



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES**



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

Tesis para optar al grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

PRESENTA

JUAN JOSÉ SÁNCHEZ CUEVAS

**Ingeniero en Nanotecnología, Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de
Ocampo, Junio, 2013**

BAJO LA DIRECCIÓN

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

Morelia, Michoacán, México; Agosto, 2016

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar le doy infinitas gracias a Dios, por haberme dado valor para culminar esta etapa de mi vida.

Agradezco de todo corazón a mis padres, María Francisca Garibay Castillo e Ignacio Sánchez Chávez, que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me han demostrado su amor, confianza, apoyo incondicional, y gracias a ellos he cumplido una meta más en mi vida.

A mis hermanos, que aunque no siempre pude estar con ellos, siempre pusieron su fe y confiaron en mí, al igual que siempre me han ayudado a afrontar los retos que se me han presentado gracias a sus consejos y cariño, los amo.

Agradezco también la confianza y el apoyo brindado por parte de mis tías.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo en conjunto con el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por permitirme realizar mis estudios y sobre todo a los profesores investigadores que confiaron en mí, me apoyaron y me transmitieron sus conocimientos día con día.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyar económicamente la presente investigación.

A la Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo por permitirme realizar parte experimental en los laboratorios de Nanotecnología.

Al Doctor Gerardo Antonio Rosas Trejo director del presente trabajo, por brindarme su apoyo y ayuda en orientar mi trabajo con su gran conocimiento y asesoramiento científico. Estoy muy agradecido por confiar en mí, transmitirme sus conocimientos, sus buenos consejos y por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación.

A la Doctora Cecilia Mercado Zúñiga por su apoyo y asesoramiento.

A los técnicos que me ayudaron en la caracterización de las muestras.

DEDICATORIA

A Dios por brindarme fe y sabiduría para continuar día con día mis estudios y por acompañarme todos los días, espero y lo siga haciendo.

A mis padres por confiar en mí y apoyarme durante todo este tiempo, a mis hermanos que creyeron en mí y jamás dejaron que me rindiera, los amo.

A mis tíos: María Guadalupe y Manuel Salvador, por brindarme su apoyo incondicional.

A mis profesores quienes nunca desistieron al enseñarme y continuaron depositando su esperanza en mí.

A los sinodales: Dra. Georgina Carbajal De la Torre, Dr. José Lemus Ruiz, Dr. José Egberto Bedolla Becerril, Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez y Dr. Juan Zarate Medina, quienes revisaron mi tesis.

A mi asesor el Doctor Gerardo Antonio Rosas Trejo por creer en mí y brindarme su apoyo incondicional.

A mis amigos: Luis Alberto Bretado Aragón, Cesar Shimizu Durán, Francisco Javier Reynoso Marín, Luis José Yudico Anaya y Edgar Barajas Ledesma, quienes siempre han confiado en mí y me han apoyado incondicionalmente.

A todos los que me apoyaron para culminar mi trabajo de tesis, pues a ellos se los debo por su apoyo incondicional.

Y sobre todo, a una persona en especial que luchó a mi lado y que puso plena fe en mí y jamás desistió en apoyarme día con día, a mi amada Andrea, le dedico mi trabajo.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	I
DEDICATORIA.....	II
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE ABREVIACIONES	XV
RESUMEN.....	XVII
ABSTRACT	XVIII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivos.....	4
1.1.1. Objetivo general	4
1.1.2. Objetivos particulares.....	4
1.2. Justificación	5
1.3. Hipótesis	6
CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	7
2.1. Métodos de síntesis de nanotubos de carbono	7
2.1.1. Descarga por arco eléctrico	7
2.1.2. Ablación láser.....	8
2.1.3. Depositación química en fase vapor.....	9
2.2. Síntesis de la aleación Al-Mg	10
2.3. Materiales compuestos de matriz de Al, Mg y Al-Mg reforzados con nanotubos de carbono.....	16
2.3.1. Dispersión de nanotubos de carbono.....	16
2.3.2. Matriz de Al reforzada con nanotubos de carbono	19
2.3.3. Matriz de Mg reforzada con nanotubos de carbono	24

2.3.4. Matriz Al-Mg reforzada con nanotubos de carbono	27
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1. Materia prima.....	31
3.2. Síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple	33
3.3. Purificación de nanotubos de carbono de pared múltiple	33
3.4. Dispersión de nanotubos de carbono mediante ultrasonido.....	34
3.5. Aleación mecánica de la composición Al-Mg10 % peso	35
3.6. Dispersión de nanotubos de carbono en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica de bolas	37
3.7. Consolidación de los polvos	38
3.8. Densidad y porosidad.....	38
3.9. Medición de la propiedad mecánica de microdureza.....	40
3.10. Técnicas de caracterización	41
3.10.1. Microscopía electrónica de barrido	41
3.10.2. Microscopía electrónica de transmisión	41
3.10.3. Difracción de rayos X	42
3.10.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	42
3.10.5. Espectroscopía de ultravioleta visible	43
3.10.6. Calorimetría diferencial de barrido	43
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1. Síntesis de nanotubos de carbono por spray pirólisis	44
4.2. Purificación de nanotubos de carbono	48
4.3. Pruebas de dispersión de nanotubos de carbono.....	53
4.3.1. Pruebas preliminares	53

4.3.2. Dispersión de nanotubos de carbono mediante el uso del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE	57
4.3.3. Dispersión de nanotubos de carbono mediante el uso del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE	62
4.4. Preparación de la aleación Al-Mg10 % peso.....	69
4.4.1. Molienda mecánica de alta energía de polvo de aluminio	69
4.4.2. Molienda mecánica de alta energía de la aleación Al-Mg10 % peso.....	70
4.4.3. Determinación de la presión y temperatura de compactación de la aleación Al-Mg10 % peso.....	80
4.4.4. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido del Al-Mg10 % peso	82
4.4.5. Pruebas de sinterización de la aleación Al-Mg10 % peso	83
4.4.6. Síntesis del material compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso.....	88
4.4.7. Síntesis del material compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso.....	93
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	98
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
CAPÍTULO VII. ANEXOS.....	108
7.1. Anexo A.....	108

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II-1. Contenido de Mg y parámetros de red correspondientes a soluciones sólidas Al-Mg sobresaturadas, preparadas por enfriamiento rápido*, aleado mecánico (AM)**, molienda mecánica (MM) y aleado mecánico (AM) [20].....	14
Tabla II-2. Resultados de las mediciones de: densidad, porosidad y morfología de grano [7].....	25
Tabla II-3. Resultados de las pruebas de microdureza y resistencia a la tracción del Mg y de los compuestos de Mg [7].....	25
Tabla III-1. Cantidad de surfactante empleado para dispersar 1 mg de MWCNTs en 7 ml de alcohol isopropílico.....	35
Tabla III-2. Propiedades físicas de las aleaciones Al-Mg.....	36
Tabla IV-1. Determinación por EDS de los elementos químicos en los CNTs.....	45
Tabla IV-2. Determinación por EDS de los elementos químicos después de la purificación de los CNTs.....	51
Tabla VII-1. Cuantificación de la fase Mg presente en el Al, en función del tiempo de molienda.....	108
Tabla VII-2. Variación del parámetro de red, en función del tiempo de molienda.....	108
Tabla VII-3. Variación del tamaño y esfuerzo interno del cristal, en función del tiempo de molienda.....	109
Tabla VII-4. Variación del porcentaje de densificación y porosidad de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.....	109
Tabla VII-5. Cuantificación de la fase MgAl ₂ O ₄ presente en la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.....	110
Tabla VII-6. Variación del parámetro de red de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.....	110

Tabla VII-7. Variación del tamaño y esfuerzo interno del cristal de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.....111

Tabla VII-8. Variación de microdureza Vickers de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.....111

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Difractograma de rayos X de la mezcla de polvos Al-Mg6 % peso durante 0.5 h en escala de intensidad logarítmica. Los picos con los índices son las reflexiones correspondientes a la solución sólida Al-Mg [18].....11
- Figura 2.2.** Parte ampliada del difractograma de rayos X en el rango angular $2\theta = 30$ a 53° , polvo Al-Mg6 % peso mezclado durante: a) 0.5 h y b) 6 h. Los cuadros sólidos y círculos abiertos representan los picos de la solución sólida Al-Mg y Mg, respectivamente [18].....12
- Figura 2.3.** Tamaño promedio ponderado por volumen de cristales nanométricos (cuadros abiertos), densidad de dislocaciones en 10^{14} m^{-2} (cuadros sólidos), concentración de Mg en % peso (triángulos abiertos) y dureza en 10^8 Pa (círculos abiertos), como función del tiempo de molienda para el espécimen de Al-Mg6 % peso [18].....12
- Figura 2.4.** Patrones de difracción de rayos X (radiación $\text{CoK}\alpha$) del polvo Al-Mg molido con diferentes concentraciones de Mg producido por: a) molienda mecánica de lingotes prealeados y b) aleación mecánica de polvos elementales [20].....13
- Figura 2.5.** Patrones de difracción de rayos X (radiación $\text{CoK}\alpha$) de los polvos $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$ preparados por: a) molienda mecánica de lingotes prealeados y b) aleación mecánica de polvos elementales, después de calentarlos a 20 K/min a diferentes temperaturas [20].....15
- Figura 2.6.** a) Variaciones de absorbancia en función del tiempo, correspondientes a MWCNTs no funcionalizados y funcionalizados y b) potencial zeta de MWCNTs no funcionalizados y funcionalizados a $\text{pH} = 7$ [23].....18
- Figura 2.7.** a) Viales con suspensiones de 1 mg de MWCNTs respectivamente en: agua; 4 mg/ml de solución acuosa de C_{12}MPB ; 10 mg/ml de solución acuosa de C_{12}MPB y b) espectros de UV-Vis de las suspensiones, en las cuales se añadió 1 mg de MWCNTs en 5 ml de solución acuosa de C_{12}MPB con diferentes concentraciones [25].....18

Figura 2.8. a) Potencial zeta de las suspensiones de MWCNTs vs. pH y b) imágenes de MET mostrando MWCNTs vírgenes y mezclados con: DTAB, SOCT y mezcla de ambos surfactantes [26].....	19
Figura 2.9. Patrones de difracción de rayos X de los polvos AW6082/MWCNTs después de varios tiempos de molienda [27].....	20
Figura 2.10. Variación del tamaño de cristal y deformación de la celda, en función del tiempo de molienda [27].....	21
Figura 2.11. Micrografía de campo claro del compuesto AW6082/MWCNTs obtenido por MM en un periodo de 50 h y su correspondiente patrón de difracción de área selecta [27].....	21
Figura 2.12. a) Efecto del tiempo de molienda en la microdureza de la matriz no reforzada y la reforzada con MWCNTs y b) medición de la microdureza Vickers y nanoindentación del polvo obtenido por 50 h de molienda [27].....	22
Figura 2.13. a) Evolución de la microdureza Vickers de los nanocompuestos Al/CNTs producidos por las rutas R2 y R3 y b) curvas esfuerzo vs. deformación del Al puro y de los nanocompuestos Al/CNTs 0.75 % peso producidos por las rutas R2 y R3 [30].....	23
Figura 2.14. a) Micrografía de MET del compuesto Mg/Ni-CNTs que muestra la presencia del intermetálico Mg ₂ Ni formado en la interfase de un Ni-CNTs y b) patrones de difracción de los monolitos Mg, Mg/CNTs y Mg/Ni-CNTs [7].....	24
Figura 2.15. Curvas de esfuerzo vs. deformación de los materiales extruidos: a) matriz Mg y compuestos Mg/CNTs y b) matriz AZ31B y compuestos AZ31B/CNTs [34].....	26
Figura 2.16. Micrográficas de microscopía electrónica de barrido de los compuestos reforzados con CNTs: a) sin purificar y b) purificados [35].....	27
Figura 2.17. Patrones de difracción de rayos X de la aleación base y materiales compuestos con diferentes porcentajes de CNTs [35].....	28

Figura 2.18. a) Efecto del contenido de CNTs sobre la porosidad del compuesto Mg-Al/CNTs y b) variación de la microdureza y resistencia a la compresión de los compuestos, en función del contenido de CNTs [35].....	30
Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	32
Figura 3.2. Dispositivo de spray pirólisis para la síntesis de MWCNTs.....	34
Figura 3.3. Diagrama binario de fases Al-Mg.....	37
Figura 3.4. Representación esquemática de la huella de indentación.....	40
Figura 4.1. Micrografías de CNTs registradas a diversas ampliaciones: a) 200X, b) 10000X, c) 40000X y d) análisis químico por EDS (2500X).....	45
Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X de CNTs.....	46
Figura 4.3. Espectro de FT-IR de CNTs.....	47
Figura. 4.4. Micrografías registradas a 10000X correspondientes a CNTs tratados con diferentes mezclas de ácidos; incisos a), b) y c) mezcla de H ₂ SO ₄ /HNO ₃ a 48 h sin temperatura, mezcla a 60 h-60 °C y 70 h-60 °C, respectivamente, d) tratados con HCl 1 M, e), f) y g) tratados sin temperatura con una mezcla de HNO ₃ /H ₂ O a 0.8, 1.5 y 72 h, respectivamente y h) 1.5 h-60 °C.....	49
Figura 4.5. Micrografías de CNTs purificados, registradas a diferentes ampliaciones: a) 100X, b) 10000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 2500X.....	50
Figura 4.6. Patrón de difracción de rayos X de CNTs purificados.....	51
Figura 4.7. Espectro de FT-IR de CNTs purificados.....	52
Figura 4.8. Micrografías de MWCNTs purificados: a) campo claro, b) HAADF y c) alta resolución.....	53
Figura 4.9. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en: a) y b) alcohol metílico más alcohol láurico etoxilado 7 y 10 MOE, respectivamente, y c) y d) alcohol isopropílico más alcohol láurico etoxilado 7 y 10 MOE, respectivamente.....	54

Figura 4.10. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0, b) 0.5, c) 1, d) 1.5 y e) 2 h de dispersión en baño de ultrasonido.....55

Figura 4.11. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE: a) 0, b) 0.5, c) 1, d) 1.5 y e) 2 h de dispersión en baño de ultrasonido.....56

Figura 4.12. Micrografía de microscopía electrónica de barrido registrada a 10000X correspondiente a la dispersión de MWCNTs con un periodo de 2 h en ultrasonido.....56

Figura 4.13. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0, b) 0.5 y c) 1.5 h de dispersión en baño de ultrasonido.....58

Figura 4.14. Espectros de UV-Vis correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.....58

Figura 4.15. Fotografía digital correspondiente a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE con 24 h de reposo.....59

Figura 4.16. Micrografías a 10000X correspondientes a las dispersiones de MWCNTs por 1.5 h en baño de ultrasonido con diferentes concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) MWCNTs sin surfactante; MWCNTs con diferente cantidad de surfactante: b) 0.4, c) 0.5, d) 0.6, e) 0.7, f) 0.8, g) 0.9, h) 1, i) 1.5, j) 2 y k) 3 mg/ml.....61

Figura 4.17. Espectros de FT-IR de: a) MWCNTs, b) alcohol laúrico etoxilado 7 MOE y c) MWCNTs dispersados en 0.5 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.....62

Figura 4.18. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE: a) 0, b) 0.5 y c) 1.5 h de dispersión en baño de ultrasonido.....63

Figura 4.19. Espectros de UV-Vis correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE.....	64
Figura 4.20. Fotografía digital correspondiente a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE con 24 h de reposo.....	65
Figura 4.21. Micrografías a 10000X correspondientes a las dispersiones de MWCNTs por 1.5 h en baño de ultrasonido con diferentes concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE: a) MWCNTs sin surfactante; MWCNTs con diferente cantidad de surfactante: b) 0.4, c) 0.5, d) 0.6, e) 0.7, f) 0.8, g) 0.9, h) 1, i) 1.5, j) 2 y k) 3 mg/ml.....	66
Figura 4.22. Espectros de FT-IR de: a) MWCNTs, b) alcohol laúrico etoxilado 10 MOE y c) MWCNTs dispersados en 0.6 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE.....	68
Figura 4.23. Ilustración esquemática de los MWCNTs después de la etapa de purificación y posible unión de los monómeros del tensoactivo.....	68
Figura 4.24. Micrografía registrada a 500X correspondiente al aluminio con 2 h de molienda mecánica y su respectivo patrón EDS.....	69
Figura 4.25. Patrón de difracción de rayos X del aluminio con 2 h de molienda mecánica.....	70
Figura 4.26. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 50X correspondientes a los tiempos de aleación mecánica: a) polvos sin molienda, b) 0.5, c) 1, d) 2, e) 4, f) 8, g) 10, h) 12 e i) 14 h, así como sus respectivos patrones de EDS.....	72
Figura 4.27. Micrografías registradas a 500X correspondientes al mapeo químico de los polvos Al-Mg molidos por 14 h.....	73
Figura 4.28. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al magnesio, aluminio y mezcla de polvos Al-Mg sin moler.....	74

Figura 4.29. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a los tiempos de molienda de: 0.5, 1, 2, 4, 8, 10, 12 y 14 h.....	76
Figura 4.30. a) Variación del contenido de Mg presente en el Al, b) parámetro de red y c) tamaño de cristal y esfuerzo interno, en función del tiempo de molienda.....	77
Figura 4.31. a) Patrón de difracción de área selecta, micrografías de campo: b) claro y c) oscuro.....	78
Figura 4.32. Micrografías de alta resolución correspondientes a la solución sólida Al-Mg10 % peso obtenida en un periodo de 14 h de molienda con sus respectivas FFT (recuadro).....	79
Figura 4.33. Probetas de la aleación Al-Mg10 % peso compactadas: a) 200, b) 400 y c) 600 MPa.....	80
Figura 4.34. Probetas de la aleación Al-Mg10 % peso compactadas a 600 MPa con un previo precalentamiento de: a) 200, b) 250, c) 270, d) 300, e) 350, f) 400 y g) 450 °C.....	81
Figura 4.35. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 100X correspondientes a los polvos de Al-Mg10 % peso compactados a 600 MPa con temperatura de precalentamiento: a) 200, b) 250, c) 270, d) 300, e) 350, f) 400 y g) 450 °C.....	82
Figura 4.36. Análisis por calorimetría diferencial de barrido de la solución sólida Al-Mg10 % peso con 14 h de aleado mecánico.....	83
Figura 4.37. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 500X correspondientes a la aleación Al-Mg10 % peso tratada con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización: a) en verde (con precalentamiento), b) 420 °C-0.5 h, c) 420 °C-1 h, d) 420 °C-2 h, e) 488 °C-0.5 h y f) 488 °C-1 h.....	85
Figura 4.38. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a la aleación Al-Mg10 % peso tratada con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización: a) en verde (con precalentamiento), b) 420 °C-0.5 h, c) 420 °C-1 h, d) 420 °C-2 h, e) 488 °C-0.5 h y f) 488 °C-1 h.....	87

Figura 4.39. Imágenes de microscopía óptica pertenecientes a las huellas de indentación realizadas a la aleación Al-Mg10 % peso tratada con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización: a) 420 °C-0.5 h, b) 420 °C-1 h, c) 420 °C-2 h, d) 488 °C-0.5 h y e) 488 °C-1 h.....	88
Figura 4.40. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso en verde (con precalentamiento).....	90
Figura 4.41. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso: a) en verde (con precalentamiento) y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.....	90
Figura 4.42. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso: a) en verde y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.....	92
Figura 4.43. Imagen de microscopía óptica de la huella de indentación realizada en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso después del sinterizado.....	93
Figura 4.44. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso en verde.....	94
Figura 4.45. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a) en verde y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.....	95
Figura 4.46. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a) en verde y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.....	97
Figura 4.47. Imagen de microscopía óptica de la huella de indentación realizada en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso después del sinterizado.....	97

ÍNDICE DE ABREVIACIONES

- CNTs.-** Nanotubos de carbono.
- SWCNTs.-** Nanotubos de carbono de pared simple.
- MWCNTs.-** Nanotubos de carbono de pared múltiple.
- CMM.-** Compuestos de matriz metálica.
- MOE.-** Moles de óxido de etileno.
- CVD.-** Depositación química en fase vapor.
- AM.-** Aleado mecánico.
- MM.-** Molienda mecánica.
- SDS.-** Dodecil sulfato sódico.
- SDBS.-** Dodecil bencenosulfato sódico.
- PLL.-** Poli-L-lisina.
- C₁₂MPB.-** N-dodecil-N-metil bromuro de pirrolidinium.
- DTAB.-** Dodecil trimetil bromuro de amonio.
- SOCT.-** Octanato de sodio.
- CMC.-** Concentración micelar crítica.
- NPs.-** Nanopartículas.
- MEB.-** Microscopía electrónica de barrido.
- EDS.-** Espectroscopía de energía dispersiva.
- MET.-** Microscopía electrónica de transmisión.
- SADP.-** Patrón de difracción de área selecta.

HAADF.- Contraste por número atómico.

HRTEM.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

FFT.- Transformada rápida de Fourier.

MOL.- Microscopía óptica de luz.

DRX.- Difracción de rayos X.

FT-IR.- Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

UV-Vis.- Espectroscopía de ultravioleta visible.

DSC.- Calorimetría diferencial de barrido.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se logró sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) por medio de la técnica de spray pirólisis, los cuales presentaron contaminación de hierro y carbón amorfo, estas impurezas se lograron reducir por medio de un tratamiento ácido (HCl:HNO₃:H₂O). Por otra parte, el proceso de síntesis conduce a la obtención de nanotubos de carbono (CNTs) altamente aglomerados, por lo tanto para evitar la aglomeración de los CNTs se llevó a cabo una predispersión empleando bajas concentraciones de los surfactantes no-iónicos de alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 moles de óxido de etileno (MOE). La aleación Al-Mg10 % peso se sintetizó mediante molienda mecánica de alta energía por un periodo de 14 h, la cual posteriormente fue reforzada con nanotubos de carbono. Con la finalidad de lograr una buena dispersión de los dos componentes, CNTs (0.4 y 0.8 % peso de MWCNTs) y la matriz a base de Al, se llevó a cabo el proceso de molienda mecánica por 15 min. La etapa de consolidación se realizó por medio de un precalentamiento a 300 °C y una presión de 600 MPa. La sinterización de los compactos fue determinada mediante la optimización de las condiciones experimentales en: una temperatura de 420 °C por un tiempo de permanencia de 2 h. La resistencia mecánica de los compactos fue evaluada por medio de ensayos de microdureza Vickers. Finalmente, la caracterización estructural durante el procesamiento de los nanocompuestos se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, espectroscopía de ultravioleta visible y calorimetría diferencial de barrido.

Nanotubos, Purificación, Dispersión, Al-Mg, Nanocompuestos.

ABSTRACT

In the present investigation, MWCNTs was synthesized via spray pyrolysis. During MWCNTs preparation contaminations of iron and amorphous carbon were found that could be eliminated by an acid treatment (HCl:HNO₃:H₂O). After the CNTs synthesis procedure, they appear in a set of agglomerated package. Thus, to avoid the CNTs agglomeration, a pre-dispersion was conducted using low concentrations of the nonionic ethoxy-lauric alcohol 7 and 10 surfactants.

On the other hand, the Al-Mg10 wt.% matrix alloy that was reinforced with carbon nanotubes was prepared by high-energy mechanical alloying after 14 h of milling time. Then, to achieve a good dispersion of the two components, CNTs (0.4 wt.% Or 0.8 wt.% MWCNTs) and the Al-based matrix is carried out a mechanical milling process for 15 min. The consolidation stage is carried out using 600 MPa compaction pressure and pre-heating at 300 °C. For compact sintering step, optimized experimental conditions were: a temperature of 420 °C for 2 h of stay. To evaluate the mechanical resistance of the compacts, assays of Vickers micro-hardness were obtained. Finally, the structural characterization during the nanocomposites processing was performed by SEM, TEM, XRD, FT-IR, UV-Vis and DSC techniques.

Nanotubes, Purification, Dispersion, Al-Mg, Nanocomposites.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés), fueron descubiertos en el año de 1991 por el Ingeniero Japonés Sumio Iijima [1]. Estas nanoestructuras son una forma alotrópica del carbón, junto con el grafito, carbón amorfo, diamante, carbino y los fullerenos [2]. Estas nuevas estructuras se pueden encontrar como nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés), los cuales están constituidos de láminas de grafeno arregladas de forma cilíndrica y concéntrica [3], donde cada átomo de carbón se encuentra unido con otros tres mediante hibridación sp^2 . En principio, los nanotubos perfectos tienen cerrados ambos extremos por semi-fullerenos sin dejar enlaces libres. Con el descubrimiento de estas nanoestructuras se han propiciado nuevos avances tecnológicos, ya que presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, químicas y ópticas superiores a las de cualquier otro material [4, 5]. Debido a las excelentes propiedades mecánicas como rigidez, resistencia, capacidad de recuperación y su baja densidad, se convierten en buenos candidatos como materiales de refuerzo [6]. Por tal motivo, un sin número de industrias han optado por utilizarlos en aleaciones ligeras tales como; Al, Mg y Al-Mg, con la finalidad de incrementar la relación de resistencia/densidad.

En nuestros días se ha identificado perfectamente a través del desarrollo científico y tecnológico que uno de los retos de la investigación en la ciencia de los materiales ha sido, sintetizarlos cada vez con una mayor relación de propiedades mecánicas/peso. Esta necesidad se ha reconocido desde la invención del aeroplano. En la actualidad, la creciente demanda de los materiales ligeros para diversas aplicaciones en la industria automotriz, aeroespacial, electrónica, entre otras, ha ganado una amplia atención en la investigación científica. Conforme la resistencia y rigidez de un material aumentan, las dimensiones y en consecuencia la masa del material requerido para una cierta aplicación de soporte de carga debe reducirse. Esto conduce a varias ventajas en el caso de los aviones y automóviles, tales como el aumento de la carga útil y mejora en la eficiencia del combustible. Con la evidente disminución global del petróleo mundial, mejorar la eficiencia del combustible, se ha convertido en algo altamente deseado.

La insuficiencia en proporcionar tanto la fuerza como la rigidez en una estructura por parte de los metales y aleaciones ligeras como el Al, Mg y Al-Mg, ha llevado al desarrollo de los materiales compuestos de matriz metálica (CMM), en donde la resistencia y ductilidad son proporcionadas por la matriz del metal y la fuerza y/o rigidez, es proporcionada por el refuerzo ligero que es, ya sea un cerámico o un metal de alta rigidez basado en partículas o fibras. Hoy en día los materiales compuestos de matriz metálica se utilizan ampliamente en aplicaciones de automóviles y aeroespaciales.

Entre una variedad de nanocompuestos producidos en años recientes, los materiales compuestos de matriz de aluminio y magnesio reforzados con CNTs han atraído a muchos investigadores. En este sentido, el número de trabajos de investigación va en constante aumento, sin embargo, investigaciones en las aleaciones de Al-Mg no han sido estudiadas o en su caso han sido poco investigadas, siendo el propósito principal del presente trabajo.

Los materiales de matriz metálica de aluminio reforzados con nanotubos de carbono se aplican en rotores de frenos, pistones y otros componentes de automoción, así como palos de golf, bicicletas, componentes de maquinaria, soportes electrónicos, ángulos, canales extruidos, entre otras aplicaciones estructurales y electrónicas. Estos metales en su forma pura no son aplicables debido a muchos factores, entre los cuales el más importante es su resistencia relativamente baja. Es por eso, que las diferentes aleaciones y materiales compuestos basados en Al y Mg se han desarrollado para mejorar esos factores mientras se mantiene la mayor parte de las propiedades deseadas del metal base (Al, Mg) presentes en la aleación o compuesto formado.

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

En el presente trabajo, la molienda de bolas de alta energía fue la técnica empleada para la fabricación del material compuesto, ya que ésta proporciona varios beneficios en el material, además, de contar con un buen control, necesario pensando en el escalamiento del proceso. Varios investigadores han concluido que la molienda por bolas, es una técnica efectiva para la dispersión homogénea de los nanotubos de carbono en matrices de metal, logrando los nanocompuestos deseados, sin embargo, se han mencionado posibles daños a las nanofibras así como un mezclado a nivel molecular, que conlleva a la formación de una interfase.

En el particular punto de vista del presente trabajo, esto puede depender fuertemente de la optimización de las condiciones del proceso de molienda, por ejemplo, tiempos muy elevados generan contaminación y mezclado molecular, tiempos relativamente cortos pueden solo disminuir las longitudes de los nanotubos pero causar una buena dispersión, la longitud de los CNTs se puede controlar usando longitudes relativamente más grandes, por tal, la molienda mecánica por bolas, debe seguirse explorando con estos fines, ya que es una técnica muy adecuada en la cual, en una sola etapa puede conseguirse una buena homogenización en la matriz metálica, además, del beneficio de contar en los polvos metálicos, con una buena reducción en el tamaño de cristal.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

- Realizar la síntesis de materiales nanocompuestos de matriz metálica (Al-Mg), reforzados con dos diferentes porcentajes en peso de nanotubos de carbono, con la finalidad de mejorar la resistencia de la aleación Al-Mg10 % peso.

1.1.2. Objetivos particulares

- Realizar la síntesis de los nanotubos de carbono empleando la ruta de síntesis de spray pirólisis.
- Evaluar la dispersión de los nanotubos de carbono sintetizados mediante el uso de los surfactantes no-iónicos de alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE, esto con la finalidad de vencer las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals que los atraen.
- Realizar la aleación mecánica de la aleación Al-Mg10 % peso obteniendo una sola fase nanocristalina, es decir en solución sólida.
- Dispersar mediante molienda mecánica de bolas la solución conteniendo los nanotubos dispersos y los polvos de la aleación nanocristalina de Al-Mg para realizar la mezcla estructural.
- Realizar la caracterización estructural de los polvos generados mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, así como realizar estudios de calorimetría diferencial de barrido para conocer las condiciones de sinterización de la aleación.
- Efectuar la compactación de los polvos en forma uniaxial, así como realizar los ensayos de sinterización midiendo la densificación de los compactos para lograr al menos un 90 % de densificado.
- Observar las piezas compactadas mediante microscopía electrónica de barrido para conocer los detalles microestructurales y posible formación de interfases.
- Medir la propiedad mecánica de microdureza.

1.2. Justificación

Debido a la creciente necesidad, en crear materiales ligeros de alto rendimiento con una mayor relación propiedades mecánicas/peso que los materiales tradicionales, ésta se ha convertido en uno de los principales retos para la comunidad científica en su aplicación en las industrias tecnológicas, tales como la aeroespacial, automotriz y la electrónica. Para hacer frente a esta necesidad, se ha optado por desarrollar materiales compuestos de matriz metálica reforzados con CNTs, en donde la resistencia y ductilidad, son proporcionadas por la matriz del metal y la fuerza y/o rigidez, es proporcionada por los CNTs. Cabe señalar, que algunos investigadores han reportado en sus investigaciones una mala dispersión de los nanotubos de carbono en matrices metálicas de Al, Mg y Al-Mg, siendo esta última poco estudiada. La pobre dispersión de los CNTs en dichas matrices, está aunada a las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas que actúan entre ellos tendiendo a aglomerarlos, lo cual puede ocasionar porosidad, y por ende, disminuir las propiedades mecánicas de estos compuestos. Es por ello, que en el presente trabajo se investigaron las condiciones óptimas para lograr una dispersión homogénea de los CNTs en la matriz metálica Al-Mg, con la finalidad de incrementar las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos que hasta ahora, experimentalmente han tenido poco éxito, y con esta investigación contribuir al conocimiento científico.

1.3. Hipótesis

Una dispersión adecuada de los CNTs se podrá conseguir mediante su inmersión en una solución conteniendo un material surfactante, tal como el alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE, dadas las propiedades tensoactivas de estas sustancias con cabezas polares dispuestas en solución, vencerán las fuerzas de atracción entre los nanotubos y con esto quedarán dispersos.

Estas mismas sustancias serán utilizadas como surfactantes para mejorar la dispersión del refuerzo, en una mezcla de polvos de matriz metálica (Al-Mg) y nanotubos de carbono molida por atrición mecánica en húmedo, que ayudará tanto a la dispersión del refuerzo como a evitar la formación de segundas fases.

Mediante la optimización de presión y metodología de compactación, así como algunas variables del proceso de sinterización de los polvos metálicos y CNTs mezclados mecánicamente, se espera que las diferentes concentraciones de CNTs reforzando a esta aleación, mejorará la propiedad mecánica de microdureza del nanocompuesto.

CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Los nanotubos de carbono son materiales nanoestructurados con excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas. Por tal motivo, un sin número de industrias han optado por utilizarlos en sus productos, entre éstas tenemos; la industria aeroespacial y automotriz, las cuales quieren hacer uso de éstos, con la finalidad de obtener materiales de refuerzo que sean ultraligeros, y que presenten mejores propiedades mecánicas que los materiales actualmente aplicados. Debido a las excelentes propiedades mecánicas y la baja densidad que presentan los CNTs, éstos son excelentes candidatos como materiales de refuerzo, principalmente en aleaciones ligeras de Al, Mg y Al-Mg. Sin embargo, los principales retos en la síntesis de estos nanocompuestos de matriz metálica reforzados con estas nanoestructuras de carbono incluyen: a) dificultades en la incorporación y distribución de los CNTs en la matriz metálica, y b) humectación insuficiente entre los CNTs y las matrices metálicas [7].

Por otra parte, la síntesis de CNTs se puede realizar por varios métodos, pero todos ellos tienen el mismo principio químico, siendo este, la síntesis de tubos de carbono por medio de la evaporación de los precursores orgánicos ricos en carbón, entre estas técnicas encontramos la de arco eléctrico empleada por el Ingeniero Iijima en el año de 1991 [1], posteriormente, fue necesario la búsqueda de otras rutas para lograr un mejor crecimiento de los nanotubos, además, que éstos presentaran menos impurezas, así como también, proporcionaran mayor producción de dichos nanomateriales. Estas técnicas son la de ablación láser y depositación química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) [8], de las cuales se hablará a continuación.

2.1. Métodos de síntesis de nanotubos de carbono

2.1.1. Descarga por arco eléctrico

Haciendo uso de esta ruta de síntesis, en el año de 1991 el Ingeniero Japonés Sumio Iijima descubrió los nanotubos de carbono de pared múltiple [1]. Debido a la simplicidad que mostraba este método, las investigaciones se centraron en la búsqueda de condiciones óptimas

para dicha síntesis a gran escala. Cabe destacar, que debido a la naturaleza de este proceso, es difícil controlar algunas variables [9].

Esta técnica de arco eléctrico, principalmente es utilizada para la obtención de fullerenos, los cuales por medio de esta ruta se pueden producir en grandes cantidades. Para lograr el crecimiento de los CNTs, se deben involucrar temperaturas por encima de 1700 °C, en donde el rendimiento y el tipo de material obtenido son dependientes del catalizador y de la atmósfera utilizada [10]. Los catalizadores que se emplean principalmente en este método son metales de transición como el Fe, Co o Ni, los cuales propician la ruptura de moléculas gaseosas ricas en carbón, y posteriormente dan lugar al crecimiento de los nanotubos con una partícula catalizadora en la punta [11].

Se ha reportado [9], que cuando el equipo se pone a funcionar, lo primero que se debe de hacer es evacuar la cámara del reactor utilizando gas inerte, ya sea argón o helio, aproximadamente a 500 mTorr, con la finalidad de tener una atmósfera controlada y a la vez estabilizar el arco eléctrico que se genera entre los dos electrodos de grafito. La corriente eléctrica que pasa entre los dos electrodos es aproximadamente de 50 A [11]. Una vez generado el arco eléctrico entre el ánodo y el cátodo, el carbón presente en el ánodo se sublima, y da lugar a la formación de un plasma rico en carbón, que posteriormente precipita en la superficie del cátodo, en donde segundos después crecen MWCNTs. Por medio de esta técnica también se pueden crecer SWCNTs, siempre y cuando se dope el ánodo con un metal catalítico adecuado (Co, Fe o Ni). El papel principal del gas inerte es estabilizar el arco eléctrico y establecer un equilibrio térmico de los átomos de carbón sublimados, con esto se puede permitir la nucleación y crecimiento de los CNTs [9, 12, 13]. Esta ruta de síntesis es una de las más simples para la obtención de CNTs en masa, sin embargo, la generación de hollín y de otras estructuras, exige una purificación del material obtenido [10].

2.1.2. Ablación láser

El método de ablación láser fue desarrollado con la finalidad de obtener fullerenos, esta técnica consiste en dirigir un rayo láser sobre una superficie de carbón en presencia de una corriente de helio o de argón, donde el material evaporado se condensa para producir dicho material [10]. Sin embargo, en el año de 1996 esta ruta de síntesis fue manipulada al emplear

un catalizador metálico en el blanco de carbón, lo cual dio lugar a la formación de SWCNTs y MWCNTs, con una distribución de diámetro estrecho de 1.0 a 1.6 nm y con buenos rendimientos de producción [11]. Las cantidades y diámetros de los CNTs se pueden variar, manipulando los parámetros del proceso tales como: temperatura de operación del horno, tipo de catalizador y velocidad del flujo. Este método de síntesis no permite la obtención de CNTs en masa [10, 13], pero si permite la obtención de nanotubos con buena calidad, así como también, con un bajo número de impurezas tales como carbón amorfo y otras procedentes de los metales catalizadores, este mínimo de impurezas se pueden eliminar con un tratamiento adecuado de purificación [13].

