

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE  
Fe MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA ENERGÍA”**

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

PRESENTA:

**ING. JORGE ENRÍQUE MUÑOZ GARCÍA**



ASESOR:

**DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO**



MORELIA, MICH. MAYO DE 2008

# Tabla de contenido

Tabla de contenido	2
Tablas	3
Tabla de ilustraciones	3
Tabla de micrografías	3
Tabla de fotografías	3
Tabla de difractogramas	3
Tabla de figuras	4
Tabla de histogramas	4
Tabla de gráficas	4
Resumen	5
<b>Capítulo I      Introducción</b>	<b>6</b>
Objetivos	8
Justificación	10
<b>Capítulo II      Revisión bibliográfica</b>	<b>12</b>
2.1 Nanotecnología	12
2.1.1 Origen	12
2.1.2 Objetivos y aplicaciones	14
2.1.3 Nanomateriales	15
2.1.3.1 Nanopartículas	17
2.2 Síntesis de nanopartículas	20
2.2.1 Molienda mecánica	24
2.2.1.1 Mecanismo de la molienda mecánica	29
2.3 Caracterización de materiales	33
2.3.1 Difracción de rayos X	34
2.3.2 Microscopía electrónica	35
2.3.2.1 Microscopio electrónico de barrido	35
2.3.2.2 Microscopio electrónico de transmisión	36
2.3.3 Procesamiento digital de imágenes	37
2.3.3.1 Software utilizado	38
<b>Capítulo III      Procedimiento experimental</b>	<b>40</b>
3.1 Materiales y equipo utilizado para la molienda mecánica	40
3.1.1 Materiales empleados como materias primas	40
3.1.2 Molino vibratorio de alta energía	41
3.2 Proceso de molienda mecánica	41
3.3 Equipo utilizado para la caracterización	45
3.3.1 Difractómetro de rayos X	45
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido	45
3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión	46
<b>Capítulo IV      Análisis y discusión de resultados</b>	<b>48</b>
4.1 Difracción de rayos x	48
4.2 Microscopía electrónica de barrido	57
4.2 Microscopía electrónica de transmisión	71
<b>Capítulo V      Conclusiones</b>	<b>77</b>
Referencias	79

## Tablas

Tabla 2.1 Nanopartículas sintetizadas por molienda mecánica de alta energía.....	21
Tabla 2.2 Comparación de métodos más comunes de síntesis de nanopartículas metálicas	23
Tabla 3.1 Variables de los experimentos preliminares.....	43
Tabla 3.2 Variables del proceso experimental de molienda.....	43

## Tabla de ilustraciones

Ilustración 2.1 Reducción de tamaño en molienda mecánica -----	30
Ilustración 2.2 Colisión bola-polvo-bola -----	30
Ilustración 2.3 Polvo atrapado entre dos bolas-----	32
Ilustración 2.4 Procesamiento de partículas de polvo en molienda mecánica -----	33
Ilustración 3.1 Preparación de la muestra de polvo para MET -----	47
Ilustración 4.2 EDS de nanopartículas de hierro-----	74

## Tabla de micrografías

Micrografía 3.1 SEM de a) hierro, b) aluminio y c) nitruro de aluminio-----	40
Micrografía 4.20 Campo claro de nanopartículas -----	72

## Tabla de fotografías

Fotografía 3.1 Contenedor de acero endurecido (8001) -----	44
Fotografía 3.2 Molino de alta energía SPEX 8000-M -----	44
Fotografía 3.3 Microscopio electrónico de transmisión del IIM - UMSNH -----	46

## Tabla de difractogramas

Difractograma 4.1 Polvo de hierro elemental a) experimental y b) teórico .....	48
Difractograma 4.2 Hierro a 12 hrs de molienda a) indexado y b) refinamiento Pawley.....	50
Difractograma 4.3 Patrón experimental del intermetálico AlFe sintetizado por molienda mecánica .....	51
Difractograma 4.4 AlFe teórico a) ordenado y b) desordenado .....	52
Difractograma 4.5 AlFe a) teórico pseudo-Voight y b) experimental suavizado.....	53
Difractograma 4.6 Patrones experimentales de a) nitruro de aluminio y b) hierro, de la molienda de 12hrs.....	55
Difractograma 4.7 Patrón experimental indexado para a) AlFe y b) AlFe <sub>3</sub> .....	56

## Tabla de figuras

Figura 4.1 MEB de hierro a) sin moler, b) 20min, c) 40min, d) 1hr, e) 2hrs, f) 3hrs, g) 4hrs, h) 5hrs, i) 6hrs-----	57
Figura 4.2 Reducción de tamaño del hierro en molienda mecánica-----	59
Figura 4.3 Tamaño promedio de partícula como función del tiempo -----	60
Figura 4.4 MEB de a) hierro, b) nitruro de aluminio y c) hierro con nitruro de aluminio--	61
Figura 4.5 MEB de hierro con el ACP cerámico AlN a) 30min, b) 45min, c) 1hr, d) 2hrs, e) 3hrs, f) 5hrs, g) 8hrs, h) 10hrs, i) 12hrs -----	61
Figura 4.6 MEB de a) hierro b) intermetálico AlFe sintetizado -----	63
Figura 4.7 MEB correspondiente a la molienda de hierro con el ACP intermetálico AlFe a) 30min, b) 45min, c) 1hr, d) 2hrs, e) 3hrs, f) 5hrs, g) 8hrs, h) 10hrs, i) 12hrs -----	64
Figura 4.8 Reducción de tamaño de Fe+AlN en molienda mecánica -----	67
Figura 4.9 Reducción de tamaño del Fe+AlFe en molienda mecánica -----	67
Figura 4.10 Reducción de tamaño del hierro con ambos ACP en molienda mecánica ----	68
Figura 4.11 Sistema dúctil-frágil -----	70
Figura 4.1 Micrografías de alta resolución (OI), transformada (FFT) e imagen filtrada (FI) -----	75

## Tabla de histogramas

Histograma 4.1 Distribución de tamaño de nanopartículas de hierro sintetizadas -----	73
--	----

## Tabla de gráficas

Gráfica 4.4 Distribución de estructuras de las nanopartículas de hierro sintetizadas -----	76
--	----

# Resumen

Hoy en día se han realizado innumerables investigaciones dedicadas a la obtención de variedades de nanoestructuras mediante diferentes técnicas; principalmente los estudios se centran en nanotubos de carbono (los más comúnmente encontrados), sin embargo, se han encontrado otras estructuras funcionales para diversas aplicaciones, tales como las nanopartículas.

Polvos de hierro de estructura cúbica (bcc) y con tamaño de partícula alrededor de 1.4  $\mu\text{m}$ , fueron sometidos a un proceso de molienda mecánica en un molino vibratorio de alta energía hasta por 12 horas. El proceso se efectuó con el objetivo de reducir el tamaño de partícula hasta el rango nanométrico, las condiciones usadas en la molienda fueron: temperatura ambiente, relación peso de bolas a peso de muestra de 8:1, contenedor y bolas de acero como medios de molienda, y una modificación en el proceso que fue la incorporación en la molienda de polvos cerámicos e intermetálicos como agentes controladores de proceso (ACP) con el objeto de inhibir la aglomeración y favorecer con esto la fragmentación de los polvos.

La caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas: difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas, microscopía electrónica de barrido y software especializado para medición de partículas a diferentes tiempos de molienda, y microscopía electrónica de transmisión para la observación y medición de las nanopartículas obtenidas.

Los polvos de hierro se endurecen y se fracturan debido al incremento de defectos estructurales inherentes en el proceso de molienda mecánica. Los resultados experimentales muestran que la incorporación de ACP en la molienda favorece la reducción de tamaño hasta la obtención de nanopartículas, el cual es el objeto principal de este estudio. Se encontró que con ésta técnica y la incorporación de ACP se obtienen nanopartículas en un rango de tamaño menor al obtenido por otros métodos.

# Capítulo I    Introducción

La síntesis y desarrollo de materiales avanzados, es de interés mundial dado que sus propiedades son mucho mejores con respecto a los materiales convencionales, incrementando sus usos y aplicaciones. Gran parte de la investigación en física teórica y experimental, se dedica hoy en día, al estudio de la síntesis, caracterización estructural y propiedades de los llamados nanomateriales. Este desarrollo ha identificado además, diferentes formas de nanoestructuras: nanotubos, nanoalambres, nanorodillos, etc., aunque para la formación de todas estas nanoestructuras las nanopartículas aparecen como denominador común. Por tal, el conocimiento de los mecanismos de formación de tales nanoestructuras está ampliamente basado en el conocimiento de las implicaciones estructurales que poseen las nanopartículas. Las nanopartículas específicamente, han existido en el planeta por siglos, algunos ejemplos son las partículas de humo y las nanopartículas dentro de bacterias. Las nanopartículas metálicas en particular, poseen propiedades interesantes con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas.

Grandes avances se han logrado en el conocimiento de las nanopartículas metálicas: se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos, físicos y físico-químicos, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, y modificadores de superficie, y con esto controlar su comportamiento frente a diversos estímulos (radiación electromagnética o reactividad química, entre otros).

Un método de síntesis de nanoestructuras viable, tecnológicamente sencillo, y económico es la molienda mecánica, un proceso simple que a su vez, puede ser utilizado para la producción masiva de materiales. Es una técnica en metalurgia de polvos de procesamiento de materiales en estado sólido, en el cual las partículas compuestas son producidas por la repetida soldadura en frío y fractura de las mismas durante el proceso, dando como resultado micro estructuras altamente refinadas, y con tamaño nanométrico. Adicionalmente, el método de síntesis de molienda mecánica puede ser usado para producir

nanopartículas a partir de polvos metálicos como material base, obteniendo tamaños menores con respecto a otros métodos de síntesis. Por medio del proceso de molienda mecánica es posible producir cambios estructurales y reacciones químicas a temperatura ambiente, abarcando una mezcla compleja de fractura, alta velocidad de deformación plástica, molienda, mezclado íntimo, choque térmico, endurecimiento, etc., debido a que los cambios estructurales y reacciones químicas son inducidos predominantemente por energía mecánica antes que por energía térmica.

Todo lo anterior forma las bases para la realización de éste trabajo, en el cual se produjeron nanopartículas metálicas por medio de la molienda mecánica de alta energía. Las nanopartículas metálicas producidas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. la originalidad de éste proyecto de investigación radica en la modificación de las condiciones convencionales de molienda, mediante la utilización de sistemas dúctil/frágil en donde nuestro polvo elemental de hierro se mezcla en el proceso de molienda con otros compuestos mucho más duros, como lo son el intermetálico AlFe y el cerámico AlN, esto para desequilibrar el proceso e inducir una tendencia hacia la fragmentación en lugar de la aglomeración, hasta obtener los fragmentos en el rango nanométrico. Así los resultados obtenidos de este trabajo, indicaron que este proceso es exitoso para lograr nanopartículas empleando estos sistemas.

# Objetivos

Objetivo general:

Producir nanopartículas metálicas en una amplia distribución de tamaño, a través de la técnica de *molienda mecánica de alta energía*, partiendo de polvos metálicos de alta pureza, mediante la modificación de las condiciones de molienda convencionales, y utilizando sistemas dúctil-frágil

Objetivos particulares:

- Síntesis de *nanopartículas* cristalinas de hierro tipo metal/óxido (core/shell) a partir de polvo metálico elemental de alta pureza, mediante la molienda mecánica de alta energía
- Estudiar los principales mecanismos existentes de reducción de tamaño de partícula durante el proceso de molienda mecánica, para una mayor comprensión del proceso y tratar de predecir resultados en futuros experimentos
- Modificación de las condiciones convencionales de molienda para controlar y obtener una amplia distribución de tamaño de nanopartículas: utilización de sistemas dúctil/frágil que tiendan hacia la fragmentación hasta el rango nanométrico
- Comparar la reducción de tamaño de nanopartículas con la incorporación de compuestos frágiles en el proceso de molienda mecánica con nuestro polvo primario elemental (Fe): intermetálicos y cerámicos
- Evaluación de la mejor distribución de tamaño de nanopartícula obtenida con cada compuesto incorporado en la molienda mecánica, y comparación entre ellos



- Caracterizar las nanopartículas obtenidas: su composición química de mediante difracción de rayos X, morfología y estructura mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
- Evaluar las propiedades estructurales de las nanopartículas obtenidas en función de los diferentes parámetros ó variables de molienda: tamaño, distribución de tamaño, morfología, composición química, etc.
- Simulación de la estructura determinada por microscopía electrónica de alta resolución de las nanopartículas sintetizadas, con la utilización de software especializado

## Justificación

El desarrollo de los materiales avanzados ha tomado mucho auge en los últimos años, debido a que cada día se requieren nuevos materiales para nuevas aplicaciones, tomando en consideración que el avance tecnológico se basa completamente en el desarrollo de las propiedades de los materiales para nuevas exigencias, tal es el caso de los nanomateriales. Se deberían probar varios tipos de materiales para producir a partir de ellos nanomateriales, los cuales en principio deberán tener mejoras en sus propiedades, específicamente nanopartículas, con múltiples aplicaciones.

Una de las tareas fundamentales en el estudio e investigación de física de materiales es evaluar teórica y experimentalmente la factibilidad de síntesis y las propiedades de nuevos materiales. Cuando se logre obtener la manipulación de átomos bajo técnicas como la microscopía de transmisión, se podrán obtener materiales con tamaños nanométricos, con mejores propiedades y características diseñadas para fines muy específicos. Por lo que el requerimiento de materiales con tamaños de partículas nanométricas es fundamental debido a que sus propiedades superan por mucho a las propiedades de los materiales convencionales, como las nanopartículas metálicas, que tienen una amplia gama de aplicaciones, que se mencionarán más adelante.

Hoy en día, el estudio de los mecanismos de formación de éste tipo de nanoestructuras es de gran interés, por ejemplo, la exploración de la producción de nanopartículas metálicas mediante técnicas económicas, particularmente la molienda mecánica, utilizando reacciones en estado sólido, ya que éste proceso es ampliamente factible desde el punto de vista técnico y económico, es una excelente alternativa al no producir desechos, ecológicamente seguro, y reducir costos de operación; en comparación a las técnicas actuales de fabricación, como lo son: deposición química de vapor, ablación laser, sol-gel, etc., y porque el conocimiento científico del mecanismo de reducción de tamaño de éste proceso es actualmente limitado.

El costo de producción de nanoestructuras de esta técnica de molienda mecánica de alta energía es mucho menor al de otros métodos de síntesis de materiales avanzados, ya que el ese costo es directamente proporcional a lo sofisticado de la técnica, siendo la molienda mecánica muy sencilla, haciéndola altamente factible. Tal es el caso de la presente investigación, la cual, pretende la síntesis de nanopartículas metálicas, en una amplia distribución de tamaño, mediante modificaciones al método de síntesis; la molienda mecánica de alta energía.

Debido a la amplia aplicación de las nanopartículas metálicas, un amplio conocimiento sobre la síntesis de nanopartículas es requerido para controlarlo, y con esto garantizar su aplicación amplia y eficiente. Y ya que el hierro (el segundo metal más abundante y el cuarto de todos los elementos, superado únicamente por el oxígeno, el silicio y el aluminio) es el metal más importante para la industria metalúrgica, y con una gran variedad de aplicaciones en diversos campos, se realizó la presente investigación.

# Capítulo II Revisión bibliográfica

## 2.1 Nanotecnología

### 2.1.1 Origen

En 1964, Gordon Moore, de la empresa estadounidense Fairchild Semiconductor Corporation, predijo que el número de transistores que se podrían fabricar en un chip se duplicaría cada año. La llamada ‘ley de Moore’ sigue cumpliéndose de forma aproximada, aunque en la actualidad el número se duplica cada dos o tres años. La última tecnología en chips comerciales, como el Pentium de Intel, tiene un ancho de línea de unos 300 nm, con aproximadamente 1,5 millones de transistores en cada chip. Algunos dispositivos especializados, como los chips de memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM), que pueden almacenar hasta 64 millones de bits de información, tienen más de 64 millones de transistores. Así pues, la constante miniaturización de los dispositivos micro electrónicos hace que el estudio de sistemas a escalas cada vez más pequeñas sea de vital importancia.

El término nanotecnología fue acuñado por Nomo Taniguchi en 1974 en relación con la fabricación de productos mediante métodos de mecanizado. Es la ciencia e ingeniería de manipulación, ensamble, síntesis, caracterización, manufactura y visualización de materiales, estructuras funcionales y dispositivos a escala atómica, molecular y nanométrica [Alan L. 1]. La nanotecnología [John 2] es el desarrollo y producción de artefactos en cuyo funcionamiento resulta crucial una dimensión de menos de 100 nanómetros<sup>i</sup> y se espera, que en el futuro la nanotecnología [Saori 3] permita obtener materiales con una enorme precisión en su composición y propiedades. Estos materiales podrían proporcionar

---

<sup>i</sup> 1 nanómetro (1 nm), equivale a 10<sup>-9</sup> metros. Los átomos son de 1-4 Å de tamaño; el átomo de *Hidrógeno* es de una décima de nanómetro. Bio-macromoléculas, como la hélice de ADN tiene 2nm de diámetro mientras que los ribosomas de 25nm. Las proteínas son de 1-20nm de tamaño

estructuras con una resistencia sin precedentes y ordenadores o computadoras extraordinariamente compactas y potentes [A.G. 4]. La nanotecnología [Carl 5] podría conducir a métodos revolucionarios de fabricación átomo por átomo y al empleo de cirugía a escala celular [Andrew 6]. Implica también el estudio de la síntesis, caracterización y las propiedades desde el punto de vista teórico [Ronald 7] y experimental, que conlleven a aplicaciones desde la física clásica hasta la cuántica, incluyendo áreas como electrónica, química, ingeniería, metalurgia, ciencias de los materiales, óptica, biología [Jennifer 8], medicina, farmacología, etc. Debe entenderse aquí que el desarrollo de la nanotecnología [Jeffrey 9] está intrínsecamente ligado al desarrollo de nanomateriales, es decir, todo su avance tecnológico depende completamente de su síntesis, evaluación de propiedades y caracterización [H.S. 10].

En este sentido las agrupaciones de átomos a escala nanométrica abren nuevos campos teórico-experimentales de estudio debido a la necesidad de redefinir los conceptos macroscópicos de transporte, elasticidad, reactividad, etc. De hecho, la escala nanométrica permite por primera vez, dentro de la física de materiales, el avance paralelo de la síntesis de materiales y la teoría de modelación, un campo interdisciplinario en el cual se mezclan conceptos tanto de química como de física atómica, molecular y de estado sólido, con un objetivo común: el diseño de nuevos nanomateriales con propiedades específicas requeridas.

El concepto de construir un artefacto manipulando materia a escala nanométrica y ensamblando objetos átomo a átomo o molécula a molécula (el llamado enfoque de abajo-arriba de la nanotecnología) se planteó por primera vez en la citada conferencia de Feynman<sup>ii</sup>, quien pronosticó correctamente el impacto que tendría la miniaturización sobre las capacidades de los ordenadores electrónicos; también predijo el desarrollo de los

---

<sup>ii</sup> El 29 de diciembre de 1959, el físico estadounidense **Richard P. Feynman** dio una conferencia ante la *American Physical Society* titulada “**there is a plenty of room at the bottom**”. En aquella conferencia, *Feynman* trató sobre los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular la materia y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que corresponde a una dimensión de 1 nm, aproximadamente

métodos que se emplean en la actualidad para fabricar circuitos integrados, y la aparición de técnicas para trazar figuras extremadamente finas mediante haces de electrones. Incluso planteó la posibilidad de producir máquinas a escala molecular, que nos permitirían manipular moléculas. Cuarenta y nueve años después de aquella conferencia, los expertos que trabajan en el campo de la nanotecnología [Regula 11] están empezando a poner en práctica algunas de las ideas propuestas originalmente por Feynman, y muchas más que no se previeron entonces [R.P. 12].

## **2.1.2 Objetivos y aplicaciones**

La nanotecnología ha abierto una era de convergencia científica e integración tecnológica y así, de una amplia implicación social [Kenneth 13]. Por ello, una necesidad inherente es educar a nuevos investigadores [O.M. 14] con habilidades multidisciplinarias para el rápido progreso de la nanotecnología [M.C. 15]. La investigación en nanociencia se enfoca en los principios básicos de las características físicas y químicas en la nanoescala con el propósito de encontrar nuevos conceptos y teorías. Ejemplos son el desarrollo de nano chips, nuevas configuraciones cuánticas y nuevos efectos de dominio cuántico [H. Gu 16]. Nuevos objetivos son la caracterización física, química y biológica de nanomateriales, así como de moléculas individuales y su interacción. El conocimiento necesario requerido en la investigación básica proveerá las bases para el desarrollo de teorías científicas avanzadas para el diseño y manufactura de nuevas nanoestructuras y nanomateriales basados en nanotecnología molecular y atómica. Se espera que la nanotecnología sea capaz de producir amigablemente [John 17] y en masa a bajo costo, y que probará ser útil en el desarrollo de más ligeros y resistentes materiales, biomateriales, farmacéuticos e inteligentes y funcionales materiales, ya que los científicos sólo han visto la superficie de lo que puede ser posible [P.C. 18]. En la investigación de frontera en la nanotecnología, aún

hay una tremenda variedad de temas en ambos enfoques (arriba-abajo y abajo-arriba)<sup>iii</sup>, enfocados en materiales, estructuras y procesos [T. Nakahara 19].

### 2.1.3 Nanomateriales

Un área importante de la nanotecnología es la fabricación de materiales en los que algunos componentes se estructuran deliberadamente para que estén en la zona nanométrica. Ésta área se ha desarrollado dramáticamente desde que R.E. Smalley, R.F. Curl, Jr. y Sir H.W. Kroto ganaron el premio Nobel de Física en 1996 por el descubrimiento de los fullerenos. Algunos ejemplos de nanomateriales [Juan 20] son cerámicas de óxido, como el dióxido de *Titanio* o titania, en la que los granos que forman el cuerpo se hacen muy finos. Normalmente, una cerámica así tendría un tamaño de grano situado en la zona micrométrica, y se rompería por fractura quebradiza al ser sometida a extensiones del 1 o el 2%. Si se reduce el tamaño de grano por debajo de unos 30 nm, el material puede deformarse hasta un 60% a 800 °C (1,472 °F) sin romperse. Eso se debe a que los granos pueden deslizarse unos sobre otros durante el proceso de deformación, produciendo un efecto conocido como *superplasticidad*. En los metales se pueden lograr alteraciones de las propiedades igualmente espectaculares haciendo que el tamaño de los granos sea ultra fino. El cobre, por ejemplo, que normalmente tendría un tamaño de grano de unos 10 μm, duplica su dureza si se reduce el tamaño de grano a 50 nm, y la multiplica por seis si el tamaño de grano se reduce a 6 nm. Estos cambios se deben a que unos granos tan finos no permiten la formación de las dislocaciones cristalinas que, en general, permiten a los metales deformarse plásticamente. Este tipo de materiales pueden fabricarse sinterizando polvos muy finos.

El campo de los nanomateriales de está ampliándose para incluir el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de los polvos ultra finos. En la actualidad, los científicos

---

<sup>iii</sup> Del ingles: precision engineering (*top-down*) and structure-induced self-assembly (*bottom-up*)

están estudiando las propiedades ópticas de una amplia gama de materiales, especialmente semiconductores, en forma de polvos ultra finos. Se ha comprobado que es posible alterar significativamente el espectro de absorción de un material según el tamaño de las partículas. En algunos casos, como el dióxido de titanio o el óxido de zinc, la longitud de onda a la que se absorbe la mayor parte de la energía puede desplazarse al ultravioleta; en otros casos, como el seleniuro de cadmio, se cambia el color del material.

El desafío en la investigación de nanomateriales es crear materiales inteligentes que integren inteligencia, funcionalidad y autonomía, que no solo provean soluciones a necesidades existentes, sino que acelera la transición de la industria tradicional a productos y procesos de alta tecnología [Mihail 21], ya que el desarrollo y promoción de nanomateriales multifuncionales puede contribuir a la gestación de más industrias y desarrollo sustentable, debido a los diferentes campos claves en que puede impactar [O. Saxl 22], por mencionar algunos:

- **Medicina, farmacia y biología:** nano fibras poliméricas con alto grado de orientación molecular para prótesis médicas, piel biodegradable para tratamiento de quemaduras y reconstrucción de órganos, membranas para transportación de fármacos, cosméticos, etc.[T.-C. 23], dispositivos electrónico-moleculares, motores moleculares...

- **Ingeniería, óptica y metrología:** nuevos nanomateriales derivan nuevas técnicas de medición y certificación, debido a nuevos fenómenos [I. Kojima 24], dispositivos ópticos de varias longitudes de onda [K. Cho 25], dispositivos para almacenamiento y/o ahorro de energía [F. Fischer 26], nanotubos actuadores [J.M. 27], dieléctricos [M. Moreaud 28], transductores...

- **Química y ciencias de los materiales:** textiles repelentes de agua y aceite [D. Soane 29], nanomateriales superconductores [P.E. 30], celdas solares, recubrimientos, pinturas, montajes nanoestructurados [D.V. 31]...

- **Electrónica y tecnología de la información:** semiconductores nanométricos [J.R. 32], dispositivos fotónicos [M. Agio 33], dispositivos para almacenamiento de información [F. Wang 34], nanotransistores, sensores [Jordi 35], detectores, nanocircuitos integrados, supercapacitores...



### 2.1.3.1 Nanopartículas

Las partículas tienen tamaños desde un nanómetro (nanopartículas) hasta varios cientos incluso micrones (micro partículas). El radio de 2 nm (que es casi el radio de un nanotubo de Carbono), puede ser considerado como uno de los más avanzados logros de la nanotecnología de arriba-abajo [T. Nakahara 19]. Casi todas las características de las nanopartículas [M.C. 36] son dependientes de su tamaño [C. Krishnamoorthy 37] y estructura [S.K. 38]: absorbencia plasmónica [Ondrej 39] en el espectro visible, fluorescencia [Abdullah 40], súper-paramagnetismo [J. H. 41], etc., con aplicaciones diversas: confiriéndoles la habilidad de marcar material biológico (moléculas, cadenas de DNA, etc.[K. Ted 42]; nanopartículas y moléculas biológicas en conjugación pueden construir bloques, permitiendo la formación de patrones y ensamblajes complejos [A. Wolff 43], [Shanta 44], nanopartículas de 40-200 nm de hidroxapatita para sanar huesos y liberación de fármacos [Hooi 45].

