícula STP en b) una fcc deformada, c)-f) del tipo fcc, e) y f) muestras una distancia cercana a los planos (100) de la fase cristalina.

III.4. Evaluación de la generación de hidrógeno

De acuerdo a los resultados obtenidos por DRX de las moliendas en medio húmedo, se sabe que durante la molienda mecánica se obtiene $Al(OH)_3$. Este hidróxido se puede descomponer en Al_2O_3 y H_2O en una reacción endotérmica, detectada por el análisis por CDB alrededor de los 300 °C. El análisis por ATG, permite determinar, mediante el software que controla al analizador calorimétrico, el porcentaje de peso perdido por la muestra, por la evaporación del agua generada durante la reacción de deshidroxilación de la bayerita. A partir de este dato, y mediante cálculos estequiométricos mostrados en el Apéndice I, es posible hacer una estimación de la cantidad de hidrógeno generado por la reacción de la aleación con el agua.

III.4.1. Evaluación de hidrógeno durante la molienda mecánica en húmedo

En la tabla III.1 se presentan los datos correspondientes a la serie de moliendas en las que se hizo variación de la razón peso agua:peso polvos. En la primera columna se encuentran identificadas las muestras por razón peso agua:peso polvos, en la segunda columna se encuentra la determinación del porcentaje de peso perdido durante la deshidroxilación, y en la tercera columna se presentan las estimaciones de los volúmenes de hidrógeno, obtenido en cada caso.

Tabla III.1. Tabla de producción de hidrógeno en moliendas de 1 hr con diferentes concentraciones de humedad.

Relación peso de aleación : peso de agua (gr)	Porcentaje de peso en gr perdido durante la deshidroxilación.	Volumen de hidrógeno generado (lt) por gramo de polvo recuperado.
1:2	4.701	0.05859
1:3	8.910	0.11104
1:4	9.822	0.12241
1:5	10.410	0.12974
1:6	11.630	0.14494
1:7	12.702	0.15830
1:8	13.003	0.16205
1:9	13.310	0.16588
1:10	13.312	0.16591

En la Figura 3.24 se muestra la gráfica de los datos de la Tabla III.1. Un software especializado (Origin 8) en el tratamiento de datos se utilizó para realizar la interpolación de los datos, así como para obtener la ecuación correspondiente. Se puede observar que el aumento en la generación de hidrógeno respecto al incremento en la relación peso de polvos:peso de agua, tiene un comportamiento logarítmico, como lo indica la expresión de interpolación:

$$V = 0.0977 + 0.03434 \ln(n - 1.6563) \quad (\text{III.4})$$

En el trabajo desarrollado por MengQing Bo y co. [Koga, 2001], se aprovecha la reacción de aluminio con una solución de yodo al 0.2% para la generación de hidrógeno, usando el tiempo de reacción como variable. En ese trabajo, se encontró que la producción de hidrógeno como función del tiempo de reacción, tiene un comportamiento del tipo logarítmico $V = a + b \cdot \ln(t + c)$.

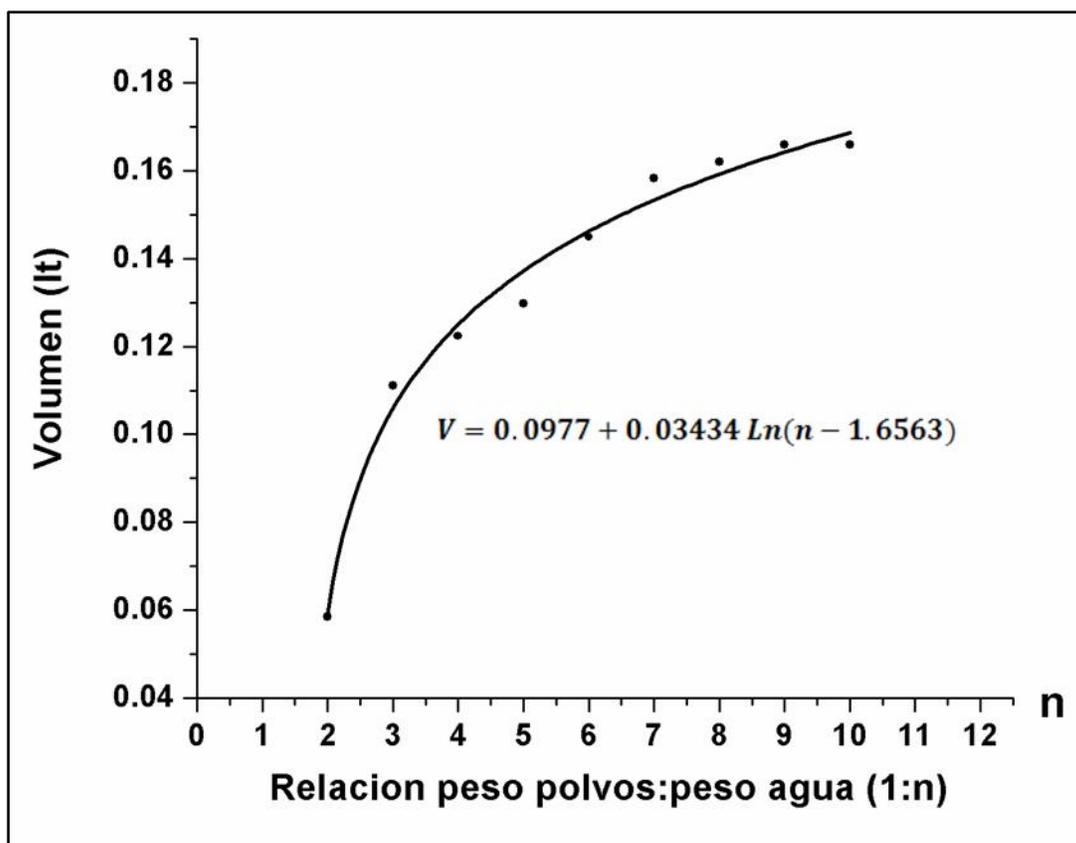


Figura 3. 24. Gráfica de volumen de hidrógeno generado en molindas con razón de peso agua:peso polvos variable de 1:1 hasta 1:10 y 1hr de molienda.

Sin embargo, en los resultados mostrados en la gráfica de la Figura 3.24 no se puede hacer una estimación de la velocidad de generación de hidrógeno porque no se hace un monitoreo *in situ* de los resultados, en su lugar se hace un análisis una vez concluido el experimento y se evalúa el efecto que tiene la concentración de agua y la molienda sobre la reacción.

Los resultados presentados en la Tabla III.2, muestran que a mayor tiempo de molienda, hay mayor generación de hidrógeno. Además, se observa que a sólo 20 min de molienda, ya se supera la generación de hidrógeno lograda en 1 hr para los dos primeros casos de la Tabla III.1. Sin embargo, a pesar de que la cantidad de hidrógeno generado, aumenta con el incremento del tiempo de molienda, el aumento para tiempos superiores a 60 min se ve disminuido, lo que muestra que la reacción se efectúa con mayor eficiencia en los primeros instantes de las moliendas, particularmente antes de los 50 min.

Tabla III.2. Tabla de producción de hidrógeno en moliendas a diferentes tiempos y relación de humedad 1:10.

Tiempo de molienda (min)	Porcentaje de peso en gr perdido durante la deshidroxilación.	Volumen de hidrógeno generado (lt) por gramo de polvo recuperado.
20	17.81	0.222
30	19.34	0.241
40	20.62	0.257
50	21.34	0.266
60	21.82	0.272
70	22.07	0.275
80	22.31	0.278
90	22.63	0.282
100	22.63	0.282
110	22.71	0.283
120	22.71	0.283

En la Figura 3.25 se muestra la gráfica de los datos de la Tabla III.2. Se puede observar que el aumento en la generación de hidrógeno respecto al incremento en el tiempo de molienda, tiene un comportamiento logarítmico, de la misma forma que se obtuvo en el caso de de la tabla III.1. El comportamiento, al igual que en el caso anterior, es de tipo logarítmico:

$$V = 0.1985 + 0.0187 \ln(n - 16.6489) \quad (III.5)$$

Estos resultados, indican que la generación de hidrógeno por molienda mecánica de la aleación en presencia de agua, se ve favorecida por el incremento de la humedad, más que con el aumento del tiempo de molienda.

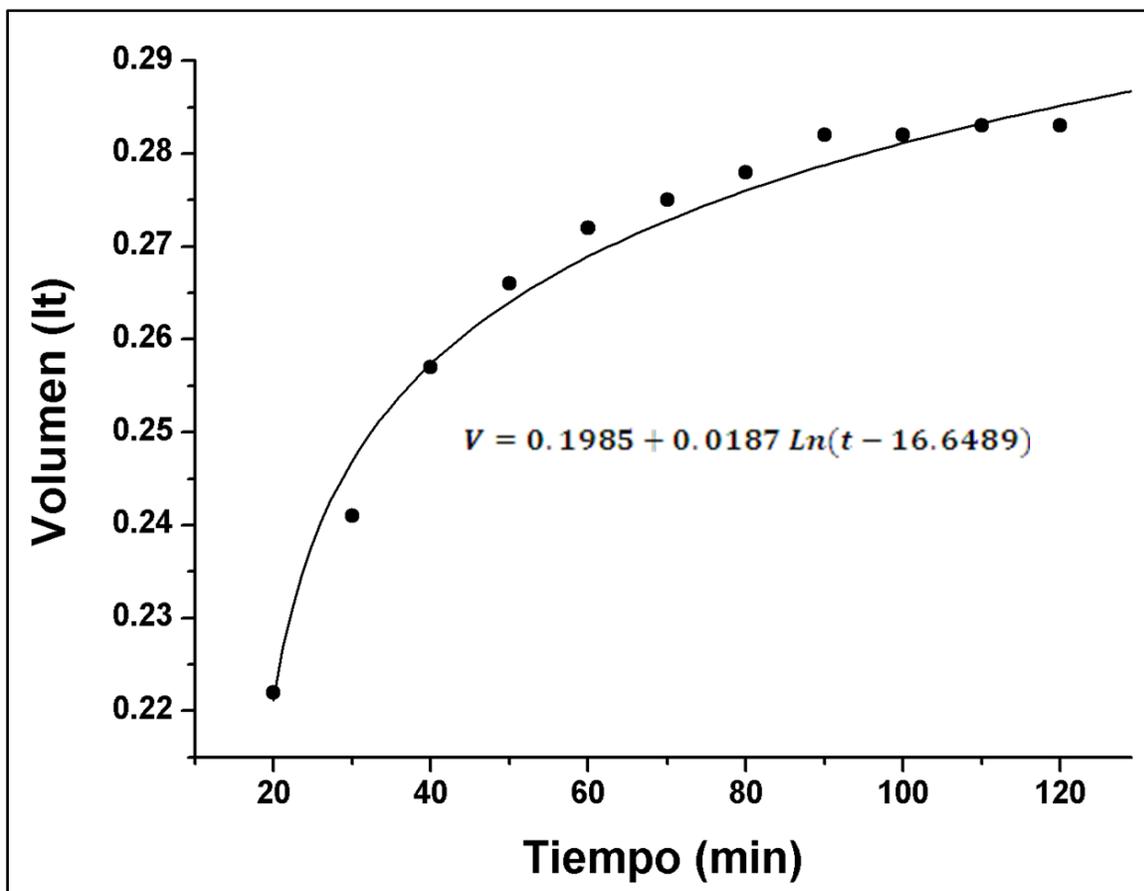


Figura 3. 25. Gráfica de volumen de hidrógeno generado en moliendas con una razón de peso agua:peso polvos de 1:10 y diferentes periodos de molienda.