2.1.3. Depositación química en fase vapor

Los métodos de síntesis antes mencionados permiten una obtención significativa de CNTs, pero con ciertos contaminantes que pueden influir en algunas propiedades físicas o químicas, por tal motivo, se ha visto en la necesidad de buscar rutas alternas que puedan ofrecer una producción selectiva de nanotubos. Una de las técnicas más prometedoras que mejora tanto la cantidad como la calidad de los CNTs, es la de deposición química en fase vapor (CVD) [11]. En principio esta técnica, con la ayuda de los metales de transición, permiten la descomposición catalítica de gases ricos en carbono, ya que las temperaturas que se manejan están en el rango de 600 a 1200 °C a presión atmosférica [14]. Los principales compuestos orgánicos empleados como fuente principal de carbón en esta ruta, suelen ser hidrocarburos volátiles como el acetileno, etileno, propileno, metano, benceno, tolueno, xileno, entre otros. Una vez que éstos se encuentran en estado gaseoso dentro del horno, interactúan con las nanopartículas catalizadoras que cubren una elevada área superficial [10, 15, 16], las cuales sirven como sitios de nucleación de estos alótropos de carbón y es aquí donde se lleva a cabo la descomposición del precursor rico en este elemento, que se adsorbe en la superficie de las partículas catalizadoras, para formar una sobresaturación catalizador-carbón, o una saturación excesiva de átomos de carbón en la partícula semifundida, que posteriormente, conduce al crecimiento de dichas nanoestructuras [15-17].

La modificación de los parámetros del proceso permite tener un mejor control de la distribución de diámetro y rendimiento de CNTs. Del mismo modo, la técnica de CVD propicia el crecimiento de CNTs en una amplia variedad de formas tales como: polvos,

películas delgadas o gruesas, alineados, enredados, rectos o incluso con un diseño de ordenamiento específico, este último se lleva a cabo utilizando templetas [13, 16].

Cabe señalar, que los parámetros más importantes del método de síntesis de CVD es la atmósfera, la fuente principal de carbón, tipo de catalizador y la temperatura, esta última variable influye en el tipo de nanotubo obtenido, ya que se ha reportado que temperaturas bajas (600 a 900 °C) dan lugar a MWCNTs, mientras que temperaturas altas (900 a 1200 °C) conducen a la formación de SWCNTs [13]. El rendimiento de nanotubos de carbono por este método es de aproximadamente del 100 % [11]. Además, es uno de los más manipulados para la obtención de CNTs, se puede encontrar como CVD tradicional, plasma mejorado, aerosol asistido, con CO de alta presión, catalizado con alcohol, en ambiente o vacío, entre otros. Esta amplia gama de derivaciones de CVD, hacen que sea la técnica más utilizada a nivel mundial para la obtención de estos nanomateriales [10].

Otro de los métodos para sintetizar nanotubos semejante al CVD es la técnica de spray pirólisis, donde la solución precursora es atomizada dentro del reactor tubular de pared caliente, cuya temperatura es seleccionada de acuerdo al producto de interés. Las gotas de aerosol son inducidas a evaporación, concentración del soluto dentro de la gota, secado, termólisis de las partículas precipitadas y finalmente, sinterización para formar partículas densas. Las partículas obtenidas se forman dentro de cada gota a través del mecanismo de la precipitación.

2.2. Síntesis de la aleación Al-Mg

Este tipo de aleación Al-Mg ya ha sido estudiada por varios investigadores en años anteriores, obteniendo una amplia variedad de resultados por diferentes rutas de síntesis. Entre estas investigaciones se encuentra la realizada por Gubicza et al. [18] los cuales emplearon aleado mecánico, en donde se usó aluminio de alta pureza (99.9 % peso) y virutas de magnesio (espesor: 2 mm, largo: 5 mm), la molienda se llevó a cabo a temperatura ambiente y atmósfera controlada de argón. La relación peso de bola/peso de polvo utilizada fue de 10:1, como agente controlador de proceso se empleó ácido esteárico (2 % peso). Las aleaciones de Al-Mg6 % peso se molieron durante 0.5, 1, 3 y 6 h. Posteriormente, los polvos obtenidos fueron

compactados con una presión de 1 GPa, enseguida, los monolitos se pulieron para realizar mediciones de dureza. La Figura 2.1 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de la aleación Al-Mg6 % peso para los primeros 30 min de molienda, en esta figura se observa que la fase principal es la solución sólida Al-Mg, esto fue corroborado con la indexación del patrón con sus respectivas reflexiones.

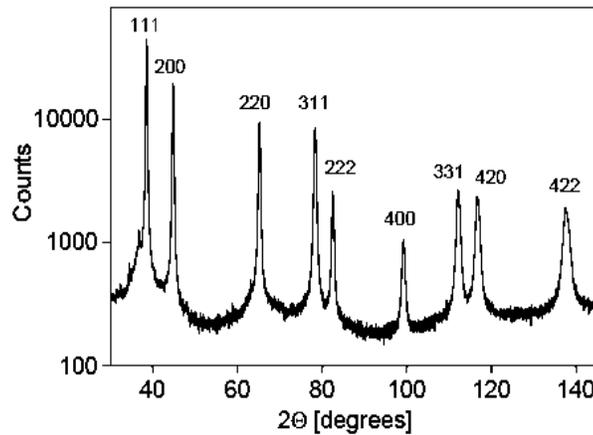


Figura 2.1. Difractograma de rayos X de la mezcla de polvos Al-Mg6 % peso durante 0.5 h en escala de intensidad logarítmica. Los picos con los índices son las reflexiones correspondientes a la solución sólida Al-Mg [18].

Posteriormente, los autores demostraron que la solubilidad de Mg en Al incrementa con el tiempo de molienda y para esto seleccionaron la región 2θ entre 30 y 53° , donde se aprecian los picos correspondientes a la solución sólida Al-Mg con un tiempo de molienda de 0.5 h (Figura 2.2a). Después de 6 h de molienda los picos correspondientes al Mg desaparecen casi por completo (Figura 2.2b), lo cual es indicativo de la solubilidad de Mg en Al.

En la Figura 2.3 se observa que a medida que incrementa el tiempo de molienda el tamaño de cristal disminuye (cuadros abiertos), y la densidad de dislocaciones incrementa (cuadros sólidos), de igual manera, los autores observaron que a mayores tiempos de molienda la dureza del monolito también resulta beneficiada, lo cual se debe al incremento de las dislocaciones (círculos abiertos). Otro aspecto importante que observaron, fue el incremento

de solubilidad de Mg en Al, ya que conforme el tiempo de molienda transcurre, la solubilidad de Mg incrementa (triángulos abiertos). Cabe mencionar, que el límite de solubilidad de Mg en Al a 100 °C es de 1.9 % peso (2.1 % atómico), y de 1 % peso a temperatura ambiente. Pero puede extenderse más allá de las concentraciones de equilibrio hasta un 45 % atómico [19].

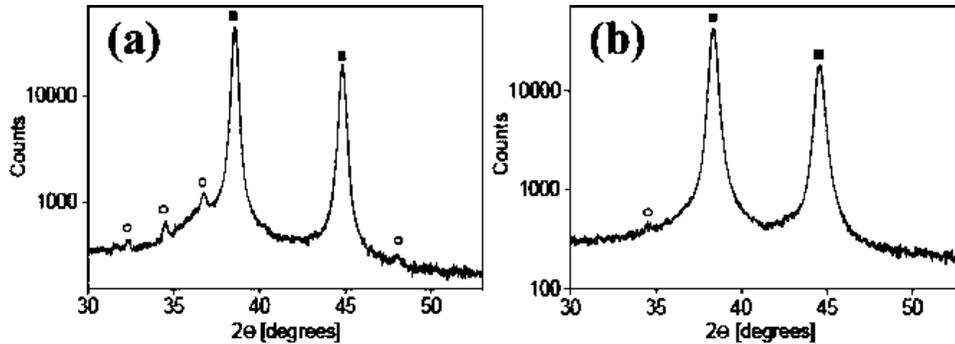


Figura 2.2. Parte ampliada del difractograma de rayos X en el rango angular $2\theta = 30$ a 53° , polvo Al-Mg6 % peso mezclado durante: a) 0.5 h y b) 6 h. Los cuadros sólidos y círculos abiertos representan los picos de la solución sólida Al-Mg y Mg, respectivamente [18].

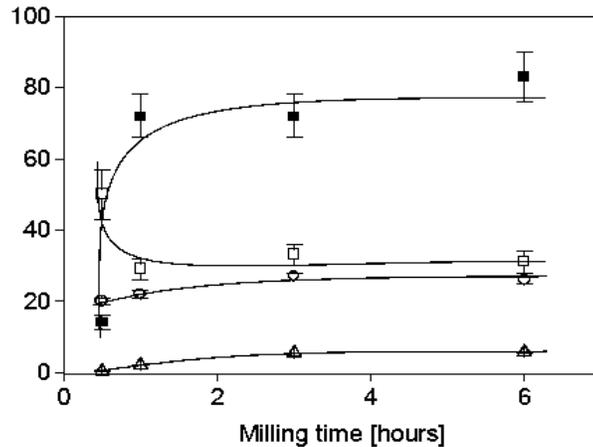


Figura 2.3. Tamaño promedio ponderado por volumen de cristales nanométricos (cuadros abiertos), densidad de dislocaciones en 10^{14} m^{-2} (cuadros sólidos), concentración de Mg en % peso (triángulos abiertos) y dureza en 10^8 Pa (círculos abiertos), como función del tiempo de molienda para el espécimen de Al-Mg6 % peso [18].

Scudino et al. [20] también realizaron estudios de las aleaciones Al-Mg empleando aleado mecánico (AM) y molienda mecánica (MM), para el primer caso utilizaron polvos elementales (pureza > 99.9 % peso), mientras que lingotes prealeados en MM (pureza > 99.9 % peso), con composiciones nominales $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{10}$, $\text{Al}_{80}\text{Mg}_{20}$, $\text{Al}_{70}\text{Mg}_{30}$ y $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$, la molienda para ambos casos se llevó a cabo bajo atmósfera controlada de argón durante un periodo de 100 h a 150 rpm, la relación bola/polvo fue de 13:1. Los resultados obtenidos por estos investigadores mediante DRX indicaron que los polvos de Al-Mg preparados por MM y AM (Figuras 2.4a y 2.4b, respectivamente), se caracterizan por la presencia de picos de difracción correspondientes a la formación de una solución sólida sobresaturada (fcc Al(Mg)). En la Figura 2.4b, también es claro apreciar, que en el patrón correspondiente a la fase $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$ obtenida por AM, existe la presencia de un pico correspondiente al Mg.

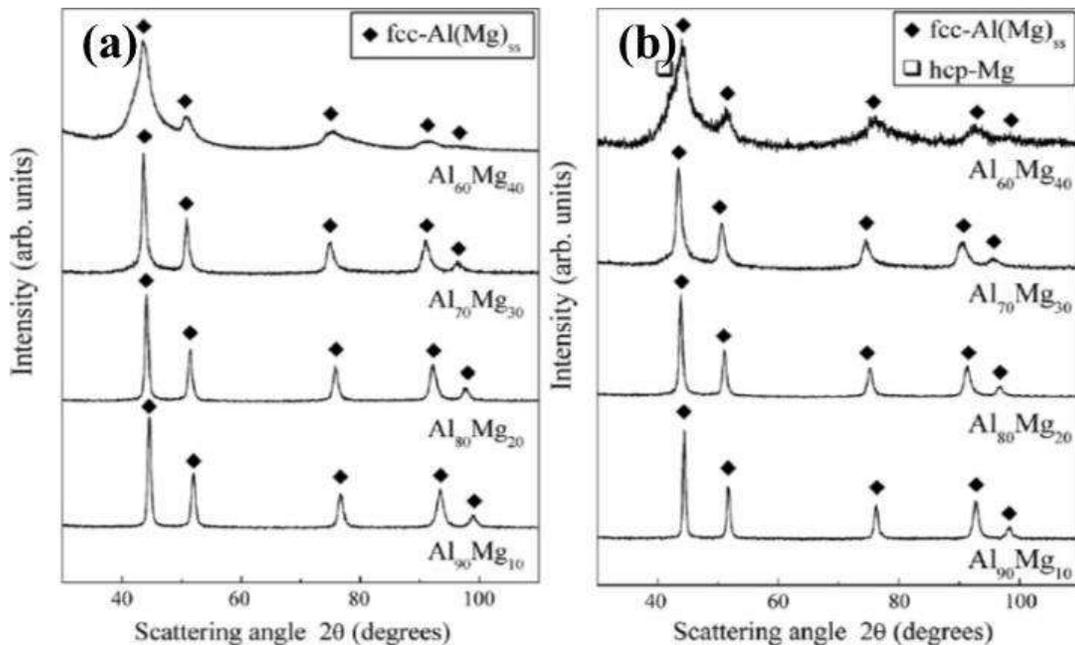


Figura 2.4. Patrones de difracción de rayos X (radiación $\text{CoK}\alpha$) del polvo Al-Mg molido con diferentes concentraciones de Mg producido por: a) molienda mecánica de lingotes prealeados y b) aleación mecánica de polvos elementales [20].

En esta investigación también fue claro notar el incremento del parámetro de red conforme aumenta el contenido de Mg en la matriz Al, estos resultados obtenidos fueron comparados con otros autores, donde se demostró que por AM se obtienen aleaciones con parámetros de red mayores (Tabla II-1).

Tabla II-1. Contenido de Mg y parámetros de red correspondientes a soluciones sólidas Al-Mg sobresaturadas, preparadas por enfriamiento rápido*, aleado mecánico (AM)**; molienda mecánica (MM) y aleado mecánico (AM) [20].

Mg (% at)*	Parámetro de red (nm)	Mg (% at)**	Parámetro de red (nm)	Mg (% at) MM	Parámetro de red (nm)	Mg (% at) AM	Parámetro de red (nm)
18.8	0.41315	5	0.40601	10	0.40810	10	0.41000
22.7	0.41480	10	0.40763	20	0.41200	20	0.41510
25.7	0.41635	20	0.41002	30	0.41650	30	0.41850
29.8	0.41815	30	0.41220	40	0.42010	40	0.41900
34.7	0.42040	40	0.41420				
36.8	0.42155	50	0.41724				

* H.L. Luo, C.C. Chao, P. Duwez, Trans. Metall. Soc. AIME 230 (1964) 1488.

** M. Schoenitz, E.L. Dreizin, J. Mater. Res. 18 (2003) 1827.

Cuando los polvos $Al_{60}Mg_{40}$ obtenidos por MM y AM, son calentados a diferentes temperaturas, éstos presentan transiciones de fase, las cuales fueron estudiadas por DRX. Los resultados obtenidos por MM indicaron que a 470 K el patrón contiene picos anchos correspondientes a Al(Mg), de igual manera, se observa la presencia de la fase metaestable γ - $Al_{12}Mg_{17}$. A temperatura de 550 K se da la formación de la fase hexagonal β' - Al_3Mg_2 , a 700 K ocurre la transición de fase, de hexagonal a cúbica (β - Al_3Mg_2) (Figura 2.5a). Los polvos $Al_{60}Mg_{40}$ obtenidos por AM muestran la misma secuencia de fases (Figura 2.5b). Cabe señalar, que la evolución de la microestructura fue la misma tanto para MM como para AM, independientemente del material de partida empleado.

Respecto a este tipo de aleaciones, también se han realizado investigaciones pero empleando el Mg como matriz y Al como soluto, entre éstas, encontramos la realizada por Kumar et al. [21] en la cual emplearon polvos elementales (pureza > 99.9 % peso), para obtener una

composición nominal Mg-Al7.4 % peso. Los polvos fueron aleados en un molino planetario de bolas con una relación peso de bola/peso de polvo de 13:1 a una velocidad de 150 rpm, en presencia de una atmósfera de argón. El tiempo de molienda fue variado de 0 a 100 h a temperatura ambiente, con una secuencia de intervalos de 15 min interrumpidos por 15 min de descanso, con la finalidad de evitar el incremento de la temperatura. Una vez transcurridas las 100 h de molienda, el polvo fue sometido a otras 3 h a temperatura criogénica. Los resultados de estos investigadores son similares respecto a los trabajos anteriormente mencionados, donde también se encontró una disminución de tamaño de cristal conforme aumenta el tiempo de molienda. Los autores también reportaron que el material molido a temperatura criogénica presentó buena homogenización de los elementos y un tamaño de partícula menor, suceso que lo asocian con la fragilización de la aleación bajo estas condiciones. De igual forma, encontraron por DRX oxidación de la aleación Mg-Al, así como también, la presencia de la fase γ -Al₁₂Mg₁₇.

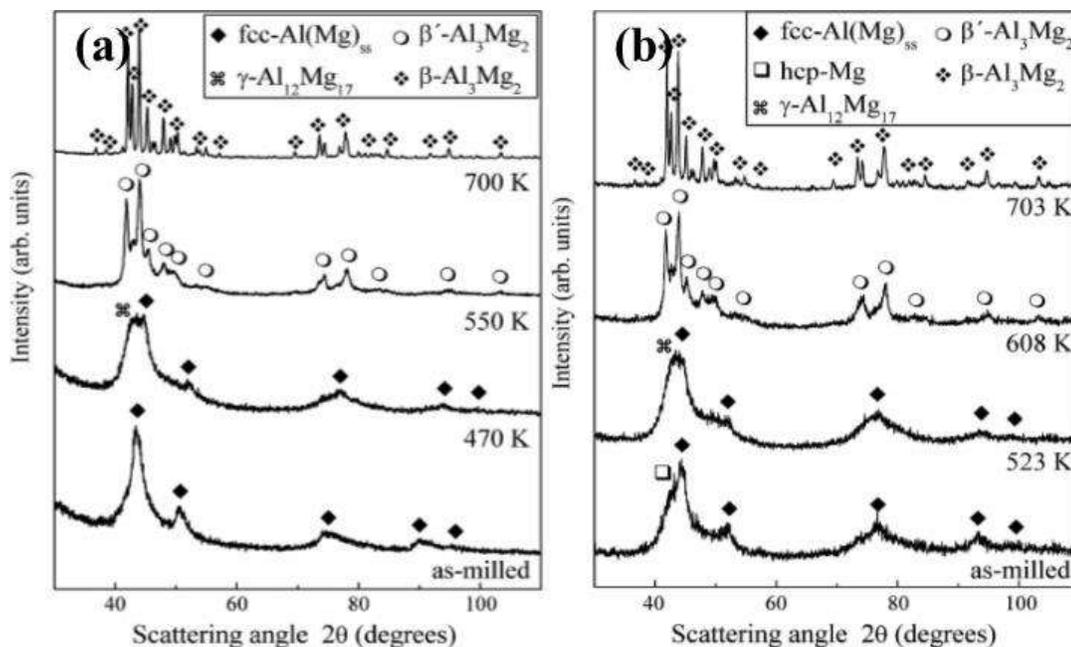


Figura 2.5. Patrones de difracción de rayos X (radiación $CoK\alpha$) de los polvos Al₆₀Mg₄₀ preparados por: a) molienda mecánica de lingotes prealeados y b) aleación mecánica de polvos elementales, después de calentarlos a 20 K/min a diferentes temperaturas [20].

2.3. Materiales compuestos de matriz de Al, Mg y Al-Mg reforzados con nanotubos de carbono

En la actualidad varios trabajos han sido publicados en cuanto a la síntesis de aleaciones y de CNTs empleando las técnicas antes mencionadas, en las cuales se ha visto que los investigadores tienen mayor dominio en cuanto a la síntesis de estos nanomateriales, pero al momento de que éstos son combinados con aleaciones metálicas de Al, Mg y Al-Mg no han podido tener un buen control en la distribución homogénea de éstos, ya que los CNTs tienden a aglomerarse debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals, otro problema que se menciona en algunas investigaciones es la mala unión interfacial de los nanotubos con la matriz metálica, lo cual es muy importante, ya que si no se tiene una buena unión de Al/CNTs, Mg/CNTs o Al-Mg/CNTs el compuesto puede fallar. Para lograr mayor dispersión de estas nanoestructuras en las aleaciones, los investigadores han hecho uso de métodos mecánicos o métodos que involucran una modificación de la energía de superficie de los CNTs ya sea físicamente o químicamente, con la finalidad de bloquear las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas que propician su aglomeración.

2.3.1. Dispersión de nanotubos de carbono

Para la dispersión de nanotubos de carbono se consideran dos tipos de métodos, uno de éstos es el método mecánico, el cual se basa principalmente por ultrasonido y molienda de bolas de alta energía, esta última puede ocasionar disminución en la longitud de los CNTs, el otro método para dispersar nanotubos de carbono consiste principalmente en modificar la energía de superficie de estas nanoestructuras. Cabe señalar, que en este último método se encuentran dos formas de dispersión las cuales son: físicamente (tratamientos no covalentes) y químicamente (tratamientos covalentes). Los tratamientos no covalentes se basan principalmente en el estudio de surfactantes, los cuales pueden ser adsorbidos en la superficie de los CNTs sin causar perturbaciones en el sistema, y de esta forma bloquean las fuerzas de atracción de Van der Waals, mientras que los tratamientos covalentes se basan principalmente en la funcionalización de la superficie con la finalidad de generar compatibilidad química con el sistema en el cual se van a emplear [22, 23].

Entre algunas de las investigaciones reportadas para dispersar nanotubos de carbono se encuentra la realizada por Ling et al. [23] los cuales emplearon la técnica de dispersión física

(tratamiento no covalente) y posteriormente la técnica mecánica (ultrasonido) para una mayor dispersión. En su experimentación emplearon MWCNTs de 9.5 nm de diámetro y 1.5 μm de longitud, los cuales fueron homogenizados en soluciones acuosas de los surfactantes dodecil sulfato sódico (SDS, por sus siglas en inglés), dodecil bencenosulfato sódico (SDBS, por sus siglas en inglés) y el poli-L-lisina (PLL) (1 mmol/L), con una relación de 1 mg de CNTs/20 ml de solución acuosa. Los autores realizaron estudios de dispersión de los CNTs en estas soluciones, haciendo uso de la técnica de espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis, por sus siglas en inglés), la cual les permitió conocer la dinámica del proceso de dispersión en función del tiempo, con este equipo es posible establecer una relación entre la cantidad de nanotubos dispersos con la intensidad de absorción de cada muestra (Figura 2.6a). De igual manera, midieron el potencial zeta, el cual es empleado para cuantificar el potencial eléctrico de las superficies de partículas sólidas y es un índice importante para evaluar la estabilidad de las dispersiones. He et al. [24] mencionan “como regla general, cuanto mayor es el valor absoluto del potencial zeta de las partículas en suspensión, mayores son; la repulsión electrostática y la estabilidad de la dispersión de partículas en agua. En general, las suspensiones con potencial zeta superior a 30 mV (valor absoluto), son físicamente estables”. En base a esto, los autores concluyeron que la dispersión a un pH de 7 fue mejor para el sistema MWCNTs-SDBS (Figura 2.6b).

Otros autores como Jiao et al. [25] realizaron investigaciones acerca de la dispersión de MWCNTs en presencia de diferentes concentraciones del surfactante N-dodecil-N-metil bromuro de pirrolidinium (C_{12}MPB , por sus siglas en inglés), empleando ultrasonido para su dispersión, la relación de CNTs/solución acuosa del surfactante, fue de 1 mg/5 ml. Los resultados de los investigadores muestran que los MWCNTs en presencia de agua destilada no se dispersan, lo cual dio lugar a una precipitación de éstos, mientras que las muestras de MWCNTs con el C_{12}MPB si presentaron dispersión (Figura 2.7a). Estos resultados fueron respaldados con los espectros de absorción de UV-Vis en los que se observó, que a mayor concentración de surfactante, mayor dispersión de los CNTs (Figura 2.7b). Cabe señalar, que si se sigue incrementando la concentración del surfactante, la dispersión de los CNTs comienza a decrecer, este fenómeno se asocia con la concentración micelar crítica (CMC).

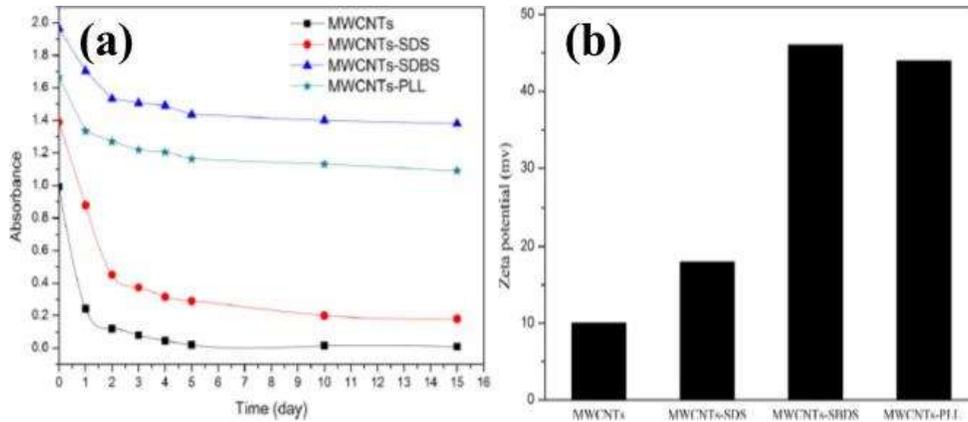


Figura 2.6. a) Variaciones de absorbancia en función del tiempo, correspondientes a MWCNTs no funcionalizados y funcionalizados y b) potencial zeta de MWCNTs no funcionalizados y funcionalizados a pH = 7 [23].

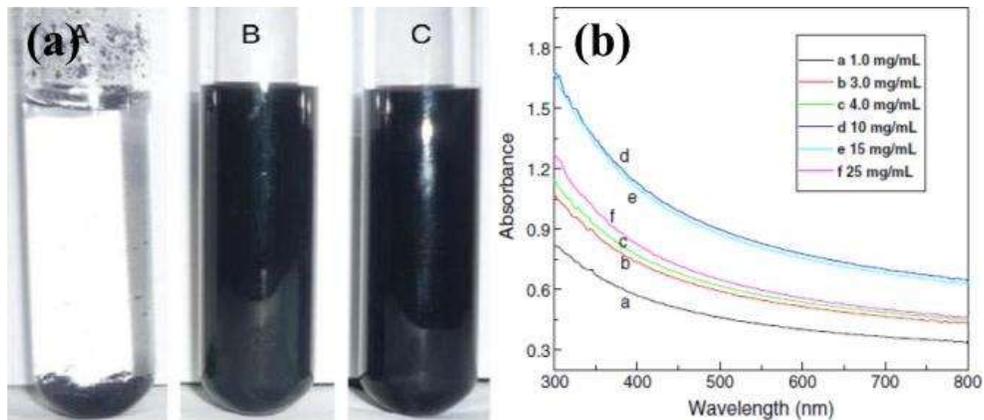


Figura 2.7. a) Viales con suspensiones de 1 mg de MWCNTs respectivamente en: agua; 4 mg/ml de solución acuosa de C₁₂MPB; 10 mg/ml de solución acuosa de C₁₂MPB y b) espectros de UV-Vis de las suspensiones, en las cuales se añadió 1 mg de MWCNTs en 5 ml de solución acuosa de C₁₂MPB con diferentes concentraciones [25].

Madni et al. [26] investigaron la dispersión de CNTs empleando los surfactantes dodecil trimetil bromuro de amonio (DTAB, por sus siglas en inglés), octanato de sodio (SOCT, por sus siglas en inglés) y una combinación de éstos mediante ultrasonido. En esta investigación, para el caso de un solo surfactante, los MWCNTs fueron dispersados en diferentes concentraciones: 20, 30, 40, 50 y 60 g/ml y de 10, 15, 20, 25 y 30 g/ml, para el caso de la

mezcla de ambos. Los resultados obtenidos mostraron que hubo mayor dispersión de los nanotubos de carbono haciendo uso de la combinación de los tensoactivos (relación 1:1). Estos resultados son demostrados mediante el uso del potencial zeta (Figura 2.8a), el cual indicó valores superiores a 30 mV para el caso de la mezcla, de igual manera, estos fueron corroborados mediante las micrografías de microscopía electrónica de transmisión (MET) (Figura 2.8b).

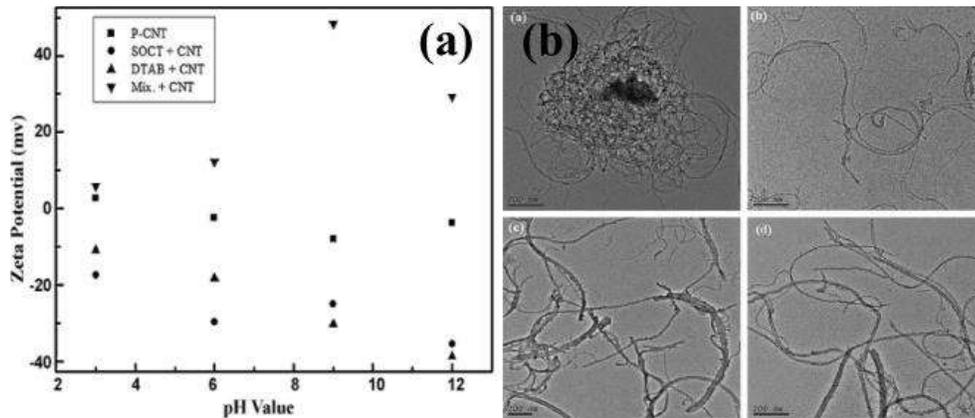


Figura 2.8. a) Potencial zeta de las suspensiones de MWCNTs vs. pH y b) imágenes de MET mostrando MWCNTs vírgenes y mezclados con: DTAB, SOCT y mezcla de ambos surfactantes [26].

2.3.2. Matriz de Al reforzada con nanotubos de carbono

Actualmente existen varios trabajos publicados acerca de la dispersión de CNTs en matriz de Al, empleando diversas técnicas y obteniendo diversos resultados. Por ejemplo Raviathul et al. [27] utilizaron molienda mecánica de alta energía para dispersar los nanotubos de carbono en la matriz metálica de aluminio, partiendo del uso de un gas atomizador de Al (pureza 99 % peso), MWCNTs (pureza 95 % peso) y como agente controlador del proceso el tolueno. Mediante este método lograron dispersar los CNTs en la matriz Al. Por medio del patrón de difracción de rayos X se corroboró la disminución del tamaño de cristal de la fase Al, así como también, mediante esta técnica no lograron identificar reflexiones correspondientes a los MWCNTs (Figura 2.9), los autores relacionan esta ausencia de picos, a la pequeña cantidad de

CNTs que se empleó (< 2 % peso), de igual manera, lo asocian con una buena homogenización de estos en la matriz metálica. De acuerdo con Razavi Tousi et al. [28] a medida que transcurre el tiempo de molienda, el ancho de los picos en el patrón de DRX aumenta y la intensidad de éstos disminuye, esto se atribuye a la disminución del tamaño de cristal, el cual se da por la introducción de una gran cantidad de defectos a medida que aumenta el tiempo de molienda.

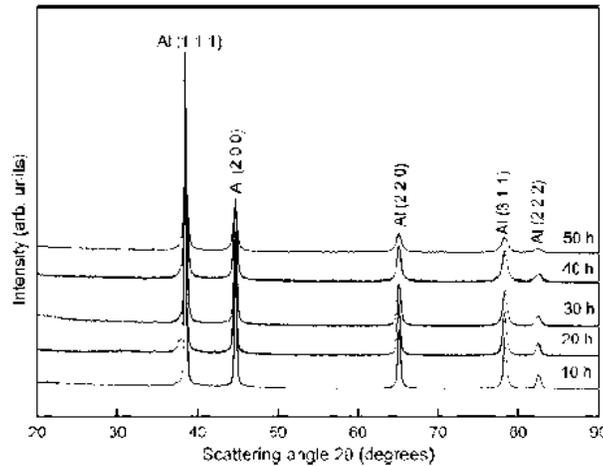


Figura 2.9. Patrones de difracción de rayos X de los polvos AW6082/MWCNTs después de varios tiempos de molienda [27].

La Figura 2.10 muestra el efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño de cristal y la deformación de la celda correspondiente a los polvos de Al/CNTs. En esta imagen es claro observar, que el tamaño de cristal disminuye significativamente mientras que la deformación de la celda incrementa a medida que transcurre el tiempo de molienda.

Análisis realizados con microscopía electrónica de transmisión muestran que por medio de molienda mecánica de alta energía se puede obtener una dispersión de CNTs en la matriz metálica de Al (Figura 2.11). Mediante el patrón de difracción de área selecta (SADP, por sus siglas en inglés), se observa la presencia de una fase nanocristalina, la cual corresponde a la matriz metálica de Al. Según Pérez-Bustamante et al. [29] cuando hay una incrustación

efectiva de CNTs en una matriz de aluminio, se inhibe la deformación durante la molienda y con esto se produce un fortalecimiento de ésta.

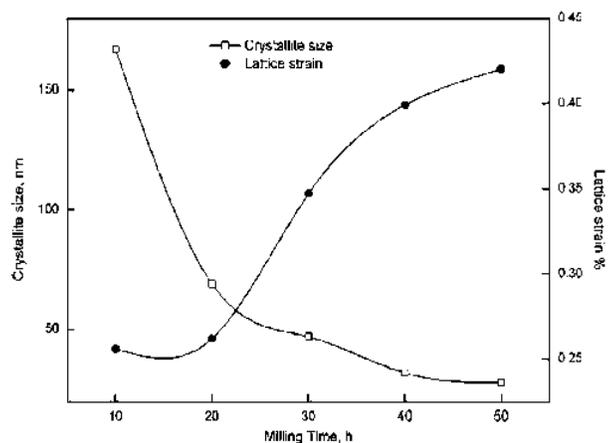


Figura 2.10. Variación del tamaño de cristal y deformación de la celda, en función del tiempo de molienda [27].

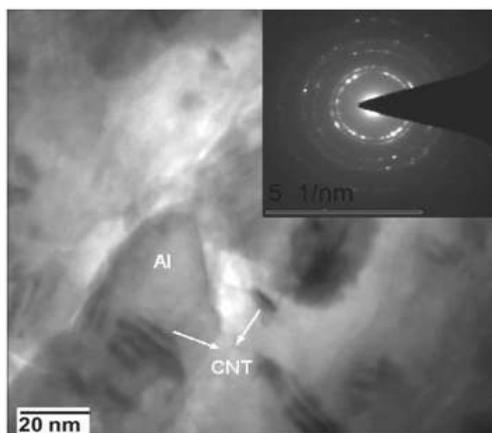


Figura 2.11. Micrografía de campo claro del compuesto AW6082/MWCNTs obtenido por MM en un periodo de 50 h y su correspondiente patrón de difracción de área selecta [27].

De igual manera, estos autores demostraron cómo influye el tiempo de molienda en la microdureza y nanodureza de la matriz Al y la reforzada con CNTs, tales resultados se

muestran en la Figura 2.12 donde se puede observar que la matriz sin refuerzo presenta un incremento en microdureza y nanodureza a medida que aumenta el tiempo de molienda, sin embargo, la matriz reforzada con CNTs presentó los mejores valores de estas medidas y la misma tendencia en función del tiempo de molienda.

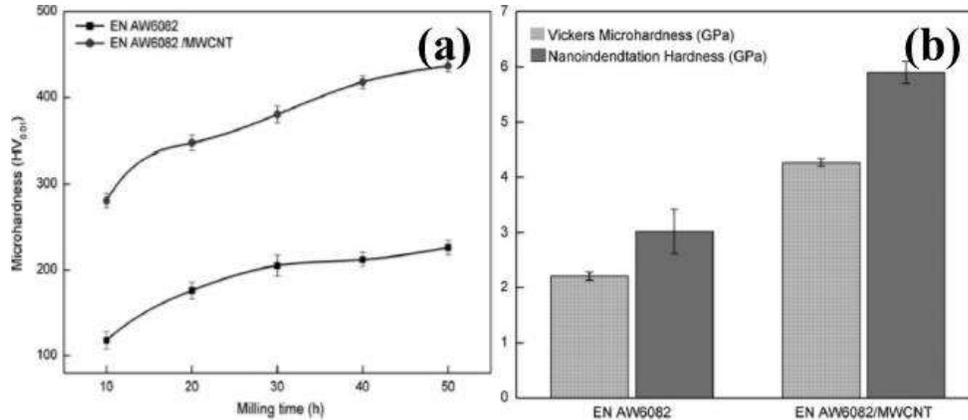


Figura 2.12. a) Efecto del tiempo de molienda en la microdureza de la matriz no reforzada y la reforzada con MWCNTs y b) medición de la microdureza Vickers y nanoidentación del polvo obtenido por 50 h de molienda [27].

Otros autores como Simões et al. [30] emplearon molienda mecánica de alta energía para dispersar los nanotubos de carbono en la matriz metálica de Al, partiendo de polvos de Al (pureza 99.5 % peso), y concentraciones variadas de MWCNTs (0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 y 2.0 % peso), estos autores obtuvieron sus nanocompuestos por tres rutas: R1 (dispersión de CNTs mediante baño de ultrasonido (15-90 min), posteriormente, esta dispersión se mezcló con la matriz Al (60-600 min), enseguida, los polvos fueron compactados con un prensado uniaxial (100 a 300 MPa), y por último, un sinterizado (500-640 °C durante 30-90 min)), R2 (dispersión de CNTs mediante ultrasonificación (15-60 min), se realizaron los mismos pasos que la ruta 1. Finalmente, la R3 consistió en la dispersión y mezcla de CNTs y Al mediante ultrasonificación durante un tiempo de 15-60 min, luego, los polvos fueron compactados y sinterizados bajo las mismas condiciones que la ruta 1 y 2. En esta investigación se demostró que a medida que incrementa la concentración de CNTs en la matriz de Al, la microdureza

asciende significativamente hasta alcanzar un punto máximo con una concentración de CNTs de 0.75 % peso, cantidades superiores a esta, presentaron una microdureza menor (Figura 2.13a), en cuanto al ensayo de esfuerzo vs. deformación, se observó que el Al presenta elevada ductilidad, mientras que el material compuesto Al/CNTs0.75 % peso presentó mayor resistencia a la deformación (Figura 2.13b). Cabe señalar, que también observaron presencia de la fase Al_4C_3 , que asocian con las temperaturas que se generan durante la molienda o las empleadas durante el sinterizado.