Por otra parte, también los efectos de superficie son de gran importancia [Y. Thomas 46], ya que se tiene en las partículas pequeñas un incremento en área superficial [Derrick 47] por unidad de volumen y en energías libres superficiales respecto los sólidos volumétricos. Debido a que los átomos en la superficie de una nanopartícula [christian 48] están menos enlazados que el resto de sus átomos [Jianhua 49], y su esfera de coordinación [S. P. 50] está incompleta; se incrementa su energía libre superficial [D. Myers 51], afectando propiedades como baja temperatura de fusión [F.D. 52], [M.A. 53] y alta reactividad química [Niti 54] (se ha reportado por ejemplo, que la temperatura de fusión de nanopartículas de Platino se reduce de 1773°C en un sólido volumétrico a 600°C en nanopartículas de 8 nm en promedio). Por otra parte, la absorción óptica [Yinyan 55] en nanopartículas también es un fenómeno de superficie que se modifica, y se puede modular dependiendo de las características de la partícula (composición, tamaño, protectores de superficie, etc.). El conocimiento de este tipo de propiedades y características ha hecho posible aplicar nanopartículas en diversas tecnologías, en áreas como electrónica, medicina y catálisis [D. Beydoun 56], [Dongsheng 57], [J. Zhang 58], pero existen otras áreas en donde las nanopartículas han sido empleadas, no solo para crear dispositivos sofisticados o

de alta precisión. Aunque se ha marcado como línea prioritaria en un futuro inmediato la aplicación de nanopartículas (de metales y semiconductores principalmente) en áreas de almacenamiento, producción y conversión de energía, en la actualidad se encuentran ya formando parte de productos, equipos y sistemas de uso común para la población, aunque en múltiples ocasiones esto no sea tan evidente.

Aun cuando se tenían antecedentes de la utilización de nanopartículas metálicas, no es sino hasta 1857 que Faraday realiza el primer estudio sistemático de nanopartículas, presentando un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de Oro. Asimismo, se ha profundizado en el conocimiento de su estructura electrónica<sup>iv</sup> con base en el número de átomos que las conforman, y su efecto en las propiedades del material. A medida que la dimensión de las partículas se reduce (sobre todo en el intervalo 1-10 nm), los efectos de tamaño y de superficie son cada vez más notables. Entre los efectos de tamaño más importantes, se ha determinado el confinamiento de los electrones, y esto en nanopartículas metálicas y semiconductoras tiene interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos [Nathan 59] en el material, y que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica [Narayan 60], por ejemplo, así como de algunas propiedades termodinámicas (como la capacidad calorífica<sup>v</sup>). Es por esto que a este tipo de partículas se les ha conocido también como puntos cuánticos cristalinos [D. Minoli 61], [N.N. 62], [Giovanni 63].

---

<sup>iv</sup> **Estructura electrónica**, organización de los electrones en un átomo, que determina las propiedades químicas del mismo

<sup>v</sup> **Capacidad calorífica**, energía necesaria para aumentar en un grado la temperatura de un cuerpo. Sus unidades son  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$  o  $\text{J}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ . Si un cuerpo intercambia cierta cantidad de energía térmica  $Q$  y se produce un incremento de temperatura  $\Delta T$ , la relación entre ambas magnitudes es:  $Q = C\cdot\Delta T$  donde  $C$  es la *capacidad calorífica* del cuerpo. Aumentar o disminuir la temperatura de un gas encerrado en un recipiente se puede realizar a volumen o a presión constante, por lo que en el caso de las sustancias gaseosas se habla de *capacidad calorífica* a volumen constante,  $C_v$ , y de *capacidad calorífica* a presión constante,  $C_p$ . La *capacidad calorífica* de un cuerpo es proporcional a la cantidad de masa presente:  $C = m\cdot c$  La constante  $c$  se denomina *capacidad calorífica específica* o, más comúnmente, *calor específico* y sólo depende del tipo de sustancia de que se trate, pero no de su cantidad. Es la energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de un kilogramo de una sustancia. Igualmente se puede utilizar el concepto de capacidad calorífica molar, que se define como la energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de un mol de sustancia

Las aplicaciones de nanopartículas metálicas [C.C. 64] son amplias: tipo core/shell para liberación de fármacos [M.L. 65], fluidos magnéticos [M. Sharon 66], [K.Butter 67], [Hrishikesh 68], nanopartículas semiconductoras [S.Sapara 69], [A.L. 70], pantallas de cristal líquido, supercapacitores [Hossein 71], catálisis [Q.Wang 72], híbridos de nanopartículas de óxido inorgánicas-orgánicas de 7-8 nm para catálisis en celdas de combustible [B.Chou 73], aumento de conductividad térmica (para dispersión de calor) en líquidos [S.U.S. 74], nanopartículas de  $Mg_2FeH_6$  [D.W. 75], de  $Mg_2Cu$  [M. Jurczyk 76] y de Mg-TiV-Fe de 30 nm para almacenamiento de Hidrógeno [M. Khrussanova 77], [J.-L. 78], metales reforzados con nanopartículas [Oluwatosin 79], [K. Chattopadhyay 80], cosméticos [I. Perelshtein 81]; todas éstas aplicaciones debido a sus diferentes propiedades ópticas, ferro-magnéticas [Xian-Ming 82], mecánicas, térmicas, catalíticas [S. Abbet 83], electrónicas [M. Aeschlimann 84], y químicas [S. Polarz 85].

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de óxido [M.A. 86] dependen directamente de su tamaño y/o su gran relación área superficial/volumen, que juegan un papel importante en el desarrollo de dispositivos para almacenamiento de información, y expandido aplicaciones a la biología [Bing Wang 87], [David 88]. Las nanopartículas magnéticas [R. Serna 89] se pueden clasificar en cuatro tipos;

- **Tipo A:** *no inter-actuales*, como un ferro-fluido donde la superficie de las nanopartículas ha sido modificada por un surfactante, minimizando su contacto
- **Tipo B:** *core/shell*, nanopartículas con una capa de óxido
- **Tipo C:** *nanocompósitos*, nanopartículas dispersas en una matriz donde las interacciones magnéticas están determinadas por la fracción volumétrica de las nanopartículas
- **Tipo D:** *nanocristales*, matriz cristalina construida con nanopartículas del mismo material, donde las interacciones entre ellas contribuyen a la magnetización total

En particular, debido a sus propiedades [Keith 90] las nanopartículas de hierro [Ichihito 91] han sido utilizadas para la síntesis de nanotubos de carbono [R. B. Rakhi 92], nanotubos alineados (20-35 nm de espesor) en sustratos planos ó membranas de alúmina,

ensambles de 20 nm [Xugang 93], de varios tipos de nanoalambres [K. Bayer 94], en catálisis ya que la reducción de tamaño de una nanopartícula de hierro resulta en aumento de actividad catalítica. Las nanopartículas de óxido de hierro [Gerko 95] tienen aplicación biomédica: nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  encapsuladas bajo un recubrimiento de sílica, son utilizadas en imágenes de resonancia magnética de contraste para diagnóstico médico [K.P. 96], nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 30 nm para síntesis química de otras nanopartículas [Hiroaki 97] y core/Shell de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  han probado ser bio-compatibles con el cuerpo humano y útiles para transporte de anticuerpos a través de la piel [You 98]. Nanopartículas magnéticas de óxido de hierro de 10 nm sintetizadas químicamente para funcionalizar partículas de Oro [B.S.G.R. 99]. Otra aplicación de nanopartículas de óxidos de hierro es en reducción de contaminantes; debido a su naturaleza iónica y con estabilidad térmica, reaccionan químicamente (reducción) con una gran variedad de tóxicos [Sushil 100], reduciendo así la contaminación.

## 2.2 Síntesis de nanopartículas

Todas las técnicas de síntesis de nanopartículas caen dentro de tres categorías: fase-vapor, precipitación-solución y procesos de estado sólido, aunque varias técnicas combinan uno o más aspectos de éstas categorías [G. Skandan 101].

*Estado sólido:* generalmente (aunque no necesariamente) involucra tratamiento térmico para lograr determinada estructura deseada, y abarca las tecnologías de forjado, rolado y molienda mecánica.

Mediante molienda mecánica se producen partículas hasta del orden de 10 nm [E. P. Yelsukov 102]. Debido a que está fuera del equilibrio, es difícil predecir y por lo tanto, controlar el fenómeno de reducción de tamaño: síntesis de ferritas de Nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), de Manganese ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) y cerámico  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [T. Sritharan 103], de nanocompuestos de  $\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{2.16}\text{O}_4\text{-SiO}_2$  [S.R. Mekala 104], de Fe-Si [M. Abdellaoui 105] y magnetos nanocompuestos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\text{Fe}_3\text{B}$  [A. Szlaferek 106], síntesis de aleaciones

nanocristalinas de NiAl [J. Joardar 107], de NiFeMo [Y. Shen 108], de NiAlFe [G. PRINCIPI 112], y de FeCrSn [B.F.O. Costa 110], [B.F.O. Costa, G. Le Caer, M.M. Amado 111], de intermetálicos [GIOVANNI 112] y de nanotubos multi-pared de 10-200 nm de largo y 20-60 nm de diámetro [Yu 113].

**Tabla 2.1** Nanopartículas sintetizadas por molienda mecánica de alta energía

<i>composición</i>	<i>molino</i>	<i>diámetro de nanopartícula</i>	<i>tiempo de molienda</i>	<i>referencia</i>
Carbono	vibratorio	60nm	15hrs	[j.l. li 114]
EuS-Co	vibratorio	10 nm	50 hrs	[Jinke 115]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	planetario	20 nm	90 hrs	[Li-Li 116]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	planetario	6-10 nm	<125 hrs	[Gerardo 117]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ACP: H <sub>2</sub> O)	vibratorio	50 nm	72-144 hrs	[M. Hofmanna 118]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	planetario	15-20 nm	12-72 hrs	[Raphaël 119]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	vibratorio	5-10 nm	30 hrs	[J. Ding 120]
Fe y aleaciones de Nd-Fe-B	vibratorio	20 nm	1-12 hrs	[Hyun 121]
FeS <sub>2</sub> y FeS	vibratorio	20-30 nm	72 hrs	[P.P. 122]
Fe, Cu y Ag	planetario	7.5, 12 y 15 nm respectivamente	70 hrs	[Q A 123]
0.65Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -0.35PbTiO <sub>3</sub>	planetario	<20 nm	64 hrs	[Danjela 124]
Ceniza: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	planetario	148 nm	148 hrs	[K. Thomas 125]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vibratorio	15 nm	1-16 hrs	[H. J. 126]
Ga <sub>40</sub> Sb <sub>38</sub> Se <sub>22</sub>	vibratorio	13 nm	9 hrs	[J C 127]
Co <sub>70.3</sub> Fe <sub>4.7</sub> B <sub>25</sub>	planetario	30-40 nm	2 hrs	[K Saksl 128]
Cobre	planetario	35 nm	24 hrs	[O. Boytsov 129]
Fe <sub>60</sub> Co <sub>40</sub>	planetario	10-13 nm	54 hrs	[S. Bergheul 130]
TiO <sub>2</sub> y V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	vibratorio	60 nm y 13 nm respectivamente	24 hrs	[J.L. 131]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	planetario	10 nm (previo ↑300°C)	64 hrs	[Y. Shi 132]
CaCO <sub>3</sub>	vibratorio	80-140 nm (previo ↑350°C)	4 hrs	[Takuya 133]
NiO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y NiFe <sub>46</sub> (ACP: alcohol metílico)	vibratorio	125-175 nm y 50-70 nm respectivamente (previo ↑500°C)	20 hrs	[X.Y. 134]
Fe <sub>2</sub> B/BN (core/shell)	planetario	30-50 nm/5-15 nm respectivamente (previo ↑860°C y posterior ↑300°C)	16-150 hrs	[B. Bokhonov 135]
Al y AlN	atricionador	40-50 nm	6.5 hrs	[C. Goujon]

		(molienda criogénica - 196°C)		136]
aleación <b>Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub></b>	planetario	10 nm	45 hrs	(Wei Lu 137)
aleación amorfa ( <b>AlFe</b> )Zr	planetario	50 nm	50 hrs	[Xiaoyin 138]
<b>Fe-Co</b>	rotatorio	10-15 nm	30 hrs	[C.L. 139]
<b>Fe</b>	vibratorio	20 nm	4 hrs	[C.L. 139]
NiAl	vibratorio	12 nm	100 hrs	[C.L. 139]
compuestos de silicio y Ni	vibratorio	10-17 nm	30 hrs	[C.L. 139]
<b>Fe-C</b>	horizontal	4.7 nm	500 hrs	[C.L. 139]
<b>AlFe<sub>3</sub></b>	vibratorio	12.6 nm	100 hrs	[C.L. 139]

**Fase-vapor:** condensación de vapor es una técnica para producir nanopartículas; el proceso genérico involucra hidrólisis de cloruros metálicos gaseosos bajo influencia acuosa, oxigenación, condensación de gases inertes, y otras reacciones a alta temperatura. Ideal para producir nanopartículas cerámicas y de óxidos de 25 nm en promedio pero en cantidades muy bajas por experimento: nanopartículas metálicas sintetizadas por deposición química de vapor de 30-50 nm [H. Parala 140], de 35-40 nm [I.M. 141], de nitruros metálicos de 20 nm [Ping-Zhan 142], y de NaCl de 20-60 nm [Bin 143], de 55 nm de cloruro de Sodio por burbujeo [Corey 144], de 2.5-6.5 nm de óxido de Galio mediante síntesis de flama [Pascal 145], de Cobre de 30 nm con 3-5 nm con una capa de Carbono por arco de plasma [Chuncheng 146] y de 10-200 nm por foto-reducción [Lianhai 147], de Pt, Rh y bimetalicas de Pt-Rh de 2.5 nm por ablación laser pero en cantidades muy pequeñas [N. Savastenko 148], de Paladio de 7-10 nm por electroforesis [K. Zdansky 149], por plasma de MnZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 10 nm [Lai 150] y de hierro de 15-20 nm [H. Srikanth 151], de FePt de 5 nm por sputtering [O. Dmitrieva 152], y de ferritas de Mn-Zn de 10-20 nm por pirolisis [Xian-Ming 153], de intermetálico AlFe de 6-9 nm por condensación laser [Y.B. 154].

**Precipitación-solución:** incluye categorías como sol-gel, micro emulsiones agua-aceite, síntesis hidro-térmica, etc. Su principal ventaja es la producción de nanopartículas encapsuladas, especialmente con una molécula orgánica que provee funcionalidad, estabilidad en un medio, ó controlar su tamaño y/o forma: nanopartículas intermetálicas de 33 nm sintetizadas por precipitación [G. Pigozzi 155], de hidróxido de hierro

(Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) de 23 nm [Andrei 156], de estaño e indio de 10-18 nm [Hongjin 157]. De ZnO de 10-15 nm por sol-gel [Roberto 158] y de 3-8 nm por síntesis química [n. volbers 159], de Fe-Ti de 8-40 nm via gel [Chien-Tsung 160], de óxido de hierro ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 30 nm por solución [Chueh-Yang 161], de plata de 4-10 nm [Ping 162] y de 10 nm por descomposición térmica [S. Navaladian 163], de Oro y Plata de 20 nm por reducción [Sangaraju 164], tipo core/shell de 50-200 nm [Kaushik 165] y aleadas Ag-Au de 8 nm [Qingbo 166], bimetálicas de Pd-Ag de 60-820 nm por solvotermia [Weihua 167], de óxido de cobre de 50 nm por solución [Jian 168]; de MnS de 30 nm por proceso solvotérmico [Jin 169], de óxido de Ti y Nb menores a 50 nm [David S. 170], de ZnO de 10 nm via gel [Shuji 171], de **magnetita** (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) por sol-gel de 10-20 nm [Senoy 172], de 20-80 nm por síntesis electroquímica [S. Franger 173], y de 10 nm por coloides [Jouliana 174] y por precipitación [Z.L. 175], de silica de 10-100 nm por sol-gel [Virginie 176].

Se presenta una comparación entre algunos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas en la **Tabla 2.2**.

<i>método</i>	<i>descripción</i>	<i>ventajas</i>	<i>desventajas</i>	<i>nanopartículas producidas</i>
<i>molienda mecánica</i>	bulk reducido a tamaño nanométrico	versátil, tecnología sencilla, muy bajo costo	posible contaminación por instrumentos	metálicas, bimetálicas, óxidos metálicos > 10 nm
<i>sol-gel</i>	iones del metal precursor reaccionan químicamente a un precipitado en suspensión	T ambiente, buena productividad	contaminación de la solución, baja productividad, reactivos muy costosos	metálicas, óxidos metálicos >10 nm
<i>ablación láser</i>	bulk vaporizado por pulso láser y colectado en un sustrato	simple, muy limpio	muy baja productividad, alto consumo de energía, difícil control de tamaño/morfología	óxidos metálicos y nitruros metálicos >2.5 nm
<i>microwave plasma</i>	precursor descompuesto en plasma y vapor metálico, colectados en un sustrato	alta productividad de síntesis a relativa baja T	requiere una costosa fuente de micro-ondas especializada	metálicas, óxidos metálicos, nitruros metálicos >2.5 nm

**Tabla 2.2** Comparación de métodos más comunes de síntesis de nanopartículas metálicas

Hay otro tipo de biosíntesis de nanopartículas metálicas de 5-100 nm que se llevan a cabo bajo complejos procesos dentro de bacterias, produciendo entre otras, nanopartículas de magnetita de 20-50 nm [P. Mohanpuria 177] y de Titanio de 40-60 nm [K. Prasad 178].

## 2.2.1 Molienda mecánica

Los materiales cristalinos tienen muchos cristales pequeños orientados de diferente manera entre sí, es decir, están todos unidos pero con diferentes orientaciones, a esos los llamamos materiales policristalinos y el tamaño de estos pequeños cristales influye notablemente en sus propiedades, lo cual puede ser muy variado. Por ejemplo, es típico en los metales que mientras más finos son estos pequeños cristales el material es más resistente mecánicamente, e inclusive puede ser más dúctil. En los materiales cerámicos, se puede dar el caso de que con un tamaño suficientemente fino, se pueda producir un cerámico transparente. Si aumenta el tamaño del cristal, el cerámico normalmente adquiere un color crema, que es lo típico que vemos; así, el tamaño de cristal influye en las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas.

Desde hace unos diez años se empezó a experimentar con la producción de materiales con cristales cada vez más finos y finalmente se llegó al régimen de los nanómetros, o sea, una mil millonésima de metro, dando origen a los materiales nanocristalinos<sup>vi</sup> [C.C. 179]; al comenzar a producirlos y caracterizar sus propiedades, se descubrieron cosas interesantes: en metales, la resistencia aumenta. Algunos cerámicos se podían deformar plásticamente cuando estaba en estado nanocristalino. En materiales electrónicos, se creaban estados iónicos diferentes a los de materiales con mayor tamaño de

---

<sup>vi</sup> Cuando el tamaño del cristal es menor de *100 nm*, normalmente se le acepta por convención como un material *nanocristalino*



cristal, adquiriendo nuevas propiedades como emisión de luz o de diferente longitud de onda (color). En fin, han sido muchos los cambios que se han notado al llevar el tamaño de cristal a la región nanométrica.

El proceso de molienda mecánica fue desarrollado en los años 60's buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas, dado que los óxidos no se pueden dispersar en estado líquido, se necesitaba una técnica de estado sólido [J.J. 180]. Se han obtenido aleaciones de base aluminio, titanio, silicio, molibdeno, níquel entre otros; incluyendo los intermetálicos del sistema Ni-Al, así como en sistemas binarios Al-Zr, Fe-Al o en sistemas ternarios Al-Ti-Co, y carburos de Titanio [B.H. 181]. Éste proceso ha sido aplicado directamente en la industria desde su inicio pero, hasta hace relativamente poco se ha estudiado su mecanismo [X.-H. 182], [C.G. 183]. Debe su inicio a la necesidad industrial de una técnica simple pero versátil y, al mismo tiempo, un proceso económicamente viable con importantes ventajas tecnológicas [C. Suryanarayana 184].

La molienda mecánica es un método para fabricar aleaciones con un tamaño manométrico del grano [S. Indris 185], [R.A. 186], [H. Moumenia 187], y consiste en cargar una mezcla de polvos y un medio de molienda en un contenedor cerrado. Se utiliza atmósfera protectora (generalmente gas argón) para evitar ó minimizar la oxidación y/o nitrificación durante el proceso. Es un proceso que involucra la repetida deformación, trabajado en frío, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante y bajo condiciones en las cuales la tasa entre soldadura y fractura está en balance, además de que por esta técnica se obtienen aleaciones en el estado sólido [P.S. 188]. Es una técnica novedosa con lo cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento micro estructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en la cual ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos. Éste proceso tiene ventajas importantes (C. Suryanarayana 189) sobre otros métodos o procesos como son:

\* La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión [F.N. 190]

\* Produce aleación de materiales normalmente inmiscibles [E.P. 191], [J. Y. 192], [J. Z. 193], [E. Ma 194], lo que no es posible por otros métodos<sup>vii</sup>

\* Obtiene aleaciones con una baja contaminación de oxígeno y de hierro

\* Llevado a cabo a temperatura ambiente: no requiere equipo costoso para reacciones a altas temperaturas (resultando en un considerable ahorro económico); así puede inducir reacciones químicas a temperatura ambiente en mezclas de polvo, o a mucho más bajas temperaturas que las normalmente requeridas para sintetizar metales puros

\* Se obtiene un producto con tamaño nanométrico del grano que beneficia al proceso de sinterización [M. Ito 195], [J. Ding 196]

\* Se forman por energía mecánica, por lo tanto su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de fusión, tal como sucede en la fusión

\* No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases

La molienda mecánica promueve la formación de aleaciones [G.L. 197], cerámicos [L.B. 198] y materiales híbridos [T. Fukunaga 199] mediante el uso de una fuerza externa, hasta llegar a la combinación a nivel atómico de dos o más metales sólidos [E. Nunes 200], que se realiza por la acción de una fuerza comprensiva [M. Bodart 201]; a diferencia del aleado convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundido en un crisol.

---

<sup>vii</sup> Esto porque *molienda mecánica* es un proceso completamente de estado sólido entonces, las limitaciones de los diagramas de fase no aplican, por esto es un proceso fuera del equilibrio y estocásticamente complejo debido a su gran número de variables (la principal característica de un proceso estocástico es que estadísticamente su evolución en el tiempo es aleatoria)

En la práctica, la molienda mecánica se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales. La mezcla es introducida en un molino de alta energía, donde las partículas de polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación a escala atómica [Y. Kaganovskii 202]. Su ventaja intrínseca radica en que su mecanismo es activado mecánicamente [M.L. 203] y no por elevación de la temperatura [Y.S. 204]. El polvo aleado mecánicamente [S. Sarkar 205], puede entonces ser moldeado y tratado térmicamente para producir piezas útiles, o bien, puede ser usado como recubrimiento, catalizador o conductor.

Cabe destacar que este proceso requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición y como no es necesaria la utilización de altas temperaturas, es más seguro y menos contaminante; ecológicamente amigable y no produce desechos, cualidades que le permiten lograr los objetivos principales [K.W. 206] de Green Chemistry<sup>viii</sup>.

El trabajo por molienda mecánica, resultó que muchos de los materiales que se producían de esta manera, precisamente terminaban con una estructura nanocrystalina [T.F. 207], haciendo muy interesante el estudio de las propiedades de estos nuevos materiales [D.H. 208]. Pero persiste un problema técnico y científico, porque los materiales nanométricos se producen usando molienda mecánica, obteniéndoles en forma de polvos. Para producir piezas, se tienen que compactar y los métodos normales para compactar polvo involucran aplicación de presión y temperatura, y prácticamente cualquier pequeño cristal que se calienta tiende a crecer a expensas de otros y así desaparecen los pequeños y se funden con los grandes; entonces el calentamiento destruye la estructura fina de los cristales.

La molienda mecánica se caracteriza generalmente por obtener una aleación microestructuralmente homogénea y alcanzar tamaños de grano de orden de nanométrico [C:L: 209], los cuales repercuten en las propiedades mecánicas del producto. La cinética y

---

<sup>viii</sup> **Green chemistry**, es un término relacionado con el diseño de productos y procesos que reducen o eliminan el uso de residuos o sustancias peligrosas, enfatizando la prevención de contaminantes. Programa iniciado por la U.S. *Environmental Protection Agency* en 1990. La industria lo adopta por sus beneficios económicos debido principalmente por reducción en costos de operación

transformación [J.S. 210] inducida durante el proceso depende de la energía transferida [R.A. 211] del medio de molienda al polvo, y la energía transferida depende de los principales parámetros del proceso:

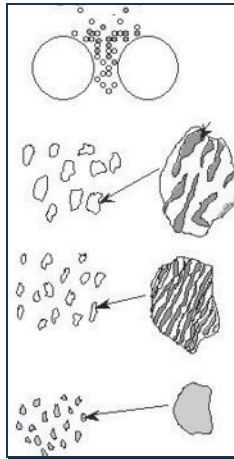
- Tipo de molino
- Medios de molienda
- Intensidad de molienda
- Atmósfera de molienda
- Pureza de los polvos
- Tiempo de molienda
- Temperatura de molienda
- Capacidad del equipo de molienda
- Relación de carga

La energía cinética [I.F. 212] de las bolas de molienda [T.M. 213] aumenta directamente con la velocidad de molienda, y ésta a su vez, aumenta directamente con la intensidad de la molienda. El tamaño y número de bolas deben ser cuidadosamente elegidos ya que un llenado excesivo del vial no dejará espacio suficiente para los eventos de colisión y, un llenado pobre minimizará la frecuencia con que el polvo es impactado [J. Cintas 214]. Una parte de la energía transferida es disipada en forma de calor que eleva muy poco la temperatura de los polvos. El ciclo de soldadura-fractura [P. Chatterjee215] depende de la pureza y naturaleza de la materia prima: por ésa razón se clasifican en sistemas dúctil/dúctil, dúctil/frágil [R.M. 216] y frágil/frágil [B.S. 217]. El tiempo de molienda es el parámetro más importante y normalmente elegido en el punto donde se logra un estado estable entre fractura y aglomeración. Varía dependiendo del tipo de molino (vibratorio, atricionador, planetario, comercial, etc.), intensidad de molienda (de alta o baja energía), relación másica, y temperatura. Conforme aumenta el tiempo, aumenta la contaminación [P. Bhattacharya 218] y la desestabilización de la cristalinidad [F.Q. 219], es decir, se tiende a la amorfización [T. D. 220]. La densidad del medio de molienda (aceros, carburos, ágata, zafiro, cerámicos, etc.) debe ser lo suficientemente alta para crear la suficiente fuerza de impacto sobre el polvo [M. Yavuz 221]. La atmósfera de molienda se elige en función

de su efecto deseado (gas inerte, reductor u oxidante) y para reducir la contaminación. La relación de carga se refiere a la cantidad de polvo a moler (relación másica bolas/polvo), otro parámetro importante. A medida que aumenta menor tiempo es requerido para determinado resultado [C. Suryanarayana 222].