III.4.2. Evaluación de hidrógeno por medio de polvos activados por molienda mecánica.

Se presentan en la gráfica de la Figura 3.26 los resultados de la generación de hidrógeno por medio de la reacción del aluminio de 0.1 gr de polvos de la aleación $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ con 5 ml de una solución de NaOH, con un pH=13. En ella, se observa un comportamiento del mismo tipo que el de la gráfica anterior. Se puede notar que en los primeros minutos la velocidad de generación del gas es muy

grande, poco antes de los 15 min esta velocidad comienza decrecer casi hasta adquirir un valor constante, la expresión para la velocidad es:

$$\frac{dV_{polv-act}}{dt} = \frac{0.00355}{t - 0.34048} \quad (III.5)$$

La grafica de esta expresión tiene un comportamiento asintótico decreciente, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos; al transcurrir el tiempo la generación de hidrógeno se vuelve un proceso cada vez más lento. Resultados con un comportamiento similar fueron obtenidos por Soler y Co. [Soler, 2005, 2007, 2010 a-b] con una muestra de 0.2 gr de polvos de una aleación Al-Si (tamaños de grano menores a 44 μ) y una solución saturada de Ca(OH)_2 . En nuestro caso la aleación fue activada previamente, para esto se realizó una molienda de 1 hr, por tal razón la reacción es muy violenta en los primeros instantes, consumiendo muy pronto el Al presente en la aleación (aleación rica en aluminio). Por lo tanto, la combinación de molienda mecánica de aleaciones con alto contenido de aluminio y el uso de soluciones con pH básico, podría ser útil en el control de generación de hidrógeno *in situ*, así como en el control del suministro a la celda de combustible.

Como se logró observar, en el análisis de las diferentes técnicas de caracterización de esta sección, el proceso de generación de hidrógeno está comprobado. Ahora en la presente sección se pretende utilizar este proceso de generación de hidrógeno para la reducción de tamaño de partícula por causa de la fragilización por hidrógeno explicada en la revisión bibliográfica de este texto. En este sentido se presenta una gráfica de la medición de tamaño de partícula. En la Figura 3.26 para la muestra molida durante 1 hr y relación de humedad 1:10 gr/ml, se puede observar que los rangos de tamaño de partícula obtenidos son menores a 100 nm., los cuales son menores a los obtenidos hasta ahora a través de molienda en seco, con lo cual se comprueba que este sistema (Al-Cu-Co), es susceptible a la fragilización ambiental por hidrógeno.

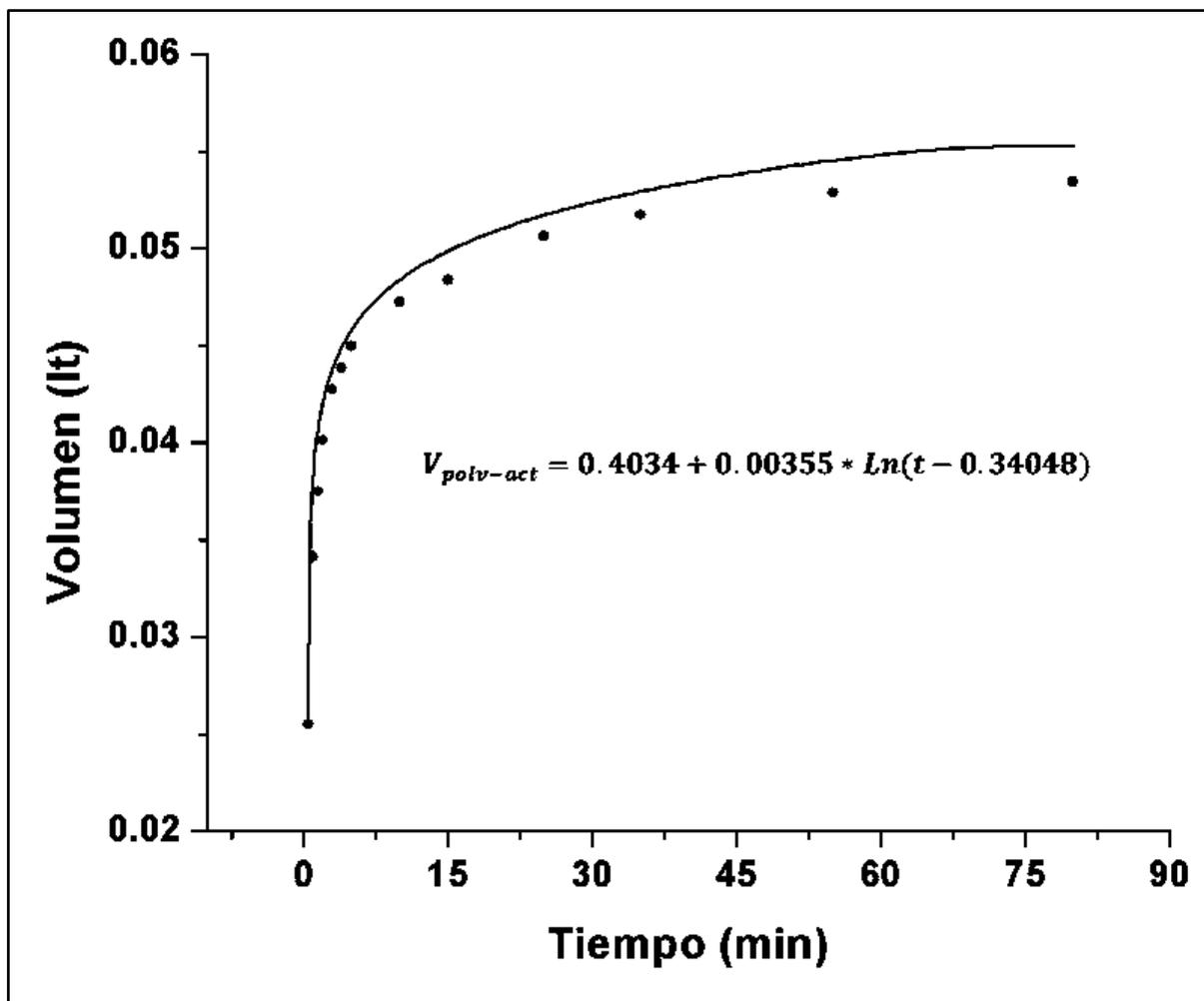


Figura 3. 26. Gráfica de volumen de hidrógeno generado vs tiempo, en la reacción de polvos activados y una solución de NaOH, pH=13.

Un problema para el cual hay que tomar una advertencia es que con la producción de nanopartículas utilizando molienda mecánica con soluciones de humedad de pH ácido [Koga, 2001], la producción de la fase hidróxido de aluminio, cuya densidad es menor envuelve a las pequeñas partículas fabricadas, de tal forma que se debe proceder a la separación de ambas fases, sin embargo, este proceso parece difícil de realizar. En este sentido, se ha optado por la molienda del material en húmedo pero empleando soluciones básicas, las cuales nos permitieron reducir la cantidad de hidróxido en estado sólido y más bien quedó en disolución. La Figura 3.27 muestra imágenes de microscopia electrónica de

trasmisión por contraste Z de la aleación $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ molida en medio húmedo, en una solución de hidróxido de sodio y un pH de 12. En la imagen se aprecian múltiples nanopartículas que se distinguen por su brillo del material en el que se encuentran embebidas. El diámetro de las nanopartículas es más o menos uniforme, e inferior a los 10 nm. Por otro lado, el mayor brillo de las nanopartículas se debe a que su peso atómico promedio, es mayor a l del material en el que se encuentran embebidas, el cual es una mezcla de $Al(OH)_3$ y $NaOH$, de acuerdo a la reacción que se desarrolla en la molienda.

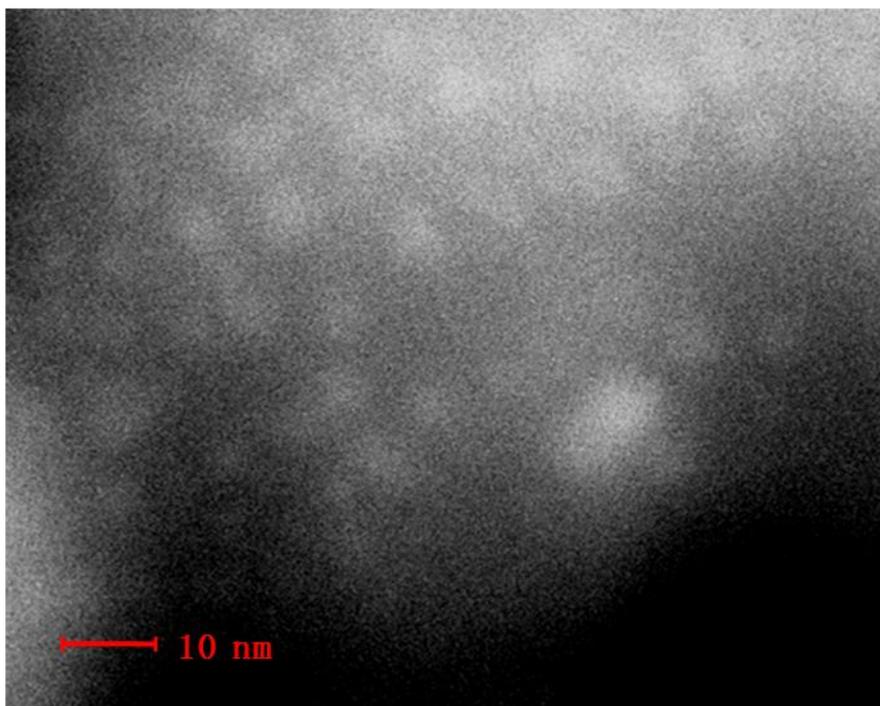


Figura 3. 27. Imagen de nanopartículas obtenidas mediante molienda en un medio húmedo con PH básico, modificado por $Na(OH)$.

