



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES**



**SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (Al-Mg)
REFORZADOS CON NANOESTRUCTURAS DE CARBONO PARA APLICACIONES
EN EL SECTOR AUTOMOTRIZ**

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

PRESENTA

M.C. JUAN JOSÉ SÁNCHEZ CUEVAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

CODIRECTOR DE TESIS: DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

Morelia, Michoacán, México; Febrero, 2022

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.

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 Nacional Autónoma de México en conjunto con el Instituto de Investigación en Materiales-Unidad Morelia, por permitirme realizar parte experimental en sus laboratorios.

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

A mis asesores; Doctor Juan Zárate Medina y Doctor Gerardo Antonio Rosas Trejo, por brindarme su apoyo, ayuda en orientar mi trabajo con sus conocimientos 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 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 profesores quienes nunca desistieron al enseñarme y continuaron depositando su esperanza en mí.

A los sinodales: Dra. Cecilia Mercado Zúñiga, Dr. Oracio Navarro Chávez, Dr. José Lemus Ruiz y Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez, quienes revisaron mi tesis.

A mi asesores; Doctor Juan Zárate Medina y 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 FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	XV
ÍNDICE DE ABREVIACIONES	XVII
RESUMEN.....	XX
ABSTRACT	XXII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivos.....	7
1.1.1. Objetivo general	7
1.1.2. Objetivos particulares.....	7
1.2. Justificación	8
1.3. Hipótesis	9
CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	10
2.1. Síntesis de la aleación Al-Mg	11
2.2. Nanoestructuras de carbono.....	16
2.2.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono.....	18
2.3. Materiales compuestos de matriz de Al y Al-Mg reforzados con nanoestructuras de carbono.....	23
2.3.1. Dispersión de nanoestructuras de carbono	23
2.3.2. Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas	32
2.3.3. Matriz de Al reforzada con nanoestructuras de carbono.....	36
2.3.4. Matriz de Al reforzada con nanotubos de carbono	44

2.3.5. Matriz de Al-Mg reforzada con nanoestructuras de carbono	48
2.3.6. Matriz de Al-Mg reforzada con nanotubos de carbono.....	53
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	59
3.1. Materia prima.....	60
3.2. Aleación mecánica de la composición Al-Mg 10 % peso	61
3.3. Síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple	62
3.4. Purificación de nanotubos de carbono de pared múltiple	63
3.5. Decoración de nanotubos de carbono de pared múltiple con nanopartículas de plata por método verde.....	64
3.6. Remoción de materia orgánica presente en nanotubos de carbono decorados con AgNPs	65
3.7. Síntesis de rGO por exfoliación química.....	65
3.8. Dispersión de nanoestructuras de carbono mediante ultrasonido	66
3.9. Dispersión de nanotubos de carbono en los polvos de matriz metálica mediante molienda mecánica de bolas	67
3.10. Consolidación de los polvos	68
3.11. Densidad y porosidad.....	68
3.12. Medición de la propiedad mecánica de microdureza.....	69
3.13. Medición de la propiedad mecánica de nanodureza y módulo de Young	71
3.14. Técnicas de caracterización	73
3.14.1. Microscopía electrónica de barrido	74
3.14.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	74
3.14.3. Difracción de rayos X	75
3.14.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	75
3.14.5. Espectroscopía de ultravioleta visible	76
3.14.6. Espectroscopía de Raman.....	76

3.14.7. Calorimetría diferencial de barrido	76
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
4.1. Preparación de la aleación Al-Mg 10 % peso.....	78
4.1.1. Molienda mecánica de alta energía de la aleación Al-Mg 10 % peso.....	78
4.1.2. Caracterización por MET de la aleación Al-Mg 10 % peso	85
4.2. Determinación de la presión de compactación de la aleación Al-Mg 10 % peso.....	87
4.3. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido de Al-Mg 10 % peso.....	88
4.4. Materiales de refuerzo.....	90
4.4.1. Síntesis de nanotubos de carbono por spray pirólisis.....	90
4.4.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido por exfoliación química	125
4.4.3. Síntesis del material compuesto de Al-Mg 10 % peso reforzado con MWCNTs..	141
4.4.4. Evaluación de propiedades mecánicas	150
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	155
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
CAPÍTULO VII. ANEXOS.....	174
7.1. Anexo A.....	174
7.2. Anexo B	177
7.2.1. Productos obtenidos	177

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Difractograma de rayos X de la mezcla de polvos Al-Mg 6 % peso durante 0.5 h, en escala de intensidad logarítmica. Los picos con los índices son las reflexiones correspondientes a la solución sólida de Al-Mg [32]. 12
- Figura 2.2.** Parte ampliada del difractograma de rayos X en el rango angular $2\theta = 30$ a 53° , polvo de Al-Mg 6 % peso mezclado durante: a) 0.5 y b) 6 h. Los cuadros sólidos y círculos abiertos representan los picos de la solución sólida de Al-Mg y Mg, respectivamente [32]. 13
- 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-Mg 6 % peso [32]. 13
- Figura 2.4.** Patrones de difracción de rayos X (radiación $CoK\alpha$) 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 [34]. 14
- Figura 2.5.** Patrones de difracción de rayos X (radiación $CoK\alpha$) de los polvos $Al_{60}Mg_{40}$ preparados por: a) molienda mecánica de lingotes prealeados y b) aleación mecánica de polvos elementales, después de someterlos a diferentes temperaturas con una velocidad de calentamiento de 20 K/min [34]. 16
- Figura 2.6.** a) Dispersiones de C_{60} en soluciones acuosas del copolímero poli(0950)-b-(DEAEMA-co-BMA): (1) 5000, (2) 2500, (3) 250 y (4) 5 $\mu g/ml$ y b) dispersiones después de 24 h de reposo [66]. 24
- Figura 2.7.** a) Espectros de UV-Vis de las dispersiones de C_{60} en distintas concentraciones de solución acuosa del copolímero poli(0950)-b-(DEAEMA-co-BMA) (30, 125 y 250 $\mu g/ml$) y b) micrografía de cryo-MET de la dispersión de C_{60} en la solución acuosa de copolímero con una concentración de 250 $\mu g/ml$ [66]. 25
- Figura 2.8.** Espectros de FT-IR de: a) GO y b) grafeno preparado por tres diferentes métodos de oxidación [67]. 27

Figura 2.9. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de grafeno (superior: Gr-I, medio: Gr-M, abajo: Gr-H) en los solventes orgánicos: THF, etanol, tolueno, NMP, acetonitrilo, DMSO, metanol y DMF (de izquierda a derecha): a) dispersiones sin reposo y b) dispersiones con 20 días de reposo [67]..... 27

Figura 2.10. a) Micrografías de microscopía electrónica de barrido, correspondientes a los polvos de grafeno: sin dispersar y dispersados en soluciones acuosas de surfactante (5 mM): 2, 1, y 1 % peso de grafeno en LSB, Brij L23 y CTAB, respectivamente, y b) espectros de UV-Vis, correspondientes a las dispersiones de grafeno (0.2-2 % peso) en solución acuosa del tensoactivo Brij L23 (5 mM) [68]..... 30

Figura 2.11. 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 [65]..... 30

Figura 2.12. a) Viales con suspensiones de 1 mg de MWCNTs en: agua; 4 mg/ml de solución acuosa de C₁₂MPB; 10 mg/ml de solución acuosa de C₁₂MPB, respectivamente, 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 [73]..... 31

Figura 2.13. 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 [74]..... 31

Figura 2.14. a) Espectros de Raman de MWCNTs, MWCNTs purificados y NiO-MWCNTs y b) patrones de difracción de rayos X de MWCNTs, MWCNTs purificados y NiO-MWCNTs [75].
..... 33

Figura 2.15. Micrografía de microscopía electrónica de barrido, correspondiente a NiO-MWCNTs [75]. 34

Figura 2.16. a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión, correspondiente a AgNPs-MWCNTs y b) patrones de DRX de MWCNTs antes y después de la decoración con AgNPs [77]..... 35

Figura 2.17. a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión, correspondiente a AgNPs-MWCNTs y b) patrón de difracción de rayos X de AgNPs-MWCNTs [78]..... 36

Figura 2.18. *Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los fullerenos: a) antes de la molienda, b) molienda con ácido esteárico y c) molienda con alcohol etílico [79].38*

Figura 2.19. *a) Espectros de Raman de los fullerenos y de los compuestos B y C y b) dureza Vickers y tamaño de grano de los compuestos A, B y C [79]. 38*

Figura 2.20. *a) Micrografía de microscopía electrónica de barrido, correspondiente a los polvos compuestos Al/CNOs1.2 % peso y b) espectro de Raman de los polvos compuestos Al/CNOs1.2 % peso [81]...... 40*

Figura 2.21. *a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, correspondiente al compuesto Al/CNOs1.2 % peso y b) patrones de difracción de rayos X, correspondientes a los compuestos Al/CNOs1.2 % peso prensados a 500 y 550 °C [81].40*

Figura 2.22. *Curvas de esfuerzo vs. deformación, correspondientes a la matriz de Al y al compuesto Al/CNOs1.2 % peso [81]...... 41*

Figura 2.23. *NiNPs-grafeno: a) patrón de difracción de rayos X, b) espectro de Raman y c) perfiles TGA y DTA [82]. 42*

Figura 2.24. *Micrografía de microscopía electrónica de barrido, correspondiente al NiNPs-grafeno [82]...... 43*

Figura 2.25. *a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión, correspondiente al compuesto Al/NiNPs-grafeno y b) patrones de difracción de rayos X, pertenecientes a la matriz de Al y a los materiales compuestos reforzados con NiNPs-grafeno (0.5, 0.7 y 1.0 % peso) [82]. 43*

Figura 2.26. *Patrones de difracción de rayos X de los polvos AW6082/MWCNTs después de varios tiempos de molienda [83]...... 44*

Figura 2.27. *Variación del tamaño de cristal y deformación de la celda, en función del tiempo de molienda [83]. 45*

Figura 2.28. *Micrografía de campo claro del compuesto AW6082/MWCNTs, obtenido por MM en un periodo de 50 h, con su respectivo patrón de difracción de área selecta [83].46*

Figura 2.29. a) Efecto del tiempo de molienda en la microdureza de la matriz no reforzada y reforzada con MWCNTs y b) medición de la microdureza Vickers y nanodureza del polvo obtenido por 50 h de molienda [83].....	46
Figura 2.30. a) Evolución de la microdureza Vickers de los nanocompuestos Al/CNTs producidos por las rutas R2 y R3 y b) curvas de esfuerzo vs. deformación del Al puro y de los nanocompuestos Al/CNTs 0.75 % peso producidos por las rutas R2 y R3 [86].....	47
Figura 2.31. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, correspondientes: a) polvos mezclados de Al-Mg más grafeno, y polvos de Al-Mg molidos con: b) 0, c) 3 y d) 5 % peso de grafeno [89].....	49
Figura 2.32. Variación de microdureza y macrodureza Vickers de los materiales extruidos en función del contenido de grafeno [89].	50
Figura 2.33. Curvas de esfuerzo vs. deformación, correspondientes a los materiales extruidos en función del contenido de grafeno [89].	51
Figura 2.34. Micrografías de microscopía electrónica de barrido, correspondientes a los polvos de: a) Al-Mg 5 % peso, b) GO, c) Al-Mg/GO 1 % volumen y patrones de DRX, correspondientes a los polvos de: GO, Al-Mg 5 % peso y Al-Mg/GO 1 % volumen en verde y sinterizado [90].	52
Figura 2.35. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los compuestos reforzados con CNTs: a) sin purificar y b) purificados [92].	54
Figura 2.36. Patrones de difracción de rayos X de la aleación base y materiales compuestos con diferentes porcentajes de CNTs [92].....	55
Figura 2.37. 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 [92].	56
Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.	60
Figura 3.2. Diagrama binario de fases Al-Mg [98].	62
Figura 3.3. Dispositivo de spray pirólisis para la síntesis de MWCNTs.....	63
Figura 3.4. Representación esquemática de la huella de indentación.	70

Figura 4.1. 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 y g) 10 h, así como sus respectivos patrones de EDS.....	80
Figura 4.2. Micrografías registradas a 500X, correspondientes al mapeo químico de los polvos Al-Mg molidos por 10 h.	81
Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes al aluminio, magnesio y mezcla de polvos Al-Mg sin moler.....	81
Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes a los tiempos de molienda de: 0.5, 1, 2, 4, 8 y 10 h.	83
Figura 4.5. a) Variación del contenido de Mg presente en el Al y parámetro de red y b) tamaño de cristal y esfuerzo interno, en función del tiempo de molienda.	84
Figura 4.6. a) Patrón de difracción de área selecta, micrografías de campo: b) claro y c) oscuro.	85
Figura 4.7. Micrografías de HRTEM, correspondientes a la solución sólida Al-Mg 10 % peso obtenida en un periodo de molienda de 10 h con sus respectivas FFT (recuadro).	86
Figura 4.8. Curva de densificación vs. presión, correspondiente a la aleación de Al-Mg 10 % peso con precalentamiento de 300 °C y compactada: 600, 800, 1000 y 1500 MPa.	87
Figura 4.9. Imágenes de MEB tomadas a 500X, correspondientes a los polvos de Al-Mg 10 % peso con precalentamiento de 300 °C y compactados: a) 600, b) 800, c) 1000 y d) 1500 MPa.	89
Figura 4.10. Análisis por DSC de Al-Mg 10 % peso con 10 h de aleado mecánico.	89
Figura 4.11. Micrografías de MEB, correspondientes a CNTs sin purificar, registradas a diversas ampliaciones: a) 200X, b) 10000X, c) 40000X y d) análisis químico por EDS (2500X).	91
Figura 4.12. Patrón de difracción de rayos X de CNTs.	92
Figura 4.13. Espectro de FT-IR de CNTs.	93
Figura 4.14. Espectro de Raman de CNTs.	94

Figura 4.15. Micrografías de MEB, correspondientes a CNTs purificados, registradas a diferentes ampliaciones: a) 100X, b) 10000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 2500X.	96
Figura 4.16. Patrón de difracción de rayos X de CNTs purificados.	97
Figura 4.17. Espectro de FT-IR de CNTs purificados.	98
Figura 4.18. Espectro de Raman de CNTs purificados.	99
Figura 4.19. Micrografías de MWCNTs purificados: a) campo claro, b) HAADF y c) HRTEM.	99
Figura 4.20. Fotografías digitales, correspondientes a las dispersiones de CNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo y distintos periodos de ultrasonido: a) 0, b) 0.5 y c) 1.5 h.	101
Figura 4.21. Espectros de UV-Vis, correspondientes a las dispersiones de CNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.	101
Figura 4.22. Fotografía digital, correspondiente a las dispersiones de CNTs con 1.5 h de dispersión en ultrasonido en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE con 24 h de reposo.	102
Figura 4.23. Micrografías a 10000X, correspondientes a las dispersiones de CNTs por 1.5 h en baño de ultrasonido con diferentes concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) CNTs sin surfactante; CNTs 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. .	103
Figura 4.24. Espectros de FT-IR de: a) CNTs, b) alcohol laúrico etoxilado 7 MOE y c) CNTs dispersados en 0.5 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.	105
Figura 4.25. Ilustración esquemática de los CNTs después de la etapa de purificación y posible unión de los monómeros del tensoactivo.	105
Figura 4.26. Fotografía digital, correspondiente a AgNPs-MWCNTs 0.05 mM con 1 h de ultrasonido, en 0 y 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.	107

- Figura 4.27.** Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.05 mM con 1 h de ultrasonido, en 0 y 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE. 108
- Figura 4.28.** Micrografías de MEB registradas a 20000X, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.05 mM con 1 h de ultrasonido, en: a) 0 y b) 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE. 109
- Figura 4.29.** Fotografías digitales, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM con 1 h de ultrasonido, en 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0 y b) 24 h de reposo. 110
- Figura 4.30.** Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs con diferentes tiempos de reacción en ultrasonido y una concentración de AgNO₃ de: a) 0.2, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.8 y e) 1 mM. 112
- Figura 4.31.** Micrografías de MEB registradas a 20000X, correspondientes a AgNPs-MWCNTs con 1 h de ultrasonido y una concentración de AgNO₃ de: a) 0.2, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.8, e) 1 mM y f) 1 mM con 9 días de reposo. 114
- Figura 4.32.** Fotografías digitales, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, en 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0 y b) 24 h de reposo. 115
- Figura 4.33.** Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, en 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE. 116
- Figura 4.34.** Micrografías de MEB registradas a 20000X, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con agitación magnética: a) 1, b) 2 y c) 3 h. 117
- Figura 4.35.** Micrografías de MEB, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, registradas a diferentes ampliificaciones: a) 10000X, b) 20000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 40000X. 119
- Figura 4.36.** Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 lavados con agua desionizada. 120

- Figura 4.37.** Micrografías de MEB, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, registradas a diferentes ampliificaciones: a) 10000X, b) 20000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 40000X..... 121
- Figura 4.38.** Patrones de difracción de rayos X, correspondientes: a) MWCNTs purificados, b) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido y c) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 3 lavados con agua desionizada. 123
- Figura 4.39.** Espectros de FT-IR de: a) MWCNTs dispersados en 0.5 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, b) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido y c) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 3 lavados con agua desionizada. 125
- Figura 4.40.** Espectro de UV-Vis, correspondiente a grafito..... 126
- Figura 4.41.** Micrografías de MEB, correspondientes a grafito, registradas a diversas ampliificaciones: a) 100X, b) 10000X, c) 20000X y d) análisis químico por EDS (2500X). 127
- Figura 4.42.** Patrón de difracción de rayos X de grafito..... 128
- Figura 4.43.** Espectro de FT-IR de grafito. 129
- Figura 4.44.** Fotografía digital, correspondiente a las reacciones de síntesis de GO (matraz izquierdo) y rGO (matraz derecho). 130
- Figura 4.45.** Espectros de UV-Vis, correspondientes a rGO obtenido a 70 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5..... 131
- Figura 4.46.** Imágenes de MEB, correspondientes: a, b, c) rGO obtenido a 70 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: d, e, f) 1:3 y g, h, i) 1:5. 132
- Figura 4.47.** Patrones de difracción de rayos X, correspondientes: a) rGO obtenido a 70 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: b) 1:3 y c) 1:5. 134
- Figura 4.48.** Espectros de FT-IR de: a) rGO obtenido a 70 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: b) 1:3 y c) 1:5. 135
- Figura 4.49.** Espectros de UV-Vis, correspondientes a rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5..... 136

Figura 4.50. Imágenes de MEB, correspondientes: a, b, c) rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: d, e, f) 1:3 y g, h, i) 1:5. 138

Figura 4.51. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes: a) rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: b) 1:3 y c) 1:5. 140

Figura 4.52. Espectros de FT-IR de: a) rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: b) 1:3 y c) 1:5. 141

Figura 4.53. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los polvos compuestos de Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, molidos por: a, b, c) 0.08, d, e, f) 0.16 y g, h, i) 0.25 h. 142

Figura 4.54. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los polvos compuestos de Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso, molidos por: a, b, c) 0.08, d, e, f) 0.16 y g, h, i) 0.25 h. 144

Figura 4.55. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 500X, correspondientes a la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a, c, e) en verde (con precalentamiento) y b, d, f) sinterizado a 420 °C por 2 h, respectivamente. 146

Figura 4.56. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes a la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a, c, e) en verde (con precalentamiento) y b, d, f) sinterizado a 420 °C por 2 h, respectivamente. 150

Figura 4.57. Imágenes de microscopía óptica, pertenecientes a las huellas de indentación realizadas en los compactos después del sinterizado a 420 °C por 2 h: a) aleación Al-Mg 10 % peso, b) Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y c) Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso. 151

Figura 4.58. a) Curvas de carga vs. desplazamiento y b) nanodureza y módulo de Young de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso. 153

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla II-1. Contenido de Mg y parámetro de red correspondientes a soluciones sólidas de Al-Mg sobresaturadas, preparadas por enfriamiento rápido*, aleado mecánico (AM)**, molienda mecánica (MM) y aleado mecánico (AM) [34].</i>	15
<i>Tabla II-2. Valores promedio de las propiedades de tracción de los materiales extruidos en función del contenido de grafeno [89].</i>	51
<i>Tabla II-3. Propiedades físicas medidas, correspondientes a los materiales de Al-Mg 5 % peso y Al-Mg/GO1 % volumen prensados en caliente [90].</i>	53
<i>Tabla III-1. Propiedades físicas de las aleaciones Al-Mg [98].</i>	61
<i>Tabla III-2. Cantidad de surfactante para dispersar 1 mg de nanoestructuras de carbono en 7 ml de alcohol isopropílico.</i>	67
<i>Tabla IV-1. Determinación por EDS de los elementos químicos en los CNTs.</i>	91
<i>Tabla IV-2. Determinación por EDS de los elementos químicos después de la purificación de los CNTs.</i>	96
<i>Tabla IV-3. Determinación por EDS de los elementos químicos en el grafito.</i>	127
<i>Tabla VII-1. Cuantificación de la fase Mg presente en el Al, en función del tiempo de molienda.</i>	174
<i>Tabla VII-2. Variación del parámetro de red, en función del tiempo de molienda.</i>	174
<i>Tabla VII-3. Variación del tamaño y esfuerzo interno del cristal, en función del tiempo de molienda.</i>	175
<i>Tabla VII-4. Variación del porcentaje de densificación y porosidad de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado.</i>	175
<i>Tabla VII-5. Cuantificación de la fase $MgAl_2O_4$ presente en la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado.</i>	176

Tabla VII-6. Variación del parámetro de red de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado. 176

Tabla VII-7. Variación del tamaño y esfuerzo interno del cristal de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado..... 177

Tabla VII-8. Variación de microdureza Vickers, nanodureza y módulo de Young de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), después del sinterizado a 420 °C por 2 h. 177

ÍNDICE DE ABREVIACIONES

AgNPs.- Nanopartículas de plata.

AgNPs-MWCNTs.- Nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata.

AM.- Aleado mecánico.

Brij L23.- Polioxietileno-23-lauril éter.

C₁₂MPB.- N-dodecil-N-metil bromuro de pirrolidinium.

CMC.- Compuestos de matriz cerámica.

CMC.- Concentración micelar crítica.

CMM.- Compuestos de matriz metálica.

CMP.- Compuestos de matriz polimérica.

CNOs.- Nanoestructuras concéntricas de carbono.

CNs.- Nanoestructuras de carbono.

CNTs.- Nanotubos de carbono.

CTAB.- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

CVD.- Depositación química en fase vapor.

DMF.- N,N-dimetilformamida.

DMSO.- Dimetilsulfóxido.

DRX.- Difracción de rayos X.

DSC.- Calorimetría diferencial de barrido.

DTA.- Análisis térmico diferencial.

DTAB.- Dodecil trimetil bromuro de amonio.

EDS.- Espectroscopía de energía dispersiva.

FeNPs.- Nanopartículas de hierro.

FFT.- Transformada rápida de Fourier.

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

GO.- Óxido de grafeno.

HAADF.- Contraste por número atómico.

HRTEM.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

LSB.- Lauril sulfobetaína.

MEB.- Microscopía electrónica de barrido.

MET.- Microscopía electrónica de transmisión.

MM.- Molienda mecánica.

MNPs.- Nanopartículas metálicas.

MOE.- Moles de óxido de etileno.

MOL.- Microscopía óptica de luz.

MWCNTs.- Nanotubos de carbono de pared múltiple.

NiNPs.- Nanopartículas de níquel.

NMP.- N-metil-2-pirrolidona.

NPs.- Nanopartículas.

PEG.- Polietilenglicol.

PLL.- Poli-L-lisina.

PM.- Metalurgia de polvos.

PVD.- Depositación física en fase vapor.

rGO.- Óxido de grafeno reducido.

SADP.- Patrón de difracción de área selecta.

SDBS.- Dodecil bencenosulfato sódico.

SDS.- Dodecil sulfato sódico.

SOCT.- Octanato de sodio.

SWCNTs.- Nanotubos de carbono de pared simple.

TGA.- Análisis termogravimétrico.

THF.- Tetrahidrofurano.

UV-Vis.- Espectroscopía de ultravioleta visible.

RESUMEN

La presente investigación refuerza la aleación nanoestructurada de Al-Mg 10 % peso con MWCNTs para obtener un compuesto de matriz metálica. Para estos fines, la aleación se sintetizó mediante molienda de bolas de alta energía durante 10 h, con un tamaño promedio de cristal de 18.56 nm. Los MWCNTs se sintetizaron mediante pirólisis por pulverización. Durante la preparación de los MWCNTs, la contaminación por hierro y carbono amorfo se eliminó mediante tratamiento ácido (HCl:HNO₃:H₂O). Después del procedimiento de síntesis de los CNTs, para dispersar los paquetes aglomerados, se realizó una predispersión usando bajas concentraciones del surfactante no iónico alcohol laúrico etoxilado 7 moles de óxido de etileno (MOE).

En otro experimento, los MWCNTs se decoraron con nanopartículas de plata (AgNPs) utilizando método verde, con extracto de fruta de *Arctostaphylos pungens kunth* como agente reductor y nitrato de plata (AgNO₃) como precursor de metal. La decoración con AgNPs se llevó a cabo bajo ultrasonido durante 1 h. La ruta verde permitió que las AgNPs se distribuyeran homogéneamente en las paredes de los MWCNTs, donde estas nanoestructuras metálicas presentaban una morfología esférica con un tamaño promedio de 35.71 nm. Bajo esta metodología, fue posible eliminar solo la materia orgánica sin causar daños o cambios morfológicos en los nanotubos de carbono decorados. El material compuesto de matriz metálica Al-Mg 10 % peso se reforzó con dos porcentajes de MWCNTs (0.4 y 0.8 % peso). Se llevó a cabo una molienda mecánica de alta energía durante 0.25 h para lograr la dispersión de los dos componentes, la matriz a base de Al y los MWCNTs.

La etapa de consolidación se realizó empleando un precalentamiento a 300 °C y una presión axial de 1500 MPa. La sinterización de los compactos se realizó a 420 °C durante 2 h. Después de este tratamiento, la aleación Al-Mg 10 % peso y los nanocompuestos de Al-Mg/MWCNTs 0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs 0.8 % peso muestran el crecimiento de la fase espinela MgAl₂O₄. La resistencia mecánica de los compactos se evaluó mediante ensayos de microdureza Vickers, nanodureza y módulo de Young. Finalmente, la caracterización estructural durante el procesamiento de los nanocompuestos se realizó mediante microscopía

electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopía de Raman y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Palabras clave: Aleación Al-Mg, molienda mecánica, nanoestructuras de carbono, nanocompuestos, caracterización estructural.

ABSTRACT

The present investigation reinforced the Al-Mg 10 wt.% nanostructured alloy with MWCNTs to obtain a metal matrix composite. For these purposes, the alloy was synthesized by high-energy ball milling for 10 h, having an average crystal size of 18.56 nm. The MWCNTs were synthesized via spray pyrolysis. During MWCNTs preparation, iron and amorphous carbon contamination were eliminated by acid treatment (HCl:HNO₃:H₂O). After the CNTs synthesis procedure, a predispersion was conducted using low concentrations of the nonionic ethoxylated lauric alcohol 7 moles of ethylene oxide surfactant to disperse the agglomerated packages.

In another experiment, the MWCNTs were decorated with silver nanoparticles (AgNPs) using a green method, by the *Arctostaphylos pungens kunth* fruit extract as a reducing agent, and silver nitrate (AgNO₃) as a metal precursor. The AgNPs decoration was carried out under ultrasound for 1 h. The green route allowed AgNPs to be homogeneously distributed on the walls of the MWCNTs, where these metallic nanostructures showed spherical morphology with an average size of 35.71 nm. Under this methodology, removing only the organic matter was possible without causing damage or morphological changes in the carbon nanotubes decorated. The Al-Mg 10 wt.% metal matrix composite material was reinforced with two percentages of MWCNTs (0.4 wt.% and 0.8 wt.%). High-energy mechanical milling was carried out for 0.25 h to achieve dispersion of the two components, Al-based matrix, and MWCNTs.

The consolidation stage was carried out employing a preheating at 300 °C and an axial pressure of 1500 MPa. The compacts sintering was carried out at 420 °C for 2 h. After this treatment, the Al-Mg 10 wt.% alloy and the nanocomposites of Al-Mg/MWCNTs0.4 wt.% and Al-Mg/MWCNTs0.8 wt.% show the growth of the MgAl₂O₄ spinel phase. The mechanical resistance of the compacts was evaluated using Vickers microhardness, nanohardness, and Young's modulus tests. Finally, the structural characterization during the processing of the nanocomposites was carried out using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy

(FT-IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Raman spectroscopy (RS) and differential scanning calorimetry (DSC).

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El aluminio (Al) y el magnesio (Mg) son dos de los metales estructurales que presentan baja densidad ($\rho_{Al} = 2.70 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{Mg} = 1.74 \text{ g/cm}^3$) [1, 2], así como también, guardan similitud en una serie de propiedades básicas como; peso atómico, ductilidad, resistencia, punto de fusión y estructura cristalina altamente empaquetada. Esta última característica en ambos materiales difiere, ya que el primero presenta una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), mientras que el segundo una hexagonal compacta (hcp), lo cual conduce a diferencias en el comportamiento de deformación de estos elementos durante el procesamiento [3]. En la actualidad, el empleo de materiales estructurales ligeros como el Al, Mg y sus aleaciones, presentan un elevado número de aplicaciones en la industria automotriz y aeroespacial debido principalmente a su alta relación de resistencia/peso, así como también, a la baja densidad, ductilidad, resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica y eléctrica [4-6]. Sin embargo, la baja dureza que muestra tanto el Al como el Mg, limita su uso en situaciones donde se requieren superficies duras [7], por consecuencia, se han desarrollado las aleaciones de Al-Mg dopadas con distintos porcentajes peso de; Fe, Si, Cu, Cr, Mn, Zn, Zr y Ti, con el fin de incrementar la dureza de estas soluciones sólidas y a su vez, hacer posible su uso en aplicaciones donde se requiere un mayor ahorro de peso, lo cual es altamente deseado en el sector automotriz debido a que esto conduce a varias ventajas en los automóviles, tales como el aumento de la carga útil y mejora en la eficiencia del combustible [3, 6].

Por otro lado, las aleaciones de Al-Mg desempeñan un papel clave en futuras generaciones de vehículos, ya que estas pueden ser reforzadas con otros materiales con el objetivo de incrementar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de estos metales [8]. Estos materiales son comúnmente conocidos como compuestos, los cuales se clasifican en; naturales (madera, hueso, músculos, entre otros), compuestos de matriz polimérica (CMP), cerámica (CMC) y metálica (CMM), estos pueden ser reforzados con una amplia variedad de estructuras morfológicamente diferentes. Los materiales compuestos o nanocompuestos son aquellos que están constituidos por la mezcla física de por lo menos dos fases, una continua llamada matriz y una discontinua conocida como refuerzo, donde las propiedades de estos son dependientes de las propiedades de los materiales que lo constituyen, así como de su distribución, fracción

volumétrica, interacción interfacial y la técnica de manufactura [9, 10]. Estructuralmente hablando, el refuerzo tiene como objetivo elevar las características mecánicas de la matriz, tales como el esfuerzo máximo o el módulo de elasticidad, mientras que la matriz tiene como función mantener la forma, es decir, mantiene a las fibras unidas y distribuye los esfuerzos [11, 12].

Entre los materiales de refuerzo más utilizados en matrices metálicas, se encuentran partículas o fibras como; SiO_2 , Al_2O_3 , TiC , B_4C , SiC , Si_3N_4 y nanoestructuras de carbono (CNs, por sus siglas en inglés), estas últimas surgen debido a que el carbono presenta la propiedad conocida como alotropía, característica que le permite adquirir distintas configuraciones atómicas. Los alótropos del carbono son; grafito, carbón amorfo, diamante, carbino, grafeno, fullerenos y nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) [13]. Estas últimas nanoestructuras del carbono pueden encontrarse como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés) y de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) desde su descubrimiento por el Ingeniero Japonés Sumio Iijima en 1991 y 1993, respectivamente [14, 15], se han propiciado nuevos avances tecnológicos, ya que presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, químicas y ópticas superiores a las de cualquier otro material [16, 17]. Otro alótropo del carbono muy prometedor es el grafeno, el cual fue aislado por primera vez en el año 2004 por los físicos Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov, estas nanoestructuras están constituidas por una red bidimensional de átomos de carbono con hibridación sp^2 separados por una distancia de 1.42 \AA [18, 19]. El sistema π -conjugado bidimensional del grafeno le proporciona excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, químicas y ópticas [20]. Debido a las extraordinarias propiedades que muestran tanto los CNTs como el grafeno, varias industrias han optado por utilizarlos en sus productos, entre éstas se encuentran; la industria automotriz y aeroespacial, 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. En vista de las excelentes propiedades mecánicas como rigidez, resistencia, capacidad de recuperación y la baja densidad que presentan ambos nanomateriales de carbono, éstos se convierten en excelentes candidatos como materiales de refuerzo, principalmente en aleaciones ligeras de Al, Mg y Al-Mg [21]. Sin embargo, los principales retos en la síntesis de estos

nanocompuestos de matriz metálica reforzados con CNs incluyen: a) dificultades en la incorporación y distribución de las nanoestructuras en la matriz metálica, y b) humectación insuficiente entre las CNs y las matrices metálicas [22].

Hoy en día, los materiales compuestos de matriz de aluminio y magnesio reforzados con CNs 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 CNs 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 nanoestructuras, y sobre todo de nanotubos de carbono se ha convertido en el desafío más importante en el campo de los nanocompuestos, ya que estos presentan una elevada actividad química debido al tamaño nanométrico. En el caso de los CNTs también se atribuye a las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas que actúan entre ellos tendiendo a aglomerarlos. Al igual, también es atribuido a su elevada relación de aspecto. Por lo tanto, la dispersión y decoración con nanopartículas de plata (AgNPs, por sus siglas en inglés), también son objetivos del presente trabajo, dado que desempeñan un papel importante para alcanzar las propiedades teóricamente predichas para diversos materiales compuestos, que hasta ahora, experimentalmente han tenido poco éxito.

Cabe destacar, que el empleo de CNTs para reforzar matrices metálicas se ha ido disminuyendo por la baja dispersión y la pobre adherencia que estos presentan con la matriz debido a su naturaleza química, por consecuencia, estas nanoestructuras están siendo

modificadas químicamente para incrementar la dispersión y la interacción matriz-refuerzo. Entre las técnicas más utilizadas para lograr dichos objetivos se encuentran; la fisisorción (tratamiento no covalente) y quimisorción (tratamiento covalente), las cuales se basan en la modificación de la energía de superficie de estas nanoestructuras. Por mencionar algunas, la quimisorción basada en la depositación de nanopartículas metálicas (Au, Pd, Pt, Ni y Ag) en la superficie de CNTs, es un método empleado para obtener materiales híbridos con buenas propiedades fisicoquímicas, por lo que este tipo de materiales presentan aplicaciones potenciales en el campo de la electrónica y de los nanocompuestos. Por ejemplo, los MWCNTs decorados con nanopartículas metálicas (MNPs, por sus siglas en inglés) presentan mayor resistencia, rigidez y tenacidad a la fractura, sin embargo, su empleo es limitado debido a la alta aglomeración que presentan las nanopartículas (NPs, por sus siglas en inglés), atribuido a su naturaleza nanométrica y a la ruta empleada para la decoración. Entre las técnicas para decorar nanotubos se encuentra la de depositación química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), irradiación gamma, impregnación húmeda, reducción química, precipitación y pulverización, todas estas rutas son relativamente costosas y no permiten una distribución homogénea de las MNPs en la superficie de los nanotubos, lo cual demerita las propiedades de estos híbridos. Debido a lo anterior, la decoración de los CNTs con AgNPs es también objetivo del presente trabajo, la cual se realizó por método verde, empleando como agente reductor el extracto del fruto de *Arctostaphylos pungens kunth* comúnmente conocido como pingüica, en la actualidad, la aplicación principal de este fruto es medicinal y se emplea como diurético, astringente y antinefrítico [23]. El método verde puede permitir la obtención de las AgNPs y la distribución homogénea de estas en la superficie de los nanotubos. Cabe destacar, que existen pocas investigaciones en lo que se refiere a la decoración de MWCNTs con AgNPs utilizando ruta verde, sin embargo, empleando el extracto del fruto de *Arctostaphylos pungens kunth* no existe ningún trabajo reportado, esto da la posibilidad de investigar este sistema. Por otro lado, al decorar los MWCNTs con AgNPs y emplearlos como material de refuerzo, puede contribuir a una mejora de las propiedades mecánicas de la aleación a base de aluminio, debido a que las AgNPs también bloquean las fuerzas de atracción de Van der Waals entre los nanotubos y en conjunto con el surfactante, esto ayudará a una mayor dispersión de los CNTs en la matriz, así mismo, las AgNPs favorecerán la interacción matriz-refuerzo por su afinidad química que presentan con la matriz. Por lo

anterior, es recomendable investigar la decoración de MWCNTs con AgNPs a partir de un método verde, ya que es económico y amigable con el medio ambiente, de tal manera, que puede ser evaluado en diversas relaciones molares para alcanzar una eficiente decoración de los nanotubos. Sin embargo, una de las desventajas de esta ruta de síntesis es la presencia de materia orgánica en los materiales sintetizados. Por tal, la remoción de ésta, sin causar cambios estructurales en los nanotubos decorados, es objetivo de esta investigación, lo cual se efectuó mediante lavados consecutivos.

En otro orden, la síntesis de grafeno es otro objetivo de la presente investigación, dado que es un material prometedor en el campo de los nanocompuestos, esto por sus excelentes propiedades mecánicas y su baja densidad (2.22 gr/cm^3) [24]. La síntesis de este nanomaterial resulta algo complicada porque el objetivo es la obtención de láminas individuales de carbono libres de impurezas y defectos estructurales. Entre los métodos implementados para su obtención se encuentran: CVD, crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC), ensamblaje molecular, exfoliación mecánica de grafito, exfoliación de grafito en fase líquida y térmica. Esta última ruta puede ser química o mecánica, la exfoliación química es la técnica más fácil para sintetizar este nanomaterial, también es conocida como método Hummers, el cual implica la oxidación química de grafito empleando oxidantes fuertes en medio ácido. En dicho método, estos agentes oxidantes separan las láminas de grafito mediante la unión covalente de grupos funcionales ricos en oxígeno, dando lugar a óxido de grafito, posteriormente, la exfoliación da lugar a óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés). Existe una amplia variedad de técnicas para reducir el GO, lo cual se puede realizar mediante reducción térmica, fotoreducción, reducción por microondas y reducción con agentes reductores tales como hidrógeno molecular (H_2), hidroquinona, ácido ascórbico, borohidruro de sodio e hidracina, este último, es el más eficiente pero muy tóxico, todos estos agentes reductores conducen a la obtención de grafeno químicamente modificado, comúnmente conocido como óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés) el cual presenta propiedades muy similares al grafeno [25-27]. Sin embargo, todas estas rutas involucran varias etapas de proceso para sintetizar rGO, lo cual conlleva mayor tiempo y un proceso de purificación. Por tal, en la presente investigación se efectuó la síntesis de rGO en un solo paso por el método de exfoliación química, partiendo de la oxidación del grafito tal como se plantea

en la ruta de Hummers, así mismo, se modificó la temperatura de reacción y secado del material para lograr dicho objetivo.

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, pensando en el escalamiento del proceso. Varios investigadores han concluido que la molienda por bolas, es una técnica efectiva para la dispersión homogénea de las CNs en matrices de metal, logrando los nanocompuestos deseados, sin embargo, se han mencionado posibles daños en las nanoestructuras, 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 ocasionar ligeros daños en las nanoestructuras, pero se puede obtener una buena dispersión, 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 homogeneización en la matriz metálica, además, del beneficio de contar en los polvos metálicos, con una buena reducción en el tamaño de partícula.

La optimización de la metodología de compactación de la mezcla estructural de Al-Mg reforzada con distintos porcentajes de CNTs, fue otra variable más a evaluar en la presente investigación, ya que a raíz de la fuerza de compactación se logró un incremento de la interacción matriz-refuerzo, además, esto ayudó a alcanzar el 90 % de densificación de los nanocompuestos, acontecimiento que dio lugar a una mejora en las propiedades mecánicas.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

- Realizar la síntesis de materiales nanocompuestos de matriz metálica (Al-Mg), reforzados con nanoestructuras de carbono mediante metalurgia de polvos, con la finalidad de mejorar la resistencia de la aleación Al-Mg 10 % peso.