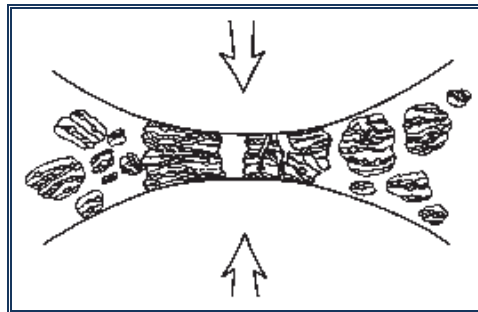
### **2.2.1.1 Mecanismo de la molienda mecánica**

El proceso involucra la recurrente deformación, fractura y soldadura de partículas constituyentes iniciales sujetas a una molienda constante, hasta que los constituyentes son finamente divididos y distribuidos dentro de cada partícula final, llevándolas a tamaños sub micrométricos, propiciando su aleación a niveles atómicos (Ilustración 2.1). Se logra mediante la utilización de una variedad de elementos de molienda (bolas, barras, rodillos, etc.) en molinos tales como mezcladoras, agitadores, planetarios, atricionadores, vibratorios, horizontales, etc. (Debido a la gran cantidad de variables involucradas, su modelado [W. Wiechert 223] matemático [J.R. 224], numérico [W. Chen 225] y físico [W. Wang 226], [R.W. 227], [D. MAURICE 228], [D. MAURICE and 229] es muy complicado). La molienda puede efectuarse en diferentes atmósferas: durante el proceso de la molienda mecánica los polvos son expuestos a fuerzas de compresión y corte, provocadas por los impactos del medio de molienda (Ilustración 2.3), el proceso se realiza con una soldadura de las partículas en seco [Y.A. 230] ocurriendo de esta forma la aleación.



**Ilustración 2.1** Reducción de tamaño en molienda mecánica

La energía de una colisión bola-partículas-bola (Ilustración 2.2) causa que el material dúctil se deforme en forma de hojuela debido al trabajado en frío, creando nuevas superficies libres que pueden soldarse al entrar en contacto. La deformación plástica severa aumenta la relación superficie/volumen de la partícula, ya que se fractura. Los eventos de soldadura (con deformación plástica y aglomeración) y fractura (reducción de tamaño), se darán a lo largo del proceso, modificando la estructura del material, refinando y homogenizando sus partículas, cada vez que polvo es atrapado entre dos bolas en colisión [C. Suryanarayana 231].

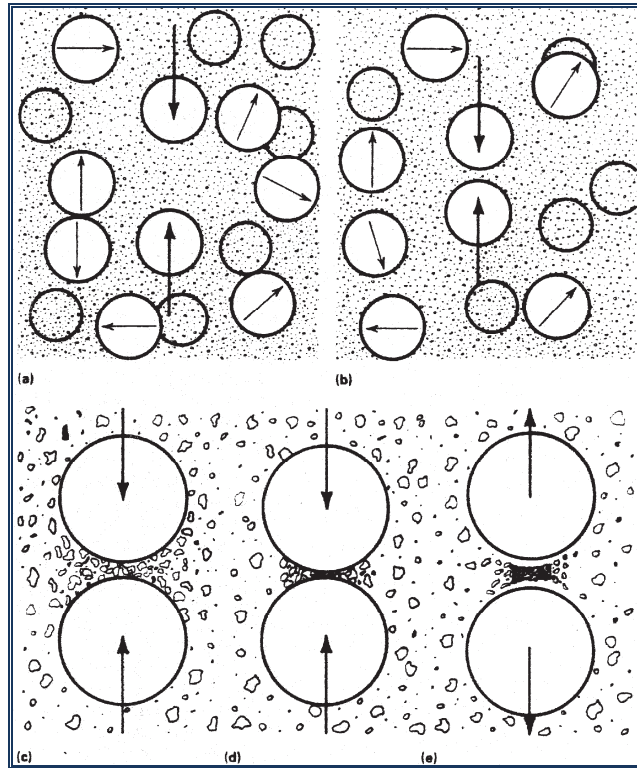


**Ilustración 2.2** Colisión bola-polvo-bola

***Etapa inicial del proceso:*** las partículas son laminadas y deformadas a forma de hojuelas por pequeñas fuerzas de forjado. Son constituidas por capas de los constituyentes iniciales y su tamaño varía desde pocas micras a varios cientos de micras: algunas se fracturaron y aún hay algunas partículas del material original sin haber sido deformadas pero, la mayoría se ha aglomerado y/o soldado en frío debido al aumento de área superficial.

***Etapa intermedia del proceso:*** las partículas son refinadas a medida que la fractura y la soldadura en frío continúan. Los aglomerados son los más propensos a tener defectos, y con esto a fracturarse al quedar atrapados y golpeados entre bolas. Entonces el tamaño promedio de aglomerados disminuye (hasta un rango de 20 nm) [C.C. 232]: la deformación en frío endurece a las partículas decreciendo su capacidad para soportar más deformación promoviendo la fractura, la cual predomina en ésta etapa [H.J. 233]. La composición química de las partículas (en caso de que el polvo primario fuera una mezcla de dos o más constituyentes), es no uniforme.

***Etapa final del proceso:*** el tamaño promedio de todas las partículas tiende a unificarse [S. Mørup 234]; las más pequeñas se aglomeran y los aglomerados se fracturan (la soldadura y fractura se balancean). Su dureza ha aumentado, la distribución de tamaño es estrecha, su composición química se ha homogenizado y cualquier tipo de contaminación ha sido uniformemente distribuida. La estructura severamente deformada de las partículas de polvo se transforma a una formada por granos sub-micrométricos.



**Ilustración 2.3** Polvo atrapado entre dos bolas

Dos diferentes términos son comúnmente utilizados en la literatura [C. Suryanarayana 235] para denotar el procesamiento de partículas de polvo (Ilustración 2.4) en molinos de bolas de alta energía:

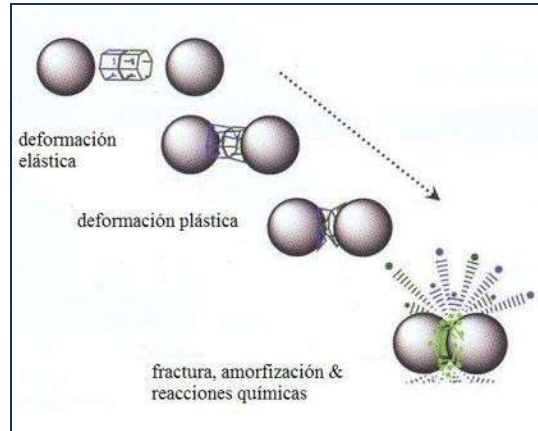
**Molienda mecánica:** molienda de una composición (a veces estequiométrica<sup>ix</sup>) uniforme de polvos de metales puros, intermetálicos, o polvos pre-aleados, donde transferencia de material no es requerida para la etapa de homogenización.

---

<sup>ix</sup> **Estequiometría**, estudio de las proporciones ponderales o volumétricas en una reacción química (La palabra *estequiometría* fue establecida en 1792 por el químico alemán Jeremias B. Richter para designar la ciencia que mide las proporciones según las cuales se deben combinar los elementos químicos). En la actualidad, el término *estequiometría* se utiliza relativo al estudio de la información cuantitativa que se deduce a partir de los símbolos y las fórmulas en las ecuaciones químicas. Los *cálculos estequiométricos* son



**Aleado mecánico:** describe el proceso en el cual mezclas de polvos (o diferentes metales, aleaciones o compuestos) son molidos juntos. Transferencia de material se involucra en el proceso para obtener una aleación homogénea [S. Li 236].



**Ilustración 2.4** Procesamiento de partículas de polvo en molienda mecánica

## 2.3 Caracterización de materiales

Un cristal individual es, después de todo, más que curiosidad de laboratorio, la forma en que los metales y aleaciones se diseñan en agregados policristalinos, compuestos de una gran cantidad de cristales individuales usualmente de tamaño microscópico. Ya que las propiedades de tales agregados son de gran importancia tecnológica, han sido estudiados de muchas formas. En tales estudios las técnicas más usuales son examinación microscópica y difracción de rayos X, y la manera en que el investigador usa ambas; una complementando otra, y juntas proveen de gran información acerca de la estructura y, por ende, de las propiedades del material en estudio.

---

aquellos que se realizan para conocer con precisión la cantidad que se va a obtener de un determinado producto, conocidas las cantidades de los reactivos o, por el contrario, las cantidades de reactivo que se han de utilizar para obtener una determinada cantidad de producto. La expresión “*cantidad estequiométrica*” indica la cantidad exacta que se necesita de una sustancia de acuerdo con una ecuación química

### 2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción, es un proceso físico de interferencia<sup>x</sup> de las ondas electromagnéticas; una fuente de emisión de ondas emitidas dirigidas hacia un sólido interactúan para darnos información de la distribución de los átomos en el mismo, es decir, la estructura cristalina. Utilizando métodos de difracción<sup>xi</sup> de rayos X es posible identificar las sustancias cristalinas y determinar su estructura. Casi todos los conocimientos actuales en este campo se han obtenido o verificado mediante análisis con rayos X<sup>xii</sup>.

Cuando se hace pasar un haz de rayos X a través de un espécimen de una sustancia cristalina, se obtienen patrones de difracción (ó difractogramas) que pueden interpretarse

---

<sup>x</sup> **Interferencia**, efecto que se produce cuando dos o más ondas se solapan o entrecruzan. Cuando las ondas interfieren entre sí, la amplitud (intensidad o tamaño) de la onda resultante depende de las frecuencias, fases relativas (posiciones relativas de crestas y valles) y amplitudes de las ondas iniciales. La **interferencia constructiva** se produce en los puntos en que dos ondas de la misma frecuencia que se solapan o entrecruzan están en fase; es decir, cuando las crestas y los valles de ambas ondas coinciden. En ese caso, las dos ondas se refuerzan mutuamente y forman una onda cuya amplitud es igual a la suma de las amplitudes individuales de las ondas originales. La **interferencia destructiva** se produce cuando dos ondas de la misma frecuencia están completamente desfasadas una respecto a la otra; es decir, cuando la cresta de una onda coincide con el valle de otra. En este caso, las dos ondas se cancelan mutuamente. Cuando las ondas que se cruzan o solapan tienen frecuencias diferentes o no están exactamente en fase ni desfasadas, el esquema de interferencia puede ser más complejo

<sup>xi</sup> **Difracción** en física, es el fenómeno del movimiento ondulatorio en el que una onda de cualquier tipo se extiende después de pasar junto al borde de un objeto sólido o atravesar una rendija estrecha, en lugar de seguir avanzando en línea recta. La expansión de la luz por la **difracción** produce una borrosidad que limita la capacidad de aumento útil de un microscopio o telescopio; por ejemplo, los detalles menores de media milésima de milímetro no pueden verse en la mayoría de los microscopios ópticos. Sólo un microscopio óptico de barrido de campo cercano puede superar el límite de la **difracción** y visualizar detalles ligeramente menores que la longitud de onda de la luz

<sup>xii</sup> Además de las aplicaciones de los **rayos X** para la investigación en física, química, mineralogía, **metalurgia** y biología, los rayos X también se emplean en la industria como herramienta de investigación y para realizar numerosos procesos de prueba. Muchos productos industriales se inspeccionan de forma rutinaria mediante rayos X, para que las unidades defectuosas puedan eliminarse en el lugar de producción. Son muy útiles para examinar objetos, por ejemplo piezas metálicas, sin destruirlos. Las imágenes de rayos X en placas fotográficas muestran la existencia de fallos, pero la desventaja de este sistema es que el equipo de rayos X de alta potencia que se necesita es voluminoso y caro. Por ello, en algunos casos se emplean radioisótopos que emiten rayos gamma de alta penetración en vez de equipos de rayos X

para determinar la estructura interna de los cristales. El difractograma de rayos X es la huella digital del compuesto y se deben verificar tanto la posición de los picos como sus intensidades. Por esto, es una técnica muy poderosa para la identificación de compuestos e incluso de mezclas<sup>xiii</sup>. Primero, la difracción de rayos X fue usada sólo para la determinación de la estructura de los cristales. Después otros usos fueron desarrollados, hoy en día, se usa también para análisis químico y cuantificación del stress, estudio del equilibrio de fases y medición de tamaño de partícula, así como la orientación de un cristal o conjunto de orientaciones en un agregado policristalino [B.D. 237].

## 2.3.2 Microscopía electrónica

Es otra de las técnicas más poderosas para caracterización de materiales [A.R- 238], originada por la investigación de Ruska<sup>xiv</sup> que lo llevó la invención del microscopio electrónico, el cual los investigadores utilizan para examinar muestras biológicas (como microorganismos, células o tejidos en biopsias médicas), moléculas grandes, la estructura de cristales, y las características de diversas superficies. Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (MEB) y el microscopio electrónico de transmisión (MET).

### 2.3.2.1 Microscopio electrónico de barrido

---

<sup>xiii</sup> Para ellos, se compara el difractograma con los almacenados en la base de datos PDF “*Powder Diffraction File*” donde hay más de 200.000 difractogramas diferentes

<sup>xiv</sup> **Ernst August Friedrich Ruska** (1906-1988), físico e ingeniero electrónico alemán que diseñó el primer microscopio electrónico. Por este trabajo y las mejoras posteriores de su invento, ganó el Premio Nobel de Física de 1986. Nacido en Heidelberg, en 1931 se graduó como ingeniero en la Universidad de Berlín y dos años más tarde se doctoró

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos (el MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra cada vez). Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100,000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

### **2.3.2.2 Microscopio electrónico de transmisión**

Un MET [A. Rosenauer 239] dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. La plataforma para el espécimen es la clave para llevar a cabo un análisis estructural, ya que puede ser usada para observaciones *in situ* de fenómenos inducidos por calentamiento, campo eléctrico o esfuerzos mecánicos, dando posibilidad de caracterizar propiedades físicas de nanoestructuras individuales.

El uso del MET, útil en extremo en la caracterización de materiales microcristalinos, lo es también para materiales nanocristalinos [D. Minoli 240] pero, requiere de experiencia para interpretación y tiene las limitaciones del espesor micrométrico requerido del espécimen a observar (la ventaja de caracterizar especímenes de polvos es que no necesitan preparación alguna para observación directa), y dificultad para manipular las muestras tan pequeñas. La técnica de imagen convencional (campo oscuro y campo claro) es usada para caracterizar el tamaño de grano y presencia de defectos [I.A. 241] (dislocaciones, maclas, fallas de apilamiento, etc.) e impurezas: el traslape de granos dificulta la identificación de granos individuales en campo claro (imagen formada de electrones transmitidos por la muestra), en contraste campo oscuro (imagen formada de

electrones difractados) es una manera efectiva de ver y medir tamaño de grano. La alta resolución es utilizada para la caracterización tanto de límites de grano intergranulares, orientación de granos, como de defectos intergranulares [M. Chen 242].

El MET es la herramienta más importante para caracterización de nanopartículas, ya que permite examinar su tamaño, morfología, estructura interna y, mediante técnicas como difracción de electrones y otros accesorios (EDS<sup>xv</sup>, EELS<sup>xvi</sup>), la composición química. La difracción electrónica permite medir la distancia interplanar y, puede ser muy localizada a áreas específicas y, mediante alta resolución [J.Y. 243] se pueden observar los planos atómicos dentro de un grano, ó nanopartícula, además de proveer una clara idea de la estructura interna.

### 2.3.3 Procesamiento digital de imágenes

La nanotecnología está abarcando poco a poco y constantemente más y más aspectos de nuestra vida. Se está convirtiendo en una base de desarrollo de nuevos materiales así como de nuevos métodos de cómputo [J. Chen 244]. El procesamiento digital de imágenes, es una disciplina que desarrolla las bases teóricas y algorítmicas mediante las cuales pueda extraerse información del mundo real, de manera automática a partir de una imagen observada, de un conjunto de imágenes o de una secuencia. Tal información pudiera relacionarse con el reconocimiento de objetos genéricos, descripciones tridimensionales del mismo, posición y orientación del objeto o la medición de cualquier propiedad espacial tal como la distancia entre dos puntos bien definidos o la sección transversal del objeto (precisamente lo que sucede en una imagen típica de alta resolución obtenida en un TEM).

---

<sup>xv</sup> Del inglés: *Energy Dispersive Spectroscopy*, (EDS)

<sup>xvi</sup> Del inglés: *Electron Energy Loss Spectroscopy*, (EELS)

El uso de la computación en diferentes dominios, ha permitido sofisticar la naturaleza del procesamiento de las imágenes, con el propósito de extraer al máximo, cualquier información disponible en las mismas que pueda ser de utilidad como herramienta. El estudio de técnicas avanzadas de procesamiento digital de imágenes representa un prerrequisito importante a objeto de desarrollar cualquier investigación en el área de las nanoestructuras, así como simulaciones [F. Baletto 245] significativas para entender la nanoestructura formada.

### 2.3.3.1 Software utilizado

Su usó *spot advance* versión 4.1.1 de *Diagnostics Instruments* para *Windows*, para hacer las mediciones de tamaño de aglomerados del polvo, de las micrografías de microscopía de barrido. Está diseñado para editar imágenes capturadas, hacer mediciones, calibraciones, y cuenta con varias funciones como la posibilidad de archivar imágenes en bases de datos.

El programa *match; phase identification from powder diffraction*, versión 1.5 de *Crystal Impact*, es un programa para identificación de fases de difractogramas de rayos X, mediante la comparación del patrón (que es medido con la mayor precisión posible) de determinada muestra con los patrones de una base de datos.

*Winplotr* es un software desarrollado por el *Laboratorio de química de sólidos y moléculas inorgánicas* y el *Instituto Leon Brillouin* (Francia) para visualizar patrones de difracción de rayos X. También es usado como interface gráfica de patrones de diversos programas para análisis de difracción de polvos.

El paquete *Materials Studio Modeling* versión 4.0 de *Accelrys Software*, con tecnología para simular y modelar materiales avanzados, permite crear y estudiar modelos de estructuras moleculares y cristalinas, y graficar resultados. Combina modelos de mecánica cuántica, mecánica molecular, simulación instrumental analítica y correlaciones

estadísticas todo en un paquete de varios módulos, con gran capacidad de visualización y funciones para análisis y presentación de resultados.

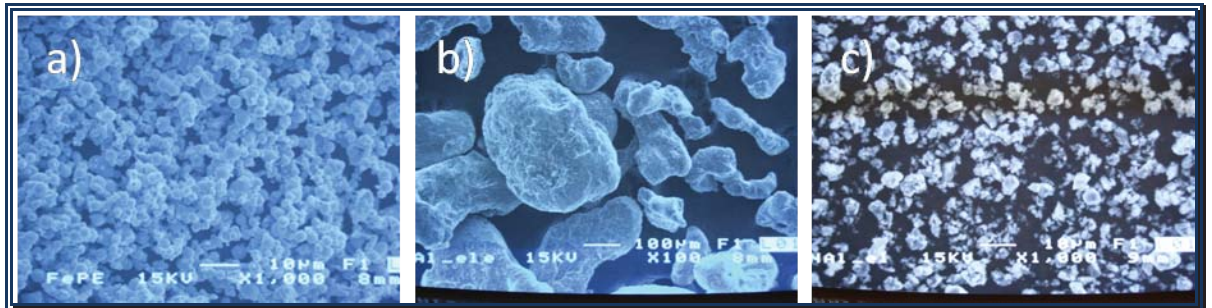
# Capítulo III Procedimiento experimental

El equipo y laboratorios utilizados en el desarrollo del presente trabajo de investigación se localizan en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

## 3.1 Materiales y equipo utilizado para la molienda mecánica

### 3.1.1 Materiales empleados como materias primas

- Polvo de hierro elemental de alta pureza 99.99% y tamaño de partícula 1.4  $\mu\text{m}$  de diámetro en promedio (Micrografía 3.1 a; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).
- Polvo granular de aluminio elemental de alta pureza 99.99% (Micrografía 3.1 b).
- Polvo de nitruro de aluminio de alta pureza 99.99% y tamaño de partícula 1.4  $\mu\text{m}$  de diámetro en promedio (Micrografía 3.1 c; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).



**Micrografía 3.1** SEM de a) hierro, b) aluminio y c) nitruro de aluminio



### **3.1.2 Molino vibratorio de alta energía**

El molino vibratorio de alta energía SPEX CertiPrep 8000-M (Fotografía 3.2) es eficiente, compacto y para laboratorio, capaz de pulverizar hasta 10 gramos de muestra. Funcionalmente descrito como molino vibratorio ó molino de bolas de alta energía. El cuál, agita al contenedor (vial) hacia delante y atrás aproximadamente a 1082 ciclos por minuto. La velocidad de las bolas durante el proceso no supera los 4 m/s [C. Suryanarayana 1]. Este tipo de molinos multipropósito son capaces de reducir muestras duras-frágiles finamente, mezcla-combinación de polvos, obtención de emulsiones, y llegar al aleado mecánico.

El vial (Fotografía 3.1), el cuál contiene la muestra y una o más bolas, es sacudido con un complejo movimiento que combina oscilaciones hacia delante y atrás con movimientos cortos hacia los lados, todo esto describiendo una figura de ocho. La longitud de cada oscilación es igual a la longitud de un vial standard (serie 8000), aproximadamente dos pulgadas. En cada oscilación las bolas impactan el fondo del vial, moliendo así la muestra y mezclándola. Debido a la amplitud y velocidad de los movimientos del vial, cada bola desarrolla altas fuerzas- $G$ , suficientes para pulverizar rocas muy duras, escorias y cerámicos [8000M 2].

## **3.2 Proceso de molienda mecánica**

Las diferentes mezclas de polvos se colocaron en un contenedor (vial) de acero endurecido<sup>xvii</sup> (Fotografía 3.1) a temperatura y atmosfera ambientales, en un molino

---

<sup>xvii</sup> Diámetro: 2 1/4 x 3". Bolas de acero: diámetro 2" y 8.3 gms c/u. Capacidad de medio de molienda: 3-10 ml. Capacidad de carga: 25 ml

vibratorio de alta energía<sup>xviii</sup> para laboratorio (Fotografía 3.2) junto con 2 bolas de acero. La carga para las diferentes molindas fue de dos gramos cada una, esto es, una relación peso de bolas/peso de muestra de 8:1. La Tabla 3.3 contiene las diferentes condiciones de molienda de estas mezclas.

La primera molienda se efectuó a 6 horas (columna I de la Tabla 3.3) usando polvos de hierro elemental, para contar con la referencia de la reducción de tamaño del polvo, los tamaños de partícula y su distribución, con respecto a la molienda dúctil-frágil y para la evaluación de la síntesis de nanopartículas de hierro.

Para producir el intermetálico AlFe, que se utilizaría como ACP, se molieron 1.348 gramos de polvo de hierro elemental y 0.651 gramos de polvo granular de aluminio elemental por 7.5 hrs (columna II de la Tabla 3.3). Para conocer la cantidad de un elemento y obtener una aleación 1:1 en por ciento peso, se utilizó la ecuación:

$$\frac{\%at * peso.atómico}{\sum \%at * peso.atómico}$$

$$\text{Para el hierro } \frac{0.5(55.845)}{0.5(55.845) + 0.5(26.981)} = 0.674 * 2 \text{ gms} = 1.348 \text{ gms}$$

$$\text{Y para el aluminio } \frac{0.5(26.981)}{0.5(55.845) + 0.5(26.981)} = 0.325 * 2 \text{ gms} = 0.650 \text{ gms}$$

La columna III de la Tabla 3.3 corresponde a una molienda de 12 horas de hierro elemental, que se comparará en caracterización, mediante difracción de rayos X, con las posteriores molindas del hierro con los agentes controladores de proceso para ése mismo

---

<sup>xviii</sup> *Tipo:* vibratorio de alta energía. *Peso:* 76 lbs (35 Kg) vacío y sin vial. *Dimensiones:* 19" (48 cm) x 14" (36 cm) x 18" (46 cm). *Especificaciones eléctricas:* 115V 60HZ, fusible 115v 60hz. *Motor:* 1/3 hp, 1725 rpm (115v). *Rango de tiempo:* 0-100 minutos

tiempo de molienda. Como agente controlador de proceso se emplearon dos compuestos: el intermetálico AlFe y el cerámico AlN, a fin de evitar la aglomeración de los polvos durante la molienda, como se muestra en las columnas I y II de la Tabla 3.3.

Los agentes controladores de proceso, ACP fueron añadidos al polvo a moler, para reducir el efecto de aglomeración entre partículas. Y como el objetivo principal de ésta investigación es evaluar la mayor reducción de tamaño, mediante la utilización de diferentes ACP's dentro del sistema dúctil/frágil, para la síntesis de nanopartículas; fueron 12 horas para 0.680 gramos de polvo de hierro elemental con 1.347 gramos de cerámico AlN (columna I de la Tabla 3.3) como agente controlador de proceso (relación material/ACP 1:2) y también 12 horas para 0.660 gramos de polvo de hierro elemental con 1.340 gramos del intermetálico producido  $Al_{0.5}Fe_{0.5}$  (columna II de la Tabla 3.4) como segundo agente controlador de proceso (relación material/ACP 1:2).