III.5. Evaluación de la reacción de fragilización para la obtención de nanoalambres.

En la Figura 3.28 a y b, se presenta los patrones de difracción de RX de los polvos de colada y para los mismos antes y después de un tratamiento térmico a $900^{\circ}C$ por 24 hrs, respectivamente. Con el tratamiento térmico (a), se puede apreciar el

crecimiento de los picos principales de las fases D y B2, además se aprecia el adelgazamiento de los mismos, indicando el crecimiento de cristal o cuasicristal. Por otro lado, esta muestra no presenta picos apreciables debido a su oxidación. El crecimiento de los picos de la fase B2 se debe a que la región D en el diagrama de fases es muy estrecha y durante el tratamiento térmico se promovió un desplazamiento hacia regiones en las que las fases D y B2 son estables, tal desplazamiento es debido a la pérdida de Al por su evaporación a partir de la fase líquida, empobreciendo de Al la aleación y favoreciendo entonces, la formación de la fase B2.

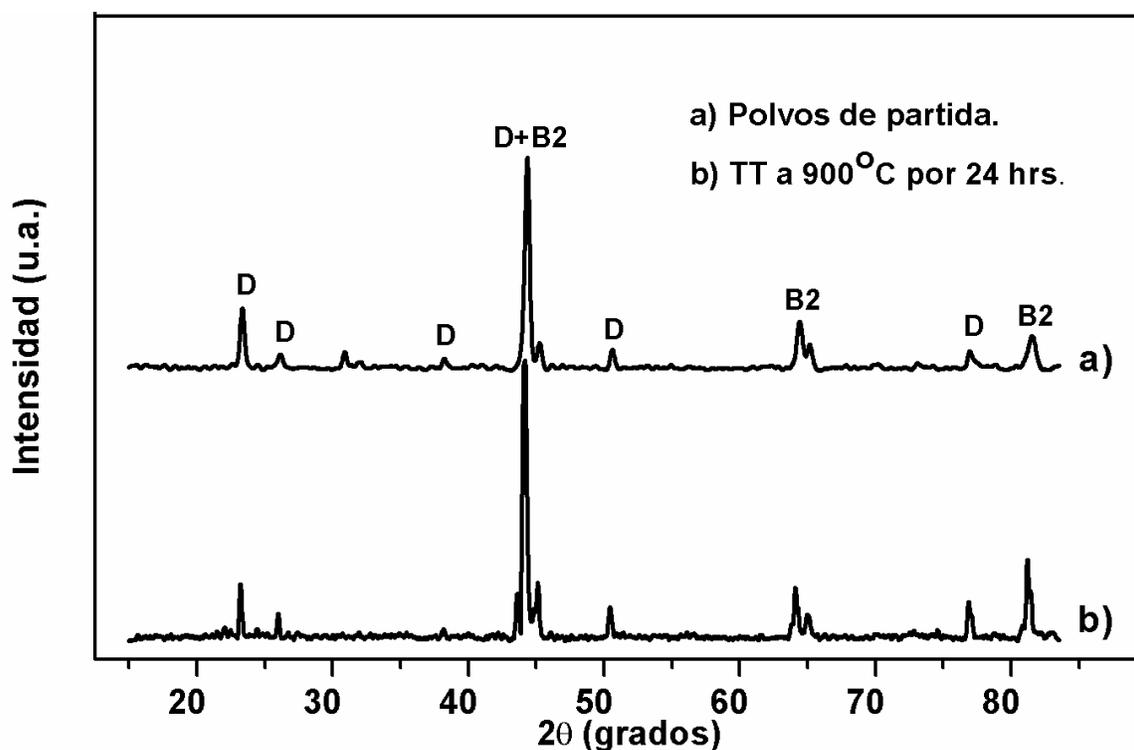


Figura 3. 28. Patrones de difracción de RX de los polvos de colada y de polvos de colada sometidos a tratamiento térmico a 900 °C por 24 hrs.

La imagen mostrada en la Figura 3.29 a), corresponde a una micrografía obtenida por MEB de la muestra sometida a tratamiento térmico a 900° C por 24 hrs. y enfriada al ambiente. En esta muestra prácticamente no se observó la formación de nanoalambres, en cambio formaciones semiesféricas se encuentran presentes

en gran cantidad alojadas en las paredes de los granos. La composición química de estas semiesferas y de las paredes de los granos se presenta en los microanálisis de la Figura 3.29 b), mientras la superficie de las esferas se compone principalmente de Al y O, sugiriendo la presencia de Al_2O_3 , las paredes tienen una composición similar a la de la aleación de partida ($Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$), aunque con la presencia de oxígeno, debido posiblemente a una delgada capa superficial de Al_2O_3 , como consecuencia del alto contenido de Al. Estas esferas son gotas de la fase líquida formada a 900 °C, las cuales sufrieron la oxidación superficial del aluminio. Este óxido se depositó en las paredes de las gotas encapsulando la fase metálica. Por tal razón, al ser superficial el análisis por MEB, parece escasa la presencia de Cu y Co en las esferas.

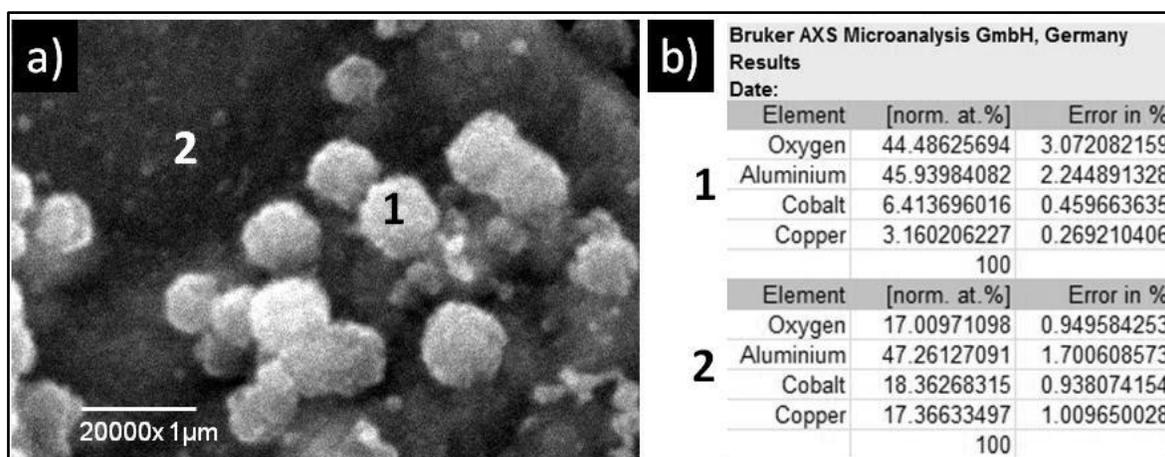


Figura 3. 29. a) Imagen obtenida por MEB de la muestra sometida a tratamiento térmico a 900 °C y enfiada al ambiente, b) análisis químico de las formaciones esféricas y pared del grano.

Observaciones por MEB de la muestra sometida a tratamiento térmico a 900° C por 24 hrs. y enfiada en agua, revelaron la presencia de una gran cantidad de nanofibras (nanoalambres) en las paredes de los granos; en la Figura 3.30 se observa la presencia de fibras con longitudes mayores de 3μ. En esta imagen se aprecia además cierta homogeneidad en el diámetro de los nanoalambres, sin embargo, algunas fibras presentan un diámetro mayor, pero su número es muy reducido. Por lo que este método resulta favorable en cuanto a la homogeneidad

en el diámetro de nanoalambres, comparando estos resultados con los obtenidos por algunos métodos de crecimiento controlado, por ejemplo Wong Y.Y. y co. [Wong, 2005], en ese caso, se obtienen nanoalambres con un diámetro entre 30 y 70 nm empleado un método más elaborado y de alto costo a diferencia del método en el presente trabajo. El desorden que presentan los nanoalambres se debe a que el sustrato sobre el que crecieron no se preparó con este fin.

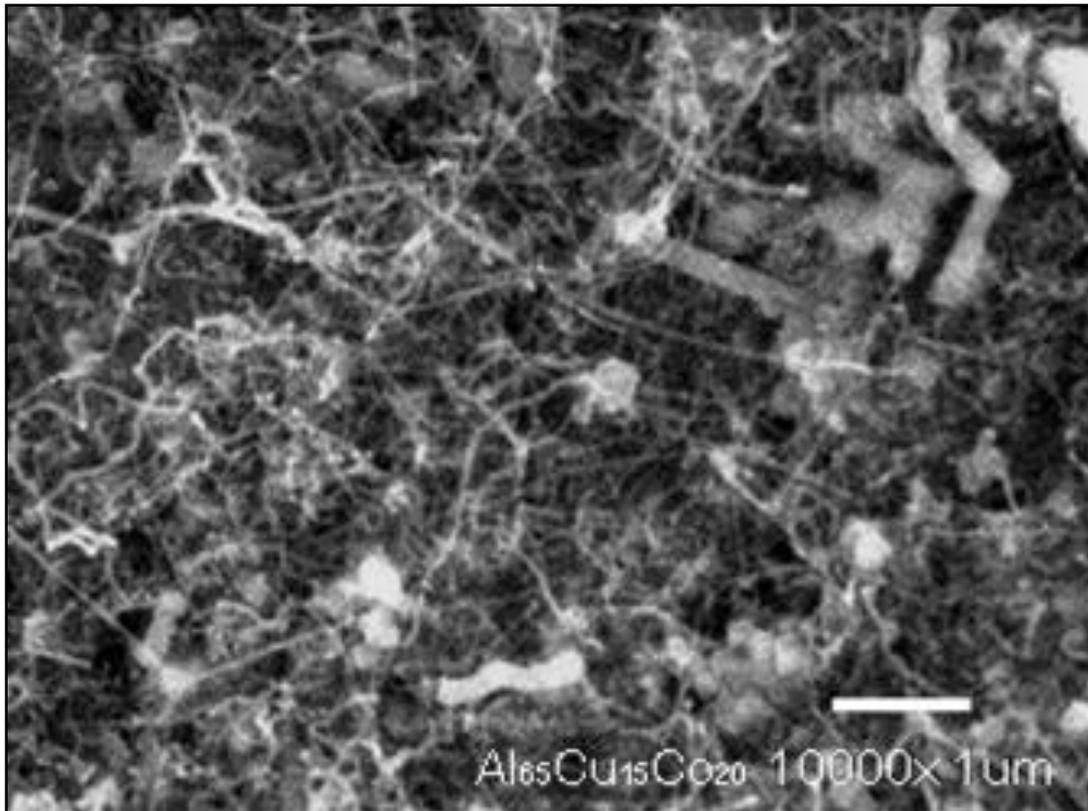


Figura 3. 30. Micrografía obtenida por MEB de la muestra en la que se puede apreciar una gran cantidad de nanoalambres.