1.1.2. Objetivos particulares

- Realizar la aleación mecánica de la aleación Al-Mg 10 % peso.
- Realizar la síntesis de los nanotubos de carbono empleando la ruta de síntesis de spray pirólisis.
- Realizar la dispersión de los nanotubos de carbono sintetizados mediante el uso del surfactante no-iónico, alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, con la finalidad de vencer las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals que los atraen.
- Generar nanoestructuras de carbono tipo rGO, mediante exfoliación química.
- Decorar los nanotubos de carbono con nanopartículas de plata (AgNPs) mediante método verde.
- Dispersar mediante molienda mecánica de bolas la suspensión conteniendo nanoestructuras de carbono 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 un 90 % de densificado.
- Realizar la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido para conocer los detalles microestructurales.
- Medir en los compactos sinterizados las propiedades: densidad, microdureza, nanodureza y módulo de Young.

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 automotriz, aeroespacial y la electrónica. Para hacer frente a esta necesidad, se ha optado por desarrollar materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanoestructuras de carbono, en donde la resistencia y ductilidad, son proporcionadas por la matriz del metal y la fuerza y/o rigidez, es proporcionada por efecto de las nanoestructuras, sin embargo, algunos investigadores han reportado en sus investigaciones una mala dispersión de estas CNs, principalmente de los nanotubos en matrices metálicas de Al, Mg y Al-Mg, siendo esta última poco estudiada. La pobre dispersión de las nanoestructuras y CNTs en dichas matrices, está directamente relacionada con la elevada actividad química debido al tamaño nanométrico, fuerzas de Van der Waals y electrostáticas que actúan en la superficie, acontecimiento que conlleva a la alta aglomeración, lo cual puede ocasionar porosidad, 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 y adherencia de las nanoestructuras de carbono en la matriz metálica de 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

La funcionalización de las nanoestructuras de carbono mediante el método físico (no covalente) combinado con el mecánico (ultrasonido), ayudarán a bloquear las fuerzas de atracción de Van der Waals y electrostáticas entre estas, permitiendo así una alta dispersión en la mezcla estructural (Al-Mg/CNs) por atrición mecánica en húmedo, aunado a esto, la decoración de los nanotubos con nanopartículas de plata y surfactante, darán lugar a una dispersión homogénea y compatibilidad de los CNTs con la matriz de Al-Mg.

Mediante la optimización de presión y metodología de compactación, así como algunas variables del proceso de sinterización de los polvos metálicos y CNs mezclados mecánicamente, se espera que las diferentes concentraciones de nanoestructuras reforzando a esta aleación, mejore las propiedades: densidad, microdureza, nanodureza y módulo de Young de los nanocompuestos.

CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

El aluminio (Al) y el magnesio (Mg) son dos de los metales estructurales que presentan baja densidad ($\rho_{Al} = 2.70 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{Mg} = 1.74 \text{ g/cm}^3$) [1, 2], así como también, guardan similitud en una serie de propiedades básicas como; peso atómico, ductilidad, resistencia, punto de fusión y estructura cristalina altamente empaquetada. Esta última característica en ambos materiales difiere, ya que el primero presenta una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), mientras que el segundo una hexagonal compacta (hcp), lo cual conduce a diferencias en el comportamiento de deformación de estos elementos durante el procesamiento [3]. En la actualidad, el empleo de materiales estructurales ligeros como el Al, Mg y sus aleaciones, presentan un elevado número de aplicaciones en la industria automotriz y aeroespacial debido principalmente a su alta relación de resistencia/peso, así como también, a la baja densidad, ductilidad, resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica y eléctrica [4-6]. Sin embargo, la baja dureza que muestra tanto el Al como el Mg, limita su uso en situaciones donde se requieren superficies duras [7], por consecuencia, se han desarrollado las aleaciones de Al-Mg dopadas con distintos porcentajes peso de; Fe, Si, Cu, Cr, Mn, Zn, Zr y Ti, con el fin de incrementar la dureza de estas soluciones sólidas y a su vez, hacer posible su uso en aplicaciones donde se requiere un mayor ahorro de peso, lo cual es altamente deseado en sector automotriz debido a que esto conduce a varias ventajas en los automóviles, tales como el aumento de la carga útil y mejora en la eficiencia del combustible [3, 6].

Por otro lado, el sistema empleado para identificar las aleaciones de aluminio es el de cuatro dígitos, donde el elemento principal de la aleación está indicado por el primer dígito, es decir, para una aleación con 99 % de Al sería 1xxx, el 2xxx indica que el cobre es el principal elemento de la aleación, 3xxx para manganeso, 4xxx (silicio), 5xxx (magnesio), 6xxx (magnesio y silicio), 7xxx (zinc), 8xxx (litio) y el 9xxx para otras combinaciones [8]. Por ejemplo, las aleaciones no tratadas térmicamente de aluminio con 6 % peso de Mg corresponden a la serie 5xxx, este tipo de aleación es endurecida por la adición de soluto (Mg, Mn, Si, Fe, Cu, Cr, Zn y Ti) y la posterior deformación, por lo que esta solución sólida de la serie 5xxx se encuentra entre las aleaciones más duras del Al, las cuales principalmente se utilizan en la industria automotriz para partes de carrocería y de chasis debido a su excelente

combinación de resistencia y conformado [28]. Cabe destacar, que los elementos aleantes y el método de síntesis son factores clave que influyen en las propiedades finales del material. La mayoría de las aleaciones base Al se sintetizan por squeeze casting, colada por agitación y aleado mecánico (AM) [2]. Esta última técnica tiene varias ventajas con respecto a otras, ya que con esta se puede extender la solubilidad de Mg en Al de 5 a 80 % atómico, la concentración de equilibrio de Al(Mg) es de 0.21 % atómico, además, con esta ruta de síntesis se pueden producir y controlar fases nanocristalinas, de equilibrio y metaestables tales como; γ -Al₁₂Mg₁₇ o β -Al₃Mg₂, las cuales son contraproductores ya que precipitan heterogéneamente a lo largo del límite de grano, acontecimiento que afecta las propiedades físicas y químicas del material. También se puede obtener un refinamiento de grano, lo cual mejora la resistencia de la aleación, debido a que un tamaño pequeño de partícula presenta mayor área de frontera de grano, acontecimiento que impide el movimiento de dislocaciones, lo que da lugar al fortalecimiento del material y la mejora en las propiedades mecánicas como dureza, tenacidad a la fractura y resistencia al desgaste [29-31]. Por otra parte, la aleación de Al-Mg 10 % peso no ha sido investigada por aleado mecánico de alta energía, solo existen investigaciones que reportan el uso de bajas y altas concentraciones de Mg en Al, las cuales se presentan a continuación.

2.1. Síntesis de la aleación Al-Mg

La 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 se encuentra la realizada por Gubicza et al. [32], los cuales emplearon aleado mecánico, en donde se usó aluminio de alta pureza (99.90 % 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-Mg 6 % 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 de la aleación Al-Mg 6 % peso para los primeros 30 min de molienda, en esta figura se observa que la fase principal es la solución sólida de Al-Mg, esto fue corroborado con la indexación del patrón con sus respectivas reflexiones.

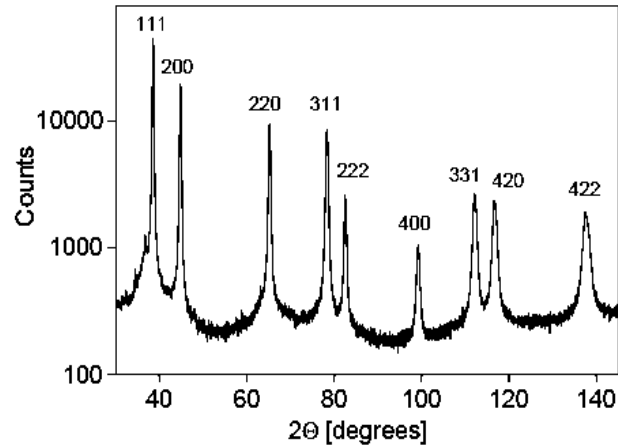


Figura 2.1. Difractograma de rayos X de la mezcla de polvos Al-Mg 6 % peso durante 0.5 h, en escala de intensidad logarítmica. Los picos con los índices son las reflexiones correspondientes a la solución sólida de Al-Mg [32].

Posteriormente, los autores demostraron que la solubilidad de Mg en Al incrementa con el tiempo de molienda, para esto seleccionaron la región 2θ entre 30 y 53° , donde se aprecian los picos correspondientes a la solución sólida de 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 aumenta (cuadros sólidos), de igual manera, los autores observaron que a mayor tiempo 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 [33].

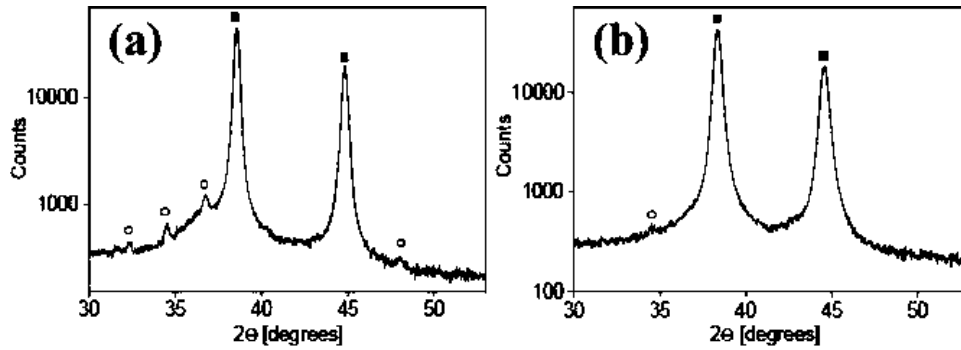


Figura 2.2. Parte ampliada del difractograma de rayos X en el rango angular $2\theta = 30$ a 53° , polvo de Al-Mg 6 % peso mezclado durante: a) 0.5 y b) 6 h. Los cuadros sólidos y círculos abiertos representan los picos de la solución sólida de Al-Mg y Mg, respectivamente [32].

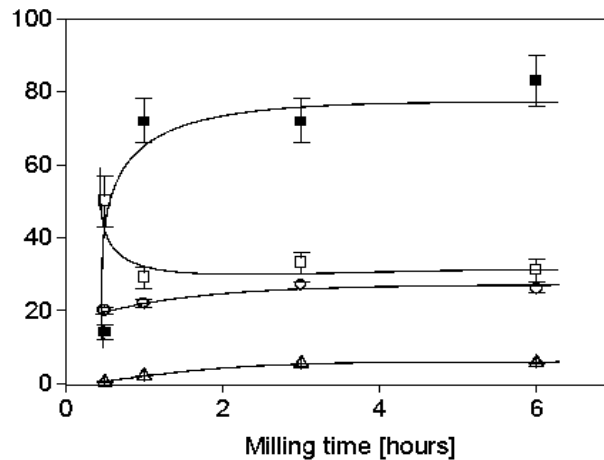


Figura 2.3. Tamaño promedio ponderado por volumen de cristales nanométricos (cuadros abiertos), densidad de dislocaciones en $10^{14}/m^2$ (cuadros sólidos), concentración de Mg en % peso (triángulos abiertos) y dureza en 10^8 Pa (círculos abiertos), como función del tiempo de molienda para el espécimen de Al-Mg 6 % peso [32].

Scudino et al. [34], también realizaron estudios de las aleaciones Al-Mg empleando aleado mecánico (AM) y molienda mecánica (MM), para el primer caso utilizaron polvos elementales (pureza > 99.90 % peso), mientras que lingotes prealeados en MM (pureza > 99.90 % peso), con composiciones nominales $Al_{90}Mg_{10}$, $Al_{80}Mg_{20}$, $Al_{70}Mg_{30}$ y $Al_{60}Mg_{40}$, 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 Al₆₀Mg₄₀ obtenida por AM, presenta un pico correspondiente al Mg.

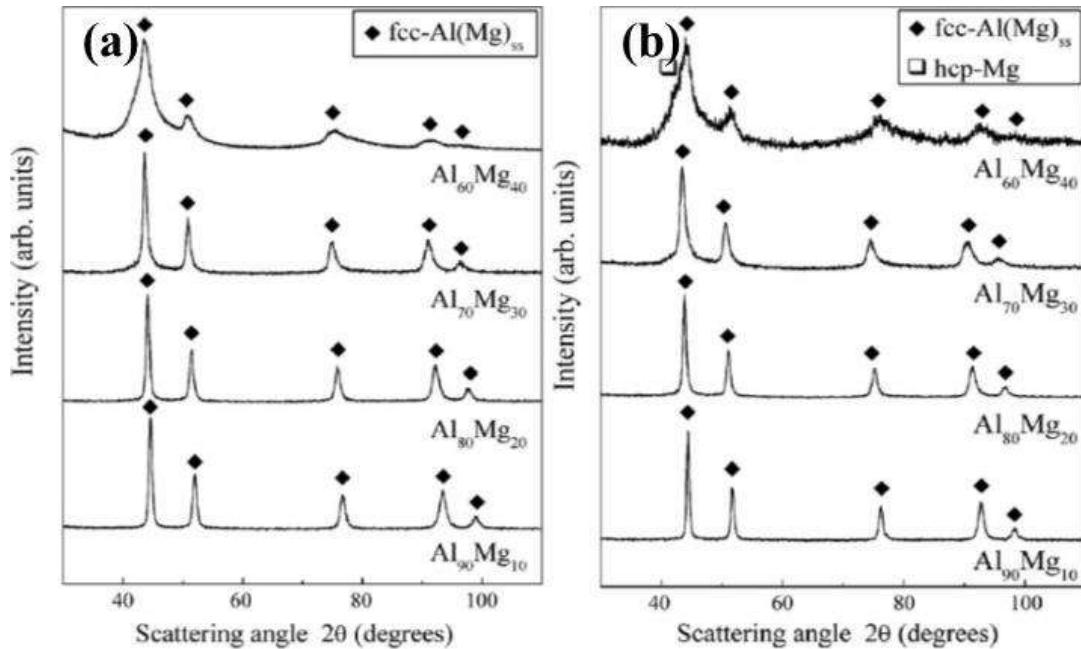


Figura 2.4. Patrones de difracción de rayos X (radiación CoK α) del polvo Al-Mg molido con diferentes concentraciones de Mg producido por: a) molienda mecánica de lingotes prealeados y b) aleación mecánica de polvos elementales [34].

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). Cuando son calentados a diferentes temperaturas los polvos de Al₆₀Mg₄₀ obtenidos por MM y AM, 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 -Al₁₂Mg₁₇. A temperatura de 550 K se da la formación de la fase hexagonal β' -Al₃Mg₂, a 700 K ocurre la transición de fase, de hexagonal a cúbica (β -Al₃Mg₂) (Figura 2.5a). Los polvos de Al₆₀Mg₄₀ 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.

Tabla II-1. Contenido de Mg y parámetro de red correspondientes a soluciones sólidas de Al-Mg sobresaturadas, preparadas por enfriamiento rápido*, aleado mecánico (AM)**, molienda mecánica (MM) y aleado mecánico (AM) [34].

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.

Respecto a este tipo de aleaciones, también se han realizado investigaciones pero empleando el Mg como matriz y Al como soluto, entre éstas, se encuentra la realizada por Chaubey et al. [35], en la cual emplearon polvos elementales (pureza > 99.90 % peso), para obtener una composición nominal de Mg-Al 7.4 % 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 homogeneización 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.

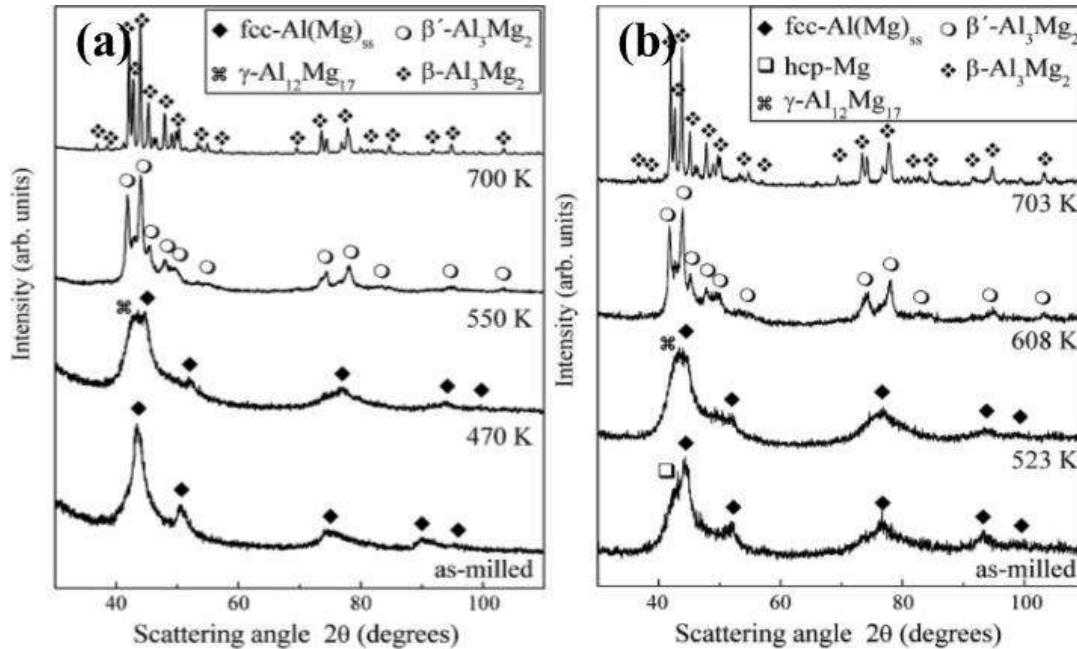


Figura 2.5. Patrones de difracción de rayos X (radiación $CoK\alpha$) de los polvos $Al_{60}Mg_{40}$ preparados por: a) molienda mecánica de lingotes prealeados y b) aleación mecánica de polvos elementales, después de someterlos a diferentes temperaturas con una velocidad de calentamiento de 20 K/min [34].

2.2. Nanoestructuras de carbono

El carbono es un elemento químico de número atómico 6 y se representa con el símbolo C, juega un papel importante en la naturaleza, ya que es uno de los principales elementos esenciales para la vida, está presente en cualquier forma de vida conocida y es un pilar fundamental de la química orgánica. Este elemento es sólido a temperatura ambiente, y dependiendo de las condiciones de operación durante su formación, se puede manifestar la propiedad conocida como alotropía, característica que le permite adquirir distintas configuraciones atómicas. Los alótropos del carbono son; grafito, carbón amorfo, diamante,

carbino, grafeno, fullerenos y nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) [13]. Los fullerenos fueron descubiertos en el año de 1985 por Harold Kroto de la Universidad Rice, estas nanoestructuras presentan una morfología esférica constituida por 60 átomos de carbono, distribuidos en arreglos de 12 pentágonos y 20 hexágonos [36]. En 1991 y 1993 el Ingeniero Japonés Sumio Iijima descubre los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés) y los de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés), respectivamente [14, 15], los cuales están constituidos de láminas de grafeno arregladas de forma cilíndrica y concéntrica, donde cada átomo de carbón se encuentra unido con otros tres mediante hibridación sp^2 [37]. En principio, los nanotubos perfectos tienen cerrados ambos extremos por semi-fullerenos sin dejar enlaces libres. Con el descubrimiento de estas nanoestructuras de carbono se han propiciado nuevos avances tecnológicos, ya que presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, químicas y ópticas superiores a las de cualquier otro material [16, 17]. Otro alótropo del carbono muy prometedor es el grafeno, el cual fue aislado por primera vez en el año 2004 por los físicos Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov, estas nanoestructuras están constituidas por una red bidimensional de átomos de carbono con hibridación sp^2 separados por una distancia de 1.42 Å [18, 19]. El sistema π -conjugado bidimensional del grafeno le proporciona excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, químicas y ópticas [20]. Debido a las extraordinarias propiedades que muestran tanto los CNTs como el grafeno, varias industrias han optado por utilizarlos en sus productos, entre éstas se encuentran; la industria automotriz y aeroespacial, 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. En vista de las excelentes propiedades mecánicas como rigidez, resistencia, capacidad de recuperación y la baja densidad que presentan ambos nanomateriales de carbono, éstos se convierten en excelentes candidatos como materiales de refuerzo, principalmente en aleaciones ligeras de Al, Mg y Al-Mg [21]. Sin embargo, los principales retos en la síntesis de estos nanocompuestos de matriz metálica reforzados con CNs incluyen: a) dificultades en la incorporación y distribución de las nanoestructuras en la matriz metálica, y b) humectación insuficiente entre las CNs y las matrices metálicas [22].

Por otra parte, la síntesis de CNs se puede realizar por varios métodos, entre los cuales se encuentran: irradiación de haz de electrones, pirólisis, molienda mecánica, reducción química, arco eléctrico, ablación láser, deposición química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y spray pirólisis [38, 39], sin embargo, estas últimas tres técnicas tienen el mismo principio químico, siendo este, la síntesis de CNs por medio de la evaporación de los precursores orgánicos ricos en carbón, además, son las más utilizadas para la obtención de CNs. Cabe destacar, que ablación laser, CVD y spray pirólisis proporcionan un mejor crecimiento de las nanoestructuras, así como también, una elevada producción, acompañada de un bajo porcentaje de impurezas. A continuación se hablará de las rutas de síntesis más empleadas para la obtención de estos nanomateriales.

2.2.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono

2.2.1.1. Exfoliación química

El método de exfoliación química es de los más utilizados en la síntesis de grafeno, principalmente, por tratarse de una ruta que permite la obtención de este nanomaterial a gran escala, además, resulta ser un método económico. La síntesis de este nanomaterial resulta algo complicada, porque el objetivo es la obtención de láminas individuales de carbono libres de impurezas y defectos estructurales. La técnica de exfoliación química también es conocida como método Hummers, el cual implica la oxidación química de grafito empleando oxidantes fuertes en medio ácido. En dicho método, estos agentes oxidantes separan las láminas de grafito mediante la unión covalente de grupos funcionales ricos en oxígeno, dando lugar a óxido de grafito, posteriormente, la exfoliación da lugar a óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés). Existe una amplia variedad de técnicas para reducir el GO, lo cual se puede realizar mediante reducción térmica, fotoreducción, reducción por microondas y reducción con agentes reductores tales como hidrógeno molecular (H_2), hidroquinona, ácido ascórbico, borohidruro de sodio e hidracina, este último, es el más eficiente pero muy tóxico, todos estos agentes reductores conducen a la obtención de grafeno químicamente modificado, comúnmente conocido como óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés) el cual presenta propiedades muy similares al grafeno [25-27]. Sin embargo, todas estas rutas involucran varias etapas de proceso para sintetizar rGO, lo cual conlleva mayor tiempo y un proceso de purificación [40-43].

2.2.1.2. Descarga por arco eléctrico

La 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. Haciendo uso de este método de síntesis, en el año de 1991 el Ingeniero Japonés Sumio Iijima descubrió los nanotubos de carbono de pared múltiple [14]. Debido a la simplicidad que mostraba esta ruta, 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 [44]. Por otro lado, para lograr el crecimiento de 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 [45]. 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, posteriormente, dan lugar al crecimiento de los nanotubos con una partícula catalizadora en la punta [46].

Se ha reportado [44], 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 [46]. 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 [44, 47, 48]. 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 [45].

2.2.1.3. 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 [45]. 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 [46]. 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 de gas. Este método de síntesis no permite la obtención de CNTs en masa [45, 48], pero sí 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 [48].

2.2.1.4. Deposición química en fase vapor

Los métodos de síntesis antes mencionados permiten una obtención significativa de CNs, 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 nanoestructuras. Una de las técnicas más prometedoras que mejora tanto la cantidad como la calidad de las CNs, es la de deposición química en fase vapor (CVD) [46]. 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 [49]. 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 [45, 50-52], 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 [50-53].

En la síntesis de CNTs por CVD, la modificación de parámetros del proceso permite tener un mejor control de la distribución de diámetro y rendimiento. Del mismo modo, esta técnica 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 [48, 51]. Cabe señalar, que los parámetros más importantes del método de síntesis de CVD es la atmósfera, fuente principal de carbón, tipo de catalizador y 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 [48]. El rendimiento de nanotubos de carbono por este método es de aproximadamente del 100 % [46]. Además, es uno de los más manipulados para la obtención de CNs, se puede encontrar como CVD tradicional, de inyección, 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 [45].

2.2.1.5. Spray pirólisis

La ruta de spray pirólisis es otra variante que se deriva de la técnica de CVD, por lo que también es conocida como CVD de inyección, ambas rutas son muy similares, pero difieren en la manera de suministrar el metal catalizador [54]. En CVD, el metal catalizador en forma de nanopartículas es depositado previamente en el reactor, las cuales bajo la influencia de la temperatura favorecen la catálisis de las moléculas ricas en carbono y con esto dar lugar al crecimiento de CNs, mientras que en spray pirólisis, la fuente de carbono y el precursor del metal catalítico se introducen simultáneamente por atomizado en el reactor, cuya temperatura es seleccionada de acuerdo al producto de interés. Por mencionar, en este método de síntesis, la fuente principal de carbono que se emplea se deriva de hidrocarburos volátiles como el metano, etileno, acetileno, benceno, propileno, tolueno, xileno, butadieno, ciclohexano, entre otros, que solubilizan a los compuestos organometálicos que son la fuente del metal catalizador. Una vez que estos son atomizados y arrastrados por el gas hacia la zona de reacción, 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 [55-57].

Cabe destacar, que las CNs que muestran un elevado grado de ordenamiento, se sintetizan cuando se emplea de manera estacionaria el catalizador, lo cual también resulta contraproducente, debido a que esto da lugar a una producción de CNs de manera discontinua, acontecimiento que deja en desventaja a la técnica de CVD con respecto a spray pirólisis, ya que en esta última, la manera de eyectar la solución de los precursores dentro de la zona de reacción, favorece el crecimiento aleatorio y continuo de CNs con elevada pureza, alta grafitización, producción en masa y bajo costo. Además, la técnica de spray pirólisis presenta otras ventajas, tales como: uso de dispositivos baratos, no se requiere vacío, ausencia de agente reductor, configuración simple y puede ser escalada a nivel industrial [55, 58-60]. Por mencionar, los parámetros más importantes que se deben considerar durante la síntesis de CNs mediante esta ruta son: la fuente principal de carbón, tipo de catalizador, atmósfera y temperatura, si se controla de manera estricta estas variables, se logrará sintetizar una amplia variedad de alótopos de carbono [57, 60, 61]. En investigaciones pasadas, se ha visto que la fuente principal de carbono es muy importante, ya que cada hidrocarburo trae consigo ventajas y desventajas, por ejemplo, compuestos orgánicos insaturados como el etileno, propileno y acetileno, tienen mayor reactividad que los compuestos orgánicos saturados, por lo que es posible efectuar el proceso de pirólisis a bajas temperaturas (600 a 900 °C), así mismo, en la síntesis de CNTs, la linealidad que estos presentan, está también 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 y acetileno, permiten la obtención de CNTs rectos, mientras que los hidrocarburos cíclicos como el benceno, ciclohexano y xileno, dan lugar a la formación de CNTs curvos [60, 62]. La temperatura también afecta al tipo de nanoestructura obtenida, así como la velocidad y la tasa de crecimiento de estas. La velocidad y el tipo de gas de arrastre es otro de los puntos clave en este método, debido a que altas velocidades trae consigo un incremento drástico de carbono en el sistema, suceso que favorece la nucleación de carbón amorfo que es perjudicial durante el proceso, dado que desactiva el catalizador y cesa el crecimiento de las CNs, en spray pirólisis, se emplean gases inertes como el nitrógeno, argón, entre otros, que pueden ser mezclados o

empleados de manera individual, estos son de vital importancia porque favorecen la descomposición adecuada de las moléculas ricas en carbono, al igual, ayudan a un incremento de pureza, mayor tasa de producción y sobre todo, algunos gases proporcionan carbono adicional para el crecimiento de las CNs [63].

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

En la actualidad varios trabajos han sido publicados en cuanto a la síntesis de aleaciones y de CNs 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 las CNs 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 las nanoestructuras con la matriz metálica, lo cual es muy importante, ya que si no se tiene una buena unión de Al/CNs, Mg/CNs o Al-Mg/CNs 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 las CNs 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 nanoestructuras de carbono

Para la dispersión de las nanoestructuras de carbono se consideran dos tipos de métodos, uno de éstos es el método mecánico, el cual se basa principalmente en el uso de ultrasonido y molienda de bolas de alta energía, esta última puede ocasionar daños en las CNs y en el caso de los CNTs una disminución en la longitud, el otro método para dispersar CNs consiste principalmente en modificar la energía de superficie de estas. Cabe señalar, que en este último método se encuentran dos formas de dispersión las cuales son: físicamente (tratamiento no covalente) y químicamente (tratamiento covalente). Los tratamientos no covalentes se basan principalmente en el estudio de surfactantes y polímeros anfifílicos, los cuales pueden ser

adsorbidos en la superficie de las CNs sin causar perturbaciones en el sistema, 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 [64, 65].

Entre algunas de las investigaciones reportadas para dispersar nanoestructuras de carbono del tipo fullereno, se encuentra la realizada por Cohen et al. [66], los cuales emplearon tratamiento no covalente y enseguida una variante del método mecánico (agitación magnética) con la finalidad de obtener una mayor dispersión de las nanoestructuras. Para estos fines los autores dispersaron C_{60} (1-2 mg/ml) en soluciones acuosas del copolímero anfifílico poli(0950)-b-(DEAEMA-co-BMA) que está compuesto por el monómero 2-(dietilaminoetil) metacrilato (DEAEMA), la parte hidrofóbica corresponde al metacrilato de butilo (BMA) y la zona hidrofílica es el polietilenglicol monometiléter metacrilato (0950), este copolímero fue solubilizado en agua desionizada (5-5000 $\mu\text{g/ml}$). En esta investigación los autores monitorearon las dispersiones haciendo uso de fotografías digitales, con las cuales se observó que la dispersión de C_{60} disminuye a medida que desciende la cantidad de copolímero empleado (Figura 2.6a), así mismo, se apreció que estas suspensiones son metaestables, dado que después de 24 h precipitan y presentan la misma tendencia, a menor concentración de copolímero mayor inestabilidad (Figura 2.6b).

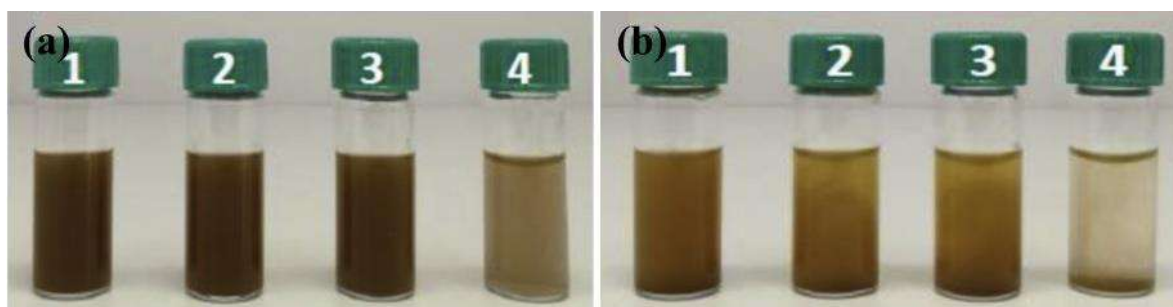


Figura 2.6. a) Dispersiones de C_{60} en soluciones acuosas del copolímero poli(0950)-b-(DEAEMA-co-BMA): (1) 5000, (2) 2500, (3) 250 y (4) 5 $\mu\text{g/ml}$ y b) dispersiones después de 24 h de reposo [66].

Estos resultados fueron corroborados con espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis, por sus siglas en inglés), técnica que permite establecer una relación de la cantidad de fullerenos dispersos en función de la intensidad de absorción, con la cual los autores corroboraron lo anterior, y afirman que a mayor concentración de polímero se favorece la formación de micelas las cuales ayudan a la dispersión de C_{60} , además, en los espectros apreciaron distintos picos de absorción (218, 270 y 350 nm), suceso relacionado con la naturaleza del material (Figura 2.7a). En la Figura 2.7b se presenta una micrografía de crio-MET correspondiente a la dispersión de fullerenos en solución acuosa de copolímero con una concentración de 250 $\mu\text{g/ml}$, en la que se puede ver claramente pequeños agregados dispersos de estos alótropos.

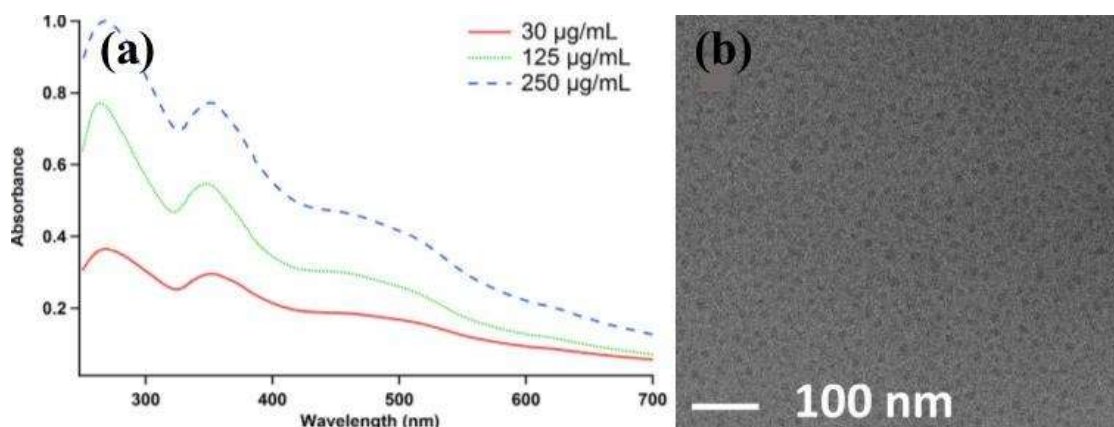


Figura 2.7. a) Espectros de UV-Vis de las dispersiones de C_{60} en distintas concentraciones de solución acuosa del copolímero poli(0950)-b-(DEAEMA-co-BMA) (30, 125 y 250 $\mu\text{g/ml}$) y b) micrografía de cryo-MET de la dispersión de C_{60} en la solución acuosa de copolímero con una concentración de 250 $\mu\text{g/ml}$ [66].

En la actualidad, el uso de nanomateriales de carbono para reforzar aleaciones ligeras ha crecido debido a las excelentes propiedades que le confiere a la matriz metálica, sin embargo, dada la alta aglomeración que muestran las nanoestructuras, se han desarrollado otras estrategias para dispersarlas, una de estas es su oxidación, la cual se adquiere directamente de la ruta de síntesis, por ejemplo, Chen et al. [67], sintetizaron óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) a partir de los métodos de reducción química de Hummers, Hummers-modificado y mejorado, con el objetivo de obtener grafeno con diferentes porcentajes de

oxidación, estos alótopos fueron nombrados por los autores como GO-H, GO-M y GO-I, designación que está en función del método. Una vez sintetizado el GO, es reducido bajo la siguiente metodología. El GO se dispersó en agua desionizada y se le añadió hidrato de hidracina, esta suspensión se mantuvo a 100 °C por 24 h, después de la reacción, el óxido de grafeno reducido se centrifugó y se lavó varias veces con agua desionizada y finalmente secado al vacío. Las hojas de grafeno que se obtuvieron les designaron los nombres de Gr-H, Gr-M y Gr-I. Por otro lado, los autores emplearon el método mecánico (ultrasonido de baja potencia) para lograr una mayor dispersión del grafeno en los solventes orgánicos tetrahidrofurano (THF), etanol, tolueno, N-metil-2-pirrolidona (NMP), acetonitrilo, dimetilsulfóxido (DMSO), metanol y N,N-dimetilformamida (DMF), la relación empleada en las dispersiones fue de 1 mg de grafeno/1 ml de solvente orgánico. Mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) los investigadores logran identificar el grado de oxidación del grafeno, al igual, reconocieron los grupos funcionales: O-H, C=O, C-OH y C-O-C, ubicados en las longitudes de onda de 3430, 1730, 1390 y 1230 cm^{-1} . También identificaron otra banda a 1630 cm^{-1} que la relacionan con C=C correspondiente a la hibridación sp^2 que se establece entre CC no oxidado, del mismo modo, determinaron la relación de intensidad de las bandas de absorción y dedujeron que el grado de oxidación de grafeno crece con el siguiente orden de ruta: Hummers (GO-H), Hummers-modificado (GO-M) y mejorado (GO-I) (Figura 2.8a). Los espectros de infrarrojo correspondientes al grafeno reducido indicaron que los tres materiales fueron bastante similares (Figura 2.8b).

En la Figura 2.9a se presentan las fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de Gr-H, Gr-M y Gr-I en los compuestos orgánicos THF, etanol, tolueno, NMP, acetonitrilo, DMSO, metanol y DMF, en las que se puede ver que el Gr-I se dispersa fácilmente en todos los disolventes, por el contrario, el Gr-M y Gr-H exhiben dispersión en casi todos los solventes excepto en tolueno. Transcurridos 20 días, las suspensiones revelaron inestabilidad, dando lugar a la floculación de las hojas de grafeno, salvo para el caso del solvente NMP que presentó estabilidad en todos los casos (Figura 2.9b).

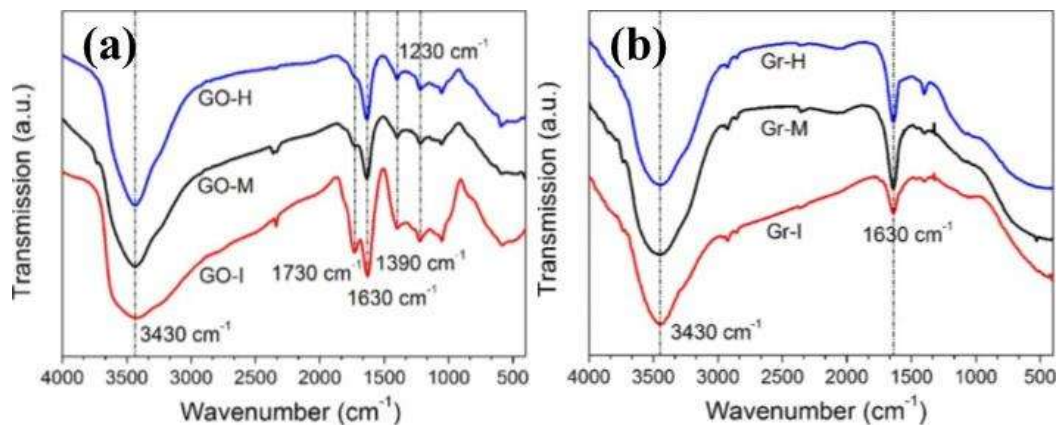


Figura 2.8. Espectros de FT-IR de: a) GO y b) grafeno preparado por tres diferentes métodos de oxidación [67].

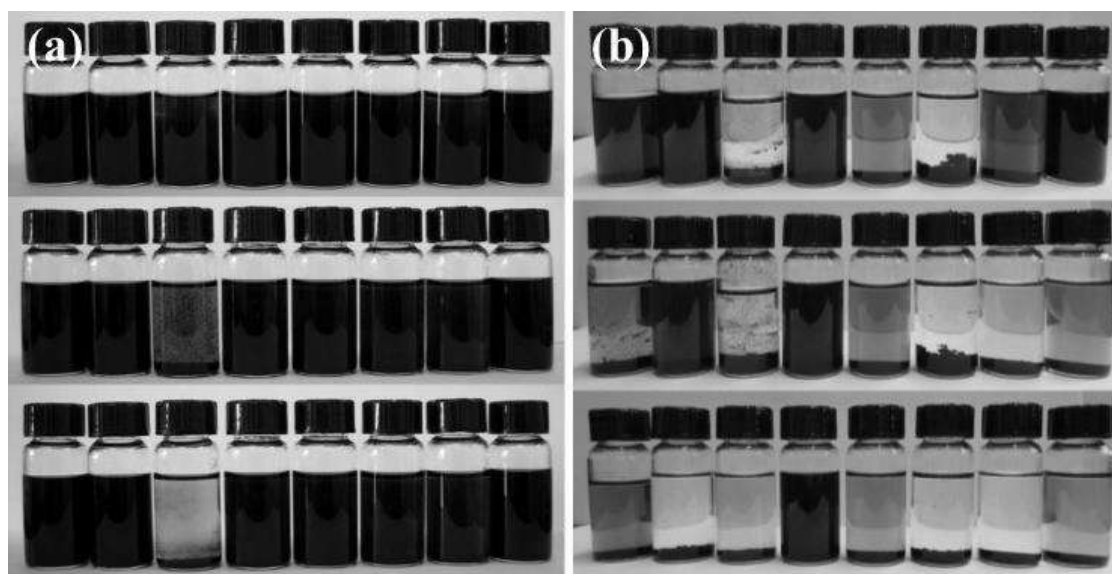


Figura 2.9. Fotografías digitales correspondientes a las dispersiones de grafeno (superior: Gr-I, medio: Gr-M, abajo: Gr-H) en los solventes orgánicos: THF, etanol, tolueno, NMP, acetonitrilo, DMSO, metanol y DMF (de izquierda a derecha): a) dispersiones sin reposo y b) dispersiones con 20 días de reposo [67].