**Tabla 3.3** Variables de los experimentos preliminares

<i>experimento</i>	<b>I.</b> reducción de tamaño	<b>II.</b> síntesis del ACP 2 (intermetálico)	<b>III.</b> referencia
<i>tiempo de molienda</i>	6 horas	7.5 horas	12 horas
<i>material</i>	<b>Fe</b> 2 gramos	<b>Fe</b> 1.35 gm + <b>Al</b> 0.651 gm	<b>Fe</b> 2 gramos
<i>ACP</i>	--	--	--
<i>relación de carga</i>	8:1	8:1	8:1

**Tabla 3.4** Variables del proceso experimental de molienda

<i>experimento</i>	<b>I.</b> ACP 1	<b>II.</b> ACP 2
<i>tiempo de molienda</i>	12 horas	12 horas
<i>material</i>	<b>Fe</b> 0.68 gms	<b>Fe</b> 0.66 gms
<i>ACP</i>	<b>AlN</b> 1.34 gms	<b>AlFe</b> 1.34 gms
<i>relación de carga</i>	8:1	8:1



**Fotografía 3.1** Contenedor de acero endurecido  
(8001)



**Fotografía 3.2** Molino de alta energía SPEX 8000-  
M

## **3.3 Equipo utilizado para la caracterización**

### **3.3.1 Difractómetro de rayos X**

En ésta etapa de caracterización, se montaron los polvos en un porta muestras para polvo hecho de aluminio. Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X en un difractómetro SIEMENS D-5000, empleando una geometría Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) y una radiación de Cu ( $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.541874\text{\AA}$ ), un rango angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), con una aceleración de voltaje de 30kv y una emisión de corriente de 20mA, usando un paso de  $0.020^\circ/0.4\text{seg}$ .

### **3.3.2 Microscopía electrónica de barrido**

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-6400. Se tomaron pequeñas muestras cada 10 minutos de la molienda de 6 horas de polvo de hierro elemental, y cada 15 minutos de las moliendas de Fe + AlFe y de Fe + AlN, para observación en MEB con electrones secundarios: se tomó una pequeña cantidad de polvo y se colocó sobre una cinta de carbono amorfo y ésta sobre un porta muestras para polvo hecho de carbono. Se analizaron a diferentes ampliaciones: 100x, 500x, 1000x y 5000x, en diferentes áreas abarcando los tamaños representativos de las muestras.

Para las mediciones de tamaño de las partículas y sus aglomerados, se llevó a cabo mediante el software “spot” que reconoce patrones de formas esféricas y similares, en cada micrografía: se midieron los diámetros de todas las partículas que reconoció el software dentro del campo de observación abarcado de cada micrografía, ya que la exactitud del diámetro obtenido depende del uso de un número de partículas estadísticamente grande, y para una muestra suficientemente grande, la orientación errática de las partículas elimina cualquier efecto de la dirección tomada.

### 3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para observar las nanopartículas producidas se realizó caracterización estructural del material sintetizado, mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM), así como las técnicas analíticas de EDS e EELS. En este caso nuestra Institución cuenta con un microscopio muy completo: Phillips Tecnai F20 (Fotografía 3.3), el cual es específico para el trabajo con materiales nanoestructurados por la característica de tener un filamento de emisión de campo, cuya resolución teórica es 0.23 nm.



**Fotografía 3.3** Microscopio electrónico de transmisión del IIM - UMSNH

Después del proceso de molienda (Ilustración 3.5); **I.** Los polvos se introdujeron en alcohol isopropílico y después dispersados usando agitación ultrasónica. **II.** Se separaron las partículas metálicas magnéticas posicionando un magneto sobre la superficie del contenedor (partículas + alcohol) para atraerlas hacia la superficie. **III.** Se dejaron sedimentar completamente y, por su peso, las partículas más pequeñas fueron las últimas en caer al fondo del contenedor. **IV.** El magneto fue de nuevo posicionado hasta por 10 segundos para atraer las partículas más pequeñas. **V.** El magneto fue retirado para obtener las partículas con un tubo capilar. **VI.** Finalmente, las partículas fueron depositadas en una rejilla de Cobre, para montarla en el microscopio electrónico de transmisión y así,

caracterizar su estructura, morfología, composición, tamaño de partícula y distribución de tamaño.

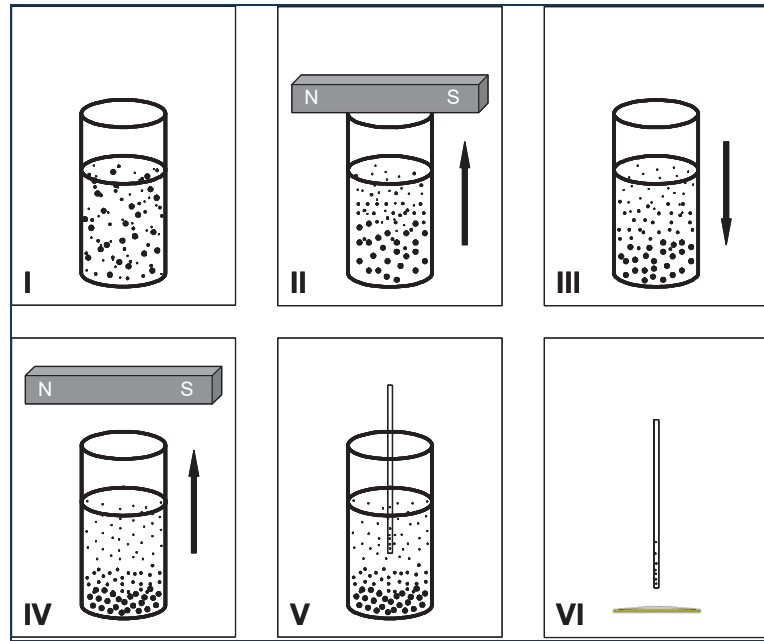


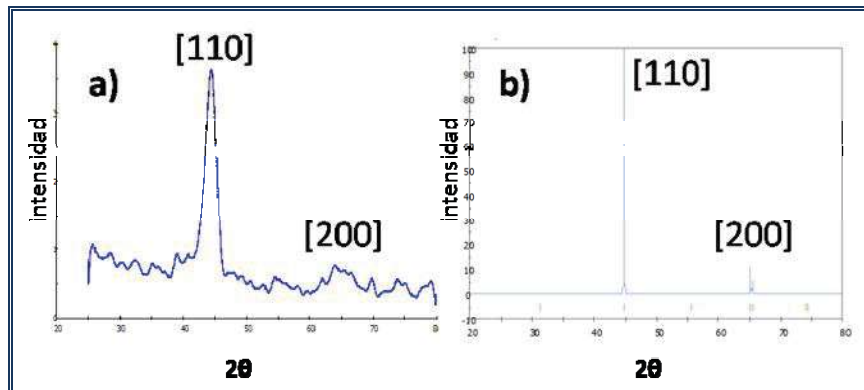
Ilustración 3.5 Preparación de la muestra de polvo para MET

1. C. Suryanarayana “*mechanical alloying and milling*” Prog. Mat. Sc. 46 (2001) chap. XV p. 147
2. **8000M mixer-mill operating manual**

# Capítulo IV Análisis y discusión de resultados

## 4.1 Difracción de rayos x

El Difractograma 4.1 muestra el patrón de difracción característico de polvo de hierro cristalino usado como materia prima, donde se observan tanto sus picos característicos así como el ángulo donde se difractan con mayor intensidad:  $44.39^\circ$  del plano (110) y  $64.59^\circ$  del (200)<sup>19</sup> y con un parámetro de red de  $a=2.886\text{\AA}$ . Su sistema cristalino<sup>20</sup> es bcc y grupo espacial  $Im\text{-}3m$  (229). Éste es usado como referencia para las posteriores etapas de la presenta investigación.



**Difractograma 4.1** Polvo de hierro elemental a) experimental y b) teórico

---

<sup>19</sup> Pdf-2 database ICDD (*International Centre for Diffraction Data*)

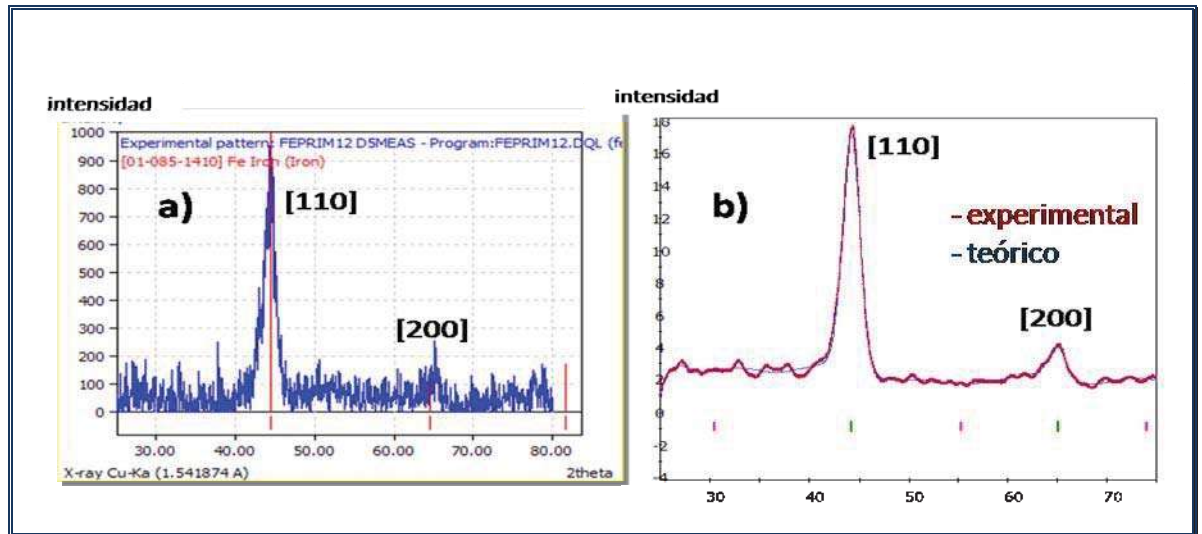
<sup>20</sup> En teoría son posibles treinta y dos clases cristalinas; pero sólo una docena de clases incluye a casi todos los minerales comunes, y algunas clases nunca se han observado. Las treinta y dos clases se agrupan en seis *sistemas cristalinos* principales (*cúbico, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico, triclinico y hexagonal*), caracterizados por la longitud y posición de sus ejes (líneas imaginarias que pasan por el centro del cristal e intersectan las caras definiendo relaciones de simetría en el cristal). Los minerales de cada sistema comparten algunas características de simetría y forma cristalina, así como muchas propiedades ópticas importantes. Los seis *sistemas cristalinos* tienen mucha importancia para los científicos; ya que la especificación del sistema es necesaria en la descripción de cualquier mineral



El Difractograma 4.2 muestra el patrón de difracción del mismo polvo de hierro molido después de 12 horas en un molino de alta energía; a) indexado, donde se observa además de sus picos característicos, que no hay contaminación aparente<sup>21</sup>. Con la molienda mecánica de alta energía, se produce desorden planar en la estructura del material y esfuerzos locales típicos de este proceso, que se aprecian en la reducción de intensidad en los picos de difracción que indican disminución del estado cristalino ó tamaño de cristal, abriendo así la posibilidad de encontrar nanocristales. En el inciso b) se muestra el patrón refinado mediante el método de Pawley con buenos valores de  $R_{wp} < 12$  y  $R_p < 10$ , de donde se obtiene que el parámetro de red es ahora  $2.939087 \text{ \AA}$ , lo cual indica un incremento importante atribuido a la deformación del material como consecuencia de la inducción, durante el aleado mecánico, de muchos defectos de red como dislocaciones, fallas de apilamiento, etc. Por otro lado, del refinamiento se obtiene el valor del tamaño de cristal siendo aproximadamente igual a 49 nm, característica de un material nanoestructurado, además, el esfuerzo residual presenta un valor de 0.03, lo cual confirma, dado el proceso de molienda, que el material está influenciado ahora principalmente por el tamaño de cristal y por una fracción menor de esfuerzos internos.

---

<sup>21</sup> Cabe mencionar que con ésta técnica no se detectan fases presentes menores al 5% en peso, debido a que estarían, en caso de existir, inmersas dentro del ruido de fondo en el difractograma



**Difractograma 4.2** Hierro a 12 hrs de molienda a) indexado y b) refinamiento Pawley

Aunque en éste caso se determinó que, debido al peso final de las bolas, hubo una mínima incorporación de hierro hacia la muestra, debido a la naturaleza misma del polvo, se pudo cuantificar, sin que ésto sea un problema, ya que es el mismo elemento químico: ya se había previsto desde el inicio y por eso se utilizó un vial de acero.

Entonces, el hierro permanece estable durante el proceso de molienda mecánica de alta energía con sus mismos sistema cristalino y grupo espacial y además, por necesidad no existe ningún otro elemento ó fase contaminante que se pueda incorporar y afectar la cinética del proceso.

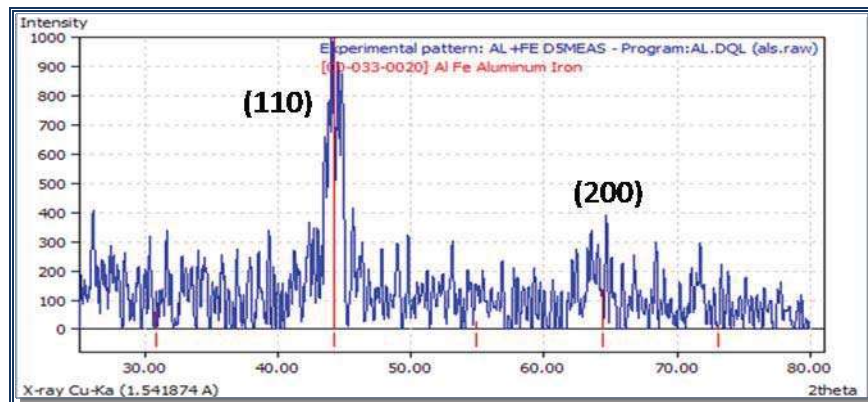
Ahora bien, para sintetizar<sup>22</sup> el intermetálico AlFe que sería utilizado como ACP dada su dureza y ventajas sobre la contaminación de los polvos de hierro durante la

---

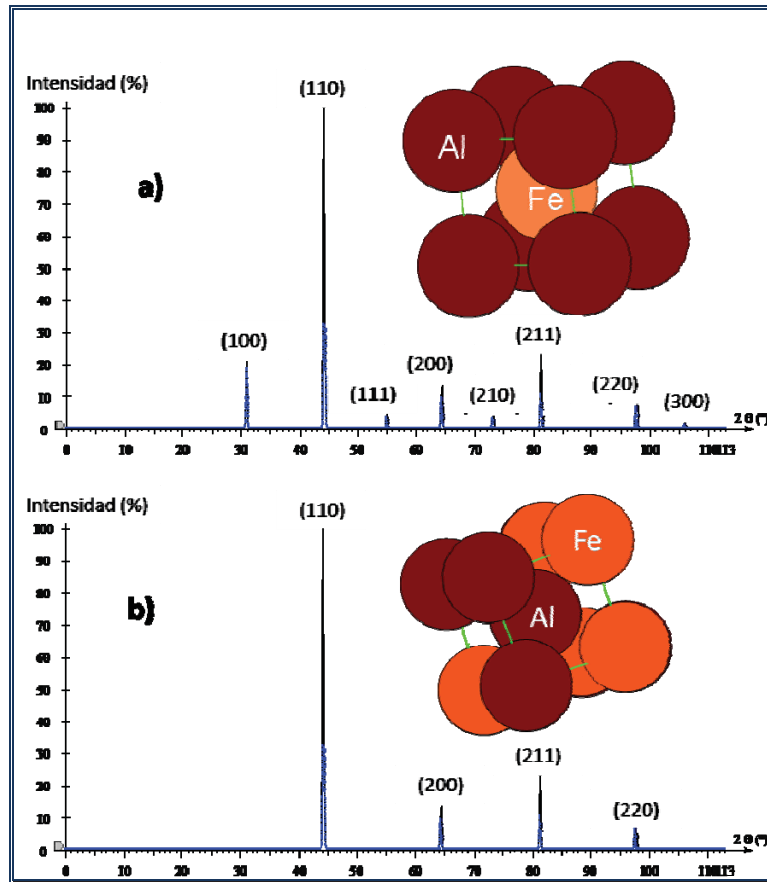
<sup>22</sup> **Síntesis:** proceso de obtención de un compuesto a partir de sustancias más sencillas. Básicamente hay dos clases de síntesis; *química* y *mecánica*. La *síntesis química* consiste en obtener compuestos químicos a partir de reacciones químicas (producidas por cambios de energía) de sustancias más simples. Los objetivos principales de la síntesis química son la creación de nuevas sustancias químicas, así como el desarrollo de métodos más baratos y eficaces para sintetizar sustancias ya conocidas. Normalmente, basta con la purificación de sustancias naturales para obtener un producto químico o aprovechar el uso de ese producto como materia prima para otras síntesis. La *síntesis mecánica* tiene fundamentalmente los mismos objetivos pero, sin que los cambios de energía lleguen a producir reacciones químicas, por ejemplo; transiciones de un elemento de una forma alotrópica a otra

molienda de componentes dúctil (Fe)-frágil (intermetálico AlFe), se realizó la molienda empleando polvos elementales de hierro y aluminio por un periodo de 7.5 horas. El Difractograma 4.3 experimental muestra que efectivamente éste fue sintetizado. Las características de sus picos; ángulo de difracción, intensidad y planos correspondientes son:  $30.84^\circ$  (100),  $44.23^\circ$  (110),  $54.91^\circ$  (111),  $64.38^\circ$  (200) y  $73.08^\circ$  (210). Su sistema cristalino es bcc y grupo espacial Pm-3m (221).

Cabe mencionar que de acuerdo a trabajos previos realizados sobre esta aleación [R.A. Esparza Muñoz "aleado mecánico y prensado uniaxial del intermetálico FeAl+Mt (Mt=Ce, Ni y Li)" tesis maestría (2002) IIM-UMSNH], este tipo de estructura, siendo intermetálica debe ser ordenada tal y como se muestra en el Difractograma 4.4 a), empero, después de ser producida por la técnica actual se desordena, tal y como puede ser observado de la comparación entre el patrón teórico de la estructura desordenada Difractograma 4.4 b) y el patrón experimental (Difractograma 4.3) lo cual modifica todas sus propiedades.



**Difractograma 4.3** Patrón experimental del intermetálico AlFe sintetizado por molienda mecánica

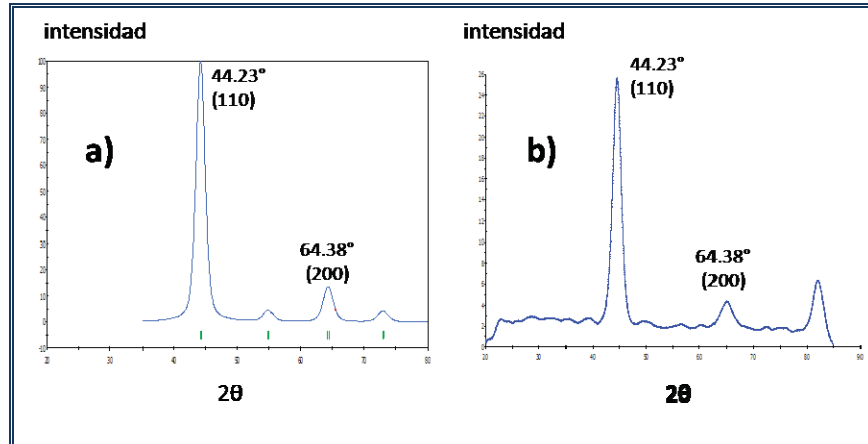


**Difractograma 4.4** AlFe teórico a) ordenado y b) desordenado

Particularmente hablando en las de difracción, los planos cuyas sumatorias al cuadrado de los índices de Miller sean no pares, desaparecen de la estructura provocando consecuentemente, un cambio en el grupo espacial. En pocas palabras, esto indica que los planos (100), (111), (210) entre otros no aparecen en el difractograma, sin embargo, siendo el más evidente, dada su mayor intensidad original (como estructura ordenada), los planos del tipo (100), situación que coincide perfectamente con la estructura observada, después de ser sintetizada, en el Difractograma 4.3.

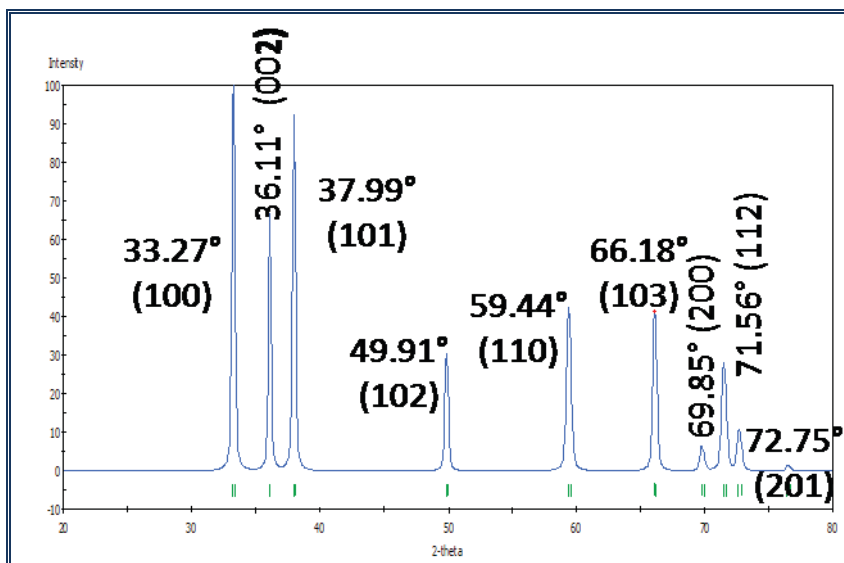
El Difractograma 4.5 corresponde a un patrón calculado de la estructura con el propósito de saber cual es aproximadamente el tamaño de cristal, para éste a) se empleó una función tipo pseudo-Voigt de forma del pico, la cual se presenta para las dos contribuciones al ancho, es decir, el tamaño de la cristalita y micro esfuerzo. Como se

puede notar por comparación, el tamaño de cristal de partida de esta aleación b) corresponde aproximadamente a 30 nm, que es el tamaño teórico correspondiente al teórico a).



**Difractograma 4.5** AlFe a) teórico pseudo-Voight y b) experimental suavizado

El otro ACP que fue seleccionado también dada su dureza y ventajas sobre las posibilidades de contaminación de los polvos de hierro, fue el nitruro de aluminio, cerámico que fue molido por 12 hrs junto con el polvo elemental de hierro para llevar a cabo una molienda de componentes dúctil (Fe) - frágil (AlN). El Diffractograma 4.5 corresponde a la estructura teórica del nitruro de aluminio, sus picos característicos con el ángulo de difracción con mayor intensidad y sus correspondientes planos: 33.27° (100), 36.11° (002), 37.99° (101), 49.91° (102), 59.44° (110), 66.18° (103), 69.85° (200), 71.56° (112), 72.75° (201) y 76.61° (004). Su sistema cristalino es hexagonal y grupo espacial P63-mc (186).



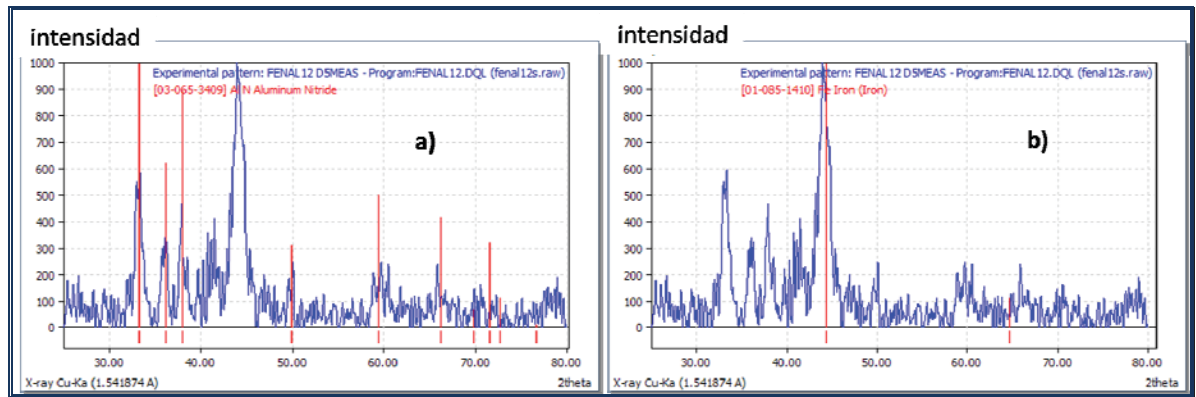
**Difractograma 4.5** Patrón teórico de AlN

El Difractograma 4.6 muestra después de las 12 horas de molienda, la indexación de a) la estructura de AlN en la mezcla de polvos, se observa perfectamente en b) la indexación de hierro con sus mismos picos característicos, sistema cristalino y grupo espacial, por separado con respecto al cerámico.

Estos resultados indican primeramente que, ambas fases son estables en el sistema de molienda es decir, como se encuentran separadas esto indica que no hay reacción o descomposición alguna que resulte de la molienda mecánica de los componentes e inclusive solubilidad apreciable entre ambas.

Únicamente se aprecia entre el difractograma del Fe elemental y el Fe molido 12 hrs, un aumento de intensidad de los picos 44.39° del plano (110) y 64.59° del (200), debido a la posible incorporación de hierro proveniente de los medios de molienda (contenedor y bolas). Como se sabe la molienda mecánica no queda exenta de la posibilidad de contaminación, similar a lo que sucede en casi todos los procesos de síntesis, sin embargo, en este proceso la contaminación puede ser controlada, es decir, puede de alguna forma ser preferentemente elegida, en los dos casos de molienda dúctil y frágil,

ambos medios de molienda fueron elegidos de acero endurecido eligiendo preferentemente así la incorporación de hierro al material, lo cual queda controlado dentro del sistema.