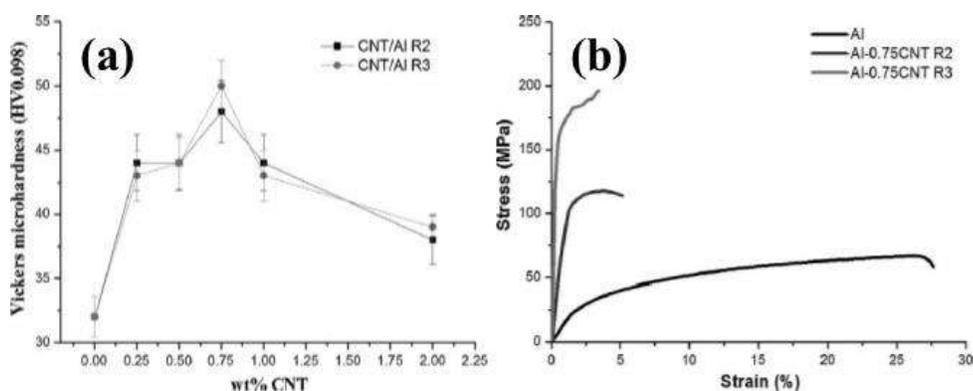


Figura 2.13. a) Evolución de la microdureza Vickers de los nanocompuestos Al/CNTs producidos por las rutas R2 y R3 y b) curvas esfuerzo vs. deformación del Al puro y de los nanocompuestos Al/CNTs0.75 % peso producidos por las rutas R2 y R3 [30].

Esawi et al. [31, 32] produjeron nanocompuestos de Al/CNTs2 % peso empleando los procesos de laminado y de extrusión, y obtuvieron un aumento del 100 y del 50 % en resistencia a la tracción, respectivamente. El mezclado se realizó en un molino de bolas de alta energía durante 30 min a 400 rpm, estos autores observaron la presencia de Al_4C_3 , así como también, daños estructurales en los nanotubos debido al proceso de molienda. La presencia de la fase Al_4C_3 indica que el carbón de los CNTs reacciona fácilmente con el Al, lo cual conduce a una disminución de la ductilidad del nanocompuesto.

2.3.3. Matriz de Mg reforzada con nanotubos de carbono

Respecto a este tipo de matriz de Mg reforzada con CNTs, también existen varios trabajos de investigación, en los cuales se buscan las condiciones óptimas para la dispersión de los CNTs en ésta. Sin embargo, las publicaciones relacionadas a este tipo de compuestos con altas concentraciones de CNTs, sólo han mostrado baja dispersión y mala adherencia de estas nanoestructuras con la matriz. Por ejemplo, Nai et al. [7] obtuvieron nanocompuestos de Mg/CNTs y Mg/Ni-CNTs. En este caso, la matriz de Mg fue reforzada con 0.3 % peso de CNTs y 0.3 % peso de Ni-CNTs, para formar los compuestos anteriormente mencionados mediante la técnica de metalurgia de polvos. El polvo de Mg puro se mezcló con el material de refuerzo en una máquina de aleación mecánica a 200 rpm por 1 h. Luego, el polvo obtenido fue compactado en frío y sinterizado en un equipo de microondas a 640 °C, posteriormente, los monolitos fueron extruidos a 350 °C. Con esta metodología los autores demostraron que la aglomeración de los CNTs afecta negativamente a la unión de éstos con la matriz. No obstante, la presencia del recubrimiento de Ni sobre los CNTs da como resultado la formación del compuesto intermetálico Mg_2Ni en la interfase (Figura 2.14a), lo cual conduce a una mejora de la adherencia con la matriz. La Figura 2.14b presenta los DRX, con los que queda claro que hay oxidación en las muestras, así como la presencia del intermetálico Mg_2Ni .

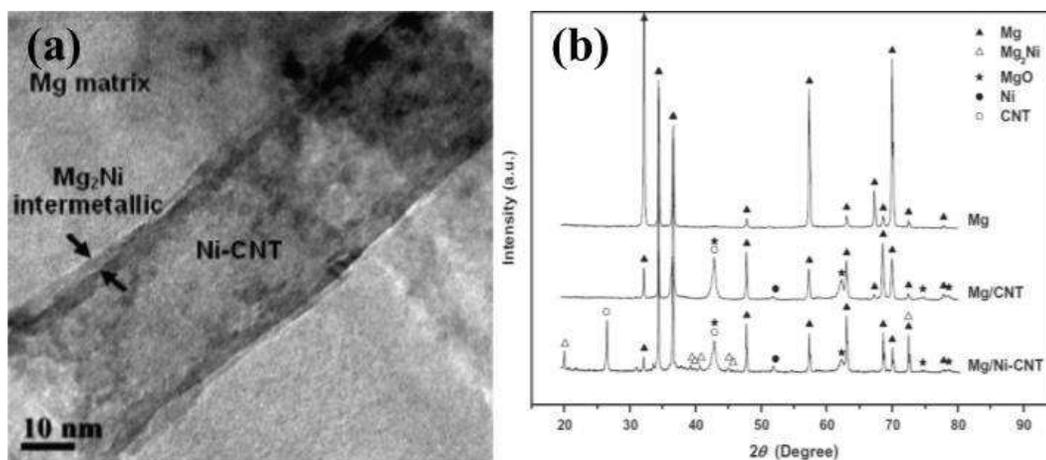


Figura 2.14. a) Micrografía de MET del compuesto Mg/Ni-CNTs que muestra la presencia del intermetálico Mg_2Ni formado en la interfase de un Ni-CNTs y b) patrones de difracción de los monolitos Mg, Mg/CNTs y Mg/Ni-CNTs [7].

Los autores mencionan que cuando los CNTs son recubiertos con Ni hay una mayor dispersión de éstos en la matriz, así como también, ayudan a un refinamiento de tamaño de grano (Tabla II-2). Estos resultados se pueden respaldar con la investigación de Zhang et al. [33] los cuales demostraron por medio de sus estudios de unión por difusión que el recubrimiento de níquel produce una mejora en la microdureza de la matriz, lo que se puede observar en la Tabla II-3 que presenta los resultados obtenidos por Nai et al. [7].

Tabla II-2. Resultados de las mediciones de: densidad, porosidad y morfología de grano [7].

Materiales	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (% vol)	Tamaño de grano (µm)	Relación de aspecto	Redondez
Mg (pureza 98.5%)	1.734 ± 0.001	0.10	17.9 ± 8.2	1.63 ± 0.43	1.62 ± 0.61
Mg/CNTs0.3 % peso	1.737 ± 0.001	0.75	15.6 ± 6.4	1.52 ± 0.36	1.46 ± 0.26
Mg/Ni-CNTs0.3 % peso	1.743 ± 0.003	0.46	6.1 ± 1.4	1.48 ± 0.27	1.27 ± 0.13

Tabla II-3. Resultados de las pruebas de microdureza y resistencia a la tracción del Mg y de los compuestos de Mg [7].

Materiales	Microdureza (HV)	0.2 % YS (MPa)	UTS (MPa)	Ductilidad (%)
Mg (pureza 98.5%)	39 ± 3	126 ± 1	171 ± 2	7.9 ± 0.3
Mg/CNTs0.3 % peso	36 ± 1	119 ± 4	163 ± 7	5.7 ± 0.2
Mg/Ni-CNTs0.3 % peso	55 ± 3	206 ± 2	237 ± 1	6.4 ± 0.3

Kondoh et al. [34] también obtuvieron resultados similares respecto a la oxidación de la matriz de Mg, de igual manera, observaron cómo influye la presencia de MWCNTs en las propiedades mecánicas de los compuestos. En esta investigación los autores emplearon dos tipos de matriz; Mg (pureza 99.5 % peso) y la aleación AZ31B (Al, 2.95; Zn, 1.03; Mn, 0.21; Si, 0.012; Fe, 0.0048 % peso). Su metodología para la obtención de estos materiales fue diferente a la descrita anteriormente, en este caso se emplearon dos tipos de CNTs: tipo A

(longitud: 0.5-1 μm , diámetro: 15 nm) y tipo B (longitud: 3-10 μm , diámetro: 40 nm). Como medio dispersante, emplearon el surfactante 3-(N,N-dimetil-stearil-amonia) propano sulfonato, en el cual dispersaron mediante ultrasonido diferentes porcentajes de CNTs. Los polvos de Mg y AZ31B fueron vertidos por separado en la solución tensoactiva, posteriormente, secados a 353 K en atmósfera de argón, entonces sinterizados por *spark plasma* usando dado de carbón (diámetro: 43 mm), el proceso se efectuó a 833 K por 1.8 ks en vacío de 1×10^{-3} Pa. Los compactos fueron calentados a 673 K durante 180 s y sometidos a extrusión en caliente.

Tomando en cuenta la Figura 2.15 la cual muestra las curvas de esfuerzo vs. deformación de la matriz de Mg (Figura 2.15a) y de la aleación AZ31B (Figura 2.15b) reforzadas con CNTs, es claro apreciar que los materiales compuestos de matriz de Mg reforzados con MWCNTs (Tipo A y B), mostraron tener mayor resistencia a la tracción y la tensión que el Mg puro, de igual manera, la aleación AZ31B reforzada con CNTs mostró tener mayor resistencia a la tracción y a la tensión. En esta investigación también se observó en la matriz y en los compuestos de Mg la presencia de la fase MgO, acontecimiento atribuido a la oxidación de estos materiales una vez que entran en contacto con el surfactante.

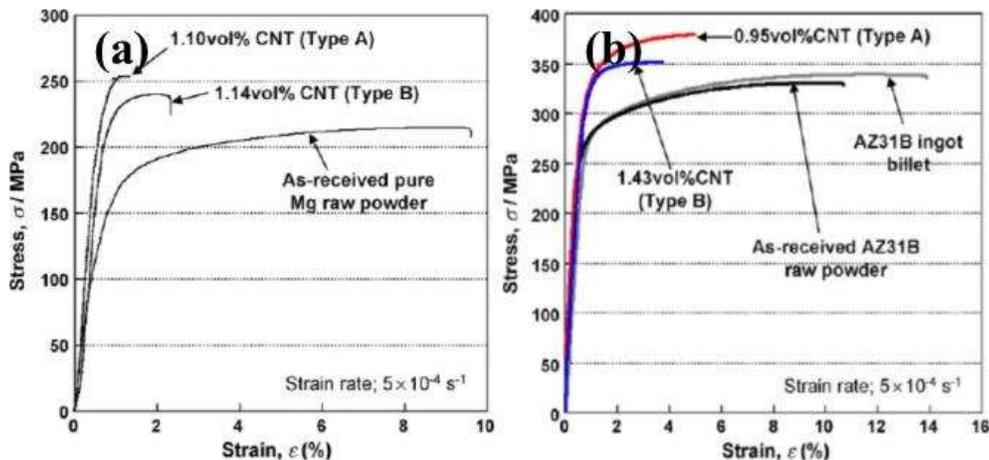


Figura 2.15. Curvas de esfuerzo vs. deformación de los materiales extruidos: a) matriz Mg y compuestos Mg/CNTs y b) matriz AZ31B y compuestos AZ31B/CNTs [34].

2.3.4. Matriz Al-Mg reforzada con nanotubos de carbono

Investigaciones en las aleaciones de Al-Mg reforzadas con CNTs han sido poco estudiadas, uno de los trabajos reportados de este tipo de compuestos la realizó Mindivan et al. [35] los cuales obtuvieron nanocompuestos de Mg-Al 6 % peso reforzados con 0.5, 1, 2 y 4 % peso de MWCNTs. La dispersión de los nanotubos se llevó a cabo por molienda mecánica a 300 rpm durante un periodo de 3 h, una vez que se obtuvo el polvo, fue prensado en frío y consolidado por extrusión en caliente a 350 °C. Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB) indicaron una alta aglomeración de CNTs en la matriz de Mg-Al, mientras que esta se redujo cuando los CNTs fueron purificados (Figura 2.16). Los mismos resultados son constantemente obtenidos debido a la mala dispersión en matrices metálicas.

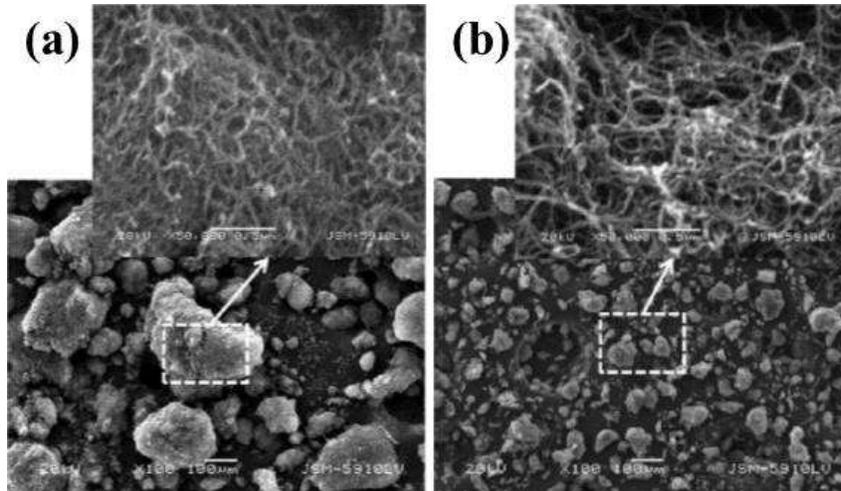


Figura 2.16. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los compuestos reforzados con CNTs: a) sin purificar y b) purificados [35].

La Figura 2.17 muestra los patrones de difracción de rayos X de la aleación Mg-Al reforzada con diferentes porcentajes de CNTs, en los cuales es evidente la presencia de las fases $Mg_{17}Al_{12}$ y MgO. En este caso en particular todas las muestras presentaron patrones similares. Cabe señalar, que el aumento en el contenido de CNTs en las muestras, trae consigo el incremento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase $Mg_{17}Al_{12}$, mientras que la

presencia de la fase MgO, es indicativa de la oxidación de los materiales. La oxidación del Mg es muy común y es reportada constantemente en la literatura por varios autores.

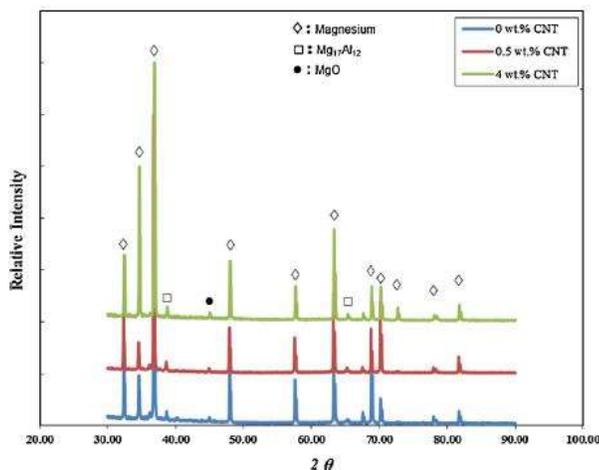


Figura 2.17. Patrones de difracción de rayos X de la aleación base y materiales compuestos con diferentes porcentajes de CNTs [35].

Del mismo modo, estos autores investigaron cómo influye la concentración de CNTs en la matriz Mg-Al, y observaron que a medida que aumenta el contenido de CNTs, la porosidad incrementa, este suceso lo asocian con la mala dispersión de las nanoestructuras, hecho que se observa en la Figura 2.18a, en la cual se grafica la porosidad vs. % peso de CNTs. De igual manera, los investigadores realizaron los estudios de microdureza y fuerza de compresión de los compuestos Mg-Al/CNTs, en los cuales encontraron que conforme incrementa el contenido de CNTs la microdureza asciende ligeramente y luego comienza a disminuir, este suceso se relaciona con la mala distribución, lo cual da lugar a la generación de porosidad en el material, de igual forma, la fuerza de compresión disminuye a causa del incremento en el contenido de los CNTs (Figura 2.18b).

Investigaciones actuales en la elaboración de los compuestos Al/CNTs, Mg/CNTs y Al-Mg/CNTs no han sido del todo exitosas, debido a una mala elección de los surfactantes, la ruta

de síntesis empleada, porcentajes de CNTs y en el caso de seleccionar molienda mecánica para la dispersión de éstos, los tiempos y las temperaturas no son las adecuadas.

Por lo anterior, es recomendable seguir evaluando la calidad de la dispersión de los CNTs en solución con otras alternativas en el empleo de los agentes surfactantes, tales como los tensoactivos no-iónicos de alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE, los cuales además de ser muy comerciales y de bajo costo, son más amigables con el medio ambiente, de tal manera que pueden ser evaluados, en diversas relaciones molares, para alcanzar una eficiente dispersión.

La molienda mecánica es un proceso económico, fácil de emplear y que ofrece una buena dispersión entre fases sólidas de diversas morfologías. Este método fue originalmente empleado para dispersar pequeñas partículas de óxidos en superaleaciones base Ni. Con esta premisa es factible que mediante el empleo de agentes de superficie como los anteriormente mencionados, pueda lograrse una buena dispersión de partículas alrededor de las nanoestructuras unidimensionales que alcanzan longitudes micrométricas. Cabe señalar, que la dispersión se realiza básicamente en estado sólido, únicamente el surfactante previene la agregación excesiva entre las partículas sólidas. Otro de los aspectos que se antoja como una ventaja del proceso son los tiempos cortos que se requieren para efectuar la dispersión, esto previene tanto la contaminación por los medios de molienda como la posible fractura de los nanotubos.

Dado que el proceso de molienda no implica altas temperaturas asegura la estabilidad del carbón en la nanoestructura, ya que muy pronto con el incremento de la misma, una descomposición (550 °C) por la reacción con el oxígeno se presenta.

Por las características anteriores de procesamiento, se considera que constituyen varias ventajas para lograr los objetivos del presente trabajo.

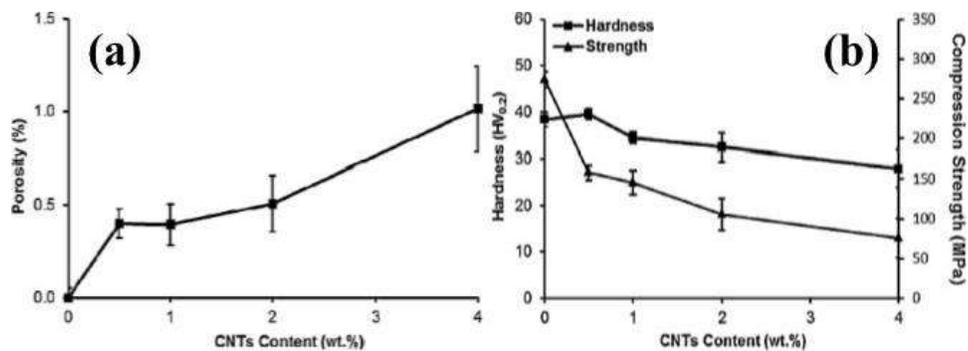


Figura 2.18. a) Efecto del contenido de CNTs sobre la porosidad del compuesto Mg-Al/CNTs y b) variación de la microdureza y resistencia a la compresión de los compuestos, en función del contenido de CNTs [35].

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 3.1 muestra el diagrama de flujo de las actividades experimentales desarrolladas para la obtención de la aleación Al-Mg10 % peso reforzada con nanotubos de carbono de pared múltiple. La primera etapa de la investigación consistió en la síntesis de los nanotubos de carbono mediante el uso de la técnica de spray pirólisis. Así como también, su purificación con la finalidad de eliminar el catalizador de Fe. Para la caracterización de esta primera etapa se empleó MEB, DRX y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). La siguiente etapa se enfocó en la predispersión de los nanotubos de carbono, haciendo uso de un baño ultrasónico y los surfactantes no-iónicos de alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE (dichos valores corresponden al número de moles de óxido de etileno presente en la cabeza polar de cada tensoactivo), esto con la finalidad de determinar en qué concentración y en qué tiempo existe mayor dispersión de estas nanoestructuras, así como también, el efecto de la longitud de la cadena del surfactante empleado. Para la caracterización de esta etapa se empleó MEB, UV-Vis y FT-IR.

En la posterior etapa se abordó la síntesis de la solución sólida Al-Mg10 % peso para la cual se emplearon tiempos de: 0.5, 1, 2, 4, 8, 10, 12 y 14 h de molienda. Esto último para verificar en qué tiempo se formó dicha aleación. Para caracterizar el material obtenido durante los diferentes periodos de tiempo, se emplearon los equipos de MEB, DRX y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). En la última etapa de la investigación se abordó la obtención del material compuesto reforzado con diferentes porcentajes de MWCNTs (0.4 y 0.8 % peso), para lo cual fue necesario emplear las técnicas de caracterización de MEB, DRX, % densificación y microdureza Vickers.

3.1. Materia prima

Para la síntesis de MWCNTs se utilizó tolueno como fuente de carbón y ferroceno como precursor del catalizador. Así mismo, fue utilizado argón de ultra alta pureza para el arrastre de los gases de reacción y subproductos. Para el caso de la predispersión de los MWCNTs se utilizó como solvente alcohol isopropílico de alta pureza y los surfactantes no-iónicos de

alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE. En cuanto a la fabricación de la aleación mecánica de Al-Mg10 % peso, polvos de aluminio (granular < 1 mm) y magnesio (chips, 4-30 mesh) fueron empleados con una pureza de 99.7 y 99.98 % peso, respectivamente. Como agente controlador de proceso se empleó ácido esteárico con una pureza de 98.5 % peso.

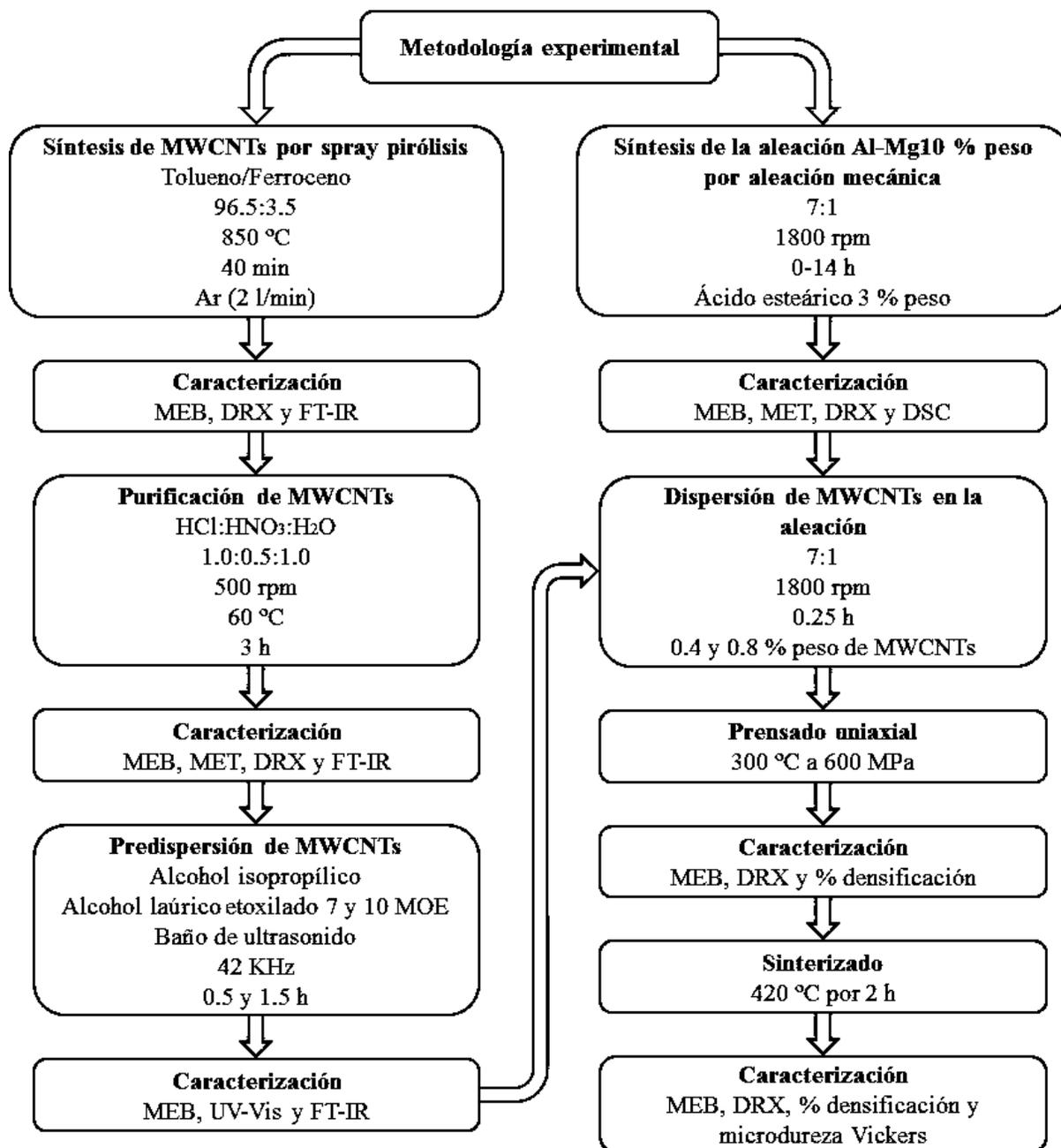
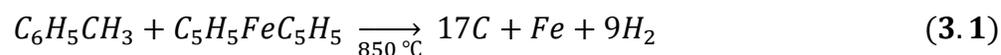


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

3.2. Síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple

La síntesis de los nanotubos de carbono se llevó a cabo por medio de la ruta de síntesis de spray pirólisis, la cual, es una variante del proceso de depositación química en fase vapor. El reactor empleado en la síntesis de estas nanoestructuras de carbono se ilustra en la Figura 3.2, el cual está constituido por un horno horizontal provisto de un tubo de cuarzo, un nebulizador, refrigerante y trampa para productos secundarios. Por otra parte, esta técnica permitió la descomposición catalítica del tolueno ($C_6H_5CH_3$) y ferroceno ($C_5H_5FeC_5H_5$) a 850 °C. La relación empleada de $C_6H_5CH_3/C_5H_5FeC_5H_5$ fue de 96.5:3.5 % peso, donde el tolueno fue la fuente principal de carbón y el ferroceno el precursor del catalizador (NPs de Fe). Durante el proceso se empleó argón de ultra alta pureza como gas de arrastre a una velocidad constante de 2 l/min por un periodo de 40 min. Por mencionar, la activación de crecimiento de nanotubos se propicia gracias a las NPs de Fe, las cuales se forman durante el proceso de pirólisis y sirven como sitios de nucleación de estos alótopos de carbón y es aquí donde se lleva a cabo la descomposición del precursor rico en este elemento, que se adsorbe en la superficie de las partículas catalizadoras, para formar una sobresaturación catalizador-carbón, o una saturación excesiva de átomos de carbón en la partícula semifundida, que posteriormente, conduce al crecimiento de dichas nanoestructuras [15-17]. La reacción general que se lleva a cabo durante la síntesis por el método de spray pirólisis es la siguiente.



3.3. Purificación de nanotubos de carbono de pared múltiple

La síntesis de MWCNTs bajo cualquier método experimental, siempre trae consigo productos secundarios tales como hollín, carbón amorfo y otras impurezas que se generan durante la síntesis. Estos contaminantes pueden influir en algunas propiedades físicas o químicas del producto terminado, ya que pueden impedir la interacción de los nanotubos con la aleación. Por tal motivo, fue necesaria una limpieza de la superficie de los nanotubos. Dicha purificación se realizó con ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) y agua desionizada con una relación volumétrica de 1.0:0.5:1.0, respectivamente. Esta solución que contiene los

nanotubos se sometió a ultrasonido durante 10 min, con la finalidad de desaglomerar los paquetes de MWCNTs y así incrementar la acción de los ácidos. Posteriormente, se agitó magnéticamente a 500 rpm con una temperatura constante de 60 °C por 3 h. Enseguida, fueron filtrados y lavados con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro y finalmente, secados a 60 °C por 24 h.

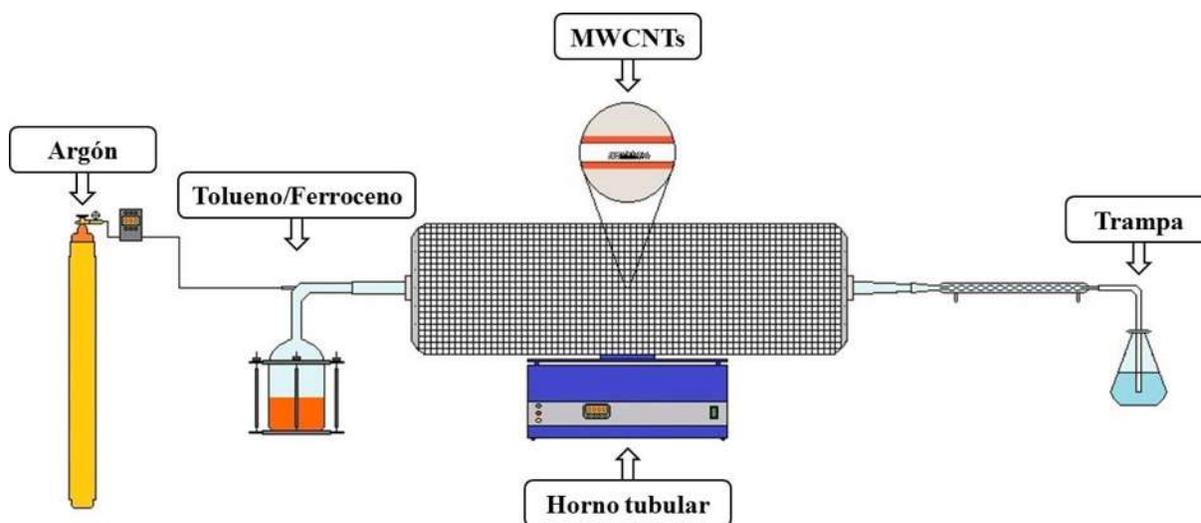


Figura 3.2. Dispositivo de spray pirólisis para la síntesis de MWCNTs.

3.4. Dispersión de nanotubos de carbono mediante ultrasonido

Una de las características que pueden presentar los nanotubos una vez sintetizados por cualquier ruta de síntesis, es que pueden aparecer aglutinados debido a las fuertes interacciones de Van der Waals y fuerzas electrostáticas que presentan, por lo que debido a esta característica fue necesario una etapa de predispersión antes de su utilización para realizar la mezcla mecánica junto a los polvos metálicos. En la etapa de predispersión se estudió el efecto del tiempo, la concentración y longitud de la cadena del tensoactivo. Por tal motivo, con fines comparativos se emplearon los surfactantes no-iónicos de alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE. La predispersión consistió en preparar una suspensión coloidal de MWCNTs, para lo cual fue necesario agregar 1 mg de MWCNTs a 7 ml de alcohol isopropílico de alta pureza, enseguida, se vertió la cantidad del tensoactivo a estudiar. Por último, las suspensiones de

MWCNTs fueron expuestas a un baño de ultrasonido con una frecuencia 42 KHz por un tiempo de 0.5, 1, 1.5 y 2 h. La Tabla III-1 muestra las cantidades empleadas de surfactante estudiadas en el presente trabajo.

Tabla III-1. Cantidad de surfactante empleado para dispersar 1 mg de MWCNTs en 7 ml de alcohol isopropílico.

Masa de surfactante/Volumen de alcohol (mg/ml)	Masa total de surfactante (mg)	Alcohol láurico etoxilado	
		7 MOE	10 MOE
		Volumen (µL)	Volumen (µL)
0.4	2.8	2.857	2.779
0.5	3.5	3.572	3.473
0.6	4.2	4.286	4.168
0.7	4.9	5.001	4.863
0.8	5.6	5.715	5.558
0.9	6.3	6.429	6.253
1	7	7.144	6.947
1.5	10.5	10.716	10.421
2	14	14.288	13.895
3	21	21.432	20.843
4	28	28.577	27.791
7	49	50.010	48.635
14	98	100.020	97.270
28	196	200.040	194.540
42	294	300.061	291.811
56	392	400.081	389.081

3.5. Aleación mecánica de la composición Al-Mg10 % peso

En esta etapa se realizó la aleación mecánica de la composición de interés (Al-Mg10 % peso). Las aleaciones de Al-Mg son muy utilizadas como materiales estructurales, las propiedades físicas de punto de fusión y densidad se presentan en la Tabla III-2.

Tabla III-2. *Propiedades físicas de las aleaciones Al-Mg.*

Aleación	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm³)
Al-Mg10 % peso	520-620	2.55
Al-Mg20 % peso	450-552	2.2

Para la formación de la aleación Al-Mg se empleó molienda mecánica de alta energía, la que se realizó en un molino de bolas SPEX 8000 a 1800 rpm, con una relación peso de bola/peso de muestra de 7:1. Como agente controlador de proceso se utilizó ácido esteárico (3 % peso). El vial que se empleó y los medios de molienda fueron de acero endurecido tipo D2. Los tiempos empleados para estudiar la formación de la solución sólida fueron de: 0.5, 1, 2, 4, 8, 10, 12 y 14 h. Dado el carácter dúctil de ambos elementos (Al y Mg) y sus bajos puntos de fusión, la aleación mecánica nanocristalina puede formarse empleando pocas horas de proceso (menor a 15 h). Es importante señalar que la molienda mecánica es un proceso en donde la solubilidad de los elementos se incrementa, sin embargo, también es posible encontrar segundas fases que se puedan formar, por tal razón, la cinética del proceso fue estudiada con el objeto de lograr una aleación nanocristalina.

Las cantidades de Al y Mg empleadas para sintetizar una fase nanocristalina y que no presente fases secundarias durante un incremento de temperatura fueron establecidas a partir del diagrama binario de fases Al-Mg, en el cual se indica con una línea de color rojo la composición de interés (Figura 3.3).

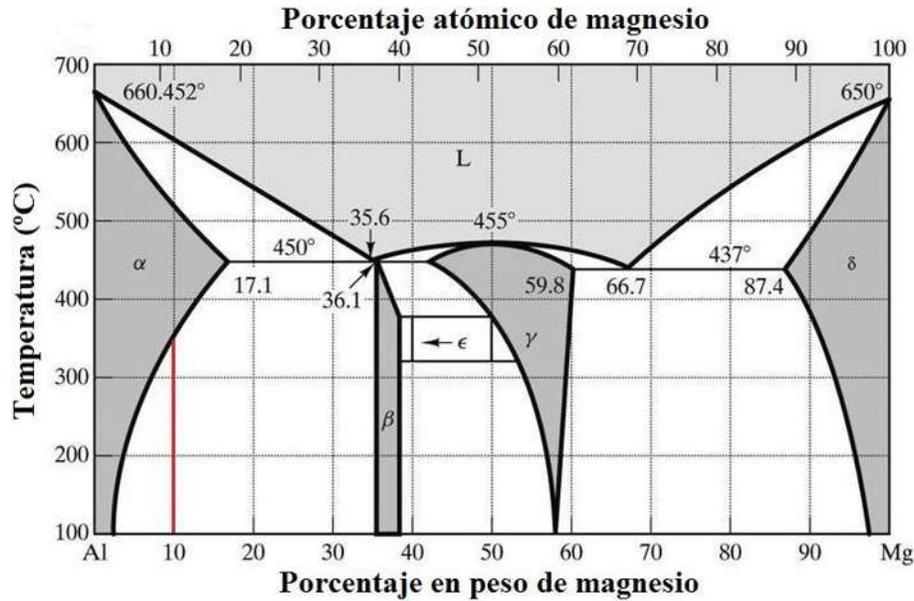


Figura 3.3. Diagrama binario de fases Al-Mg.

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

En esta etapa se procedió a la dispersión del material de refuerzo (MWCNTs) en dos diferentes porcentajes (0.4 y 0.8 % peso), en los polvos de la aleación Al-Mg10 % peso. Los experimentos de molienda fueron efectuados en un molino de bolas de alta energía SPEX 8000 a una velocidad de 1800 rpm, con una relación peso de bola/peso de muestra de 7:1, donde el vial y los medios de molienda empleados fueron de acero endurecido tipo D2. Dado que la energía transferida desde el molino durante la molienda de alta energía, puede dañar o disminuir la longitud de los nanotubos, el proceso de dispersión de las fases; suspensión, conteniendo los MWCNTs + surfactante y los polvos metálicos de la matriz, se realizó en un tiempo relativamente corto (0.25 h). Todos los experimentos fueron efectuados en húmedo, es decir, empleando el mismo surfactante en solución.

3.7. Consolidación de los polvos

Las muestras de polvo de material compuesto, MWCNTs con polvos de la aleación generada a partir de la molienda de bolas, se compactaron en forma uniaxial con una presión de 600 MPa utilizando una prensa hidráulica Japonesa modelo NT-5H. Las dimensiones de las pastillas fueron de 6.5 mm de diámetro y aproximadamente 4.3 mm de espesor. Previamente, la muestra de polvo se vierte en el molde a ser presionado. En primer lugar, el punzón inferior se inserta dentro de la matriz y el polvo se vierte en el molde (0.3 g), enseguida, se inserta el punzón superior en el molde y se prensa a una presión de 600 MPa. El molde es retirado y las dimensiones del conformado como espesor, diámetro y peso se miden para calcular la densidad teórica en verde. Para este propósito se realizó una compactación precalentando los polvos a la temperatura de 300 °C. Posterior al compactado se realizaron los ensayos de sinterización del compuesto, partiendo de la temperatura de sinterización elegida mediante el estudio por DSC bajo atmósfera controlada (Ar con una pureza del 99.999 %), con el propósito de lograr al menos un 90 % de densificado. El objetivo de este tratamiento es eliminar la porosidad existente entre las distintas partículas que constituyen el polvo, y así obtener los valores de densidad deseados. La evolución de la estructura de los polvos comienza con el movimiento de los átomos, desde las posiciones cercanas a las de contacto entre las partículas de acuerdo a los fenómenos de difusión y se facilita a altas temperaturas y presiones. Como resultado de todos estos movimientos de átomos, se consigue la formación de un “cuello” entre las partículas. Este proceso viene a llenar todos los huecos presentes entre las partículas del material.