Otra de las investigaciones enfocada a la dispersión de hojas de grafeno en soluciones acuosas de surfactante, la realizó San Andrés et al. [68], quienes en su experimentación utilizaron polvos de grafeno constituidos de aproximadamente 6 capas con un espesor de 2 nm, los

tensoactivos empleados fueron de diferente naturaleza: anfotérico (lauril sulfobetaina (LSB)), no-iónico (polioxietileno-23-lauril éter (Brij L23)) y catiónico (bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)). Las soluciones tensoactivas fueron preparadas con una concentración de 5 mM a las que se les agregó distintos porcentajes de grafeno (0.2-2 % peso), estas suspensiones fueron puestas en ultrasonido por un periodo de 1 h, luego, se sometieron a una sonda ultrasónica por 5 min. Los resultados mediante MEB mostraron que el grafeno sin ninguna modificación, consiste en un arreglo de láminas altamente aglomeradas, acontecimiento relacionado a las interacciones π - π y fuerzas de Van der Waals que se dan entre grafeno-grafeno, con respecto a la dispersión de las CNs (2 % peso) en la solución tensoactiva de LSB, se observó una disminución del espesor de estos agregados, en cuanto a las dispersiones de 1 % peso de grafeno en Brij L23 y CTAB, también mostraron el mismo comportamiento de desaglomeración (Figura 2.10a). Sin embargo, el tensoactivo más eficiente en la exfoliación del nanomaterial fue el no-iónico (Brij L23). Por mencionar, los surfactantes iónicos que se adsorben en la superficie de las CNs proporcionan repulsión electrostática y de esta manera se evita la reagrupación de las nanoestructuras, mientras que los no-iónicos favorecen la estabilización a través de las interacciones estéricas, todos estos mecanismos de estabilización de dispersiones de CNs han sido explicados con base en la teoría de estabilidad coloidal [69]. En la Figura 2.10b se observan varios espectros de UV-Vis correspondientes a la dispersión de distintas cantidades de grafeno en la solución acuosa del tensoactivo Brij L23, en los cuales es posible identificar una banda a 272 nm que es propia del grafeno y se relaciona con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces aromáticos C-C [70, 71], en estos espectros también se puede ver un incremento de absorbancia a medida que incrementa la cantidad de grafeno, lo cual indica que estos nanomateriales pueden ser fácilmente dispersados en comparación con los CNTs que son más difíciles de desaglomerar por su alta relación de aspecto.

Como se mencionó con anterioridad, uno de los mayores retos para la comunidad científica es lograr dispersiones estables de los nanotubos de carbono empleando surfactantes, sin embargo, esto no ha sido nada fácil por la alta inestabilidad de los nanomateriales, en el caso de los CNTs la alta relación de aspecto y aunado a esto las fuerzas de atracción de Van der Waals, favorecen la alta aglomeración, acontecimiento que desfavorece a estos nanomateriales al

momento de la aplicación. Entre algunas de las investigaciones reportadas para dispersar nanotubos de carbono se encuentra la realizada por Ling et al. [65], 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 homogeneizados 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 UV-Vis, la cual les permitió conocer la dinámica del proceso de dispersión en función del tiempo, con esta técnica es posible establecer una relación entre la cantidad de nanotubos dispersos con la intensidad de absorción de cada muestra (Figura 2.11a). 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. [72], 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”. Con base a esto, los autores concluyeron que la dispersión a un pH de 7 fue mejor para el sistema MWCNTs-SDBS (Figura 2.11b).

Otros autores como Jiao et al. [73], 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 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 2.12a). 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 2.12b). 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).

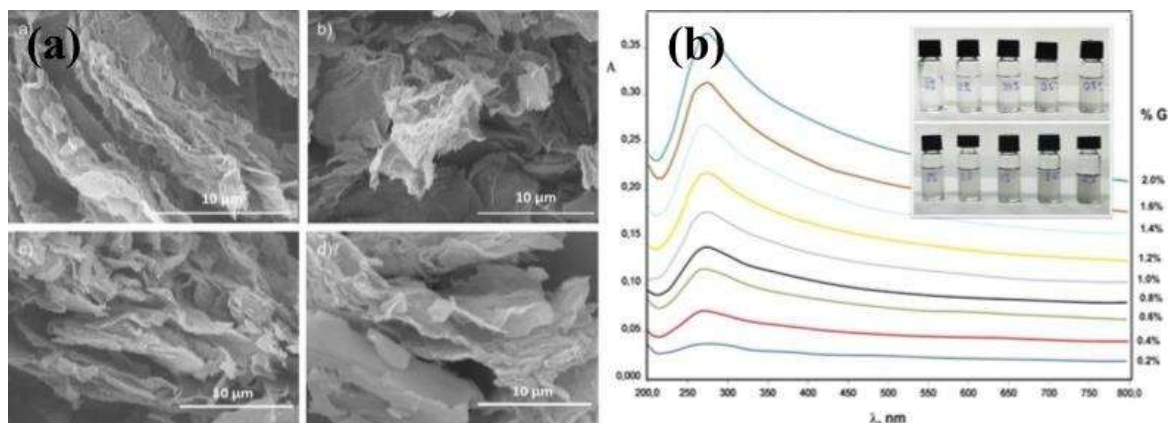


Figura 2.10. a) Micrografías de microscopía electrónica de barrido, correspondientes a los polvos de grafeno: sin dispersar y dispersados en soluciones acuosas de surfactante (5 mM): 2, 1, y 1 % peso de grafeno en LSB, Brij L23 y CTAB, respectivamente, y b) espectros de UV-Vis, correspondientes a las dispersiones de grafeno (0.2-2 % peso) en solución acuosa del tensoactivo Brij L23 (5 mM) [68].

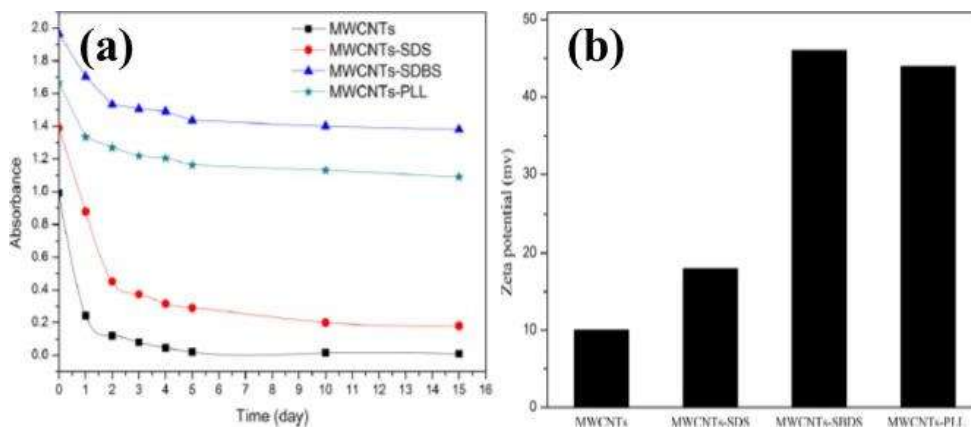


Figura 2.11. a) Variaciones de absorbancia en función del tiempo, correspondientes a MWCNTs no funcionalizados y funcionalizados y b) potencial zeta de MWCNTs no funcionalizados y funcionalizados a pH = 7 [65].

Madni et al. [74], 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 CNTs haciendo uso de la combinación de los tensoactivos (relación 1:1). Estos resultados son demostrados mediante el uso de potencial zeta (Figura 2.13a), 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 2.13b).

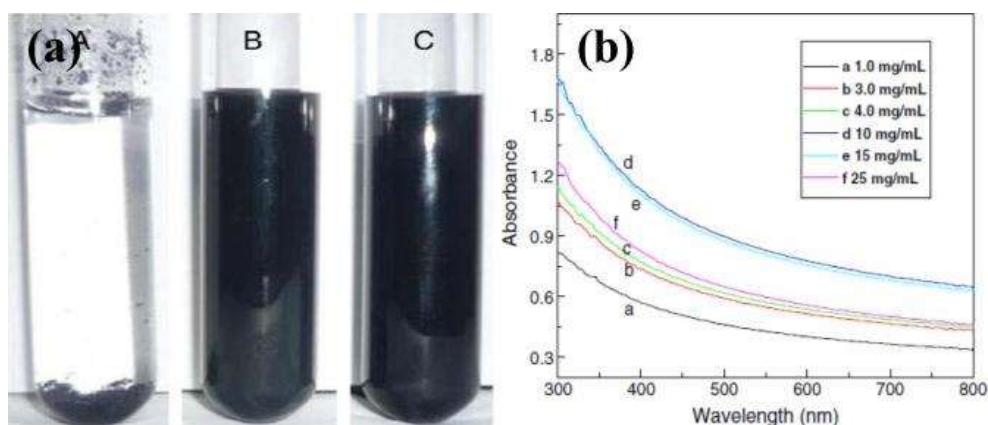


Figura 2.12. a) Viales con suspensiones de 1 mg de MWCNTs en: agua; 4 mg/ml de solución acuosa de $C_{12}MPB$; 10 mg/ml de solución acuosa de $C_{12}MPB$, respectivamente, y b) espectros de UV-Vis de las suspensiones, en las cuales se añadió 1 mg de MWCNTs en 5 ml de solución acuosa de $C_{12}MPB$ con diferentes concentraciones [73].

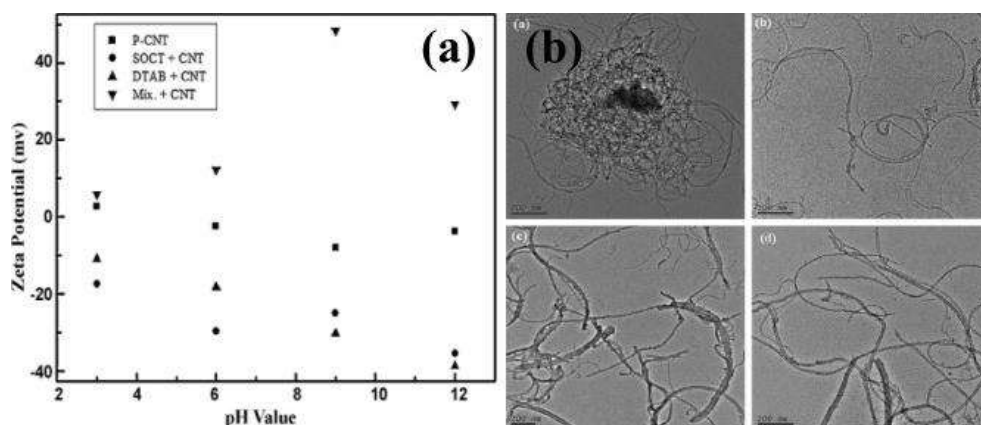


Figura 2.13. a) Potencial zeta de las suspensiones de MWCNTs vs. pH y b) imágenes de MET mostrando MWCNTs vírgenes y mezclados con: DTAB, SOCT y mezcla de ambos surfactantes [74].

2.3.2. Decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas

El empleo de CNTs para reforzar matrices metálicas se ha ido disminuyendo por la baja dispersión y la pobre adherencia que estos presentan con la matriz debido a su naturaleza química, por consecuencia, estas nanoestructuras están siendo modificadas químicamente para incrementar la dispersión y la interacción matriz-refuerzo. Entre las técnicas más utilizadas para lograr dichos objetivos se encuentran; la fisorción y quimisorción, las cuales se basan en la modificación de la energía de superficie de estas nanoestructuras. Por mencionar, la quimisorción basada en la depositación de nanopartículas metálicas (Au, Pd, Pt, Ni y Ag) en la superficie de CNTs, es un método empleado para obtener materiales híbridos con buenas propiedades fisicoquímicas, por lo que este tipo de materiales presentan aplicaciones potenciales en el campo de la electrónica y de los nanocompuestos avanzados. Por ejemplo, los MWCNTs decorados con MNPs presentan mayor resistencia, rigidez y tenacidad a la fractura, sin embargo, su empleo es limitado debido a la alta aglomeración que presentan las MNPs, atribuido a su naturaleza nanométrica y a la ruta empleada para la decoración. Entre las técnicas para decorar nanotubos se encuentra la de CVD, irradiación gamma, impregnación húmeda, reducción química, precipitación y pulverización, todas estas rutas son relativamente costosas y no permiten una distribución homogénea de las MNPs en la superficie de los nanotubos, lo cual demerita las propiedades de estos híbridos. Entre algunas de las investigaciones reportadas acerca de la decoración de CNTs se encuentra la publicada por Jiménez-Marín et al. [75], quienes decoraron MWCNTs con nanopartículas de óxido de níquel (NiO) a partir del método de CVD *in-situ*. Primeramente, los autores sintetizaron los MWCNTs por la técnica de spray pirólisis empleando una solución de tolueno/ferroceno a 850 °C, como gas de arrastre utilizaron argón con una velocidad de 2 l/min. Una vez sintetizado los nanotubos los purificaron con una solución de HNO₃ a una temperatura de 90-100 °C por un periodo de 24 h, enseguida, los lavaron y secaron. La purificación tiene como objetivo eliminar trazas del metal catalizador e impurezas de carbón. En cuanto a la decoración de estos alótopos la ejecutaron por la ruta antes mencionada, que consistió básicamente en dos pasos: en el primero, el precursor de NiO (C₁₀H₁₄NiO₄) lo homogeneizaron con los MWCNTs y lo trataron a 180 °C por 10 min dentro del reactor para eliminar la fase orgánica, en el segundo paso, efectuaron la cristalización del NiO a 400 °C por 10 min bajo un flujo de gas argón (0.1 l/min). Los resultados de estos investigadores mediante espectroscopía de Raman les permitió

observar cambios en la superficie de los CNTs antes y después de la purificación y de la decoración, con la técnica de Raman distinguieron en los espectros la existencia de tres picos principales situados a 1349, 1576 y 2689 cm^{-1} . En 1349 cm^{-1} se ubica la banda D, atribuida a los defectos en las paredes de los CNTs, el pico en 1576 cm^{-1} es la banda G, que se vincula con la grafitización y las vibraciones C-C. Por último, la banda a 2689 cm^{-1} corresponde a G', que se relaciona con la resonancia característica de defectos y desorden inducido en la red cristalina. En cuanto a la relación de intensidades D y G (I_D/I_G), los autores calcularon 0.7, 0.5 y 0.4 para MWCNTs, MWCNTs purificados y NiO-MWCNTs, respectivamente (Figura 2.14a). La relación I_D/I_G es un índice importante para conocer la cristalinidad de los CNTs, valores pequeños denotan un mínimo de defectos [76]. Mediante la técnica de rayos X los autores demostraron que los MWCNTs presentaban la depositación de las nanopartículas de NiO, oxidación que se desarrolló durante el proceso de síntesis (Figura 2.14b).

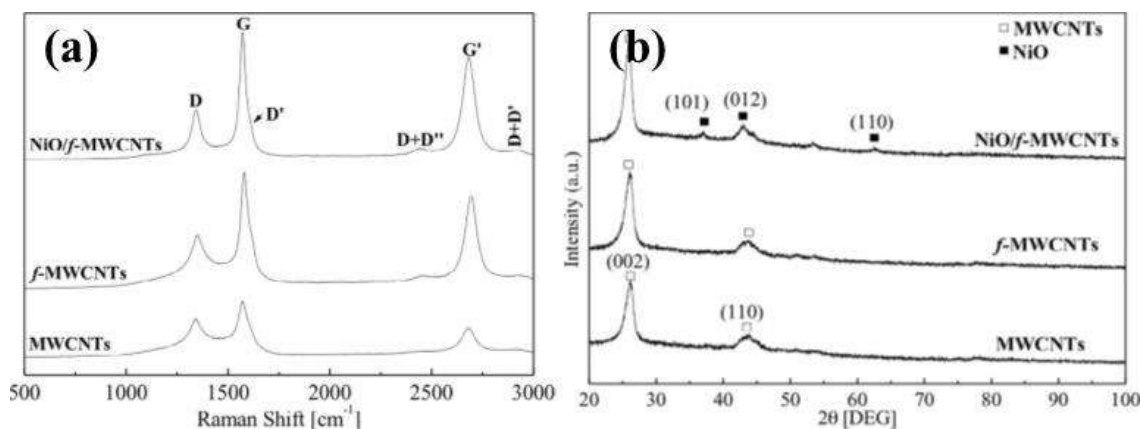


Figura 2.14. a) Espectros de Raman de MWCNTs, MWCNTs purificados y NiO-MWCNTs y b) patrones de difracción de rayos X de MWCNTs, MWCNTs purificados y NiO-MWCNTs [75].

En la Figura 2.15 se aprecia una micrografía de microscopía electrónica de barrido, correspondiente a la decoración de los MWCNTs con nanopartículas de NiO, en esta imagen se puede ver claramente que los autores lograron dispersar las nanopartículas de manera homogénea sobre la superficie de los nanotubos. Esta correcta depositación de NiO se logró

gracias a los defectos estructurales y grupos funcionales (COOH) localizados en la superficie de los CNTs, inducidos por la ruta de síntesis y la etapa de purificación.

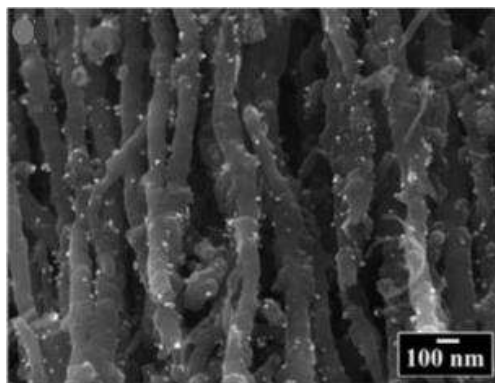


Figura 2.15. Micrografía de microscopía electrónica de barrido, correspondiente a NiO-MWCNTs [75].

También Xin & Li [77], han realizado decoración de MWCNTs con AgNPs. En esta investigación los nanotubos de carbono presentaban un diámetro de 10-15 nm y una longitud de 10-20 μm . La decoración de los CNTs la realizaron con el método de reducción química, donde emplearon el N,N-dimetilformamida (DMF) como agente reductor. La reacción se llevó a cabo empleando 260 ml de DMF, 500 mg de MWCNTs y 200 mg de dodecil sulfato de sodio (SDS), esta mezcla la sometieron a baño de ultrasonido por 1 h, posteriormente, el pH se ajustó a 6 usando HNO_3 (0.01 mol/l), enseguida, a esta suspensión se le añadió lentamente 60 ml de solución de nitrato de plata (0.1 mol/l) mientras se mezclaba vigorosamente a una temperatura de 60-62 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h, luego, se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente por 48 h para asegurar la depositación de las AgNPs en los CNTs, finalmente, el producto fue lavado con etanol, agua desionizada y acetona. Los resultados obtenidos por estos investigadores fueron relativamente buenos, ya que mediante MET se apreció la depositación de AgNPs en la superficie de los CNTs, además, estas se encontraban de manera individual presentando un tamaño aproximado de 5 nm (Figura 2.16a). Los resultados obtenidos por DRX confirmaron la presencia de reflexiones propias de la plata ((111), (200), (220) y (311)), así como también, pertenecientes a los MWCNTs ((100), (102) y (110)) (Figura 2.16b).

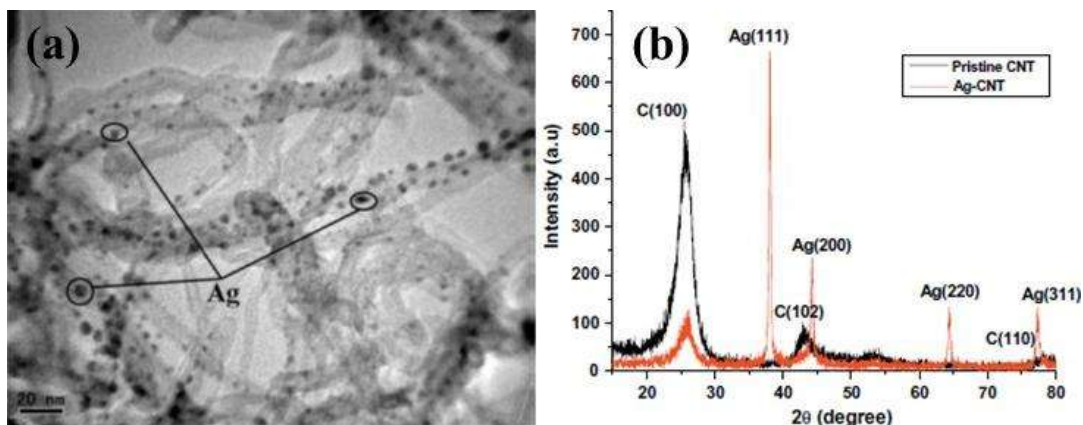


Figura 2.16. a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión, correspondiente a AgNPs-MWCNTs y b) patrones de DRX de MWCNTs antes y después de la decoración con AgNPs [77].

Otra de las investigaciones que aborda la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas de plata la realizó Ahmadpoor et al. [78], quienes emplearon MWCNTs con un diámetro de 40-60 nm y una longitud de 5-15 μm . Como primer paso, los autores efectuaron la purificación de los CNTs, para dichos fines, se vertió 0.1 g de estas nanoestructuras en 50 ml de HNO_3 concentrado, enseguida, la mezcla fue expuesta a baño de ultrasonido por 2 h, posteriormente, agitación magnética por un periodo de 2 h, luego, se recuperó el material y se lavó consecutivamente hasta alcanzar un pH neutro, finalmente, se secó a 90 $^\circ\text{C}$ por 12 h. La decoración de estos nanomateriales la realizaron homogeneizando 50 mg de MWCNTs en 20 ml de agua desionizada en baño de ultrasonido por 2 h, enseguida, se agregó paulatinamente 20 ml de solución de nitrato de plata (0.1 M), después, se adicionó una solución de hidróxido de sodio (0.1 M) hasta alcanzar un pH de 6, posteriormente, esta suspensión se sometió a baño de ultrasonido por 2 h, luego, se recuperó el material y se lavó con agua desionizada con el objetivo de eliminar el exceso de Na^+ , Ag^+ y NO_3^- , finalmente, los MWCNTs se secaron a 30 $^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos por estos investigadores son similares a investigaciones pasadas, ya que mediante la técnica de MET se logró identificar la depositación de AgNPs sobre la superficie de los CNTs, estas nanopartículas mostraron una morfología casi esférica con un diámetro promedio de 5 nm, de igual manera, se encontraban de manera individual (Figura 2.17a). En la Figura 2.17b se aprecia el difractograma correspondiente a los CNTs decorados con AgNPs, en el cual se puede ver claramente la presencia de los picos correspondientes a la

plata y a los CNTs. No se observaron reflexiones relacionadas con la oxidación de la plata, resultados que confirman lo encontrado con MET.

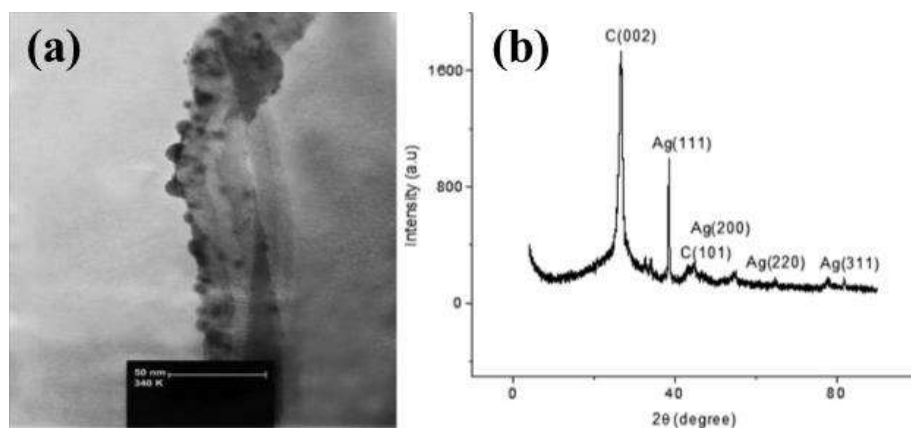


Figura 2.17. a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión, correspondiente a AgNPs-MWCNTs y b) patrón de difracción de rayos X de AgNPs-MWCNTs [78].

2.3.3. Matriz de Al reforzada con nanoestructuras de carbono

Hoy en día existen varias investigaciones acerca de la síntesis de materiales compuestos de matriz aluminio reforzados con CNs, dado que estos metales ofrecen mejores propiedades mecánicas cuando se combinan con otros elementos. Sin embargo, la baja dispersión de las CNs en matrices metálicas limitan sus aplicaciones, aun así, siguen siendo muy prometedoras en diversos campos del sector industrial. Alguna de las investigaciones reportadas de estos compuestos es la de Choi et al. [79], quienes reportan la síntesis del compuesto de matriz aluminio reforzado con fullerenos mediante la técnica de molienda mecánica y laminado en caliente, para lo cual, los autores hacen uso de aluminio con tamaño de partícula de 150 μm y fullerenos altamente empaquetados. Como primer paso, se realizó la fragmentación de los conglomerados de fullerenos empleando 8 ciclos de molienda mecánica con una relación peso de bola/peso de polvo de 800:1, a una velocidad de 200 rpm por 15 min interrumpidos por 75 min de descanso, en esta etapa se utilizó agente controlador de proceso. Para fines comparativos, los investigadores obtuvieron tres tipos de polvos:

Tipo A: polvo de Al obtenido por molienda mecánica con una relación bola/polvo de 15:1 a 500 rpm por 24 h, como agente controlador de proceso se usó ácido esteárico (1 % peso).

Tipo B: el material de refuerzo primero es fragmentado utilizando los ocho ciclos antes mencionados, se emplea ácido esteárico como agente controlador de proceso (10 % peso), enseguida, los polvos obtenidos se dispersan en Al con la ayuda de molienda mecánica a 200 rpm durante 2 h, le sigue, atrición mecánica a 500 rpm por un periodo de 24 h, la relación bola/polvo fue de 15:1.

Tipo C: el material de refuerzo se desaglomera y se dispersa en la matriz de Al como en el tipo B, pero en este caso se utiliza alcohol etílico como agente controlador de proceso.

Una vez obtenido los materiales, estos son calentados a 500 °C por 20 min con la finalidad de eliminar el ácido esteárico, posteriormente, los polvos son prensados en frío y sometidos a laminado en caliente a 480 °C. Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se confirmó una alta aglomeración de los fullerenos, atribuido a los enlaces de Van der Waals (Figura 2.18a), cuando las nanoestructuras son dispersadas con molienda mecánica haciendo uso de ácido esteárico, estas se desaglomeran presentado una amplia distribución de tamaño de partícula de 0.1 a 8 μm (Figura 2.18b), por otro lado, cuando se utiliza alcohol etílico los fullerenos muestran mayor dispersión, pero los agregados de estas CNs prevalecen y presentan tamaños inferiores a 500 nm (Figura 2.18c). Por mencionar, el alcohol etílico debilita los enlaces de Van der Waals y favorece la dispersión de las nanoestructuras de carbono [80].

En la Figura 2.19a se aprecian los espectros de Raman, correspondientes a los fullerenos y a los materiales compuestos (Al/fullerenos 2 % peso), en los cuales se puede ver la presencia de las bandas características de los fullerenos, situadas a 1330 cm^{-1} (banda D) y 1590 cm^{-1} (banda G), que se relacionan con la presencia de carbono desordenado y estructuras gráficas estratificadas, respectivamente. Además, se puede ver un cambio de intensidad de las bandas y desplazamiento hacia longitudes de onda mayor, suceso vinculado a la generación de defectos y la fuerza de compresión sobre los fullerenos a causa de la molienda mecánica. La Figura 2.19b muestra un histograma de la dureza Vickers y tamaño de partícula de los materiales A, B y C, donde es claro apreciar una dureza de 130, 222 y 205 HV, de manera similar, en este gráfico se puede ver que los materiales presentaron un tamaño de grano de 67, 30 y 39 nm,

respectivamente. Estos valores indican que las CNs juegan un papel importante en el refinamiento de grano durante el proceso de molienda mecánica y laminado en caliente.

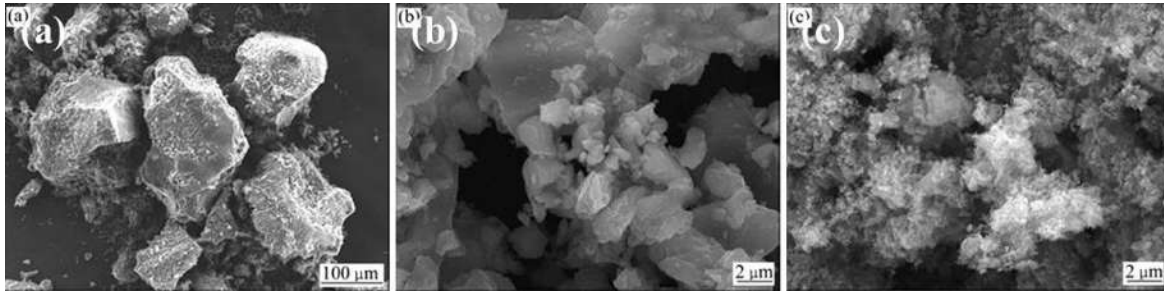


Figura 2.18. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los fullerenos: a) antes de la molienda, b) molienda con ácido esteárico y c) molienda con alcohol etílico [79].

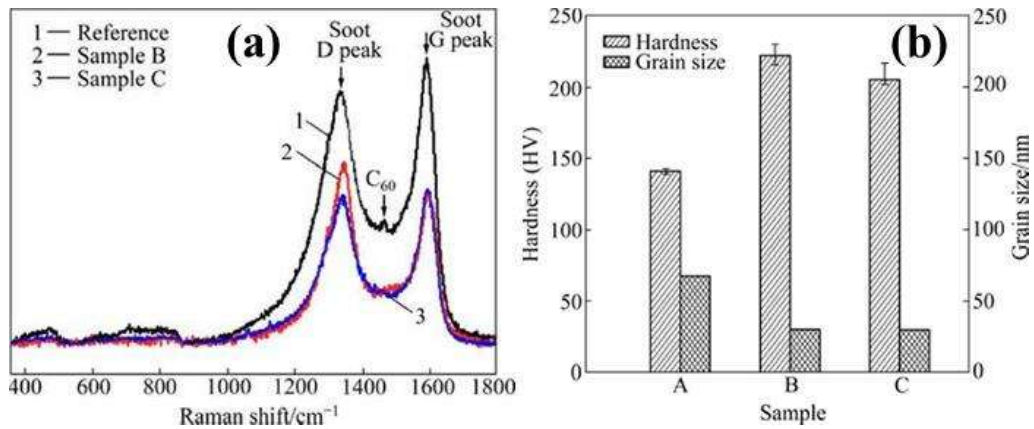


Figura 2.19. a) Espectros de Raman de los fullerenos y de los compuestos B y C y b) dureza Vickers y tamaño de grano de los compuestos A, B y C [79].

Zhao et al. [81], reforzaron la matriz de Al con nanoestructuras concéntricas de carbono, también conocidas como carbon nano-onions (CNOs, por sus siglas en inglés), estructuras que se derivan de la familia de los fullerenos. En este trabajo los autores sintetizaron nanocompuestos de Al/CNOs *in-situ* empleando la ruta de síntesis PPCVD-Flake PM, que consiste básicamente en tres pasos; primero: formación de una película precursora en la superficie de las hojuelas de Al, segundo: formación de nanopartículas de CoOx por

calentamiento a baja temperatura, y tercero: síntesis de nanopartículas catalizadoras de Co y crecimiento de CNOs a alta temperatura. La experimentación desarrollada por estos autores consistió en agregar 30 g de polietilenglicol (PEG), 100 g de ácido cítrico monohidratado (AC) y 50 g de nitrato de cobalto pentahidratado (Co (II)) en 200 ml de etanol absoluto, para formar una solución precursora con una relación de masa PEG/AC/Co(II) de 3:10:5, en dicha solución se dispersaron 100 g de hojuelas de Al, posteriormente, se filtraron y secaron al vacío para formar sobre estas la película de PEG/AC/Co(II), enseguida, las hojuelas recubiertas fueron introducidas al reactor y se precalentaron a 230 °C por un tiempo de 2 h, luego, se mantuvieron a 470 °C por 2 h con el objetivo de descomponer el PEG y hacer crecer los CNOs. Para la formación del nanocompuesto Al/CNOs1.2 % peso se empleó el método de metalurgia de polvos (PM, por sus siglas en inglés), el material obtenido se presó en caliente a 500 °C y 500 MPa por 2 h, finalmente, los monolitos fueron extruidos a 440 °C. Por medio de imágenes de microscopía electrónica de barrido se corroboró la presencia de CNOs en la superficie de las hojuelas de Al, estas CNs presentaron un tamaño promedio de 20 nm (Figura 2.20a). Mediante la técnica de Raman se identificaron las bandas características de estos alótopos del carbono en 1345 cm^{-1} (banda D) y 1598 cm^{-1} (banda G), la relación I_D/I_G resultó ser de 0.74, valor que denota buena grafitización de los CNOs (Figura 2.20b), estos resultados indican que bajo estas condiciones de procesamiento las CNs no reaccionan con la matriz y tampoco sufren daños significativos.

Por otro lado, la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución reveló que los CNOs presentan una morfología esférica de núcleo-coraza, donde el núcleo es Co y la coraza está constituida de varias capas gráficas concéntricas, esta configuración de los CNOs es adquirida por la técnica de CVD cuando se emplea metal catalizador (Figura 2.21a). Por medio de la técnica de DRX, los autores demostraron que el compuesto Al/CNOs1.2 % peso presado en caliente a 500 °C por 2 h, no muestra la presencia de fases secundarias, caso contrario ocurre cuando el material es presado a 550 °C por 2 h, temperatura que favoreció la precipitación de Al_4C_3 (Figura 2.21b). En la Figura 2.22 se presenta el ensayo de esfuerzo vs. deformación, en el cual se observa que la matriz de Al presenta elevada ductilidad, mientras que el material compuesto Al/CNOs1.2 % peso presentó mayor resistencia a la deformación.

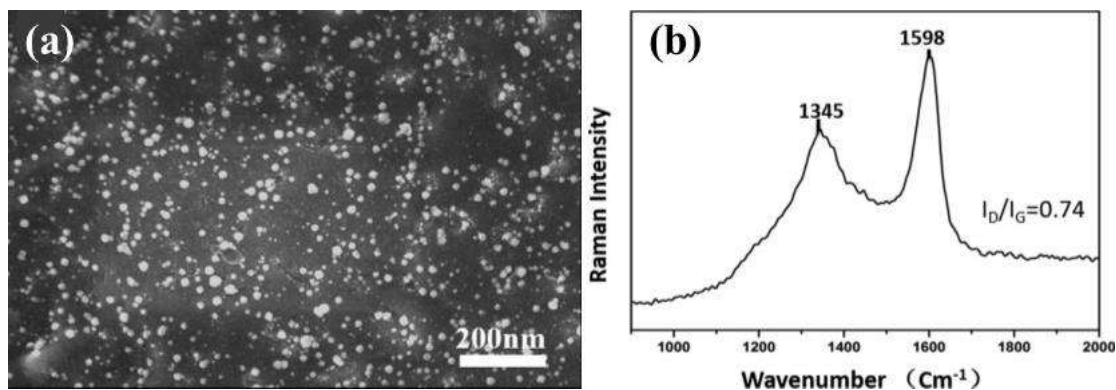


Figura 2.20. a) Micrografía de microscopía electrónica de barrido, correspondiente a los polvos compuestos Al/CNOs 1.2 % peso y b) espectro de Raman de los polvos compuestos Al/CNOs 1.2 % peso [81].

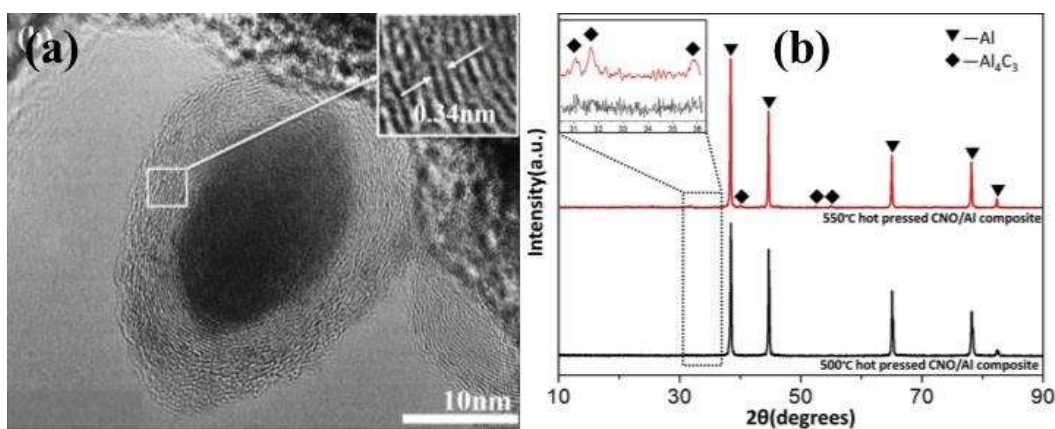


Figura 2.21. a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, correspondiente al compuesto Al/CNOs 1.2 % peso y b) patrones de difracción de rayos X, correspondientes a los compuestos Al/CNOs 1.2 % peso prensados a 500 y 550 °C [81].

Investigadores como Liu et al. [82], han investigado la síntesis de nanocompuestos de matriz aluminio reforzados con grafeno decorado con nanopartículas de níquel (Al/NiNPs-grafeno), donde la decoración de las CNs se efectúa con la finalidad de incrementar la interacción matriz-refuerzo, acontecimiento que puede mejorar las propiedades fisicoquímicas de estos nanocompuestos. En esta investigación los autores primero sintetizaron el grafeno decorado con nanopartículas de níquel (NiNPs-grafeno) mediante la ruta de síntesis de CVD *in-situ*, para lo cual disolvieron 0.99 g de nitrato de níquel hexahidratado, 2.044 g de glucosa anhidra

y 40 g de cloruro de sodio en 145 ml de agua desionizada, luego, esta solución se congeló a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, posteriormente, se liofiliza y el material obtenido fue triturado hasta obtener un polvo fino. Durante la síntesis de CVD se calcinaron 10 g de polvo fino a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h bajo atmósfera de hidrógeno (H_2), enseguida, el material se enfrió a temperatura ambiente bajo atmósfera de Ar, finalmente, el cloruro de sodio fue eliminado con agua desionizada y se obtuvo el NiNPs-grafeno. La formación del compuesto Al/NiNPs-grafeno se efectuó por molienda mecánica de baja energía, con una relación peso de bola/peso de polvo de 1:10 a una velocidad de 360 rpm durante 90 min. El Al/NiNPs-grafeno se compacto en caliente a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una presión de 45 MPa por 1 h. Los resultados por medio de DRX mostraron la presencia de reflexiones correspondientes al grafeno, así como también, reflexiones características del Ni (Figura 2.23a). A partir de la técnica de Raman, se observó que el espectro del híbrido de NiNPs-grafeno presentó los picos representativos del grafeno (1340 cm^{-1} (banda D), 1575 cm^{-1} (banda G) y 2682 cm^{-1} (banda 2D)), mismos que de acuerdo a su forma, intensidad y relación (I_D/I_G e I_{2D}/I_G), revelaron buena cristalinidad y bajo empaquetamiento de este nanomaterial (Figura 2.23b). Con base en el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) y térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés), se logró determinar el contenido de Ni presente en la superficie del grafeno, resultando ser de 53 % peso (Figura 2.23c).