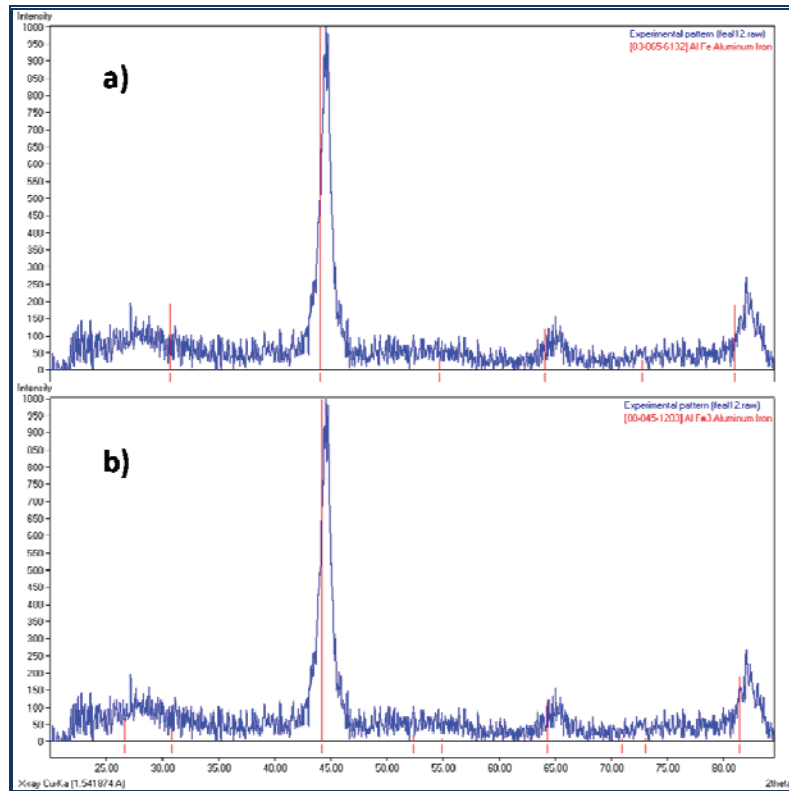


**Difractograma 4.6** Patrones experimentales de a) nitruro de aluminio y b) hierro, de la molienda de 12hrs

El Difractograma 4.7 corresponde a la molienda mecánica de 12 hrs de polvo de hierro elemental con el segundo ACP, el intermetálico AlFe sintetizado. Se observa en b) un corrimiento del pico con mayor intensidad hacia ángulos más pequeños respecto de a) AlFe, con lo que se determinó que en ésta molienda se llegó al aleado mecánico, debido a que la fase sintetizada fue AlFe<sub>3</sub>, como se muestra en b) debido a la mejor indexación con ésta fase; cuyos picos característicos del ángulo de difracción con mayor intensidad y sus correspondientes planos son: 44.24° (220), 64.35° (400) y 81.41° (422). Su sistema cristalino es bcc y grupo espacial Fm-3m (225).

Entonces, la reducción de tamaño de las partículas durante el proceso de molienda mecánica, el desordenamiento de la red (que mejora el movimiento de dislocaciones) que lleva a la modificación de la estructura cristalina a otra de mayor simetría (<sup>fcc</sup>AlFe → <sup>bcc</sup>AlFe<sub>3</sub>), así como la alta afinidad del Al en el Fe, fueron los efectos que resultaron en la síntesis de ésta fase intermetálica, mediante aleado mecánico. Se deduce también que la reacción que procedió fue:





**Difractograma 4.7** Patrón experimental indexado para a) AlFe y b) AlFe<sub>3</sub>

Debido a que esto escapa al objetivo de éste estudio; modificación del proceso de molienda mediante la incorporación de ACP sin que éste llegue al aleado mecánico, no se prosiguió con posterior caracterización de éste compuesto.

La energía introducida al material que está siendo procesado es almacenada básicamente como *desorden atómico* y *creación de límites de grano*:

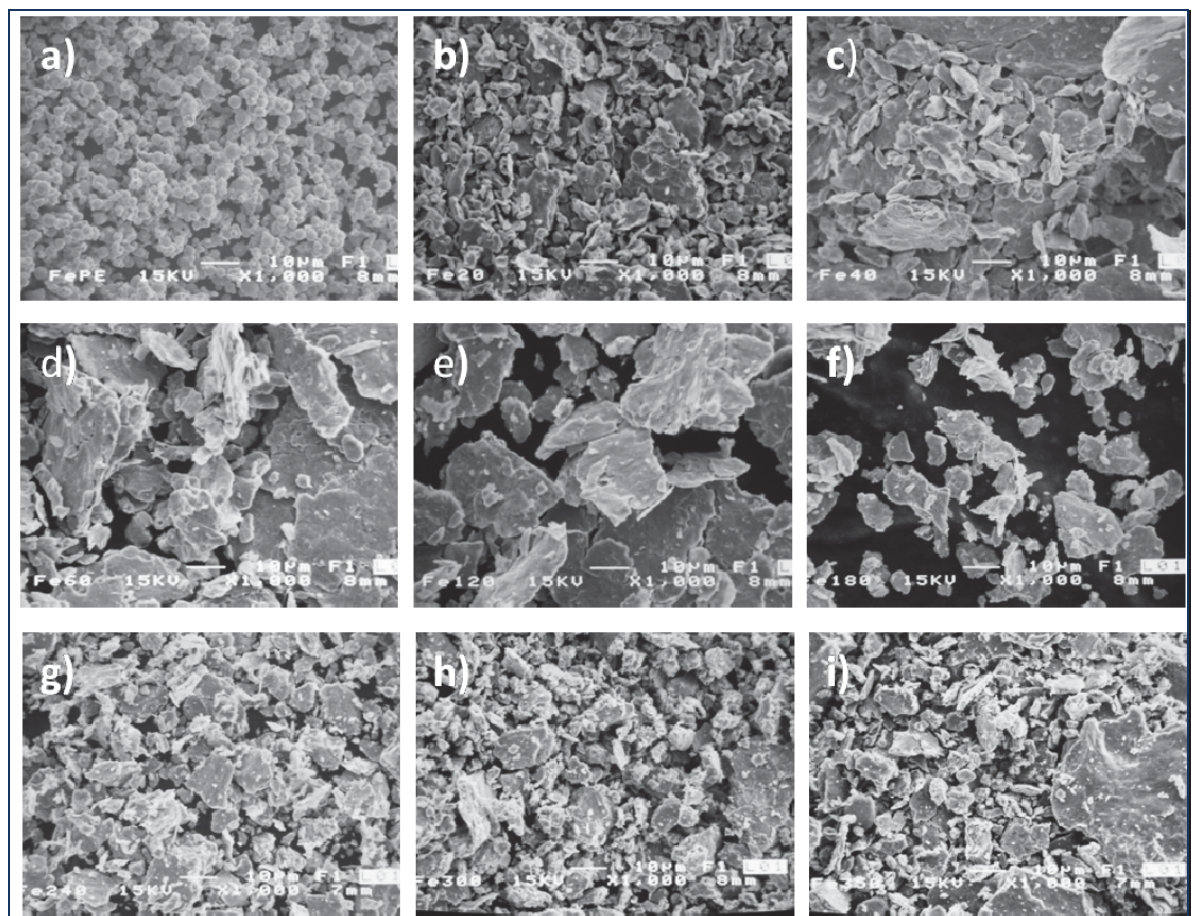
$$\Delta G (\text{molienda}) = \Delta G (\text{desorden}) + \Delta G (\text{límites de grano})$$

Cuando predomina el desorden tiende a obtenerse un proceso de *aleado mecánico* y, cuando predomina la creación de límites de grano, existe una tendencia sólo a producir *molienda mecánica*.



## 4.2 Microscopía electrónica de barrido

El objetivo de la molienda mecánica de hierro elemental para diferentes intervalos de tiempo, fue dirigido hacia la identificación, de acuerdo con el mecanismo de molienda, de las etapas de reducción de tamaño, obteniendo muestras cada 20 minutos para su observación en MEB. En las diferentes etapas presentadas en la Figura 4.1 se aprecian características de tamaño y reducción de tamaño para algunos tiempos empleados.



**Figura 4.1** MEB de hierro a) sin moler, b) 20min, c) 40min, d) 1hr, e) 2hrs, f) 3hrs, g) 4hrs, h) 5hrs, i) 6hrs

Como se muestra en el inciso a) correspondiente al polvo inicial, el tamaño es uniforme. Al someter a las partículas de polvo al constante proceso de molienda mecánica,

comienzan a estar sujetas a repetida deformación y unión entre las mismas lo cual incrementa la aglomeración, esto puede observarse en el inciso b), con el incremento en el tiempo de molienda incisos c), d) y e) se incrementa la soldadura en frío de los mismos y como consecuencia de esto se incrementa substancialmente el tamaño de partícula hasta lograr aglomerados de aproximadamente  $20\mu\text{m}$ , en la micrografía de inciso f) se presenta que, debido a la dureza conferida por la deformación y al trabajado en frío, los grandes aglomerados comienzan a fracturarse, por lo que observamos una mayor distribución de tamaños y alguna fracción pequeña de partículas de rangos de tamaño sub-micrónicos. Subsiguientemente, las etapas anteriores se repiten, dado que las partículas más pequeñas tienden a aglomerarse con otras y las más grandes tienden a fracturarse entre ellas incisos g) y h), en un ciclo continuo, con una tendencia a lograr un tamaño uniforme final i), hacia el equilibrio del sistema. Se logra equilibrio en estado estable a un tiempo dado, por el balance entre la velocidad de soldadura que tiende a incrementar el tamaño de partícula promedio, y la velocidad de fractura que tiende a disminuir el tamaño promedio del material; ya que las partículas más pequeñas son capaces de soportar la deformación sin fracturarse, tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño de partícula intermedio. Sin embargo, hacia dicho equilibrio existen algunas etapas en donde se presenta una fracción mayor de pequeñas partículas, siendo esos puntos de interés donde estará centrado el presente trabajo.

La Figura 4.2 es una gráfica que ilustra los distintos tamaños que se van presentando durante el proceso, datos que fueron colectados del análisis de las micrografías obtenidas por MEB. Los valores máximos representan el tamaño de los aglomerados que se forman, los valores mínimos representan el tamaño de las partículas más pequeñas que se obtienen debido al fenómeno de fractura, y se muestra también el promedio de éstos valores. Aunque el polvo elemental tiene en promedio  $1.4\mu\text{m}$ , dicha gráfica muestra que la materia prima (polvo primario) tiene tamaños mayores y menores a éste valor<sup>23</sup>.

---

<sup>23</sup> Para las mediciones se utilizó el software de *Diagnostics Instruments, Inc.* para Windows “spot” versión 4.1.1

En la misma gráfica se puede observar que una mayor aglomeración predomina en las primeras etapas, dado que hay tamaños máximos muy altos, observándose así una distribución de tamaño muy amplia y un tamaño promedio mayor y muy variante tomando como referencia un tiempo menor a 160min.

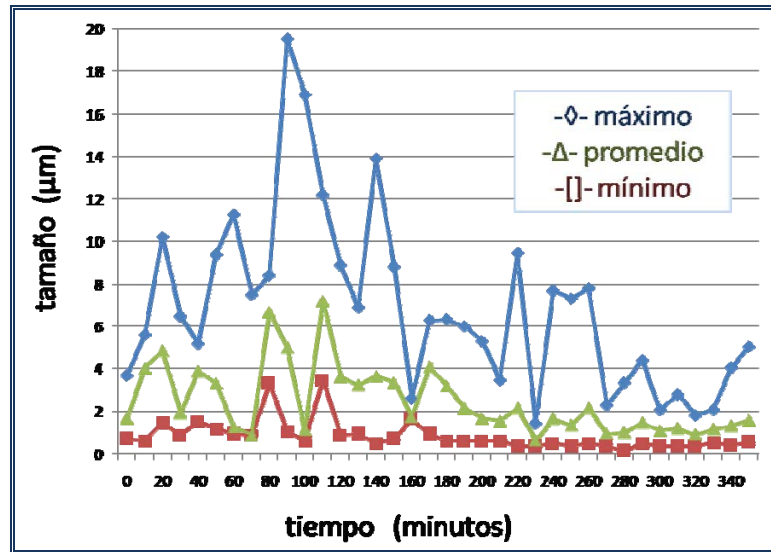


Figura 4.2 Reducción de tamaño del hierro en molineta mecánica

Por arriba de este tiempo es evidente la reducción del tamaño máximo y promedio de las muestras, por lo que este punto representa un cambio drástico en las condiciones de molienda. Observando esta grafica para el tiempo igual a 230min, se puede notar en este punto todos los tamaños de partícula disminuyen por debajo de las dos micras situación que no se vuelve a repetir en el proceso, siendo este punto elegible para la medición de la fracción de partículas nanométricas.

Conforme el proceso avanza hacia las últimas etapas, predomina la fractura; los aglomerados desaparecen, tendiendo así a un tamaño promedio constante. La Figura 4.3; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** es una tabla de un extracto de algunos valores de la Figura 4.2, donde se observa la reducción de tamaño del hierro; muestra cómo el tamaño promedio de partículas decrece conforme el tiempo de molienda aumenta. Puede notarse que la reducción efectiva (hacia el final del proceso) de tamaño de

partícula promedio es prácticamente nula, una vez efectuado el proceso para estas condiciones.

<i>tiempo</i>	0	20 min	40 min	2 hrs	3 hrs	4 hrs	6 hrs
<i>tamaño promedio</i> ( $\mu\text{m}$ )	1.66	4.84 $\mu\text{m}$	3.87 $\mu\text{m}$	3.61 $\mu\text{m}$	3.20 $\mu\text{m}$	1.64 $\mu\text{m}$	1.59 $\mu\text{m}$

**Figura 4.3** Tamaño promedio de partícula como función del tiempo

En cada molienda, el agente controlador de proceso se adsorbe<sup>24</sup> sobre la superficie de las partículas de polvo, minimiza la soldadura en frío entre partículas ya que reduce su tensión superficial<sup>25</sup> y con esto inhibe su aglomeración. Dado que la energía requerida por el proceso físico de reducción de tamaño  $E$ , está dada por:

$$E = \gamma \cdot \Delta S$$

Donde  $\gamma$  es la energía de la superficie y  $\Delta S$  es el incremento de área superficial; a mayor reducción en la energía superficial, menor tiempo de molienda o menor tamaño final de partícula.

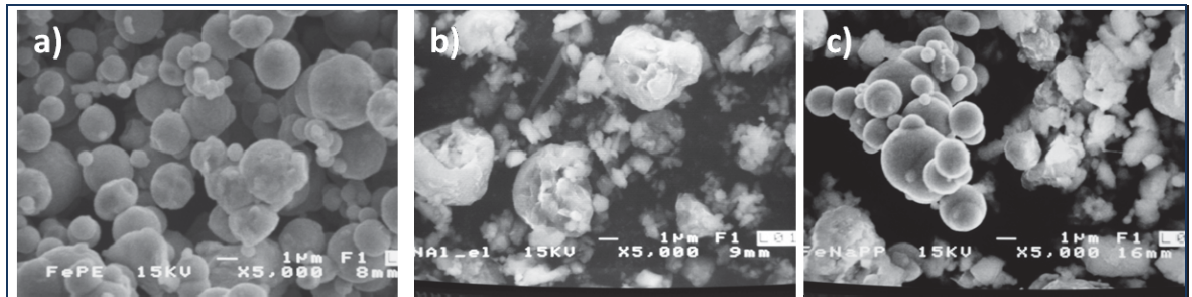
La Figura 4.4 compara el tamaño de partida de los polvos, a) hierro y b) AlN; se puede observar las diferencias de tamaño y morfología con respecto a uno del otro en el inciso c): el polvo de hierro se observa como partículas completamente esféricas, mientras

---

<sup>24</sup> **Adsorción**, unión de los átomos, iones o moléculas de un gas, sólido o de un líquido (*adsorbato*) a la superficie de un sólido o líquido (*adsorbente*). En los sólidos porosos o finamente divididos la adsorción es mayor debido al aumento de la superficie expuesta. En algunos casos, los átomos del *adsorbato* comparten electrones con los átomos de la superficie adsorbente, formando una capa fina de compuesto químico (la *adsorción* es también una parte importante de la catálisis y otros procesos químicos). En la **absorción**, las moléculas de la sustancia adsorbida penetran en todo el volumen del sólido o líquido adsorbente

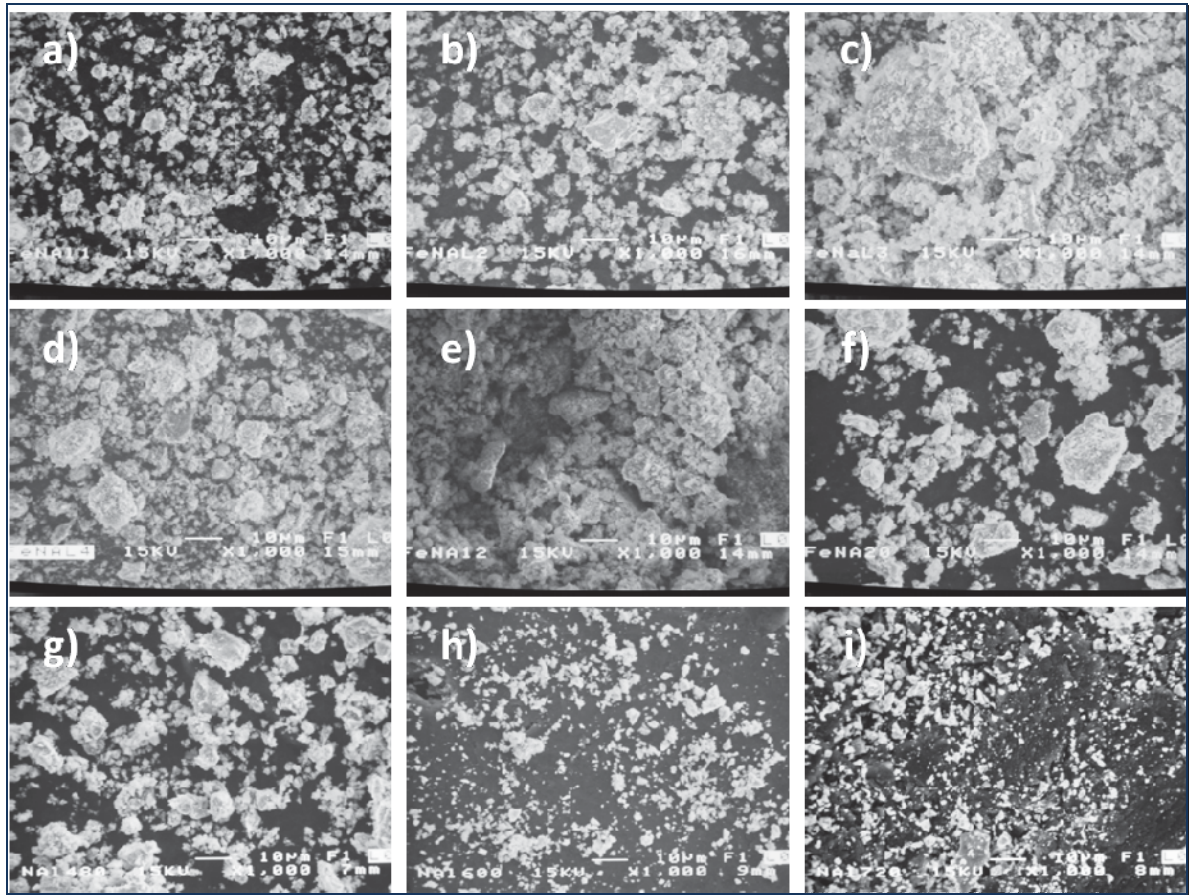
<sup>25</sup> **Tensión superficial**, condición existente en la superficie libre de un cuerpo, resultado de las fuerzas moleculares (*cohesión*), que ejercen una atracción no compensada hacia el interior del cuerpo sobre las moléculas individuales de la superficie (la tendencia de cualquier superficie líquida es hacerse lo más reducida posible como resultado de esta tensión, como ocurre con el *Mercurio*, que forma una bola casi redonda cuando se deposita una cantidad pequeña sobre una superficie horizontal)

el AlN como formas mucho más irregulares en forma, sin embargo, la diferencia en tamaño de las partículas es pequeña.



**Figura 4.4** MEB de a) hierro, b) nitruro de aluminio y c) hierro con nitruro de aluminio

La Figura 4.5 muestra las características de tamaño y reducción de tamaño para algunos tiempos empleados en la molienda correspondiente al hierro con el ACP cerámico (AlN).



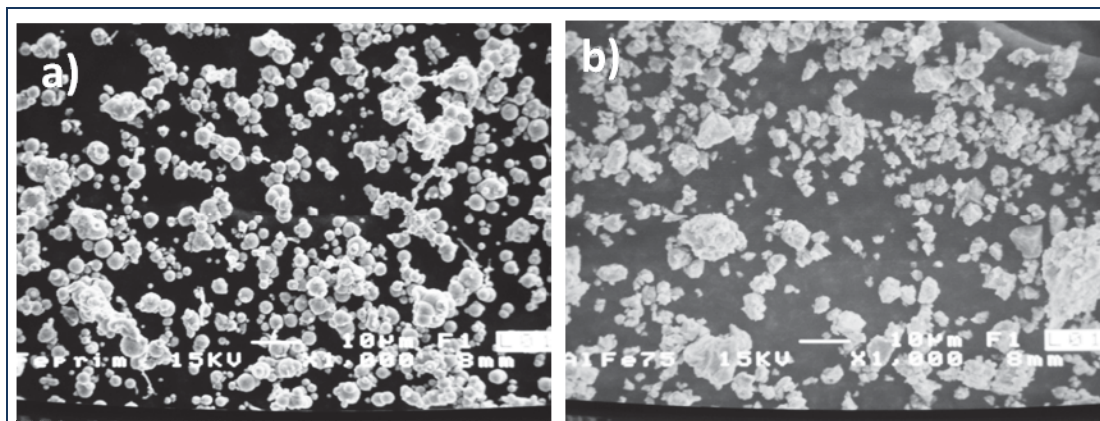
**Figura 4.5** MEB de hierro con el ACP cerámico AlN a) 30min, b) 45min, c) 1hr, d) 2hrs, e) 3hrs, f) 5hrs, g) 8hrs, h) 10hrs, i) 12hrs

Como se muestra en el inciso a) correspondiente a media hora de molienda, las partículas de polvo sometidas al constante proceso, comienzan a estar sujetas a repetida deformación y unión entre ellas, con lo cual se incrementa la aglomeración, que puede observarse desde el inciso b) y, con el incremento en el tiempo de molienda en los incisos c), d) y e) se muestra el aumento de la soldadura en frío de los mismos y como consecuencia se incrementa considerablemente el tamaño de partícula hasta aglomerados de aproximadamente  $12\mu\text{m}$ , que son menores que los aglomerados de hasta  $20\mu\text{m}$  producidos en la molienda de hierro para un tiempo similar. En el inciso f) se presenta el comienzo de la fractura de los grandes aglomerados, debido a la dureza conferida por la deformación y al trabajado en frío, por lo que se observa una mayor distribución de tamaños y una fracción pequeña de partículas sub-micrométricas. Con el incremento en el tiempo del proceso, las

etapas anteriores se repiten; las partículas más pequeñas tienden a aglomerarse con otras, ver inciso g), y las más grandes a fracturarse entre ellas, ver inciso h), en un ciclo continuo hasta llegar a un tamaño uniforme final en i), hacia el equilibrio del sistema. Es evidente que la reducción de tamaño de partícula obtenido mediante el uso de este sistema de molienda, es mayor; se obtuvieron tamaños menores respecto a la molienda de hierro solo, de tal forma que se puede concluir que dicho mecanismo de molienda fue eficiente y cumple con la hipótesis planteada.

Se logra equilibrio en estado estable a un tiempo dado, por el balance entre la velocidad de soldadura (que tiende a incrementar el tamaño de partícula promedio), y la velocidad de fractura (que tiende a disminuir el tamaño promedio del material); ya que las partículas más pequeñas, que son capaces de soportar la deformación sin fracturarse, tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño de partícula intermedio. Sin embargo, los puntos centrales de interés del presente trabajo son cuando hacia dicho equilibrio existen algunas etapas en donde se presenta una fracción mayor de pequeñas partículas.

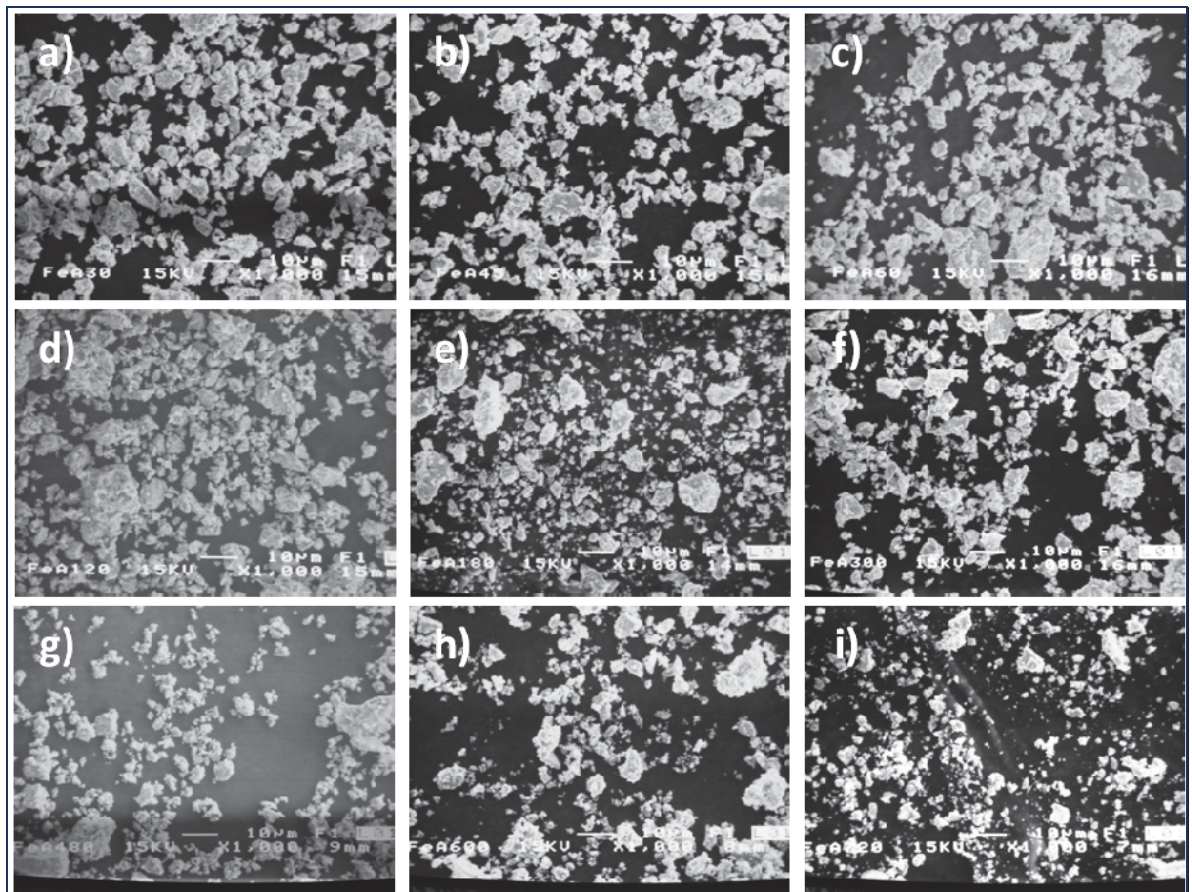
La Figura 4.6 muestra el tamaño y forma del hierro utilizado como materia prima a) y del AlFe intermetálico sintetizado usado como agente controlador de proceso b).