Para determinar las condiciones de sinterizado los estudios se realizaron en un equipo térmico multimodal marca TA-Q600 instrument empleando un barrido de 10 °C/min. Las piezas compactadas fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido para conocer los detalles microestructurales y posible formación de interfases.

3.8. Densidad y porosidad

La densidad y porosidad son consideradas como propiedades intensivas de la materia, lo que quiere decir, que no dependen de la cantidad de materia, pero si dependen de la temperatura y

de la composición del material. Determinar estas características físicas de un material es de suma importancia ya que de esto dependen las propiedades finales del material terminado. Por tal motivo, en la presente investigación se determinó la densidad de los compuestos antes y después del sinterizado, bajo el principio de Arquímedes estipulado por la norma ASTM C20-00 [36]. La cual describe las etapas a seguir para determinar la densidad, estas son: Pesado de la muestra en seco, enseguida, la muestra se mantiene por 1 h sumergida en metanol. Una vez concluida esta etapa, la muestra se pesa suspendida en metanol y después saturada al aire. Finalmente, se hace uso de las ecuaciones 3.2 y 3.3, para determinar la densidad del material (ρ_m) y el porcentaje de densidad relativa (ρ_r), respectivamente.

$$\rho_m = \rho_{met} * \frac{D}{W - S} \quad (3.2)$$

$$\rho_r(\%) = \left[\frac{\rho_m}{\rho_t} \right] * 100 \quad (3.3)$$

Donde:

ρ_m = Densidad del material.

ρ_{met} = Densidad del metanol.

ρ_r = Densidad relativa.

ρ_t = Densidad teórica (en el caso de los compuestos Al-Mg/MWCNTs es calculada por la regla de las mezclas).

D = Peso de la muestra seca.

W = Peso de la muestra saturada de metanol.

S = Peso de la muestra suspendida en metanol.

3.9. Medición de la propiedad mecánica de microdureza

El ensayo de dureza tiene la finalidad de medir cuantitativamente la resistencia de un material a la penetración. Por tal motivo, la prueba de microdureza Vickers es una de las más empleadas para estos fines, debido al amplio rango de carga que se puede aplicar. La determinación de la microdureza de la aleación y de los compuestos Al-Mg/MWCNTs fue determinada bajo la norma ASTM E384-99 [37]. Para lo cual fue necesario hacer uso de un indentador Vickers marca Mitutoyo modelo HM-200 con punta de diamante, aplicando una carga de 100 g por 15 segundos. Esta prueba se realizó en 10 zonas de cada muestra y se registró un valor promedio de todas las mediciones. Antes de realizar la prueba, los monolitos fueron desbastados hasta darles un acabado espejo. Es importante mencionar, que el principio de esta técnica consiste en medir la longitud de la huella de indentación (ver Figura 3.4), hecha por el indentador y corroborar estas mediciones con microscopía óptica (MOL). Por lo tanto, la dureza del material puede calcularse a partir de la ecuación 3.4.

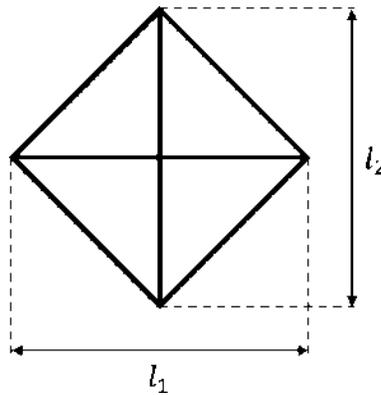


Figura 3.4. Representación esquemática de la huella de indentación.

$$HV = \frac{1.8844F}{l^2} \quad (3.4)$$

Donde:

HV = Microdureza Vickers.

F = Carga aplicada.

l = Longitud de la huella de indentación ($\frac{l_1+l_2}{2}$).

3.10. Técnicas de caracterización

La caracterización de los MWCNTs obtenidos por spray pirólisis, su purificación y dispersión empleando los surfactantes no-iónicos. Así como la caracterización de los materiales obtenidos durante la molienda y la posterior formación del compuesto, fueron analizados por MEB, MET, DRX, FT-IR, UV-Vis y DSC.

3.10.1. Microscopía electrónica de barrido

En la presente investigación el análisis de MEB se realizó en un equipo marca JEOL JMS-6400 el cual tiene un filamento de emisión termoiónica, equipado con un espectrofotómetro de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). Para la preparación de las muestras, éstas se adhirieron sobre un portamuestras el cual se recubre con una cinta adhesiva conductora de doble cara, posteriormente, las muestras no conductoras se metalizaron con una película fina de Cu mediante sputtering, con la finalidad de hacerlas conductoras. Las muestras fueron registradas a diferentes magnificaciones (100, 200, 2500, 5000, 10000, 20000 y 40000X para el caso de MWCNTs y 50, 100, 500, 1000, 1500 y 2000X para Al-Mg) empleando electrones secundarios con un voltaje de aceleración de 15 kV. Este análisis se llevó a cabo con la finalidad de observar el tamaño y morfología de los MWCNTs sin purificar y purificados, así como también, su dispersión por efecto de los tensoactivos no-iónicos, de igual manera, se empleó para caracterizar la evolución morfológica durante la formación de la solución sólida Al(Mg) y la síntesis del compuesto Al-Mg/MWCNTs.

3.10.2. Microscopía electrónica de transmisión

El análisis por MET se realizó en un microscopio marca Phillips TECNAI F20 el cual cuenta con un filamento de emisión de campo y opera con un voltaje de aceleración de 200 kV, cuya resolución del equipo es de 0.21 nm. La etapa de preparación de las muestras, consistió en agregar alcohol isopropílico a una pequeña cantidad de muestra, posteriormente, dispersar la suspensión en baño de ultrasonido con la finalidad de desaglomerar al máximo el material, enseguida, se tomó una gota de estas dispersiones y se depositó en una rejilla de cobre para su

posterior análisis. La técnica de MET se empleó para caracterizar los MWCNTs después de la purificación, con la finalidad de observar el número de capas de estos alótopos, distancia interatómica, así como también, si existe destrucción de capas a causa del tratamiento de purificación. Por otra parte, MET también se utilizó para caracterizar la aleación Al-Mg10 % peso con 14 h de molienda, con el objeto de observar la formación del material nanoestructurado y formación de la solución sólida Al(Mg).

3.10.3. Difracción de rayos X

La caracterización mediante DRX se llevó a cabo en un difractómetro marca Bruker modelo D8 ADVANCE con diseño DAVINCI equipado con un detector lineal de silicio (Ojo de lince), el cual opera con radiación $\text{CuK}\alpha$ cuya longitud de onda es 1.54060 \AA . La potencia de excitación utilizada fue de 40 kV con un incremento de 0.02° y una velocidad angular del goniómetro de 1 segundo por paso, siendo el intervalo de barrido de $2\theta = 20\text{-}120^\circ$.

La técnica de DRX ha sido utilizada en la presente investigación de forma cualitativa en la purificación de los MWCNTs, con la finalidad de observar la disminución de hierro presente en estas nanoestructuras, así como también, ha sido empleada de manera cuantitativa para determinar las fases presentes durante los diferentes periodos de molienda mecánica de los polvos Al-Mg. Esto último, con la finalidad de observar en que tiempo se formó la solución sólida Al(Mg). Para ello fue necesario un refinamiento de la estructura por Rietveld con el software Rietica, donde se evaluó el perfil de los picos de difracción, con los cuales se logró determinar el contenido de Mg durante los diferentes periodos de molienda, parámetro de red, tamaño de cristal y esfuerzo interno. Por otra parte esta técnica fue necesaria para caracterizar el material compuesto Al-Mg/MWCNTs y observar las fases presentes en éste.

3.10.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

El análisis por espectroscopía FT-IR se realizó en un equipo marca Bruker modelo TENSOR 27, con un rango de operación correspondiente a la zona del espectro electromagnético comprendida entre $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ (región del infrarrojo cercano), a una temperatura de 23.5°C y una humedad relativa de 50 %. Por otra parte, la preparación de las muestras consistió en preparar pastillas de bromuro de potasio (KBr) con una relación peso de KBr/peso de muestra de 100:1. Esta técnica fue empleada para caracterizar los MWCNTs antes y después de la

purificación, con la finalidad de observar si existe ruptura de enlaces una vez purificados. De la misma forma se caracterizaron los surfactantes no-iónicos y la predispersión de MWCNTs en estos, para observar si se presenta interacción del surfactante con la superficie de los MWCNTs.

3.10.5. Espectroscopía de ultravioleta visible

La medida de absorbancia de las dispersiones de MWCNTs se llevó a cabo en un espectrofotómetro de UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 25 utilizando celdas de cuarzo y ajustando el cero de absorción con el solvente puro (alcohol isopropílico). El barrido empleado en las muestras corresponde a la zona del espectro electromagnético comprendida entre 240-500 nm.

3.10.6. Calorimetría diferencial de barrido

El análisis térmico de la solución sólida Al-Mg10 % peso fue investigado en un equipo de DSC marca TA-Q600 Instrument, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de argón de ultra alta pureza con una velocidad de 100 ml/min. Para el análisis térmico se emplearon 10 mg de muestra previamente seca del material a estudiar. El objetivo de este estudio fue observar cambios que puedan relacionarse con la estabilidad térmica del material, ya que estos pueden indicar si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, lo cual puede atribuirse a transformaciones de fase, cristalización y punto de fusión. Por otra parte, todos estos datos son de suma importancia ya que con ellos se puede determinar la temperatura de sinterización.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de nanotubos de carbono por spray pirólisis

La técnica de microscopía electrónica de barrido permitió observar de manera directa la morfología, diámetro y longitud de los nanotubos de carbono, así como también, la presencia de nanopartículas de hierro, las cuales se utilizaron como sitios de nucleación de estas nanoestructuras. En la Figura 4.1 se presentan tres micrografías tomadas a diferentes magnificaciones (200, 10000 y 40000X) correspondientes a los nanotubos obtenidos por la ruta de síntesis de spray pirólisis a partir de los precursores tolueno y ferroceno, donde claramente se puede ver que los CNTs se encuentran fuertemente aglutinados dando lugar a la formación de pequeños paquetes con una longitud aproximada de 500 μm (Figura 4.1a). Por otra parte, también se puede apreciar en las Figuras 4.1b y 4.1c que los CNTs, no se encuentran totalmente de forma lineal, sino orientados al azar, los cuales presentaron un rango de distribución en el diámetro externo de 42-100 nm. De acuerdo a Ghosh et al. [38] la linealidad que presentan los nanotubos está directamente relacionada con la estructura molecular de la fuente de carbón. Se ha visto continuamente que cuando se emplean hidrocarburos con estructura lineal tales como el metano, etileno, acetileno permiten la obtención de CNTs rectos. Por otro lado, los hidrocarburos cíclicos como el benceno, ciclohexano y xileno, dan lugar a la formación de CNTs curvos. De acuerdo con Afre et al. [39] la estrecha distribución de diámetros que se observan en los nanotubos sintetizados en el presente trabajo, puede estar directamente relacionada con la temperatura y el tamaño de las partículas catalizadoras. De igual manera, se pudo identificar la presencia de partículas grandes que podrían corresponder a carbón amorfo el cual se formó durante el proceso de síntesis. Cabe destacar, que la presencia de esta fase en los nanotubos es común y es atribuido a la capacidad catalítica que presenta el catalizador para fragmentar las moléculas ricas en carbono [40], en las imágenes se pudo observar un cambio de contraste asociado a los restos del metal catalizador adherido en las paredes de los nanotubos, con morfología casi esférica. La presencia de hierro también fue corroborada por medio de análisis químico semicuantitativo obtenido por EDS a una amplificación de 2500X, realizado en la superficie de los agregados nanométricos (ver Figura 4.1d). Dicho análisis cuantificó la presencia de

hierro en un 8.8 % peso como se resume en la Tabla IV-1. Este elevado porcentaje de Fe se atribuye a la relación tolueno/ferroceno que se empleó durante la síntesis de los CNTs. La cantidad de hierro adherido en los nanotubos se puede controlar ajustando el porcentaje en masa de la materia prima, sin variar los demás parámetros experimentales.

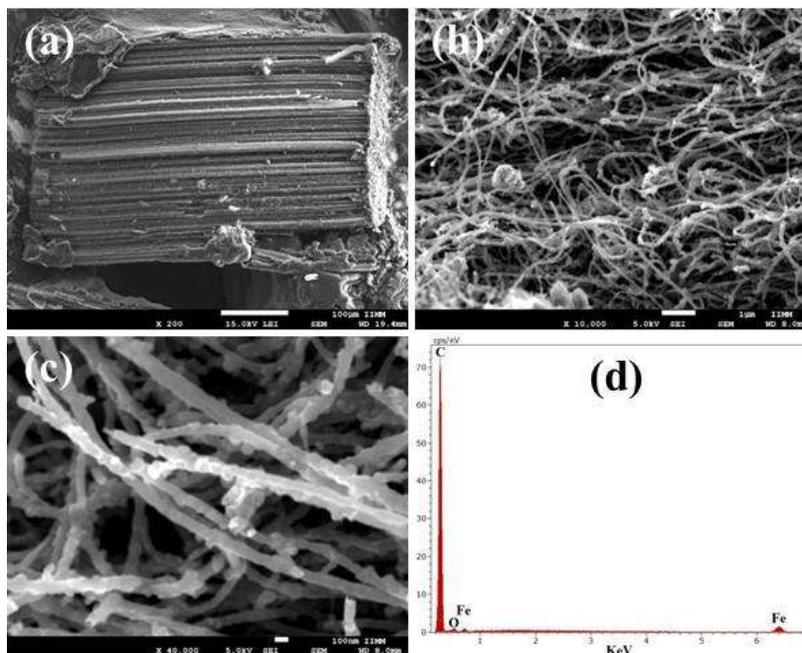


Figura 4.1. Micrografías de CNTs registradas a diversas ampliaciones: a) 200X, b) 10000X, c) 40000X y d) análisis químico por EDS (2500X).

Tabla IV-1. Determinación por EDS de los elementos químicos en los CNTs.

Elemento	% peso	Error (% peso)
C	87.57	29.40
Fe	8.79	0.93
O	3.64	2.24
Total	100	

En la Figura 4.2 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente a los CNTs obtenidos por spray pirólisis, en el cual se aprecian las reflexiones características de estas nanoestructuras de acuerdo a la tarjeta JCPDS no. 00-058-1638, así como también, se observan picos de difracción propios del carbón grafito (JCPDS no. 00-001-0646) e impurezas correspondientes a nanopartículas de hierro (JCPDS no. 99-101-0062), tanto el carbón grafito como las NPs de Fe se localizan en el rango $2\theta = 42-91^\circ$. El carbón grafito presenta una estructura hexagonal con parámetros de red $a = b = 2.47$ y $c = 6.8 \text{ \AA}$, cuyo grupo espacial es $P63/mmc$, mientras que el hierro presenta una estructura tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con parámetro de red $a = 3.5910 \text{ \AA}$ y grupo espacial $Fm-3m$. Cabe mencionar, que fue posible observar picos correspondientes a la formación de carburo de hierro (Fe_3C) (JCPDS no. 99-101-1965) el cual presenta una estructura cristalina tipo ortorrómbica con parámetro de red $a = 5.0920$, $b = 6.7410$ y $c = 4.5270 \text{ \AA}$ y grupo espacial $Pnma$.

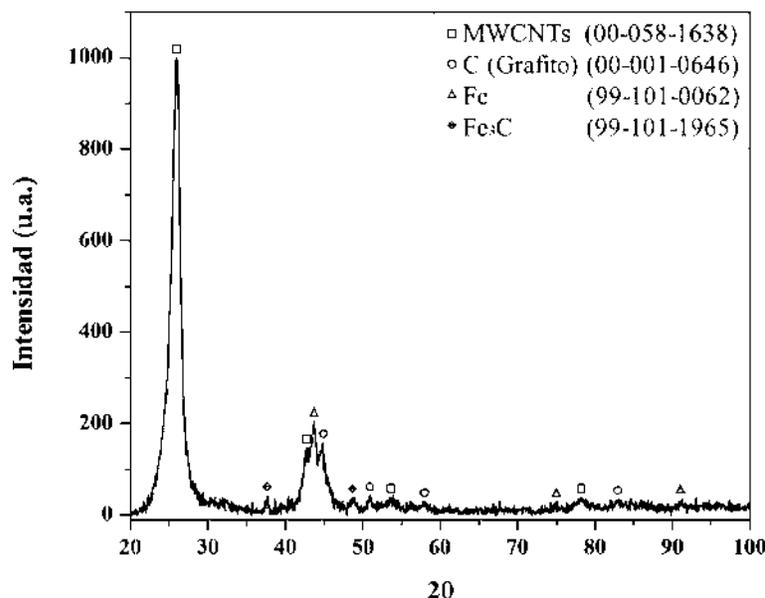


Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X de CNTs.

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier es empleada continuamente con la finalidad de establecer de manera cualitativa la presencia de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos de carbono. En la Figura 4.3 se ilustra el espectro FT-IR

correspondiente a los CNTs, en el cual se pueden apreciar las bandas de absorción características de estos alótopos. En dicha imagen se observa una banda de apariencia ancha y de intensidad media que corresponde a una longitud de onda de 3421 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de tensión del grupo hidroxilo (O-H), el cual se relaciona con la formación de enlaces de hidrógeno o adsorción de agua en la superficie de los CNTs. Por otra parte, los picos correspondientes a las longitudes: 3025 , 2922 y 2851 cm^{-1} , se asocian con la presencia de grupos funcionales del tipo metilo (CH_3) y metileno (CH_2), los cuales se pueden relacionar con la formación de defectos estructurales en los nanotubos [41]. El pico que aparece en 1630 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), mientras que los picos débiles en el intervalo de 1490 - 1448 cm^{-1} se relacionan a la vibración de tensión del $\text{C}=\text{C}$. El pico a 1383 cm^{-1} se atribuye a la vibración en flexión del grupo CH_3 . Por último, las bandas a 755 y 697 cm^{-1} se relacionan a la vibración Fe-O [42]. Este grupo es diferente a la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que absorbe entre las longitudes de onda de 634 a 582 cm^{-1} y magnetita (Fe_3O_4) que absorbe entre 572 - 582 cm^{-1} [43]. Según Jishi et al. [44] varios modos activos en el infrarrojo pueden aparecer desfasados a causa de la geometría y diámetro de los nanotubos.

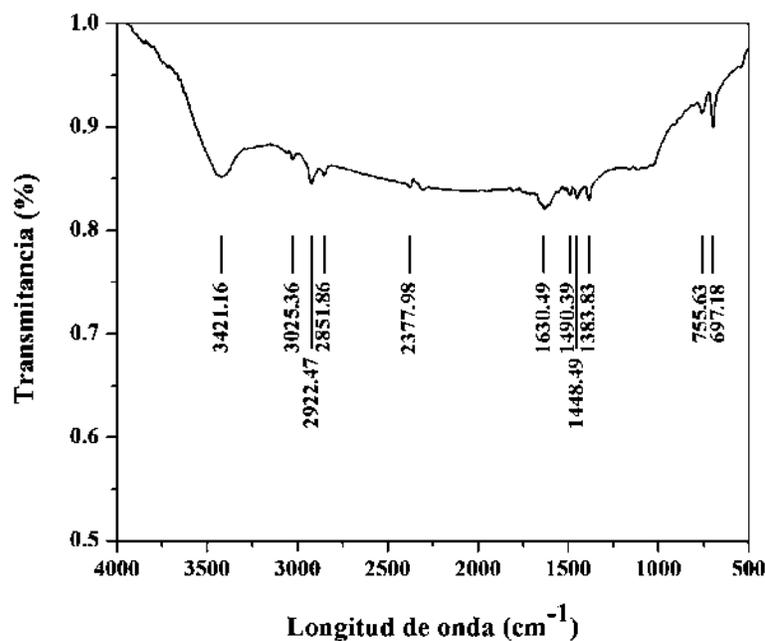


Figura 4.3. Espectro de FT-IR de CNTs.

4.2. Purificación de nanotubos de carbono

En la actualidad se emplea una amplia variedad de rutas ácidas con la finalidad de eliminar el metal catalizador y el carbón amorfo que se encuentran sobre la superficie de los nanotubos. Sin embargo, todas estas ocasionan daños en estas nanoestructuras, quedando así limitadas en sus aplicaciones, con la finalidad de evitar el menor daño posible, fue necesario investigar una posible ruta de purificación, evaluando combinaciones de ácidos con distintas relaciones volumétricas, periodos de agitación y temperaturas. Cabe destacar, que una de las rutas que se investigó, fue propuesta por Zhang et al. [45] en la cual, se hace uso de una combinación de ácido sulfúrico (H_2SO_4)/ácido nítrico (HNO_3) en una relación volumétrica de 3:1 con un periodo de agitación de 48 h. Siguiendo este procedimiento bajo las mismas condiciones experimentales se obtuvo poca disminución de hierro, la cual fue cuantificada por EDS en un 3 % peso (Figura 4.4a), lo anterior condujo a evaluar el tiempo de permanencia y la temperatura con las mismas relaciones volumétricas de los ácidos, con esto se demostró, que con un tiempo de permanencia de 60 h a la temperatura de 60 °C, el catalizador se reduce hasta 2.21 % peso (Figura 4.4b) y a medida que el tiempo de agitación se incrementa hasta 70 h, a la misma temperatura, los nanotubos sufren un daño severo (Figura 4.4c). Debido a lo anterior, fue necesario hacer uso de soluciones de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO_3), ya que se ha reportado en varias investigaciones que estas son eficientes para eliminar los contaminantes presentes en los nanotubos. Empleando una solución de HCl al 1 M fue posible disminuir la presencia de Fe hasta en 3.30 % peso, así como también, se favoreció la reducción de carbón amorfo (Figura 4.4d). Por otra parte, la purificación de nanotubos con soluciones de HNO_3 se llevó a cabo mediante el uso de una relación volumétrica ácido/agua de 1:3 con diferentes tiempos de permanencia (0.8, 1.5, 72 h). Se debe señalar, que en todos estos casos se observó una mayor disminución de Fe conforme el tiempo de agitación transcurre de 0.8 a 72 h (ver Figuras 4.4e-4.4g). Sin embargo, cuando se hace uso de un tiempo de 1.5 h a 60 °C los nanotubos presentaron baja eliminación de hierro y una apariencia ondulatoria, la cual se relaciona con rupturas de enlaces (Figura 4.4h).

Posteriormente, los mejores resultados de la purificación fueron observados cuando se empleó una mezcla de $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ con una relación volumétrica de 1.0:0.5:1.0 homogenizados

con agitación magnética durante 3 h a una temperatura de 60 °C, mediante esta ruta se logró obtener una reducción significativa tanto de las NPs de Fe como de carbón amorfo.

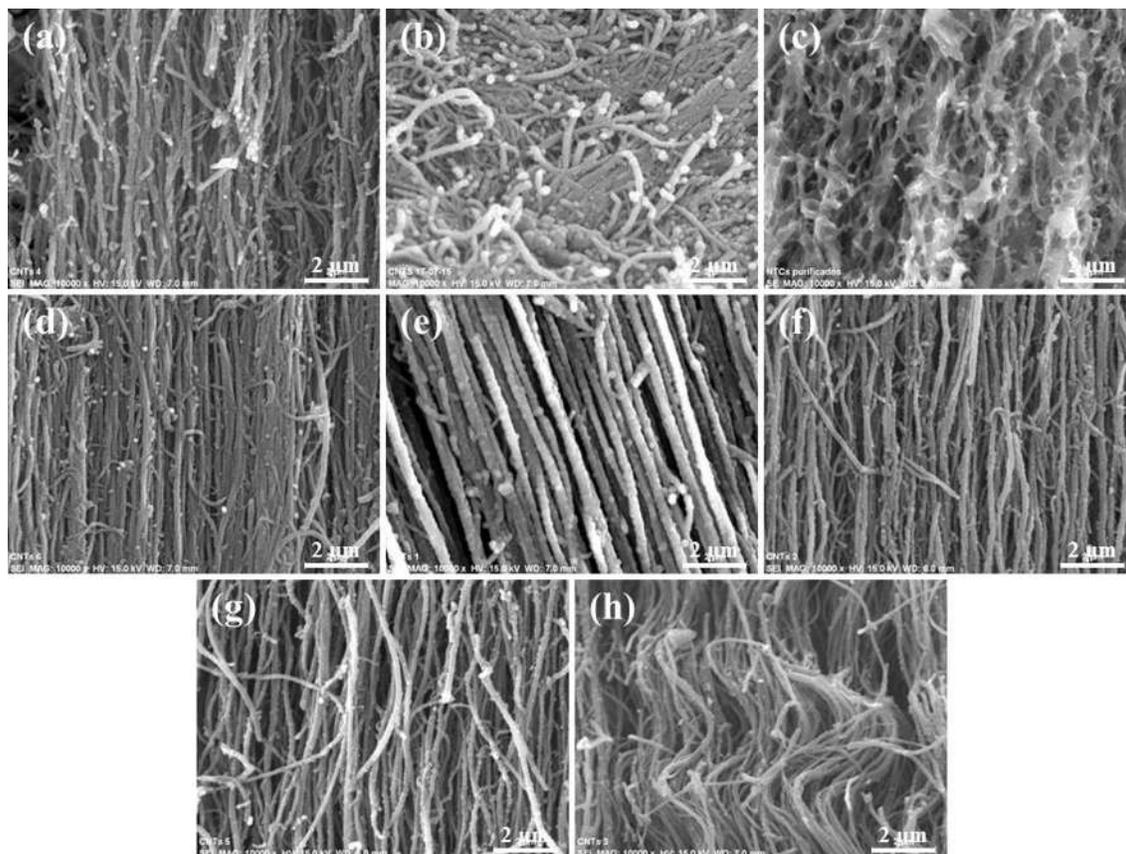


Figura. 4.4. Micrografías registradas a 10000X correspondientes a CNTs tratados con diferentes mezclas de ácidos; incisos a), b) y c) mezcla de H_2SO_4/HNO_3 a 48 h sin temperatura, mezcla a 60 h-60 °C y 70 h-60 °C, respectivamente, d) tratados con HCl 1 M, e), f) y g) tratados sin temperatura con una mezcla de HNO_3/H_2O a 0.8, 1.5 y 72 h, respectivamente y h) 1.5 h-60 °C.

Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Figura 4.5 la cual presenta imágenes de MEB registradas a 100, 10000 y 40000X de los CNTs después de esta etapa de purificación, los cuales mantuvieron su tamaño después de la purificación, tal como se puede apreciar en la Figura 4.1a. En la imagen 4.5b y 4.5c se puede ver que los nanotubos presentaron orientación preferencial, así como también, una reducción significativa en la cantidad de las NPs de Fe.

Esto último fue corroborado por medio de la técnica de análisis químico EDS (2500X), la cual se llevó a cabo en varios paquetes (Figura 4.5d). De igual forma, mediante esta se cuantificó la presencia de hierro, antes y después de la purificación, obteniendo los valores de 8.8 y 1.8 % peso, respectivamente (ver la Tabla IV-2), lo cual quiere decir que esta ruta fue eficaz permitiendo reducir el Fe en aproximadamente un 80 % peso.

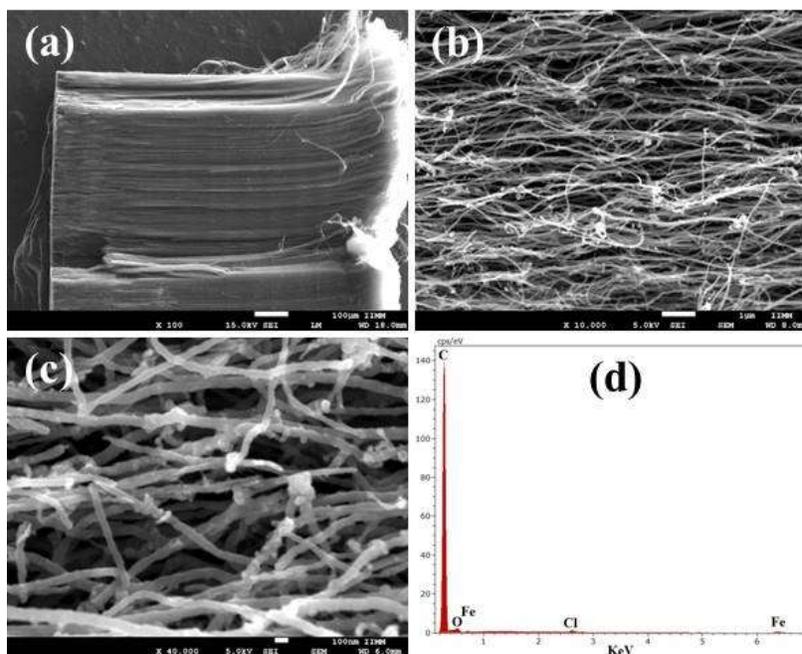


Figura 4.5. Micrografías de CNTs purificados, registradas a diferentes ampliaciones: a) 100X, b) 10000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 2500X.

La Figura 4.6 muestra el difractograma de rayos X correspondiente a los CNTs después de la etapa de purificación, en el cual se pueden apreciar los perfiles de los picos correspondientes a los nanotubos, los cuales no presentaron cambios en la forma del pico ni tampoco en intensidad. Sin embargo, las reflexiones correspondientes al Fe y Fe_3C se observan reducidas. En base a lo observado por esta técnica y en combinación con las Figuras 4.1c y 4.5c se demuestra la disminución de ambas fases con el tratamiento en los nanotubos.

Tabla IV-2. Determinación por EDS de los elementos químicos después de la purificación de los CNTs.

Elemento	% peso	Error (% peso)
C	91.63	29.85
Fe	1.79	0.28
O	6.58	3.21
Total	100	

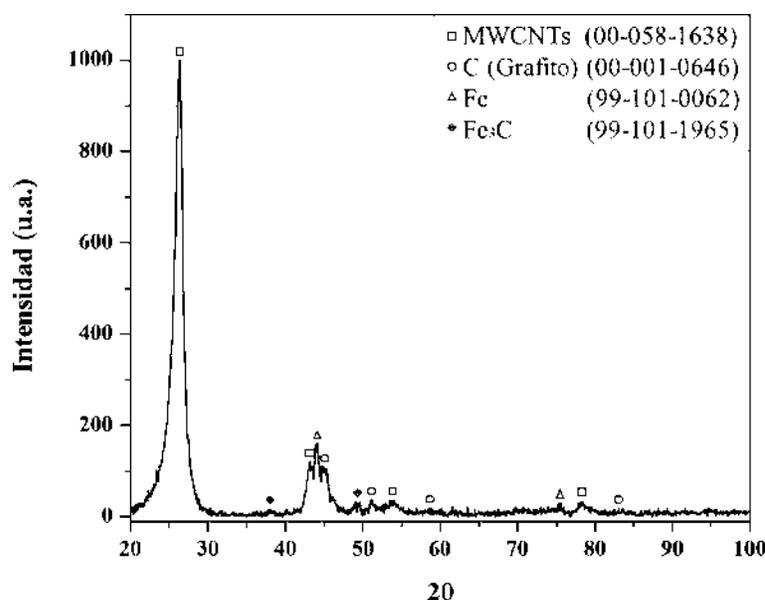


Figura 4.6. Patrón de difracción de rayos X de CNTs purificados.

Una vez concluida la etapa de purificación fue necesario corroborar mediante espectroscopía de infrarrojo que no hubiese cambios estructurales a causa del tratamiento ácido, ya que este puede resultar agresivo o puede promover la presencia de grupos funcionales indeseados, rupturas de enlaces, entre otros, como lo muestra la Figura 4.4c, en donde estos fenómenos suceden después de haber tratado los nanotubos con una solución ácida de H₂SO₄/HNO₃. Es importante mencionar, que estos cambios estructurales pueden afectar el funcionamiento de los CNTs de acuerdo a la aplicación deseada. La Figura 4.7 presenta el espectro FT-IR correspondiente al tratamiento de purificación mediante el uso de HCl:HNO₃:H₂O. En este

caso, se puede ver que la banda de absorción que se ubica en la longitud de onda de 3443 cm^{-1} es ancha y presenta mayor intensidad que la observada en la Figura 4.3, esta absorción corresponde a la vibración de tensión del grupo O-H, la cual está directamente relacionada con la formación de enlaces de hidrógeno, carboxilo (COOH) o adsorción de agua en la superficie de los CNTs a causa del tratamiento de purificación. Los picos correspondientes a las longitudes de onda de 2922 y 2853 cm^{-1} se relacionan con la presencia de los grupos funcionales CH_3 y CH_2 , asociados con defectos estructurales en los nanotubos [41]. La banda de absorción en 1636 cm^{-1} es característica de la vibración de tensión del grupo carbonilo (C=O) correspondiente a la molécula COOH, mientras que el pico con intensidad débil en 1433 cm^{-1} se asocia con la vibración de tensión del C=C. El pico que aparece en 1114 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión del grupo C-O [46]. Por último, las bandas de 875 y 706 cm^{-1} se relacionan con la vibración Fe-O [42]. Cabe destacar, que estas últimas bandas casi desaparecen por completo debido a la disminución de Fe en los nanotubos, lo cual es consistente con el análisis realizado por DRX (ver Figura 4.6).

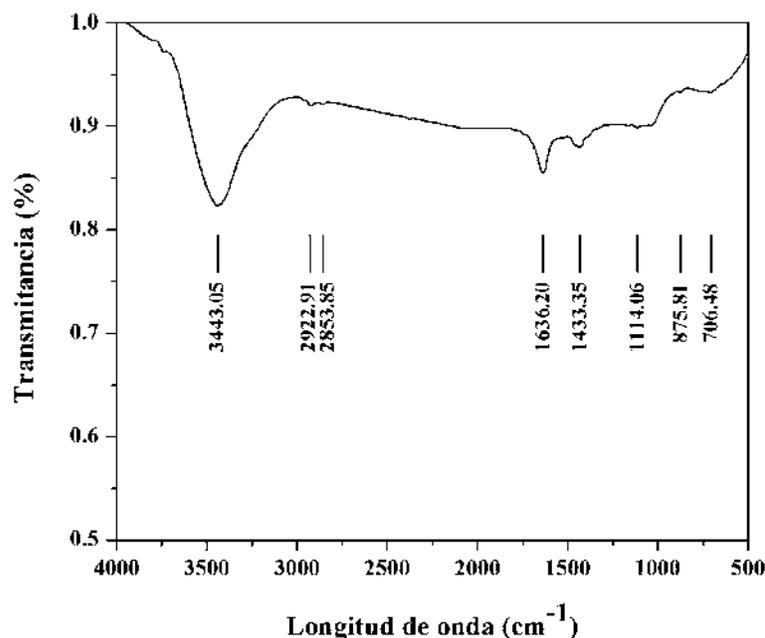


Figura 4.7. Espectro de FT-IR de CNTs purificados.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión permitió observar de manera directa el total de capas que forman a los nanotubos, así como también, la presencia indeseada de otras fases. En la Figura 4.8a se presenta un micrografía de campo claro, en donde se observa una alta proporción de nanotubos de carbono de pared múltiple con una variación de diámetro interno y externo de 7-10 y 40-100 nm, respectivamente. De igual forma, se aprecia una baja cantidad de carbón amorfo y del metal catalizador en forma de partículas esféricas de alta densidad, esto último fue confirmado mediante la técnica de contraste por número atómico (HAADF, por sus siglas en inglés) (Figura 4.8b). En la Figura 4.8c se muestra una imagen de alta resolución donde claramente se observa que los nanotubos presentan aproximadamente 59 capas, con una distancia interatómica de 3.33 Å, cuya distancia pertenece a los planos del tipo (002) de la estructura hexagonal del carbón [47].

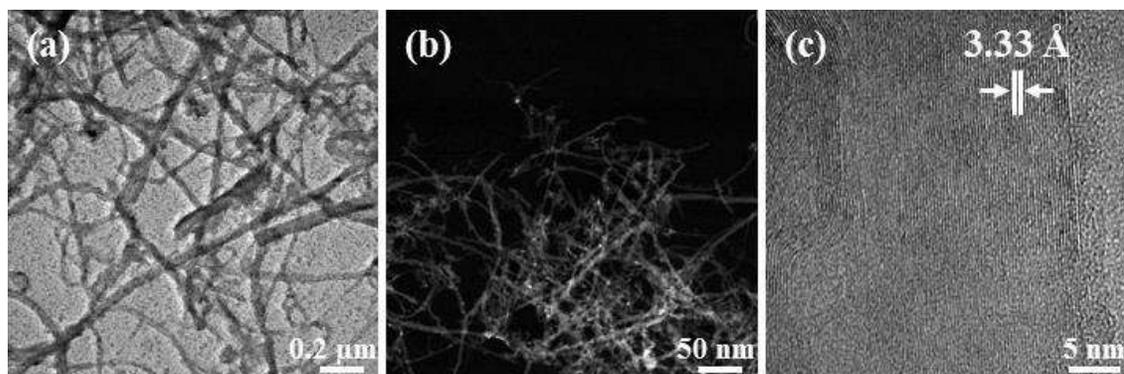


Figura 4.8. Micrografías de MWCNTs purificados: a) campo claro, b) HAADF y c) alta resolución.