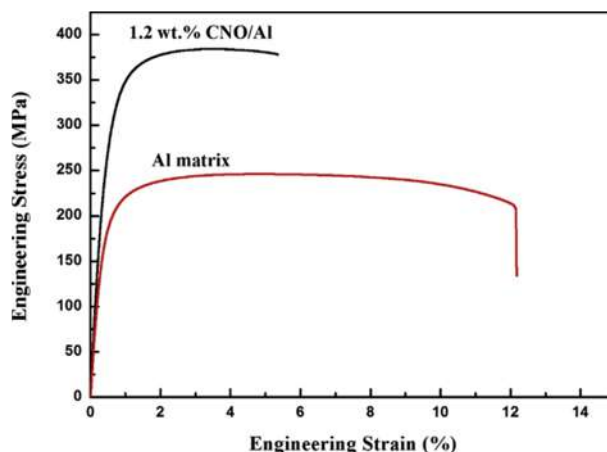


Figura 2.22. Curvas de esfuerzo vs. deformación, correspondientes a la matriz de Al y al compuesto Al/CNOs 1.2 % peso [81].

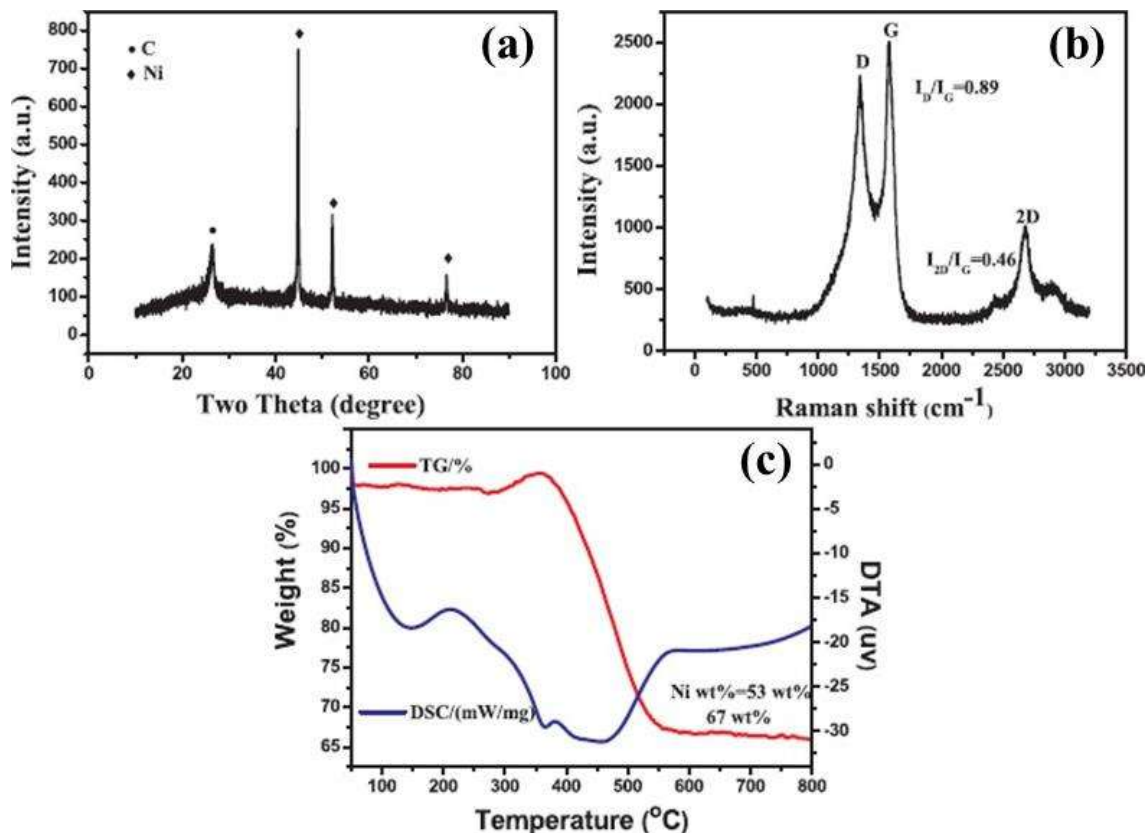


Figura 2.23. NiNPs-grafeno: a) patrón de difracción de rayos X, b) espectro de Raman y c) perfiles TGA y DTA [82].

La Figura 2.24 muestra una imagen de MEB perteneciente al NiNPs-grafeno, en esta micrografía se puede distinguir una distribución homogénea de las NiNPs en la superficie de las hojas de grafeno, presentando el Ni un tamaño de partícula de 5 a 20 nm. Por mencionar, el material híbrido fue sometido a ultrasonido por 30 min con la finalidad de probar la unión de las NiNPs con el grafeno. Con base en esta imagen de MEB, se evidenció la fuerte interacción que se establece entre las NiNPs y las paredes del grafeno. Por medio de estos resultados se puede pensar que entre nanopartículas metálicas y CNs, puede darse un fuerte vínculo, aunado a esto, la alta flexibilidad que exhiben las CNs, favorecerían la dispersión y la unión entre matriz-refuerzo.

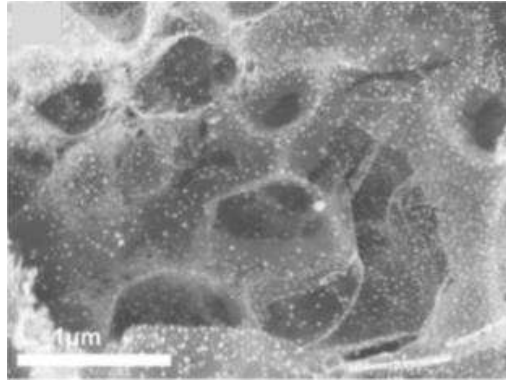


Figura 2.24. Micrografía de microscopía electrónica de barrido, correspondiente al NiNPs-grafeno [82].

En la Figura 2.25a se presenta una micrografía de MET, correspondiente al material compuesto Al/NiNPs-grafeno después del prensado en caliente, la cual demostró que el NiNPs-grafeno con tamaño de 100 nm a 1 μm se dispersa en el límite de grano de la matriz Al, de igual forma, los autores justificaron que la molienda de bolas y el prensado en caliente, no causan daños severos en el material de refuerzo. No obstante, la técnica de DRX reveló la presencia de los intermetálicos; Mg_2Si y Al_3Ni , fases que evolucionaron por efecto de la temperatura. La precipitación del Mg_2Si se asocia con la composición química de la matriz y el Al_3Ni a la reacción interfacial que ocurre entre Al y el NiNPs-grafeno (Figura 2.25b).

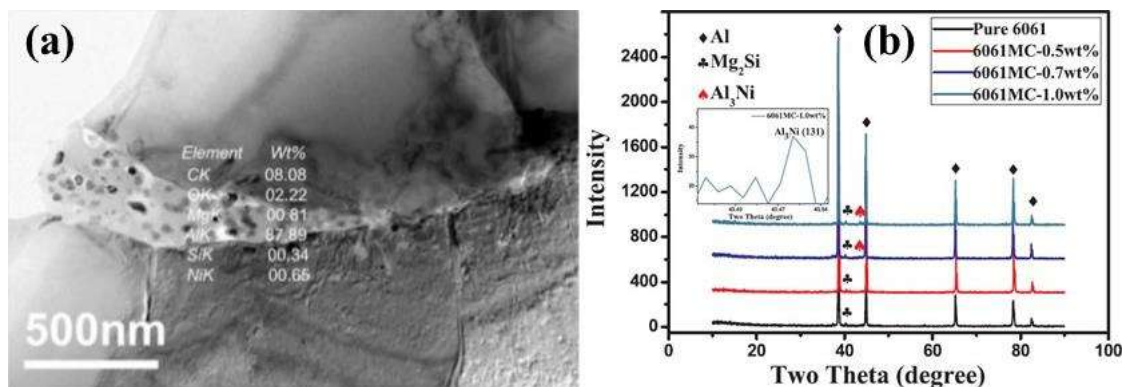


Figura 2.25. a) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión, correspondiente al compuesto Al/NiNPs-grafeno y b) patrones de difracción de rayos X, pertenecientes a la matriz de Al y a los materiales compuestos reforzados con NiNPs-grafeno (0.5, 0.7 y 1.0 % peso) [82].

2.3.4. 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-Basariya et al. [83], 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 de proceso el tolueno. Mediante este método lograron dispersar los CNTs en la matriz. 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 2.26), 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 homogeneización de estos en la matriz metálica. De acuerdo con Razavi-Tousi et al. [84], 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.

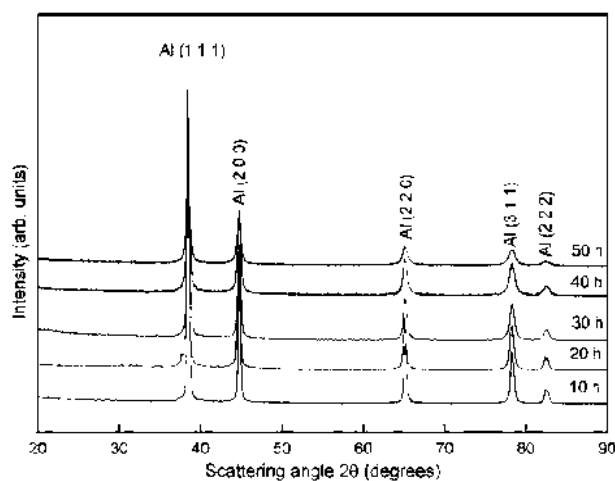


Figura 2.26. Patrones de difracción de rayos X de los polvos AW6082/MWCNTs después de varios tiempos de molienda [83].

La Figura 2.27 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.

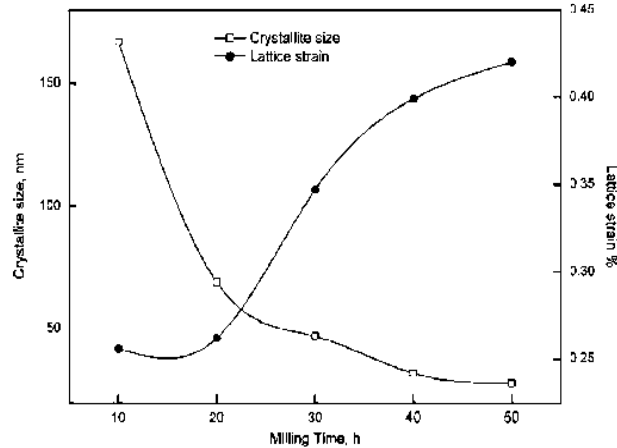


Figura 2.27. Variación del tamaño de cristal y deformación de la celda, en función del tiempo de molienda [83].

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 2.28). 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. [85], 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. 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 2.29, 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.

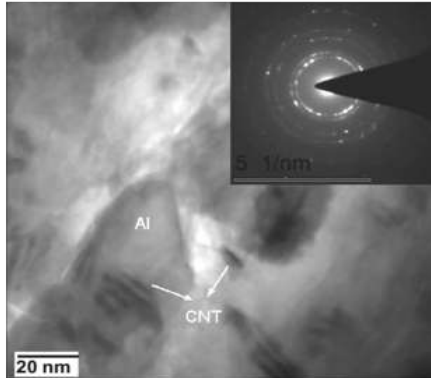


Figura 2.28. Micrografía de campo claro del compuesto AW6082/MWCNTs, obtenido por MM en un periodo de 50 h, con su respectivo patrón de difracción de área selecta [83].

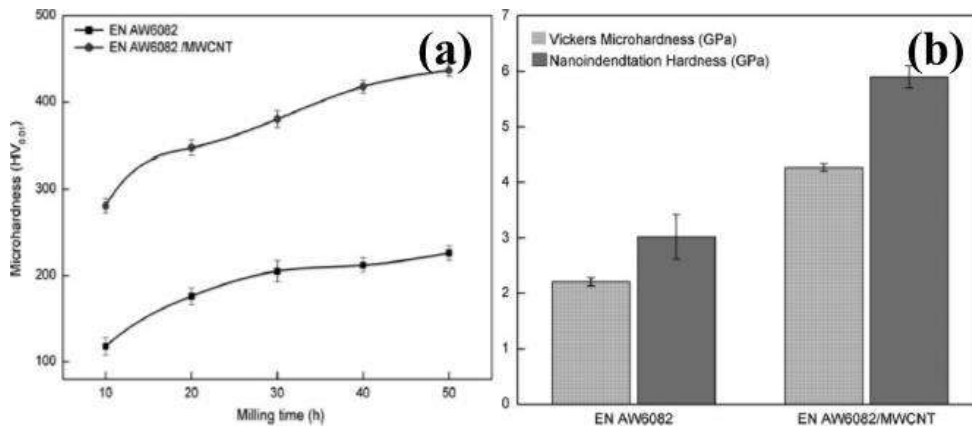


Figura 2.29. a) Efecto del tiempo de molienda en la microdureza de la matriz no reforzada y reforzada con MWCNTs y b) medición de la microdureza Vickers y nanodureza del polvo obtenido por 50 h de molienda [83].

Otros autores como Simões et al. [86], emplearon molienda mecánica de alta energía para dispersar los nanotubos de carbono en la matriz metálica de Al, partiendo de polvos de Al (pureza 99.50 % peso), y concentraciones variadas de MWCNTs (0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 y 2.0 % peso), los cuales 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 de Al (60-600 min), enseguida, los polvos fueron

compactados con un prensado uniaxial (100-300 MPa), por último, un sinterizado (500-640 °C durante 30-90 min).

R2: dispersión de CNTs mediante ultrasonificación (15-60 min), enseguida, se realizaron los mismos pasos que la ruta 1.

R3: consistió en la dispersión de la 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 2.30a), 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 2.30b). Cabe señalar, que también se percibió la presencia de la fase Al_4C_3 , la cual se asocia con la temperatura que se genera durante la molienda, o la empleada durante el sinterizado.

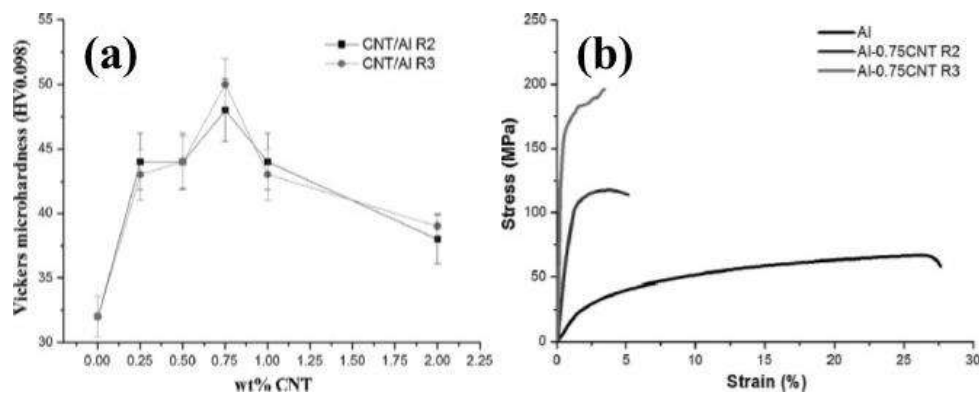


Figura 2.30. a) Evolución de la microdureza Vickers de los nanocompuestos Al/CNTs producidos por las rutas R2 y R3 y b) curvas de esfuerzo vs. deformación del Al puro y de los nanocompuestos Al/CNTs0.75 % peso producidos por las rutas R2 y R3 [86].

Esawi et al. [87, 88], produjeron nanocompuestos de Al/CNTs 2 % peso empleando los procesos de laminado y de extrusión, por los cuales se obtuvo un aumento del 100 y 50 % en resistencia a la tracción, respectivamente. El mezclado se realizó en un molino de bolas de alta energía a 400 rpm durante 30 min, 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.

2.3.5. Matriz de Al-Mg reforzada con nanoestructuras de carbono

Respecto a este tipo de matriz Al-Mg reforzada con CNs, también existen varios trabajos de investigación, en los cuales se buscan las condiciones óptimas para la dispersión de las CNs en ésta. Sin embargo, las publicaciones relacionadas a este tipo de compuestos con altas concentraciones de CNs, solo han mostrado baja dispersión y mala adherencia de estas nanoestructuras con la matriz. Por ejemplo, El-Ghazaly et al. [89], obtuvieron nanocompuestos de Al-Mg/grafeno. En este caso, la matriz de Al-Mg era una aleación comercial (Al, 93.6; Mg, 1.5; Mn, 0.1; Fe, 0.3; Ti, 0.15; Zn, 0.25; Cu, 3.9; Si, 0.2 % peso) que fue reforzada con 3 y 5 % peso de grafeno, para formar el compuesto antes mencionado mediante la técnica de metalurgia de polvos, primeramente, los polvos de Al-Mg y grafeno se mezclaron en un equipo agitador-mezclador a 96 rpm por 1 h bajo atmósfera de Ar, posteriormente, se efectuó la molienda mecánica de bolas con una relación bola/polvo de 15:1, a una velocidad de 400 rpm durante 2 h. Luego, el material obtenido fue compactado en frío a 525 MPa y sinterizado a 450 °C por 75 min, enseguida, los monolitos fueron extruidos a 450 °C. Con esta metodología los autores demostraron que la molienda de bolas es una técnica efectiva para reducir el tamaño de partícula de la aleación y favorecer una distribución homogénea del material de refuerzo en esta. En la Figura 2.31 se presentan varias micrografías de MEB, correspondientes a la mezcla de Al-Mg más grafeno, Al-Mg y a los compuestos de Al-Mg reforzados con 3 y 5 % peso de grafeno. En la Figura 2.31a se aprecia que tanto los polvos de la aleación Al-Mg como los del grafeno presentan gran tamaño de partícula. Sin embargo, cuando la matriz de Al-Mg es sometida a molienda mecánica se favorece la fractura de las partículas, acontecimiento que se relaciona con la gran deformación que sufre la

estructura y posterior endurecimiento por trabajado mecánico durante la molienda (Figura 2.31b). La disminución de tamaño de grano, y la buena dispersión del material de refuerzo también fueron evidentes en los materiales compuestos de Al-Mg/grafeno 3 % peso y Al-Mg/grafeno 5 % peso obtenidos por aleado mecánico (Figuras 2.31c y 2.31d, respectivamente).

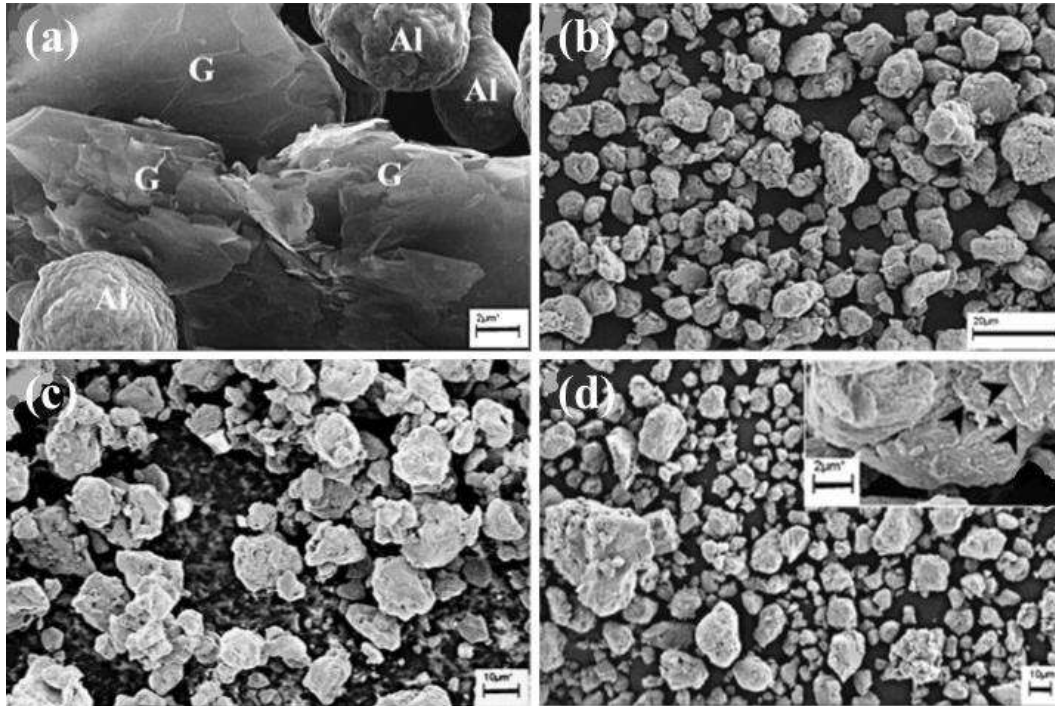


Figura 2.31. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, correspondientes: a) polvos mezclados de Al-Mg más grafeno, y polvos de Al-Mg molidos con: b) 0, c) 3 y d) 5 % peso de grafeno [89].

La Figura 2.32 muestra la variación de microdureza y macrodureza (HV) de los materiales extruidos en función del porcentaje de refuerzo. Los análisis de microdureza fueron evaluados de manera transversal y longitudinal a la dirección de extrusión, mientras que la macrodureza solo fue evaluada de manera transversal. Los resultados indicaron un incremento de microdureza a medida que aumenta el contenido de grafeno, resultando ser mayor en la dirección transversal. Por otro lado, la macrodureza mostró la misma tendencia de incrementar en función del porcentaje de material de refuerzo, pero cuando se excede la cantidad de este (>

3 % peso), disminuye la macrodureza del compuesto. Este efecto puede ser explicado por la naturaleza de la prueba, la microdureza evalúa la dureza en la escala micrométrica, por lo que en ocasiones excluye las regiones con porosidad o cavitación.

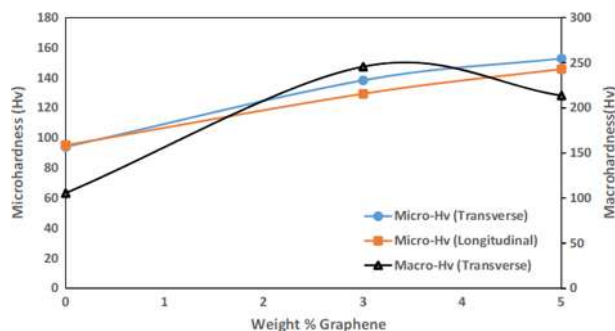


Figura 2.32. Variación de microdureza y macrodureza Vickers de los materiales extruidos en función del contenido de grafeno [89].

Tomando en cuenta la Figura 2.33 que muestra las curvas de esfuerzo vs. deformación de la aleación Al-Mg reforzada con 3 y 5 % peso de grafeno, es claro apreciar que los materiales compuestos mostraron tener mayor resistencia a la tracción y a la tensión que la matriz sin refuerzo, estos resultados obtenidos se resumen en la Tabla II-2, donde puede observarse que a pesar de la disminución de la ductilidad de los nanocompuestos, la mejora de la resistencia y dureza, es indicativo de la eficacia de la combinación de los métodos de procesamiento, al igual, también fue vinculada a la formación de Al_4C_3 que precipitó durante el sinterizado.

Kwon et al. [90], sintetizaron el nanocompuesto de matriz Al-Mg 5 % peso reforzado con 1 % volumen de GO mediante la ruta de síntesis de aleado mecánico. Su metodología para la obtención de estos nanomateriales fue similar a la descrita anteriormente, en este caso, emplearon polvos comerciales de aluminio-magnesio con tamaño de partícula menor a $63 \mu m$ y GO con un espesor de 5 a 20 nm y una longitud de $1 \mu m$, el GO fue sintetizado por el método de Hummers modificado. El polvo de Al-Mg 5 % peso y el material de refuerzo fueron expuestos a aleado mecánico de baja energía, a una velocidad de 360 rpm por 20 h bajo atmósfera controlada de argón, la relación bola/polvo fue de 10:1 y como agente controlador

de proceso se empleó heptano (20 % peso). Posteriormente, el polvo compuesto se sinterizó a 550 °C por 1.5 h, enseguida, prensado a 570 MPa.

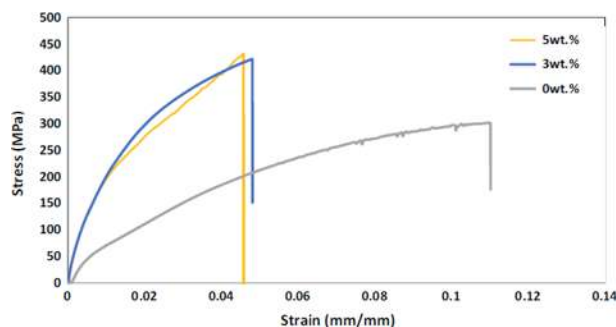


Figura 2.33. Curvas de esfuerzo vs. deformación, correspondientes a los materiales extruidos en función del contenido de grafeno [89].

Tabla II-2. Valores promedio de las propiedades de tracción de los materiales extruidos en función del contenido de grafeno [89].

Materiales	σ_y (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Ductilidad (%)
Al-Mg	88 ± 10	350 ± 12	71 ± 5	11.5 ± 1
Al-Mg/grafeno3 % peso	180 ± 15	421.7 ± 14	118 ± 8	4.8 ± 2.3
Al-Mg/grafeno5 % peso	200 ± 12	425.6 ± 8	120 ± 11	4.4 ± 3.2

Los resultados revelan que la molienda mecánica es una técnica que permite obtener una buena homogeneización de dos o más materiales. En este caso en particular, facilitó la distribución de 1 % volumen de GO en Al-Mg 5 % peso, resultados que fueron corroborados con MEB. En la Figura 2.34 se exhiben las micrografías de MEB, correspondientes a la matriz, refuerzo y al nanocompuesto obtenido por molienda mecánica, en estas ilustraciones es claro ver que la aleación presenta una amplia distribución de tamaño de partícula con morfología irregular (Figura 2.34a), mientras que el GO está constituido de varias capas (Figura 2.34b). Después de la molienda mecánica de la matriz con el refuerzo, se observó una distribución más estrecha en el tamaño de grano con un aspecto esférico (menor a 100 μm), además, el GO se dispersó uniformemente en Al-Mg (Figura 2.34c). La Figura 2.34d presenta

los patrones de DRX, con los que queda claro que no hay oxidación en las muestras. La ausencia de fases secundarias se debe a dos factores, primero, ausencia de carbono residual en los polvos de Al-Mg, y segundo, cuando la aleación es expuesta al aire, el aluminio se autopasiva formando una capa delgada de alúmina, que impide el contacto directo del aluminio con el carbono [91].

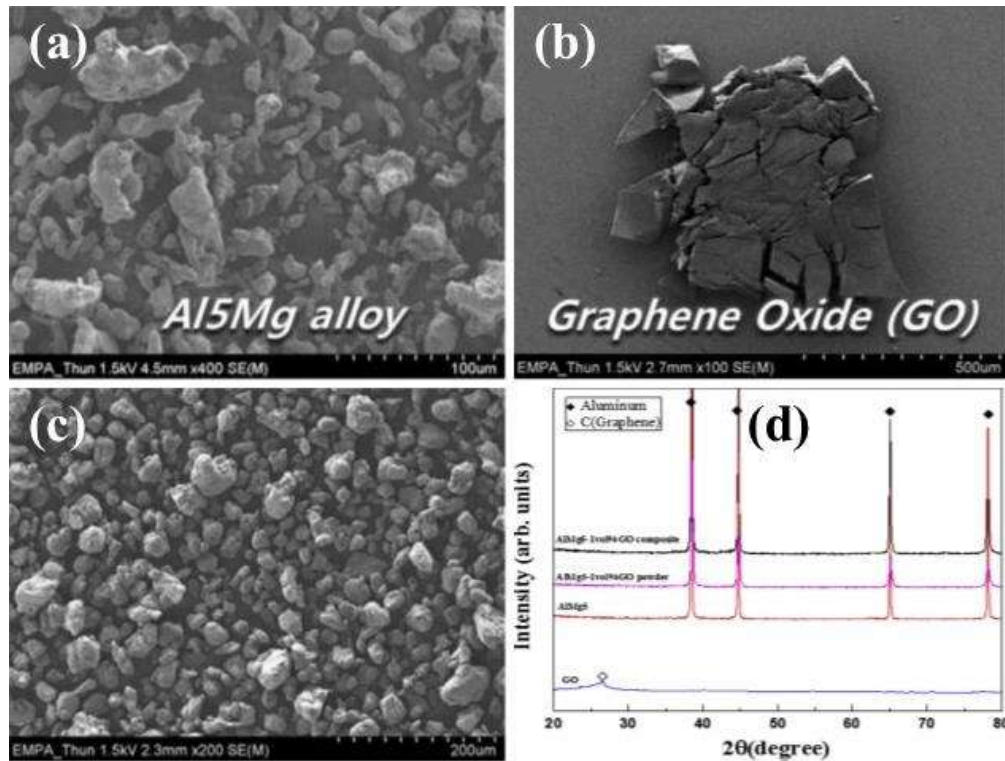


Figura 2.34. Micrografías de microscopía electrónica de barrido, correspondientes a los polvos de: a) Al-Mg 5 % peso, b) GO, c) Al-Mg/GO1 % volumen y patrones de DRX, correspondientes a los polvos de: GO, Al-Mg 5 % peso y Al-Mg/GO1 % volumen en verde y sinterizado [90].

En la Tabla II-3 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de densidad y propiedades mecánicas de la aleación Al-Mg 5 % peso y del compuesto Al-Mg/GO1 % volumen, donde se puede apreciar que ambos materiales presentan buen densificado, además, los rendimientos mecánicos de la aleación se mejoran por la adición de 1 % volumen de GO. Los resultados obtenidos indicaron que la dureza Vickers del nanocompuesto incrementó al doble (166 HV)

con respecto a la matriz sin refuerzo (70 HV), esta tendencia también sucedió con la prueba de la resistencia a la tracción, caso contrario ocurrió con la ductilidad del compuesto, la cual descendió en un 40 %.

Tabla II-3. Propiedades físicas medidas, correspondientes a los materiales de Al-Mg 5 % peso y Al-Mg/GO1 % volumen prensados en caliente [90].

Materiales	Densidad (g/cm³)	Dureza (HV)	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)	Ductilidad (%)
Al-Mg 5 % peso	2.64	70 ± 2.3	260 ± 2.1	130 ± 3.8	25 ± 0.2
Al-Mg/GO1 % volumen	2.64	166 ± 2.3	556 ± 2.1	200 ± 3.8	10 ± 0.2

2.3.6. Matriz de 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. [92], los cuales obtuvieron nanocompuestos de Mg-Al 6 % peso reforzados con 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % 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 indicaron una alta aglomeración de CNTs en la matriz de Mg-Al, mientras que esta se redujo cuando los CNTs fueron purificados (Figura 2.35). Los mismos resultados son constantemente obtenidos debido a la mala dispersión en matrices metálicas.

La Figura 2.36 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 γ -Al₁₂Mg₁₇ y MgO. En este caso en particular todas las muestras presentaron patrones similares. Cabe señalar, que el aumento en el contenido de CNTs, trae consigo el incremento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase γ -Al₁₂Mg₁₇, 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. Al igual, estos autores 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 2.37a, en la cual se grafica la porosidad vs. % peso CNTs. De igual manera, los investigadores evaluaron la microdureza y fuerza de compresión de los compuestos, 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 CNTs (Figura 2.37b).

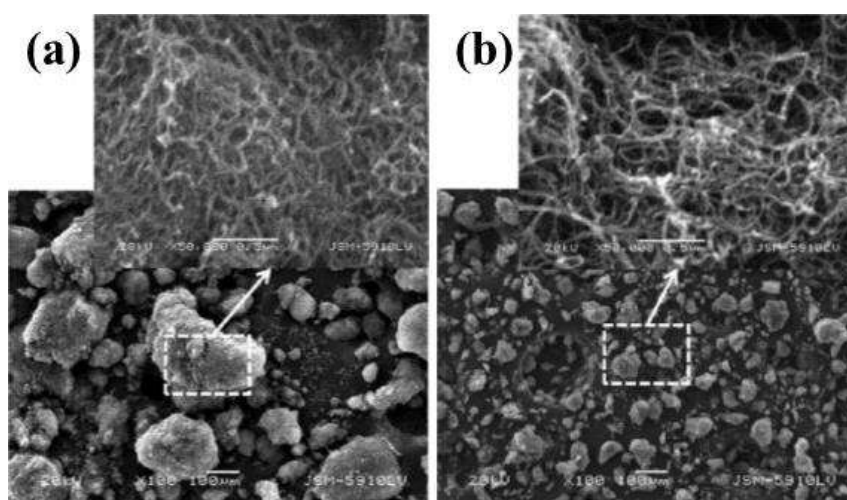


Figura 2.35. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los compuestos reforzados con CNTs: a) sin purificar y b) purificados [92].

Liang et al. [93], produjeron nanocompuestos de matriz Mg-Al 9 % peso reforzados con 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 % peso de Ni-MWCNTs empleando los procesos de electroless plating (EP), y extrusión asistida por ultrasonido. La técnica de EP se empleó con la finalidad de recubrir la superficie de los MWCNTs con níquel. Para estos fines, primero se realizó la preoxidación de los CNTs en atmósfera de aire a 500 °C por 1 h, enseguida, 50 mg de CNTs oxidados se vertieron a una solución tensoactiva de ácido poliacrílico/triton x-100 con una relación volumétrica de 1:4, luego, la suspensión fue sometida a ultrasonido por 30 min. Los MWCNTs dispersos se sensibilizaron y activaron en una solución de SnCl₂/HCl por 30 min, posteriormente, se sumergieron en PdCl₂/HCl por otros 30 min, inmediatamente, fueron

lavados con agua destilada, finalmente, los MWCNTs activados se colocaron en una solución de recubrimiento ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y PdCl_2), donde la reacción se llevó a cabo a 90°C por 20 min a un pH de 8.4. Una vez obtenidos los CNTs recubiertos de níquel, estos se homogeneizaron con los polvos de la aleación, enseguida, se fundieron a 700°C por 30 min. La mezcla fundida se trató con una sonda ultrasónica de alta intensidad a 700°C durante 5 min. Finalmente, el monolito obtenido fue extruido a 400°C . Bajo la metodología antes mencionada, los autores lograron recubrir con éxito la superficie de los CNTs, acontecimiento que favoreció la buena dispersión de estos alótropos en los límites y dentro de las partículas de la matriz metálica. En cuanto a las propiedades mecánicas de la aleación reforzada con 1 % peso de CNTs, en comparación con la no reforzada, esta presentó un incremento del 19 % en la resistencia a la tracción, 15 % en el límite elástico, 40 % en la ductilidad y un 15 % en la microdureza. Estos resultados se atribuyen principalmente a la buena adherencia en la interfaz, entre la matriz y los Ni-MWCNTs. También se relacionan con la presencia de los precipitados de $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, fase que fue identificada por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, tanto en la aleación sin refuerzo como en los nanocompuestos extruidos. Bajo estas condiciones experimentales los CNTs no sufrieron daños significativos.

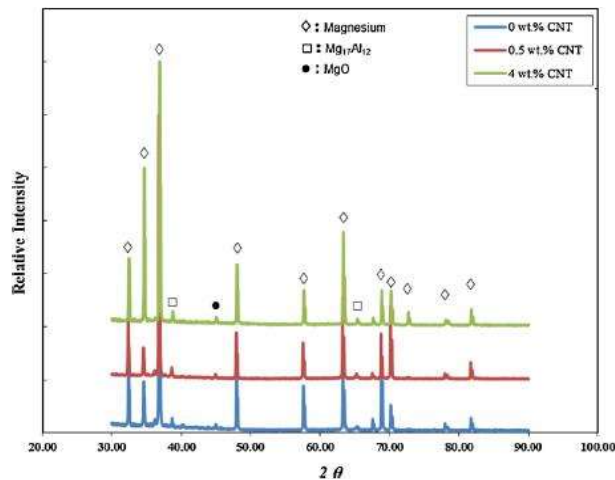


Figura 2.36. Patrones de difracción de rayos X de la aleación base y materiales compuestos con diferentes porcentajes de CNTs [92].

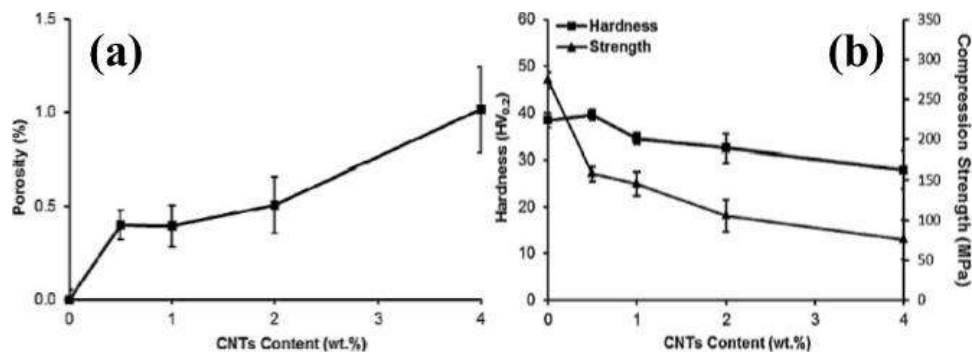


Figura 2.37. a) Efecto del contenido de CNTs, sobre la porosidad del compuesto Mg-Al/CNTs y b) variación de la microdureza y resistencia a la compresión de los compuestos, en función del contenido de CNTs [92].

Otra de las investigaciones enfocada a la síntesis de nanocompuestos la realizó Sánchez-Cuevas [94], quien reforzó la matriz de Al-Mg 10 % peso con 0.4 y 0.8 % peso de MWCNTs. La metodología propuesta consistió primeramente en efectuar una predispersión de los CNTs en soluciones tensoactivas de los alcoholes láuricos etoxilados 7 y 10 MOE haciendo uso de baño de ultrasonido por un periodo de 1.5 h, posteriormente, realizó la homogeneización de los CNTs en la matriz de Al-Mg por medio de molienda mecánica de alta energía a una velocidad de 1800 rpm por 0.25 h, la relación peso de bola/peso de polvo fue de 7:1, enseguida, el polvo compuesto fue prensado en caliente a 600 MPa, finalmente, los monolitos fueron sinterizados a 420 °C por 2 h. Los resultados fueron relativamente buenos, ya que con esta ruta experimental logró obtener una buena dispersión de los CNTs en la matriz metálica, así mismo, estas nanoestructuras de carbono favorecieron el refinamiento de grano y ayudaron a mantener el tamaño de cristal dentro del orden nanométrico, acontecimiento que dio lugar a un incremento de la microdureza de los nanocompuestos. En este trabajo de investigación, al igual que en otros, también se obtuvo baja densidad de los materiales, de igual modo, la presencia de la fase $MgAl_2O_4$, vinculada al tipo de atmósfera utilizada durante la etapa del sinterizado.

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

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

El trabajo realizado por Sánchez-Cuevas [94], se aproxima a la obtención de resultados satisfactorios en el campo de la síntesis de nanocompuestos, sin embargo, aún falta complementar dicha investigación. Cabe destacar, que aún no hay publicaciones reportadas de la síntesis de nanocompuestos de matriz Al-Mg 10 % peso reforzada con MWCNTs, esto da la posibilidad de seguir investigando este sistema de nanocompuestos. Por tal motivo, en el presente trabajo de investigación se planteó estudiar y mejorar lo propuesto por este autor. Adicionalmente, con el objetivo de reforzar a la matriz de Al-Mg 10 % peso en una futura investigación, se abordó la decoración de MWCNTs con AgNPs por método verde, y la síntesis de rGO por exfoliación química. Por mencionar, los nanotubos de carbono decorados con AgNPs pueden contribuir a una mejora de las propiedades mecánicas de la aleación a base de Al, debido a que las AgNPs también bloquean las fuerzas de atracción de Van der Waals entre los nanotubos y en conjunto con el surfactante, esto ayudará a una mayor dispersión de las CNs en la matriz, así mismo, las AgNPs favorecerán la interacción matriz-refuerzo. De acuerdo con Pitchayapillai et al. [95], la adición de 1 a 2 % peso de AgNPs en aleaciones de aluminio, beneficia el refinamiento de grano de la matriz y contribuye a una mejora de las propiedades mecánicas de dureza, compresión, desgaste y resistencia a la tracción. Urban et al. [96], reportan en sus estudios de unión por difusión de la plata con el aluminio, la formación del intermetálico Ag_2Al a partir de 400 °C. Por mencionar, en este trabajo se emplearon relaciones de Ag/Al de 11:89, 32:68, 60:40, 80:20 y 90:10 % atómico. En otra investigación [97], también han reportado la nucleación de los intermetálicos Ag_3Al y Ag_2Al , fases que precipitaron en el rango de temperatura de 100 a 600 °C, dicha formación se favoreció por las altas concentraciones de plata que se utilizaron y los tiempos prolongados de permanencia (100-10000 h).