**Figura 4.6** MEB de a) hierro b) intermetálico AlFe sintetizado

Como se puede notar, los tamaños de partícula de ambas fases muy aproximadamente coinciden, aunque se observan más y mayores partículas aglomeradas en la fase AlFe. La homogeneidad en los tamaños de partícula empleados tiende a favorecer las condiciones de molienda de los componentes.

La Figura 4.7 muestra el comportamiento en la reducción de tamaño de partícula de la molienda correspondiente al hierro con el agente controlador de proceso intermetálico AlFe.



**Figura 4.7** MEB correspondiente a la molienda de hierro con el ACP intermetálico AlFe a) 30min, b) 45min, c) 1hr, d) 2hrs, e) 3hrs, f) 5hrs, g) 8hrs, h) 10hrs, i) 12hrs

En el inciso a) corresponde a media hora de molienda, las partículas de polvo comienzan a estar sujetas a repetida deformación y unión entre ellas, con lo cual se incrementa la aglomeración, que inicia desde b) y con el aumento de la soldadura en frío



consecuentemente se incrementa el tamaño de partícula, incisos c), d) y e), hasta formar aglomerados de hasta aproximadamente  $6\mu\text{m}$ , mucho menores en tamaño con respecto a la molienda de hierro ( $20\mu\text{m}$ ), y con el anterior ACP cerámico ( $12\mu\text{m}$ ).

En el inciso f) debido a la dureza conferida por la deformación y al trabajado en frío, comienza la fractura de los grandes aglomerados, resultando en una mayor distribución de tamaños y una pequeña fracción de partículas sub-micrométricas. Después las etapas anteriores se repiten formando un ciclo; g) las partículas más pequeñas se aglomeran con otras h) las más grandes se fracturan entre ellas, continuamente hasta obtener un tamaño uniforme final i), hacia el equilibrio del sistema.

En éste caso la aglomeración de las partículas, que predomina en tiempos cortos, se da en mucho menor grado en comparación con la reducción de tamaño debido al anterior agente controlador de proceso; los pocos aglomerados observados no son mucho más grandes que las partículas iniciales, y al fracturarse éstos debido al fenómeno de endurecimiento por deformación, se obtienen partículas de tamaño similar al inicial. Como resultado, el tamaño de las partículas más pequeñas varía muy poco así como el promedio. Éste comportamiento se ve reflejado también en la Figura 4.9, una gráfica de reducción de tamaño a través del tiempo.

Cabe mencionar que este comportamiento indica que existe una mayor soldadura entre los polvos de Fe con ACP metálico que entre los polvos del sistema Fe con ACP cerámico, ya que los tamaños de aglomerados son menores en el primer caso, esto sugiere que desafortunadamente en este caso los polvos pueden combinarse entre ellos. Esto es, el Fe pasa a tomar parte de la estructura disolviéndose en el intermetálico AlFe presente, siendo esta una razón lógica para entender porque con el tiempo de molienda ellos no se aglomeran ya que tienden a unirse en forma de capas quedando realmente un solo tipo de polvo, mientras que en el caso de los polvos de Fe con ACP cerámico existe una disparidad en las propiedades de las partículas de cada fase de tal forma que la soldadura es menos probable, empero, las partículas cerámicas mas rápidamente fragmentadas con respecto a las metálicas (Fe), terminan incrustándose en las partículas de mayor maleabilidad,

formando partículas de mayor tamaño, pero a la vez endureciéndolas para posteriormente fragilizarlas.

Debido al balance entre la velocidad de soldadura (que incrementa el tamaño de partícula promedio), y la velocidad de fractura (que disminuye el tamaño promedio del material); se logra equilibrio en estado estable para un tiempo dado, ya que las partículas más pequeñas, capaces de deformarse sin fracturarse, se unen en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño de partícula intermedio.

La Figura 4.8 es una gráfica de reducción de tamaño que corresponde a la molienda del hierro con el primer ACP; el cerámico AlN. También se observa claramente la predominante aglomeración en las primeras etapas, tomando 3 horas como punto de referencia, y la fractura en las últimas, esto es, para tiempos mayores a éste punto la reducción de tamaño es más evidente y pronunciada, respecto a la molienda del hierro. Dada la mayor dureza del cerámico que es frágil comparada con la del hierro dúctil, éste se fractura antes mientras se forman aglomerados de hierro, y se incrusta en los aglomerados, aumentando así su dureza y por ende, la fragilidad de éstos, fracturándolos; rompiendo así el equilibrio entre aglomeración y fractura. De igual manera, los valores máximos corresponden al tamaño de aglomerados formados y los valores mínimos al tamaño de las partículas más pequeñas.

Concluyendo, se tiene que con la adición de éste ACP la fractura predomina sobre la aglomeración durante la molienda mecánica, obteniendo así al final tamaños mucho más pequeños que en la molienda del hierro solo. Se puede estimar la fracción aproximada de reducción de tamaño de partícula que es menor en comparación con la molienda de hierro solo, es decir, se redujo un 40% el tamaño de partícula para algún tiempo dado que es mejor en comparación a la molienda de hierro solo.

De esta gráfica se logra observar que el punto de referencia 10 horas de molienda es un punto de inflexión en las gráfica que nos indica el predominio de la fragmentación del

material sobre la aglomeración del mismo siendo este punto el elegido para la realización de las pruebas de microscopía de transmisión en la búsqueda partículas nanométricas.

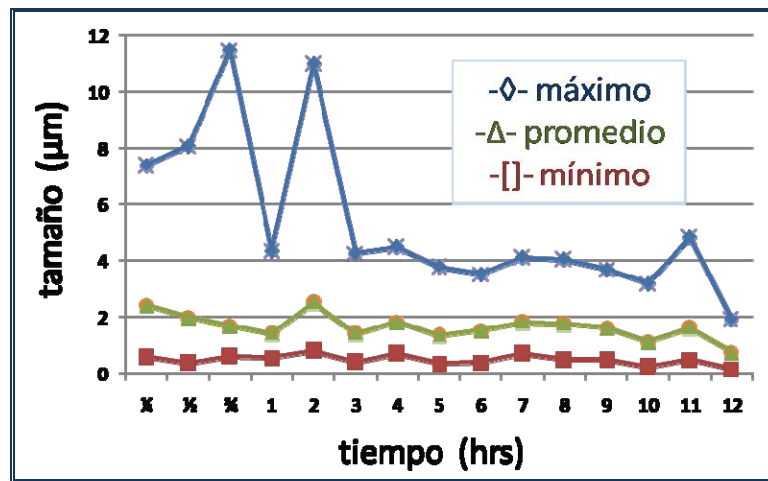


Figura 4.8 Reducción de tamaño de Fe+AlN en molineta mecánica

La Figura 4.9 es una gráfica de reducción de tamaño correspondiente a la molineta del hierro con el ACP intermetálico AlFe, en ella se observa que la aglomeración, que respecto al hierro solo y hierro con ACP cerámico, no es tan pronunciada en las primeras etapas, tomando el punto de 4 horas como referencia. La fractura se manifiesta en mayor grado desde las 5 horas de molineta, y a partir de las 6 horas existe una variación de tamaño promedio muy baja, debido a que la fractura se da en mayor medida en este caso, con respecto a la molineta de hierro solo y de hierro con ACP cerámico.

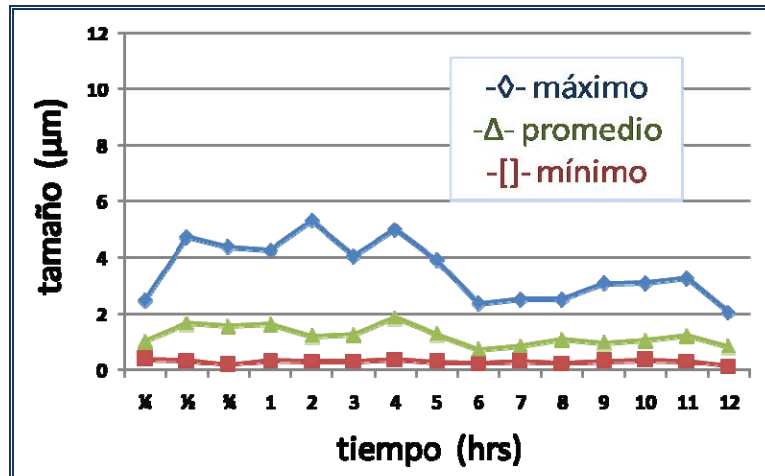


Figura 4.9 Reducción de tamaño del Fe+AlFe en molienda mecánica

La Figura 4.10 es una tabla que muestra una comparación del efecto en la reducción de tamaño de los dos ACP utilizados en las moliendas con hierro. Debe tomarse en cuenta que el tamaño de partícula de partida fue para hierro 1.66 micras.

tiempo	tamaño promedio Fe + AlFe	tamaño promedio Fe + AlN
15 min	1.03 µm	2.43 µm
30 min	1.65 µm	1.99 µm
45 min	1.56 µm	1.69 µm
1 hr	1.62 µm	1.41 µm
3 hrs	1.25 µm	1.40 µm
5 hrs	1.27 µm	1.34 µm
8 hrs	1.09 µm	1.75 µm
10 hrs	1.06 µm	1.12 µm
12 hrs	0.84 µm	0.75 µm

Figura 4.10 Reducción de tamaño del hierro con ambos ACP en molienda mecánica

Se puede observar que el ACP cerámico produce un relativo mayor efecto en la reducción de tamaño sin reaccionar con el hierro, en comparación con el ACP intermetálico, que sí reacciona para obtener la síntesis mecano-química de la fase intermetálica  $AlFe_3$ , formando una muestra de un solo compuesto: una aleación. Esto se debe a que el ACP no se incrustó en el polvo de hierro, sino que se aleó con él

(difractograma 4.7 b), perdiendo así su condición de ACP. Por ésto, y debido a que escapa del objetivo fundamental de ésta investigación (que es el uso de un ACP para promover la fractura), no se prosiguió con la caracterización por microscopía de transmisión de los experimentos con el intermetálico.

Sabemos bien que cuando un metal policristalino es deformado plásticamente, ocurre deslizamiento en cada grano y éstos cambian de forma, transformándose a hojuelas, alargándose en la dirección de la deformación.

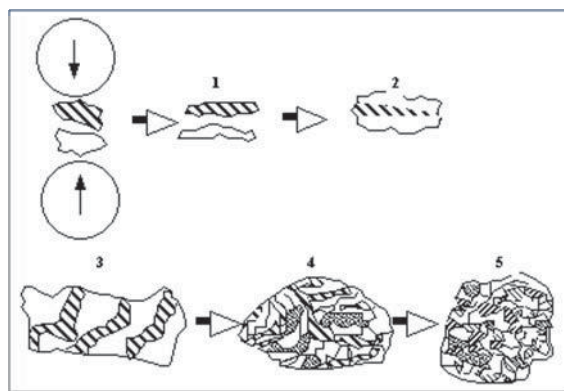
Ahora bien, las partículas pequeñas producto de la reducción de tamaño mediante molienda mecánica, casi siempre presentan esfuerzos no uniformes (que es característico del trabajado en frío de metales y aleaciones), ya que el cambio de forma está determinado no solo por las fuerzas aplicadas al grano como un todo, sino también por el hecho de que cada grano mantiene contacto en sus límites de grano, con todos sus granos vecinos. Debido a ésta interacción entre granos, un grano en una masa policristalina no está libre de deformarse en la forma en la cual lo haría un grano individual sujeto a la misma deformación. Como resultado de ésta restricción impuesta por sus vecinos, un grano deformado plásticamente en un agregado sólido usualmente tiene regiones sometidas a doblez y/o torsión, y a un estado de tensión o compresión no uniforme (es cuando el metal tiene esfuerzos residuales<sup>26</sup> que aumentan la energía total de la estructura). Cada grano está formado por pequeñas regiones con diferente grado de esfuerzos.

Es entonces cuando durante el proceso de molienda mecánica se forman subgranos de cada pequeña región que, debido al deslizamiento inherente de la deformación plástica en la molienda, terminan dividiendo al grano en granos aún más pequeños.

---

<sup>26</sup> Tal esfuerzo es referido a veces como “*esfuerzo interno*” pero, el término no es apropiado ya que todo esfuerzo, residual o externamente producido, es interno. Entonces, el término “*esfuerzo residual*” enfatiza el hecho de que el esfuerzo permanece aún después que las fuerzas externas desaparecen. *Micro esfuerzo* es cuando varía de un grano a otro ó de una parte de él a otra y, *macro esfuerzo* cuando es casi uniforme sobre largas distancias

Esto sucede gracias al efecto del ACP utilizado en la molienda que, con su acción surfactante, rompió el equilibrio del proceso, inhibiendo la soldadura y por ende, ocasionando una marcada tendencia hacia la fragmentación del material; el ACP redujo la tensión superficial de las partículas impidiendo el contacto entre metal y metal requerido para soldarse, como se muestra en la Figura 4.11, en 1) y 2), modificando el modo en que se deforman las partículas; haciendo que se fracturen en mayor medida que la soldadura entre ellas: en éste sistema dúctil/frágil (donde el dúctil es el Fe y el frágil es el ACP cerámico AlN), durante la primer etapa del proceso las partículas metálicas dúctiles son aplanadas y soldadas entre ellas, mientras que las partículas frágiles cerámicas son fragmentadas e incrustadas en las dúctiles, inciso 3). La distancia entre capas de las partículas dúctiles disminuye cada vez más, inciso 4), distribuyéndose las frágiles uniformemente en la matriz dúctil, inciso 5), endureciéndola hasta que, con el efecto del trabajado en frío, fracturan la matriz, resultando en partículas muy pequeñas.



**Figura 4.11** Sistema dúctil-frágil

La alta tasa de esfuerzo debido a la molienda mecánica resulta en la deformación de bandas de corte, consistente en una red de dislocaciones. Con consiguiente molienda mecánica ocurre desestabilización de la fase cristalina debido al aumento tanto de densidad de defectos estructurales (tales como vacancias, dislocaciones, bordes de grano, etc.), como de estas bandas de corte, hasta que las dislocaciones se aniquilan y recombinan para formar bordes de grano de bajo ángulo. La continua reducción de tamaño de grano (y consecuentemente aumento en de límites de grano) contribuye al aumento de energía libre

del sistema (reduciendo la energía de activación necesaria para una reacción). Así, los subgranos formados en ésta etapa, están dentro del rango nanométrico.

Al proseguir la molienda mecánica, se forman bandas de corte en partes del material inicialmente no sometidas a esfuerzo. El tamaño de los subgranos en bandas de corte existentes continuarán refinándose y la orientación de éstos subgranos con respecto a sus vecinos, está completamente al azar, posiblemente por deslizamiento de los límites de grano, formando así un material nanocristalino.

La molienda de hierro con la aleación AlFe, aparentemente no daba motivos para la formación de una tercera fase sobre todo por dos razones: la primera, dado que el tamaño de partícula de partida de ambas era muy dispar, además de que el AlFe siendo un fase previamente formada se constituía como una fase frágil (dura) intermetálica que de acuerdo a sus propiedades ampliamente conocidas, debería ofrecer endurecimiento y fractura a las partículas de hierro, siendo así estos argumentos los que originalmente nos llevaron a pensar en la estabilidad de ambas fases, sin embargo, la reacción para la formación del intermetálico AlFe<sub>3</sub> procedió de acuerdo a su diagrama de fase:

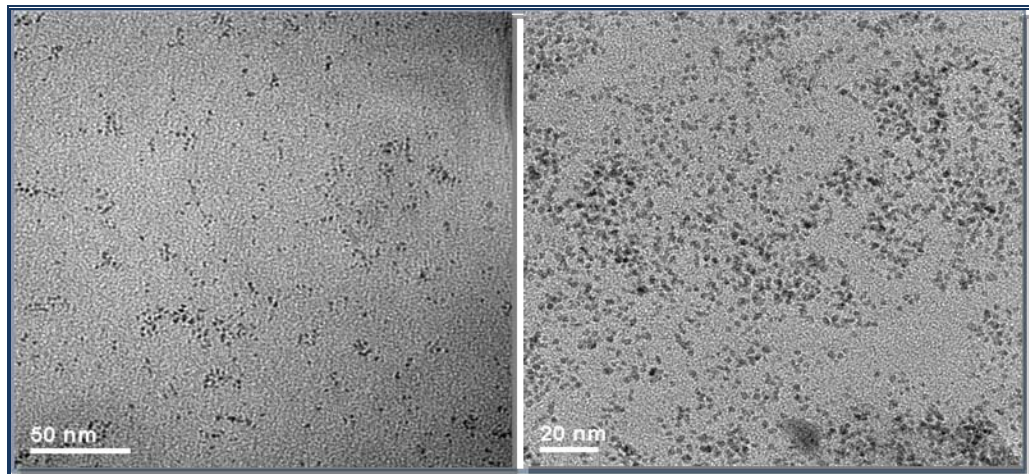


Por un lado, esto demuestra que el AlFe que tradicionalmente es una fase frágil durante la colada convencional cambia sus propiedades en el estado nanocristalino pues fue producida por molienda mecánica, comportándose como una fase dúctil, esto aunque ya ha sido muy comprobado en otros materiales, es nuevo para el caso de esta aleación por tratarse de una composición intermetálica de las cuales tradicionalmente se sabe que son fases frágiles. Por otro lado, de acuerdo al mecanismo de aleación dúctil-frágil, las partículas que en este caso son frágiles (intermetálicas) deberían incrustarse en la fase dúctil (Fe), y debido a sus supuestos pobres mecanismos de difusión y presencia de defectos (dislocaciones vacancias, fallas de apilamiento, etc.) en el caso de la fase frágil, debería impedirse la difusión de hierro hacia la estructura de AlFe, posiblemente no así de los átomos de la estructura AlFe hacia la estructura de Fe. Así las cosas, se supondría que debería haber más movilidad de los átomos en el caso de Fe que los de AlFe, sin embargo,

dada la producción por aleado mecánico de AlFe, cuyo característica es la inducción de tales defectos en fases dúctiles, se comporta como un mecanismo apto en donde se da la solubilidad y aleación de dichos componentes, antes de que la molienda actúe por separado en cada uno reduciendo sólo el tamaño de partícula, ésto aunque teóricamente estaría bien definido para una mezcla de ambos tipos de componentes como sucede en el caso Fe + AlN, experimentalmente es novedoso para el sistema Fe + AlFe.

## 4.2 Microscopía electrónica de transmisión

En esta parte de la investigación se analizó química y estructuralmente las muestras seleccionadas en microscopía electrónica de transmisión, para confirmar la síntesis de nanopartículas. La Micrografía 4.2 muestra la presencia de nanopartículas sintetizadas, obtenidas después de 4 y 10 segundos de exposición al magneto, donde se observan nanopartículas individuales.



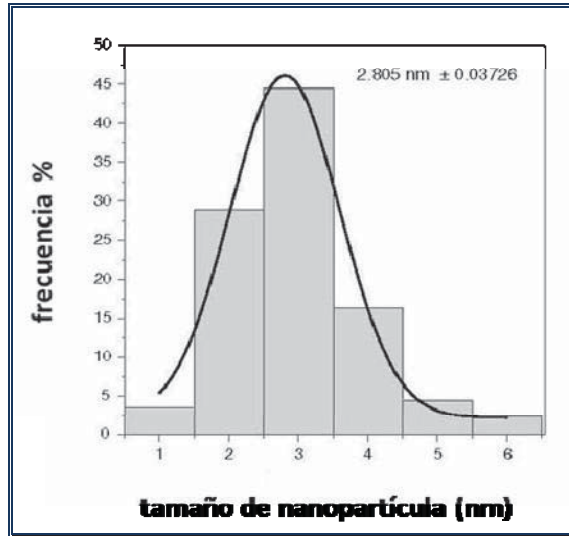
**Micrografía 4.2** Campo claro de nanopartículas



Las imágenes sugieren que bajo las condiciones experimentales presentadas se producen nanopartículas de hierro. Se observa que no son de forma perfectamente esférica y que son cristales individuales, apareciendo en una distribución estrecha de tamaños. Con la ayuda del campo magnético se colectan las partículas más finas. Se observó que la cantidad de nanopartículas colectadas es proporcional al tiempo de exposición al magneto. Es importante mencionar que después del proceso de molienda mecánica se obtiene una distribución de tamaño amplia. Entonces, una pequeña cantidad de partículas dentro del rango nanométrico pueden ser colectadas con la exposición al magneto.

Durante la molienda mecánica de alta energía las partículas de polvo son continuamente deformadas, fracturadas y soldadas. En el presente trabajo el objetivo principal del proceso fue la refinamiento de tamaño de partícula mediante la reducción de tamaño. Sin embargo, para determinado tiempo de molienda de polvo elemental dúctil (hierro), se logra un equilibrio en estado estable atribuido al balance entre el fenómeno de fractura y soldadura en frío de las partículas, lo cual lleva a la obtención de una distribución de tamaño estrecha, es decir, todas las partículas tienden a tener el mismo tamaño. Esta es la razón del uso de ACP que promueve la fractura.

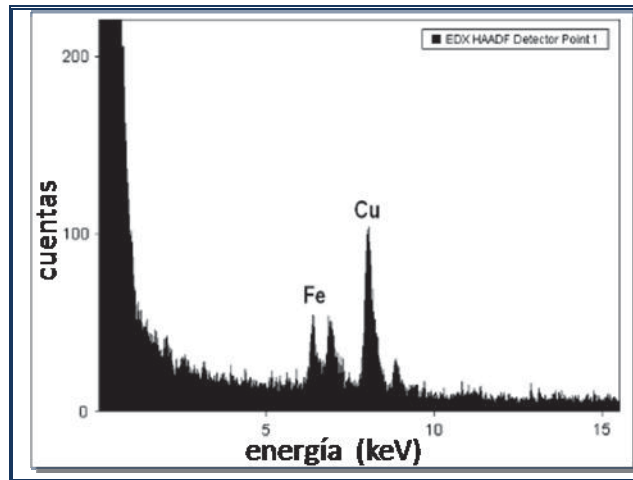
El Histograma 4.1 muestra una distribución de tamaño estrecha; de 1-6 nm, donde el tamaño predominante obtenido es de 3nm. Se encontró que mediante la utilización de este método permite la síntesis de nanopartículas en un rango de tamaño menor a los obtenidos por otros métodos.



**Histograma 4.1** Distribución de tamaño de nanopartículas de hierro sintetizadas

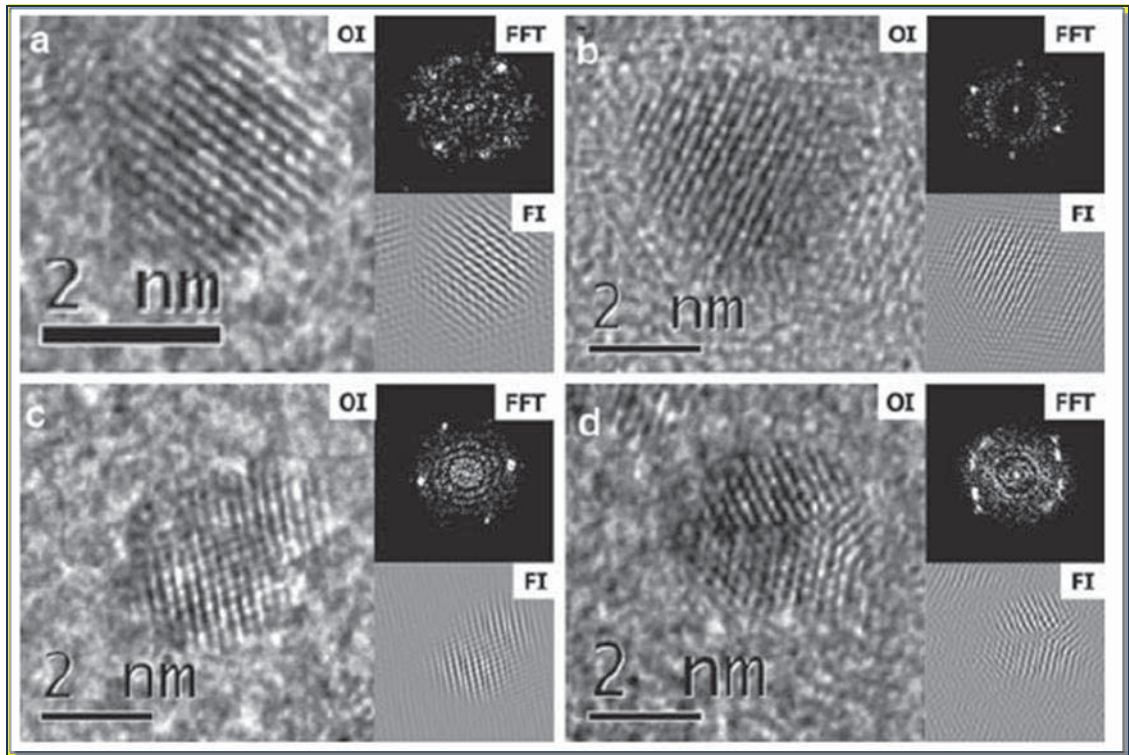
La medición de EDS que se muestra en la Ilustración 4.6, analizó la composición química de algunas nanopartículas individuales se observaron picos en 6.4 y 7.1 keV correspondientes respectivamente a  $k_{\alpha}$  y  $k_{\beta}$  de hierro (mientras que los picos 8 y 8.9 keV corresponden a  $k_{\alpha}$  y  $k_{\beta}$  de cobre de la rejilla donde se montaron las nanopartículas).

Una señal correspondiente a oxígeno no puede ser detectada con ésta técnica (de hecho, no se pueden detectar elementos químicos ligeros, éstos son con numero atómico menor a 12), aún con esto, no se descarta la posibilidad de tener nanopartículas tipo core-shell con una capa protectora de óxido de hierro.