4.3. Pruebas de dispersión de nanotubos de carbono

4.3.1. Pruebas preliminares

Con la finalidad de obtener la mejor dispersión de nanotubos de carbono previamente purificados, se realizó una gran variedad de experimentos en los cuales se evaluó, el solvente (alcohol), concentración y tipo de surfactante. En la Figura 4.9 se presentan cuatro fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de nanotubos en baño de ultrasonido por un

periodo de 1 h, empleando como solvente alcohol metílico e isopropílico, en los cuales se agregó una masa constante de nanotubos (1 mg) y el agente de superficie a estudiar. Cabe mencionar, que cuando se emplea alcohol metílico y los surfactantes no-iónicos de alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE no se aprecia dispersión (Figuras 4.9a y 4.9b, respectivamente). Sin embargo, cuando se utiliza alcohol isopropílico con los tensoactivos antes mencionados en bajas concentraciones, el efecto es positivo (ver Figuras 4.9c y 4.9d, respectivamente). Es importante puntualizar que el volumen utilizado de ambos surfactantes es el mismo, pero en cuestión de masa esta fue distinta. Por otra parte, estos resultados sólo permiten ver cuál es el mejor solvente y la posible concentración de surfactante a utilizar.

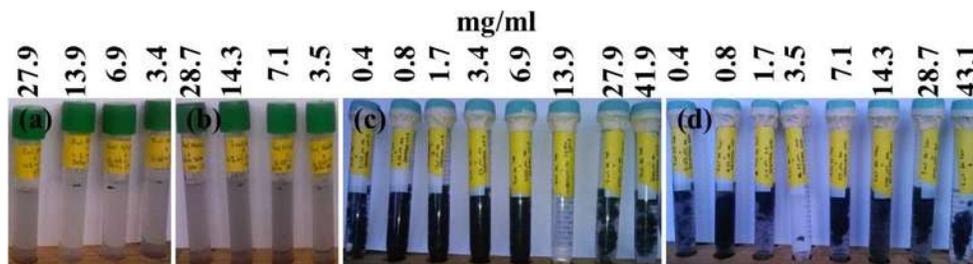


Figura 4.9. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en: a) y b) alcohol metílico más alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE, respectivamente, y c) y d) alcohol isopropílico más alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE, respectivamente.

En base a lo observado en la Figura 4.9 la mejor dispersión se da utilizando como solvente alcohol isopropílico, con una concentración de surfactante de 0.8 mg/ml. De acuerdo a estos resultados se procedió a evaluar la concentración de los tensoactivos en relaciones menores y mayores a la que presentó mejor dispersión.

También fue investigado el efecto del tiempo de dispersión y para fines comparativos la cantidad empleada de ambos tensoactivos fue la misma (0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.5, 2, 3, 4, 7, 14, 28, 42 y 56 mg/ml). En la Figura 4.10 se aprecian varias fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de nanotubos haciendo uso de distintas cantidades del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, en las cuales se observa que a menores tiempos en ultrasonido la dispersión no es eficiente, por consiguiente, las muestras

presentaron tonalidad tenue acompañada de precipitados, conforme el tiempo transcurre, la apariencia de las muestras cambia de tenue a oscura, lo cual se relaciona con una mayor desaglomeración de los paquetes. La Figura 4.11 muestra la dispersión usando alcohol laúrico etoxilado 10 MOE, bajo las mismas condiciones experimentales antes mencionadas. En esta ilustración, es claro ver que no existe un cambio de tonalidad significativo en las muestras conforme el tiempo en ultrasonido transcurre, lo cual se relaciona con la baja dispersión de nanotubos. De acuerdo a lo observado en MEB los MWCNTs sufren fractura cuando se utiliza un periodo de 2 h de ultrasonido, adquiriendo una longitud aproximada de 1 μm (ver Figura 4.12).

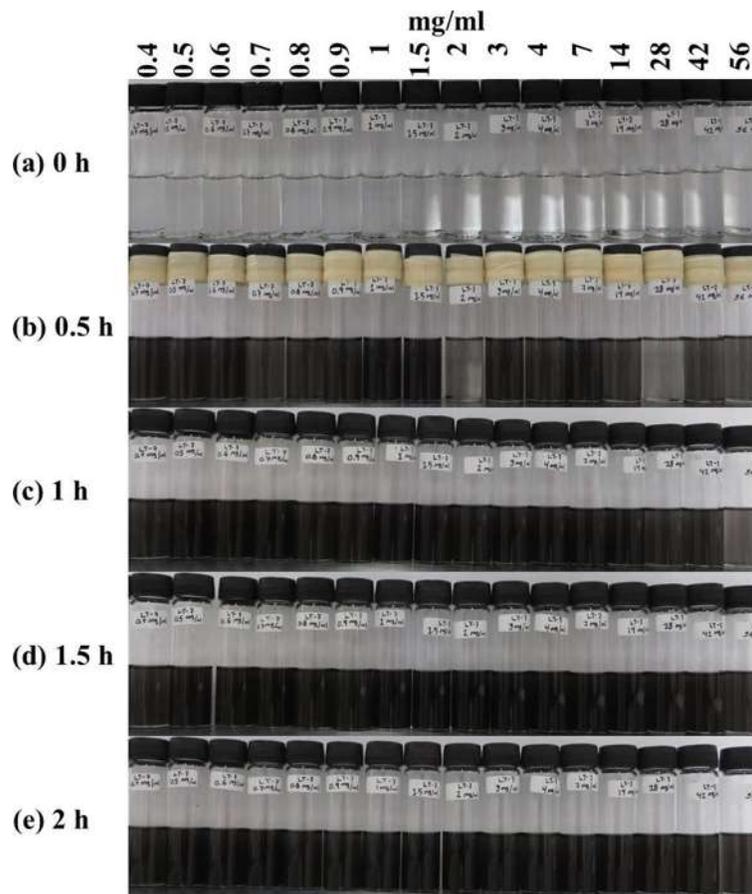


Figura 4.10. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0, b) 0.5, c) 1, d) 1.5 y e) 2 h de dispersión en baño de ultrasonido.

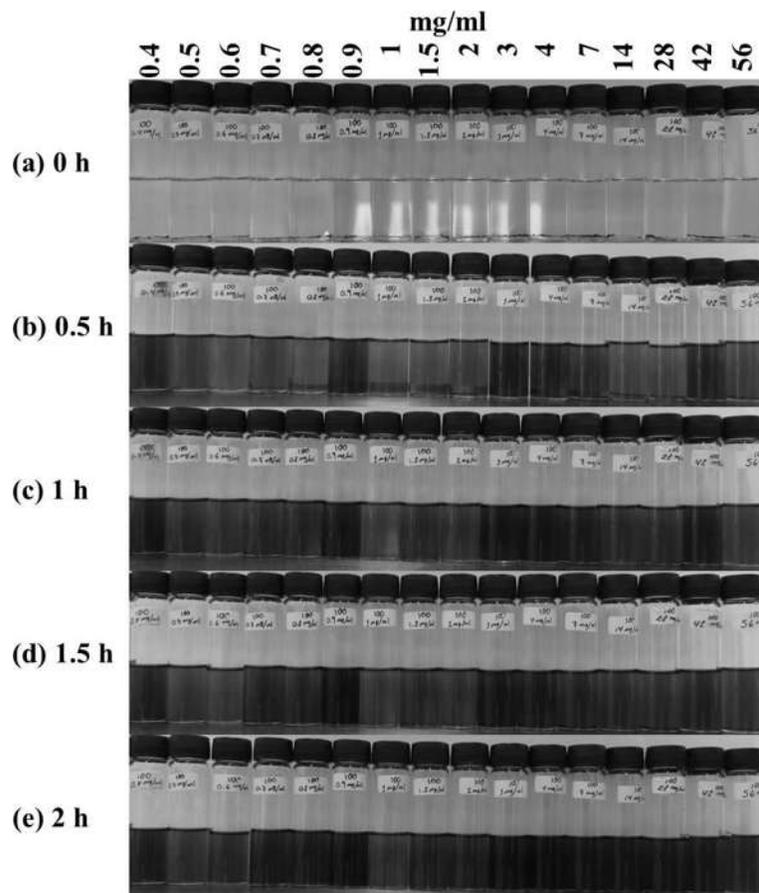


Figura 4.11. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE: a) 0, b) 0.5, c) 1, d) 1.5 y e) 2 h de dispersión en baño de ultrasonido.

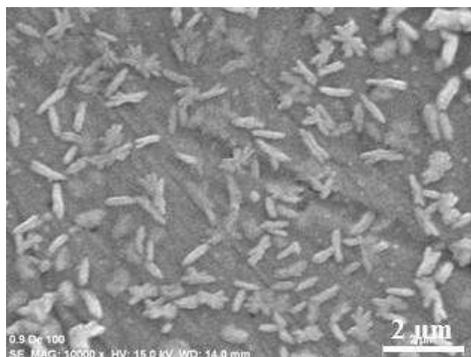


Figura 4.12. Micrografía de microscopía electrónica de barrido registrada a 10000X correspondiente a la dispersión de MWCNTs con un periodo de 2 h en ultrasonido.

4.3.2. Dispersión de nanotubos de carbono mediante el uso del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE

Una vez corroborado el tipo de solvente, las cantidades de surfactante y el tiempo de dispersión a utilizar, se realizaron nuevos experimentos con la finalidad de observar un comportamiento similar a los resultados obtenidos en el apartado anterior, así como también, ver el efecto que causa la longitud de la cadena de los tensoactivos, debido a que ambos alcoholes etoxilados pertenecen a la familia de los no-iónicos. Para el primer caso, se empleó alcohol laúrico etoxilado 7 MOE utilizando las concentraciones antes mencionadas, las cuales fueron disueltas en 7 ml de alcohol isopropílico, posteriormente, se les agregó 1 mg de MWCNTs. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.13, en donde se pueden apreciar varias fotografías digitales correspondientes a las dispersiones haciendo uso de este agente de superficie y baño de ultrasonido por un periodo de 0.5 y 1.5 h. Cabe señalar, que estos tiempos fueron establecidos a partir de experimentos previos, donde se observó que a mayores periodos existe fractura de estas estructuras. En las Figuras 4.13b y 4.13c se aprecia que en un periodo de 0.5 h existe dispersión y conforme el tiempo transcurre hasta 1.5 h el efecto se hace más notorio, ya que todos los paquetes de CNTs se desaglomeran por completo y la apariencia de las muestras cambia a una tonalidad totalmente oscura.

La técnica de espectroscopía de UV-Vis permite relacionar la absorbancia con el grado de dispersión de los nanotubos, por tal motivo, esta técnica se empleó para conocer de manera cuantitativa y cualitativa la absorbancia de cada suspensión. En la Figura 4.14 se presentan las curvas de UV-Vis correspondientes a las dispersiones de MWCNTs sin y con surfactante. En esta imagen se puede apreciar que los nanotubos sin agente de superficie no presentan buena absorbancia, lo cual indica una baja dispersión. Por otra parte, se observa de manera general que a bajas concentraciones del tensoactivo, la absorbancia es mayor mientras que a mayores decrece. Esto está indicando que el efecto del surfactante es mejor cuando se utilizan cantidades menores.

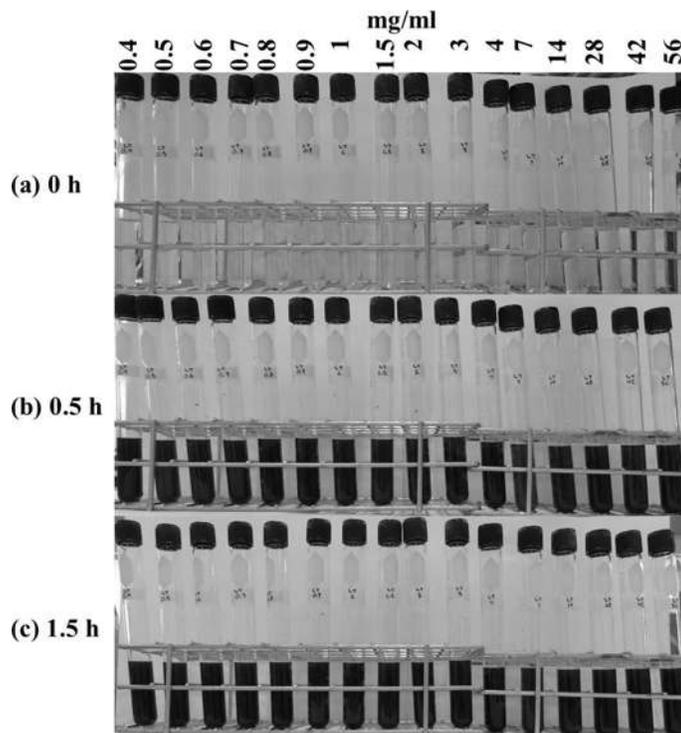


Figura 4.13. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0, b) 0.5 y c) 1.5 h de dispersión en baño de ultrasonido.

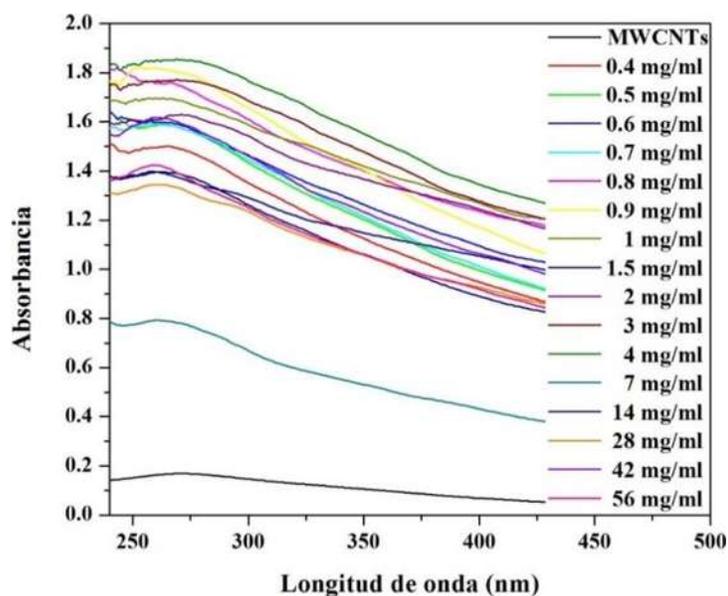


Figura 4.14. Espectros de UV-Vis correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

La Figura 4.15 muestra una fotografía digital de las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE después de 24 h de reposo, en la cual se puede apreciar que la estabilidad no fue mejor a medida que incrementa la concentración del surfactante. Esto se puede relacionar con el mecanismo de unión-desunión de las moléculas del tensoactivo, ya que conforme incrementa dicha concentración se favorece la formación de micelas. Este suceso ocasiona un desequilibrio del sistema dando lugar a la floculación de los nanotubos.

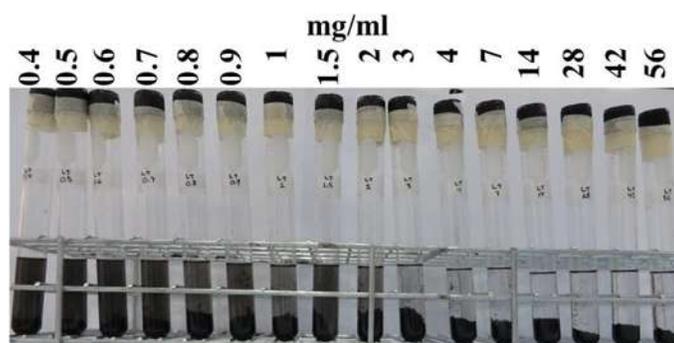


Figura 4.15. Fotografía digital correspondiente a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE con 24 h de reposo.

La Figura 4.16 presenta la secuencia de imágenes de MEB registradas a 10000X, correspondientes a las dispersiones de MWCNTs sin y con bajas concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE (0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.5, 2 y 3 mg/ml). Éstas fueron seleccionadas de acuerdo a lo observado en las Figuras 4.14 y 4.15, debido a que estas presentaron mayor dispersión y estabilidad después de 24 h. En la Figura 4.16a se muestra la dispersión de los MWCNTs sin surfactante, en la cual es claro observar que no hubo dispersión y los nanotubos presentan una orientación al azar. Este suceso se relaciona con el efecto causado por el baño de ultrasonido y la rápida aglomeración que se atribuye a las fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, cuando se emplean bajas concentraciones el efecto es notorio, lo cual se atribuye a la unión física que se establece entre los monómeros del tensoactivo con la superficie de los nanotubos, y con esto prevenir su

agregación al producirse una repulsión electrostática entre las cabezas polares (Figuras 4.16b-4.16g). En la secuencia de imágenes presentes en las Figuras 4.16h-4.16k, se nota que a medida que la concentración de surfactante incrementa, la floculación se ve favorecida, lo cual se atribuye a la concentración micelar crítica (CMC), que es propia de cada surfactante y se define como la concentración a partir de la cual las moléculas del tensoactivo saturan las interfases y los monómeros empiezan a interactuar entre ellos para formar micelas o agregados supramoleculares, los cuales una vez formados son estables [48-51], debido a este suceso, se aprecia una película con apariencia pastosa sobre la superficie de los MWCNTs. En base a lo observado de manera experimental y de acuerdo con las técnicas de caracterización anteriormente expuestas, la mejor dispersión se obtuvo empleando 0.5 mg/ml de surfactante.

La curva (a) de la Figura 4.17 es el espectro FT-IR correspondiente a los MWCNTs en el cual se observan las bandas características de este material que fueron descritas de manera detallada en el apartado 4.2. La curva (b) de la Figura 4.17 es el espectro de infrarrojo del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, en donde se aprecia en 3476 cm^{-1} una banda de apariencia ancha y de baja intensidad que se atribuye al O-H, presente en la cabeza hidrofílica del tensoactivo. Los picos en 2922 y 2854 cm^{-1} corresponden a los grupos CH_3 y CH_2 que forman la cadena hidrofóbica. Por otra parte, la absorbancia en 1458 cm^{-1} se relaciona con la presencia de los grupos del tipo C-H, mientras que las bandas en el intervalo de 1349 - 1102 cm^{-1} son propias de la vibración de tensión del C-O. Finalmente, los picos que aparecen en el rango de 944 - 500 cm^{-1} también son característicos de los grupos C-H, estos últimos grupos se encuentran presentes en la zona hidrofílica del tensoactivo. Por último, la curva (c) de la figura 4.17 es el espectro de infrarrojo correspondiente a la mejor dispersión obtenida con este tensoactivo, donde es claro observar la presencia de los grupos funcionales propios de los nanotubos, así como también, absorciones características del alcohol laúrico etoxilado 7 MOE. En este último patrón, fue posible notar un ligero desplazamiento y cambios de intensidad de las bandas, por ejemplo, el pico a 2922 cm^{-1} crece mientras que la banda a 2854 cm^{-1} se suprime, lo cual sugiere que el grupo CH_3 presente en el extremo de la cadena hidrocarbonada se une a la superficie del nanotubo, la cual permite la unión de la zona hidrofóbica del tensoactivo con los grupos funcionales presentes en la superficie de los nanotubos. Por otro lado, las bandas presentes en la región de la huella dactilar (1500 - 600 cm^{-1}

1) también presentaron cambios en intensidad que pueden atribuirse a las interacciones adyacentes entre los monómeros.

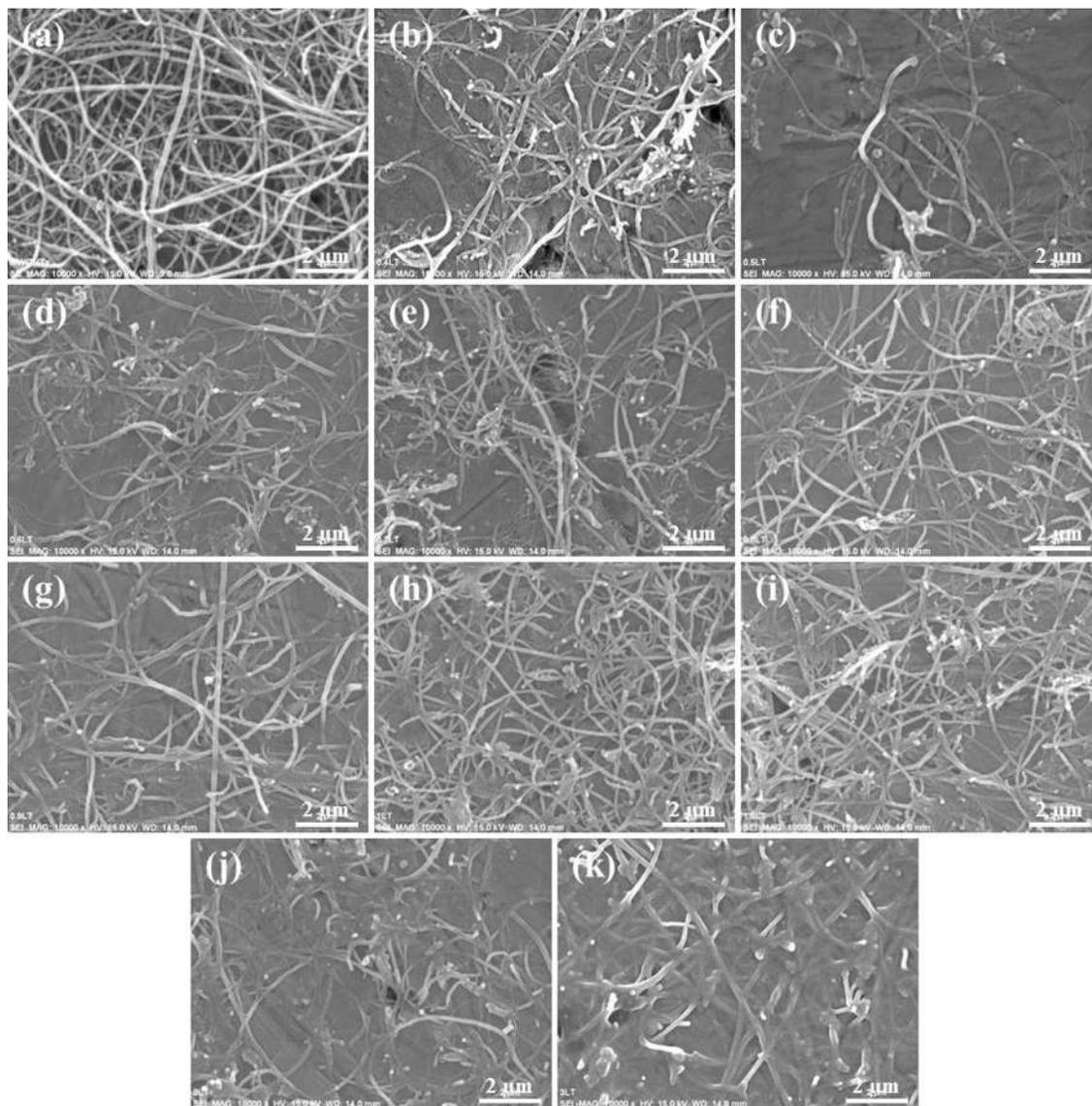


Figura 4.16. Micrografías a 10000X correspondientes a las dispersiones de MWCNTs por 1.5 h en baño de ultrasonido con diferentes concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol láurico etoxilado 7 MOE: a) MWCNTs sin surfactante; MWCNTs con diferente cantidad de surfactante: b) 0.4, c) 0.5, d) 0.6, e) 0.7, f) 0.8, g) 0.9, h) 1, i) 1.5, j) 2 y k) 3 mg/ml.

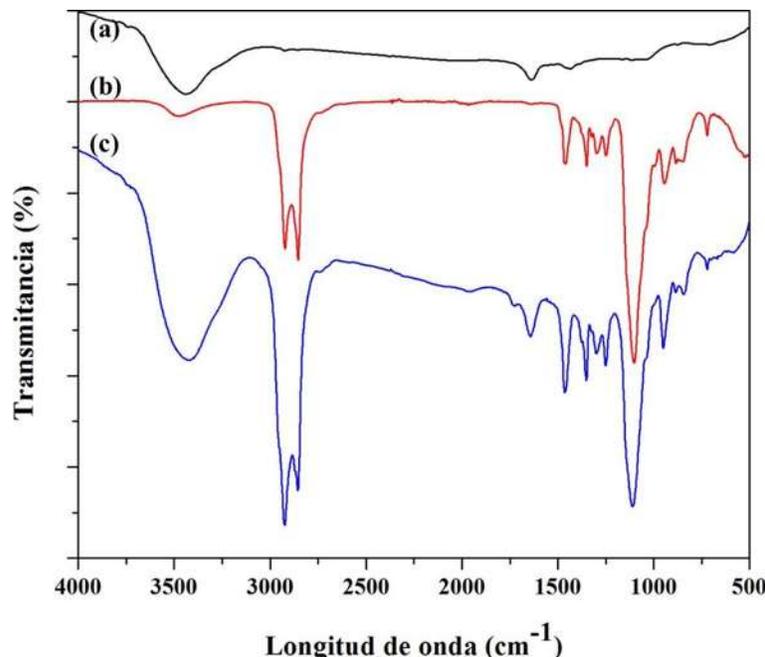


Figura 4.17. Espectros de FT-IR de: a) MWCNTs, b) alcohol laúrico etoxilado 7 MOE y c) MWCNTs dispersados en 0.5 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

4.3.3. Dispersión de nanotubos de carbono mediante el uso del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE

Con la finalidad de comparar el efecto de la longitud y concentración de ambos surfactantes en la dispersión de MWCNTs, se emplearon las mismas concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE (0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.5, 2, 3, 4, 7, 14, 28, 42 y 56 mg/ml), de igual manera, fue necesario utilizar una masa de MWCNTs y volumen de alcohol isopropílico constantes. En la Figura 4.18 se presenta una serie de fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en baño de ultrasonido con 0.5 y 1.5 h. En la Figura 4.18b es claro observar que a 0.5 h no existe buena dispersión, ya que en todas las muestras se apreciaron sedimentos de nanotubos, por esta razón, la mayoría de las dispersiones presentaron una tonalidad clara, a medida que el tiempo de agitación en ultrasonido transcurre se aprecia una mayor dispersión de los MWCNTs, sin embargo, aunque estas muestras presentaron una tonalidad oscura, la presencia de sedimentos prevalece (Figura 4.18c). De acuerdo a lo observado en las Figuras 4.13 y 4.18 correspondientes a las dispersiones bajo las mismas condiciones experimentales, pero diferente sustancia tensoactiva,

se aprecia que a las mismas concentraciones no existe el mismo efecto de dispersión, lo cual se puede atribuir efectivamente a la longitud del tensoactivo, ya que se ha reportado continuamente que esta cadena hidrocarbonada es uno de los parámetros que más influye en la CMC. Por lo tanto, a medida que se incrementa el número de átomos de carbón en la cadena hidrofóbica, la concentración mínima a partir de la cual empiezan a aparecer las micelas disminuye [48]. Aunque también para el caso en particular el diámetro de la cabeza polar influye en la misma forma que la longitud.

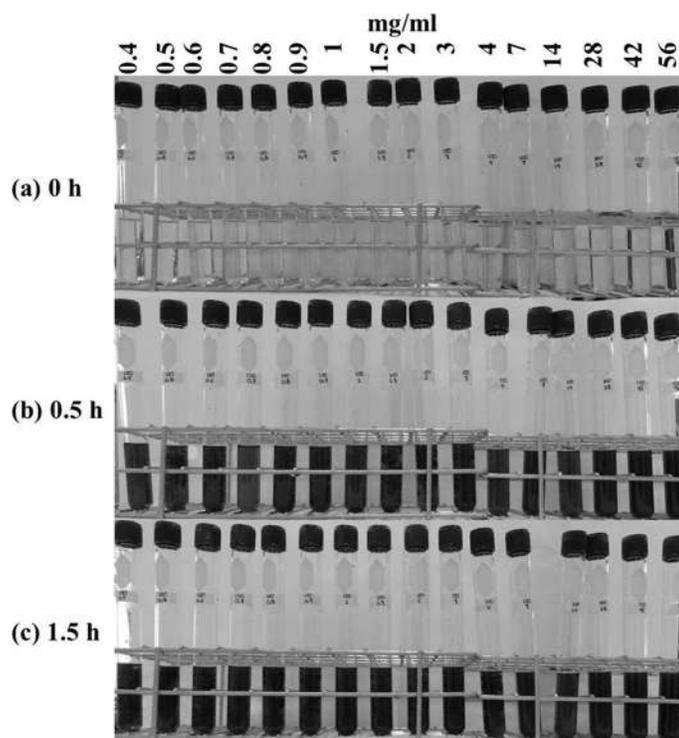


Figura 4.18. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE: a) 0, b) 0.5 y c) 1.5 h de dispersión en baño de ultrasonido.

En la Figura 4.19 se muestran las diferentes curvas de absorbancia de UV-Vis correspondientes a las dispersiones de MWCNTs sin y en presencia de diferentes concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE. En la ilustración se aprecia el mismo comportamiento que en la Figura 4.14. Es decir, la absorbancia

correspondiente a los nanotubos sin surfactante es baja a causa de la poca dispersión. Sin embargo, cuando se emplea la sustancia tensoactiva, se observa de manera global que a bajas concentraciones la absorbancia es mayor mientras que con cantidades grandes esta disminuye.

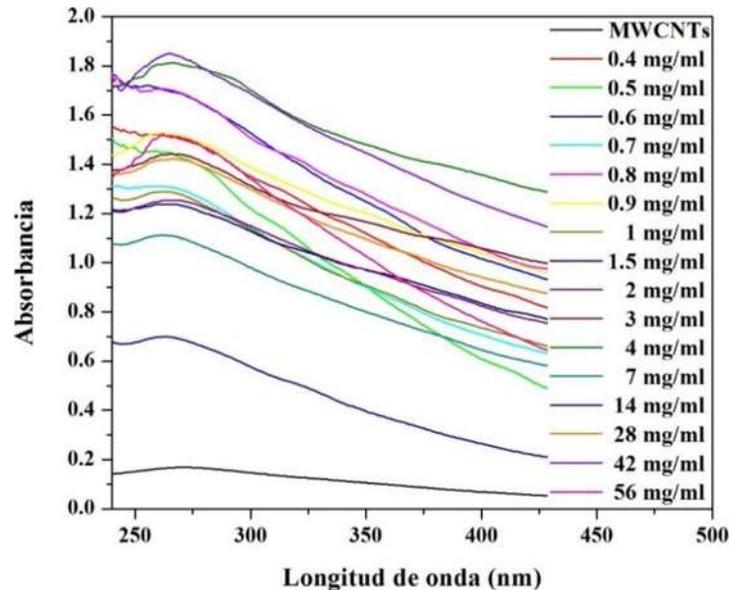


Figura 4.19. Espectros de UV-Vis correspondientes a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE.

En la Figura 4.20 se presenta una fotografía digital de las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE después de 24 h de reposo, en la cual es claro observar que la estabilidad de las suspensiones no es tan buena como en las dispersiones con el alcohol laúrico etoxilado 7 MOE (Figura 4.15). Sin embargo, el comportamiento de estabilidad de las suspensiones fue algo similar, conforme incrementa la concentración de surfactante ésta disminuye.

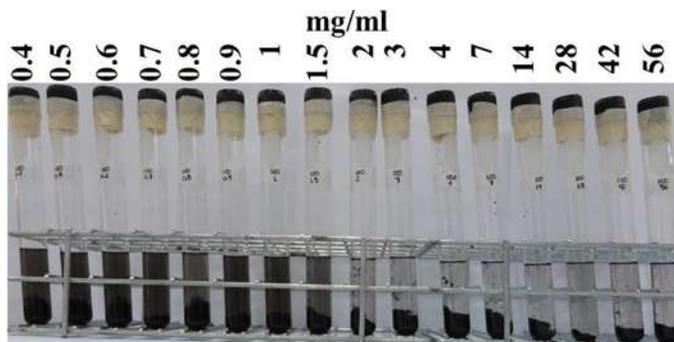


Figura 4.20. Fotografía digital correspondiente a las dispersiones de MWCNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE con 24 h de reposo.

En la Figura 4.21 se muestra una serie de imágenes tomadas a 10000X con MEB correspondientes a las dispersiones de MWCNTs sin y con bajas concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE (0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.5, 2 y 3 mg/ml). La selección de estas muestras para su caracterización, se realizó de acuerdo a lo observado en las Figuras 4.19 y 4.20 ya que en estas se vio mayor dispersión y estabilidad después de 24 h. La Figura 4.21a presenta la dispersión de MWCNTs sin tensoactivo, en la cual es claro apreciar que estas nanoestructuras se encuentran aglutinadas y con una orientación aleatoria. Por otra parte, cuando se hace uso del agente de superficie en bajas concentraciones el efecto de dispersión es notorio, lo cual se atribuye a la unión física que se establece entre el nanotubo y los monómeros del surfactante, causando la repulsión electrostática entre estos (Figuras 4.21b-4.21f). A medida que la cantidad de surfactante incrementa la dispersión disminuye, lo cual se debe principalmente a la unión de los monómeros del tensoactivo entre sí para dar lugar a la formación de estructuras estables y complejas. Probablemente, esa formación de estructuras se encuentran depositadas en la superficie de los nanotubos, las que ocasionan la apariencia pastosa que se observa sobre los mismos (Figuras 4.21g-4.21k). De acuerdo a lo observado por las técnicas de caracterización, la mejor dispersión en este caso se dio con una concentración de surfactante de 0.6 mg/ml. Cabe destacar, que el comportamiento de las dispersiones fue similar en ambos casos. Sin embargo, el surfactante que presentó mejores resultados de dispersión y estabilidad fue el

alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, debido principalmente a que este presenta un diámetro menor de la parte hidrofílica y que permitió la estabilidad de las suspensiones.

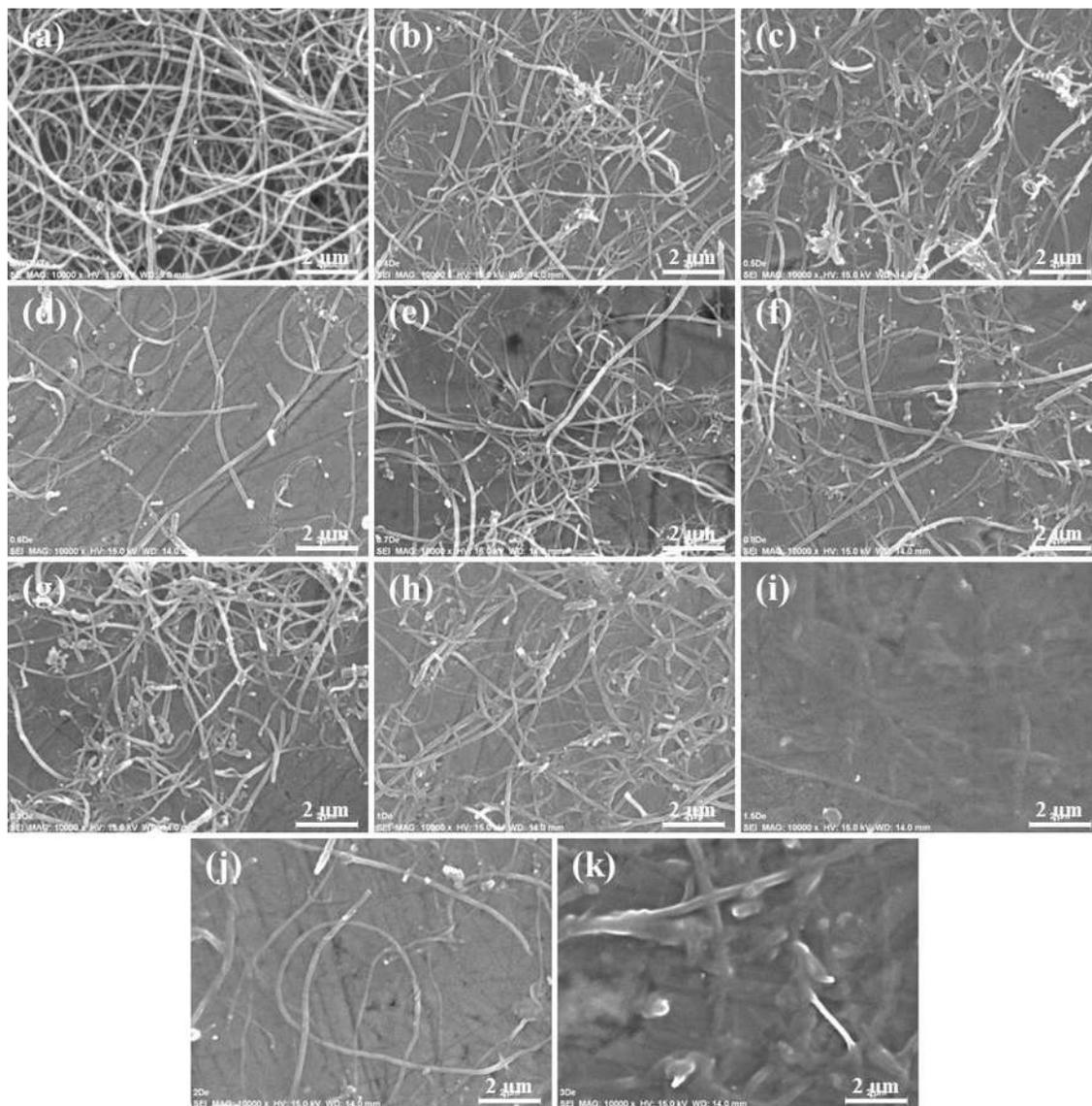


Figura 4.21. Micrografías a 10000X correspondientes a las dispersiones de MWCNTs por 1.5 h en baño de ultrasonido con diferentes concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE: a) MWCNTs sin surfactante; MWCNTs con diferente cantidad de surfactante: b) 0.4, c) 0.5, d) 0.6, e) 0.7, f) 0.8, g) 0.9, h) 1, i) 1.5, j) 2 y k) 3 mg/ml.