Por lo anterior, es recomendable seguir evaluando la calidad de la dispersión de las CNs en solución con otras alternativas en el empleo de los agentes surfactantes, tal como el tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, el cual además de ser muy comercial y de bajo costo, es más amigable con el medio ambiente, de tal manera que puede ser evaluado 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 del agente de superficie como el anteriormente mencionado, pueda lograrse una buena dispersión de partículas alrededor de las nanoestructuras unidimensionales que alcanzan hasta longitudes micrométricas en el caso de los CNTs. 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 las nanoestructuras de carbono.

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.

De los datos reportados de la consolidación de los nanocompuestos, se deriva que un buen densificado puede ser alcanzado variando las condiciones de compactación en lo que se refiere, a la presión y control de la atmósfera. Por las características anteriores de procesamiento, se considera que constituyen varias ventajas para lograr los objetivos del presente trabajo.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 3.1 muestra el diagrama de flujo de las actividades experimentales que se desarrollaron para la obtención de la aleación Al-Mg 10 % peso reforzada con MWCNTs y los materiales de refuerzo tipo rGO y AgNPs-MWCNTs. La primera etapa de la investigación consistió en la síntesis de la solución sólida de Al-Mg 10 % peso por molienda mecánica de alta energía, para la cual se empleó un tiempo de 10 h de molienda. De acuerdo con Sánchez-Cuevas [94], en un periodo de 10 a 14 h se forma dicha aleación. En la segunda etapa del presente trabajo se abordó la síntesis de los nanotubos de carbono de pared múltiple mediante el uso de la técnica de spray pirólisis. Así como también, su purificación con la finalidad de eliminar el catalizador de Fe, de la misma forma se abarcó su decoración con AgNPs por método verde. La siguiente etapa se enfocó en la síntesis de rGO por medio de la ruta de síntesis de exfoliación química, la cual se llevó a cabo en una sola etapa, para estos fines se emplearon las temperaturas de 70 y 120 °C. Esto último para verificar a que temperatura se logra la mayor reducción de rGO. Posteriormente, se abordó la predispersión de rGO, MWCNTs y AgNPs-MWCNTs, haciendo uso de baño ultrasónico y el surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE (valor que corresponde al número de moles de óxido de etileno presente en la cabeza polar del tensoactivo), esto con la finalidad de determinar en qué concentración y en qué tiempo existe mayor dispersión de estas nanoestructuras. 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). Las propiedades que se evaluaron fueron; % densificación, microdureza Vickers, nanodureza y módulo de Young. Finalmente, la caracterización estructural y morfológica durante el procesamiento de los nanocompuestos y materiales de refuerzo se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopía de Raman y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

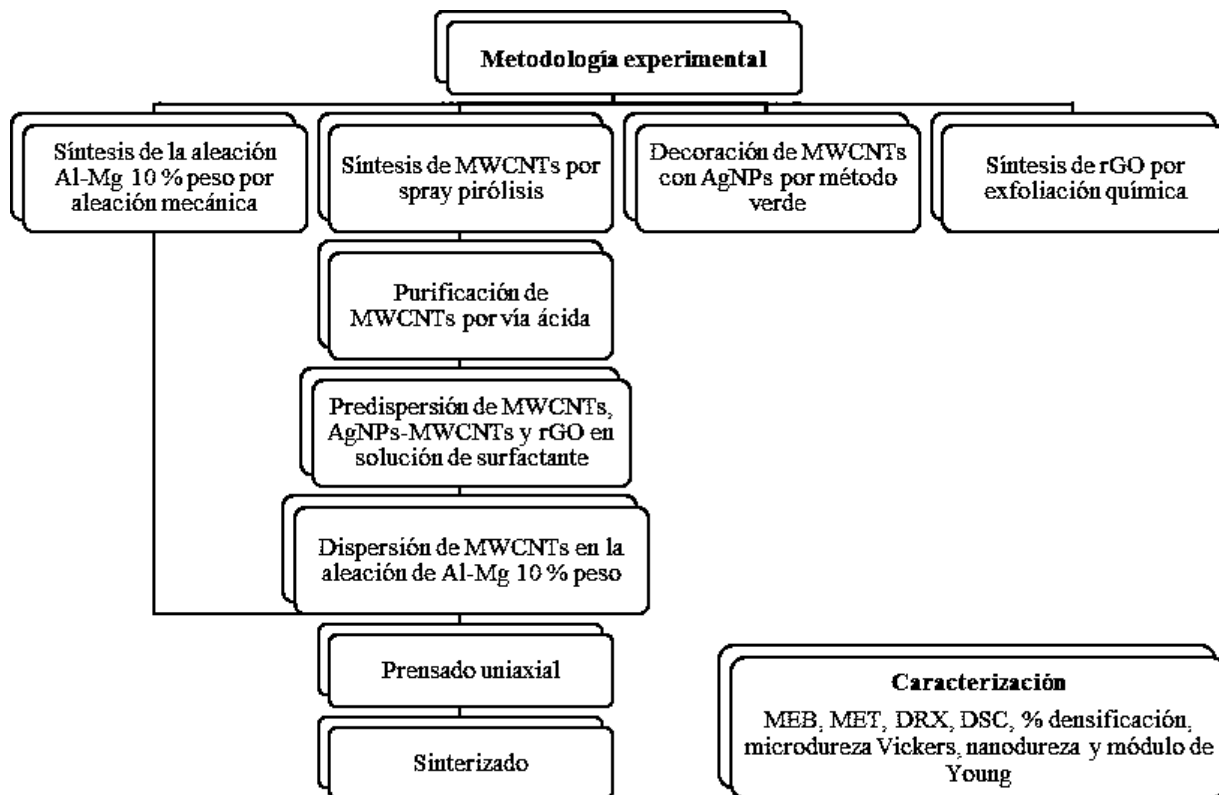


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

3.1. Materia prima

Para la fabricación de la aleación mecánica de Al-Mg 10 % peso, polvos de aluminio (granular < 1 mm) y magnesio (chips, 4-30 mesh) fueron empleados con una pureza de 99.70 y 99.98 % peso, respectivamente. Como agente controlador de proceso se empleó ácido esteárico con una pureza de 98.50 % peso. En cuanto a la síntesis de MWCNTs se utilizó tolueno como fuente de carbón y ferroceno como precursor del catalizador. Así mismo, se empleó argón de ultra alta pureza para el arrastre de los gases de reacción y subproductos. Para el caso de la decoración de los MWCNTs con AgNPs se empleó como agente reductor el extracto del fruto de *Arctostaphylos pungens kunth* comúnmente conocido como pingüica y nitrato de plata como precursor de la plata (Ag), este último, con una pureza del 99.80 % peso de la marca Sigma-Aldrich. Para la síntesis de rGO se utilizó grafito de alta pureza, ácido sulfúrico con una pureza de 98 % peso, permanganato de potasio (98 % peso), peróxido de hidrógeno (30 % peso), como agente reductor se empleó borohidruro de sodio con una pureza de 98 % peso.

Para la predispersión de los MWCNTs y AgNPs-MWCNTs se utilizó como solvente alcohol isopropílico de alta pureza y el surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

3.2. Aleación mecánica de la composición Al-Mg 10 % peso

En esta etapa se realizó la aleación mecánica de la composición de interés (Al-Mg 10 % 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-1.

Tabla III-1. Propiedades físicas de las aleaciones Al-Mg [98].

Aleación	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm³)
Al-Mg 10 % peso	520-620	2.55
Al-Mg 20 % peso	450-552	2.20

La formación de la aleación Al-Mg se efectuó por molienda mecánica de alta energía, para estos fines se realizó en un molino de bolas SPEX 8000M 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 y los medios de molienda fueron de acero endurecido tipo D2. Los tiempos empleados han sido evaluados y oscilan entre 10-14 h [94]. Dado el carácter dúctil de ambos elementos (Al y Mg) y sus bajos puntos de fusión, la aleación mecánica nanocrystalina puede formarse empleando pocas horas de proceso. 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 pueden formar, por tal razón, la cinética del proceso fue estudiada.

Las cantidades de Al y Mg empleadas para sintetizar una fase nanocrystalina 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 3.2).

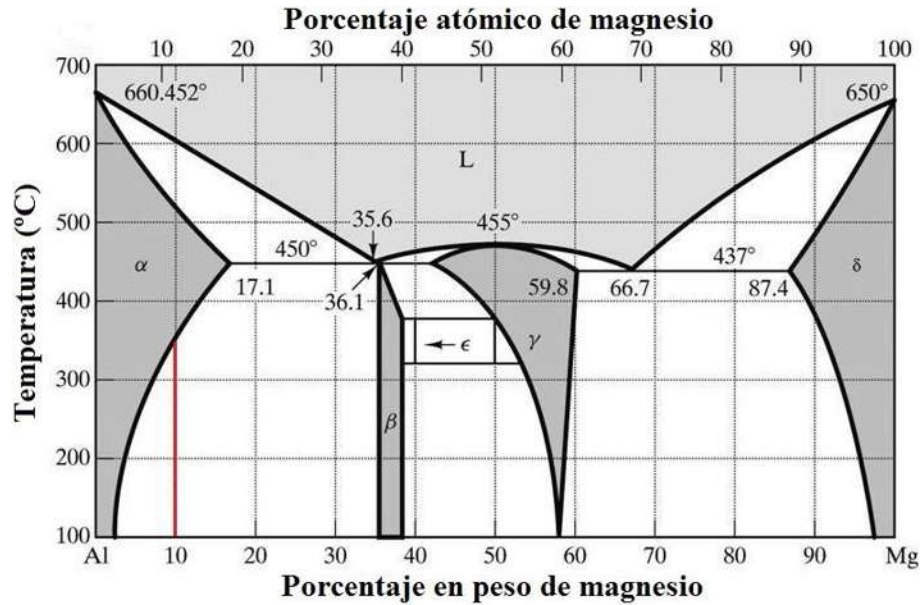


Figura 3.2. Diagrama binario de fases Al-Mg [98].

3.3. 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 deposición química en fase vapor. El reactor que se empleó en la síntesis de estas nanoestructuras de carbono se ilustra en la Figura 3.3, 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 96.50:3.50 % peso, donde el tolueno fue la fuente principal del carbón y el ferroceno el precursor del catalizador (FeNPs). 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. La activación de crecimiento de nanotubos se propicia gracias a las FeNPs, las cuales se forman durante el proceso de pirólisis y 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 [50, 51, 53]. La reacción general que se llevó a cabo durante la síntesis por el método de spray pirólisis es la siguiente.

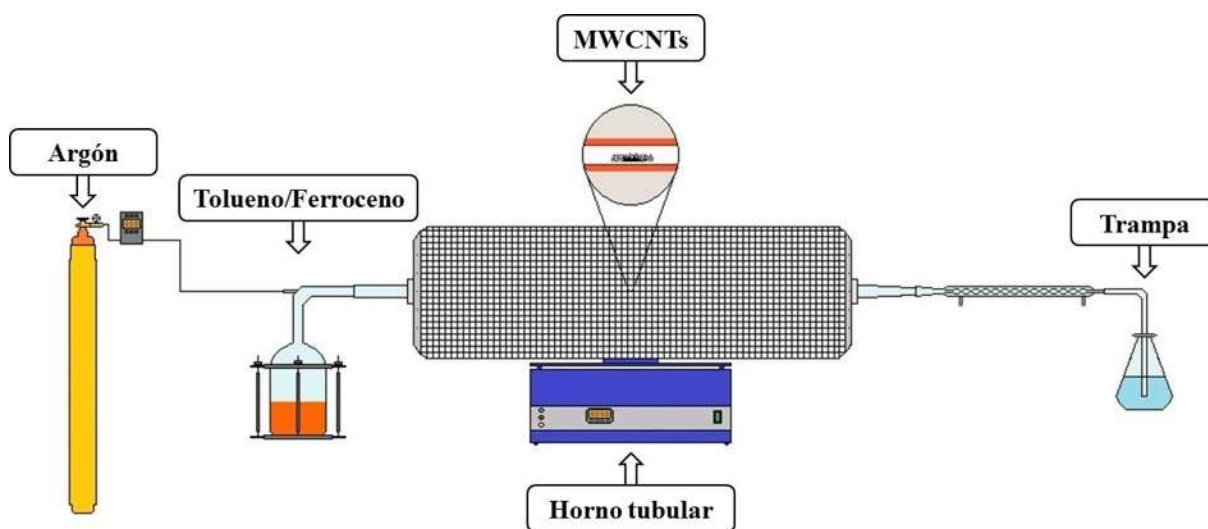
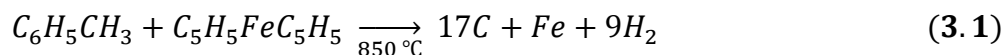


Figura 3.3. Dispositivo de spray pirólisis para la síntesis de MWCNTs.

3.4. 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 (HNO₃) 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 20 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 consecutivamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, secados a 100 °C por 24 h.

3.5. Decoración de nanotubos de carbono de pared múltiple con nanopartículas de plata por método verde

La decoración de los MWCNTs con AgNPs se realizó por método de síntesis verde. En esta ruta se empleó el extracto del fruto de *Arctostaphylos pungens kunth* comúnmente conocido como pingüica, este como agente reductor y nitrato de plata (AgNO_3) como precursor de la plata, la metodología para alcanzar estos objetivos se dividió en tres etapas:

Etapa 1: El fruto de *Arctostaphylos pungens kunth* se lavó con agua desionizada con el fin de eliminar la presencia de agentes contaminantes (polvo y microorganismos), ya que si no se remueven pueden repercutir durante el proceso, enseguida, el fruto se dejó secar a temperatura ambiente.

Etapa 2: El extracto del fruto de *Arctostaphylos pungens kunth* se realizó por infusión, para estos fines se adicionaron 2 g del fruto en 50 ml de agua desionizada previamente hervida a 100 °C, posteriormente, esta solución se sometió a agitación magnética a una velocidad de 800 rpm con una temperatura descendiente de 100 °C hasta 25 °C por 0.5 h, luego, se dejó reposar por un periodo de 10 min, enseguida, se filtró para eliminar residuos, por último, la infusión se almacenó a 4 °C.

Etapa 3: La depositación de las AgNPs sobre la superficie de los nanotubos se efectuó mediante la adición de 1 mg de MWCNTs en 5 ml del agente reductor recuperado por filtración, posteriormente, a esta suspensión se le adicionaron 5 ml de solución acuosa de AgNO_3 (0.05, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM) (1 gota cada 10 seg). El proceso de decoración de nanotubos de carbono se llevó a cabo en baño de ultrasonido con una frecuencia 42 KHz por un tiempo de 1 h. Al igual, se investigó la decoración combinando ultrasonido y agitación magnética por 1, 2 y 3 h a 700 rpm. Finalmente, culminado el proceso y transcurrido un tiempo de 1 h, ocurrió la precipitación de las AgNPs sobre los MWCNTs. Por mencionar, en esta etapa se varió la concentración del precursor de las AgNPs con el fin de observar a que

concentración se presenta la mejor decoración de los nanotubos, del mismo modo, se empleó agitación magnética para lograr una mayor desaglomeración de las AgNPs.

3.6. Remoción de materia orgánica presente en nanotubos de carbono decorados con AgNPs

La síntesis de nanopartículas metálicas y la decoración de MWCNTs a partir de métodos ecológicos, trae consigo la presencia de materia orgánica en estas nanoestructuras, lo cual no es deseado, debido a que esta puede repercutir en las propiedades físicas o químicas del producto terminado. Por esta razón, fue necesaria una limpieza de la superficie de los nanotubos decorados. La etapa de limpieza se realizó una vez culminada la reacción de decoración, la cual fue frenada por medio de centrifugado a una velocidad de 12000 rpm por 15 min, posteriormente, el precipitado fue lavado consecutivamente con agua desionizada haciendo uso de baño de ultrasonido con una frecuencia de 42 KHz por 5 min, enseguida, centrifugado a 12000 rpm durante 15 min. Este proceso se realizó hasta observar un sobrenadante transparente.

3.7. Síntesis de rGO por exfoliación química

La síntesis de rGO se llevó a cabo por el método de exfoliación química a 70 y 120 °C, esto con el objetivo de observar cuál temperatura permite obtener el material con las mejores características. La obtención de rGO se logró a partir de polvo de grafito, empleando como agentes oxidantes el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el permanganato de potasio ($KMnO_4$). La síntesis del material se ejecutó colocando 1 g de grafito en 100 ml de H_2SO_4 al 98 % peso, enseguida, el material se sometió a agitación magnética con una velocidad de 900 rpm por 2 h a temperatura de 70 y 120 °C, respectivamente. Posteriormente, se agregó gradualmente $KMnO_4$, la mezcla de reacción se dejó bajo las mismas condiciones por otras 22 h. Después, se dejó reposar la suspensión hasta alcanzar temperatura ambiente, luego, para completar el proceso de oxidación se adicionaron 3.25 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30 % peso, seguido de la adición de 150 ml de agua desionizada fría, las suspensiones se dejaron reposar por 68 h. La etapa de purificación consistió en filtrar y lavar consecutivamente con agua

desionizada el sólido obtenido hasta alcanzar un pH neutro, enseguida, el material fue secado a 100 °C por 24 h. La exfoliación del producto obtenido se llevó a cabo en baño de ultrasonido con una frecuencia de 42 KHz por 1 h, después, el sólido fue secado a 100 °C por 24 h. Finalmente, se llevó a cabo el aumento en la reducción del material, para este fin, se utilizó borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, con una relación de rGO/ NaBH_4 de 1:3 y 1:5, todo esto con el propósito de observar bajo qué condiciones se obtiene la mejor reducción de rGO. La reducción se efectuó en baño de ultrasonido con una frecuencia de 42 KHz por 1 h, en la cual durante los primeros 10 min se dosificó lentamente el NaBH_4 , seguido de esta etapa, se permitió que el material siguiera reduciéndose por 24 h, inmediatamente, el material fue filtrado y lavado consecutivamente con agua desionizada, por último, secado a 100 °C por 24 h.

3.8. Dispersión de nanoestructuras de carbono mediante ultrasonido

Una de las características que pueden presentar las nanoestructuras de carbono una vez sintetizadas por cualquier ruta de síntesis, es que pueden aparecer aglutinadas 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 y la decoración de los nanotubos con AgNPs, ya que si no se efectúa este proceso, tanto la dispersión en la matriz metálica como la decoración de estas nanoestructuras de carbono no sería homogénea. En la etapa de predispersión se estudió el efecto del tiempo y la concentración del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE. La predispersión consistió en preparar una suspensión coloidal de nanoestructuras de carbono, para lo cual fue necesario agregar 1 mg de nanoestructuras a 7 ml de alcohol isopropílico de alta pureza, enseguida, se vertió la cantidad de tensoactivo a estudiar. Por último, las suspensiones de nanoestructuras fueron expuestas a baño de ultrasonido con una frecuencia de 42 KHz por un tiempo de 0.5, 1 y 1.5 h. La Tabla III-2 muestra las cantidades de surfactante que fueron evaluadas en el presente trabajo.

Tabla III-2. Cantidad de surfactante para dispersar 1 mg de nanoestructuras de carbono en 7 ml de alcohol isopropílico.

Masa de surfactante/Volumen de alcohol (mg/ml)	Masa total de surfactante (mg)	Alcohol láurico etoxilado 7 MOE
		Volumen (µl)
0.4	2.8	2.857
0.5	3.5	3.572
0.6	4.2	4.286
0.7	4.9	5.001
0.8	5.6	5.715
0.9	6.3	6.429
1	7	7.144
1.5	10.5	10.716
2	14	14.288
3	21	21.432
4	28	28.577
7	49	50.010
14	98	100.020
28	196	200.040
42	294	300.061
56	392	400.081

3.9. 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 de Al-Mg 10 % peso. Los experimentos de molienda fueron efectuados en un molino de bolas de alta energía SPEX 8000M 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 MWCNTs, el proceso de dispersión de las fases; suspensión, conteniendo los MWCNTs más el surfactante y los polvos metálicos de la matriz, se realizó en un tiempo relativamente corto (0.25 h). Los experimentos fueron efectuados en húmedo, es decir, empleando el mismo surfactante en solución.

3.10. Consolidación de los polvos

Las muestras de polvo de material compuesto, nanoestructuras de carbono con polvos de la aleación generada a partir de la molienda de bolas, se compactaron en forma uniaxial con una presión de 600-1500 MPa utilizando una prensa hidráulica marca TRUPER modelo PREH-20. Las dimensiones de las pastillas fueron de 11.20 mm de diámetro y aproximadamente 2.40 mm de espesor. Las dimensiones del conformado como espesor, diámetro y peso se miden para calcular la densidad en verde. Con el objetivo de aumentar el densificado de los materiales 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 99.9999 %), con el propósito de lograr 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.

3.11. 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, composición del material y otros parámetros de procesamiento. 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 [99]. 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 3.1 y 3.2, para determinar la densidad real del material (ρ_m) y el porcentaje de densidad relativa (ρ_r), respectivamente.

$$\rho_m = \rho_{met} * \frac{D}{W - S} \quad (3.1)$$

$$\rho_r(\%) = \left[\frac{\rho_m}{\rho_t} \right] * 100 \quad (3.2)$$

Donde:

ρ_m = Densidad real 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.

3.12. 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 [100]. Para determinar esta propiedad mecánica se usó 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 18 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 3.3.

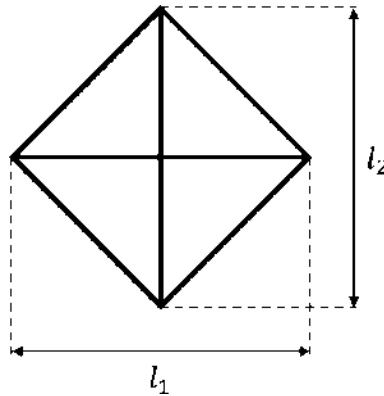


Figura 3.4. Representación esquemática de la huella de indentación.

$$HV = \frac{1.8844F}{l^2} \quad (3.3)$$

Donde:

HV = Microdureza Vickers.

F = Carga aplicada (Kg).

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

3.13. Medición de la propiedad mecánica de nanodureza y módulo de Young

La prueba de nanodureza y módulo de Young de la aleación Al-Mg 10 % peso, y de los materiales compuestos de Al-Mg/MWCNTs, se llevaron a cabo utilizando el nanoindentador marca HYSITRON TI 700 Ubi, que cuenta con una geometría de tipo Berkovich. Esta prueba se realizó aplicando una carga de 2000 μN , así mismo, el ensayo se efectuó en 10 zonas de cada muestra con el objetivo de registrar un valor promedio de todas las mediciones. Antes de realizar la prueba, los especímenes fueron desbastados hasta darles un acabado espejo y contar con una rugosidad inferior a 200 nm. La dureza (H) y el módulo de elasticidad reducido (E_{red}) fueron determinados por el método desarrollado por Oliver & Pharr [101, 102], que por medio de la curva carga vs. desplazamiento, se obtiene información relacionada con la dureza, módulo de Young, y en algunos casos, la tenacidad a la fractura, entre otras propiedades. Para tal efecto, en este método se usa la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga para determinar la profundidad del círculo de contacto y de esta manera calcular el E_{red} con la ecuación 3.4.

$$E_{red} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \frac{dP}{dh} \quad (3.4)$$

Donde:

E_{red} = Módulo de Young reducido (se obtiene directamente del equipo).

dP/dh = Pendiente al inicio de la curva de descarga.

A = Área proyectada de la huella.

En la calibración de la función de área proyectada y el cálculo del radio de la punta del indentador, se empleó un material de referencia con propiedades mecánicas conocidas. Por tal, el radio de la punta fue calculado a partir del ajuste de varias curvas de carga vs.

desplazamiento sobre el material de referencia, asumiendo un contacto de tipo Hertziano entre un indentador esférico y la superficie plana de la muestra por medio de la ecuación 3.5.

$$P = \frac{4}{3} E_{red} R^{1/2} h^{3/2} \quad (3.5)$$

Donde:

P = Carga aplicada (μN).

E_{red} = Módulo de Young reducido (GPa).

R = Radio de la punta (nm).

h = Profundidad de penetración (nm).

Por consiguiente, la dureza de indentación (H) se determinó a partir del cociente entre la carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) y el área proyectada de la huella (A) generada en la superficie, como lo indica la ecuación 3.6. El área proyectada está determinada por el valor de h_p (deformación plástica) que es la distancia del círculo de contacto a la máxima profundidad de penetración, la geometría del indentador y el valor de h_p se obtienen de los datos de la curva carga vs. desplazamiento que se adquieren directamente del equipo.

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A} \quad (3.6)$$

Donde:

$P_{m\acute{a}x}$ = Carga máxima aplicada por el indentador.

A = Área proyectada de la huella (se determinó a partir de la curva carga vs. desplazamiento).

El módulo de Young de la aleación y de los materiales compuestos se calculó mediante las relaciones de Poisson y de acuerdo a las condiciones elásticas del indentador, para tales fines se empleó la ecuación 3.7.

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_{red}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (3.7)$$

Donde:

E = Módulo de Young de la muestra (GPa).

E_{red} = Módulo de Young reducido (GPa).

E_i = Módulo de Young del indentador (GPa).

ν = Módulo de Poisson de la muestra.

ν_i = Módulo de Poisson del indentador.

Las constantes elásticas del indentador de diamante con geometría de tipo Berkovich son de 1141 GPa y 0.07 para E_i y ν_i , respectivamente.

3.14. Técnicas de caracterización

La caracterización de la aleación Al-Mg 10 % peso sintetizada por molienda mecánica de alta energía en un periodo de 10 h. Así como la caracterización de los MWCNTs obtenidos por la técnica de spray pirólisis, su purificación por vía ácida, decoración con AgNPs, remoción de materia orgánica, rGO obtenido por exfoliación química, la dispersión de estos nanomateriales

empleando el surfactante no-iónico y la posterior formación del compuesto, fueron analizados por MEB, MET, DRX, FT-IR, UV-Vis, espectroscopía de Raman y DSC.

3.14.1. Microscopía electrónica de barrido

En la presente investigación, el análisis de MEB se realizó en un equipo marca JEOL JSM 7600F el cual tiene un filamento de emisión de efecto Schottky, 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 primeramente con una cinta adhesiva de doble cara conductora, posteriormente, las muestras no conductoras se recubrieron con una película fina de Cu mediante depositación física en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés), con la finalidad de hacerlas conductoras. Las muestras fueron registradas a diferentes magnificaciones (50, 100, 500, 1000, 1500 y 2000X para el caso de Al-Mg y 100, 200, 2500, 5000, 10000, 20000 y 40000X para MWCNTs, AgNPs-MWCNTs y rGO), empleando electrones secundarios con un voltaje de aceleración de 20 kV. Este análisis se llevó a cabo para caracterizar la evolución morfológica durante la formación de la solución sólida de Al(Mg), de igual manera, se empleó con la finalidad de observar el tamaño y morfología del rGO y de los MWCNTs sin purificar, purificados y decorados con AgNPs, así como también, su dispersión por efecto del tensoactivo no-iónico, así mismo, la síntesis de los compuestos de Al-Mg/MWCNTs.

3.14.2. 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, se dispersó 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 la aleación de Al-Mg 10 % peso con 10 h de molienda, con el objeto de observar la formación del material nanoestructurado y formación de la solución sólida de Al(Mg). MET también se utilizó 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.

3.14.3. 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 Å. 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 $2\theta = 10\text{-}120^\circ$.

La técnica de DRX ha sido utilizada en la presente investigación de forma cualitativa y cuantitativa para determinar las fases presentes durante los periodos de molienda mecánica de los polvos Al-Mg. Para ello fue necesario un refinamiento de la estructura por Rietveld con el software Rietica [103], donde se evaluó el perfil de los picos de difracción, con los cuales se logró determinar el contenido de la fase Mg, parámetro de red, tamaño de cristal y esfuerzo interno, con estos resultados se corroboró lo reportado por Sánchez-Cuevas [94]. Por otro lado, la técnica de DRX también fue empleada de forma cualitativa en la síntesis de MWCNTs, su purificación, decoración con AgNPs y remoción de materia orgánica, con la finalidad de observar la disminución del catalizador, depositación de nanopartículas metálicas y eliminación de materia orgánica procedente del método de decoración. Al igual, DRX fue empleada con la finalidad de observar la formación y reducción de rGO. Por otra parte, esta técnica también fue empleada en la caracterización de los materiales compuestos de Al-Mg/MWCNTs con el objetivo de observar las fases presentes en éstos.

3.14.4. 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 %. 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 caracterizó el surfactante no-iónico y la predispersión de CNTs en este tensoactivo, para observar si se presenta interacción del surfactante con la superficie de los CNTs. Al igual, fue empleada para caracterizar los MWCNTs decorados con AgNPs, todo esto con la finalidad de observar los cambios superficiales inducidos por la presencia de las AgNPs y su interacción con la superficie de las nanoestructuras de carbono. De manera similar, esta técnica fue utilizada para caracterizar el grafito, rGO sintetizado a diferente temperatura y su posterior reducción con NaBH_4 , esto con el propósito de apreciar los cambios inducidos en el material.

3.14.5. Espectroscopía de ultravioleta visible

La medida de absorbancia de las dispersiones de MWCNTs antes y después de la decoración con AgNPs, así como la eliminación de la materia orgánica, la obtención de rGO y su reducción con NaBH_4 , 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 y agua desionizada). El barrido empleado en las muestras corresponde a la zona del espectro electromagnético comprendida entre 240-600 nm. Dado que dentro de este intervalo se localizan los picos de resonancia del plasmón superficial correspondiente a los MWCNTs, AgNPs y rGO.

3.14.6. Espectroscopía de Raman

El análisis por espectroscopía de Raman se efectuó en un equipo marca Bruker modelo Senterra equipado con un láser de 532 nm y 50 mW, con un rango de operación correspondiente a la zona del espectro electromagnético comprendida entre 500-3000 cm^{-1} . Esta técnica fue empleada para caracterizar los MWCNTs antes y después de la purificación, con el objetivo de observar si existe pérdida de cristalinidad de las nanoestructuras por efecto de los ácidos.

3.14.7. Calorimetría diferencial de barrido

El análisis térmico de la solución sólida Al-Mg 10 % peso fue investigado en un equipo de DSC marca TA-Q600 Instrument, empleando una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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

A continuación se expresan los resultados obtenidos de la combinación de la aleación nanoestructurada con los nanotubos de carbono, así mismo, la síntesis y dispersión de los materiales de refuerzo como; MWCNTs, AgNPs-MWCNTs y óxido de grafeno reducido.

4.1. Preparación de la aleación Al-Mg 10 % peso

4.1.1. Molienda mecánica de alta energía de la aleación Al-Mg 10 % peso

La Figura 4.1 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 y 10 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 4.1b y 4.1c), siendo mayor que el material de partida (Figura 4.1a), lo cual indica 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 4.1d), 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.

Conforme transcurre el tiempo de molienda de 4 a 8 h (Figuras 4.1e y 4.1f), 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 10 h (Figura 4.1g) 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 [35]. 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 [33, 34]. 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 4.2 muestra una imagen de MEB tomada a 500X, correspondiente al material molido durante un periodo de 10 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. La homogeneización 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 homogeneización del material.

4.1.1.1. DRX de los polvos Al, Mg y Al-Mg 10 % peso

En la Figura 4.3 se aprecian los perfiles de los patrones de difracción de rayos X, donde se puede ver que el primer difractograma corresponde al Al (JCPDS no. 00-004-0787), seguido por el del Mg (JCPDS no. 01-089-4894) y por último, se aprecia el difractograma correspondiente a la mezcla de polvos sin moler de Al-Mg 10 % peso. El Al presenta una estructura fcc con parámetro de red $a = 4.04756 \text{ \AA}$ y grupo espacial $F4/m-3 2/m$. Por otro lado,

la estructura del Mg es hexagonal con parámetros de red $a = b = 3.20583$ y $c = 5.20362$ Å, cuyo grupo espacial es $P63/m\ 2/m\ 2/c$. En los patrones de rayos X no fue posible observar reflexiones correspondientes a oxidación de estos elementos.

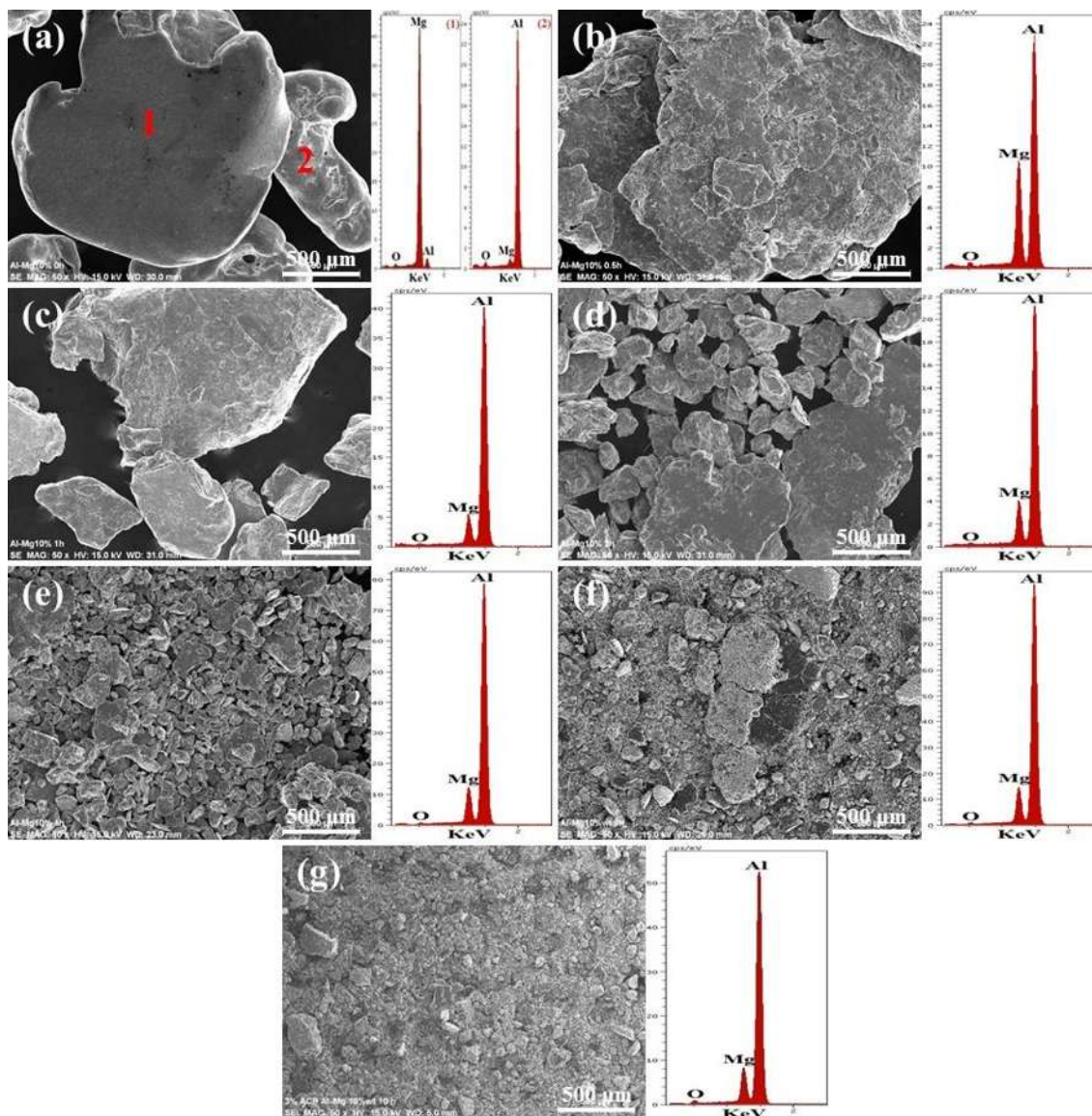


Figura 4.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 50X, correspondientes a los tiempos de aleación mecánica: a) polvos sin molienda, b) 0.5, c) 1, d) 2, e) 4, f) 8 y g) 10 h, así como sus respectivos patrones de EDS.

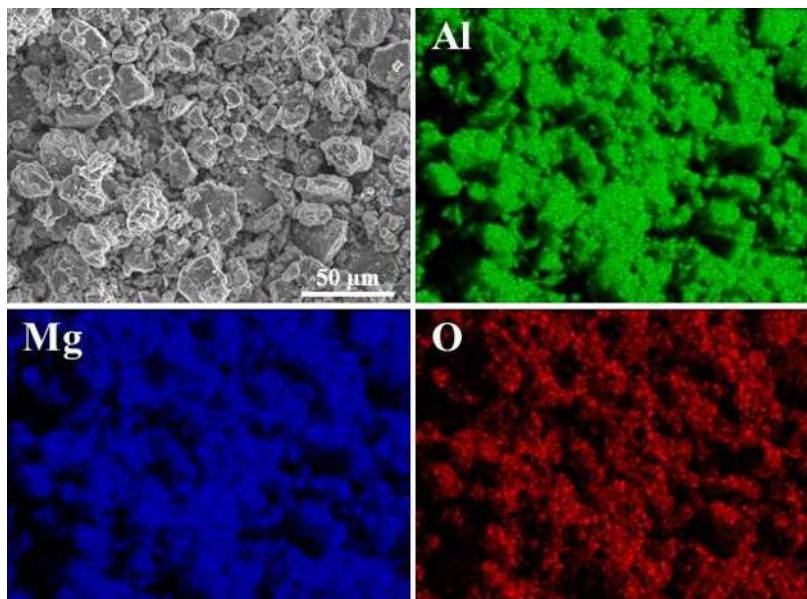


Figura 4.2. Micrográficas registradas a 500X, correspondientes al mapeo químico de los polvos Al-Mg molidos por 10 h.

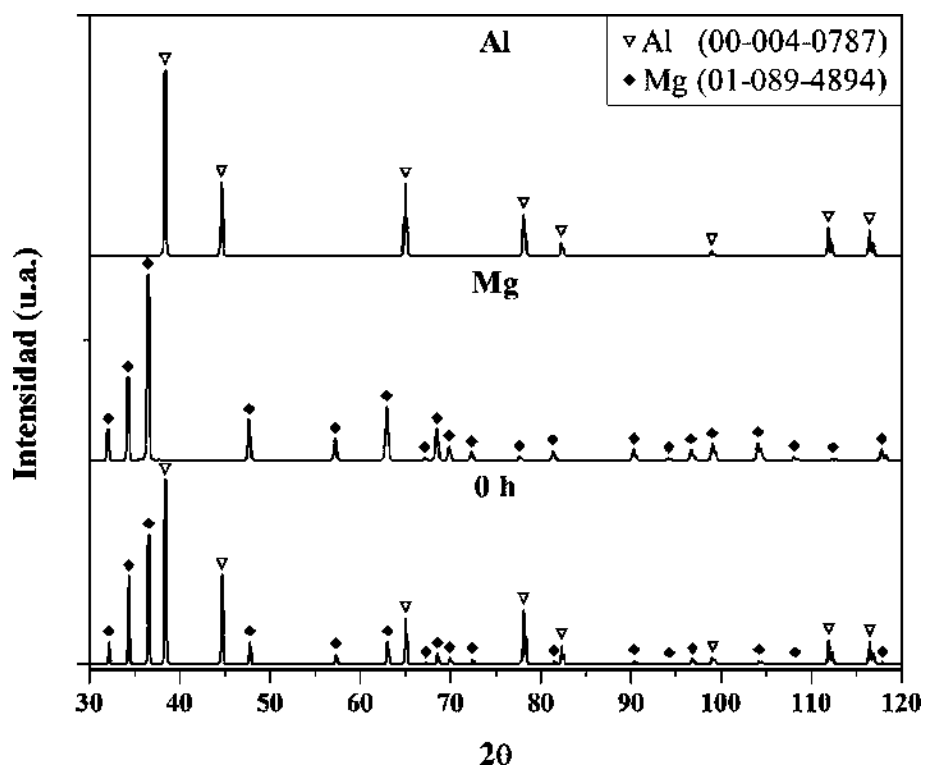


Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes al aluminio, magnesio y mezcla de polvos Al-Mg sin moler.

4.1.1.2. DRX de los polvos Al-Mg 10 % peso aleados mecánicamente

La Figura 4.4 muestra los patrones de DRX de las muestras correspondientes a 0.5, 1, 2, 4, 8 y 10 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 10 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 de 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.