**Ilustración 4.6** EDS de nanopartículas de hierro

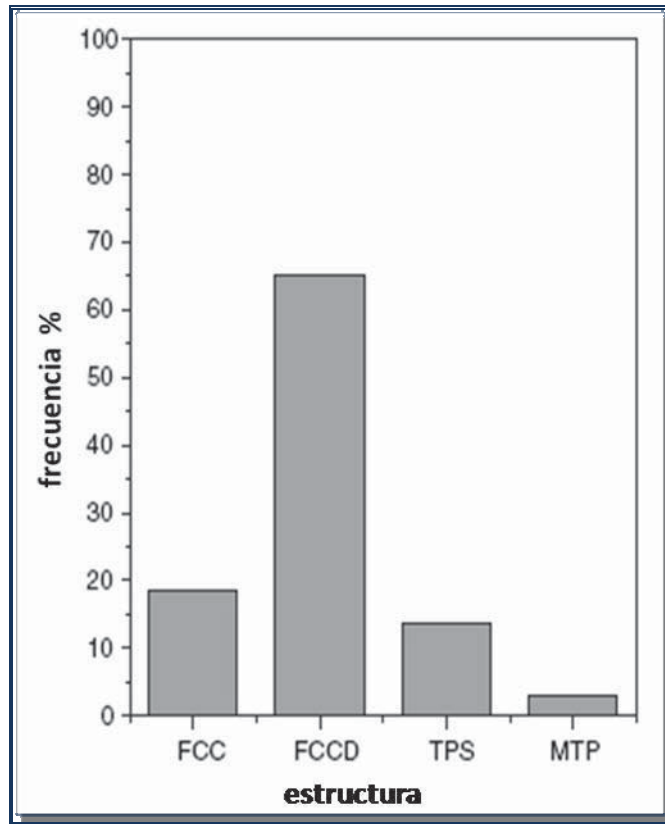
Se analizaron diferentes imágenes de alta resolución correspondiente a algunas nanopartículas individuales para determinar su estructura. Se observaron tanto partículas cristalinas bien definidas, como deformadas; estos diferentes estados de cristalización son asociados a la presencia de diversos defectos en la estructura típicos del proceso de molienda mecánica la cual induce deformación en el material (Figura 4.12).



**Figura 4.12** Micrografías de alta resolución (OI), transformada (FFT) e imagen filtrada (FI)

Las redes de líneas dentro de cada partícula en las micrografías (Figura 4.12, OI's) corresponden a planos atómicos, y esto indica que cada partícula cristalina bien definida es de hecho un cristal individual (monocristales). Las imágenes transformadas a) y b) son nanopartículas fcc en la dirección  $[123]$  y  $[011]$  respectivamente, en c) una fcc-deformada y en d) una decaedra, la presencia de este último tipo de nanopartícula solo se da comúnmente en los diversos sistemas de aleación, en nanopartículas muy pequeñas.

La Gráfica 4.1 muestra las diferentes características estructurales de las nanopartículas sintetizadas: fcc y la mayoría son del tipo fcc-deformadas; comprensible ya que éste método de síntesis implica un alto grado de deformación plástica en el material. También se produjeron nanopartículas con maclado simple (tps) y multi-macladas (mtp); los defectos, tales como dichas maclas y la reducción de tamaño resultan en la disminución del grado de cristalinidad de las nanopartículas.



**Gráfica 4.1** Distribución de estructuras de las nanopartículas de hierro sintetizadas

Hay investigaciones sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas. Las propiedades de las mismas se encuentran fuertemente ligadas a la variedad de tamaños, su distribución y oxidación. Dentro de las tecnologías arriba-abajo (top-down), la molienda mecánica de alta energía es una de las más representativas, un método simple y económico, donde las partículas de polvo del material inicial están sujetas a alta deformación, trabajado en frío y subsecuente fragmentación pero, hay muy pocas investigaciones sobre la producción de nanomateriales. Consecuentemente, en ésta investigación se presentaron resultados derivados de la aplicación de este método de metalurgia de polvos a hierro usado como materia prima, para la obtención de nanopartículas, seguida de su colección exitosa por medio de un magneto.

## Capítulo V Conclusiones

Dados los resultados obtenidos en ésta investigación se demostró que la molienda mecánica de alta energía es una técnica simple, versátil y efectiva para llegar a tamaños nanométricos de partícula a partir de polvos elementales de hierro; se sintetizaron nanopartículas entre el rango de 1-6 nm y se colectaron exitosamente mediante un magneto.

Se comprobó que se pueden producir nanopartículas metálicas mediante molienda mecánica de alta energía; un método alternativo que podría ser la base de un proceso de producción masiva con las ventajas de bajos costos y facilidad de control.

Se identificó como factor crítico que la modificación del proceso (incorporación de un ACP) lleva a reducir la unión entre partículas y por ende, promover su fractura.

Se demostró que un compuesto cerámico usado como ACP promueve la fragmentación en mayor medida que un intermetálico, debido a su mayor dureza, y que con su incorporación en la síntesis se obtiene una mejor distribución de tamaño de nanopartículas sintetizadas mediante molienda mecánica de alta energía.

La molienda mecánica de alta energía produce desorden en la estructura del material, apreciable como reducción de intensidad en los picos de difracción que indica reducción del estado cristalino ó tamaño de cristal, llegando así a producir nanocristales.

La molienda mecánica es muy útil y versátil para sintetizar fases intermetálicas, y otros compuestos que difícilmente se obtendrían por otros métodos, ya que es completamente de estado sólido, fuera de equilibrio, y por esto, las limitaciones de los diagramas de fase no aplican aquí.

El proceso es de naturaleza estocástica y su modelado difícil en extremo además, el movimiento de las bolas es muy complejo y su entendimiento es crucial para estimar la

energía que transmiten al polvo en las colisiones, dependiente también del esfuerzo inducido, velocidad y frecuencia de impacto. Hay muchas variables y la mayoría son interdependientes. Todo esto nos lleva a suponer una tendencia y no una absoluta predicción de la reducción de tamaño, ya que el su mecanismo no está completamente entendido, a pesar de ésta y otras muchas investigaciones sobre el tema.

Analizando éstos resultados, se comprende que la elección del método de síntesis tiene extrema importancia, ya que influye directamente en la estructura final, y ésta gobierna las propiedades del producto, las cuales definirán sus aplicaciones.

## Referencias

1. A.L. Porter, J. Youtie, P. Shapira & D.J. Schoeneck "*refining search terms for nanotechnology*" J Nanopart Res (2007) DOI 10.1007/s11051-007-9266-y
2. J.C. Besley, V.L. Kramer & S.H. Priest "*expert opinion on nanotechnology: risks, benefits, and regulation*" J Nanopart Res (2008) 10:549–558
3. S. Ishizu, M. Sekiya, K.-I. Ishibashi, Y. Negami & M. Ata "*toward the responsible innovation with nanotechnology in Japan: our scope*" J Nanopart Res (2008) 10:229–254
4. A.G. Mamalis "*recent advances in nanotechnology*" Journal of Materials Processing Technology 181 (2007) 52–58
5. C.A. Batt, A.M. Waldron & N. Broadwater "*numbers, scale and symbols: the public understanding of nanotechnology*" J Nanopart Res (2008) DOI 10.1007/s11051-007-9344-1
6. A.D. Maynard & D.Y.H. Pui "*nanotechnology and occupational health: new technologies – new challenges*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:1–3
7. R.N. Kostoff, R.G. Koytcheff & C.G. Y. Lau "*technical structure of the global nanoscience and nanotechnology literature*" J Nanopart Res (2007) 9:701–724
8. J. Kuzma "*moving forward responsibly: oversight for the nanotechnology-biology interface*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:165–182
9. J.J. Welser, G.I. Bourianoff, V.V. Zhirnov & R.K. Cavin III "*the quest for the next information processing technology*" J Nanopart Res (2008) 10:1–10
10. H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. I p. 1-9
11. R.V. Burri & S. Bellucci "*public perception of nanotechnology*" J Nanopart Res (2008) 10:387–391
12. R.P. Feynman, R.B. Leighton & M. Sands "*the Feynman lectures on physics*" Addison-Wesley 1977
13. K.H. Keller "*nanotechnology and society*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:5–10
14. O.M. Castellini, G.K. Walejko, C.E. Holladay, T.J. Theim, G.M. Zenner<sup>1</sup> and W.C. Crone "*nanotechnology and the public: effectively communicating nanoscale science and engineering concepts*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:183–189
15. M.C. Rocco "*US national nanotechnology initiative*" (J. Schulte "*nanotechnology: global strategies, industry trends and applications*" John Wiley & Sons (2005) p. 96-111
16. H. Gu & J. Schulte "*industrial application of nanotechnology in China*" (J. Schulte "*nanotechnology: global strategies, industry trends and applications*" John Wiley & Sons (2005) p.25-41



17. J.M. Balbus, K. Florini, R.A. Denison & S.A. Walsh "***protecting workers and the environment: An environmental NGO's perspective on nanotechnology***" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:11–22
18. P.C. Wu "***need for a new type of venture capital***" (J. Schulte "***nanotechnology: global strategies, industry trends and applications***" John Wiley & Sons (2005) p.127-142)
19. T. Nakahara & T. Imai "***frontier nanotechnology for the next generation***" (J. Schulte "***nanotechnology: global strategies, industry trends and applications***" John Wiley & Sons (2005) p.146-153)
20. J.M. Vivar "***promesas de los nanomateriales para la sociedad del siglo XXI***" Contacto S33 (1999) 5-10
21. M.C. Roco "***possibilities for global governance of converging technologies***" J Nanopart Res (2008) 10:11–29
22. O. Saxl "***nanotechnology in Europe***" (J. Schulte "***nanotechnology: global strategies, industry trends and applications***" John Wiley & Sons (2005) p.62-71)
23. T.-C. Lim & S. Ramakrishna "***next generation applications for polymeric nanofibres***" (J. Schulte "***nanotechnology: global strategies, industry trends and applications***" John Wiley & Sons (2005) p.154-164)
24. I. Kojima & T. Baba "***measurements standards for nanotechnology***" (J. Schulte "***nanotechnology: global strategies, industry trends and applications***" John Wiley & Sons (2005) p.180-196)
25. K. Cho "***optical properties of nanostructures***" (F. Bassani, G.L. Liedl & V. Wyder "***encyclopedia of condensed matter physics***" vol. 4 Elsevier (2005) p. 58-64)
26. F. Fischer "***synthèse et étude de matériaux nanostructurés a base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques***" Ph.D. in Mat. Sc. Thesis (2006) École des Mines de Paris
27. J.M. Hilding "***characterization and applications of multiwalled Carbon nanotubes***" Ph.D. in Chem. Thesis (2004) University of Kentucky
28. M. Moreaud "***propriétés morphologiques multi-échelles et prévision du comportement diélectrique de nanocomposites***" Ph.D. in Eng. (2006) École des Mines de Paris
29. D. Soane, D. Oford & W. Ware "***nanotechnology applications in textiles***" (J. Schulte "***nanotechnology: global strategies, industry trends and applications***" John Wiley & Sons (2005) p.166-179)
30. P.E. Kazin & Y.D. Tretyakov "***nanostuctured oxide superconductors***" (Y. Gogotsi "***nanomaterials handbook***" Taylor & Francis (2006) p. 455-173)
31. D.V. Ca "***nanostuctured assemblies for solid phase extraction of metal ions***" Ph.D. in Chem. Thesis (2005) Miami University
32. J.R. Chelikowsky "***electronic structure of nanostructures***" (F. Bassani, G.L. Liedl & V. Wyder "***encyclopedia of condensed matter physics***" vol. 4 Elsevier (2005) p. 51-58)
33. M. Agio & L.C. Andreani "***electronic states of photonic band gap materials***" (F. Bassani, G.L. Liedl & V. Wyder "***encyclopedia of condensed matter physics***" vol. 4 Elsevier (2005) p. 286-294)

34. F. Wang "*multifunctional nanocomposite co-containing diamond like Carbon thin films*" Ph.D. in Eng. Sc. Thesis (2004) Louisiana State University
35. J. Riu, A. Maroto & F. Xavier Rius "*nanosensors in environmental analysis*" *Talanta* 69 (2006) 288–301
36. M.C. Roco "*nanoparticles and nanotechnology research*" *Journal of Nanoparticle Research* (1999) 1: 1–6,
37. C. Krishnamoorthy, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, R. Nirmala & S. K. Malik "*particle size effect on magnetotransport properties of nanocrystalline Nd<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>*" *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9:765–776
38. S.K. Friedlander "*nanoparticles and their structures: the next generation*" *Journal of Nanoparticle Research* (1999) 1: 159–160
39. O. Stranik, R. Nooney, C. McDonagh & B.D. McCraith "*optimization of nanoparticle size for plasmonic enhancement of fluorescence*" *Plasmonics* (2007) 2:15–22
40. A. Alqudami & S. Annapoorni "*fluorescence from metallic Silver and Iron nanoparticles prepared by exploding wire technique*" *Plasmonics* (2007) 2:5–13
41. J. H. Kang, C. E. Park & Y. H. Jeong "*the effect of nano-sized super paramagnetic particles on the dielectric constant of polyimide*" *Europhys. Lett.*, 74 (5) (2006) 903–908
42. K.T. Thurn, E.M.B. Brown, A. Wu, S. Vogt, B. Lai, J. Maser, T. Paunesku & G.E. Woloschak "*nanoparticles for applications in cellular imaging*" *Nanoscale Res Lett* (2007) DOI 10.1007/s11671-007-9081-5)
43. A. Wolff, A. Csaki & W. Fritzsche "*multicomponent assemblies including long DNA and nanoparticles – an answer for the integration problem?*" (J. Chen, N. Jonoska & G. Rozenberg "*nanotechnology: science and computation*" Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006) p.199-213)
44. S.R. Bhattarai, R.B.K.C., S. Aryal, N. Bhattarai, S.Y. Kim, H.K.Yi, P.H. Hwang & H.Y. Kim "*hydrophobically modified chitosan/Gold nanoparticles for DNA delivery*" *J Nanopart Res* (2008) 10:151–162
45. H.T. Ong, J.S C. Loo, F.Y.C. Boey, S.J. Russell & J. Ma, K-W. Peng "*exploiting the high-affinity phosphonate–hydroxyapatite nanoparticle interaction for delivery of radiation and drugs*" *J Nanopart Res* (2008) 10:141–150
46. Y.T. He, J. Wan & T. Tokunaga "*kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes*" *J Nanopart Res* (2008) 10:321–332
47. D. Mott, J. Luo, A. Smith, P.N. Njoki, L. Wang & C-J. Zhong "*nanocrystal and surface alloy properties of bimetallic Gold-Platinum nanoparticles*" *Nanoscale Res Lett* (2007) 2:12–16
48. C. Kumpf "*structure determination of very small (1–5 nm) nano-particles*" *Appl. Phys. A* 85, 337–343 (2006)
49. J. Chen, M. Yao & X. Wang "*investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO<sub>2</sub> nanoparticles*" *J Nanopart Res* (2008) 10:163–171
50. S.P. Gubin & N.A. Kataeva "*coordination chemistry of nanoparticles*" *Russian Journal of Coordination Chemistry* (2006) Vol. 32, No. 12, pp. 849–857
51. D. Myers "*surfaces, interfaces and colloids - principles and applications*" John Wiley & Sons, Inc. (1999) p. 8-17

52. F.D. Fischer & J. Svoboda "**high temperature instability of hollow nanoparticles**" J Nanopart Res (2008) 10:255–261
53. M.A. Morales, D.S. Williams, P.M. Shand, C. Stark, T.M. Pekarek, L.P. Yue, V. Petkov, & D.L. Leslie-Pelecky "**disorder-induced depression of the Curie temperature in mechanically milled GdAl<sub>2</sub>**" PHYSICAL REVIEW B (2004) 70, 184407
54. N.N. Sharma "**radiation model for nanoparticle: extension of classical Brownian motion concepts**" J Nanopart Res (2008) 10:333–340
55. Y. Gong, T. Andelman, G.F. Neumark, S. O'Brien & I.L. Kuskovsky "**origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification**" Nanoscale Res Lett (2007) 2:297–302
56. D. Beydoun, R. Amal, G. Low & S. McEvoy "**role of nanoparticles in photocatalysis**" Journal of Nanoparticle Research 1: 439–458, 1999
57. D. Geng & G. Lu "**size effect of Gold nanoparticles on the electro catalytic oxidation of Carbon monoxide in alkaline solution**" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:1145–1151
58. J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter & R.R. Adzic "**stabilization of Platinum Oxygen-reduction electro catalysts using Gold clusters**" Science 12 (January 2007) Vol. 315
59. N.I. Hammer, T. Emrick & M.D. Barnes "**quantum dots coordinated with conjugated organic ligands: new nanomaterials with novel photo physics**" Nanoscale Res Lett (2007) 2:282–290
60. N. Poudyal, B. Altuncevahir, V. Chakka, K. Chen, T.D. Black, J.P. Liu, Y. Ding & Z.L. Wang "**field-ball milling induced anisotropy in magnetic particles**" J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) L45–L48
61. D. Minoli "**nanotechnology applications to telecommunications and networking**" John Wiley & Sons, Inc. (2006) p. 111-124
62. N. N. Ledentsov, D. Bimberg, F. Hopfer, A. Mutig, V. A. Shchukin, A. V. Savel'ev, G. Fiol, E. Stock, H. Eisele, M. Dähne, D. Gerthsen, U. Fischer, D. Litvinov, A. Rosenauer, S.S. Mikhrin, A.R. Kovsh, N.D. Zakharov & P. Werner "**sub monolayer quantum dots for high speed surface emitting lasers**" Nanoscale Res Lett (2007) DOI 10.1007/s11671-007-9078-0
63. G. Morello, M. Anni, P.D. Cozzoli, L. Manna, R. Cingolani & M. de Giorgi "**the role of intrinsic and surface states on the emission properties of colloidal CdSe and CdSe/ZnS quantum dots**" Nanoscale Res Lett (2007) 2:512–514
64. C.C. Baker & A. Pradhan "**metal nanoparticles**" (H.S. Nalwa "**encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**" ASP V (2004) 449-473)
65. M.L. Hans & A.M. Lowman "**nanoparticles for drug delivery**" (Y. Gogotsi "**nanomaterials handbook**" Taylor & Francis (2006) p. 637-659)
66. M. Sharon "**core-shell nanoparticles**" (H.S. Nalwa "**encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**" ASP I (2004) p. 517-546)
67. K. Butter "**iron(oxide) ferrofluids: synthesis, structure and catalysis**" Ph.D. in Eng. Thesis (2003) Universiteit Utrecht
68. H.E. Patel, T. Sundararajan & S.K. Das "**a cell model approach for thermal conductivity of nanofluids**" J Nanopart Res (2008) 10:87–97

69. S. Sapara, J. Nanda & D.D. Sarma "*electronic structure of semiconductor nanoparticles*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) III 181-192)
70. A.L. Rogach, D.V. Talapin & H. Weller "*semiconductor nanoparticles*" F. Caruso "*colloids and colloid assemblies*" Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004) p.52-95
71. H. Farsi & F. Gobal "*theoretical analysis of the performance of a model super capacitor consisting of metal oxide nano-particles*" J Solid State Electrochem (2007) 11:1085–1092
72. Q. Wang & A.E. Ostafin "*metal nanoparticles in catalysis*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" vol. V ASP (2004) p. 475-503)
73. B. Chou "*nano-scale modified inorganic-organic hybrid materials as proton conductors*" Ph.D. in Mat. Sc. & Eng. Thesis (2006) Case Western Reserve University
74. S.U.S. Choi "*nanofluids*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. VI p. 757-773)
75. D.W. Zhou, S.L. Li, R.A. Varin, P. Peng, J.S. Liu & F. Yanga "*mechanical alloying and electronic simulations of 2Mg–Fe mixture powders for Hydrogen storage*" Materials Science and Engineering A 427 (2006) 306–315
76. M. Jurczyk, I. Okonska, W. Iwasieczko, E. Jankowska & H. Drulis "*thermodynamic and electrochemical properties of nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Cu-type Hydrogen storage materials*" Journal of Alloys and Compounds (2006) 10.1016/j.jallcom.2006.04.024
77. M. Khrussanova, E. Grigorova, I. Mitov, D. Radev & P. Peshev "*Hydrogen sorption properties of an Mg–Ti–V–Fe nanocomposite obtained by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 327 (2001) 230–234
78. J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, D. Radev & P. Peshev "*Hydrogen sorption properties of the nanocomposites Mg–Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>*" Journal of Alloys and Compounds 345 (2002) 280–285
79. O. Ogunsola & S. Ehrman "*a Monte Carlo and continuum study of mechanical properties of nanoparticle based films*" J Nanopart Res (2008) 10:31–39
80. K. Chattopadhyay & V. Bhattacharya "*embedded metal and alloy nanoparticles*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. III p. 217-232)
81. I. Perelshtein, N. Perkas, Sh. Magdassi, T. Zioni, M. Royz, Z. Maor & A. Gedanken "*ultrasound-assisted dispersion of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles in organic solvents and the use of the dispersion as magnetic cosmetics*" J Nanopart Res (2008) 10:191–195
82. X-M. Liu, S-Y. Fu, H-M. Xiao & L-P. Zhu "*preparation and characterization of complex ferrite nanoparticles by a polymer-pyrolysis route*" Journal of Nanoparticle Research (2006) DOI 10.1007/s11051-006-9180-8
83. S. Abbet & U. Heiz "*nanocatalysis*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. VI p. 161-177)

84. M. Aeschlimann "*electron dynamics in metallic nanoparticles*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. III p. 29-40)
85. S. Polarz "*nanochemistry*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. VI p. 179-196)
86. M.A. Zalich "*physical properties of magnetic macromolecule-metal and macromolecule-metal oxide nanoparticle complexes*" Ph.D. in Chem. Thesis (2005) Virginia Polytechnic Institute and State University
87. B. Wang, W. Feng, M. Wang, T. Wang, Y. Gu, M. Zhu, H. Ouyang, J. Shi, F. Zhang, Y. Zhao, Z. Chai, H. Wang & J. Wang "*acute toxicological impact of nano- and sub micro-scaled zinc oxide powder on healthy adult mice*" J Nanopart Res (2008) 10:263–276
88. D. Alsteens, E. Dague, C. Verbelen, G. Andre, G. Francius & Y.F. Dufrène "*nanomicrobiology*" Nanoscale Res Lett (2007) 2:365–372
89. R. Serna, J. Gonzalo, M. I. Alonso, R. Doole & A. K. Petford-Long "*optical and magneto-optical properties of Fe nanoparticles*" Physical Review B, Vol. 65 (2002) 1-9
90. K.D. Humfeld, A.K. Giri, S.A. Majetich, & E.L. Venturini "*time dependent properties of Iron nanoparticles*" IEEE Trans on Magnetism (July 2001) Vol. 37, No. 4,
91. I. Narita, T. Oku, H. Tokoro & K. Suganuma "*synthesis and structures of Iron nanoparticles coated with Boron nitride nanomaterials*" Journal of Electron Microscopy 55(3) (2006) 123–127
92. R.B. Rakhi, A.L.M. Reddy, M.M. Shaijumon, K. Sethupathi & S. Ramaprabhu "*electron field emitters based on multiwalled Carbon nanotubes decorated with nanoscale metal clusters*" J Nanopart Res (2008) 10:179–189
93. X. Xiong & A. Busnaina "*direct assembly of nanoparticles for large-scale fabrication of nanodevices and structures*" J Nanopart Res (2008) DOI 10.1007/s11051-007-9351-2
94. K. Bayer, K.A. Dick, T.J. Krinke & K. Deppert "*targeted deposition of Au aerosol nanoparticles on vertical nanowires for the creation of nanotrees*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:1211–1216
95. Gerko Oskam "*metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application*" J Sol-Gel Sci Techn (2006) 37: 161–164
96. K.P. Jayadevan & T.Y. Tseng "*oxide nanoparticles*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. VIII p. 333-376)
97. H. Nitani, M. Yuya, T. Ono, T. Nakagawa, S. Seino, K. Okitsu, Y. Mizukoshi, S. Emura & T.A. Yamamoto "*sonochemically synthesized core-shell structured Au-Pd nanoparticles supported on c-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles*" Journal of Nanoparticle Research (2006) 8:951–958
98. Y. Qiang, J. Antony, A. Sharma, J. Nutting, D. Sikes & D. Meyer "*Iron/Iron oxide core-shell nanoclusters for biomedical applications*" Journal of Nanoparticle Research (2006) 8: 489–496

99. B.S.G.R. Nidumolu "*functionalization of Gold and glass surfaces with magnetic nanoparticles using biomolecular interactions*" M.Sc. in Biological and Agricultural Engineering thesis (2001) Louisiana State University
100. S.R. Kanel, D. Nepal, B. Manning & H. Choi "*transport of surface-modified Iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation*" J Nanopart Res (2007) 9:725–735
101. G. Skandan & A. Singhal "*perspectives on the science and technology of nanoparticle synthesis*" (Y. Gogotsi "*nanomaterials handbook*" Taylor & Francis (2006) p. 13-27)
102. E.P. Yelsukov & G.A. Dorofeev "*nanostructure and phases formation under mechanical alloying of binary powder mixtures of Fe and sp-element (M); M = C,B,Al,Si,Ge,Sn*" Hyperfine Interact (2005) 164: 51–65
103. T. Sritharan, F.Y.C. Boey, & A. Srinivas "*synthesis of complex ceramics by mechanochemical activation*" Journal of Materials Processing Technology 192–193 (2007) 255–258
104. S.R. Mekala & J. Ding "*magnetic properties of Cobalt ferrite/SiO nanocomposite*" Journal of Alloys and Compounds 296 (2000) 152–156
105. M. Abdellaoui "*microstructural and thermal investigations of Iron–silicon nanocomposite materials synthesized by rod milling*" Journal of Alloys and Compounds 264 (1998) 285–292
106. A. Szlaferek "*microstructure dependence of the magnetic properties of nanocomposed*" Journal of Alloys and Compounds 282 (1999) 248–251
107. J. Joardar, S.K. Pabi & B.S. Murty "*milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds (2006) 10.1016/j.jallcom.2006.04.045
108. Y. Shen, H.H. Hng & J.T. Oh "*synthesis and characterization of high-energy ball milled Ni–15%Fe–5%Mo*" Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 266–271
109. G. Principi, T. Spataru, A. Maddalena & S. Gialanella "*high-energy ball milling of NiAl(Fe) system*" Hyperfine Interactions 139/140: 315–324, 2002
110. B.F.O. Costa, G. Le Caër & B. Luyssaerta "*Mössbauer studies of phase separation in nanocrystalline Fe<sub>0.552x</sub>Cr<sub>0.45</sub>Sn<sub>x</sub> alloys prepared by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 350 (2003) 36–46
111. B.F.O. Costa, G. Le Caër, M.M. Amado, J.B. Sousa & N. Ayres de Camposa "*magnetic properties of coarse-grained and nanocrystalline Fe–Cr–Sn alloys*" Journal of Alloys and Compounds 308 (2000) 49–55
112. Giovanni Principi "*high-energy ball milling of some intermetallics*" Hyperfine Interactions 134: 53–67, 2001
113. Y.F. Suna, A.M. Zhang, Y. Yin, Y.M. Dong, Y.C. Cui, X. Zhang & J.M. Hongb "*the investigation of adsorptive performance on modified multi-walled carbon nanotubes by mechanical ball milling*" Materials Chemistry and Physics 101 (2007) 30–34
114. J.L. Li, L.J. Wang & W. Jiang "*Carbon microspheres produced by high energy ball milling of graphite powder*" Appl. Phys. A 83 (2006) 385–388