La curva (a) de la Figura 4.22 es el espectro de infrarrojo de los MWCNTs después de la purificación, en el cual se observan las bandas de absorción características de estos alótropos, las cuales ya fueron descritas en apartados anteriores. La curva (b) de la Figura 4.22 es el espectro correspondiente al surfactante no-iónico de alcohol láurico etoxilado 10 MOE, dicho espectro guarda similitud con el del alcohol láurico etoxilado 7 MOE (ver Figura 4.17b), lo cual es de esperarse debido a que la estructura molecular de ambos tensoactivos es la misma, sin embargo, lo único que difiere en éstas, es que la cabeza hidrofílica del alcohol láurico etoxilado 10 MOE es mayor. En este caso, la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo O-H se ubica en 3480 cm^{-1} , mientras que los picos en 2922 y 2854 cm^{-1} corresponden a los grupos CH_3 y CH_2 que forman la cadena hidrocarbonada. La absorción en 1457 cm^{-1} es debida a la vibración de tensión del grupo C-H, mientras que los picos que aparecen en el rango de 1349 - 1100 cm^{-1} son propios de la vibración de tensión del grupo C-O. Finalmente, los picos en el intervalo de 945 - 500 cm^{-1} corresponden al C-H. La curva (c) de la Figura 4.22 corresponde al espectro de infrarrojo de la muestra que tuvo mayor dispersión haciendo uso de este agente de superficie, en dicha ilustración es claro observar la presencia de algunas bandas propias de los nanotubos, así como también, del alcohol láurico etoxilado 10 MOE, las cuales también presentaron ligeros desplazamientos y cambios en intensidad tal como fue observado en la Figura 4.17c. Por otra parte, si se comparan los patrones de infrarrojo de ambas dispersiones se puede notar el mismo perfil de los picos, pero en cuestión de intensidades resultó menor al emplear este tensoactivo, lo que sugiere una baja presencia de monómeros del surfactante en la superficie de los nanotubos, acontecimiento que se atribuye a la inestabilidad causada por el mayor número de átomos de carbón que conforman su estructura.

En la Figura 4.23 se presenta un posible mecanismo de unión de los monómeros del tensoactivo con la superficie de los nanotubos de carbono, el cual propone primeramente de acuerdo a lo observado con la técnica de FT-IR, que los grupos funcionales del tipo O-H y COOH se encuentran después de la etapa de purificación, posteriormente, debido a la influencia del medio se favorecen las uniones del tipo electrostático y puente de hidrógeno entre los monómeros del surfactante con la superficie de los MWCNTs.

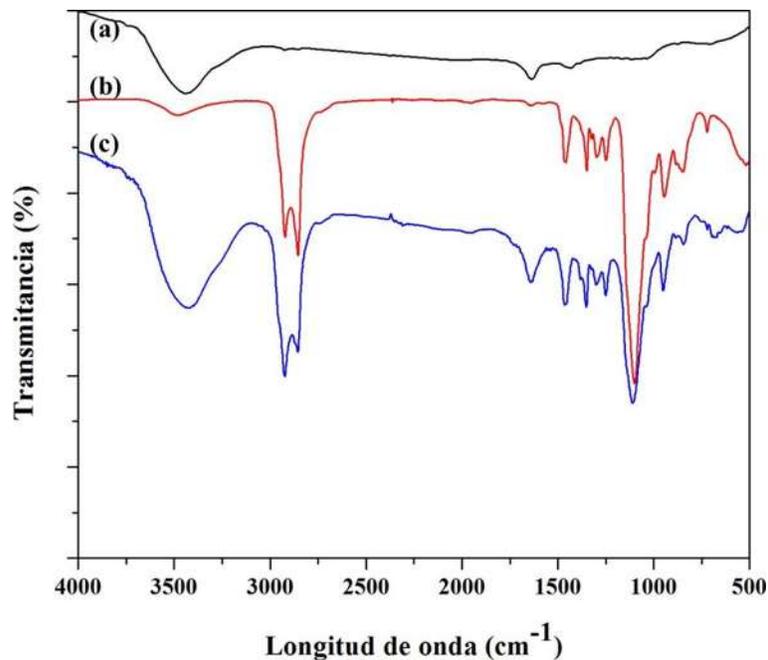


Figura 4.22. Espectros de FT-IR de: a) MWCNTs, b) alcohol laúrico etoxilado 10 MOE y c) MWCNTs dispersados en 0.6 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 10 MOE.

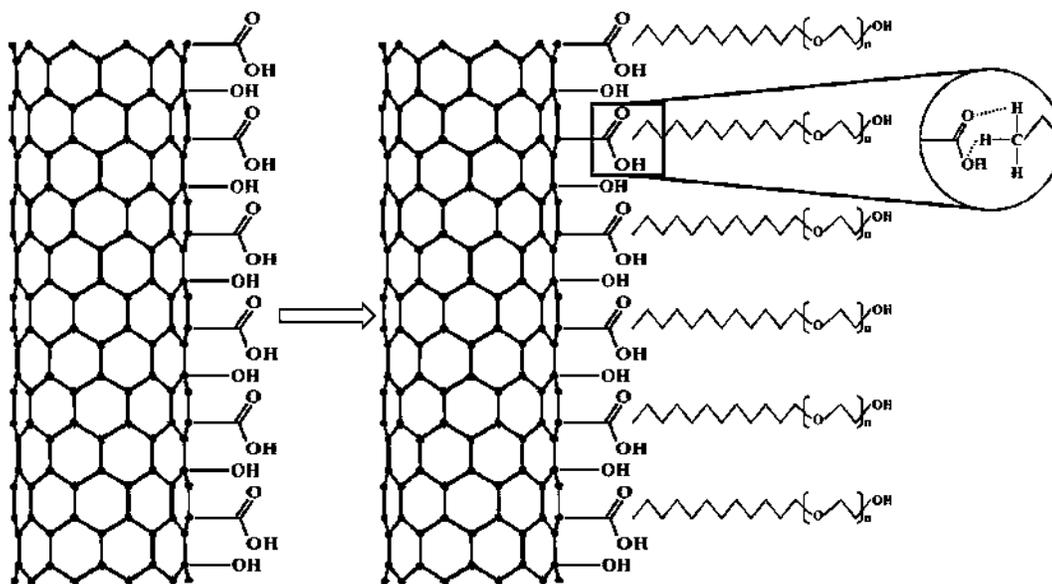


Figura 4.23. Ilustración esquemática de los MWCNTs después de la etapa de purificación y posible unión de los monómeros del tensoactivo.

4.4. Preparación de la aleación Al-Mg10 % peso

4.4.1. Molienda mecánica de alta energía de polvo de aluminio

La Figura 4.24 presenta una micrografía correspondiente al Al con 2 h de molienda mecánica, así como también, se muestra su respectivo análisis químico. En dicha ilustración se aprecia que este elemento no sufre fractura durante la molienda debido al carácter dúctil, sin embargo, presenta una zona con morfología rugosa, causada principalmente por la deformación plástica y un exceso de soldadura en frío durante la molienda. Por otra parte, el patrón de EDS sólo mostró la presencia del Al.

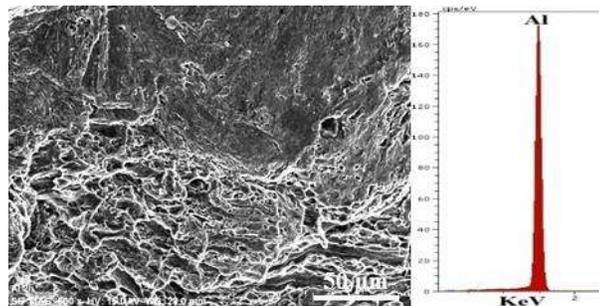


Figura 4.24. Micrografía registrada a 500X correspondiente al aluminio con 2 h de molienda mecánica y su respectivo patrón EDS.

En la Figura 4.25 se muestra el patrón de rayos X correspondiente al aluminio con 2 h de molienda mecánica, donde claramente se pueden apreciar los perfiles de difracción correspondientes al Al, así como también, se aprecia la radiación K_{β} , la cual se debe a que no se empleó el filtro adecuado (Ni). Cabe mencionar, que durante este periodo de molienda el aluminio presentó un parámetro de red $a = 4.05068 \pm 0.00009 \text{ \AA}$, cuyo valor resultó con un leve incremento con respecto al del Al sin molienda ($a = 4.04756 \text{ \AA}$). Por otra parte, en dicho difractograma no se observaron reflexiones correspondientes a oxidación de este elemento, lo que se logró corroborar en el espectro EDS en el que tampoco se observa el O.

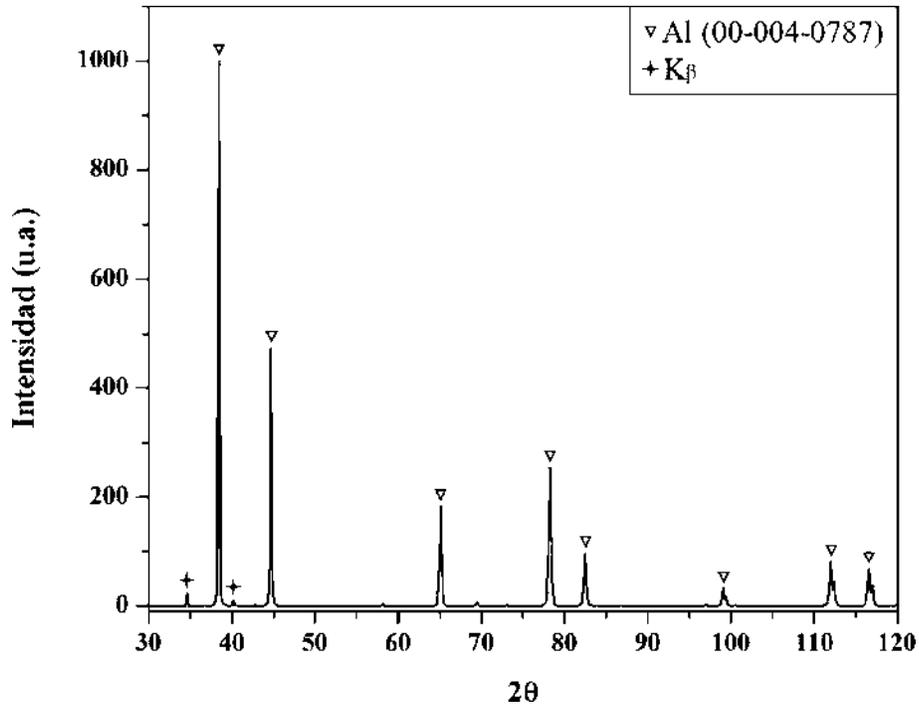


Figura 4.25. Patrón de difracción de rayos X del aluminio con 2 h de molienda mecánica.

4.4.2. Molienda mecánica de alta energía de la aleación Al-Mg10 % peso

La Figura 4.26 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido y sus respectivos análisis químicos de las muestras correspondientes a 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 10, 12 y 14 h de molienda, donde se pueden observar claramente cambios morfológicos de las partículas debido a la deformación plástica que causa la molienda mecánica. De igual forma, los espectrogramas de EDS mostraron consistencia en la composición química presentando únicamente los elementos Al y Mg. El elemento O se atribuye a una capa superficial de óxido metálico inherentemente formada dada la espontaneidad termodinámica de ambos elementos. Se debe recordar que este tipo de análisis proviene justamente de la superficie de los polvos.

Cabe destacar, que en los primeros tiempos de molienda (0.5 y 1 h), el tamaño de partícula es de aproximadamente 2.5 mm (ver Figuras 4.26b y 4.26c), siendo mayor que el material de partida (Figura 4.26a), lo cual nos dice que la soldadura en frío y la deformación plástica es dominante en esta etapa, donde se aprecia una estructura deformada tipo hojuela, esto se atribuye al carácter dúctil de los materiales de partida. Para un tiempo de molienda igual a 2 h

(Figura 4.26d), el proceso cae en una etapa donde domina la fractura presentando un tamaño heterogéneo con un promedio aproximado de 340 μm , como consecuencia de que la estructura sufre una gran deformación y posterior endurecimiento por trabajado mecánico durante la molienda. Las diferencias en morfología entre la muestra de aluminio molida durante un periodo de 2 h (Figura 4.24) y la molida con Mg con el mismo tiempo (Figura 4.26d), sugieren cambios estructurales en los polvos asociados con la difusión del Mg en Al.

Conforme transcurre el tiempo de molienda desde 4 hasta 12 h (Figuras 4.26e-4.26h), el tamaño de partícula disminuye desde un promedio de 210 hasta 20 μm , presentando una distribución cada vez más homogénea, cuya morfología es más regular entre las partículas. En esta etapa existe un dominio de la fractura sobre la soldadura en frío, lo que se atribuye al agente controlador de proceso ya que este inhibe la unión entre las mismas haciendo el proceso de molienda más eficiente y consecuentemente la difusión de soluto.

En la micrografía correspondiente a la molienda de 14 h (Figura 4.26i) se observa una mínima disminución en el tamaño de partícula, lo cual se asocia principalmente a un equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío. En la literatura es ampliamente mencionado que ese equilibrio se alcanza cuando la aleación mecánica termina [21]. Se debe señalar, que para este tiempo de molienda se presenta una distribución más estrecha de tamaño presentando un promedio de 16 μm con una morfología regular. Sin embargo, dicha estructura no puede ser refinada de forma indefinida, debido al incremento de dureza con la disminución del tamaño de cristal con respecto al tiempo de molienda. Por otra parte, la reacción en estado sólido durante el aleado mecánico no es un proceso puramente mecánico, ya que lo más probable es que implica interdifusión, impulsada por la entalpía de mezclado de la mezcla de Al-Mg [20, 52]. Conforme el tiempo de molienda transcurrió, dichos fragmentos generados por este mecanismo continúan disminuyendo en tamaño, dando lugar a una microestructura refinada y a la conformación aparente de la aleación mecánica de Mg en Al.

La Figura 4.27 muestra una imagen de MEB tomada a 500X correspondiente al material molido durante un periodo de 14 h, así como también, se presenta el mapeo elemental de dicha muestra, donde se puede observar una distribución homogénea tanto del Al como de Mg.

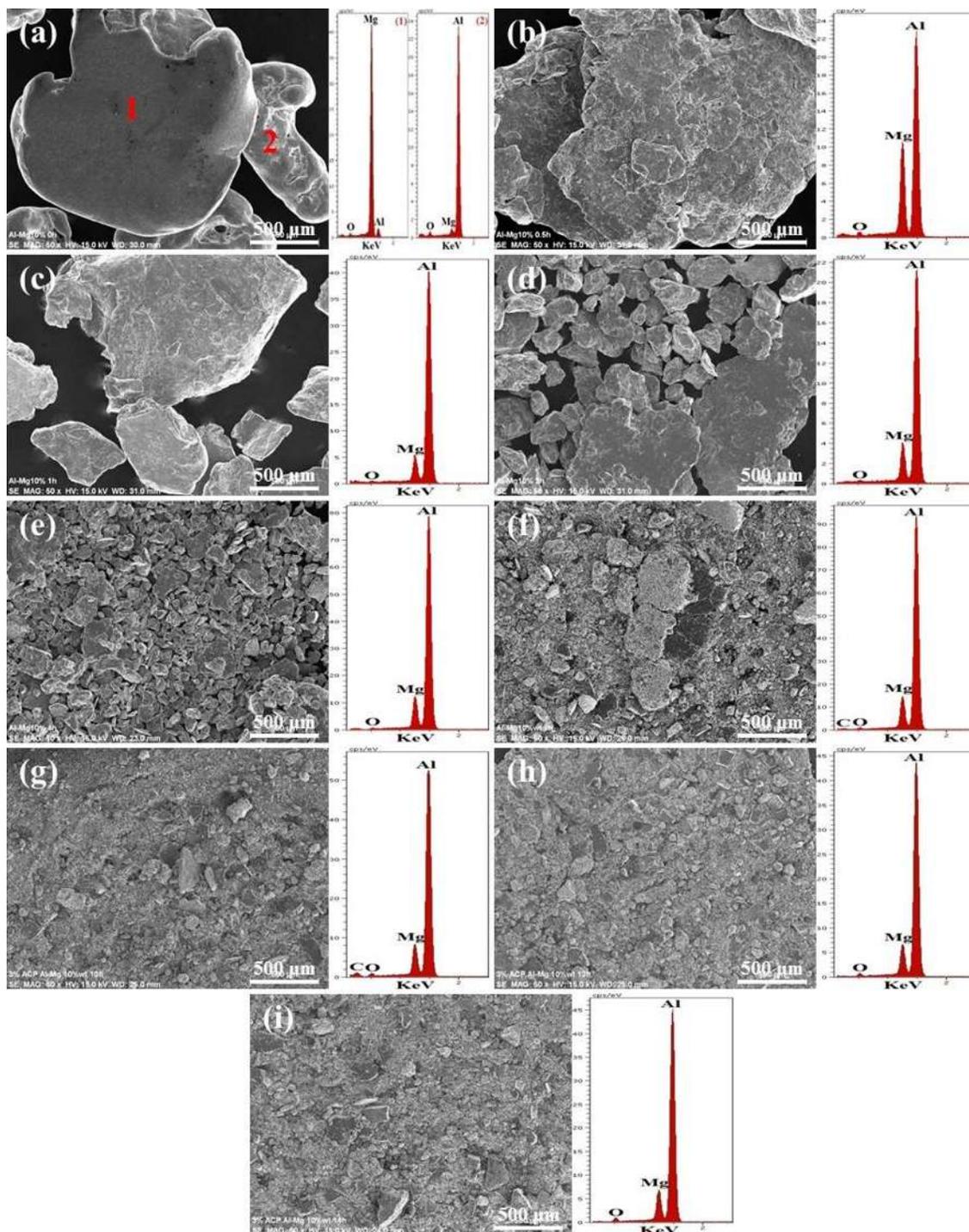


Figura 4.26. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 50X correspondientes a los tiempos de aleación mecánica: a) polvos sin molienda, b) 0.5, c) 1, d) 2, e) 4, f) 8, g) 10, h) 12 e i) 14 h, así como sus respectivos patrones de EDS.

La homogenización de los elementos es acelerada por la molienda mecánica de alta energía, esto se debe a la constante fractura y soldadura en frío, ya que se crean nuevas superficies limpias, y aunado a esto la reducción constante del tamaño de partícula que permite la difusión atómica lo cual conduce a la homogenización del material.

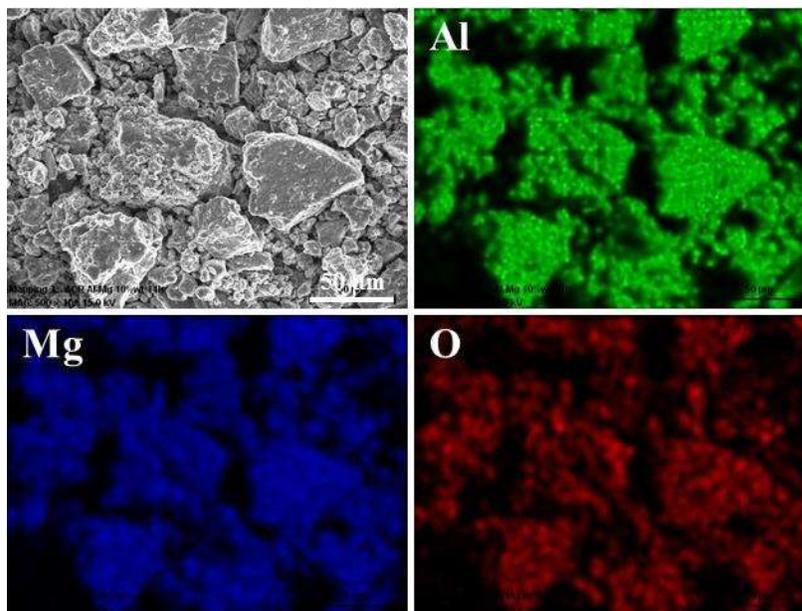


Figura 4.27. Micrografías registradas a 500X correspondientes al mapeo químico de los polvos Al-Mg molidos por 14 h.

4.4.2.1. DRX de los polvos Al, Mg y Al-Mg10 % peso

En la Figura 4.28 se aprecian los perfiles de los patrones de difracción de rayos X, donde se puede ver que el primer difractograma corresponde al Mg (JCPDS no. 01-089-4894), seguido por el del Al (JCPDS no. 00-004-0787) y por último, se aprecia el difractograma correspondiente a la mezcla de polvos sin moler Al-Mg10 % peso. El Mg presenta una estructura hexagonal con parámetros de red $a = b = 3.20583$ y $c = 5.20362$ Å, cuyo grupo espacial es $P63/m 2/m 2/c$. Por otro lado, la estructura del Al es fcc con un parámetro de red $a = 4.04756$ Å y grupo espacial $F4/m-3 2/m$. En los patrones de rayos X no fue posible observar

reflexiones correspondientes a oxidación de estos elementos, por otra parte, se logró apreciar la radiación correspondiente a K_{β} , debido a que no se empleó el filtro adecuado (Ni).

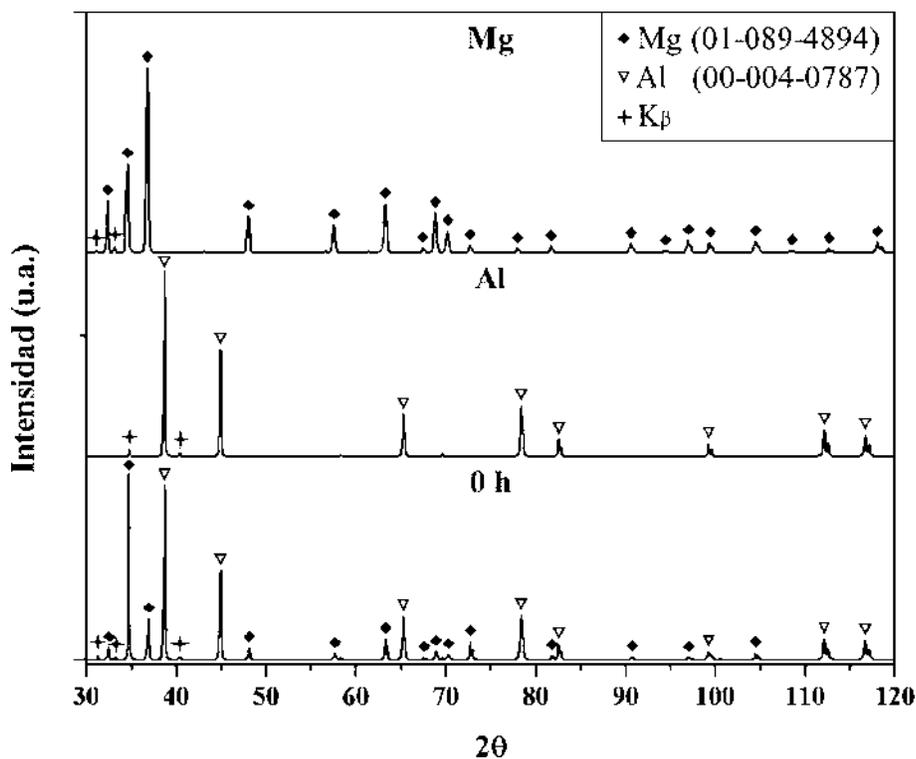


Figura 4.28. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al magnesio, aluminio y mezcla de polvos Al-Mg sin moler.

4.4.2.2. DRX de los polvos Al-Mg10 % peso aleados mecánicamente

La Figura 4.29 muestra los patrones de DRX de las muestras correspondientes a 0.5, 1, 2, 4, 8, 10, 12 y 14 h de molienda. En el presente trabajo fue posible obtener mediante aleado mecánico una solución sólida sobresaturada de magnesio en aluminio, esto se corroboró mediante los siguientes perfiles de difracción de rayos X con respecto al tiempo de molienda. Los patrones de difracción pertenecientes a los tiempos de molienda de 0.5 y 1 h ilustran claramente la presencia de reflexiones de Mg, lo cual indica la ausencia de solubilidad sólida completa durante estos periodos de tiempo. Conforme el tiempo de molienda transcurre los picos de difracción del aluminio disminuyen en intensidad y se ensanchan, mientras que las

reflexiones correspondientes al magnesio comienzan a desaparecer. Este comportamiento está indicando la disminución de tamaño de cristal acompañada de un incremento de los esfuerzos internos. De acuerdo a las teorías de rayos X el ensanchamiento de los picos se atribuye por un lado a la reducción del tamaño de cristal durante la aleación mecánica. Así mismo, una porción del ensanchamiento también se atribuye al incremento de defectos cristalinos tales como vacancias, defectos lineales y planares, que con el incremento en el bombeo de energía se forman durante la reducción del tamaño de cristal causando una deformación local (microesfuerzo). En los DRX, se aprecian aparentes desplazamientos de los picos correspondientes al Al hacia ángulos menores, que serían indicativos de un incremento en el valor del parámetro de red, lo cual se atribuiría a la sustitución de átomos de Mg por los del Al. Cuando transcurren 14 h de molienda las reflexiones propias del Mg desaparecen por completo, indicando que en este periodo de tiempo, de acuerdo a este criterio, se formó una solución sólida Al(Mg). Para conocer precisamente los valores de dichos desplazamientos un análisis de refinamiento por Rietveld fue realizado y se muestra en la siguiente sección.

4.4.2.3. Refinamiento Rietveld de parámetros estructurales

La variación del contenido de Mg presente en el Al, parámetro de red, tamaño de cristal, y esfuerzo interno, en función del tiempo de molienda, se calcularon mediante el empleo del programa Rietica [53], donde es claro observar para el primer caso, que conforme el tiempo de molienda transcurre la presencia de la fase Mg se va reduciendo de manera exponencial, hasta que la cantidad de fase registrada fue de 0.003 % peso correspondiente a la molienda de 14 h (Figura 4.30a). Esto confirma lo mencionado anteriormente en los difractogramas, que de acuerdo a este criterio, en este tiempo se logró formar la solución sólida Al-Mg10 % peso. En este contexto, el límite de solubilidad de Mg en Al a 100 °C es de 1.9 % peso (2.1 % atómico), y de 1 % peso a temperatura ambiente, aunque puede extenderse más allá de las concentraciones de equilibrio hasta un 45 % atómico [19]. De acuerdo a investigaciones pasadas, mediante la ruta de molienda mecánica se pueden extender las solubilidades sólidas, así como también, obtener materiales nanoestructurados [52, 54, 55].

En cuanto a las mediciones del parámetro de red se encontró que hay un incremento conforme el tiempo de molienda transcurre, lo cual se asocia con la sustitución de átomos de Mg en la red del Al, ya que el radio atómico del Mg (0.160 nm) es mayor con respecto al del Al (0.143

nm) (Figura 4.30b). Estos resultados confirman rotundamente la formación de la solución sólida Al(Mg) al cabo de 14 h de proceso.

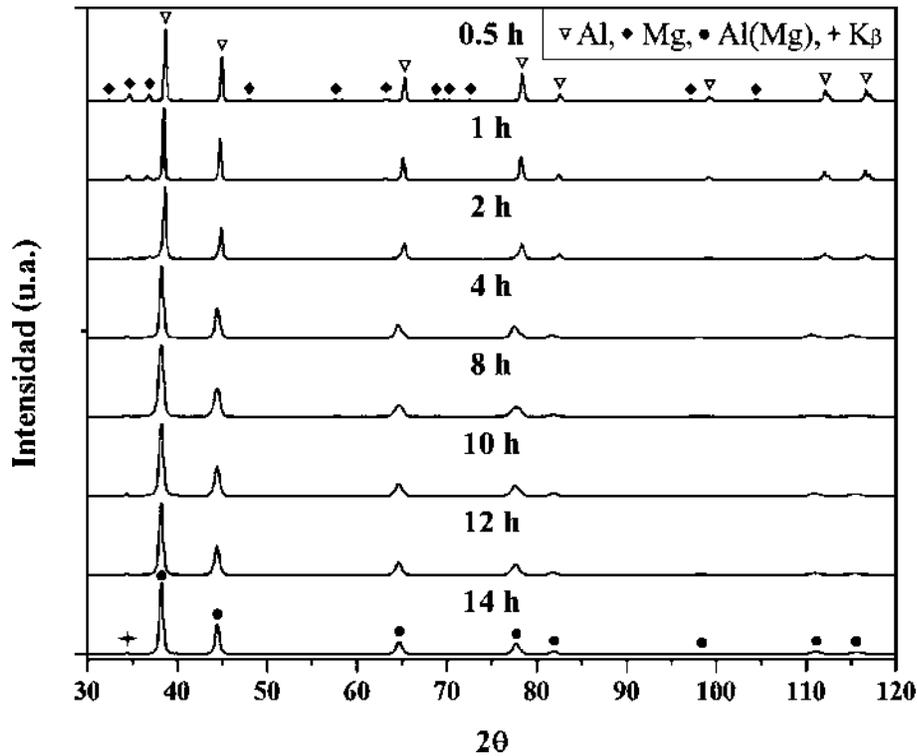


Figura 4.29. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a los tiempos de molienda de: 0.5, 1, 2, 4, 8, 10, 12 y 14 h.

En lo que respecta al tamaño de cristal se observa que disminuye mientras que el esfuerzo interno se incrementa, en función del tiempo de molienda (Figura 4.30c), esto último se atribuye a la gran distorsión de la red generada durante las colisiones de las bolas con el polvo, causada por el incremento de la energía durante la molienda mecánica debido a la generación de defectos puntuales, lineales, entre otros. Por otra parte, cuando existe un exceso de acumulación de energía, el cristal se convierte en inestable, donde esta energía acumulada se libera mediante la fractura del mismo y de esta manera el cristal puede alcanzar tamaños nanométricos o mediante un ordenamiento atómico diferente, por ejemplo, la formación de

soluciones metaestables, las cuales pueden transformarse en fases estables con un incremento de temperatura.

Claramente se puede concluir que el proceso de molienda mecánica de alta energía puede extender la solubilidad de Mg en aluminio en 14 h de procesamiento, debido a las elevadas temperaturas creadas a nivel local por el choque de las bolas ($\approx 400\text{ }^\circ\text{C}$) [52, 56], así como también, se puede atribuir a la constante fractura y soldadura en frío, donde esta última minimiza la distancia de difusión atómica entre las capas formadas por ambos constituyentes.

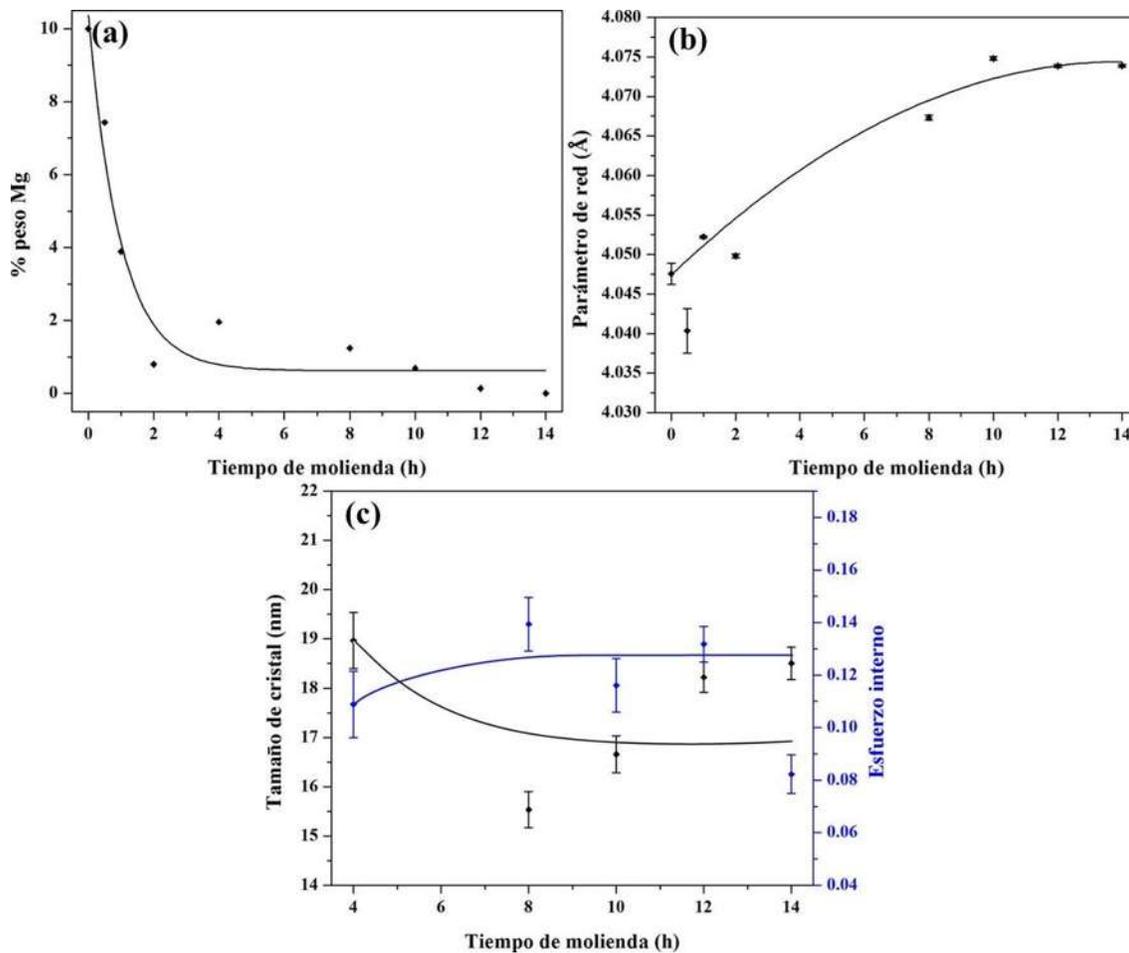


Figura 4.30. a) Variación del contenido de Mg presente en el Al, b) parámetro de red y c) tamaño de cristal y esfuerzo interno, en función del tiempo de molienda.

4.4.2.4. Caracterización por MET de la aleación Al-Mg10 % peso

En base a lo observado por las técnicas de caracterización de MEB, DRX y el refinamiento Rietveld de parámetros estructurales (Figuras 4.26, 4.29 y 4.30, respectivamente), se determinó que la solución sólida Al-Mg10 % peso se formó en 14 h de procesamiento, además, presentaba un tamaño promedio de cristal de 18.50 nm. Por tal motivo, para corroborar lo anterior fue necesario caracterizar esta aleación por medio de MET, ya que esta técnica proporciona información adicional que puede sustentar los resultados obtenidos. La Figura 4.31a muestra el patrón de difracción de área selecta, en el que se puede observar una serie de anillos concéntricos que corresponden a los planos cristalinos del Al (111, 200, 220, 311 y 222), así mismo, se aprecia que se trata de una aleación nanoestructurada, la cual se confirma mediante las micrografías de campo claro y oscuro, en las cuales se observó que el tamaño promedio de cristal oscila entre 10-25 nm (Figuras 4.31b y 4.31c, respectivamente), con esto se reafirma lo anteriormente mencionado en DRX y en el refinamiento Rietveld.

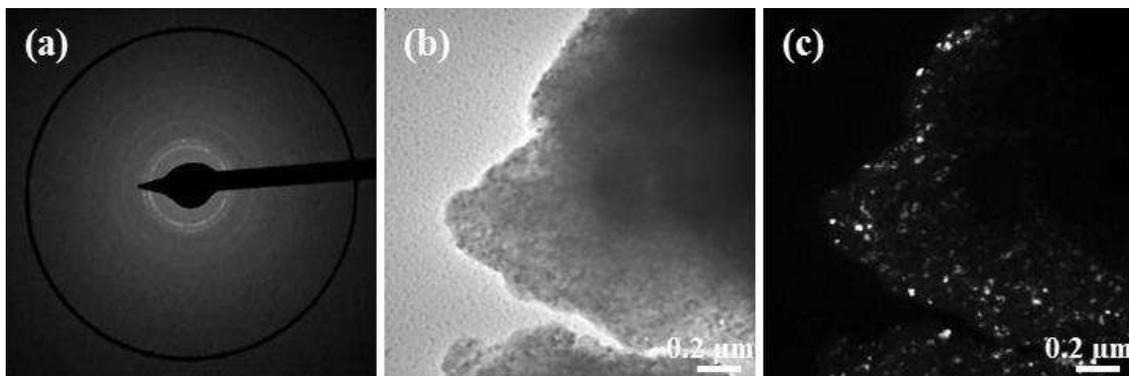


Figura 4.31. a) Patrón de difracción de área selecta, micrografías de campo: b) claro y c) oscuro.

En la Figura 4.32 se muestra una serie de imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), con sus respectivas transformadas rápidas de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) y sus inversas FFT, correspondientes a la aleación Al-Mg10 % peso con 14 h de molienda. La Figura 4.32a presenta una imagen de HRTEM en la que se aprecia un cristal con morfología casi esférica, con un diámetro

aproximado de 10 nm, de acuerdo al patrón de la FFT sólo se observan reflexiones asociadas a un monocristal. La Figura 4.32b es la inversa de la FFT del cristal esférico, con la cual fue posible calcular la distancia interatómica con un valor de 2.28 Å, cuyo resultado corresponde a la distancia del plano (111) de la estructura cristalina fcc del Al. En la Figura 4.32c se muestra una imagen de HRTEM donde se aprecia un cristal con morfología triangular y tamaño de aproximadamente 20 nm. Sin embargo, esta forma fue adquirida debido al traslape de dos cristales, esto fue identificado por medio del patrón de la FFT donde se observan reflexiones propias de ambos cristales. La Figura 4.32d muestra la inversa de la FFT del cristal antes mencionado, con la que también se pudo determinar una distancia interatómica de 2.28 Å. Dados estos resultados, se puede concluir que la molienda mecánica fue eficaz para sintetizar una aleación nanoestructurada en un periodo de 14 h, este tiempo es relativamente corto comparado con el de otras investigaciones [21, 55, 57].