Actualmente se utilizan templetos de un sustrato, generalmente de alúmina, en el que se hace un grabado por técnicas de litografía, con lo que se crean sitios de crecimiento en una disposición ordenada, [Xiao, 2010]. Otro tipo de sustrato utilizado para el crecimiento ordenado de nanoalambres se presenta en forma de membranas, en la que se crean poros ordenados por procesos electroquímicos, un ejemplo de este tipo de crecimiento lo desarrollaron Kim M. R. y co. [Kim, 2007]

Con el objetivo de aislar estos nanoalambres se realizó un ataque químico con agua regia al 30%. De esta forma se pretendió eliminar la fase metálica y obtener en suspensión los nanoalambres. La imagen de la Figura 3.31 se obtuvo de la muestra sometida al ataque químico, en ella se puede observar una corrosión excesiva en el material y la escasa presencia de nanoalambres, los cuales, posiblemente quedaron embebidos en la materia, por lo que es necesario más trabajo con el objeto de obtener estas nanoestructuras de forma aislada.

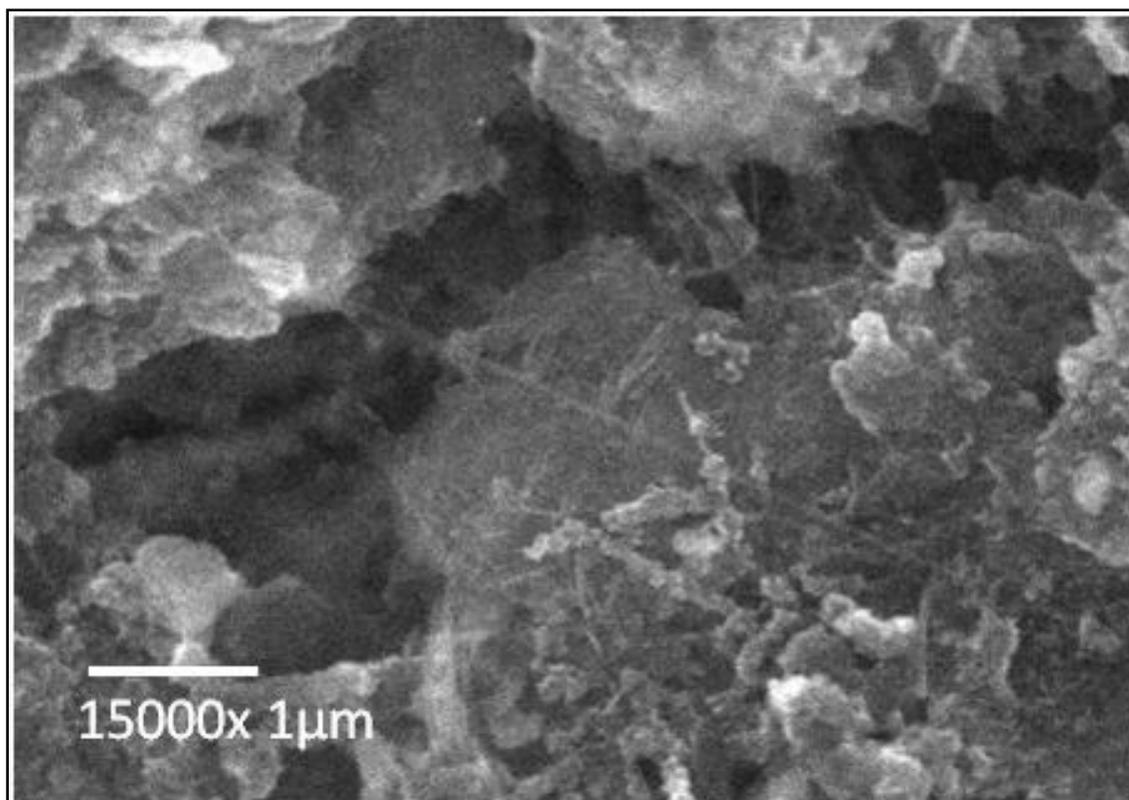


Figura 3. 31. Imagen obtenida por MEB de la muestra sometida a ataque químico. Se puede observar escasa cantidad de nanoalambres, sin embargo, no se aislaron como era el propósito.

En la Figura 3.32a, se presenta una imagen obtenida por MET en la que se observa la presencia de una gran cantidad de nanoalambres en una disposición desordenada. Algunas características que pueden ser resaltadas de las nanofibras son por ejemplo, su longitud que alcanza hasta las 3µm, incluso se puede observar la homogeneidad en sus diámetros. Un mayor acercamiento a las

nanoestructuras se presenta en la imagen de la Figura 3.32 b), en la que se puede observar la presencia de una nanopartícula en la punta del nanoalambre, esta situación fue comúnmente observada en la muestra. La presencia de estas partículas se encuentra de acuerdo a la teoría de crecimiento de estructuras 1-D descrita por Wagner y Ellis en su trabajo Vapor-solid-liquid mechanism of single crystal growth, [Wagner, 1964]. Entonces las partículas, como la indicada con 1 en la imagen 3.32 b), tienen la función de catalizar el crecimiento de los nanoalambres. En este trabajo, las partículas catalizadoras se encuentran compuestas principalmente de Al, Cu y Co, tal como lo muestran los análisis por EDX de la Figura c). Por otro lado, los nanoalambres se encuentran compuestos de Al y O, así lo indica el análisis por EDX (Figura 3.32d), el cual se realizó sobre el nanoalambre central indicado en la Figura 3.31 b). Además, el diámetro de este nanoalambre, alcanza los 32 nm, cuyo valor es cercano al promedio (37 nm). Finalmente, también en la imagen 3.32 b) se observa la presencia de cúmulos de partículas de dimensiones nanométricas. Es interesante notar que el diámetro de estas nanopartículas es, en general menor al diámetro de los nanoalambres. En trabajos de síntesis de nanoestructuras 1-D por los métodos ya mencionados, la presencia de partículas o nanopartículas como subproducto, es poco frecuente, sin embargo, esto no significa que hay ausencia de partículas al final del crecimiento, [Colli, 2006; Kalyan, 2008]. La presencia de los cúmulos de nanopartículas en las imágenes de la Figura 3.32 es consecuencia de la preparación de la muestra para su observación en MET. En cuanto al origen de estas nanopartículas, posiblemente se formaron como puntos de nucleación que no lograron llegar al tamaño ideal para el crecimiento de las nanoestructuras bajo las condiciones de síntesis.

Una imagen obtenida por la técnica de STEM se presenta en la Figura 3.33 a. En ella se pueden apreciar principalmente dos tipos de formaciones, nanoalambres y cúmulos de partículas, presentando diferentes contrastes como consecuencia de sus composiciones. Las partículas presentan un mayor contraste debido a que se encuentran compuestas de elementos más pesados Al, Cu y Co, mientras que los nanoalambres se componen de Al y O, de acuerdo a los resultados mencionados

en la Figura 3.32. También, en esta imagen se puede observar la presencia de partículas adheridas a lo largo de los nanoalambres, solidificadas posiblemente durante el enfriamiento de las muestras. Un perfil de HAADF a lo ancho de un nanoalambre se presenta en la figura 3.33. Los perfiles correspondientes a Al y O presentan un notable incremento, mientras el Cu permanece en cero a lo largo del escaneo, sin embargo, se observa un ligero incremento en los conteos de C a lo ancho del nanoalambre, el cual se atribuye a los rastros que pudo haber dejado el alcohol utilizado para la preparación de la muestra para su observación en MET.

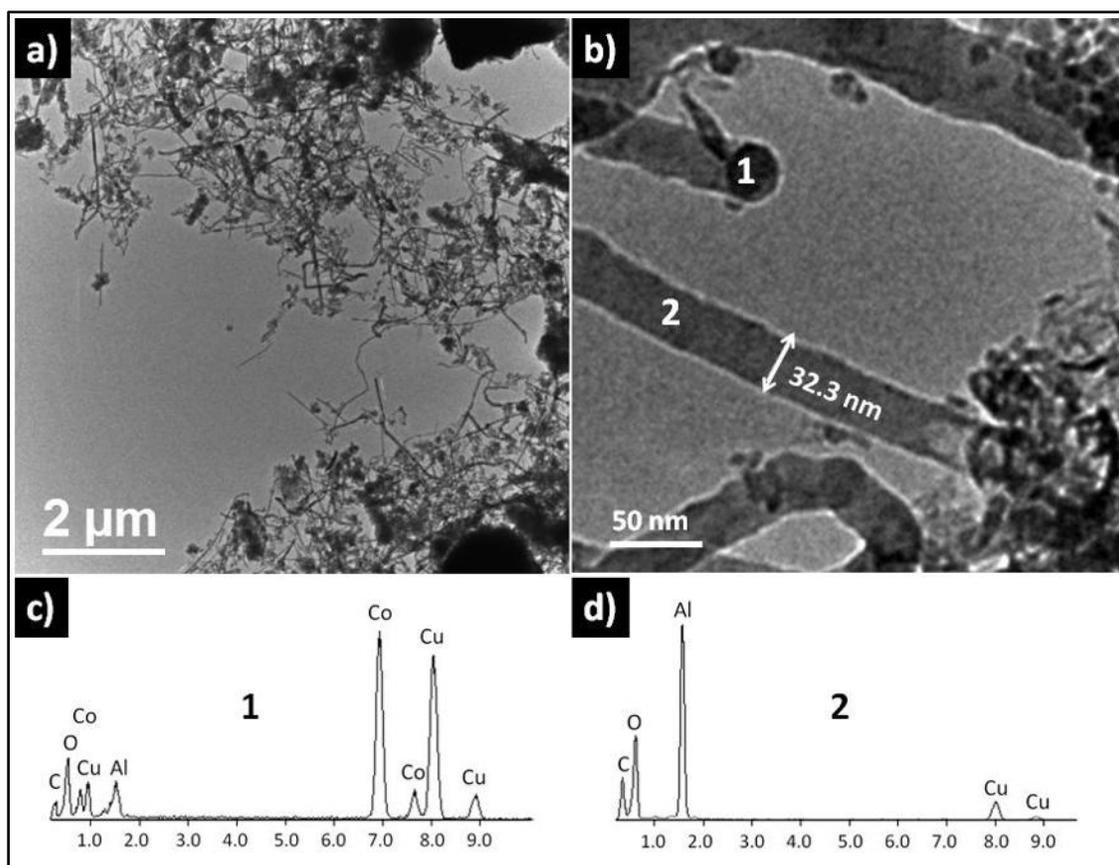


Figura 3. 32. a) Imagen obtenida por MET que muestra una gran cantidad de nanoalambres y nanopartículas, b) imagen de mayores ampliaciones permite observar la presencia de nanopartículas catalizadoras y medir el diámetro de las nanoestructuras. c) y d) análisis por EDX de la nanopartícula catalizadora y nanoalambre indicados en b).