115. J. Tang, C.E. O'Connor & L. Feng "*magnetotransport and antiferromagnetic coupling in nanocomposites EuS-Co*" Journal of Alloys and Compounds 275–277 (1998) 606–610
116. L-L. Wang & J-S. Jiang "*preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by high-energy ball milling*" Physica B 390 (2007) 23–27
117. G.F. Goya "*handling the particle size and distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles through ball milling*" Solid State Communications 130 (2004) 783–787
118. M. Hofmanna, S.J. Campbell, W.A. Kaczmarek & S. Welzel "*mechanochemical transformation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> –microstructural investigation*" Journal of Alloys and Compounds 348 (2003) 278–284
119. R. Janot & D. Guérard "*one-step synthesis of maghemite nanometric powders by ball-milling*" Journal of Alloys and Compounds 333 (2002) 302–307
120. J. Ding, W.F. Miao, E. Pirault, R. Street & P.G. McCormick "*mechanical alloying of Iron-hematite powders*" Journal of Alloys and Compounds 267 (1998) 199–204
121. H.G. Cha, Y.H. Kim, C.W. Kim, H.W. Kwon & Y.S. Kang "*characterization and magnetic behavior of Fe and Nd-Fe-B nanoparticles by surfactant-capped high-energy ball mill*" J. Phys. Chem. C (2006) 10.1021/jp065997s
122. P.P. Chin, J. Ding, J.B. Yi & B.H. Liu "*synthesis of FeS<sub>2</sub> and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing*" Journal of Alloys and Compounds 390 (2005) 255–260
123. Q.A. Pankhursty, N.S. Coheny and M. Odlyha "*thermal analysis of metastable Fe-Cu-Ag prepared by mechanical alloying*" J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 1665–1676
124. D. Kuscer, W.J. Holc & M. Kosec "*formation of 0.65 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–0.35PbTiO<sub>3</sub> using a high-energy milling process*" J. Am. Ceram. Soc., 90 [1] (2007) 29–35
125. K.T. Paul, S.K. Satpathy, I. Manna, K.K. Chakraborty & G.B. Nando "*preparation and characterization of nano structured materials from fly ash: a waste from thermal power stations, by high energy ball milling*" Nanoscale Res Lett (2007) 2:397–404
126. H. J. Goodshaw, J. S. Forrester, G. J. Suaning & E. H. Kisi "*sintering temperature depression in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by mechanical milling*" J Mater Sci (2007) 42:337–345
127. J.C. de Lima, M Schmitt, T.A. Grandi, C.E.M. Campos, H Höln, S.M. Souza & D.M. Trichês "*structural and photoacoustic studies of mechanically alloyed Ga<sub>40</sub>Sb<sub>38</sub>Se<sub>22</sub> powder*" J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 186216 (10pp)
128. K. Saksl, J. Bednarčík, R. Nicula, E. Burkel, S. Roth & H. Franz "*the influence of short-time ball-milling on the stability of amorphous CoFeB alloys*" J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 176215 (14pp)
129. O. Boytsov, A.I. Ustinov, E. Gaffet & F. Bernard "*correlation between milling parameters and microstructure characteristics of nanocrystalline Copper powder prepared via a high energy planetary ball mill*" Journal of Alloys and Compounds (2006) 10.1016/j.jallcom.2006.05.101

130. S. Bergheul, H. Tafat & M. Azzaz "*formation and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> alloys produced by mechanical alloying*" JMEPEG (2006) 15:349-351
131. J.L. Guimarães, M. Abbatea, S.B. Betim & M.C.M. Alves "*preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles produced by ball-milling*" Journal of Alloys and Compounds 352 (2003) 16–20
132. Y. Shi, J. Ding & H. Yin "*CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by the mechanochemical method*" Journal of Alloys and Compounds 308 (2000) 290–295
133. T. Tsuzuki, K. Pethick & P.G. McCormick "*synthesis of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by mechanochemical processing*" Journal of Nanoparticle Research 2: 375–380, 2000
134. X.Y. Qin, J.S. Lee, J.G. Nam & B.S. Kim "*synthesis and microstructural characterization of nanostructured  $\gamma$ -Ni-Fe powder*" NanoStructured Materials (1999) Vol. 11, No. 3, pp. 383–397
135. B. Bokhonov, M. Korchagin & Yu. Borisova "*formation of nanosized particles encapsulated in Boron nitride during low-temperature annealing of mechanochemically treated Fe–BN mixtures*" Journal of Alloys and Compounds 372 (2004) 141–147
136. C. Goujon, P. Goeriot, P. Delcroix & G. Le Caër "*mechanical alloying during cryomilling of a 5000 Al alloy/AlN powder: the effect of contamination*" Journal of Alloys and Compounds 315 (2001) 276–283
137. W. Lu, L. Yang, B. Yan, W-H. Huang & B. Lub "*nanocrystalline Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub> alloys prepared by mechanical alloying and ultra-high-pressure consolidation*" Journal of Alloys and Compounds 413 (2006) 85–89
138. X. Cheng, Y. Ouyang, H. Shi, X. Zhong, Y. Du & X. Tao "*nano-amorphous (FeAl)<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub> alloys prepared by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 421 (2006) 314–318
139. C.L. de Castro & B.S. Mitchell "*nanoparticles from mechanical attrition*" (M.-I. Baraton "*synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles*" ASP (2003) chap. I 1-15)
140. H. Parala "*precursor routes to selected metal and semiconductor nanomaterials*" Ph.D. in Chem. Thesis (2003) Ruhr-University Bochum
141. I.M. Seró "*crecimiento de compuestos II-VI mediante la técnica MOCVD*" Ph.D. in Phys. Thesis (2004) Universidad de Valencia
142. P-Z. Si, C.J. Choi, O. Tegus, E. Brück, D.Y. Geng & Z.D. Zhang "*air stability and magnetic properties of GdN, TiN, and (Gd,Ti)N nanoparticles*" J Nanopart Res (2008) 10:53–58
143. B. Zhang, Y-C. Liao, S.L. Girshick & J.T. Roberts "*growth of coatings on nanoparticles by photoinduced chemical vapor deposition*" J Nanopart Res (2008) 10:173–178
144. C.A. Tyree & J.O. Allen "*foam droplet separation for nanoparticle synthesis*" J Nanopart Res (2008) 10:465–473
145. P. Ifeacho, H. Wiggers, C. Schulz, L. Schneider & G. Bacher "*Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized in a low-pressure flame reactor*" J Nanopart Res (2008) 10:121–127



146. C. Hao, F. Xiao & Z. Cui "*preparation and structure of Carbon encapsulated Copper nanoparticles*" Journal of Nanoparticle Research (2008) 10:47–51
147. L. Lu, S. Hu, H.-I. Lee, C. Wöll & R.A. Fischer "*photoinduced growth of Cu nanoparticles on ZnO from CuCl<sub>2</sub> in methanol*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:491–496
148. N. Savastenko, H.-R. Volpp & O. Gerlach "*synthesis of nanostructured lean-NO<sub>x</sub> catalysts by direct laser deposition of monometallic Pt-, Rh- and bimetallic PtRh-nanoparticles on SiO<sub>2</sub> support*" J Nanopart Res (2008) 10:277–287
149. K. Zdansky, P. Kacerovsky, J. Zavadil, J. Lorincik & A. Fojtik "*layers of metal nanoparticles on semiconductors deposited by electrophoresis from solutions with reverse micelles*" Nanoscale Res Lett (2007) DOI 10.1007/s11671-007-9085-1
150. L. Zhenyu, X. Guangliang & Z. Yalin "*microwave assisted low temperature synthesis of MnZn ferrite nanoparticles*" Nanoscale Res Lett (2007) 2:40–43
151. H. Srikanth, R. Hajndl, C. Chirinos, J. Sanders, A. Sampath & T.S. Sudarshan "*magnetic studies of polymer-coated Fe nanoparticles synthesized by microwave plasma polymerization*" App Phys Lett (2001) Vol. 79, No. 21
152. O. Dmitrieva, M. Acet, J. Kästner, G. Dumpich & W. Wunderlich "*nitrogenation of FePt nanoparticles*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:507–511
153. X.-M. Liu, S.-Y. Fu, H.-M. Xiao & L.-P. Zhu "*preparation and characterization of complex ferrite nanoparticles by a polymer-pyrolysis route*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:1041–1046
154. Y.B. Pithawalla, M.S. El-Shall, S.C. Deevi, V. Strohm & K.V. Rao "*synthesis of magnetic intermetallic FeAl nanoparticles from a non-magnetic bulk alloy*" J Phys Chem (2001) Vol. 105, No. 11, March 22
155. G. Pigozzi "*intermetallic nanoparticles: synthesis and characterization*" Ph.D. in Sc. Thesis (2006) Swiss Federal Institute of Technology Zurich
156. A.A. Zagorodni, G. Salazar-Alvarez & M. Muhammed "*bar-shaped nanoparticles of Iron(II) hydroxide*" J Nanopart Res (2008) 10:377–381
157. H. Jiang, K.-S. Moon, Y. Sun, C.P. Wong, F. Hua, T. Pal & A. Pal "*Tin/Indium nanobundle formation from aggregation or growth of nanoparticles*" J Nanopart Res (2008) 10:41–46
158. R. Anedda, C. Cannas, A. Musinu, G. Pinna, G. Piccaluga & M. Casu "*a two-stage citric acid-sol/gel synthesis of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: study of precursors and final products*" J Nanopart Res (2008) 10:107–120
159. N. Volbers, H. Zhou, C. Knies, D. Pfisterer, J. Sann, D.M. Hofmann & B.K. Meyer "*synthesis and characterization of ZnO:Co<sub>2+</sub> nanoparticles*" Appl. Phys. A (2007) DOI: 10.1007/s00339-007-3960-6
160. C.-T. Wang & S.-H. Ro "*nanoparticle Iron-Titanium oxide aerogels*" Materials Chemistry and Physics 101 (2007) 41–48
161. C.-Y. Liu, C.-F. Chen, J.-P. Leu & Y.-C. Lin "*Iron oxide nanoparticles within the pore system of mesoporous SBA-15 in different acidity: the synthesis and characterization*" J Sol-Gel Sci Techn (2007) DOI 10.1007/s10971-007-1534-x

162. P. Chen, Q-S. Wu & Y-P. Ding "*facile synthesis of monodisperse silver nanoparticles by bio-template of squama inner coat of onion*" Journal of Nanoparticle Research (2008) 10:207–213
163. S. Navaladian, B. Viswanathan, R. P. Viswanath & T.K. Varadarajan "*thermal decomposition as route for Silver nanoparticles*" Nanoscale Res Lett (2007) 2:44–48
164. S. Shanmugam, B. Viswanathan & T.K. Varadarajan "*photochemically reduced polyoxometalate assisted generation of Silver and Gold nanoparticles in composite films: a single step route*" Nanoscale Res Lett (2007) 2:175–183
165. K. Mallick, M.J. Witcomb & M.S. Scurrrell "*self assembly of the metal nanoparticles: formation of the highly oriented, core-shell type, bimetallic Gold–Silver film*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:323–330
166. Q. Zhang, J.Y. Lee, J. Yang, C. Boothroyd & J. Zhang "*size and composition tunable Ag–Au alloy nanoparticles by replacement reactions*" Nanotechnology 18 (2007) 245605 (8pp)
167. W. Wang & G. Cao "*synthesis and structural investigation of Pd/Ag bimetallic nanoparticles prepared by the solvothermal method*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:1153–1161
168. J.Q. Qi, H.Y. Tian, L.T. Li & H.L.W. Chan "*fabrication of CuO nanoparticle interlinked microsphere cages by solution method*" Nanoscale Res Lett (2007) 2:107–111
169. J. Mu, Z. Gu, L. Wang, Z. Zhang, H. Sun & S-Z. Kang "*phase and shape controlling of MnS nanocrystals in the solvothermal process*" Journal of Nanoparticle Research (2008) 10:197–201
170. D.S.A. Simakov & Y. Tsur "*preparation of core-shell Ti-Nb oxide nanocrystals*" Journal of Nanoparticle Research (2008) 10:77–85
171. S. Sakohara & K. Mori "*preparation of ZnO nanoparticles in amphiphilic gel network*" J Nanopart Res (2008) 10:297–305
172. S. Thomas, D. Sakthikumar, Y. Yoshida & M.R. Anantharaman "*spectroscopic and photoluminescence studies on optically transparent magnetic nanocomposites based on sol–gel glass: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*" Journal of Nanoparticle Research (2008) 10:203–206
173. S. Franger, P. Berthet, O. Dragos<sup>1</sup>, R. Baddour-Hadjean, P. Bonville<sup>3</sup> & J. Berthon "*large influence of the synthesis conditions on the physico-chemical properties of nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:389–402
174. J.M.E. Khoury, D. Caruntu, C.J. O'Connor, K-U. Jeong, S.Z.D. Cheng & J. Hu "*poly(allylamine) stabilized iron oxide magnetic nanoparticles*" Journal of Nanoparticle Research (2007) 9:959–964
175. Z.L. Liu, Y.J. Liu, K.L. Yao, Z.H. Ding, J. Tao & X. Wang "*synthesis and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*" Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol. 10, No. 2, March 2002
176. V. Monnier, M. Bacia, J-L. Putaux & A. Ibanez "*TEM characterization of organic nanocrystals grown in sol–gel thin films*" J Nanopart Res (2008) 10:129–139

177. P. Mohanpuria, N.K. Rana & S.K. Yadav "*biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications*" J Nanopart Res (2008) 10:507–517
178. K. Prasad, A.K. Jha & A.R. Kulkarni "*lactobacillus assisted synthesis of Titanium nanoparticles*" Nanoscale Res Lett (2007) 2:248–250
179. C.C. Koch "*structural nanocrystalline materials: an overview*" J Mater Sci (2007) 42:1403–1414
180. J.J. de Barbadillo "*rebirth of mechanical alloying*" Key Eng. Mat. vol. 77-78 (1993) p. 187-196
181. B.H. Lohse "*the controlled ball milling of Titanium and Carbon to form TiC*" Ph.D. in Mat. Eng. thesis (2005) University of Wollongong
182. X.-H. Long, B. Balachandran & B.P. Mann "*dynamics of milling processes with variable time delays*" Nonlinear Dyn (2007) 47:49–63
183. C.G. Tschakarov, G.G. Gospodinov & Z. Bontschev "*über den Mechanismus der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen*" J Solid St Chem 41 (1982) 244-250
184. C. Suryanarayana, E. Ivanov & V.V. Boldyrev "*the science and technology of mechanical alloying*" Mat. Sc. & Eng. A304-306 (2001) p. 151-158
185. S. Indris, R. Amade, P. Heitjans, M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, W. Gruhnert, A. Bolrger & K.D. Becker "*preparation by high-energy milling, characterization and catalytic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*" J. Phys. Chem. B 2005, 109, 23274-23278
186. R.A. Dunlap, S.W. Kehoe, J.R. Dahna & J.W. O'Brien "*preparation of nanocomposite alumina–Sn<sub>2</sub>Fe by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 400 (2005) 252–256
187. H. Moumenia, S. Alleg & J.M. Greneche "*structural properties of Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> nanostructured powder prepared by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 386 (2005) 12–19
188. P.S. Gilman & J.S. Benjamin "*mechanical alloying*" Ann. Rev. Matter Sci. 13 (1983) p. 279-300
189. C. Suryanarayana "*mechanical alloying and milling*" Prog. Mat. Sc. 46 (2001) chap. XVI p. 150-158
190. F.N. Ishikawa, K. Irie, E. Yamasue, K.N. Ishihara & H. Okumura "*mechanical alloying and nitrogen storage properties of Ca–Fe powder*" Journal of Alloys and Compounds 395 (2005) 159–165
191. E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev & A.L. Ulyanov "*mechanism and kinetics of mechanical alloying in an immiscible Fe–Mg system*" Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 55 (2005), No. 7
192. J.Y. Huang, J.Z. Jiang, H. Yasuda & H. Mori "*kinetic process of mechanical alloying in Fe<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>*" Physical Review B Vol. 58, No. 18
193. J.Z. Jiang, R. Lin & S. Morup "*mechanical alloying of an immiscible  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> ceramic*" Physical Review B Vol. 55, No. 1
194. E. Ma, J.-H. He & P.J. Schilling "*mechanical alloying of immiscible elements: Ag-Fe contrasted with Cu-Fe*" Physical Review B Vol. 55, No. 9

195. M. Ito, K. Majima, T. Umemoto, S. Katsuyama & H. Nagai "*magnetic properties and microstructure of SmCo<sub>5</sub>+aFe<sub>5</sub> nanocomposite magnets prepared by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 329 (2001) 272–277
196. J. Ding, Y. Li, L.F. Chen, C.R. Deng, Y. Shi, Y.S. Chow & T.B. Gang "*microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–Si powders*" Journal of Alloys and Compounds 314 (2001) 262–267
197. G.L. Caër, P. Delcroix, S. Bégin-Colin & T. Ziller "*high-energy ball-milling of alloys and compounds*" Hyperfine Interactions 141/142 (2002) 63–72
198. L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu & O.K. Tan "*preparation of PMN powders and ceramics via a high-energy ball milling process*" J Mat Sc Lett 20 (2001) 1241 – 1243
199. T. Fukunaga, K. Itoh, S. Orimo, M. Aoki & H. Fujii "*location of Deuterium atoms absorbed in nanocrystalline graphite prepared by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 327 (2001) 224–229
200. E. Nunes, E.C. Passamani, C. Larica, J.C.C. Freitas & A.Y. Takeuchi "*solubility study of Fe<sub>0.95</sub>-Pb<sub>0.05</sub> alloy prepared by high energy ball milling*" Journal of Alloys and Compounds 345 (2002) 116–122
201. M. Bodart, D. Brenet & F. Moret "*kinematics of the mechanical alloying process*" Key Eng. Mat. Vol 77-78 (1993) p. 197-204
202. Y. Kaganovskii & L.N. Pariskaya "*diffusion in nanomaterials*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. I p. 399-427)
203. M.L. Trudeau & R. Schulz "*structural changes during hebm of iron amorphous alloys: is high energy ball milling equivalent to a thermal process?*" PRL vol 64 n 1 (1990)
204. Y.S. Cho, H.D. Glicksman & V.R.W. Amarakoon "*ceramic nanopowders*" (H.S. Nalwa "*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*" ASP (2004) vol. I p. 727-743)
205. S. Sarkar & C. Bansal "*disorder–order and structural phase transformations in nanocrystalline Fe<sub>3–x</sub>MnxGe alloys synthesized by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 366 (2004) 107–119
206. K.W.-Ciurova & K. Gamrat "*mechanochemical syntheses as an example of Green processes*" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 88 (2007) 1, 213–217
207. T.F. Grigorieva, A.P. Barinova & N.Z. Lyakhov "*mechanosynthesis of nanocomposites*" Journal of Nanoparticle Research 5: 439–453, 2003
208. D.H. Kim, H.S. Hong, S.J. Kim, J.S. Song & K.S. Lee "*photocatalytic behaviors and structural characterization of nanocrystalline Fe-doped TiO<sub>2</sub> synthesized by mechanical alloying*" Journal of Alloys and Compounds 375 (2004) 259–264
209. C.L: de Castro & B.S. Mitchell "*nanoparticles from mechanical attrition*" (M.I. Baraton "*synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles*" ASP (2003) p. 1-15)
210. J.S. Forrester & G.B. Schaffer "*the chemical kinetics of mechanical alloying*" Metallurgical & Mat Trans A Vol. 26A (march 1995) 725-730

211. R.A. Varina, S. Li, Z. Wronski, O. Morozovad & T. Khomenko "*the effect of sequential and continuous high-energy impact mode on the mechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>*" Journal of Alloys and Compounds 390 (2005) 282–296
212. I.F. Vasconcelos & Reginaldo S. de Figueiredo "*transformation kinetics on mechanical alloying*" J. Phys. Chem. B 2003, 107, 3761-3767
213. T.M. Cook & T.H. Courtney "*the effects of ball size distribution on attritor efficiency*" Metallurgical and Mat Trans A Vol. 26A (sept 1995) 2389
214. J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas & E.J. Herrera "*influence of milling media on the microstructure and mechanical properties of mechanically milled and sintered Aluminum*" J Mat Sc 40 (2005) 3911 – 3915
215. P. Chatterjee, S.P.S. Gupta & S. Sen "*particle fracture and plastic deformation in Vanadium pentoxide powders induced by high energy vibrational ball-mill*" Indian Academy of Sciences - Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 2 (april 2001) 173–180
216. R.M. David, B. McDermott & C.C. Koch "*mechanical alloying of brittle materials*" Metallurgical Transactions A vol 19A, december (1998) 2867-2874
217. B.S. Murty & S. Ranganathan "*novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*" Int. Mater. Rev. 43 (1998) p. 101-141
218. P. Bhattacharya, P. Bellon, R.S. Averback & S.J. Hales "*nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination*" Journal of Alloys and Compounds 368 (2004) 187–196
219. F.Q. Guo & K. Lu "*ball-milling-induced crystallization and ball-milling effect on thermal crystallization kinetics in an amorphous FeMoSiB alloy*" Metallurgical & Mat Trans A Vol. 28A, (may 1997) 1123
220. T.D. Shen, K.Y. Wang, M.X. Quan & J.T. Wang "*amorphous phase transition mechanism by the mechanical alloying of the Fe-W system*" J. Appl. Phys. 71 (4) (February 1992) 15
221. M. Yavuz, H. Maeday, L. Vancez, H.K. Liux & S.X. Doux "*effect of ball milling materials and methods on powder processing of Bi2223 superconductors*" Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 1153–1159
222. C. Suryanarayana "*mechanical alloying and milling*" Prog. Mat. Sc. 46 (2001) chap. IV p. 21-26
223. W. Wiechert, H. Mournier & D. Hoppe "*modeling the mechanical alloying process*" 2nd IMACS Symposium on Mathematical Modeling MATHMOD 2, Vienna (Feb. 2-4, 2000) pp. 685-690 ARGESIM Report 15, ISBN 3-901608-15-X
224. J.R. Harris "*mathematical modelling of mechanical alloying*" Ph.D. in Mechs. Thesis (2002) University of Nottingham
225. W. Chen, M. Schoenitz, T.S. Ward, R.N. Dave1 & E.L. Dreizin "*numerical simulation of mechanical alloying in a shaker mill by discrete element method*" KONA No.23 (2005) 152-162

226. W. Wang "*modeling simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders*" Ph.D. in Mat. & Proc. Eng. Thesis (2000) University of Waikato
227. R.W. Rydin, D. Maurice & T.H. Courtney "*milling dynamics: part I. attritor dynamics: results of a cinematographic study*" Metallurgical Trans A Vol. 24A (Jan 1993) 175-185
228. D. Maurice & T.H. Courtney "*milling dynamics: part II. dynamics of a SPEX mill and a one-dimensional mill*" Metallurgical & Materials Trans A Vol. 27A (july 1996) 1973-1979
229. D. Maurice & T.H. Courtney "*milling dynamics: part III. integration of local and global modeling of mechanical alloying devices*" Metallurgical & Materials Trans A Vol. 27A (july 1996) 1981-1986
230. Y.A. Skakov "*metastable phase state during mechanical alloying*" Science of Sintering, 37 (2005) 131-138
231. C. Suryanarayana "*mechanical alloying and milling*" Prog. Mat. Sc. 46 (2001) chap. V p. 32-39
232. C.C. Koch "*top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods*" Rev Adv Mater Sci 5 (2003) 91-99
233. H.J. Fecht "*formation of nanostructures by mechanical attrition*" (A.S. Edelstern & R.C. Cammarata "*nanomaterials: synthesis, properties and applications*" Taylor & Francis (1996) part. II: *synthesis* chap. 5 p. 89-109)
234. S. Mørup, J.Z. Jiang<sup>1</sup>, F. Bødker & A. Horsewell "*crystal growth and the steady-state grain size during high-energy ball-milling*" Europhys. Lett., 56 (3), pp. 441-446 (2001)
235. C. Suryanarayana "*mechanical alloying and milling*" Prog. Mat. Sc. 46 (2001) chap. III p. 9-11
236. S. Li, R.A. Varin, O. Morozova & T. Khomenko "*controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary complex hydride Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> under low-energy impact mode with and without pre-milling*" Journal of Alloys and Compounds 384 (2004) 231-248
237. B.D. Cullity "*elements of x-ray diffraction*" Addison-Wesley 1967 p. V-VII
238. A. R-Clarke & C.N. Eberhardt "*microscopy techniques for materials science*" (2002) Woodhead Publishing Limited
239. A. Rosenauer "*transmission electron microscopy of semiconductor nanostructures*" (2003) Springer-Verlag Berlin Heidelberg
240. D. Minoli "*nanotechnology applications to telecommunications and networking*" John Wiley & Sons, Inc. (2006) p. 316-319
241. I.A. Ovid'ko, C.S. Pande & R.A. Masumura "*grain boundaries in nanomaterials*" (Y. Gogotsi "*nanomaterials handbook*" Taylor & Francis (2006) p. 531-549)
242. M. Chen, E. Ma & K. Hemker "*mechanical behavior of nanocrystalline metals*" (Y. Gogotsi "*nanomaterials handbook*" Taylor & Francis (2006) p. 497-527)
243. J.Y. Huang "*HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling*" Acta mater. (1999) Vol. 47, No. 6, pp. 1801-1808

244. J. Chen, N. Jonoska & G. Rozenberg “*nanotechnology: science and computation*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006) p.6
245. F. Baletto, R. Ferrando & A.C. Levi “*growth simulations of nanoclusters*” (H.S. Nalwa “*encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*” vol. III ASP (2004) p. 865-890)