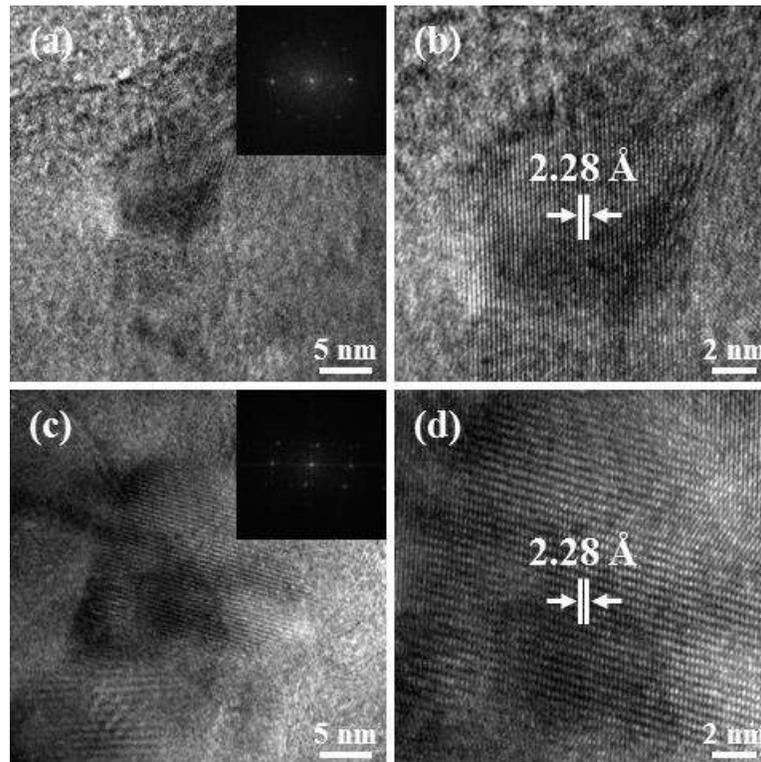


Figura 4.32. Micrografías de alta resolución correspondientes a la solución sólida Al-Mg10 % peso obtenida en un periodo de 14 h de molienda con sus respectivas FFT (recuadro).

4.4.3. Determinación de la presión y temperatura de compactación de la aleación Al-Mg10 % peso

Las pruebas de compactación de los polvos Al-Mg10 % peso se realizaron con la finalidad de evaluar las mejores condiciones para la consolidación de las probetas. En la Figura 4.33 se presentan tres fotografías digitales correspondientes a las diferentes presiones de compactación que se analizaron (200, 400 y 600 MPa). En dicha ilustración se observa que con una presión de 200 MPa la probeta presenta daño, debido principalmente a la baja unión entre las partículas (Figura 4.33a). Con una presión de 400 MPa la pieza mantiene su forma, pero el daño causado por la manipulación persiste (Figura 4.33b), sin embargo, cuando se emplean 600 MPa el compacto mantiene su forma y el daño es reducido (Figura 4.33c).

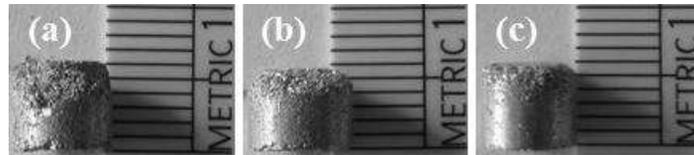


Figura 4.33. Probetas de la aleación Al-Mg10 % peso compactadas: a) 200, b) 400 y c) 600 MPa.

Una vez corroborada la mejor presión de compactación, se procedió a evaluar el efecto de la temperatura de precalentamiento de los polvos Al-Mg10 % peso para su posterior prensado a las condiciones previamente definidas, el objetivo de aplicar temperatura fue para promover una mayor unión entre las partículas de la aleación y alcanzar durante el sinterizado una mayor densificación. En la Figura 4.34 se presentan varias fotografías digitales de los compactos obtenidos con distintas temperaturas de precalentamiento (200, 250, 270, 300, 350, 400 y 450 °C) con distintos periodos de permanencia en el horno (8, 6, 4, 3, 3, 3 y 3 min, respectivamente), donde la variación de los tiempos se utilizó para controlar la oxidación, ya que a mayores temperaturas ésta se favorece. De manera general, se aprecia en las fotografías que todas las piezas mantienen su forma gracias al efecto de la temperatura ya que ésta promueve una mayor unión entre los granos.

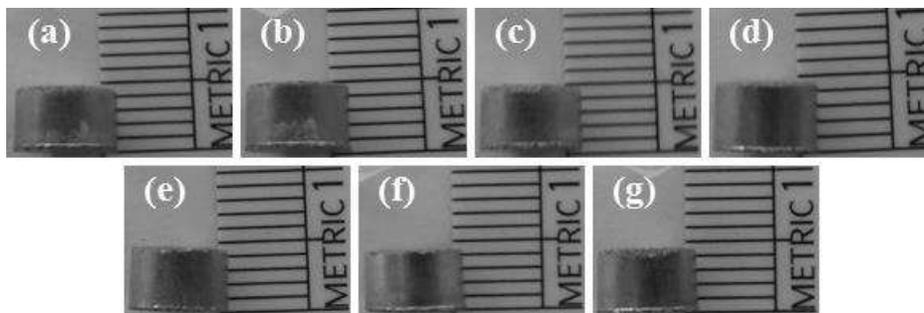


Figura 4.34. Probetas de la aleación Al-Mg10 % peso compactadas a 600 MPa con un previo precalentamiento de: a) 200, b) 250, c) 270, d) 300, e) 350, f) 400 y g) 450 °C.

La Figura 4.35 presenta imágenes de microscopía electrónica de barrido a 100X y sus respectivos análisis químicos de los polvos Al-Mg10 % peso precalentados a las temperaturas antes mencionadas, donde se puede observar cambios morfológicos de las partículas debido al efecto de la temperatura y la deformación inducida por la presión de compactación (ver Figura 4.26i). En la Figura 4.35a se aprecia que con una temperatura de precalentamiento de 200 °C, el monolito presenta porosidad y un tamaño de grano aproximado de 45 μm . Sin embargo, cuando la temperatura incrementa de 250-300 °C, el tamaño de grano se mantiene constante (~ 50 μm), mientras que la porosidad se reduce (Figuras 4.35b-4.35d). Conforme la temperatura incrementa de 350-450 °C se observa la presencia de poros de mayor tamaño, así como también, el tamaño promedio de partícula crece de 57 a 80 μm , lo cual se atribuye a la difusión que se da entre partículas (Figuras 4.35e-4.35g). De igual forma, en todas las pruebas los espectrogramas de EDS mostraron consistencia en la composición química presentando únicamente los elementos Al, Mg y un ligero incremento de O, el cual se mantuvo constante durante todas las pruebas. La presencia del O se atribuye a una capa superficial de óxido metálico inherentemente formada dada la espontaneidad termodinámica de ambos elementos. De acuerdo a los resultados anteriormente expresados se puede concluir que la mejor temperatura y presión para la compactación en verde de los polvos fabricados fueron de 300 °C y 600 MPa.

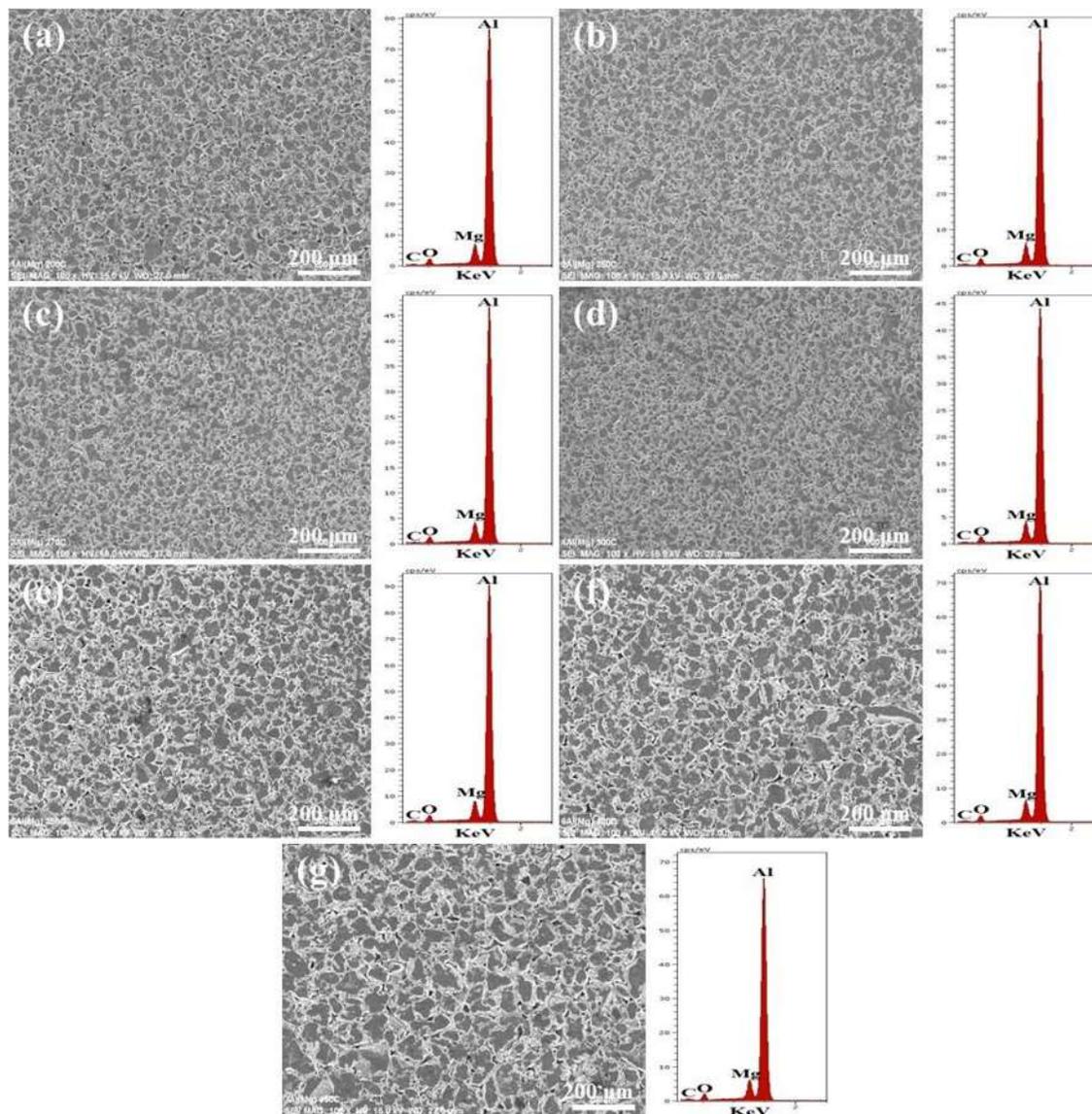


Figura 4.35. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 100X correspondientes a los polvos de Al-Mg10 % peso compactados a 600 MPa con temperatura de precalentamiento: a) 200, b) 250, c) 270, d) 300, e) 350, f) 400 y g) 450 °C.

4.4.4. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido del Al-Mg10 % peso

En la Figura 4.36 se presenta el análisis térmico por DSC, el cual tiene como objetivo conocer la estabilidad térmica de la aleación Al-Mg10 % peso obtenida por aleado mecánico en un periodo de 14 h. Este estudio se llevó a cabo en atmósfera controlada de argón, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 700 °C. Los

resultados obtenidos indican que el material presenta un comportamiento térmico caracterizado por tres eventos, de los cuales, dos de ellos son exotérmicos y uno endotérmico, que se relacionan con transformaciones de fase después del calentamiento. El primer caso, corresponde a una banda exotérmica que comienza aproximadamente en 320 °C y termina en 380 °C, el segundo evento, también es exotérmico e inicia en 425 °C y finaliza en 535 °C, ambos corresponden a transiciones de fase, que en la literatura son continuamente reportadas como compuestos intermetálicos tales como; $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ y $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$, las cuales nuclean bajo ciertas condiciones experimentales como; porcentaje de Mg, atmósfera, tiempo y temperatura de sinterización [52, 54]. Por último, en la imagen se aprecia un pico endotérmico con una temperatura máxima de 651 °C, la cual se asocia con el punto de fusión de la aleación. Por otra parte, dicho valor resultó ser menor que el del Al puro (660 °C), lo cual es indicativo de la solubilidad del Mg en Al [58].

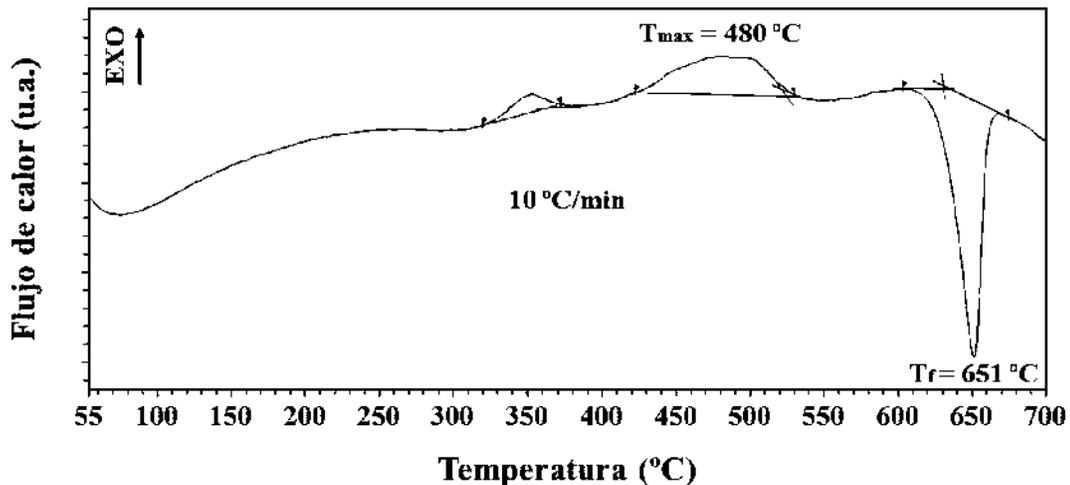


Figura 4.36. Análisis por calorimetría diferencial de barrido de la solución sólida Al-Mg10 % peso con 14 h de aleado mecánico.

4.4.5. Pruebas de sinterización de la aleación Al-Mg10 % peso

La Figura 4.37 muestra varias micrografías de MEB con sus respectivos patrones EDS, correspondientes a la aleación Al-Mg10 % peso antes y después del sinterizado. La temperatura fue seleccionada en base a lo observado en el análisis térmico, el cual mostró un

punto de fusión de 651 °C, que de acuerdo a la teoría, 3/4 de esta es la de sinterización, la cual resultó ser de 488 °C, valor en el que se presenta una transición de fase (ver Figura 4.36). Dadas estas circunstancias se evaluaron dos temperaturas, las cuales fueron antes (420 °C) y sobre la transición (488 °C), así como también, el efecto del tiempo, con la finalidad de monitorear la evolución microestructural, densificación, fases indeseadas, parámetro de red, tamaño de cristal y dureza del material. En la Figura 4.37a se aprecia una micrografía correspondiente a la solución sólida tratada con un precalentamiento de 300 °C por 3 min, en la que se percibe una distribución heterogénea de tamaño de partícula con morfología irregular, así mismo, se observa alta porosidad que se puede vincular a una baja densificación, la cual fue calculada por el método de Arquímedes en 77.38 %. Las Figuras 4.37b-4.37d revelan la microestructura de la aleación después del sinterizado a 420 °C por 0.5, 1 y 2 h, respectivamente, en las que es claro observar que el tamaño de partícula crece, mientras la porosidad se reduce a medida que transcurre el tiempo de permanencia, hecho que se atribuye a una mayor difusión de elementos por efecto de la temperatura, en cuanto a la densificación de los compactos sinterizados, fue estimada en 80.45, 82.21 y 83.05 %, respectivamente. Las Figuras 4.37e y 4.37f corresponden al material sinterizado a 488 °C por 0.5 y 1 h, en las que también se puede percibir crecimiento de partícula con morfología irregular y una mayor porosidad. Esto último se convalidó mediante Arquímedes el cual dio valores de densificación de 79.32 y 80.23 %, respectivamente, cifras menores que las mencionadas con anterioridad. Sin embargo, en todas las pruebas se presentó baja densificación de los compactos, por lo que podría relacionarse con el mal control de la atmósfera. Esto se confirma mediante los espectros EDS donde se observa que a medida que incrementa la temperatura y el tiempo, la presencia de O resulta ser levemente mayor, acontecimiento que conlleva a la formación de una capa de óxido que evita una mayor unión entre las partículas.

En la Figura 4.38 se muestran los difractogramas de rayos X de la solución sólida Al-Mg10 % peso antes y después del sinterizado. La Figura 4.38a presenta el patrón de DRX correspondiente al material en verde tratado con un precalentamiento de 300 °C por 3 min, en el que solamente se observan las reflexiones características de la aleación. Sin embargo, el efecto de la temperatura fue notorio, ya que mediante el programa Rietica [53] se determinó

que el tamaño promedio de cristal asciende de 18.50 a 26.71 nm, mientras que la presencia de la fase Mg en Al se reduce de 0.003 a 0.000006 % peso.

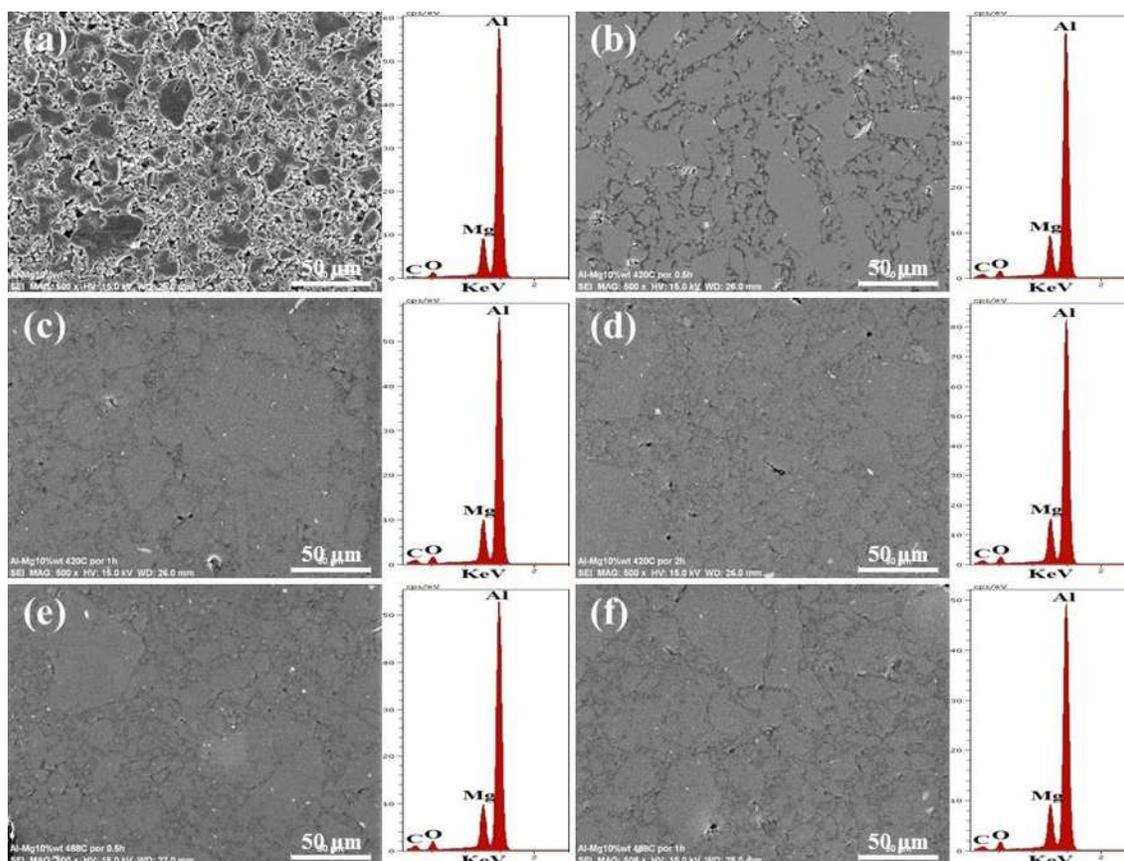
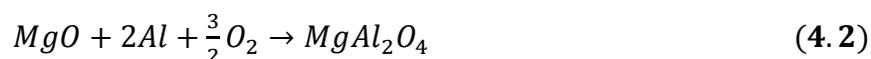


Figura 4.37. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 500X correspondientes a la aleación Al-Mg10 % peso tratada con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización: a) en verde (con precalentamiento), b) 420 °C-0.5 h, c) 420 °C-1 h, d) 420 °C-2 h, e) 488 °C-0.5 h y f) 488 °C-1 h.

Las Figuras 4.38b-4.38d son los patrones de DRX del material sinterizado a 420 °C por 0.5, 1 y 2 h, respectivamente. En estos difractogramas se aprecian los picos principales de la solución sólida Al(Mg), los cuales denotaron un leve incremento en intensidad y una reducción en el ancho, que de acuerdo a las teorías de rayos X, se atribuye al crecimiento de cristal por efecto de la temperatura. Mediante software fue posible determinar el tamaño

promedio de cristal para la temperatura y tiempos de permanencia antes mencionados en 29.25, 28.15 y 29.04 nm, respectivamente. De igual manera, se percibe en los patrones ligeros desplazamientos de los picos hacia ángulos mayores, lo que significa, un descenso en el parámetro de red, causado principalmente por la segregación de Mg. Dicha repulsión de este elemento y el no control de la atmósfera, favoreció la nucleación de la fase $MgAl_2O_4$ (JCPDS no. 00-033-0853), la cual presenta una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 8.507$, $b = 2.740$ y $c = 9.407$ Å, y fue cuantificada en 1.12, 1.98 y 2.54 % peso para los tiempos de permanencia de 0.5, 1 y 2 h, respectivamente. En las Figuras 4.38e y 4.38f se distinguen los difractogramas del material sinterizado a 488 °C por 0.5 y 1 h, en los cuales también se observó incremento en intensidad y disminución en el ancho de los picos pertenecientes a la solución sólida, con los que se determinó un tamaño de cristal de 38.99 y 34.20 nm. En cuanto a la variación del parámetro de red de ambos casos, resultaron ligeramente menores que los correspondientes a 420 °C. Además, la presencia de la fase $MgAl_2O_4$ se estimó en 4.15 y 5.47 % peso, respectivamente.

En la presente investigación no fue posible identificar la precipitación de los intermetálicos γ - $Al_{12}Mg_{17}$ y β - Al_3Mg_2 , debido a la ausencia de una atmósfera controlada, incidente que condujo a la nucleación de la fase $MgAl_2O_4$. Li et al. [59] citan en su publicación a Haginoya y colaboradores los cuales han estudiado con detalle el comportamiento de la oxidación de las aleaciones Al-Mg2-12 % peso cuando son fundidas a 650 y 900 °C sin control de atmósfera. Mediante la técnica de difracción de rayos X encontraron que en las primeras etapas se forma el MgO, el cual incrementa y luego disminuye gradualmente con el tiempo, mientras que la cantidad de $MgAl_2O_4$ aumenta. El proceso de oxidación puede ser descrito por medio de las siguientes reacciones químicas.



Esto es de esperarse ya que el MgAl_2O_4 es termodinámicamente más estable que el MgO [59]. Por lo que se puede concluir en este apartado que al no usar una atmósfera controlada el producto de oxidación en la aleación Al-Mg10 % peso sería MgAl_2O_4 en lugar de MgO .

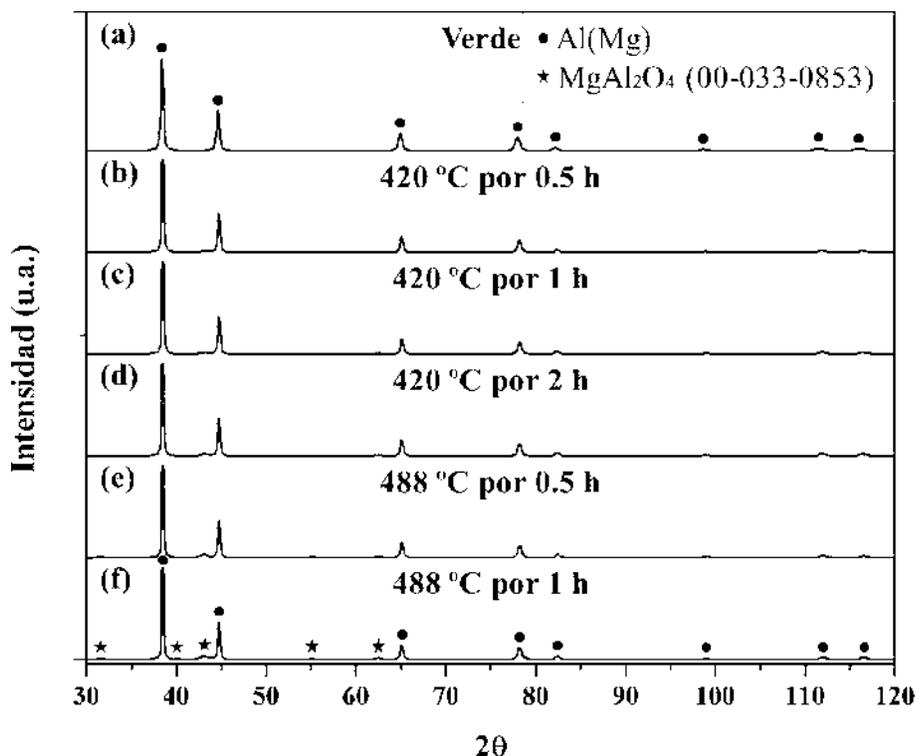


Figura 4.38. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a la aleación Al-Mg10 % peso tratada con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización: a) en verde (con precalentamiento), b) 420 °C-0.5 h, c) 420 °C-1 h, d) 420 °C-2 h, e) 488 °C-0.5 h y f) 488 °C-1 h.

Las Figuras 4.39a-4.39c presentan las micrografías ópticas de las huellas de indentación realizadas en la aleación Al-Mg10 % peso sinterizada a 420 °C por 0.5, 1 y 2 h. En base, al análisis de imágenes se calculó un promedio de microdureza Vickers de 106.40, 109.45 y 124.90 HV, respectivamente. Estos valores resultaron ser superiores al del Al puro (45 HV) [33, 60] y del Mg (46 HV) [7, 61], acontecimiento que se puede atribuir al aleado mecánico de ambos elementos, presencia de la fase indeseada (MgAl_2O_4) o al tamaño de cristal, ya que en

todos los casos se mantuvo en el rango nanométrico. En las Figuras 4.39d y 4.39e se aprecian los perfiles de las indentaciones hechas en el material sinterizado a 488 °C por 0.5 y 1 h, a esta temperatura y tiempos de permanencia se determinó una microdureza de 106.79 y 111.14 HV, respectivamente. En base a lo observado por las técnicas de caracterización de MEB, DRX, % densificación y prueba de microdureza, la mejor temperatura y tiempo de permanencia para llevar a cabo la sinterización de la aleación fue la de 420 °C por 2 h. Con estas variables se logró obtener el mejor densificado (83.05 %), retención en el tamaño de cristal (29.04 nm), bajo porcentaje de la fase $MgAl_2O_4$ (2.54 % peso) y la mejor microdureza (124.90 HV).

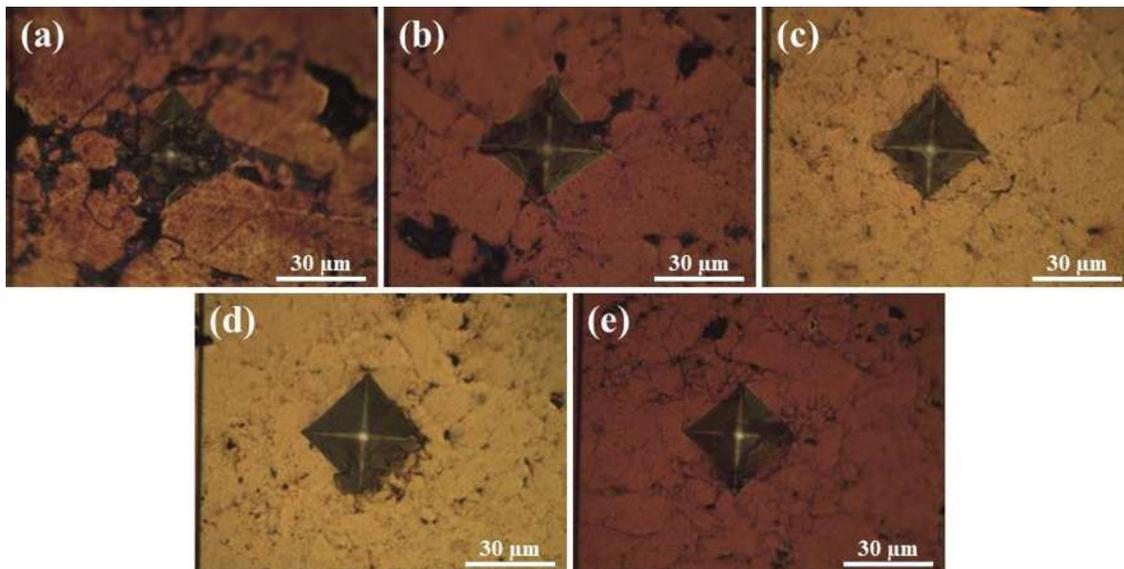


Figura 4.39. Imágenes de microscopía óptica pertenecientes a las huellas de indentación realizadas a la aleación Al-Mg10 % peso tratada con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización: a) 420 °C-0.5 h, b) 420 °C-1 h, c) 420 °C-2 h, d) 488 °C-0.5 h y e) 488 °C-1 h.

4.4.6. Síntesis del material compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso

Los nanocompuestos sintetizados en el presente trabajo fueron reforzados con MWCNTs en dos distintos porcentajes (0.4 y 0.8 % peso), esto con la finalidad de evaluar el efecto de la cantidad de refuerzo y la influencia que presenta el surfactante en la dispersión de los nanotubos en la aleación. La obtención del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso se realizó

bajo la siguiente metodología experimental. Primero, los MWCNTs se dispersaron en baño de ultrasonido por 1.5 h mediante el uso de una solución que contenía 0.5 mg de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE por cada mililitro de alcohol isopropílico. Posteriormente, la solución que contenía los MWCNTs se mezcló con los polvos de la aleación y fueron molidos por molienda mecánica de alta energía durante 0.25 h, donde la relación peso de bola/peso de polvo fue de 7:1. Una vez realizada la mezcla, el polvo obtenido se precalentó a 300 °C por 3 min, luego, compactado a 600 MPa, con el objetivo de tener una mayor unión entre las partículas para alcanzar mayores densificados, finalmente, sinterizado a 420 °C por 2 h en un horno convencional. En la Figura 4.40 se presenta un conjunto de micrografías de MEB registradas a 10000X tomadas en la superficie del monolito Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso con precalentamiento, en las cuales se puede ver que los MWCNTs se encuentran prácticamente de manera individual y dispersos aleatoriamente en los límites de grano, al igual, fue posible identificar fractura de los nanotubos, ya que inicialmente estos presentaban una longitud promedio de 500 μm , este suceso puede estar relacionado a factores como: ruptura de enlaces asociados a la purificación, predispersión de los nanotubos en baño de ultrasonido y a la molienda mecánica de alta energía, que de una u otra forma contribuyen con la fractura de estas nanoestructuras. Sin embargo, se demostró que todos estos métodos en conjunto y el uso del tensoactivo, dieron lugar a una dispersión homogénea de los MWCNTs en la matriz.

En la Figura 4.41 se presentan imágenes de MEB correspondientes al material compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso en verde y sinterizado, donde claramente se pueden apreciar cambios morfológicos asociados con el efecto de la temperatura. La Figura 4.41a muestra la microestructura perteneciente al compuesto en verde, en la cual se puede ver que el material presenta porosidad y un tamaño heterogéneo de partícula con morfología irregular, que se atribuye principalmente a las uniones del tipo difusión y mecánica, causadas por el precalentamiento de los polvos y su posterior compactación. En cuanto a la densificación de este compacto, fue estimada por el método de Arquímedes en 76.51 % valor cercano al de la aleación sin nanotubos con el mismo precalentamiento (77.38 %). La Figura 4.41b presenta la microestructura del compuesto sinterizado a 420 °C por 2 h, en la que se observa que bajo estas condiciones de temperatura y tiempo, el tamaño de partícula asciende con una morfología irregular. Por otra parte, a simple vista no se aprecia favorecido el densificado del

monolito, sin embargo, mediante la técnica de Arquímedes se apreció lo contrario, dando un valor de 80.28 %. Por mencionar, en varias investigaciones se han reportado resultados similares a los obtenidos en la presente investigación, en los que se menciona que el bajo crecimiento de partícula acompañada de límites de grano anchos, se relaciona con la fijación de los MWCNTs, los cuales frenan el crecimiento y por consiguiente se obtienen materiales con un refinamiento de grano. Estos resultados coinciden ampliamente con los obtenidos por otros autores [62, 63].

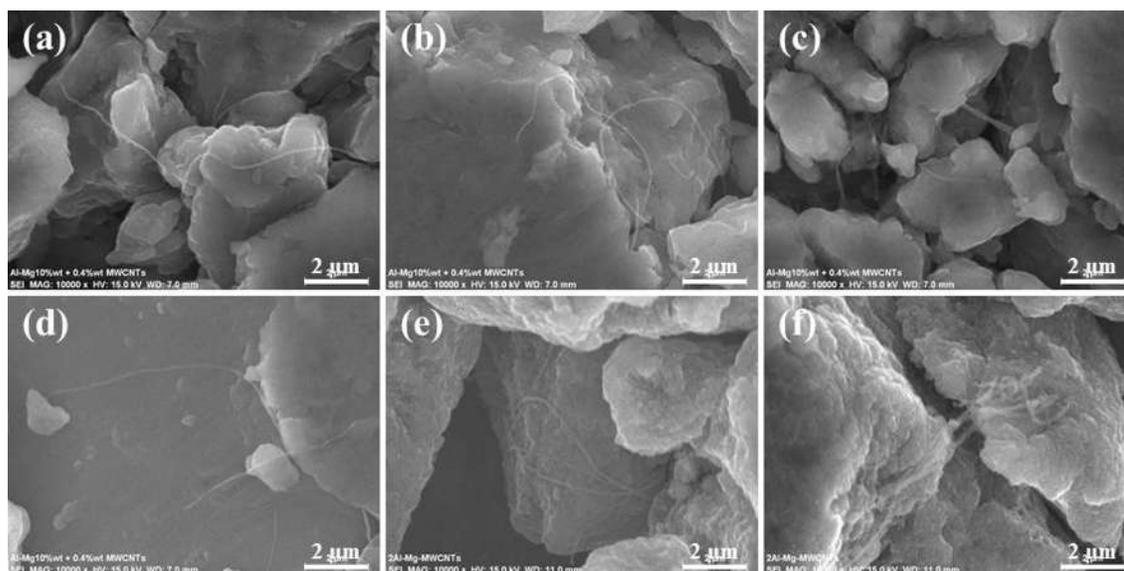


Figura 4.40. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs 0.4 % peso en verde (con precalentamiento).

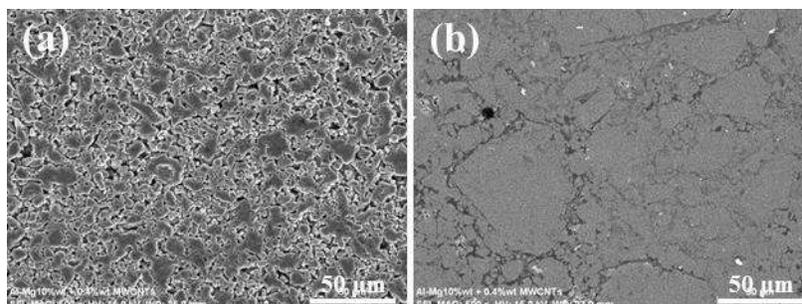


Figura 4.41. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs 0.4 % peso: a) en verde (con precalentamiento) y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.

En la Figura 4.42 se presentan los patrones de difracción de rayos X del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso antes y después del sinterizado. El difractograma (a) de la Figura 4.42 es el espectro del compuesto en verde (con precalentamiento), en el que sólo se observan las reflexiones características de la solución sólida, además, muestra similitud con el patrón de la matriz sin refuerzo precalentada a las mismas condiciones (ver Figura 4.38a). Por medio del refinamiento Rietveld se determinó un tamaño de cristal de 26.71 nm, mientras que el parámetro de red fue de $a = 4.07104 \pm 0.00020 \text{ \AA}$, dicho valor es similar al de la aleación sin precalentamiento ($a = 4.07388 \pm 0.00018 \text{ \AA}$). El difractograma (b) de la Figura 4.42 corresponde al compuesto sinterizado a 420 °C por 2 h, en el que se aprecian los picos de la solución Al(Mg) así como los de la fase MgAl_2O_4 . Para el primer caso se observa, que las reflexiones se agudizan y se desfazan hacia ángulos mayores, acontecimiento que indica incremento en el tamaño de cristal y decremento en parámetro de red, respectivamente. Para el segundo caso se denota en los picos del compuesto MgAl_2O_4 , un ligero incremento en intensidad, en su comparación con el difractograma de la aleación sin refuerzo sinterizada bajo las mismas condiciones (ver Figura 4.38d), esto es indicativo de una mayor presencia de MgAl_2O_4 . El estudio de parámetros estructurales del compuesto sinterizado, mostró cambios en tamaño de cristal y parámetro de red, los cuales resultaron ser de 30.15 nm y $a = 4.06163 \pm 0.00034 \text{ \AA}$, respectivamente. La diferencia de parámetro de red antes y después del sinterizado se vincula con la segregación de una pequeña cantidad de Mg por efecto de la temperatura, para dar lugar a la nucleación de la fase MgAl_2O_4 que fue cuantificada en 2.85 % peso, cifra que resultó ser levemente mayor que el de la aleación sin refuerzo (2.54 % peso). Por consiguiente, la diferencia en el porcentaje de esta fase se encuentra vinculada con la presencia de los nanotubos en el material, ya que estos presentan en su superficie grupos funcionales (OH y COOH) adquiridos en la etapa de purificación, donde posteriormente, se establece la unión del surfactante con el nanotubo. Dado que estos grupos y el tensoactivo presentan bajos puntos de ebullición, durante la etapa de precalentamiento y sinterización se favorece la ruptura de enlaces, lo cual conduce a tener una atmósfera con mayor presencia de oxígeno, por ende, más oxidación en el material. Por otra parte, en estos difractogramas no fue posible identificar reflexiones correspondientes a los MWCNTs, acontecimiento que podría confirmar la dispersión homogénea de los mismos en la aleación o también estar relacionada al bajo porcentaje.