4.1.1.3. 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 [103], 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 0.000006 % peso, correspondiente a la molienda de 10 h (Figura 4.5a). Esto confirma lo mencionado anteriormente en los

difractogramas, que de acuerdo a este criterio, en este tiempo se logró formar la solución sólida de Al-Mg 10 % 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 [33]. De acuerdo a investigaciones pasadas, mediante la ruta de molienda mecánica se pueden extender las solubilidades sólidas, así como también, obtener materiales nanoestructurados [33, 94, 104, 105]. 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 4.5a). Estos resultados confirman rotundamente la formación de la solución sólida de Al(Mg) al cabo de 10 h de proceso (ver anexo A).

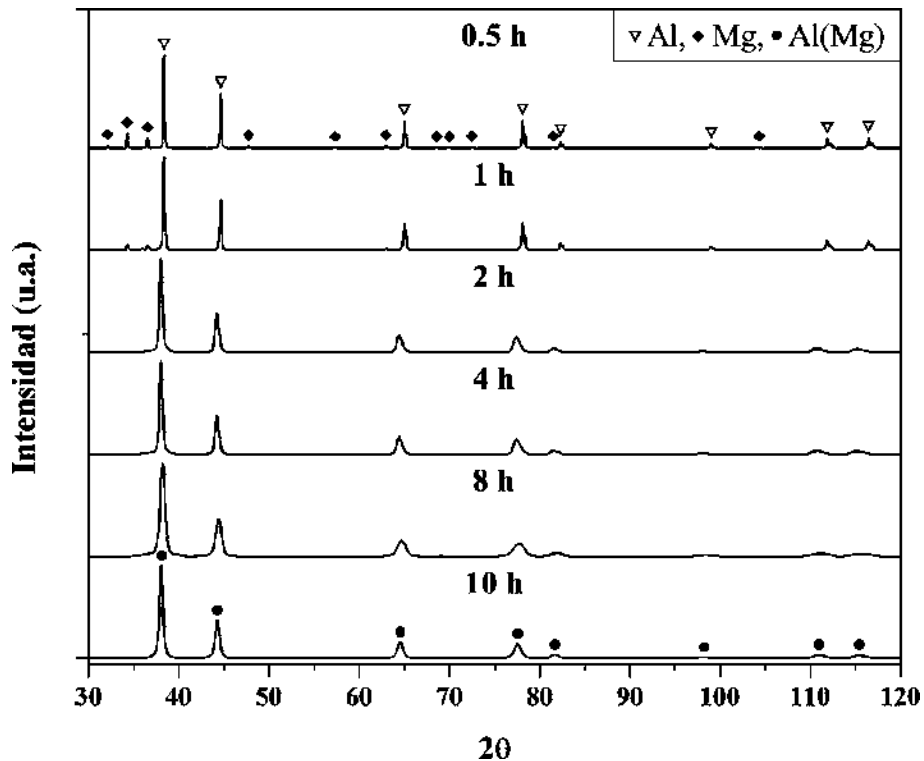


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes a los tiempos de molienda de: 0.5, 1, 2, 4, 8 y 10 h.

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 4.5b), 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 10 h de procesamiento, debido a las elevadas temperaturas creadas a nivel local por el choque de las bolas ($\approx 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) [33, 106], 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.

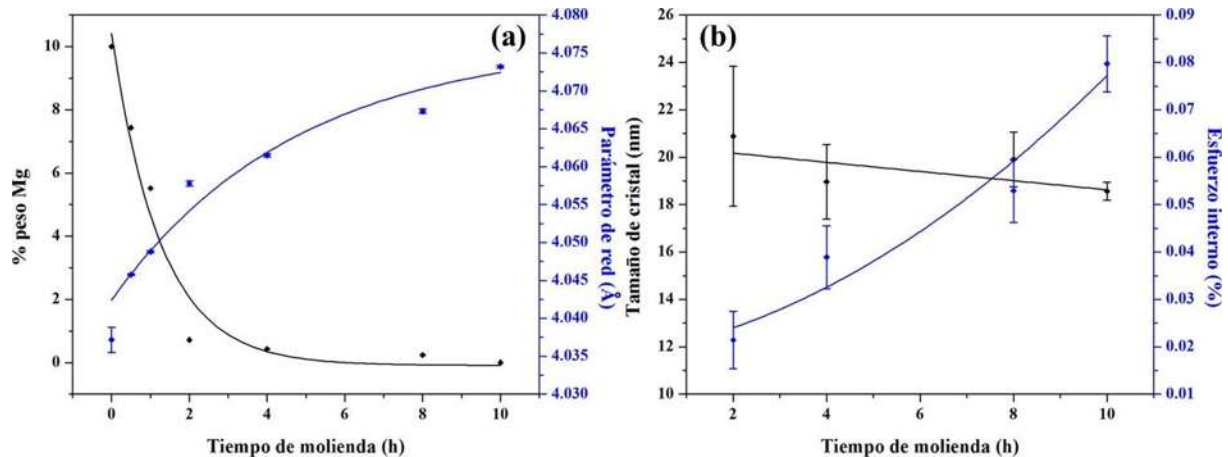


Figura 4.5. a) Variación del contenido de Mg presente en el Al y parámetro de red y b) tamaño de cristal y esfuerzo interno, en función del tiempo de molienda.

4.1.2. Caracterización por MET de la aleación Al-Mg 10 % peso

Con base a lo observado por las técnicas de caracterización de MEB, DRX y el refinamiento Rietveld de parámetros estructurales, se determinó que la solución sólida de Al-Mg 10 % peso se formó en 10 h de procesamiento, además, presentaba un tamaño promedio de cristal de 18.56 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 4.6a 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 4.6b y 4.6c, respectivamente), con esto se reafirma lo anteriormente mencionado en DRX y en el refinamiento Rietveld.

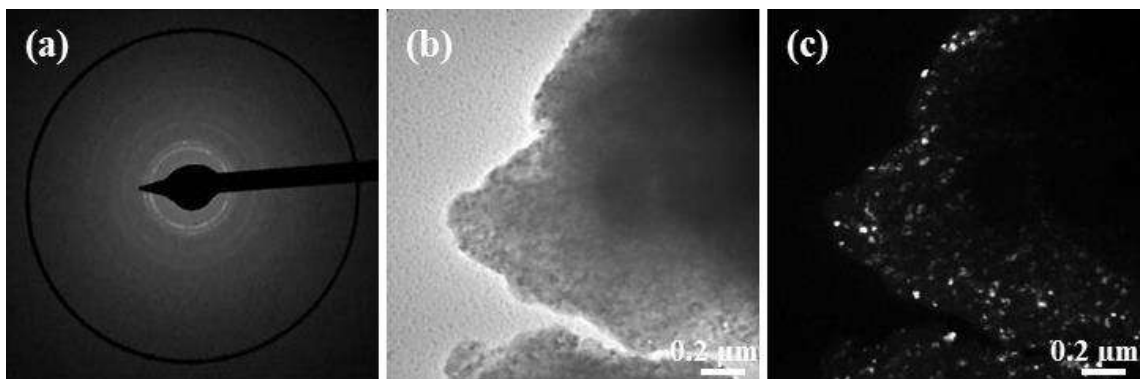


Figura 4.6. a) Patrón de difracción de área selecta, micrografías de campo: b) claro y c) oscuro.

En la Figura 4.7 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-Mg 10 % peso con 10 h de molienda. La Figura 4.7a 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 solo se observan reflexiones asociadas a un monocristal. La Figura 4.7b es la inversa de la FFT del cristal esférico, con la cual fue posible calcular la distancia interatómica con un valor de 2.28 \AA , cuyo resultado corresponde a la distancia del plano (111) de la estructura cristalina fcc del Al. En la Figura 4.7c 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 4.7d muestra la inversa de la FFT del cristal antes mencionado, con la que también se pudo determinar una distancia interatómica de 2.28 \AA . Dados estos resultados, se puede concluir que la molienda mecánica fue eficaz para sintetizar una aleación nanoestructurada en un periodo de 10 h, este tiempo es relativamente corto comparado con el de otras investigaciones [35, 51, 53].

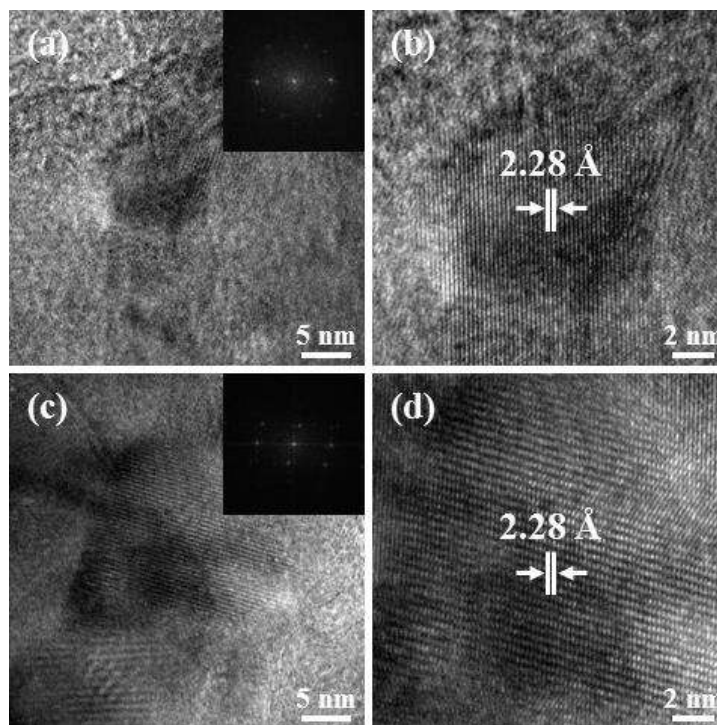


Figura 4.7. Micrografías de HRTEM, correspondientes a la solución sólida Al-Mg 10 % peso obtenida en un periodo de molienda de 10 h con sus respectivas FFT (recuadro).

4.2. Determinación de la presión de compactación de la aleación Al-Mg 10 % peso

Las pruebas de compactación de los polvos Al-Mg 10 % peso se realizaron con la finalidad de evaluar las mejores condiciones para la consolidación de las probetas. Para estos fines se empleó una temperatura de precalentamiento de 300 °C y una variación de presión de 600, 800, 1000 y 1500 MPa, el objetivo de aplicar temperatura y diferentes presiones, fue para promover una mayor unión entre las partículas de la aleación y alcanzar durante el sinterizado una mayor densificación en los compactos. En la Figura 4.8 se presenta la curva de densificación vs. presión, en dicha ilustración se observa que con una presión de 600 MPa el monolito muestra una densificación del 77.10 %, lo cual indica que bajo estas condiciones existe una baja unión entre las partículas, por ende, una mayor porosidad. Con una presión de 800 MPa la pieza adquiere un ligero incremento en densificación, siendo esta de 81.03 %, mientras que a 1000 MPa se obtiene un 84.74 %, sin embargo, con una presión de 1500 MPa se presenta la mejor densificación en los monolitos, siendo esta del 89.36 %.

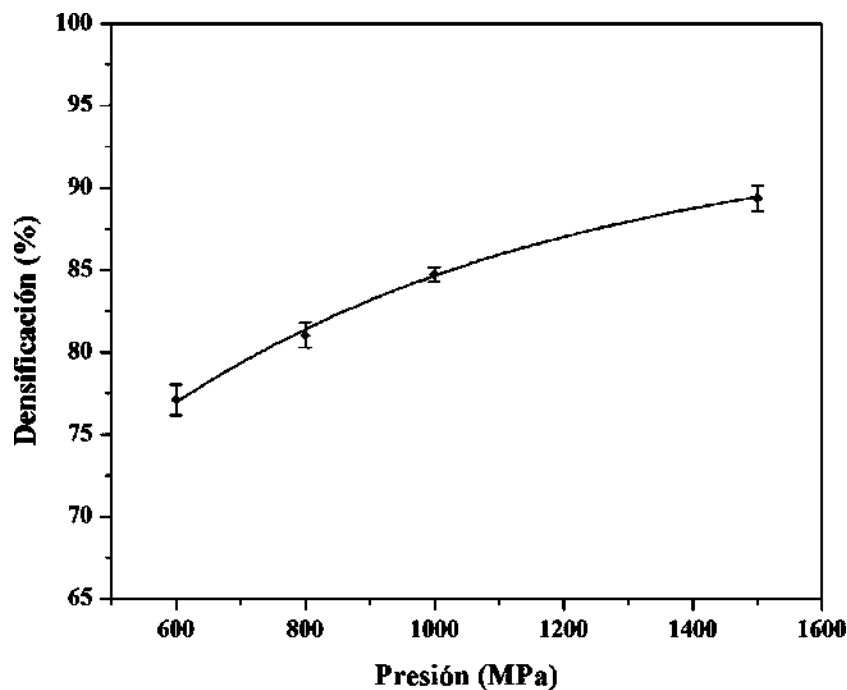


Figura 4.8. Curva de densificación vs. presión, correspondiente a la aleación de Al-Mg 10 % peso con precalentamiento de 300 °C y compactada: 600, 800, 1000 y 1500 MPa.

La Figura 4.9 presenta imágenes de MEB a 500X y sus respectivos análisis químicos de los polvos Al-Mg 10 % peso precalentados a 300 °C y compactados a las presiones 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. En la Figura 4.9a se aprecia que con una presión de 600 MPa, el monolito presenta porosidad y un tamaño de grano aproximado de 5.56 μm . Cuando la presión se incrementa a 800 MPa, el tamaño de grano se mantiene constante ($\sim 7.78 \mu\text{m}$), mientras que la porosidad se reduce (Figura 4.9b). A medida que la presión incrementa hasta 1000 MPa, se observa la presencia de poros de menor tamaño, así como también, el tamaño promedio de partícula crece a 9.56 μm , lo cual se atribuye a la difusión que se da entre partículas (Figura 4.9c). Con una presión de 1500 MPa se obtiene un ascenso en el tamaño de partícula alcanzando un valor de aproximadamente 15.32 μm , así mismo, menor porosidad (Figura 4.9d). De igual forma, en todas las pruebas los espectrogramas de EDS mostraron consistencia en la composición química presentando únicamente los elementos Al, Mg y O, este último elemento 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 presión para la compactación en verde de los polvos fabricados fue de 1500 MPa.

4.3. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido de Al-Mg 10 % peso

En la Figura 4.10 se presenta el análisis térmico por DSC, el cual tiene como objetivo conocer la estabilidad térmica de la aleación Al-Mg 10 % peso obtenida por AM en un periodo de 10 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 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 [33, 104]. 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. Dicho valor resultó ser menor que el del Al puro (660 °C), lo cual es indicativo de la solubilidad del Mg en Al [107].

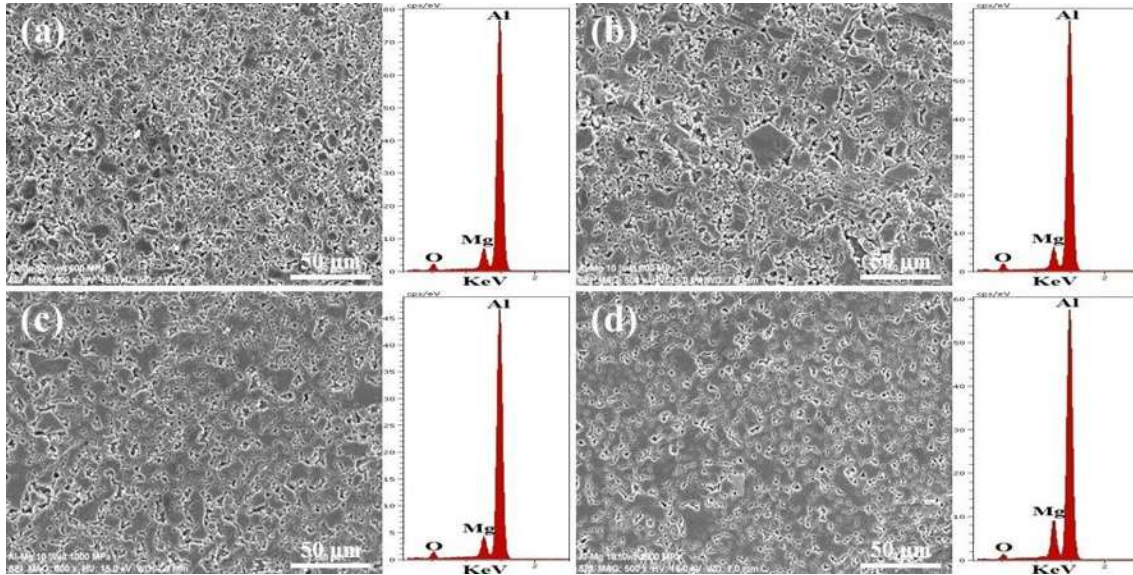


Figura 4.9. Imágenes de MEB tomadas a 500X, correspondientes a los polvos de Al-Mg 10 % peso con precalentamiento de 300 °C y compactados: a) 600, b) 800, c) 1000 y d) 1500 MPa.

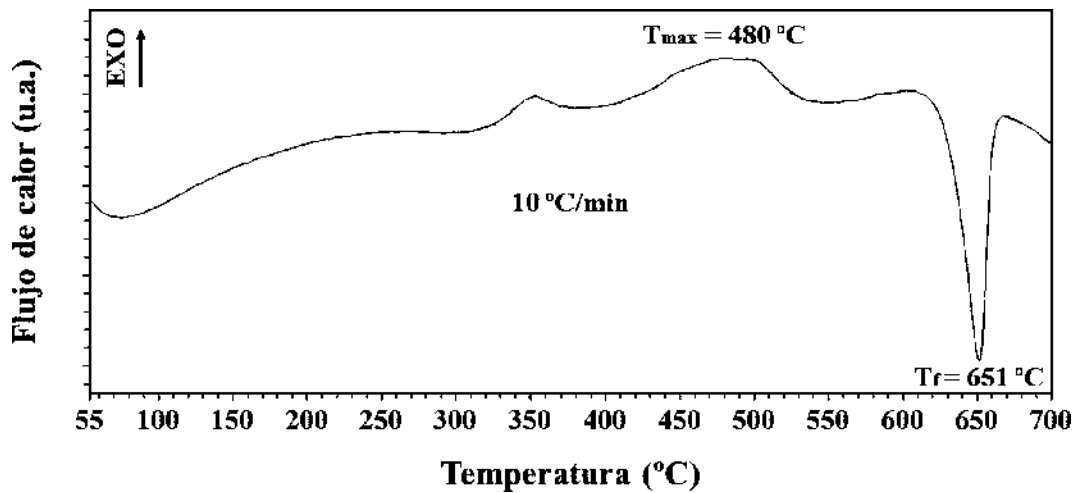


Figura 4.10. Análisis por DSC de Al-Mg 10 % peso con 10 h de aleado mecánico.

4.4. Materiales de refuerzo

4.4.1. 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 4.11 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 4.11a). Por otra parte, también se puede apreciar en las Figuras 4.11b y 4.11c 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. [62] 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. [37] 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 [108], 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 4.11d). 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.

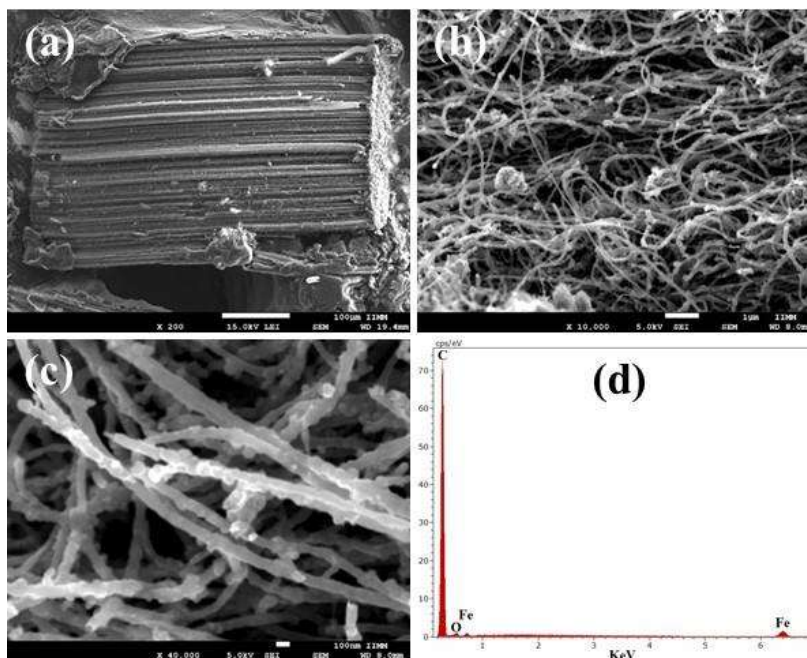


Figura 4.11. Micrografías de MEB, correspondientes a CNTs sin purificar, registradas a diversas ampliaciones: a) 200X, b) 10000X, c) 40000X y d) análisis químico por EDS (2500X).

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 4.12 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. 03-065-6212) e impurezas correspondientes a nanopartículas de hierro (FeNPs, por sus siglas en inglés) (JCPDS no. 99-101-0062), tanto el carbón grafito como las FeNPs se localizan en el rango $2\theta = 44-83^\circ$. El carbón grafito presenta una estructura hexagonal con parámetros de red $a = b = 2.464$ y $c = 6.711$ Å, cuyo grupo espacial es $P63/mmc$, mientras que el hierro presenta una estructura tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con parámetro de red $a = 3.5910$ Å y grupo espacial $Fm-3m$. Cabe mencionar, que fue posible observar picos correspondientes a la formación de magnetita (Fe_3O_4) (JCPDS no. 01-089-0950) la cual presenta una estructura cristalina tipo cúbica con parámetro de red $a = 8.399$ Å y grupo espacial $Fd-3m$.

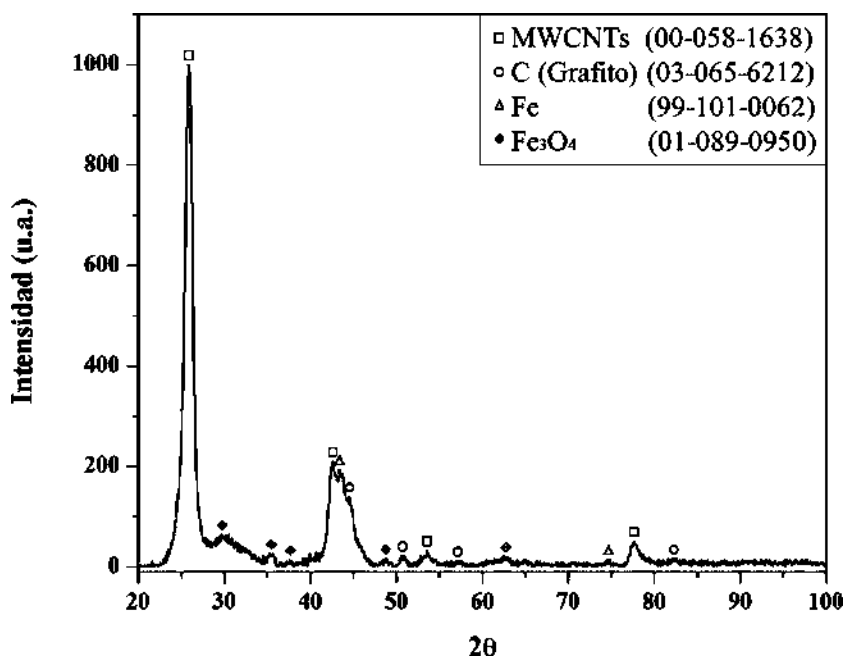


Figura 4.12. Patrón de difracción de rayos X de CNTs.

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 4.13 se ilustra el espectro FT-IR correspondiente a los CNTs, en el cual se pueden apreciar las bandas de absorción características de estos alótropos. 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 [109]. El pico que aparece en 1630 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del C-O, mientras que los picos débiles en el intervalo de 1490 - 1448 cm^{-1} se relacionan a la vibración de tensión del C-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 [110]. 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} [111]. Según Jishi et al. [112] varios modos activos en el infrarrojo pueden aparecer desfasados a causa de la geometría y diámetro de los nanotubos.

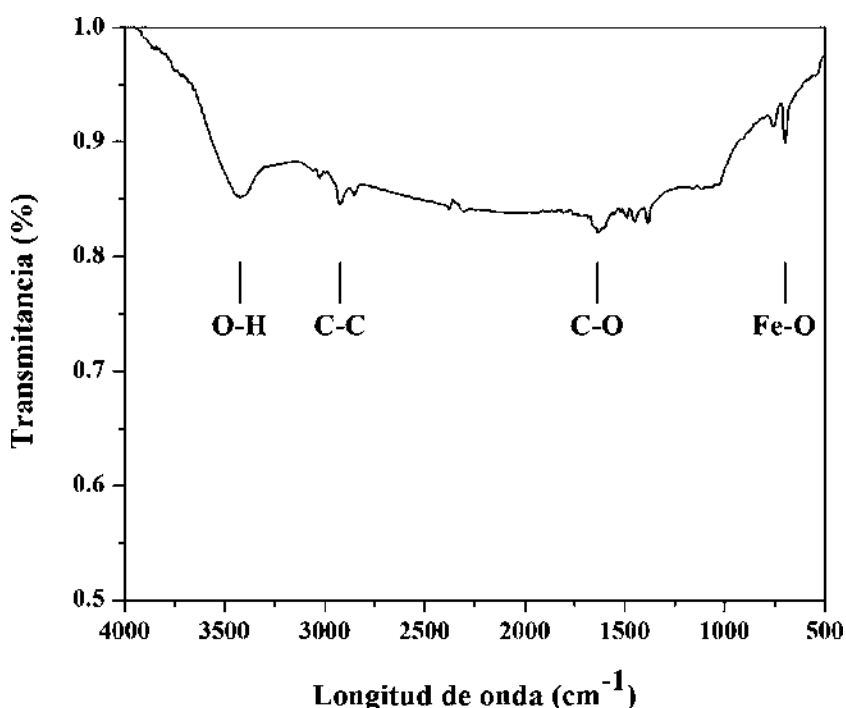


Figura 4.13. Espectro de FT-IR de CNTs.

En la Figura 4.14 se presenta el espectro de Raman correspondiente a los CNTs sintetizados por spray pirólisis, en esta imagen se distinguen las bandas características de estos alótopos, las cuales están situadas a 1346, 1579 y 2695 cm^{-1} . El pico a 1346 cm^{-1} corresponde a la banda D, atribuida a los defectos cristalinos en las paredes de los CNTs, en 1579 cm^{-1} se ubica la banda G relacionada con la grafitización y la vibración C-C. Por último, se aprecia la banda G' que se localiza en 2695 cm^{-1} , esta se vincula con la resonancia característica de defectos y desorden inducido en la red cristalina. En cuanto a la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) para este caso, resultó ser de 0.33, mientras que $I_{G'}/I_D$ fue de 2.44, valores que denotan buena cristalinidad de los CNTs. Por mencionar, la relación de intensidades I_D/I_G e $I_{G'}/I_D$ son un índice importante para conocer la pureza y cristalinidad de los CNTs, por ejemplo, valores pequeños de I_D/I_G acompañados de valores altos de $I_{G'}/I_D$ denotan un mínimo de defectos en las nanoestructuras [76].

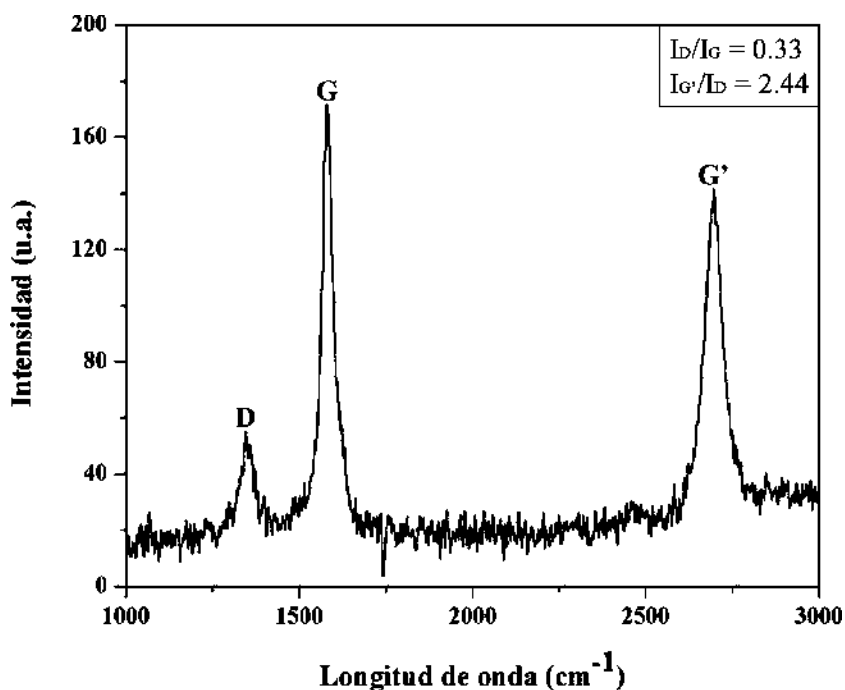


Figura 4.14. Espectro de Raman de CNTs.

4.4.1.1. 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 las nanoestructuras, quedando así limitadas en sus aplicaciones, con la finalidad de evitar el menor daño posible, se han efectuado varias investigaciones evaluando combinaciones de ácidos con distintas relaciones volumétricas, periodos de agitación y temperaturas. Sin embargo, en la presente investigación se empleó la ruta de purificación reportada por Sánchez-Cuevas [94], quien hace uso de una mezcla de ácido clorhídrico (HCl)/ácido nítrico (HNO₃)/agua (H₂O) con una relación volumétrica de 1.0:0.5:1.0, donde posteriormente las nanoestructuras de carbono son homogeneizadas con agitación magnética durante 3 h a una temperatura de 60 °C, mediante esta ruta se logró obtener una reducción significativa tanto de las FeNPs como de carbón amorfo. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Figura 4.15 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 luego de este tratamiento, tal como se puede apreciar en la Figura 4.15a. En la imagen 4.15b y 4.15c se puede ver que los nanotubos presentaron orientación preferencial, así como también, una reducción significativa en la cantidad de las FeNPs. Esto último fue corroborado por medio de la técnica de análisis químico EDS (2500X), la cual se llevó a cabo en varios paquetes (Figura 4.15d). 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.

La Figura 4.16 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 Fe₃O₄ se observan reducidas de manera significativa. Con base a lo observado por esta técnica y en combinación con las Figuras 4.11c y 4.15c se demuestra la disminución de ambas fases con el tratamiento en los nanotubos.

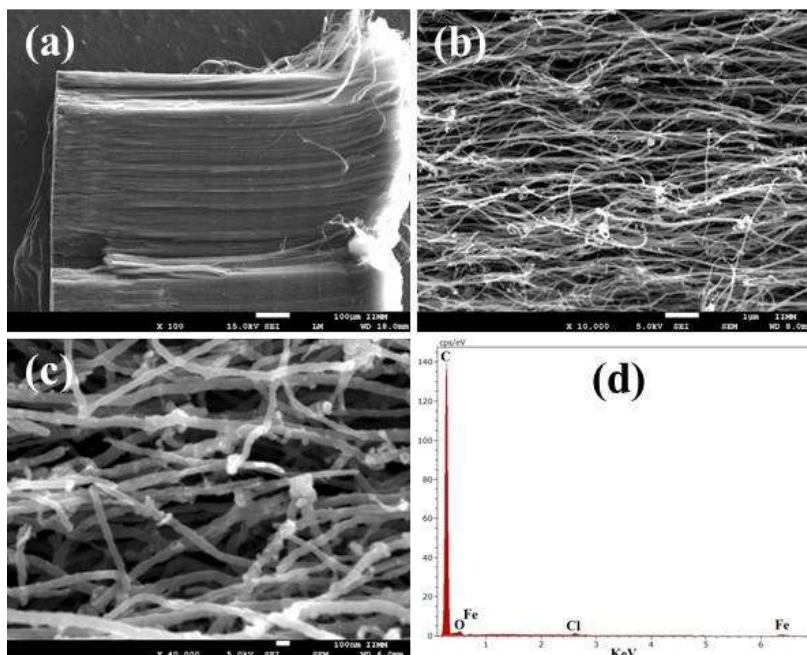


Figura 4.15. Micrografías de MEB, correspondientes a CNTs purificados, registradas a diferentes ampliaciones: a) 100X, b) 10000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 2500X.

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	

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. Es importante mencionar, que estos cambios estructurales pueden afectar el funcionamiento de los CNTs de acuerdo a la aplicación deseada. La Figura 4.17 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 4.13, 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 [109]. 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 [76]. Por último, las bandas de 875 y 706 cm^{-1} se relacionan con la vibración Fe-O [110]. 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 4.16).

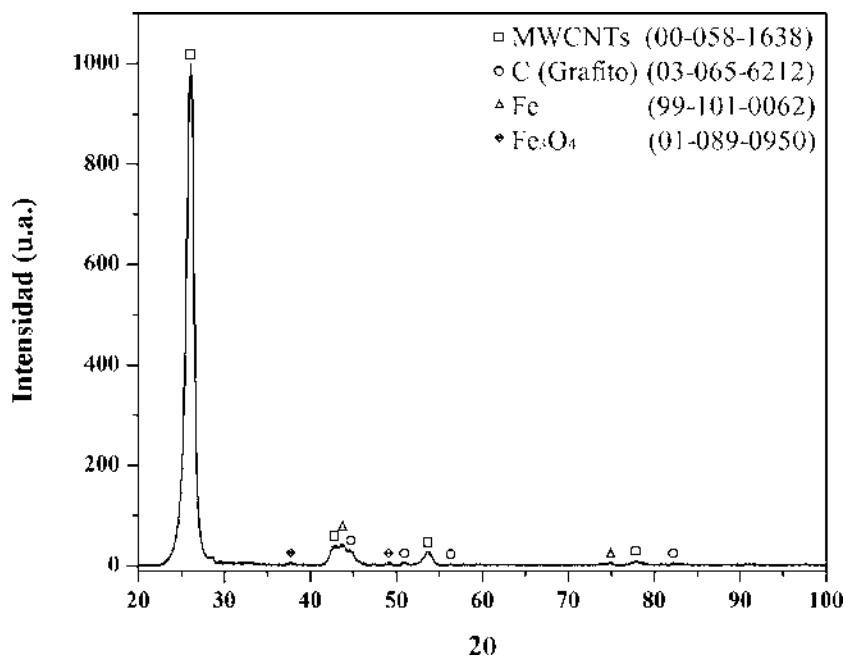


Figura 4.16. Patrón de difracción de rayos X de CNTs purificados.

La Figura 4.18 muestra el espectro de Raman correspondiente a los CNTs después de la etapa de purificación, en este caso se puede observar que los CNTs sin purificar (ver Figura 4.14) y

purificados mostraron espectros muy similares, mismas bandas (1347 cm^{-1} (banda D), 1578 cm^{-1} (banda G) y 2689 cm^{-1} (banda G')) y posiciones casi idénticas, la diferencia marcada entre ambos espectros, es la intensidad de sus picos, siendo mayor para los purificados. La relación de intensidad I_D/I_G para este caso, resultó ser de 0.24, mientras que I_G/I_D fue de 3.17, valores que denotaron un incremento en la cristalinidad de los CNTs después de la etapa de purificación. Estos resultados en conjunto con los observados en las Figuras 4.15, 4.16 y 4.17, demuestran que bajo estas condiciones experimentales, los CNTs no sufren daños significativos, sino al contrario, la etapa de purificación trae consigo resultados positivos.

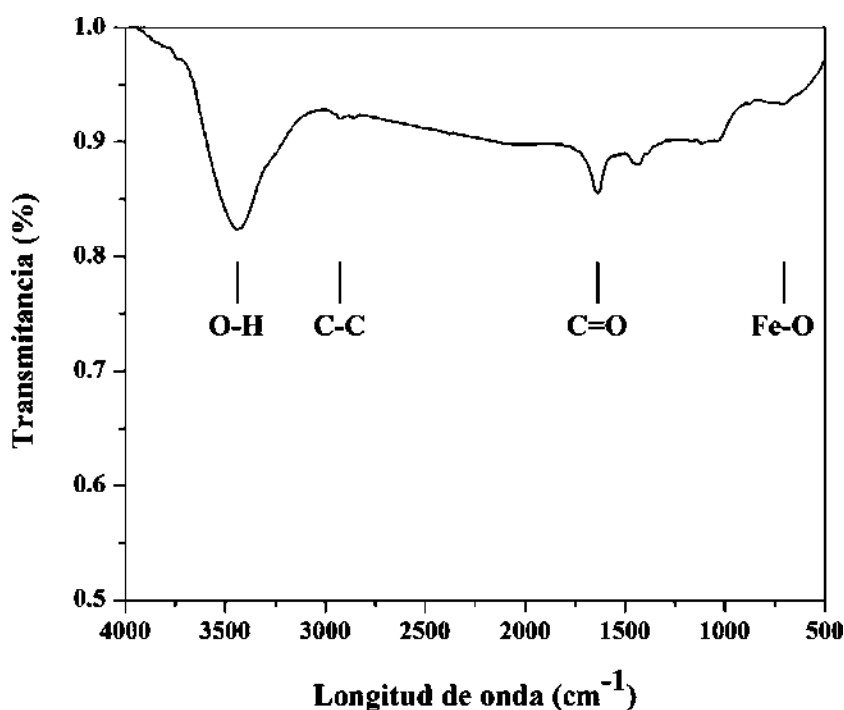


Figura 4.17. Espectro de FT-IR de CNTs purificados.

La técnica de MET permitió observar de manera directa el total de capas que forman a los CNTs, así como también, la presencia indeseada de otras fases. En la Figura 4.19a se presenta un micrografía de campo claro, en donde se observa una alta proporción de MWCNTs 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 4.19b). En la Figura 4.19c se muestra una imagen de HRTEM donde claramente se observa que los CNTs presentan un promedio de 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 [113].

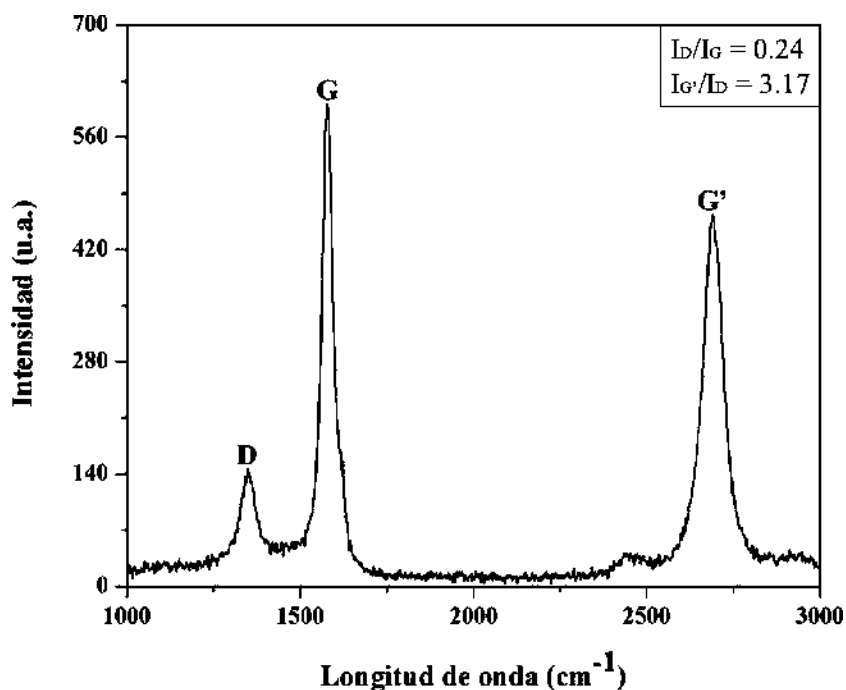


Figura 4.18. Espectro de Raman de CNTs purificados.

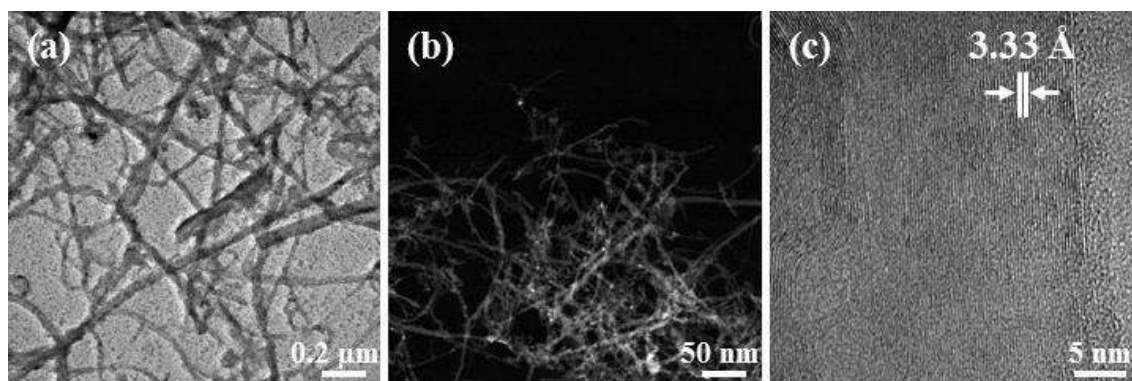


Figura 4.19. Micrografías de MWCNTs purificados: a) campo claro, b) HAADF y c) HRTEM.