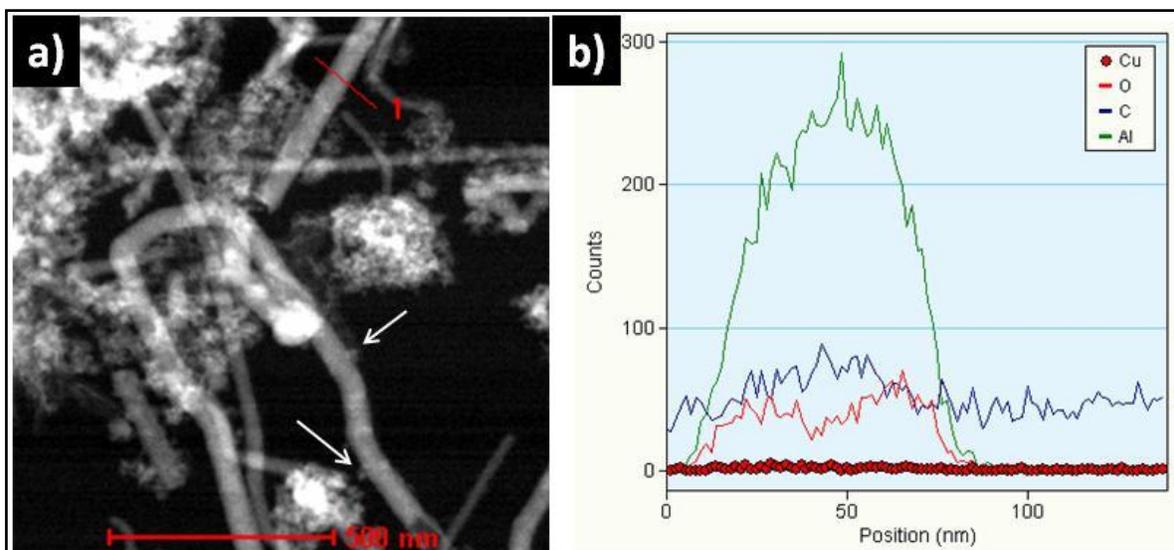


Figura 3. 33. a) Imagen STEM, diferentes contrastes indican la presencia de materiales de distinta composición, b) perfil obtenido a lo ancho de un nanowire, sugiriendo la presencia de un óxido de aluminio como componente de la nanoestructura.

Una imagen de alta resolución obtenida sobre un nanowire se muestra en la Figura 3.34 a), en ella se pueden observar dos tipos de estructura, estas regiones se encuentran indicadas en recuadros de los cuales se hizo un filtrado con ayuda de la FFT correspondiente. En la figura 3.34 b) se encuentra una superposición de imágenes filtradas del recuadro de mayor tamaño, incluida la FFT correspondiente; en la región 1, de esta imagen, se observa un arreglo de líneas de mayor contraste, similar a los que suceden en una superestructura, recalándose una mayor densidad de empaquetamiento en los planos correspondientes, parecido a lo observado en la estructura cuasicristalina. Estas líneas con mayor contraste se observan de forma periódica a lo ancho de la imagen y se encuentran relacionadas a los puntos de mayor intensidad en la FFT, los cuales presentan intensidad regular y periodicidad en su separación. En la región 2, en 3.34 b), se pueden observar puntos en arreglos hexagonales, que corresponderían a la estructura cristalina de Al_2O_3 en fase tetragonal, de acuerdo a la tarjeta No. 01-088-1609, tal como se puede apreciar en la FFT que presenta la misma simetría. La imagen filtrada, así como la FFT correspondiente al recuadro más pequeño en 3.34 a) se presenta en 3.34 c), en ella se puede

apreciar un arreglo cristalino, tal como lo sugiere su FFT. Cabe señalar que la distancia entre líneas, medida en esta imagen es similar a la indicada en 3.34 b). Por otro lado, en ambas imágenes 3.34 b) y c), se aprecia una gran cantidad de vacancias, como consecuencia, posiblemente, del alto empaquetamiento de este tipo de estructuras.

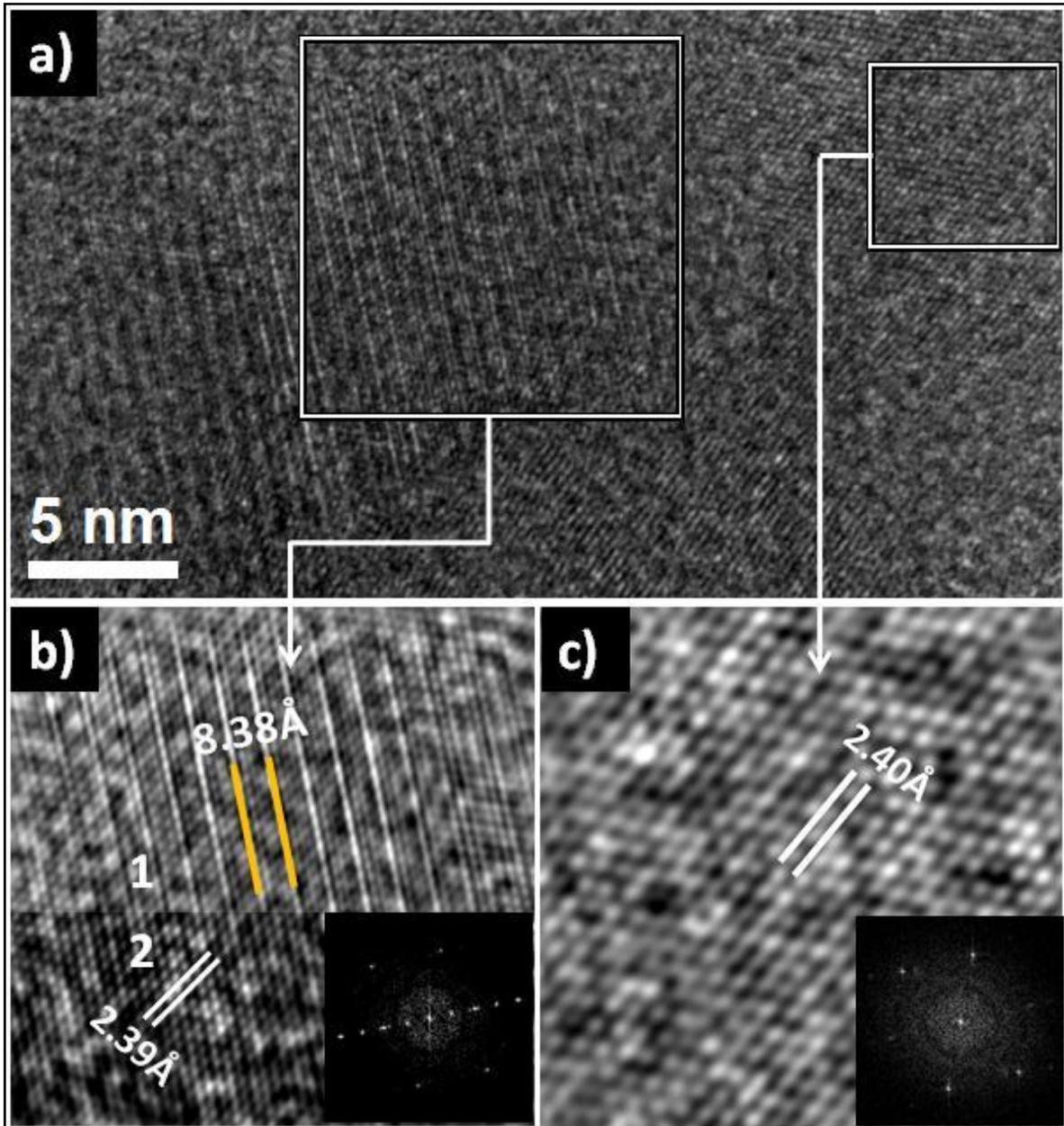


Figura 3. 34. a) Imagen de alta resolución en la que se pueden apreciar principalmente dos estructuras, b) y c) imágenes filtradas y FFT de las estructuras enmarcadas en a).

Una imagen de alta resolución y su FFT correspondientes a la fase cuasicristalina decagonal se muestran en las Figuras 3.35 a y b, respectivamente. La imagen en a) presenta una estructura parecida a la observada en la Figura 3.34 b, sin embargo, en la FFT, los puntos sobre las líneas, se encuentran a distancias irregulares entre sí, además las intensidades de los mismos no son homogéneas, contrastando con la FFT de 3.34 b. Por lo tanto, la estructura observada en 3.34b, no corresponde a la de un cuasicristal. Sin embargo, más estudio por MET es necesario para esclarecer la estructura.

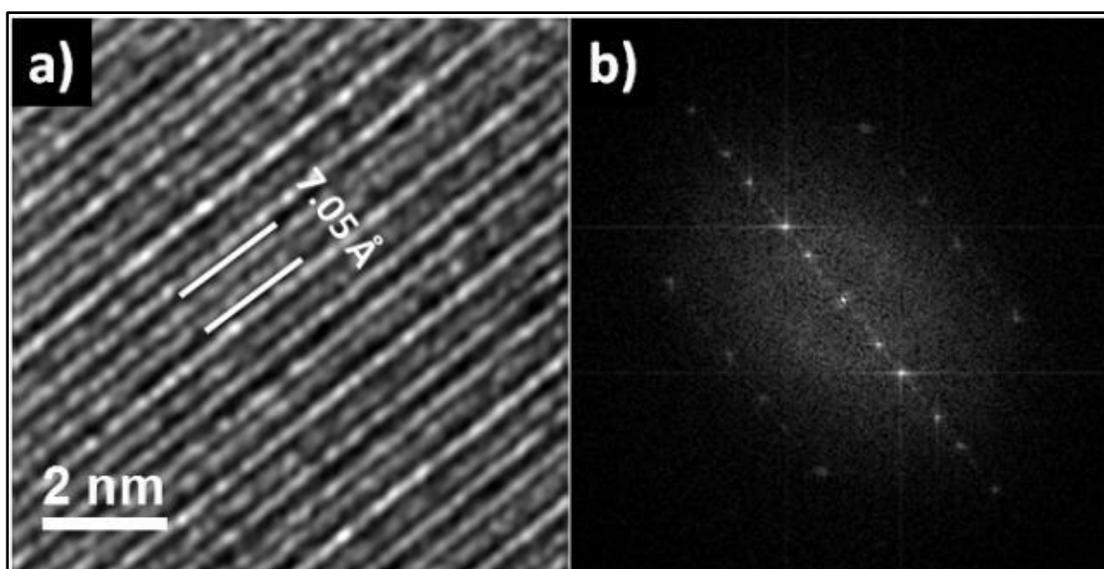


Figura 3. 35. a) y b) Imagen de alta resolución y FFT de la fase cuasicristalina decagonal respectivamente.