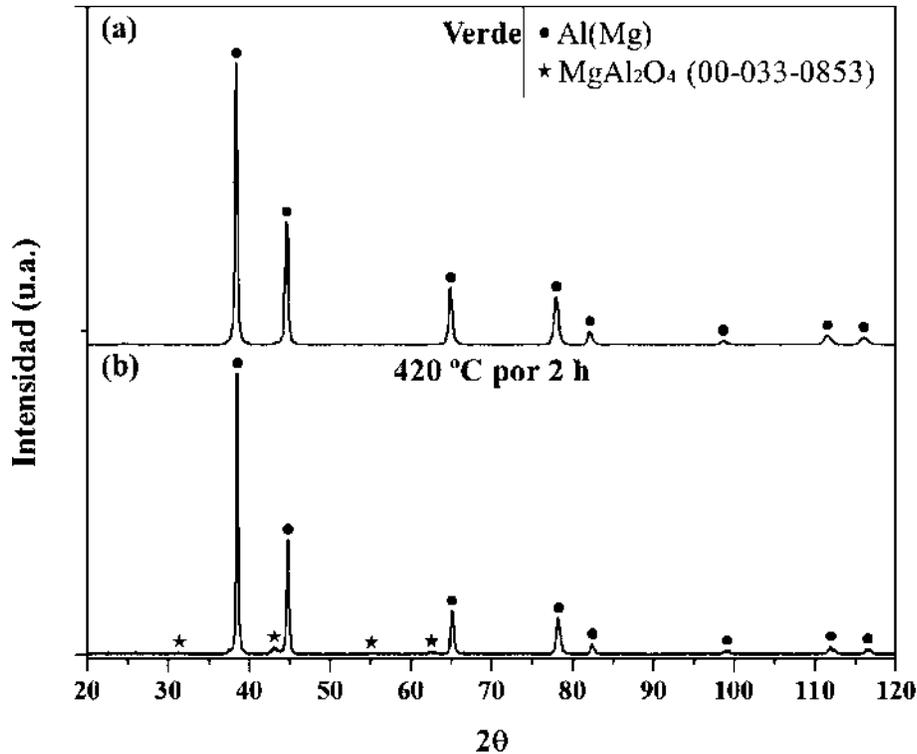


Figura 4.42. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso: a) en verde y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.

La Figura 4.43 muestra una micrografía óptica del perfil de la huella de indentación realizada en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso sinterizado a 420 °C por 2 h. En esta imagen se puede observar una disminución de la longitud de la huella, comparada con la de la aleación sin refuerzo (ver Figura 4.39c), lo cual es indicativo de una mayor dureza. Por medio de análisis de imágenes se calculó un promedio de microdureza Vickers de 189.69 HV, valor que resultó superior al de la solución sólida Al-Mg10 % peso sinterizada bajo las mismas condiciones (124.90 HV). Ci et al. [64] realizaron estudios de la interacción de los CNTs con la matriz aluminio, encontrando que bajo ciertas condiciones experimentales se favorece el crecimiento de una capa de Al₄C₃ en la interfase matriz/MWCNTs, así mismo, corroboraron que la presencia de esta fase en bajos porcentajes beneficia la adherencia de la matriz con el refuerzo, suceso que contribuye a la mejora de las propiedades mecánicas del material compuesto. Por consiguiente, en el presente trabajo, el incremento en la microdureza se vincula con la dispersión homogénea de los MWCNTs y la posible interacción interfacial

mejorada entre estos con la aleación, esto último se puede relacionar con la presencia de la fase $MgAl_2O_4$, ya que puede promover un mayor mojado de los MWCNTs con la matriz durante la etapa de sinterización. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por otros autores en lo que se refiere a la existencia de óxidos que pueden mejorar la mojabilidad de los CNTs, resultando en un beneficio de las propiedades mecánicas del compuesto [7, 34].

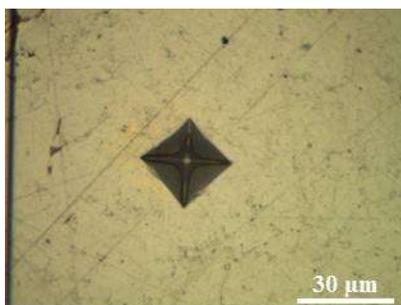


Figura 4.43. Imagen de microscopía óptica de la huella de indentación realizada en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso después del sinterizado.

4.4.7. Síntesis del material compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso

La síntesis del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso se llevó a cabo con la metodología mencionada en el apartado anterior. En la Figura 4.44 se muestran varias micrográficas de microscopía electrónica de barrido registradas a 10000X en la superficie del compacto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso con precalentamiento. A pesar de emplear el doble porcentaje de nanotubos para reforzar la solución sólida, se pueden observar en las imágenes MWCNTs de manera individual (Figuras 4.44a-4.44c), así como pequeños aglomerados dispersos al azar en los límites de grano del material (Figuras 4.44d-4.44f). Por otra parte, también se logró identificar una disminución en la relación de aspecto de las nanoestructuras, suceso que se relaciona con las distintas etapas empleadas para la obtención del nanocompuesto, que a su vez permitieron una elevada dispersión de nanotubos en la aleación. Se puede señalar, que la dispersión homogénea que se logró en el presente trabajo se relaciona en gran medida a la combinación de los dos métodos que se emplean en la actualidad para dispersar nanotubos, los cuales son: mecánico (ultrasonido y molienda mecánica) y modificación de la energía de

superficie (físicamente (tratamiento no covalente) y químicamente (tratamiento covalente)) [22, 23]. Otro de los aspectos a considerar durante la dispersión son: la morfología y el diámetro del nanotubo, ya que se ha observado en varias investigaciones que estas características son esenciales para una eficiente dispersión en la matriz metálica. Por ejemplo, nanotubos rectos con diámetro grande, presentan menos tendencia a la aglomeración y por tanto son más fáciles de desempacar que los CNTs ondulados [65].

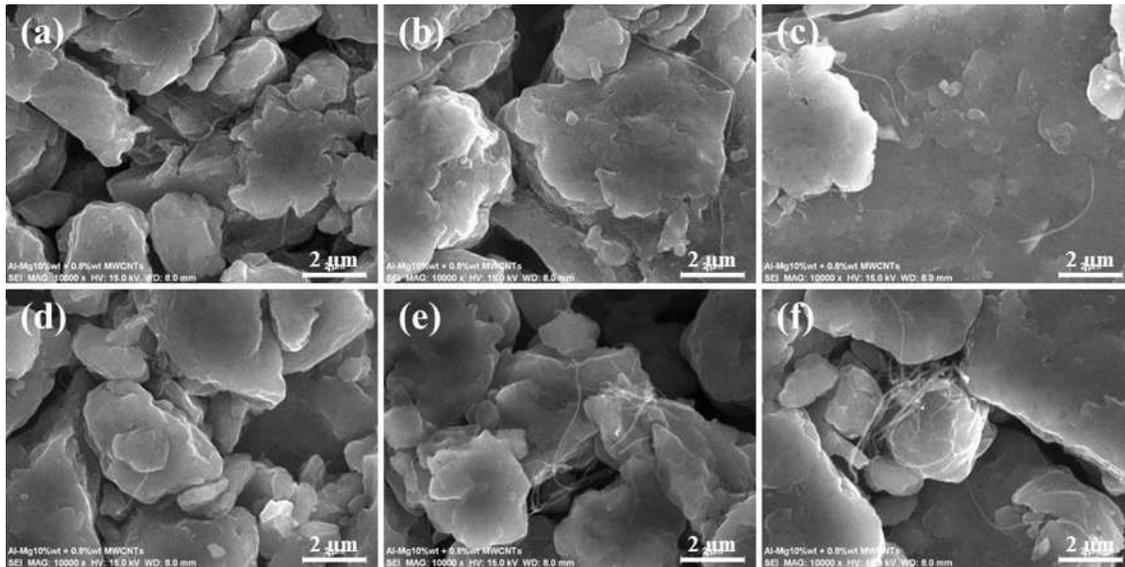


Figura 4.44. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso en verde.

En la Figura 4.45 se presentan dos micrografías de MEB a 500X correspondientes al material compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso en verde y sinterizado. La Figura 4.45a muestra la microestructura perteneciente al compuesto en verde, en la cual se puede ver que el material presenta mayor porosidad y un tamaño heterogéneo de partícula con morfología irregular. La densificación del compacto fue calculada por el método de Arquímedes en 73.42 %, valor que resultó ser inferior al material Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y aleación sin refuerzo, obtenidos con el mismo precalentamiento (76.51 y 77.38 %, respectivamente). La Figura 4.45b muestra la microestructura del material compuesto sinterizado a 420 °C por 2 h, en la que se observa

mayor incremento en el tamaño de partícula con una apariencia irregular. Al igual, en el monolito se aprecia alta porosidad, por lo que se puede intuir un bajo densificado de la pieza, suceso atribuido a la baja dispersión de los nanotubos en la matriz. Mediante el método de Arquímedes se determinó un densificado de 79.11 %, dato que confirma lo observado en la ilustración. Por mencionar, la baja densificación en un material compuesto tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas.

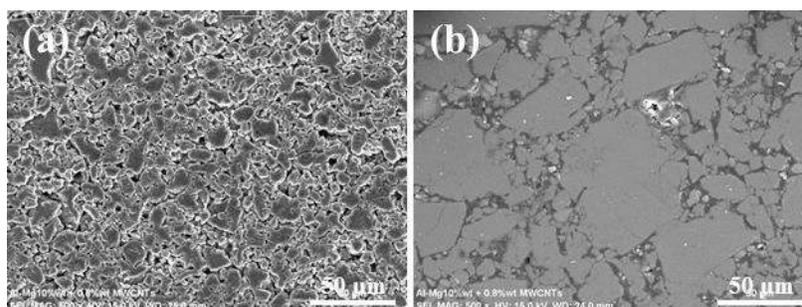


Figura 4.45. Micrografías de microscopía electrónica de barrido del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a) en verde y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.

La Figura 4.46 presenta los patrones de difracción de rayos X del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso antes y después del sinterizado. En la Figura 4.46a se observa el patrón del compuesto en verde, en el que se aprecian únicamente los picos de la aleación Al(Mg). El refinamiento de la estructura por Rietveld mostró un tamaño de cristal y parámetro de red de 26.71 nm y $a = 4.07104 \pm 0.00020 \text{ \AA}$, respectivamente, cuyos resultados son idénticos al material Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (ver Figura 4.42a). La Figura 4.46b corresponde al patrón de DRX del nanocompuesto sinterizado a 420 °C por 2 h, en el espectro fueron evidentes las reflexiones de la solución sólida, como las de la fase MgAl_2O_4 . Para el primer caso, se aprecia que los picos de la matriz se agudizan y se desfazan hacia ángulos mayores, acontecimiento relacionado con el crecimiento de cristal y disminución en el parámetro de red, respectivamente. Por medio del refinamiento de la estructura se calculó un tamaño de cristal de 31.26 nm, mientras que el parámetro de red fue de $a = 4.06193 \pm 0.00044 \text{ \AA}$. Por otra parte, las intensidades de los picos del MgAl_2O_4 resultaron comparativamente

mayores que las observadas en el compuesto sinterizado Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (ver Figura 4.42b), hecho que denota mayor presencia de esta fase, la cual fue cuantificada en 3.15 % peso, resultado que se correlaciona con la mayor presencia de MWCNTs en la matriz. Sin embargo, al emplear un refuerzo de 0.8 % peso de nanotubos tampoco fue posible identificar reflexiones asociadas a estos, suceso que confirma que también hubo dispersión de los MWCNTs en la aleación o la posible pérdida de la fase debido a las diferencias de número atómico.

En la Figura 4.47 se presenta una micrografía óptica del perfil de la huella de indentación realizada en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso sinterizado a 420 °C por 2 h. En comparación con la realizada en el material Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (ver Figura 4.43), en esta se aprecia un ligero incremento en la longitud de la huella, lo cual se atribuye a una pérdida en dureza. Mediante el análisis de imágenes se determinó una microdureza Vickers de 171.22 HV, cifra menor al de la aleación reforzada con 0.4 % peso de MWCNTs (189.69 HV). La caída de dureza se vincula con el incremento de porosidad asociada con la presencia de un mayor porcentaje de MWCNTs y su baja dispersión en la matriz. Sin embargo, el efecto del refuerzo fue notorio ya que la dureza del compuesto fue mayor con respecto al de la aleación sin MWCNTs. De acuerdo a lo observado por las técnicas de caracterización, el mejor porcentaje de refuerzo fue el de 0.4 % peso, ya que este permitió obtener los mejores resultados de densificación (80.28 %), retención en el tamaño de cristal (30.15 nm), bajo porcentaje de la fase $MgAl_2O_4$ (2.85 % peso) y la mejor microdureza (189.69 HV).

Comparando estos resultados con los derivados de investigaciones anteriores, se encuentra que la microdureza obtenida después del actual procesamiento fue superior a la encontrada por Nai et al. [7], Bradbury et al. [60], Zeng et al. [66] y Paramsothy et al. [67] los cuales encontraron valores de microdureza de 69.43, 34.11, 49.08 y 35.69 % inferiores a los aquí obtenidos.

De esta forma se cumple cabalmente con los objetivos principales, en primer lugar, obtener un nanocompuesto de la aleación nanocristalina sobresaturada de Al(Mg), fabricada mediante aleado mecánico, reforzada con MWCNTs exitosamente dispersos en la matriz metálica usando una solución de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, además, se cumplió con el objetivo de elevar la resistencia mecánica de la aleación, toda vez consolidada, mediante la dispersión

mecánica de nanotubos de carbono cuando los valores de la propiedad mecánica de microdureza se incrementan sustancialmente.

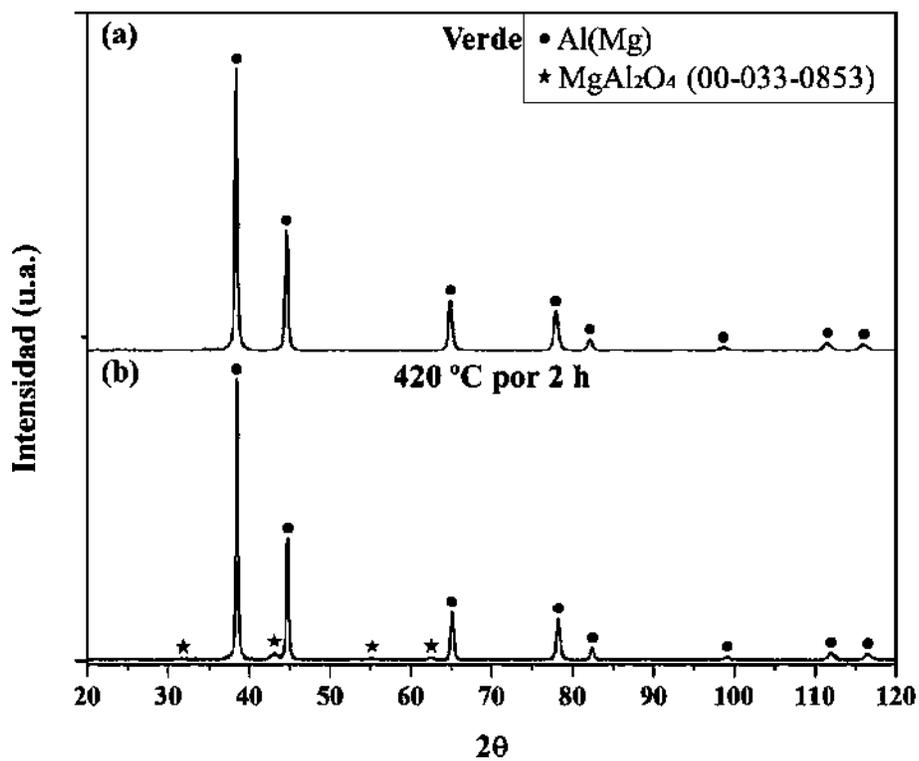


Figura 4.46. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a) en verde y b) sinterizado a 420 °C por 2 h.

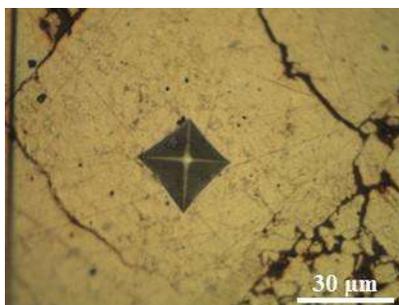


Figura 4.47. Imagen de microscopía óptica de la huella de indentación realizada en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso después del sinterizado.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

La ruta de síntesis de spray pirólisis permitió sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple, los cuales presentaron una distribución de diámetro interno y externo de 7-10 y 40-100 nm, respectivamente, constituidos de aproximadamente 59 capas. También estas nanoestructuras presentaron un exceso de contaminación de hierro y de carbón amorfo. Los cuales mediante una solución ácida de HCl:HNO₃:H₂O se lograron reducir de manera significativa.

La predispersión de los MWCNTs se logró mediante el uso de los surfactantes no-iónicos de alcohol laúrico etoxilado 7 y 10 MOE, los cuales mostraron un efecto positivo cuando se emplean en bajas concentraciones, ya que a mayores, el efecto de la CMC influye en la buena dispersión. Se observó que mediante el uso de ambos surfactantes se obtienen buenos resultados de dispersión, sin embargo, haciendo uso de una concentración de 0.5 mg/ml del tensoactivo de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE se logró obtener la mejor dispersión y estabilidad.

Mediante aleado mecánico de alta energía fue sintetizada la aleación Al-Mg10 % peso en un periodo de 14 h, donde se observó que la solubilidad del magnesio en aluminio se incrementó conforme el tiempo de molienda se prolonga, lo cual fue corroborado mediante la técnica de rayos X, que también confirmó la ausencia de fases intermetálicas. El estudio realizado mediante el software Rietica indicó que la aleación con 14 h de molienda, presenta un tamaño de cristal de 18.50 nm, dato que fue corroborado mediante los estudios por MET, los cuales mostraron una distribución de tamaño de 10-25 nm.

Una vez obtenida la solución sólida se realizaron pruebas de compactación, donde mediante MEB se observaron los mejores resultados con un precalentamiento de los polvos a 300 °C y prensados a 600 MPa.

Por medio de las técnicas de caracterización de MEB, DRX, % densificación y microdureza Vickers, se determinó la mejor temperatura y tiempo de sinterización de la aleación Al-Mg10 % peso siendo esta, 420 °C por un periodo de permanencia de 2 h. Bajo estas condiciones se

obtuvieron los siguientes resultados: mejor densificado (83.05 %), retención en el tamaño de cristal (29.04 nm), menor proporción de la fase $MgAl_2O_4$ (2.54 % peso) y mejor microdureza (124.90 HV).

Los materiales nanocompuestos reforzados con 0.4 y 0.8 % peso de MWCNTs fueron sintetizados con éxito, mediante una previa dispersión en ultrasonido utilizando una solución del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE en combinación con la ruta clásica de metalurgia de polvos. El compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, presentó las mejores características tales como; densificación (80.28 %), retención en el tamaño de cristal (30.15 nm), bajo porcentaje de la fase $MgAl_2O_4$ (2.85 % peso) y la mejor microdureza (189.69 HV), datos relacionados con una buena dispersión de los MWCNTs en la matriz, refinamiento de grano y la interacción interfacial mejorada entre los MWCNTs con la matriz Al-Mg10 % peso.

De los datos obtenidos de la consolidación del material, se deriva que el esperado 90 % de densificación no fue alcanzado, siendo el mejor valor obtenido 80.28 %, esas condiciones pueden ser alcanzadas en un trabajo futuro, principalmente variando las condiciones de compactación en lo que se refiere, a la presión y control de la atmósfera. Por otro lado, sorprende que aún bajo aquellas condiciones de consolidación los valores de microdureza son adecuados pensando en la posibilidad del uso de este material.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IJIMA S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. **Nature**. 354(6348), 56-58, 1991.
- [2] ANSÓN A. *Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Tesis de Doctorado. Instituto de Carboquímica (CSIC), Universidad de Zaragoza. España 2005.
- [3] AFRE R A, SOGA T, JIMBO T, KUMAR M, ANDO Y, SHARON M, SOMANI P R, UMENO M. *Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies*. **Microporous and Mesoporous Materials**. 96(1-3), 184-190, 2006.
- [4] VOLDER M F L, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, HART A J. *Carbon nanotubes: present and future commercial applications*. **Science**. 239, 535-539, 2013.
- [5] DAI H. *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. **Surface Science**. 500(1-3), 218-241, 2002.
- [6] YANG J. *Carbon nanotubes as reinforcements and interface modifiers in metal matrix composites*. Thèse de Docteur. Institut de physique de la matière complexe, École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne, EPFL 2005.
- [7] NAI M H, WEI J, GUPTA M. *Interface tailoring to enhance mechanical properties of carbon nanotube reinforced magnesium composites*. **Materials & Design**. 60, 490-495, 2014.
- [8] GORBUNOV A, JOST O, POMPE W, GRAFF A. *Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes*. **Carbon**. 40(1), 113-118, 2002.
- [9] VITTORI ANTISARI M, MARAZZI R, KRSMANOVIC R. *Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments*. **Carbon**. 41(12), 2393-2401, 2003.
- [10] RÜMMELI M H, AYALA P, PICHLER T. *Carbon nanotubes and related structures: production and formation*. En; Carbon nanotubes and related structures: synthesis,

characterization, functionalization, and applications. Guldi D M, Martín N. eds. Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 1-21. 2010.

[11] VARSHNEY K. *Carbon nanotubes: a review on synthesis, properties and applications*. **International Journal of Engineering Research and General Science**. 2(4), 660-677, 2014.

[12] HERNÁNDEZ Y, HOLGUÍN G, BAQUERO M, GÓMEZ-BAQUERO F. *Síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga eléctrica*. **Revista Colombiana de Física**. 36(2), 296-300, 2004.

[13] KOZIOL K, BOSKOVIC B O, YAHYA N. *Synthesis of carbon nanostructures by CVD method*. En; Carbon and oxide nanostructures. YAHYA N. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 23-49. 2010.

[14] QIN L C. *CVD synthesis of carbon nanotubes*. **Journal of Materials Science Letters**. 16, 457-459, 1997.

[15] DAI H. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties*. **Accounts of Chemical Research**. 35(12), 1035-1044, 2002.

[16] LEE F Y, MOHAMED A R, ZEIN S H S, CHAI S P. *Review of carbon nanotubes growth and synthesis*. **Napcol**. 1, 405-411, 2004.

[17] JOSELEVICH E, DAI H, LIU J, HATA K, WINDLE A H. *Carbon Nanotube Synthesis and Organization*. En; Carbon nanotubes. JORIO A, DRESSELHAUS G, DRESSELHAUS M S. eds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 101-164. 2008.

[18] GUBICZA J, KASSEM M, RIBÁRIK G, UNGÁR T. *The microstructure of mechanically alloyed Al-Mg determined by X-ray diffraction peak profile analysis*. **Materials Science and Engineering: A**. 372(1-2), 115-122, 2004.

[19] CALKA A, KACZMAREK W, WILLIAMS J S. *Extended solid solubility in ball-milled Al-Mg alloys*. **Journal of Materials Science**. 28(1), 15-18, 1993.

[20] SCUDINO S, SAKALIYSKA M, SURREDDI K B, ECKERT J. *Mechanical alloying and milling of Al-Mg alloys*. **Journal of Alloys and Compounds**. 483, 2-7, 2009.

- [21] CHAUBEY A K, SCUDINO S, KHOSHKHOO M S, PRASHANTH K G, MUKHOPADHYAY N K, MISHRA B K, ECKERT J. *Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg-7.4%Al powders produced by mechanical alloying*. **Metals**. 3, 58-68, 2013.
- [22] VAISMAN L, WAGNER H D, MAROM G. *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. **Advances in Colloid and Interface Science**. 128-130, 37-46, 2006.
- [23] LING X, WEI Y, ZOU L, XU S. *Functionalization and dispersion of multiwalled carbon nanotubes modified with poly-l-lysine*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 443, 19-26, 2014.
- [24] HE W, TAN Y, TIAN Z, CHEN L, HU F, WU W. *Food protein-stabilized nanoemulsions as potential delivery systems for poorly water-soluble drugs: preparation, in vitro characterization, and pharmacokinetics in rats*. **International journal of nanomedicine**. 6, 521-533, 2011.
- [25] JIAO J, ZHANG H, YU L, WANG X, WANG R. *Dispersion of carbon nanotubes with the aid of surface-active ionic liquids 1-dodecyl-3-methyl-pyrrolidinium bromide*. **Journal of Molecular Liquids**. 171, 6-10, 2012.
- [26] MADNI I, HWANG C-Y, PARK S-D, CHOA Y-H, KIM H-T. *Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 358(1-3), 101-107, 2010.
- [27] RAVIATHUL BASARIYA M, SRIVASTAVA V C, MUKHOPADHYAY N K. *Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced aluminum alloy composites produced by ball milling*. **Materials & Design**. 64, 542-549, 2014.
- [28] RAZAVI TOUSI S S, YAZDANI RAD R, SALAH E, MOBASHERPOUR I, RAZAVI M. *Production of Al-20 wt.% Al₂O₃ composite powder using high energy milling*. **Powder Technology**. 192(3), 346-351, 2009.
- [29] PÉREZ-BUSTAMANTE R, ESTRADA-GUEL I, ANTÚNEZ-FLORES W, MIKIYOSHIDA M, FERREIRA P J, MARTÍNEZ-SÁNCHEZ R. *Novel Al-matrix nanocomposites*

reinforced with multi-walled carbon nanotubes. Journal of Alloys and Compounds. 450(1-2), 323-326, 2008.

[30] SIMÕES S, VIANA F, REIS M A L, VIEIRA M F. *Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites. Composite Structures.* 108, 992-1000, 2014.

[31] ESAWI A M K, EL BORADY M A. *Carbon nanotube-reinforced aluminium strips. Composites Science and Technology.* 68(2), 486-492, 2008.

[32] ESAWI A M K, MORSI K, SAYED A, TAHER M, LANKA S. *Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. Composites Science and Technology.* 70(16), 2237-2241, 2010.

[33] ZHANG J, LUO G, WANG Y, SHEN Q, ZHANG L. *An investigation on diffusion bonding of aluminum and magnesium using a Ni interlayer. Materials Letters.* 83, 189-191, 2012.

[34] KONDOH K, FUKUDA H, UMEDA J, IMAI H, FUGETSU B, ENDO M. *Microstructural and mechanical analysis of carbon nanotube reinforced magnesium alloy powder composites. Materials Science and Engineering: A.* 527(16-17), 4103-4108, 2010.

[35] MINDIVAN H, EFE A, KOSATEPE A H, KAYALI E S. *Fabrication and characterization of carbon nanotube reinforced magnesium matrix composites. Applied Surface Science.* 318, 234-243, 2014.

[36] ASTM, C 20-00. *Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.* 2000.

[37] ASTM, E 384-99. *Standard test method for microindentation hardness of materials.* 1999.

[38] GHOSH K, KUMAR M, MARUYAMA T, ANDO Y. *Micro-structural, electron-spectroscopic and field-emission studies of carbon nitride nanotubes grown from cage-like and linear carbon sources. Carbon.* 47, 1565-1575, 2009.

- [39] AFRE R A, SOGA T, JIMBO T, KUMAR M, ANDO Y, SHARON M, SOMANI P R, UMENO M. *Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies*. **Microporous and Mesoporous Materials**. 96, 184-190, 2006.
- [40] MOISALA A, NASIBULIN A G, KAUPPINEN E I. *The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes a review*. **Journal of Physics: Condensed Matter**. 15, 3011-3035, 2003.
- [41] SCHEIBE B, BOROWIAK-PALEN E, KALENCZUK R J. *Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes-preparation and characterization*. **Materials Characterization**. 61, 185-191, 2010.
- [42] ZHAO F, DUAN H, WANG W, WANG J. *Synthesis and characterization of magnetic Fe/CNTs composites with controllable Fe nanoparticle concentration*. **Physica B**. 407, 2495-2499, 2012.
- [43] GHAZANFARI M, YAZDANI A. *Influence of MWCNTs on the formation, structure and magnetic properties of magnetite*. **Materials Science in Semiconductor Processing**. 40, 152-157, 2015.
- [44] JISHI R A, VENKATARAMAN L, DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G. *Phonon modes in carbon nanotubules*. **Chemical Physics Letters**. 209, 77-82, 1993.
- [45] ZHANG X X, DENG C F, XU R, WANG D Z. *Oxidation resistance of multi-walled carbon nanotubes purified with sulfuric and nitric acids*. **J Mater Sci**. 42, 8377-8380, 2007.
- [46] STOBINSKI L, LESIAK B, KÖVÉR L, TÓTH J, BINIAK S, TRYKOWSKI G, JUDEK J. *Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods*. **Journal of Alloys and Compounds**. 501, 77-84, 2010.
- [47] SADEGH H, SHAHRYARI-GHOSHEKANDI R, KAZEMI M. *Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles*. **International Nano Letters**. 4, 129-135, 2014.

[48] PÈLACH M A, VILASECA F, PUIG J, MUTJÉ P. *Caracterización de tensoactivos no iónicos para destintado de papeles reciclados* [en línea]. Disponible en: <http://www.riadicy.org/images/stories/Riarrec09/Paper/10_m_angels.pdf> [Consultado 22 de agosto 2015].

[49] ZARAGOZA A. *Propiedades bioquímicas de tensoactivos biológicos de origen bacteriano*. Tesis de Doctorado. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Murcia. España, 2012.

[50] SALAYER J L. *Surfactantes en solución acuosa* [en línea]. Disponible en <<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S201A.pdf>> [Consultado 23 de agosto 2015].

[51] TOASA F A. *Validación de los métodos de ensayo para fenoles, tensoactivos, sólidos suspendidos y total de sólidos disueltos (TDS)*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Central del Ecuador. Ecuador, 2012.

[52] CALKA A, KACZMAREK W, WILLIAMS J S. *Extended solid solubility in ball-milled Al-Mg alloys*. **Journal of Materials Science**. 28, 15-18, 1993.

[53] Software.informer. *Rietica* [en línea]. Disponible en <<http://rietica.software.informer.com/>> [Consultado 10 de julio 2015].

[54] SINGH D, SURYANARAYANA C, MERTUS L, CHEN R H. *Extended homogeneity range of intermetallic phases in mechanically alloyed Mg-Al alloys*. **Intermetallics**. 11, 373-376, 2003.

[55] RANA J K, SIVAPRAHASAM D, RAJU K S, SARMA V S. *Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline high strength Al-Mg-Si (AA6061) alloy by high energy ball milling and spark plasma sintering*. **Materials Science and Engineering A**. 527, 292-296, 2009.

[56] ECKERT J, SCHULTZ L, HELLSTERN E, URBAN K. *Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity*. **J. Appl. Phys**. 64, 3224, 1988.

- [57] AHAMED H, SENTHILKUMAR V. *Role of nano-size reinforcement and milling on the synthesis of nano-crystalline aluminium alloy composites by mechanical alloying.* **Journal of Alloys and Compounds.** 505, 772-782, 2010.
- [58] MAROT L, LINSMEIER C, EREN B, MOSER L, STEINER R, MEYER E. *Can aluminium or magnesium be a surrogate for beryllium: A critical investigation of their chemistry.* **Fusion Engineering and Design.** 88, 1718-1721, 2013.
- [59] LI H T, WANG Y, FAN Z. *Mechanisms of enhanced heterogeneous nucleation during solidification in binary Al-Mg alloys.* **Acta Materialia.** 60, 1528-1537, 2012.
- [60] BRADBURY C R, GOMON J K, KOLLO L, KWON H, LEPAROUX M. *Hardness of Multi Wall Carbon Nanotubes reinforced aluminium matrix composites.* **Journal of Alloys and Compounds.** 585, 362-367, 2014.
- [61] RASHAD M, PAN F, ASIF M. *Room temperature mechanical properties of Mg-Cu-Al alloys synthesized using powder metallurgy method.* **Materials Science & Engineering A.** 644, 129-136, 2015.
- [62] LI Q, VIREECKL A, ROTTMAIR C A, SINGER R F. *Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites.* **Composites Science and Technology.** 69, 1193-1199, 2009.
- [63] MAQBOOL A, HUSSAIN M A, KHALID F A, BAKHSH N, HUSSAIN A, KIM M H. *Mechanical characterization of copper coated carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites.* **Materials Characterization.** 86, 39-48, 2013.
- [64] CI L, RYU Z, JIN-PHILLIPP N Y, RÜHLE M. *Investigation of the interfacial reaction between multi-walled carbon nanotubes and aluminum.* **Acta Materialia.** 54, 5367-5375, 2006.
- [65] HE C N, ZHAO N Q, SHI C S, SONG S Z. *Mechanical properties and microstructures of carbon nanotube-reinforced Al matrix composite fabricated by in situ chemical vapor deposition.* **Journal of Alloys and Compounds.** 487, 258-262, 2009.

[66] ZENG X, ZHOU G, XU Q, XIONG Y, LUO C, WU J. *A new technique for dispersion of carbon nanotube in a metal melt*. **Materials Science and Engineering A**. 527, 5335-5340, 2010.

[67] PARAMSOTHY M, TAN X H, CHAN J, KWOK R, GUPTA M. *Carbon nanotube addition to concentrated magnesium alloy AZ81: Enhanced ductility with occasional significant increase in strength*. **Materials and Design**. 45, 15-23, 2013.

CAPÍTULO VII. ANEXOS

7.1. Anexo A

Tabla VII-1. Cuantificación de la fase Mg presente en el Al, en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Mg no aleado (% peso)
0	10
0.5	7.43
1	3.89
2	0.80
4	1.95
8	1.23
10	0.69
12	0.13
14	0.003

Tabla VII-2. Variación del parámetro de red, en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Parámetro de red ($a = b = c$) (Å)	Ángulos ($\alpha = \beta = \gamma$)	Rp (%)
0	4.04756 \pm 0.00134	90	10.73
0.5	4.04036 \pm 0.00282	90	12.45
1	4.05225 \pm 0.00014	90	10.58
2	4.04983 \pm 0.00027	90	8.59
8	4.06732 \pm 0.00031	90	3.38
10	4.07481 \pm 0.00023	90	2.34
12	4.07385 \pm 0.00018	90	2.10
14	4.07388 \pm 0.00018	90	2.16

Tabla VII-3. Variación del tamaño y esfuerzo interno del cristal, en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de cristal (nm)	Esfuerzo interno	Rp (%)
4	18.96 ± 0.56	0.10888 ± 0.01264	5.57
8	15.53 ± 1.27	0.13940 ± 0.04351	3.97
10	16.65 ± 0.37	0.11605 ± 0.01024	2.30
12	18.22 ± 0.31	0.13178 ± 0.00683	1.95
14	18.50 ± 0.32	0.08231 ± 0.00729	2.02

Tabla VII-4. Variación del porcentaje de densificación y porosidad de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Densificación (%)	Porosidad (%)
300	0.05	77.38	22.62
420	0.5	80.45	19.55
420	1	82.21	17.79
420	2	83.05	16.95
488	0.5	79.32	20.68
488	1	80.23	19.77

Tabla VII-5. Cuantificación de la fase $MgAl_2O_4$ presente en la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Al(Mg) (% peso)	MgAl ₂ O ₄ (% peso)
300	0.05	100	-
420	0.5	98.88	1.12
420	1	98.02	1.98
420	2	97.46	2.54
488	0.5	95.85	4.15
488	1	94.53	5.47

Tabla VII-6. Variación del parámetro de red de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Parámetro de red ($a = b = c$) (Å)	Ángulos ($\alpha = \beta = \gamma$)	Rp (%)
300	0.05	4.07104 ± 0.00020	90	6.07
420	0.5	4.06580 ± 0.00025	90	7.61
420	1	4.06860 ± 0.00026	90	7.69
420	2	4.06134 ± 0.00024	90	7.91
488	0.5	4.06274 ± 0.00034	90	10.12
488	1	4.06031 ± 0.00037	90	10.94

Tabla VII-7. Variación del tamaño y esfuerzo interno del cristal de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tamaño de cristal (nm)	Esfuerzo interno	Rp (%)
300	0.05	26.71 ± 0.64	0.08342 ± 0.00620	4.85
420	0.5	29.25 ± 1.27	0.04709 ± 0.01102	7.42
420	1	28.15 ± 1.25	0.03646 ± 0.01278	7.63
420	2	29.04 ± 2.51	0.02320 ± 0.00293	7.59
488	0.5	38.99 ± 2.80	0.08963 ± 0.01304	9.74
488	1	34.20 ± 2.73	0.05187 ± 0.01835	10.50

Tabla VII-8. Variación de microdureza Vickers de la aleación Al-Mg10 % peso con precalentamiento y sinterizada a 420 y 488 °C a diferentes tiempos.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Microdureza (HV)
300	0.05	-
420	0.5	106.40
420	1	109.45
420	2	124.90
488	0.5	106.79
488	1	111.14