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

La dispersión de CNTs se efectuó empleando como solvente alcohol isopropílico y el tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE en distintas concentraciones (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) como agente de superficie, esto con la finalidad de observar en que concentración se presenta una óptima dispersión de los CNTs, por consiguiente, se empleó un volumen de solvente de 7 ml y una masa de CNTs de 1 mg. Además, se evaluó el tiempo de dispersión en ultrasonido. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.20, en donde se pueden apreciar varias fotografías digitales correspondientes a las dispersiones haciendo uso de este tensoactivo y baño de ultrasonido por un periodo de 0, 0.5 y 1.5 h. Cabe señalar, que estos tiempos fueron establecidos a partir de experimentos reportados por Sánchez-Cuevas [94], quien observó que a mayores periodos existe fractura de estas estructuras. En las Figuras 4.20a-4.20c, se aprecia que en 0 h no hay dispersión, mientras que con un periodo de 0.5 h el efecto se hace notorio, siendo mayor en 1.5 h, 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 CNTs, por tal motivo, esta técnica se empleó para conocer de manera cuantitativa y cualitativa la absorbancia de cada suspensión. En la Figura 4.21 se presentan las curvas de UV-Vis correspondientes a las dispersiones de CNTs sin y con surfactante. En esta imagen se aprecia que los CNTs sin agente de superficie no presentan buena absorbancia, lo cual indica baja dispersión. Por otra parte, se observa de manera general que a bajas concentraciones de tensoactivo, la absorbancia es mayor, mientras que a mayores decrece. Esto indica que el efecto del surfactante es mejor cuando se utilizan cantidades menores.

La Figura 4.22 muestra una fotografía digital de las dispersiones de CNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo 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.

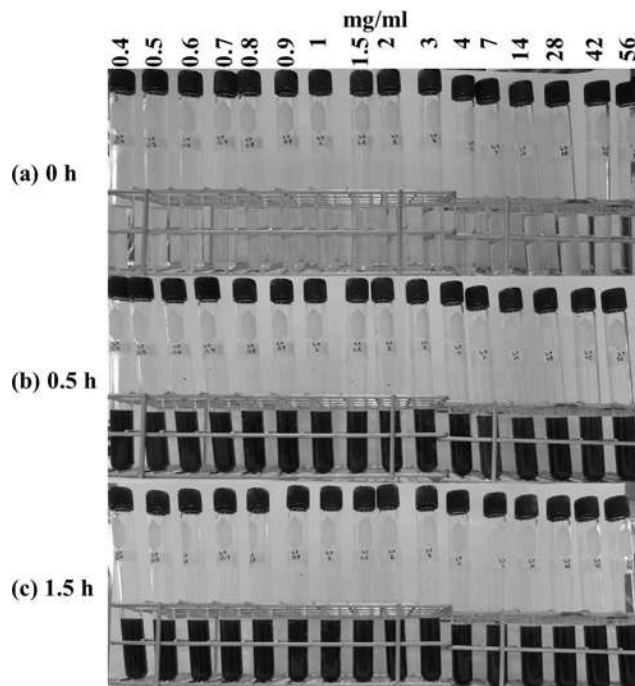


Figura 4.20. Fotografías digitales, correspondientes a las dispersiones de CNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo y distintos periodos de ultrasonido: a) 0, b) 0.5 y c) 1.5 h.

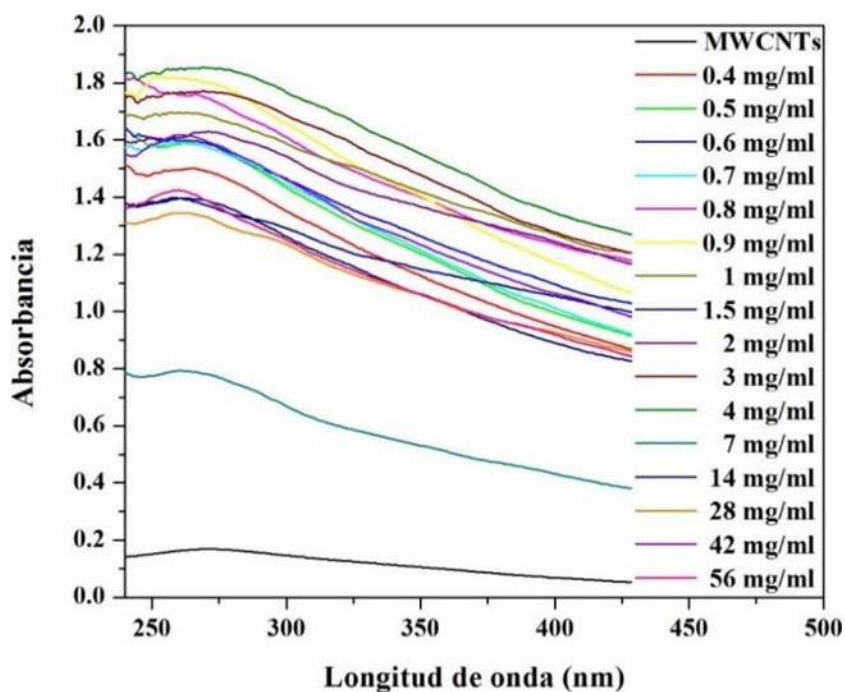


Figura 4.21. Espectros de UV-Vis, correspondientes a las dispersiones de CNTs en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

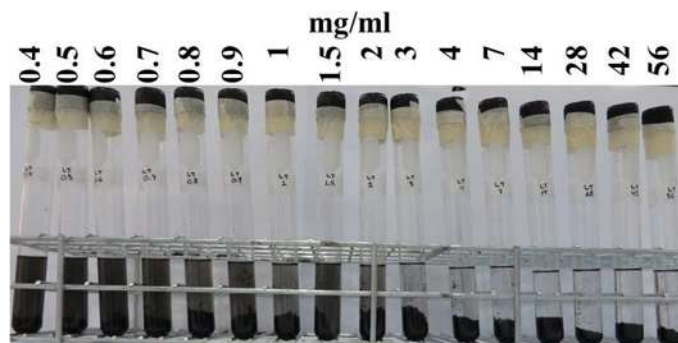


Figura 4.22. Fotografía digital, correspondiente a las dispersiones de CNTs con 1.5 h de dispersión en ultrasonido en diferentes concentraciones del tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE con 24 h de reposo.

La Figura 4.23 presenta la secuencia de imágenes de MEB registradas a 10000X, correspondientes a las dispersiones de CNTs 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 4.21 y 4.22, debido a que estas presentaron mayor dispersión y estabilidad después de 24 h. En la Figura 4.23a se muestra la dispersión de los CNTs 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 de dispersión 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 4.23b-4.23g). En la secuencia de las Figuras 4.23h-4.23k, se observa 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 [114-117], debido a este suceso, se aprecia una película con apariencia pastosa sobre la superficie de los CNTs. Con base a lo observado de manera experimental y de acuerdo con las técnicas de caracterización

anteriormente expuestas, la mejor dispersión y estabilidad se obtuvo empleando 0.5 mg/ml de surfactante.

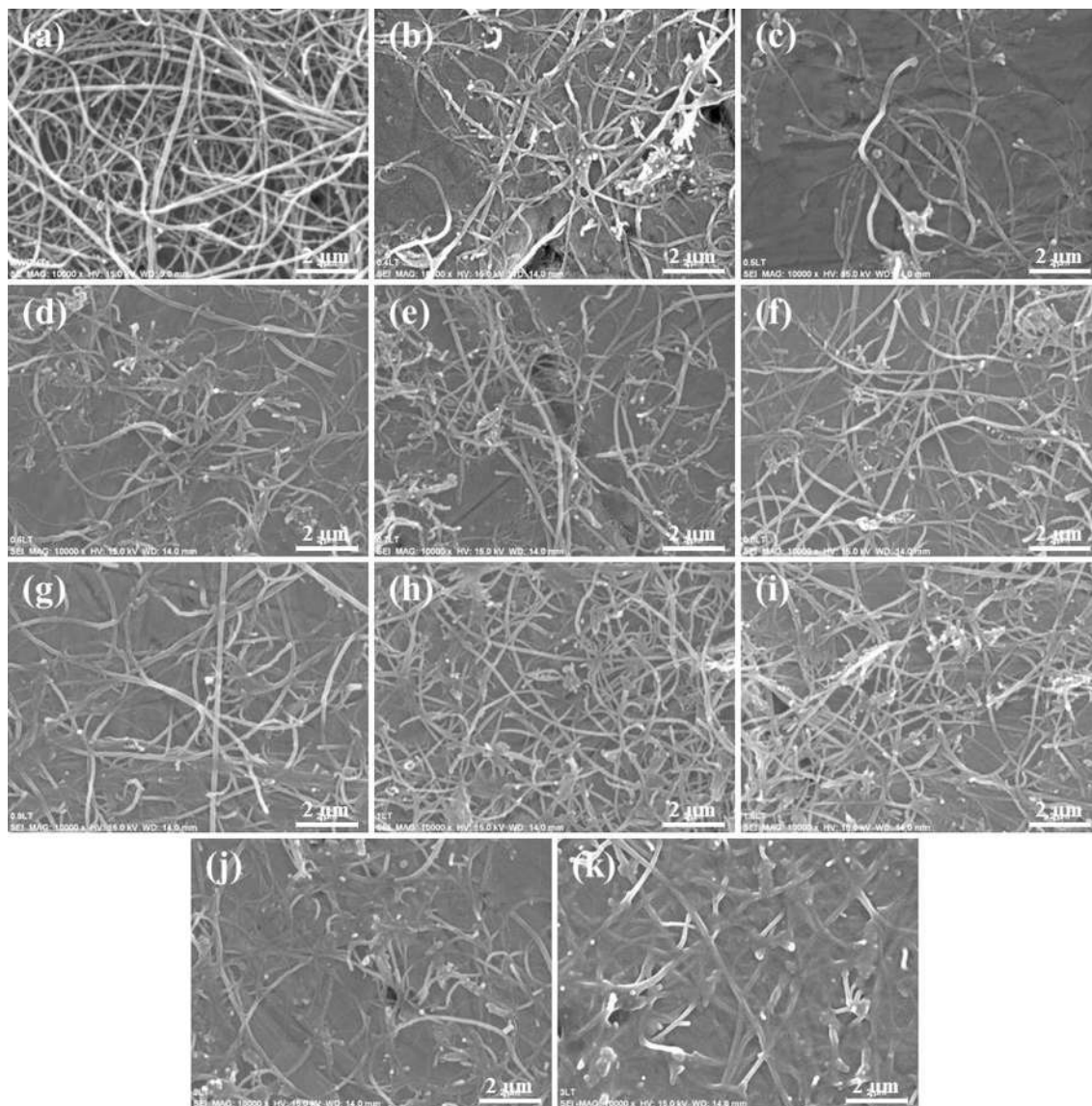


Figura 4.23. Micrografías a 10000X, correspondientes a las dispersiones de CNTs por 1.5 h en baño de ultrasonido con diferentes concentraciones del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) CNTs sin surfactante; CNTs con diferente cantidad de surfactante: b) 0.4, c) 0.5, d) 0.6, e) 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 4.24 es el espectro FT-IR correspondiente a los CNTs en el cual se observan las bandas características de este material que fueron descritas de manera detallada en el apartado 4.4.1.1. La curva (b) de la Figura 4.24 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 4.24 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}) también presentaron cambios en intensidad que pueden atribuirse a las interacciones adyacentes entre los monómeros.

En la Figura 4.25 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 CNTs.

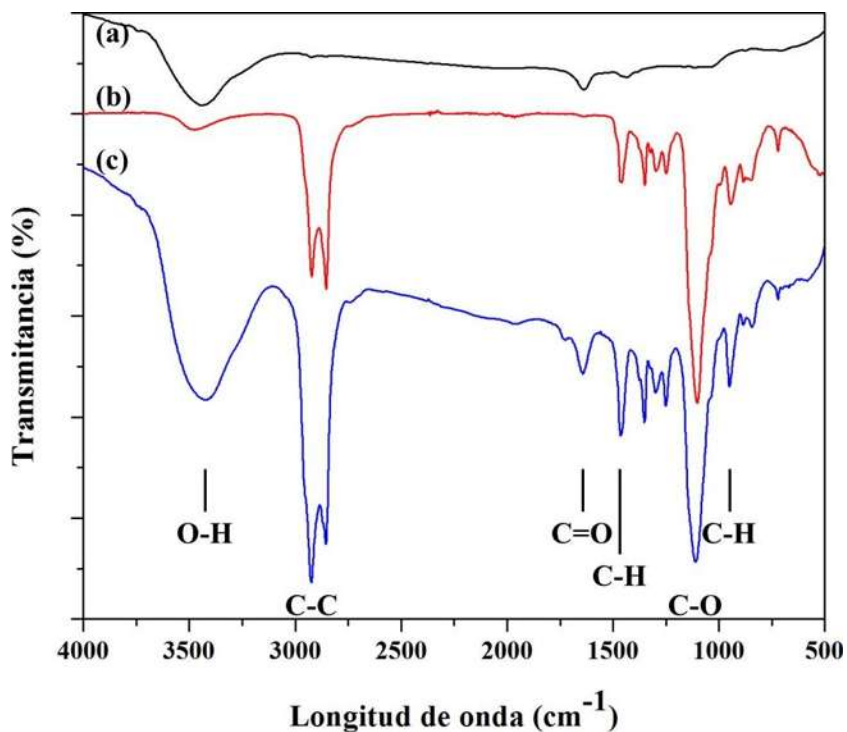


Figura 4.24. Espectros de FT-IR de: a) CNTs, b) alcohol laúrico etoxilado 7 MOE y c) CNTs dispersados en 0.5 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

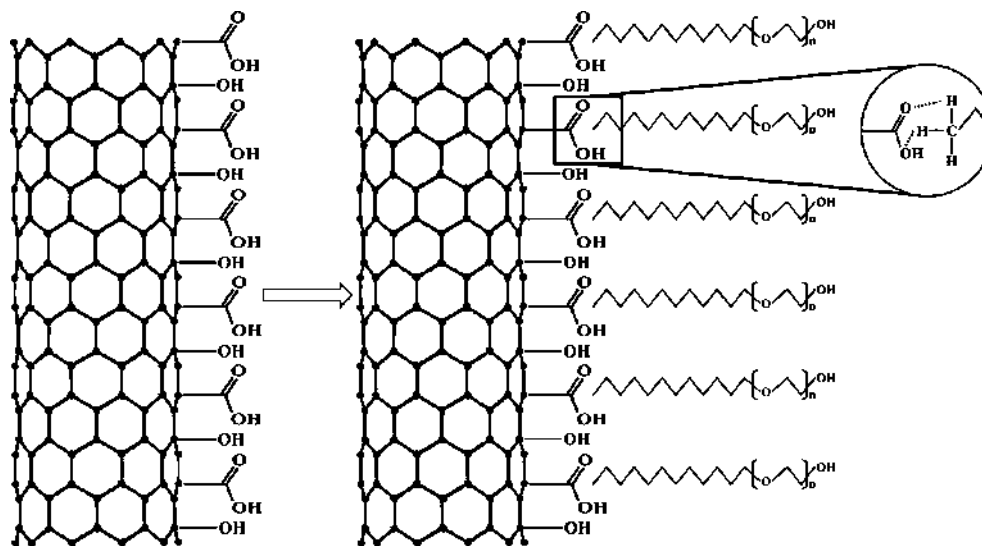


Figura 4.25. Ilustración esquemática de los CNTs después de la etapa de purificación y posible unión de los monómeros del tensoactivo.

4.4.1.3. Decoración de nanotubos de carbono con AgNPs mediante método verde

4.4.1.3.1. Decoración de nanotubos de carbono con AgNPs empleando ultrasonido

Con el objetivo de tener una mayor decoración de MWCNTs con AgNPs, fue necesario realizar una predispersión de los nanotubos de carbono, dado que estos se encuentran fuertemente aglutinados, si estas nanoestructuras no se dispersan de manera adecuada, será difícil obtener una decoración homogénea de los MWCNTs con AgNPs. La predispersión de los nanotubos se efectuó empleando como solvente alcohol isopropílico y el tensoactivo no iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE (0.5 mg/ml) como agente de superficie, por consiguiente se empleó un volumen y una masa constante de solvente (7 ml) y de MWCNTs (1 mg), respectivamente. Además, el tiempo de dispersión en ultrasonido se mantuvo constante (1 h). Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de decoración de los MWCNTs con nanopartículas de plata por método verde, donde se empleó la masa seca de MWCNTs previamente dispersos sin y con surfactante, estas nanoestructuras se agregaron al agente reductor, luego, se dosificó la solución de AgNO_3 (0.05 mM), la reacción se llevó a cabo con una relación volumétrica de agente reductor (extracto del fruto de pingüica)/ AgNO_3 (precursor de la plata) de 1:1, por un tiempo de 1 h en ultrasonido. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.26, donde se puede apreciar una fotografía digital correspondiente a la decoración de los MWCNTs con AgNPs empleando una concentración de AgNO_3 de 0.05 mM, en esta fotografía se aprecia una alta aglomeración de MWCNTs cuando no se hace uso de un agente de superficie, acontecimiento que puede indicar una baja decoración de nanotubos, caso contrario sucede cuando se emplea el surfactante, donde se aprecia un efecto notorio de dispersión, ya que todos los paquetes de MWCNTs se desaglomeran por completo y la apariencia de las muestras cambia a una tonalidad totalmente oscura, suceso que puede dar premisa de que ocurra una buena depositación de AgNPs sobre la superficie de los MWCNTs.



Figura 4.26. Fotografía digital, correspondiente a AgNPs-MWCNTs 0.05 mM con 1 h de ultrasonido, en 0 y 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

La técnica de espectroscopía de UV-Vis, además de relacionar la absorbancia con el grado de dispersión de los nanotubos, da la posibilidad de identificar qué tipo de material se encuentra presente en nuestro sistema de estudio, esto último, se logra apreciar a partir de las bandas de absorbancia, las cuales son indicativas de la absorción por resonancia de los plasmones superficiales de cada material [118, 119]. Por tal, esta técnica se empleó para conocer de manera cuantitativa y cualitativa la absorbancia de las reacciones de decoración de los MWCNTs, con el objetivo de identificar el grado de dispersión y depositación de las nanopartículas metálicas. En la Figura 4.27 se presentan las curvas de UV-Vis correspondientes a la decoración de MWCNTs con AgNPs empleando una solución de AgNO_3 de 0.05 mM sin y con tensoactivo. En esta imagen se puede apreciar que la muestra correspondiente a la decoración efectuada sin agente de superficie no presenta buena absorbancia, en esta suspensión solo fue posible identificar la banda característica de los MWCNTs, la cual se ubica aproximadamente en 275 nm, por otro lado, no fue posible identificar el plasmón superficial de las AgNPs, este ya ha sido reportado por otras investigaciones en el intervalo de 410-480 nm [119-121]. La baja absorbancia se debe a la poca dispersión de los MWCNTs, mientras la ausencia de la banda característica de las AgNPs, indica que bajo estas condiciones experimentales no se favoreció la nucleación de las AgNPs sobre los MWCNTs. Por otra parte, se observa lo contrario en la reacción de decoración haciendo uso de surfactante (0.5 mg/ml), una mayor absorbancia, acompañada de la aparición de una ligera banda ubicada aproximadamente en 480 nm, esta última banda se

relaciona con la presencia de un bajo porcentaje de AgNPs sobre los MWCNTs o en el medio de reacción.

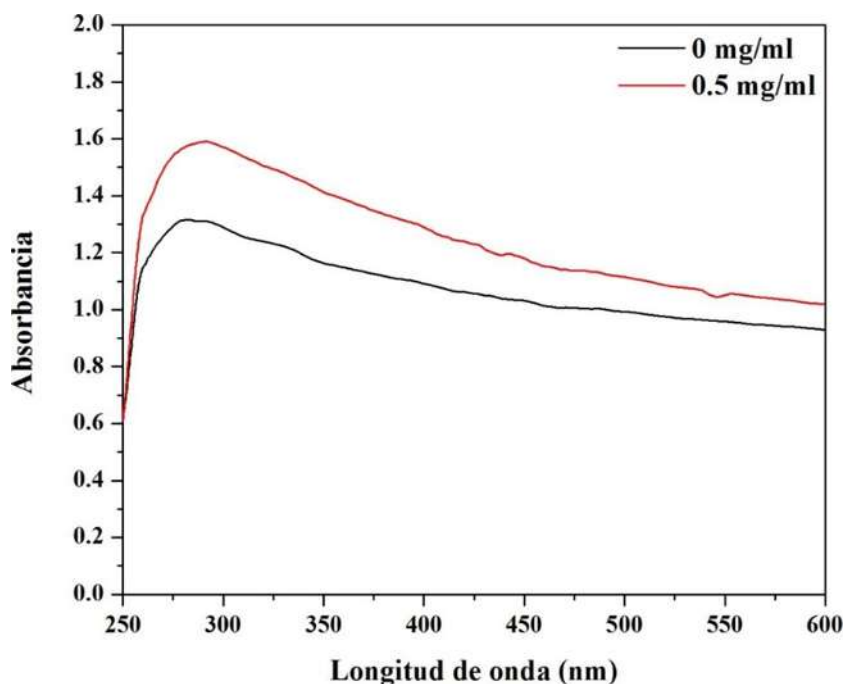


Figura 4.27. Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.05 mM con 1 h de ultrasonido, en 0 y 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

La Figura 4.28 presenta imágenes de MEB registradas a 20000X, correspondientes a la decoración de MWCNTs con AgNPs empleando una solución de AgNO_3 de 0.05 mM sin y con tensoactivo. En la Figura 4.28a se muestra la decoración realizada sin agente de superficie, en la cual es claro observar un cambio de contraste asociado con la presencia de una baja cantidad de AgNPs adheridas sobre la superficie de los MWCNTs, estas nanopartículas metálicas se encuentran de manera individual y presentan una morfología esférica con tamaño promedio de 42.85 nm, al igual, fue posible identificar pequeños aglomerados de plata con morfología irregular con tamaño promedio de 190.47 nm. La Figura 4.28b muestra la decoración efectuada con surfactante, con la cual se prueba que al usar un agente de superficie, este resulta benéfico en el sistema, ya que cuando se lleva a cabo el proceso de reducción del AgNO_3 con los compuestos químicos pertenecientes al extracto del

fruto de pingüica para dar lugar a Ag^0 , las moléculas del tensoactivo además de evitar el aglutinamiento excesivo de los MWCNTs, también ayudan a controlar el crecimiento de las AgNPs, esto se logra gracias a la encapsulación de las mismas por efecto de la interacción física que se establece entre los monómeros de surfactante y las AgNPs, las cuales se observan sobre los MWCNTs de manera individual y distribuidas homogéneamente con una apariencia esférica con tamaño promedio de 41.42 nm. Sin embargo, la baja cantidad de estas nanoestructuras de plata sobre los nanotubos y la posible aplicación de estos alótropos del carbono como material de refuerzo en la aleación de Al-Mg 10 % peso, nos indica incrementar la presencia de estas nanopartículas metálicas sobre los nanotubos, lograr esto, dará la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas de la solución sólida de Al(Mg).

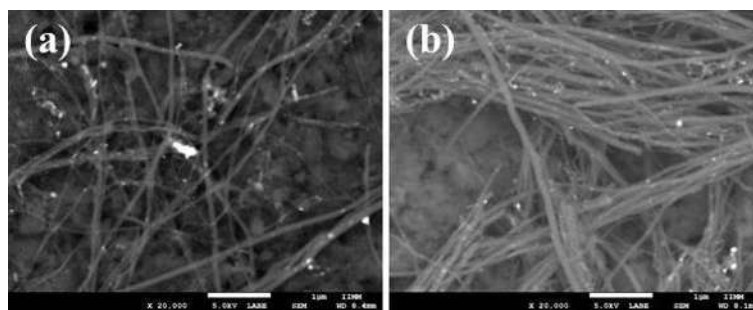


Figura 4.28. Micrografías de MEB registradas a 20000X, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.05 mM con 1 h de ultrasonido, en: a) 0 y b) 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

La Figura 4.29 presenta dos fotografías digitales correspondientes a la decoración de MWCNTs con AgNPs haciendo uso de varias soluciones de $AgNO_3$ (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM), esto con la finalidad de observar en que concentración se presenta una óptima depositación de plata sobre los nanotubos, por consiguiente, se emplearon las mismas condiciones anteriormente expuestas, una relación volumétrica de agente reductor/nitrato de plata de 1:1 y 1 mg de MWCNTs. La reacción se realizó en ultrasonido por un periodo de 1 h, durante el cual se dosificó lentamente el nitrato de plata. La Figura 4.29a corresponde a las reacciones de decoración con 1 h de proceso y 0 h de reposo, en la cual se puede apreciar una alta dispersión de los MWCNTs, de igual manera, no se observaron aglomerados, es por ello

que en todas las suspensiones se aprecia una tonalidad oscura. Al cabo de 24 h de reposo, la estabilidad de las suspensiones no es buena, ya que las nanoestructuras precipitan, este acontecimiento puede estar vinculado con la depositación de las AgNPs sobre los nanotubos, los cuales adquieren mayor densidad, por efecto de la gravedad, tienden a precipitar, por consecuencia, en todos los casos se aprecia la separación de fases, quedando en el fondo los MWCNTs, los cuales a medida que aumenta la concentración de plata (Ag) se ven más aglomerados (Figura 4.29b).

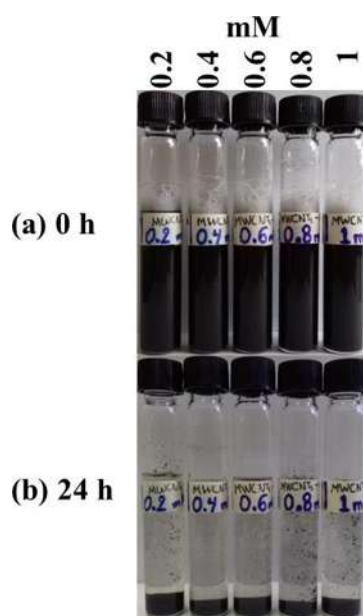


Figura 4.29. Fotografías digitales, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM con 1 h de ultrasonido, en 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0 y b) 24 h de reposo.

La Figura 4.30 muestra una serie de curvas de UV-Vis correspondientes a los diferentes periodos de reacción en ultrasonido de las decoraciones de MWCNTs con AgNPs empleando distintas soluciones de AgNO_3 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM). La secuencia de las Figuras 4.30a-4.30e corresponden a las decoraciones con concentración de AgNO_3 de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM, respectivamente, en las cuales se puede observar de manera general, que a medida que aumenta el tiempo de reacción y la concentración de AgNO_3 , la absorbancia cada vez es

mayor y decae a partir de 1 h de reacción, este acontecimiento se debe en parte a la presencia de los monómeros de tensoactivo, los cuales establecen una unión física con la superficie de los nanotubos, con esto previenen su agregación al producirse una repulsión electrostática entre las cabezas polares y aunado a esto la nucleación de las AgNPs en la superficie de los MWCNTs, también ayudan a prevenir la agregación de estas nanoestructuras, permitiendo así una alta dispersión. Por mencionar, en los gráficos se puede ver una alta absorbancia con 24 h de reacción, esta se debe a un proceso de agitación previo a su observación en UV-Vis, dado que todas las reacciones tal como se aprecia en la Figura 4.29b precipitan en este periodo de tiempo, de esta manera no era posible medir la absorbancia y detectar el plasmón superficial de las AgNPs. Esta precipitación se vincula con una mayor presencia de AgNPs en las paredes de los MWCNTs, así como a su crecimiento de las mismas. Dado que ambas nanoestructuras se encuentran en contacto mutuo y al tener mayor densidad la plata, esto causa la precipitación de las suspensiones. Por otro lado, en todos los casos se apreció la presencia de la banda de absorción de los MWCNTs en 275 nm, y de manera más notoria, en la reacción con una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM se pudo observar en 480 nm la banda de absorción del plasmón superficial de las AgNPs, en esta muestra en particular, a medida que transcurre el tiempo de reacción, la banda perteneciente a la plata incrementa en intensidad y se agudiza, esto que significa, mayor presencia de AgNPs con una distribución de tamaño cada vez más estrecha. Al cabo de 24 h de reacción la banda correspondiente a la Ag disminuye ligeramente en intensidad, lo que se relaciona con un aumento en el tamaño de partícula (Figura 4.30c). González [122], ha demostrado que debido a los compuestos químicos que contiene el extracto del fruto de pingüica, estos permiten la reducción de AgNO_3 a Ag^0 , además, este proceso ayuda a sintetizar un alto porcentaje de AgNPs, no obstante, debido a que este fruto presenta alta cantidad de agentes ligantes, esto dificulta su caracterización por diversas técnicas, entre estas UV-Vis. Por ello, en el presente trabajo, fue difícil la detección de la señal del plasmón superficial de la plata.

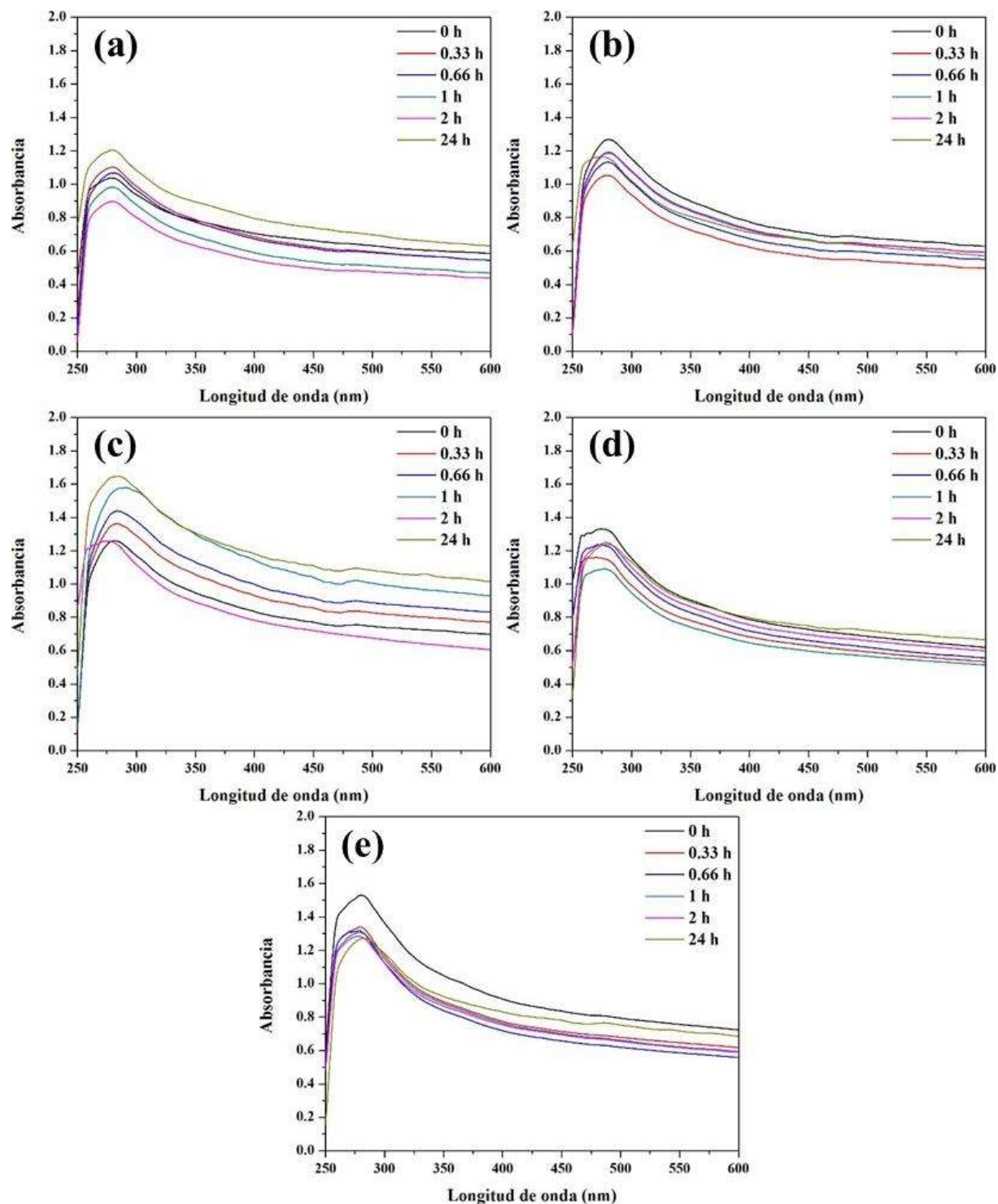


Figura 4.30. Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs con diferentes tiempos de reacción en ultrasonido y una concentración de AgNO₃ de: a) 0.2, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.8 y e) 1 mM.

En la Figura 4.31 se presentan varias imágenes de MEB registradas a 20000X correspondientes a las reacciones de decoración de MWCNTs con AgNPs empleando distintas soluciones de AgNO_3 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mM) y un tiempo de ultrasonido de 1 h. Cabe destacar, que este tiempo de reacción fue establecido a partir de lo observado en la Figura 4.30, donde se apreció una máxima absorbancia en 1 h, lo cual indicaba que a mayor tiempo había precipitación de las nanoestructuras y su aglomeración. En la Figura 4.31a se aprecia una micrografía correspondiente a la decoración de MWCNTs usando una concentración de AgNO_3 de 0.2 mM, se percibe dispersión de los nanotubos de carbono con orientación aleatoria, lo cual se debe a la etapa de ultrasonido y la tendencia a la aglomeración, por otro lado, se observa en la superficie de las nanoestructuras de carbono la depositación de AgNPs de manera individual con apariencia esférica, así como también, la presencia de pequeños cúmulos de estas nanopartículas metálicas, con tamaño promedio de 37.85 nm y 164.28 nm, respectivamente. La Figura 4.31b revela que con un incremento en la concentración de la solución de AgNO_3 de 0.4 mM, las AgNPs siguen mostrando una morfología esférica con tamaño promedio de 40.33 nm, de igual manera, las nanopartículas se encuentran adheridas en la superficie de los nanotubos. En la Figura 4.31c se aprecia que con una concentración de 0.6 mM de AgNO_3 , las nanopartículas alcanzan un tamaño de 35.71 nm, además, estas se encuentran de forma individual y distribuidas de manera homogénea en las paredes de los nanotubos, esto se debe a que la cantidad de agentes reductores proporcionados por el extracto y la masa neta de la plata, se encuentran en una proporción adecuada para dar lugar a la síntesis óptima de AgNPs sin crecimiento excesivo, caso contrario sucede cuando se hace uso de una concentración de 0.8 mM, donde se observa un crecimiento descontrolado de las AgNPs sobre los nanotubos, presentando variación de tamaños de 47.85-148.57 nm (Figura 4.31d). La Figura 4.31e evidencia que con una concentración de 1 mM de AgNO_3 se da una nucleación excesiva de AgNPs tanto en las paredes de los MWCNTs como fuera de estos, las nanopartículas mostraron geometría esférica con tamaño promedio de 35.71 nm, este descenso de tamaño y la alta nucleación se correlaciona con la elevada concentración de plata en el sistema, incidente que propicia una nucleación espontánea de AgNPs. A pesar de ello, resulta contraproducente emplear esta concentración, ya que en el presente trabajo de investigación únicamente se busca la decoración de los MWCNTs. Dado que este material se pretende aplicar como material de refuerzo en la aleación base Al, tener una demasía de AgNPs en el

sistema puede influir drásticamente en las propiedades finales del nanocompuesto de matriz metálica. En la Figura 4.31f se observa que con una concentración de 1 mM de AgNO_3 y 9 días de reacción, las AgNPs mantuvieron su forma esférica, no obstante, la aglomeración fue notoria, lo cual es de esperarse tratándose de sistemas de reacción nanométricos. Aunque, la individualidad de las nanopartículas, se asocia con la presencia del agente de superficie que se usa para la predispersión de los nanotubos, el cual es aprovechado por las AgNPs para conservar su forma y tamaño. Claramente se puede concluir que el proceso de decoración de MWCNTs fue mejor con una concentración de 0.6 mM de AgNO_3 , la cual, en conjunto con el agente reductor, dieron lugar a la nucleación de nanopartículas con tamaño menor a 35.71 nm, además, estas nanoestructuras de Ag se distribuyen de manera homogénea sobre las paredes de los MWCNTs. Por ello, fue la concentración empleada para seguir investigando otras variables, tal como agitación magnética, con la que se pretendió disminuir la agregación de las AgNPs.

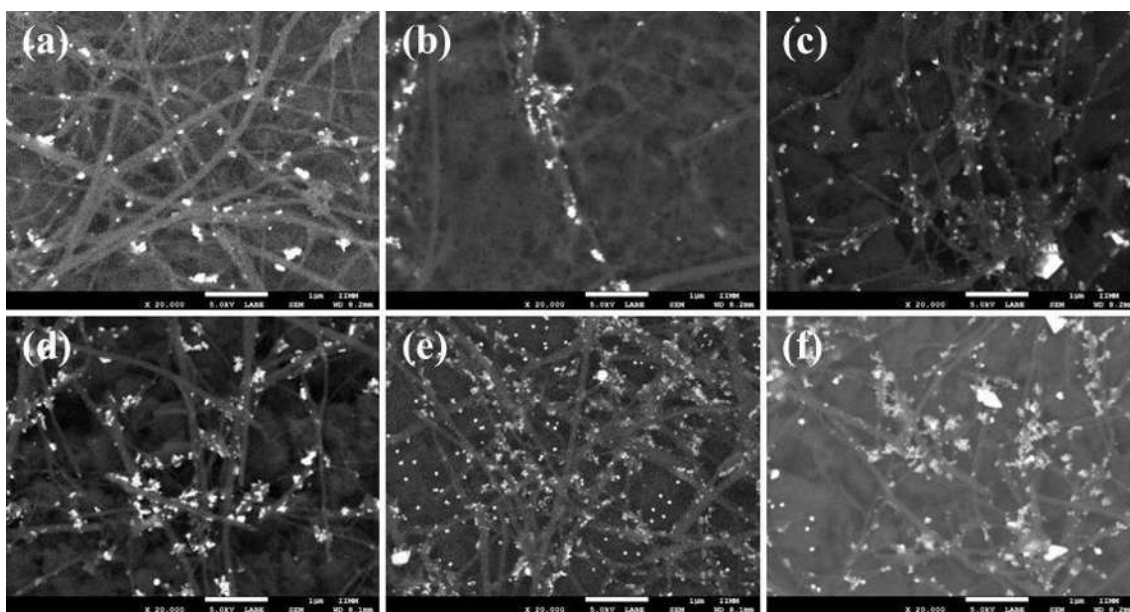


Figura 4.31. Micrografías de MEB registradas a 20000X, correspondientes a AgNPs-MWCNTs con 1 h de ultrasonido y una concentración de AgNO_3 de: a) 0.2, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.8, e) 1 mM y f) 1 mM con 9 días de reposo.

4.4.1.3.2. Decoración de nanotubos de carbono con AgNPs empleando ultrasonido en combinación con agitación magnética

La Figura 4.32 presenta dos fotografías digitales correspondientes a la decoración de MWCNTs con AgNPs haciendo uso de una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM, dicha molaridad fue seleccionada debido a que mostró los mejores resultados. Con el fin de obtener mayor decoración en los nanotubos y menor aglomeración, la reacción se realizó con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, respectivamente. El proceso es similar a lo anteriormente descrito. La Figura 4.32a corresponde a las reacciones de decoración con 0 h de reposo una vez culminado 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, respectivamente, en esta ilustración para los tres casos se distingue una alta dispersión de los MWCNTs, del mismo modo, no se observaron nanotubos aglutinados, en consecuencia, se aprecia una tonalidad oscura en las muestras. Trascurridas 24 h de reacción, la estabilidad de las suspensiones se mantiene estable, es por ello, que las dispersiones siguen con color oscuro. Incidente que puede estar relacionado con una buena decoración o la ausencia de esta sobre las paredes de los MWCNTs (Figura 4.32b).