Con el fin de conocer la distribución de los diámetros se hicieron mediciones en más de 500 nanoalambres. En la figura 3.36a, se muestra una imagen obtenida por MET, en la que se realizaron mediciones de los diámetros de nanoalambres con la ayuda de software especializado. En esta imagen se encuentran mediciones que van desde los 18.0 nm hasta los 58.8 nm, sin embargo, los diámetros más observados se encuentran alrededor de 40.00 nm, lo cual puede observarse en el histograma del inciso b). Se puede observar además que la distribución de diámetros es monodispersa. De acuerdo a las mediciones realizadas, el diámetro promedio de esta muestra es de 37 nm, resultando un

tamaño de diámetro aceptable al considerar los resultados de otros trabajos como el de XiaoXiaSun y co. [Xiao, 2010], quienes obtuvieron nanoalambres con un diámetro promedio de 60 nm, usando un método de deposición química, sin embargo Yuan Zhi Hao y co. [Zhi, 2009], obtuvieron mejores resultados con diámetros entre 10 y 15 nm, con un método químico con mayor costo y complejidad técnica.

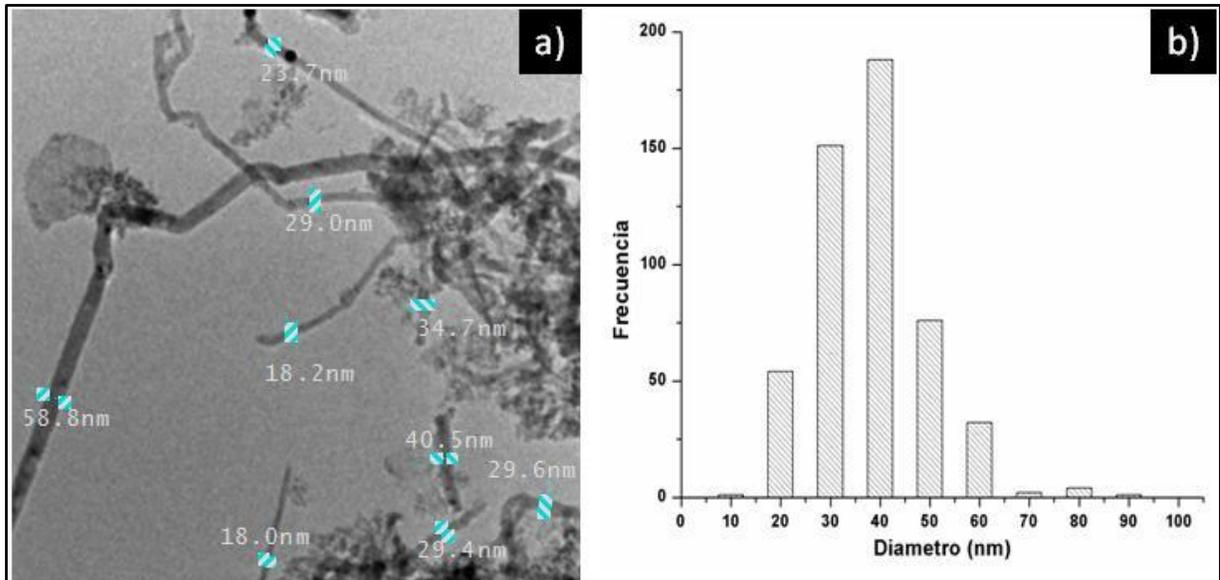


Figura 3. 36. a) Medición de diámetros directamente sobre la imagen con ayuda de software especializado, b) histograma de los diámetros medidos.

CAPITULO IV. CONCLUSIONES

IV.1 COLADA CONVENCIONAL Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LA FASE DE PARTIDA.

Los resultados obtenidos sobre la colada convencional de aleaciones del sistema Al-Cu-Co, arrojan las siguientes conclusiones:

1. Se obtuvo una fase decagonal cuasicristalina bajo condiciones de equilibrio termodinámico, sin embargo, en ambos casos, esta fase coexiste con pequeñas cantidades de una fase cristalina B2 Al(Cu, Co).
2. La fase cuasicristalina decagonal del sistema AlCuCo se puede obtener por medio de colada convencional, reduciendo el costo que involucra los métodos de colada en atmosfera controlada, vacío, enfriamiento rápido y tratamientos térmicos.
3. Granos con simetría decagonal o decaprismas característicos de las fases decagonales a lo largo del eje [00001], fueron observados en los polvos triturados de la aleación de inicial.
4. La fase cuasicristalina permanece estable con el aumento de temperatura, hasta al menos 1000 °C.
5. La fase cuasicristalina decagonal de la aleación Al65Cu15Co20, no se obtiene pura, de acuerdo al diagrama de fase, después de un tratamiento térmico a 900 °C, en su lugar crece la fase B2, generando un posible desplazamiento en el diagrama de fases a una región en la que las fases D y B2 son estables. De esta forma, la presente investigación, arroja resultados que pueden contribuir a la modificación de la construcción del diagrama de fase en equilibrio para este sistema.

IV.2 MOLIENDA MECÁNICA EN SECO

Los resultados obtenidos sobre la molienda en seco del sistema Al-Cu-Co arrojan las siguientes conclusiones:

1. La fase D observada por DRX, se mantiene estable hasta 5 hrs. de molienda de alta energía, presentando dominios nano-cuasicristalinos, estos resultados son comprobados mediante microscopía de alta resolución HREM.
2. Existe suficiente evidencia experimental de que la fase D, se transforma a una fase amorfa.
3. Dado un incremento en la intensidad de los picos de DRX, para la muestra de 20 horas de molienda y la observación directa mediante imágenes de HREM de zonas con buena cristalinidad, se puede deducir que la fase amorfa recristaliza en la fase B2.
4. La posibilidad de la obtención de nano-partículas cuasicristalinas usando este método, es imposible por su inestabilidad, transformándose ésta a una fase cúbica aproximadamente para 10 hrs. de molienda. Sin embargo, a mayores tiempos de molienda (20 hrs.) se confirma la obtención de nanopartículas cristalinas de dimensiones menores a 5 nm.
5. Los análisis de DSC confirman una cristalización de la estructura B2 a temperaturas superiores a 850 °C, sugiriendo un cambio de fase. Los resultados también indican que, a mayor tiempo de molienda, la energía y la temperatura necesarias para la cristalización son mayores.

IV.3 MOLIENDA MECÁNICA EN HUMEDO Y POLVOS ACTIVADOS.

De los resultados obtenidos por medio de la molienda en húmedo se pueden concluir los siguientes puntos:

1. Se comprueba mediante imágenes de alta resolución la presencia de nanopartículas cristalinas de aproximadamente 2-4 nm.
2. La fase cuasicristalina D es estable bajo condiciones de molienda húmeda, por lo menos hasta 1 hr. y una relación de humedad de 1:10 gr:ml. Dejando abierta la

posibilidad, mediante esta técnica, de obtener partículas de tamaño nanométrico con estructura cuasicristalina.

3. La molienda en medio húmedo resulta ser un mecanismo probado para la generación de hidrógeno, haciéndose más eficiente a medida que la humedad y el tiempo aumentan.

4. Los datos obtenidos indican que la generación de hidrógeno se ve mayormente influenciada por la humedad, lo que permite optimizar el tiempo de molienda.

5. La generación de hidrógeno por medio de la reacción de polvos activados con soluciones básicas de NaOH resulta un excelente camino en vías de controlar la dosificación de hidrógeno, generado *in situ*.

6. La molienda húmeda empleando agua desionizada reduce el tamaño de partícula por fragilización por hidrógeno en Al-Cu-Co.

7. Las nanopartículas cristalinas fabricadas quedan embebidas en la fase cerámica co-generada y esto obliga a estudiar métodos para su separación.

IV.4 EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE FRAGILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE NANOALAMBRES.

De los resultados obtenidos de la evaluación de la reacción de fragilización para producir nanoalambres se pueden concluir los siguientes puntos:

1. Se confirma que durante el enfriamiento con agua y después del tratamiento térmico a 900 °C, la reacción de fragilización por hidrógeno se efectúa, como resultado de la oxidación de aluminio en una fase vapor y la acción catalizadora de metal líquido, para formar nanoalambres de composición Al_2O_3 .

2. La distribución de diámetros de los nanoalambres es estrecha, con un promedio de 37nm. Este resultado es comparable a los obtenidos por métodos sofisticados y amplia aplicación en la síntesis de nanoestructuras 1-D.

3. Nanopartículas compuestas por Al, Cu y Co se obtienen como subproducto de la síntesis de los nanoalambres, generadas durante el enfriamiento rápido y precipitando en las paredes de los nanoalambres.

4. Un tratamiento térmico a una temperatura inferior resulta desfavorable para la obtención de nanoalambres.
5. Los nanoalambres obtenidos, presentan varias nanopartículas cristalinas solidificadas depositadas sobre la superficie. Estas contienen planos con un gran empaquetamiento, similar a lo observado en el caso de los cuasicristales.
6. Varios intentos de limpieza de la parte metálica mediante ataque químico selectivo resultaron infructuosos, empero, mayor investigación se demanda al respecto.
7. Este método de crecimiento de nanoalambres descubierto en este trabajo podría optimizarse y generalizarse con el fin de obtener nanoestructuras 1-D de diversos óxidos metálicos, con un bajo costo económico y con una factibilidad técnica accesible.

BIBLIOGRAFIA

- Allen Norman S., et.al., “Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings”, *Polymer degradation and stability*, 78(2002), 467-478.
- Bakunin, V.N.; Suslov, A.Yu.; Kuzmina, G.N. and Parenago; O.P. “Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components – a review”, *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004) 273–284.
- Bekyarova, Elena; Ni, Yingchun; Malarkey, Erik B.; Montana, Vedrana; McWilliams, Jared L.; Haddon, Robert C.; Parpura, Vladimir; *Journal of Biomedical Nanotechnology*, Volume 1, Number 1, March 2005.
- Belitskus, D.; *Electrochem*, (1970) “Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen” *J.Soc.*, 1970, Vol. 117, 8, p.1097-1099.
- Bobby Kannan, M.; Raja, V. S. (2006) “Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al-alloy”, *J Mater Sci* 41:5495–5499.
- Briant, C. L. (1985) “Metallurgical Aspects of Environmental Failures” Elsevier.
- Brodsky M., “Amorphous Semiconductors” Mir, Moscow, USSR, 1982.
- Bukaemskii, A., (2005), Phase Transitions and Dimensional and Morphological Changes in an “Aluminum Hydroxide–Alumina” System under a Shock-Wave Action, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 41(1):97–105.
- Cao, Guozhong; “Nanostructures and Nanomaterials, Sintesis, Properties and Applications” Imperial College Press (2004), 391-412.
- Charles P. Poole, Frank J. Owens, “Introduction to nanotechnology”, Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. USA, 2003,
- Cheang Wong, Juan Carlos, “Ley de Moore, Nanotecnología y Nanociencias: Síntesis y Modificación de Nanopartículas Mediante la

-
- Implantación de Iones”, *Revista Digital Universitaria UNAM*, Vol. 6 Num. 7, 2005.
- Colli, A.; Hofmann, S.; Fasoli, A.; Ferrari, A.C.; Ducati, C.; Dunin-Borkowski R.E.; Robertson, J., (2006), *Applied Physics A*, 85:247–253.
 - Conte, M.; Prosini, P.P.; Passerini, S. (2004) “Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials” *Materials Science and Engineering B*, 108:2-8.
 - Cui, Zhengrong and Mumper, Russell J. “Chitosan-based nanoparticles for topical genetic immunization”, *Journal of Controlled Release*, 75(2001) 409-419.
 - Czech, E.; Troczynski, T., (2010) “Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water” *International Journal of Hydrogen Energy* 35(3):1029-1037.
 - Das, G.; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 5, 977 (1995)
 - Fakioglu, E.; Yurum, Y.; NejatVeziroglu, T. (2004) “A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds” *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:1371:1376.
 - Fortina, Paolo et.al, “Applications of nanoparticles to diagnostics and therapeutics in colorectal cancer”, *Trends in Biotechnology*, 25 (2007), 145-152.
 - Gilbert Hénaff, Anne Tonneau. (2001) “Environment-sensitive fracture of iron aluminides under monotonic tensile loading” *Metall. Mater. Trans. A* 32A:557.
 - Grushko, B.: A study of the Al–Cu–Co phase diagram and the solidification of alloys containing decagonal phase. *Phase Transitions* 44 (1993b) 99–110.
 - Grushko, B.: A Study of the High-Cu Al–Cu–Co Decagonal Phase. *J. Mater. Res.* 8 (1993c) 1473–1476.
 - Grushko, B.: Phase Equilibrium and Transformation of Stable Quasicrystals – Decagonal Al–Cu–Co Phase. *Mater. Trans.; JIM.* 34 (1993a) 116–121.
 - Grushko, B.; Urban, K.: Solidification of $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ and $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ Alloys. *J. Mater. Res.* 6 (1991) 2629–2636.
-

- Gupta, Ram B., “Hydrogen fuel; Production,transport and storage”, CRC Press, Taylor & Francis Group; 2009, pp. 18.
- Hafiz J, Mukherjee R, Wang X, Cullinan M, Heberlein JVR, McMurry PH, Girshick SL (2006) *J Nanopart Res* 8:995
- Han, J.K.; Kim, J.; Choi, Y.C.; Chang, K.S.; Lee, J.; Youn, H.J.; Bu, S.D., *Physica E* 36, 140 (2007)
- He, L. X.; Li, X. Z.; Zhang, Z.; Kuo, K. H.: One-Dimensional Quasicrystal in Rapidly Solidified Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1116–1118.
- Hernández Grande, Antonio, “Nanotecnología y Nanopartículas Magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad”, *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, 101, 2(2007) 321-327.
- <http://www.siafa.com.ar/notas/nota29/reaccionesquimicas.htm>, visitada el 28 de Julio del 2010.
- Hu JQ, Bando Y, Liu QL, Golberg D (2003) *Adv Funct Mater* 13:493
- Jacobson, D.L., <http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>, 8 de Agosto del 2010.
- Janssen, T.: Aperiodic Crystals. A Contradictio in Terminis. *Phys. Rep.* 168 (1988) 55–113.
- Joseph J. Romm, “The hype about hydrogen” Island Press, New York, 2004.
- Kalyan Raidongia and M. Eswaramoorthy, *Bull. Mater.2008, Sci., Vol. 31, 1*, pp. 87–92.
- Kasul, D. B.; Heldt, L. A.; *Metall. and Mater. Trans. A*, 25, 1285 (1994).
- Kim, M.R.; Kim, J.Y.; Jang, D.-J., (2007) *European Physical Journal D*, 43:279–282.
- Koga, N.; Fukagawa, T.; Tanaka, H., (2001) “Preparation and Thermal Decomposition of Synthetic Bayerite”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64:965.972.
- Lee, H.C., H.J. Kim, S.H. Chung, K.H. Lee, H.C. Lee, J.S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2882 (2003a)

-
- Lee, J.S.; Min, B.; Cho, K.; Kim, S.; Park, J.; Y.T. Lee, N.S. Kim, M.S. Lee, S.O. Park, J.T. Moon, J. Cryst. Growth 254, 443 (2003b)
 - Leslie, E.; Ballentine, L.; "Quantum Mechanics – A Modern Development" Simon Fraser University, 1998.
 - Li, W.F.; Ma, X.L.; Zhang, W.S.; Zhang, W.; Li, Y.; Zhang, Z.D., Phys. Status Solidi (A) 203, 294 (2006)
 - Liu, C. T.; Fu, C. L.; George, E. P.; Painter, G. S. (1991) "Environmental Embrittlement in FeAlAluminides" ISIJ International 31(10):1192-1200.
 - Liu, C. T.; Lee, E. H.; Mckamey, C. G. (1989) "An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl" Scripta Metallurgica, 23:875-880.
 - Liu, C. T.; Mckamey, C. G.; Lee, E. H. (1990) "Environmental effects on room- temperature ductility and fracture in Fe₃Al" Scripta Metallurgica Materialia, 24:385-389.
 - Louthan M. R. Jr. (2008), "Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst" J Fail. Anal.andPreven, 8:289–307.
 - Lu G., Kaxiras E, (2005) "Hydrogen Embrittlement of Aluminum: the Crucial Role of Vacancies" arXiv:cond-mat/0503483v1 [cond-mat.mtrl-sci]
 - Ma C, Ding Y, Moore D, Wang X, Wang ZL (2004) J Am Chem Soc 126:708
 - Magdassi, Shlomo; Bassa, Amal; Vinetsky, Yelena; Kamyshny, Alexander "Silver Nanoparticles as Pigments for Water-Based Ink-Jet Inks", Chem. Mater., 15 (11), (2003), 2208–2217.
 - Mardilovich, P. P.; Trokhimets, A. I.; Zaretskii, M. V.; Kupchenko, G. G., (1985) "Spectroscopic Investigation of Dehydration of Bayerite and Hydrargillite", Plenum Publishing Corporation, 42(6):959-966.
 - Mckamey, C. G.; Stoloff, N. S. (1986) "Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds" Chapman & Hall, Edited by N. S. Stoloff and V. K. Sikka.
 - Meng Qing Bo, Li Ke-Xin, Li Hong, Fan Yu-Zun, Yu Zhen-Xun, Li Dong-Mei, Luo Yan-Hong, Chen Li-Quan, (2008) "A New Method for Generating Hydrogen from Water", Chin.Phys.Lett., 25(9) 3482-3484.

-
- Morihiko Nakamura; Tatsuo Kumagai, (1999) “Environmental Embrittlement Caused by Hydrogen for Intermetallic Compounds: Preliminary Model of Ductility Reduction” *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A:3089.
 - Mrinmoy De, Partha S. Ghosh, Vincent M. Rotello “Applications of Nanoparticles in Biology”, *Advanced Materials*, 20(2008), 4225 – 4241.
 - Mukhopadhyay, N. K.; Murthy, G. V. S.; Murty, B. S.; Weatherly, G. C.: Transformation of the decagonal quasicrystalline phase to a B2 crystalline phase in the Al–Cu–Co system by high-energy ball milling. *Philos. Mag. Lett.* 82 (2002) 383–392.
 - Murthy, G. V. S.; Ray, A. K.; Minz, R. K.; Mukhopadhyay, N. K., *Journal of Materials Science Lett.* Vol 18, 255-258, (1999).
 - Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura; “Advanced Membrane Technology and Applications”; John Wiley & Sons, Inc., 2008.
 - Panakkattu K. Babu, Hee Soo Kim, Seung Taek Kuk, Jong Ho Chung, Eric Oldfield, and Andrzej Wieckowski; “Activation of Nanoparticle Pt–Ru Fuel Cell Catalysts by Heat Treatment: A ^{195}Pt NMR and Electrochemical Study” *J. Phys. Chem. B*, 109, 36 (2005), 17192–17196
 - Pang, Y.T.; Meng, G.W.; Zhang, L.D.; Shan, W.J.; Zhang, C.; Gao, X.Y.; Zhao, A.W.; Mao, Y.Q., *J. Solid State Electrochem.* 7, 344 (2003)
 - Poole, Charles P.; Owens, Frank J., “Introducción a la Nanotecnología”, REVERTE, 2007.
 - Rabson, D. A.; Mermin, N. D.; Rokhsar, D. S.; Wright, D. C.: *The Space-Groups of Axial Crystals and Quasi-Crystals. Reviews of Modern Physics* 63 (1991) 699–733.
 - Ram B. Gupta, “HYDROGEN FUEL, Production, Transport, and Storage” CRC Press, Taylor & Francis Group., New York, 2009.
 - Rat’ko, A. I. et.al, (2007) “Hydrothermal Synthesis of Porous Al_2O_3 /Al Metal Ceramics: III. Effect of the Thermal Dehydration of Bayerite on the Formation of a Porous Al_2O_3 /Al Composite”, *CatalLett* 119:228–236.

-
- Ritschel, M.; Uhlemann, M.; Gutfleisch, O.; Leonhardt, A.; Graff, A.; Täschner C.; Fink, J. "Hydrogen storage in different carbon nanostructures" *Applied Physics Letters*, (2002) 80:2985-2987.
 - Rosas, G.; Angeles-Chavez, C.; Perez, R. (2005) "Quasicrystal Phase Structural Properties in the AlCuCo Ternary System", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 8:149-154.
 - Salata, O. V., "Applications of nanoparticles in biology and medicine", *J. Nanobiotechnology*, 2003.
 - Salata, O.V. "Applications of nanoparticles in biology and medicine" *Journal of Nanobiotechnology*; 2(2004).
 - Salazar M., Perez R., Rosas G. (2005), "Environmental Embrittlement Characteristics of the AlFe and AlCuFe Intermetallic Systems" *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 8:97-100.
 - Schulze, G. E. R. "Metallphysik, Akademie-Verlag", Berlin 1967.
 - Shao MW, Shan YY, Wong NB, Lee ST (2005) *Adv. Funct. Mater* 15:1478
 - Shao MW, Zhang W, Wu ZC, Ni YB (2004) *J Cryst Growth* 265:318
 - Shechtman, D.; Blech, I. A.; Gratias, D.; Cahn, J.: Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1951–1953.
 - Shen, Guozhen; Chen, Di; Chen, Po-Chiang, and Zhou, Chongwu, *ACS Nano*, 2009, vol. 3, No. 5, p. 1115-1120.
 - Sinyavskii V.S.; (2001), "Pitting and Stress Corrosions of Aluminum Alloys; Correlation between Them" *Protection of Metals*, 37(5): 469–478.
 - Soler L.; Candela, A. M.; Macanás, J.; Muñoz, M.; Casado, J., (2010 a) "Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate" I, *J. Hydrogen Energy*, 35:1038-1048.
 - Soler L.; Candela, A. M.; Macanás, J.; Muñoz, M.; Casado, J., (2010 b) "In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate" *Journal of Power Sources*, 192:21-26.
 - Soler, L.; Macanás, J.; Muñoz, M.; Casado, J., "Hydrogen Generation From Aluminum In A Non-Consumable Potassium Hydroxide Solution"

Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, Istanbul, Turkey (2005).

- Soler, L.; Macanás, J.; Muñoz, M.; Casado, J.,(2007) “Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications” *Journal of Power Sources*, 169:144-149.
- Steurer, W.; Haibach, T.: Reciprocal space images of aperiodic crystals. In: *International Tables for Crystallography. Vol. B*, Ed. U. Shmueli, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. (2001) 486–518.
- Steven, G. Johnson; J. D. Joannopoulos (2003) “Introduction to Photonic Crystals: Bloch’s Theorem, Band Diagrams, and Gaps (But No Defects)”, MIT.
- Tibbetts, G.G.; Meisner, G.P.; Olk, C.H. (2001), *Carbon*, 39 2291-2301.
- Tsoukalas D. ; Dimitrakis P. ; Koliopoulou S. ; Normand P, “Recent advances in nanoparticle memories”, *Materials science & engineering. B*, 124-125(2005), 93-101.
- Tsoukalas, Dimitris, “Metallic nanoparticles for application in electronic non-volatile memories”, *International Journal of Nanotechnology* 6, 1 (2009), 35 - 45.
- Valcárcel, Víctor; Souto, Alejandro; and Guitián, Francisco, *Adv. Mater.* 1998, vol. 10, No. 2, p. 138-140.
- Wagner, R.S.; Ellis W.C., *Applied Physics Letters*, 1964, Vol. 4, 5, p. 89-90.
- Wagner, R.S.; Ellis, W.C., (1964), *Applied Physics Letters*, 4(5): 89-90.
- Wang Fuhe; Wang Chongyu, (1988) “First-principles investigation of hydrogen embrittlement in polycrystalline Ni₃Al” *Phys. Rev. B*, 57.
- Wilson, Brian C. “Photonic and Non-Photonic Based Nanoparticles in Cancer Imaging and Therapeutics” *NATO Science Series; Photon-based Nanoscience and Nanobiotechnology*, (2006) 121-157.
- Wong, Y.Y.; Yahaya, M.; Mat Salleh, M.; Yeop Majlis, B., (2005), *Science and Technology of Advanced Materials*, 6:330–334.

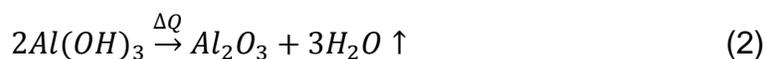
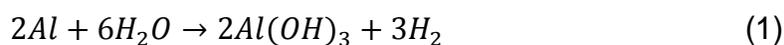
- Wu, D.; Baker, I. (2001), "The effect of environment and strain rate on the room temperature tensile properties of FeAl single crystals" *Intermetallics* 9:57-65.
- Xiao Xia Sun, Jian Liang, Jun Fu Zhao, Qiang Ma, Bing She Xu, *Appl. Phys. A*, 2010, vol. 98, p. 263–267.
- Xiao Xia Sun, Jian Liang, Jun Fu Zhao, Qiang Ma, Bing She Xu, *Appl. Phys. A*, 2010, vol. 98, p. 263–267.
- Yamamoto, A.: Crystallography of quasicrystals. *Acta Crystallogr. A* 52 (1996) 509–560.
- Ye C, Zhang L, Fang X, Wang Y, Yan P, Zhao J (2004) *Adv Mater* 16:1019
- Yu, D.P.; Bai, Z.G.; Wang, J.J.; Zou, Y.H.; Qian, W.; Fu, J.S.; Zhang, H.Z.; Ding, Y.; Xiong, G.C. ; You, L.P. ; Xu, J.; Feng, S.Q., *Phys. Rev. B* 59, R2498 (1999)
- Zhi Hao Yuan, Shao Qing Sun, Yue Qin Duan and Da Jian Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, Vol. 4, p. 1126–1129.
- Zhirnov, V.; Herr, D.; and Meyyappan, M. "Electronic Applications of Carbon Nanotubes Become Closer to Reality", *Journal of Nanoparticle Research*, 1(1999), 151-152.
- Zhou, L. (2005) "Progress and problems in hydrogen storage methods" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9:395-408.
- Zou, J.P.; Pu, L.; Bao, X.M.; Feng, D., *Appl. Phys. Lett.* 80, 1079 (2002)
- Zütte, A. (2003) "Materials for hydrogen storage" *Materials Today*, 6:24-33.
- Zütte, A. (2004) "Hydrogen storage methods" *Naturwissenschaften*, 91:157-172.

Apéndice I

Cálculo del hidrógeno producido durante molienda mecánica en húmedo.

En esta sección se hace una estimación de la cantidad de hidrógeno generado durante las moliendas de la aleación $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ en presencia de agua.

En este proceso, el agua reacciona con el aluminio de la aleación de acuerdo a la reacción (1). Además del hidrógeno, se obtiene hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$, que a su vez se puede descomponer en alúmina y agua en un proceso de deshidroxilación, el cual se describe en la reacción (2).



Haciendo una sencilla relación algebraica, entre las reacciones (1) y (2), se puede verificar que por cada mol de hidrógeno obtenido en la reacción (1), se genera un mol de agua en la reacción (2). Por tanto, la estequiometría de las dos reacciones y un análisis calorimétrico del hidróxido de la reacción (1), nos permite calcular la cantidad de hidrógeno obtenido durante la molienda húmeda.

El análisis calorimétrico nos indica la cantidad de agua generada en la reacción de deshidroxilación (2), para una masa conocida de hidróxido. Antes de realizar el análisis calorimétrico, fue necesario eliminar el excedente de agua de la muestra, con el fin de garantizar que la pérdida de peso medida en el análisis, corresponde totalmente a la reacción de deshidroxilación, por lo que la muestra se sometió a un secado por 24 h a 80 °C.

Una vez realizado el análisis, es posible determinar la cantidad de moles de agua liberados en la deshidroxilación de la masa de hidróxido analizado, resultando igual al número de moles de hidrógeno generado al obtener la misma masa de hidróxido, tal como lo indican las reacciones (1) y (2).

Según lo descrito anteriormente, es posible hacer una estimación del hidrógeno generado durante la molienda húmeda, lo cual se describe a continuación:

Supongamos que se somete una masa m_1 de material al análisis TG, y se mide el porcentaje $p\%$ en la pérdida de peso de la muestra; si $m_{H_2O\uparrow}$ representa la masa de agua liberada, entonces se tiene la relación porcentual siguiente:

$$\frac{m_{H_2O\uparrow}}{m_1} \times 100 = p\% \quad (3)$$

Por tanto la cantidad total de agua liberada será:

$$m_{H_2O\uparrow} = m_1 \frac{p\%}{100} \quad (4)$$

Además, por cada mol de agua liberada en la deshidroxilación (2), se debió generar un mol de hidrógeno en la reacción (1), además se debe tomar en cuenta que:

1 gramo mol de $H_2 \approx 2.00$ gr

1 gramo mol de $H_2O \approx 18.00$ gr

Debido a que por cada mol o 18.00 gr de agua liberado en la reacción (2) se liberó un mol o 2.00 gr de hidrógeno en la reacción (1), se puede establecer la siguiente relación:

$$\frac{m_{H_2O\uparrow} - m_{H_2}}{18 \text{ gr de } H_2O - 2 \text{ gr de } H_2} \quad (5)$$

Donde m_{H_2} , es la masa de hidrógeno generado, lo cual se puede expresar como

$$m_{H_2} = \frac{2 \text{ gr de } H_2}{18 \text{ gr de } H_2O} * m_{H_2O\uparrow} \quad (6)$$

Que se puede simplificar como

$$m_{H_2} = \frac{m_{H_2O\uparrow}}{9} \quad (7)$$

Si deseamos conocer el número de moles de hidrógeno n_{H_2} obtenido:

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{2 \text{ gr/mol}} \quad (8)$$

En condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), un mol de gas ocupa un volumen de 22.433 lt, por lo que el volumen de hidrógeno obtenido es:

$$V_{H_2} = 22.433 * n_{H_2} \quad (9)$$

La cuál se puede expresar, en términos de las ecuaciones (4), (7) y (8) como

$$V_{H_2} = c m_1 p\% \quad (7)$$

donde $c = 12.462778 \times 10^{-3} \text{ lt/gr}$.

Finalmente, para calcular la cantidad de hidrogeno generado, por gramo de muestra recuperada en una molienda, basta con hacer $m_1=1.0$ gr. Entonces, $m_{H_2O\uparrow}$ representará el total de agua liberada en la deshidroxilación de 1.0 gr de hidróxido generado en la molienda.

Tabla. Producción de hidrógeno e moliendas de 1 hr con diferentes concentraciones de humedad.

Relación peso aleación: peso agua.	Porcentaje de peso perdido en la deshidroxilación.	Volumen de hidrógeno generado (lt) por gramo de muestra recuperada del secado.
1:2	4.701	0.05859
1:3	8.910	0.11104
1:4	9.822	0.12241
1:5	10.410	0.12974
1:6	11.630	0.14494
1:7	12.702	0.15830
1:8	13.003	0.16205
1:9	13.310	0.16588
1:10	13.312	0.16590