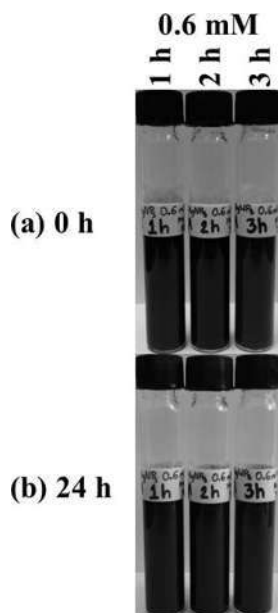


Figura 4.32. Fotografías digitales, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, en 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE: a) 0 y b) 24 h de reposo.

En la Figura 4.33 se aprecian las curvas de UV-Vis correspondientes a la decoración de MWCNTs con AgNPs usando una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM, donde la reacción se efectuó con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, respectivamente. En esta ilustración para los tres casos se aprecia de manera general una buena absorbancia de las reacciones de decoración, sin embargo, estas resultaron ligeramente menor en comparación con la muestra obtenida únicamente con 1 h de ultrasonido (Figura 4.30c). Del mismo modo, se aprecia la banda de absorción característica de los MWCNTs en 275 nm, por el contrario, no fue posible identificar el plasmón superficial de las AgNPs, estos resultados y los observados con anterioridad, son contundentes, he indican crecimiento de las AgNPs en el sistema.

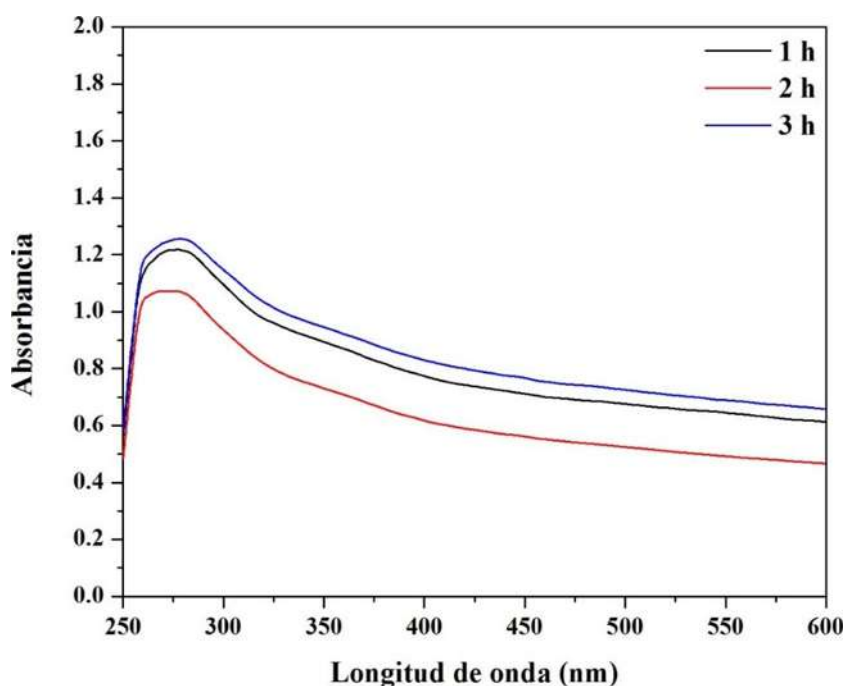


Figura 4.33. Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, en 0.5 mg/ml de tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE.

La Figura 4.34 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido registradas a una magnificación de 20000X, propias de las reacciones de decoración de MWCNTs con AgNPs

manejando una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM, dichas decoraciones se ejecutaron con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 h de agitación magnética, respectivamente. En la Figura 4.34a se aprecia una imagen de MEB correspondiente a la decoración con 1 h de ultrasonido combinada con 1 h de agitación magnética, en la que se percibe una alta dispersión de MWCNTs con orientación al azar, lo cual se debe al uso de ambos métodos mecánicos para efectuar la decoración, en cuanto a la presencia de AgNPs en la superficie de los nanotubos, esta descendió drásticamente, únicamente se observa una baja proporción de AgNPs de menor tamaño (< 60 nm) y una alta cantidad de aglomerados de plata con morfología irregular dispersos en el sistema. La Figura 4.34b manifiesta que con una agitación de 2 h, la dispersión de MWCNTs es dominante, mientras la ausencia de AgNPs cada vez es más marcada, a su vez, los microagregados de Ag siguen estando presentes en los nanotubos. Estos cúmulos de Ag disminuyen gradualmente al cabo de 3 h de agitación magnética, además, la dispersión de MWCNTs es mayor, y la presencia de AgNPs en las paredes de los nanotubos es notoria, al igual, fuera de estas nanoestructuras de carbono (Figura 4.34c). Los resultados encontrados en el presente trabajo de investigación, sugieren que la mejor decoración de MWCNTs con AgNPs se da utilizando una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM, únicamente con 1 h de ultrasonido, sin emplear agitación magnética.

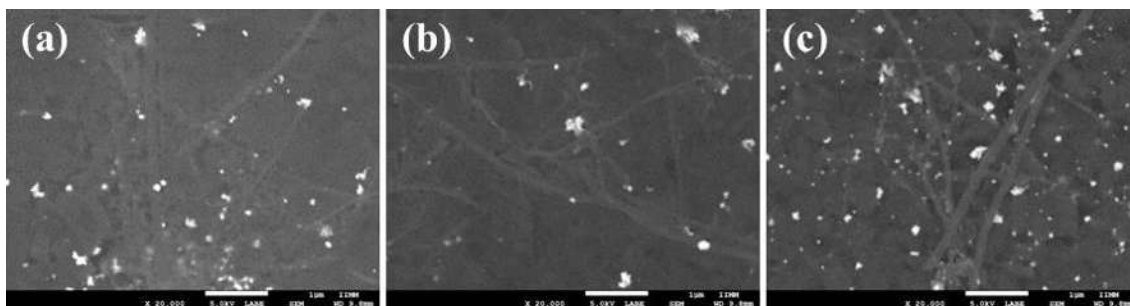


Figura 4.34. Micrografías de MEB registradas a 20000X, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con agitación magnética: a) 1, b) 2 y c) 3 h.

4.4.1.3.3. Decoración óptima de nanotubos de carbono con AgNPs empleando ultrasonido

Los mejores resultados obtenidos de la decoración de MWCNTs se observan en la Figura 4.35 que presenta tres imágenes de MEB tomadas a diferentes magnificaciones (10000, 20000 y 40000X) correspondientes a los MWCNTs después de la etapa de decoración con AgNPs haciendo uso de una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, posteriormente, 1 h de reposo para dar lugar a la precipitación de las AgNPs sobre los nanotubos. La Figura 4.35a muestra que bajo estas condiciones experimentales se logró obtener una alta dispersión de los nanotubos de carbono, acompañados de un alto número de AgNPs con morfología esférica de tamaño inferior a los 35.71 nm, igualmente, las AgNPs se encuentran de forma individual y distribuidas homogéneamente en las paredes de los MWCNTs. También, se puede apreciar en las Figuras 4.35b y 4.35c algunas regiones sin nanopartículas de plata, por mencionar, esto solo puede ser probado por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, ya que en algunos trabajos se han obtenido resultados muy similares a los aquí reportados, en los cuales se han encontrado nanopartículas con tamaño menor a los 20 nm, por medio de MEB en ocasiones resulta difícil ver esas nanopartículas con esos tamaños [122]. Mediante análisis químico semicuantitativo obtenido por EDS a una amplificación de 40000X realizado en varios agregados de MWCNTs, se cuantificó un promedio de plata de 16.47 % peso, lo cual está de acuerdo con lo observado en las micrografías (Figura 4.35d). En investigaciones pasadas, mencionan que durante el proceso de decoración es factible que en el material queden residuos de materia orgánica procedente del agente reductor, así como también, la presencia de AgCl [120, 122]. De acuerdo a los resultados observados en la presente investigación, fue identificada la presencia de materia orgánica, por consecuencia, se planteó la eliminación de esta, dado que puede repercutir en las propiedades finales del material terminado. Con el propósito de su remoción, en esta etapa de la investigación se planteó una alternativa, la cual consistió en lavados consecutivos con agua desionizada, tales resultados se muestran a continuación.

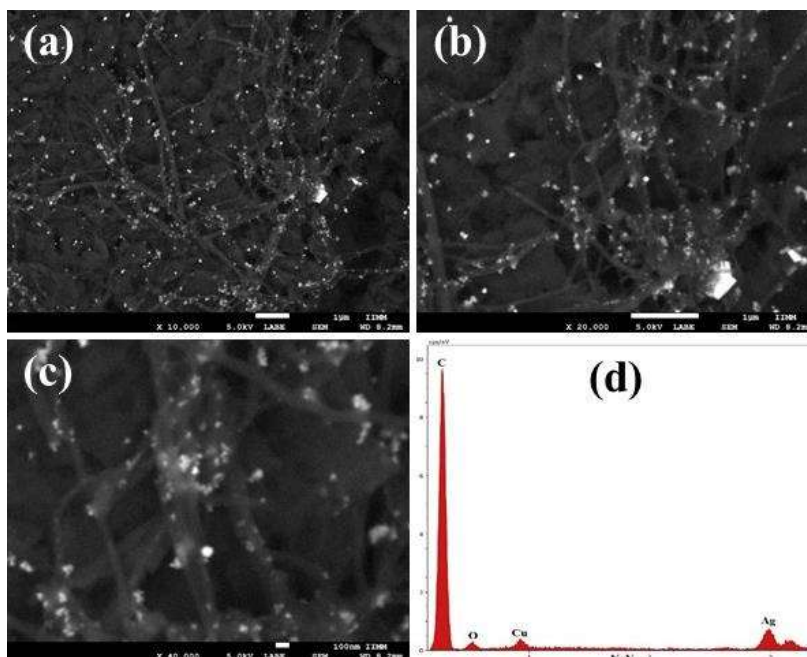


Figura 4.35. Micrografías de MEB, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, registradas a diferentes ampliaciones: a) 10000X, b) 20000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 40000X.

4.4.1.3.4. Remoción de materia orgánica presente en nanotubos de carbono decorados con AgNPs

La técnica de espectroscopía de UV-Vis se empleó para conocer de manera cuantitativa y cualitativa la absorbancia de la reacción de decoración de los MWCNTs con AgNPs, del mismo modo, fue empleada para estudiar la eliminación de la materia orgánica que contamina a estas nanoestructuras decoradas, todo esto con el objetivo de identificar el grado de dispersión, depositación de las nanopartículas metálicas y la remoción de la fase contaminante. En la Figura 4.36 se presentan las curvas de UV-Vis correspondientes a la decoración de MWCNTs con AgNPs empleando una solución de AgNO_3 de 0.6 mM, así como también, las pertenecientes a los lavados con agua desionizada. En esta imagen se puede apreciar que la curva correspondiente a la decoración de MWCNTs con AgNPs presenta buena absorbancia, lo cual es indicativo de una buena dispersión de las nanoestructuras de carbono, además, en esta suspensión se identificó la banda característica de los MWCNTs, la cual se ubica aproximadamente en 275 nm, del mismo modo, fue posible identificar la banda característica

de las AgNPs ubicada en 480 nm. El plasmón superficial de las AgNPs ha sido reportado por otras investigaciones en el intervalo de 410-480 nm [119-121]. Por otra parte, las curvas pertenecientes a los lavados de los AgNPs-MWCNTs mostraron el mismo comportamiento, la banda característica de los CNTs y la de la plata, sin embargo, se aprecia que a medida que aumenta el número de lavados, la absorbancia disminuye ligeramente, acontecimiento que se vincula con la eliminación de la materia orgánica, cabe destacar, que la banda perteneciente a las AgNPs no muestra cambios significativos, lo cual indica que las AgNPs están fuertemente adheridas a las paredes de los nanotubos. La mayor remoción de materia orgánica se obtiene con tres lavados.

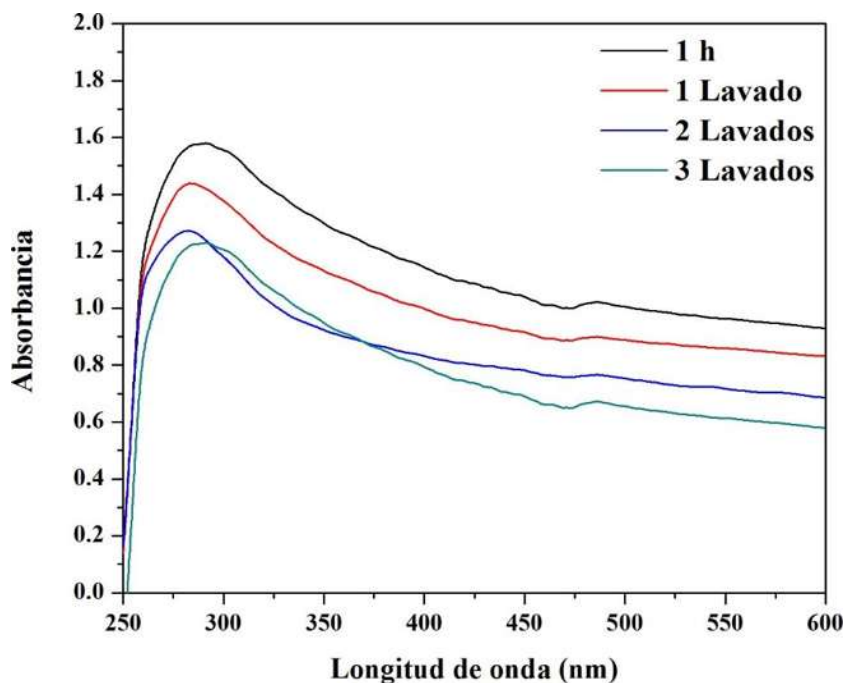


Figura 4.36. Espectros de UV-Vis, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 1, 2 y 3 lavados con agua desionizada.

Los mejores resultados obtenidos de la decoración de MWCNTs con AgNPs y remoción de materia orgánica, se lograron mediante el uso de una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, 1 h de reposo, posteriormente, tres lavados con agua desionizada. Estos resultados se observan en la Figura 4.37, la cual presenta tres imágenes de MEB tomadas a

diferentes magnificaciones (10000, 20000 y 40000X). En la Figura 4.37a se observa una alta dispersión de CNTs acompañados de un alto número de AgNPs con morfología esférica y tamaño promedio de 35.71 nm, las AgNPs se encuentran de forma individual y distribuidas homogéneamente en las paredes de los MWCNTs. Así mismo, se puede apreciar en las Figuras 4.37b y 4.37c cristales de AgCl de apariencia irregular con tamaño promedio de 250 nm. Con base en las micrografías, la presencia de esta fase es muy baja, sin embargo, es común encontrarla en los sistemas que involucran extractos de plantas para reducir AgNO_3 a Ag^0 , esto se debe a que las plantas pueden tener dentro de su estructura sales ricas en cloro, el cual es muy reactivo y reacciona espontáneamente con la plata. La Figura 4.37d muestra el análisis químico por EDS a una amplificación de 40000X realizado en varios agregados de AgNPs-MWCNTs, el cual cuantificó un promedio de plata de 16.12 % peso, valor ligeramente inferior a los AgNPs-MWCNTs sin etapa de lavado (Figura 4.35). Esta ligera disminución del porcentaje de plata se vincula con la pérdida de AgNPs durante los lavados.

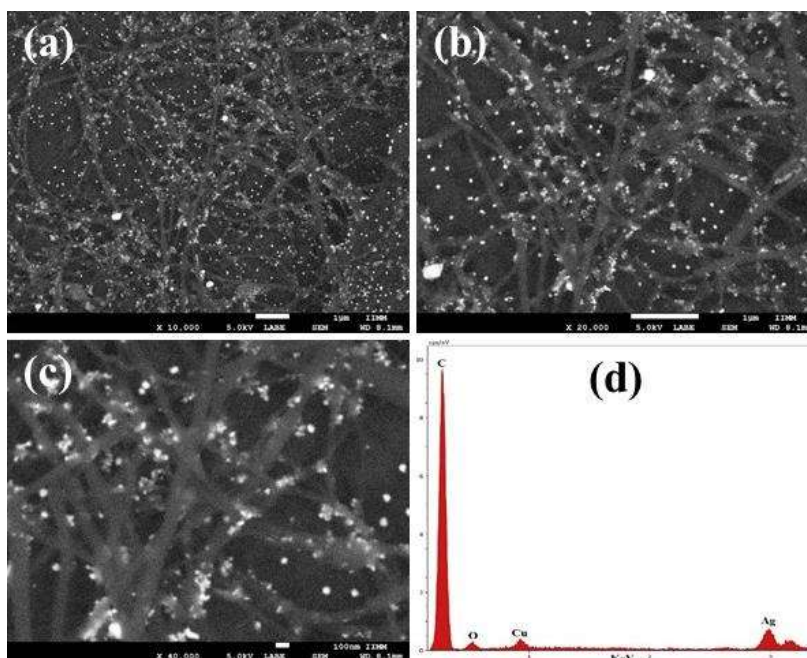


Figura 4.37. Micrografías de MEB, correspondientes a AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, registradas a diferentes amplificaciones: a) 10000X, b) 20000X, c) 40000X y g) EDS registrado a 40000X.

En la Figura 4.38 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a los MWCNTs purificados por vía ácida, posteriormente, decorados con AgNPs por método verde usando una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, 1 h de reposo, finalmente, con tres lavados con agua desionizada. La Figura 4.38a exhibe el patrón de DRX de los MWCNTs purificados, en el cual se aprecian las reflexiones características de estas nanoestructuras, las cuales fueron descritas de manera detallada en los apartados 4.4.1 y 4.4.1.1. La Figura 4.38b muestra el difractograma correspondiente a los MWCNTs decorados con AgNPs, el cual ilustra claramente la presencia de los picos de difracción propios de los MWCNTs, los cuales presentaron un ensanchamiento, este comportamiento está indicando por un lado, la disminución de tamaño de los nanotubos, lo cual se debe a las etapas de procesamiento para obtener la decoración, es decir, la predispersión y enseguida la decoración por ultrasonido, por otro lado, durante el proceso de decoración es factible que en el material queden residuos de materia orgánica procedente del agente reductor, por consecuencia, en el patrón de rayos X se puede ver cierto grado de amorfización. En el DRX también se observan las reflexiones características de la Ag (JCPDS no. 01-089-3722), la cual presenta una estructura cúbica con parámetro de red $a = 4.0855 \text{ \AA}$ y grupo espacial $Fm-3m$. El difractograma presentado en la Figura 4.38c corresponde a los AgNPs-MWCNTs con tres lavados, en dicho patrón se observan las reflexiones características de los CNTs, de la plata y de cloruro de plata (AgCl) (JCPDS no. 99-101-0953), esta última fase presenta una estructura cristalina tipo cúbica con parámetro de red $a = 5.5463 \text{ \AA}$ y grupo espacial $Fm-3m$. Comparando estos resultados con el difractograma mostrado en la Figura 4.38b, se demuestra un efecto positivo de los lavados con agua desionizada, ya que estos favorecieron la remoción de materia orgánica, suceso que se aprecia con mayor claridad en el intervalo de $10-25^\circ$, donde se observa la eliminación por completo de la fase amorfa, además, la ausencia de esta permitió ver la presencia de AgCl, el cual no era posible detectar. Cabe destacar, que esta última fase es reportada continuamente en sistemas de reacción ecológicos cuando se pretende sintetizar AgNPs [120, 122].

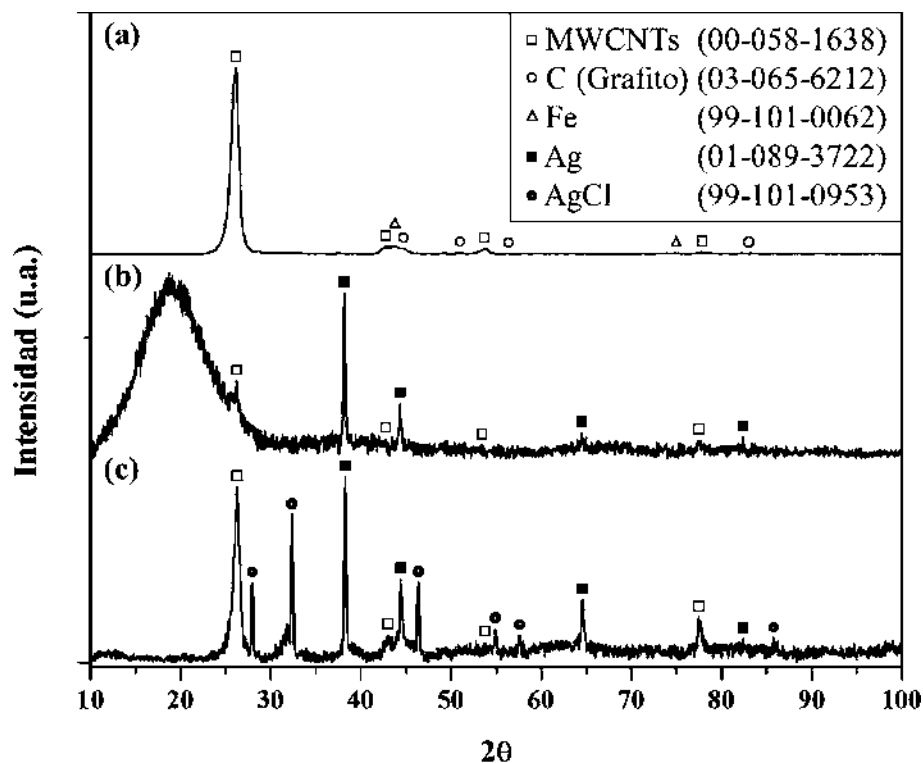


Figura 4.38. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes: a) MWCNTs purificados, b) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido y c) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 3 lavados con agua desionizada.

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, por ello, fue necesario emplear esta técnica, dado que la decoración fue realizada por método verde, posteriormente, estas nanoestructuras híbridas fueron sometidas a un proceso de lavado con el fin de eliminar la presencia de materia orgánica. Durante estas etapas es factible contribuir con la adición de grupos funcionales indeseados en las nanoestructuras. Es importante mencionar que estos cambios estructurales pueden afectar el funcionamiento de los MWCNTs de acuerdo a la aplicación deseada. La Figura 4.39 presenta los espectros FT-IR correspondientes a los MWCNTs predispersados con el tensoactivo no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE (0.5 mg/ml), posteriormente, decorados con AgNPs por método verde usando una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM con 1 h de ultrasonido y 1 h de reposo, finalmente, lavados consecutivamente para remover

materia orgánica. La Figura 4.39a es el espectro de infrarrojo correspondiente a los MWCNTs dispersados con el tensoactivo de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, donde es claro observar la presencia de los grupos funcionales propios de los nanotubos, así como también, absorciones características del surfactante. En este caso, se puede ver en 3443 cm^{-1} una banda de apariencia ancha y de baja intensidad que se atribuye 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 MWCNTs a causa de las etapas de procesamiento como son: purificación y predispersión con surfactante. Los picos en 2922 y 2854 cm^{-1} corresponden a los grupos CH_3 y CH_2 que forman la cadena hidrofóbica del tensoactivo, es aquí donde se da la interacción de este agente de superficie con los nanotubos. 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, 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 $1349\text{-}1102\text{ cm}^{-1}$ son propias de la vibración de tensión del C-O [76, 123]. Finalmente, los picos que aparecen en el rango de $944\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ también son característicos de los grupos C-H. De acuerdo con Jishi et al. [112] varios modos activos en el infrarrojo pueden aparecer desfasados a causa de la geometría y diámetro de los nanotubos. La Figura 4.39b es el espectro de infrarrojo correspondiente a la decoración de MWCNTs con AgNPs, en el cual se aprecian las bandas de absorción características de los nanotubos en combinación con el agente de superficie. La curva (c) de la Figura 4.39 es el espectro FT-IR correspondiente a AgNPs-MWCNTs con tres lavados con agua desionizada, en el cual se observan las bandas características de este material que fueron descritas con anterioridad, además, en las curvas (b) y (c) de la Figura 4.39 fue posible notar ligeros desplazamientos, cambios de intensidad y combinación de las bandas, acontecimiento que se relaciona por un lado, a la interacción de las AgNPs con la superficie de los CNTs, por otro lado, con la eliminación de la materia orgánica, por esta razón se presentan estos cambios en las curvas de FT-IR. Cabe destacar, que las AgNPs modifican los modos de vibración de las moléculas presentes en el sistema. Con base a lo observado de manera experimental y de acuerdo con las técnicas de caracterización anteriormente expuestas, la mejor decoración de MWCNTs con AgNPs por método verde, se obtuvo empleando una concentración de AgNO_3 de 0.6 mM con 1 h de ultrasonido, 1 h de reposo, finalmente, con tres lavados con agua desionizada.

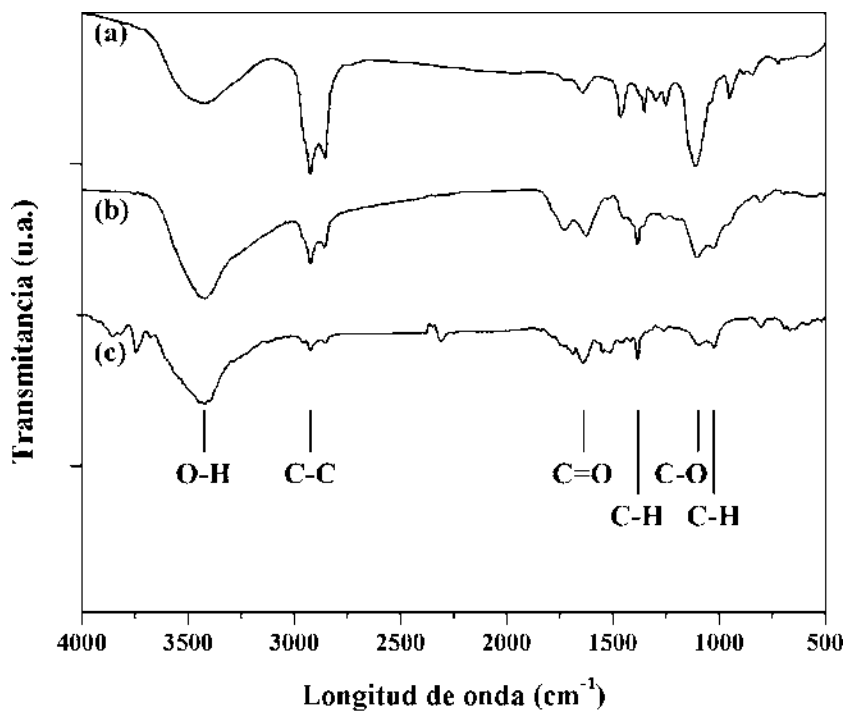


Figura 4.39. Espectros de FT-IR de: a) MWCNTs dispersados en 0.5 mg/ml de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, b) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido y c) AgNPs-MWCNTs 0.6 mM con 1 h de ultrasonido en combinación con 3 lavados con agua desionizada.

4.4.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido por exfoliación química

4.4.2.1. Caracterización de polvo de grafito

En la Figura 4.40 se presenta la curva de UV-Vis correspondiente a la dispersión de grafito en agua desionizada. En esta imagen se puede apreciar que el grafito no presenta buena absorbancia, lo cual se debe a la baja dispersión que hay en el medio, esto se relaciona con la pobre solubilidad de este material en un medio acuoso. Por otra parte, fue posible identificar una ligera banda ubicada aproximadamente en 292 nm, esta es característica del carbón grafito.

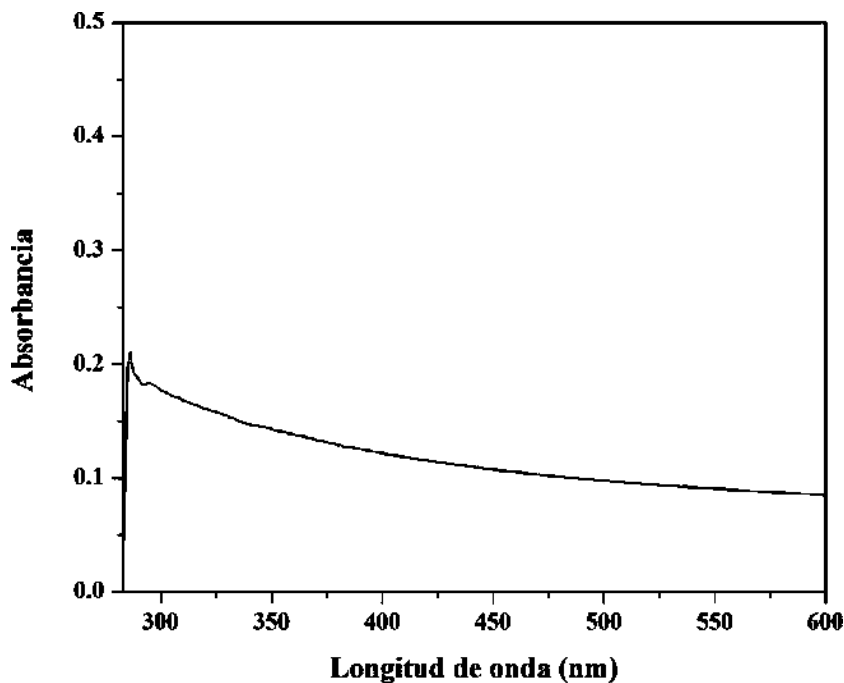


Figura 4.40. Espectro de UV-Vis, correspondiente a grafito.

La técnica de microscopía electrónica de barrido permitió observar de manera directa la morfología y tamaño de partícula del carbón grafito. En la Figura 4.41 se presentan tres micrografías tomadas a diferentes magnificaciones (100, 10000 y 40000X) correspondientes al grafito, donde claramente se puede ver que este material está formado por partículas con morfología irregular y tamaño heterogéneo que va de 10-600 μm (Figura 4.41a). También se puede apreciar en las Figuras 4.41b y 4.41c que el carbón grafito se encuentra constituido de láminas de carbono fuertemente aglutinadas. Cabe destacar, que si estas láminas se separan de manera individual dan lugar al material conocido como grafeno. Esto dependerá fuertemente del grado de exfoliación y presencia de oxígeno en estas nanoestructuras de carbono. Por tal, fue necesario cuantificar el porcentaje de oxígeno presente en el grafito, esto fue corroborado por medio de análisis químico semicuantitativo obtenido por EDS a una amplificación de 2500X, realizado en la superficie de varios agregados micrométricos (ver Figura 4.41d). Dicho análisis cuantificó la presencia de oxígeno en un 0 % peso como se resume en la Tabla IV-3.

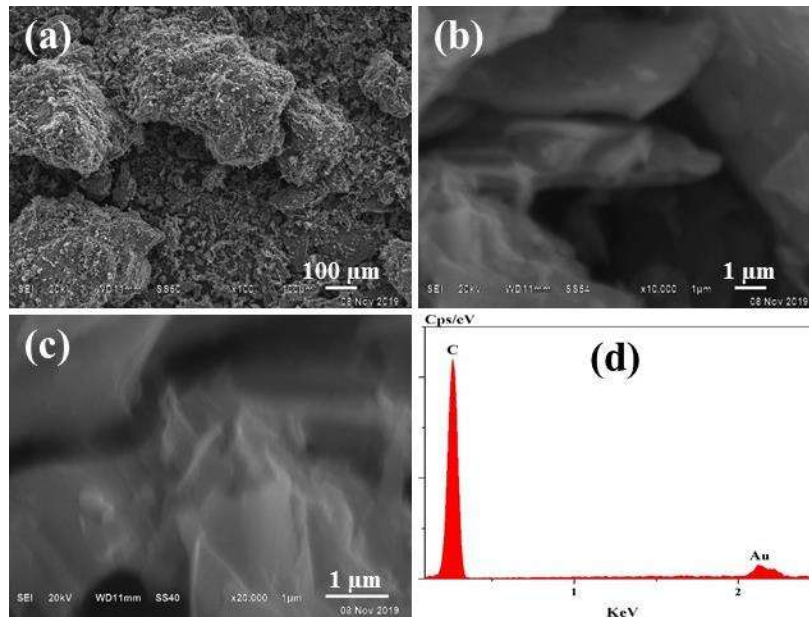


Figura 4.41. Micrografías de MEB, correspondientes a grafito, registradas a diversas ampliaciones: a) 100X, b) 10000X, c) 20000X y d) análisis químico por EDS (2500X).

Tabla IV-3. Determinación por EDS de los elementos químicos en el grafito.

Elemento	% peso
C	100
O	0
Total	100

En la Figura 4.42 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente al carbón grafito, en el cual se aprecian las reflexiones características de este material de acuerdo a la tarjeta JCPDS no. 03-065-6212, los picos pertenecientes a esta fase corresponden a los planos cristalinos (002), (100), (101), (004), (110) y (112), los cuales se localizan en el rango $2\theta = 25-85^\circ$, respectivamente. El carbón grafito presenta una estructura hexagonal con parámetros de red $a = b = 2.464$ y $c = 6.711 \text{ \AA}$, cuyo grupo espacial es $P63/mmc$.

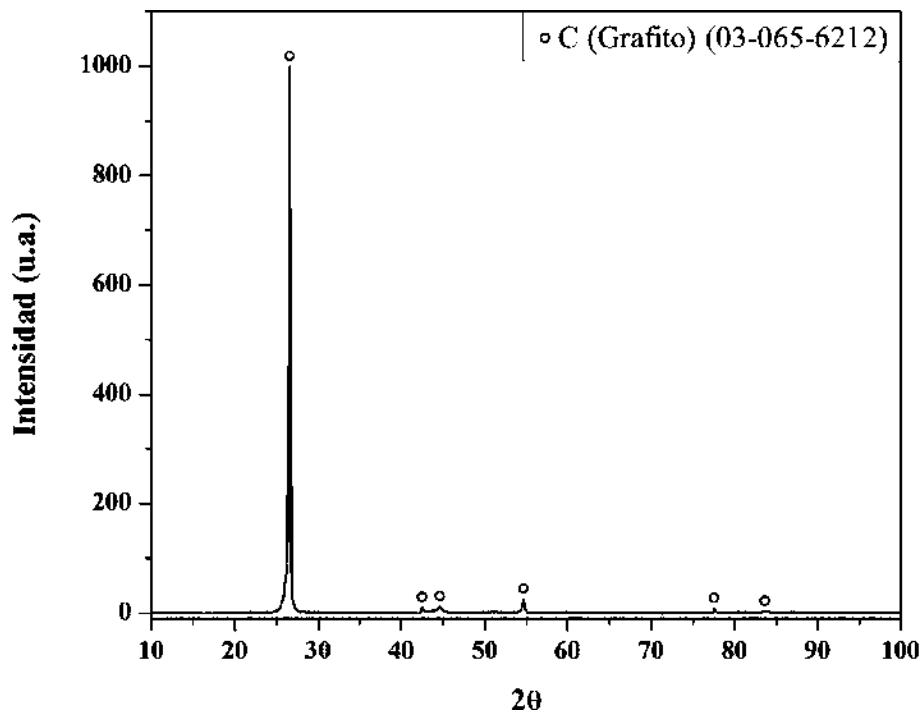


Figura 4.42. Patrón de difracción de rayos X de grafito.

En la Figura 4.43 se ilustra el espectro FT-IR correspondiente al carbón grafito, en el cual se pueden apreciar las bandas de absorción características de este alótropo del carbono. 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 O-H, el cual se relaciona con la formación de enlaces de hidrógeno o adsorción de agua en la superficie de las hojas de grafito. Por otra parte, los picos correspondientes a las longitudes de onda de 2919 y 2851 cm^{-1} , se asocian con la presencia de grupos funcionales del tipo metilo (CH_3) y metileno (CH_2), los cuales se relacionan con la presencia de estos grupos en los bordes de las hojas de grafito o la formación de defectos estructurales. El pico que aparece en 1633 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del C-O, mientras que el pico en 1578 cm^{-1} se relaciona a la vibración de tensión del C=C. El pico a 1383 cm^{-1} se atribuye a la vibración en flexión del grupo CH_3 .

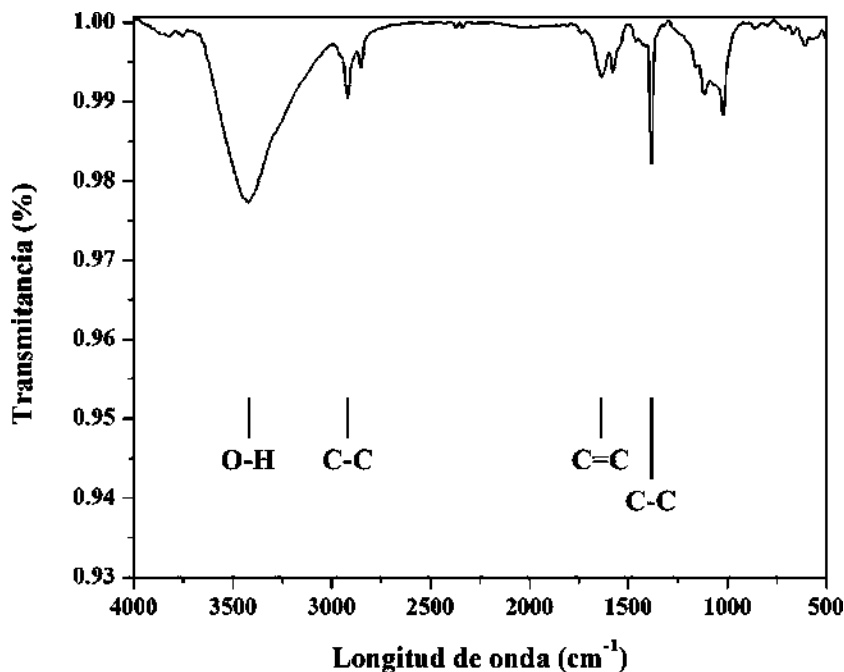


Figura 4.43. Espectro de FT-IR de grafito.

4.4.2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido

Con el objetivo de obtener una síntesis eficiente de óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés), fue necesario emplear dos temperaturas, las cuales fueron de 70 y 120 °C. Por mencionar, el uso de temperatura contribuye notablemente a una reducción significativa en este tipo de materiales, esta reducción se conoce como reducción térmica. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.44, donde se observa una fotografía digital correspondiente a la síntesis de óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) y rGO bajo temperatura de 70 °C (matraz izquierdo) y 120 °C (matraz derecho), en la cual se aprecia claramente un cambio de tonalidad a causa de la temperatura, el GO muestra un sobrenadante de tonalidad amarilla, mientras que el rGO transparente, esto es indicativo de una eficiente reducción sin emplear un agente reductor, acontecimiento que fue logrado únicamente por efecto de la temperatura [124]. La síntesis de estos materiales fue realizada de acuerdo a la metodología planteada por Gebreegziabher et al. [125] quienes lograron sintetizar de manera exitosa GO y rGO, además, los autores mostraron en sus suspensiones el mismo cambio físico. Sin embargo, en la presente investigación se modificó la metodología de secado de los

materiales, lo cual dio lugar a la obtención únicamente de rGO. Estos resultados se muestran a continuación.



Figura 4.44. Fotografía digital, correspondiente a las reacciones de síntesis de GO (matraz izquierdo) y rGO (matraz derecho).

4.4.2.2.1. Síntesis de óxido de grafeno reducido a 70 °C

Las curvas de UV-Vis mostradas en la Figura 4.45 corresponden a rGO obtenido con una temperatura de reacción de 70 °C, posteriormente, reducido con borohidruro de sodio (NaBH_4) con una relación de rGO/ NaBH_4 de 1:3 y 1:5, cabe destacar, que en este caso y de acuerdo a lo observado en la Figura 4.44, se esperaba la síntesis de la fase GO, a partir del uso de NaBH_4 se pretendía reducir aún más el material. De acuerdo con los resultados obtenidos por UV-Vis, no fue posible identificar la banda de absorción correspondiente a GO (227-231 nm) [126], aunque fue notorio la presencia de una banda de baja intensidad ubicada aproximadamente en 295 nm, esta se relaciona con la reducción de GO a rGO, lo cual se vincula con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces π del grafeno [125]. Esto fue posible gracias a la etapa de secado, que dio lugar a una reducción térmica. Sin embargo, la absorbancia en este caso fue mayor en comparación con la del grafito puro (ver Figura 4.40). Cuando se hace uso del agente reductor con una relación de rGO/ NaBH_4 de 1:3, hay un aumento en la absorbancia, mientras que con una relación de 1:5, esta decae, lo cual se debe a la pérdida de grupos funcionales ricos en oxígeno, acontecimiento que da lugar a una baja dispersión.

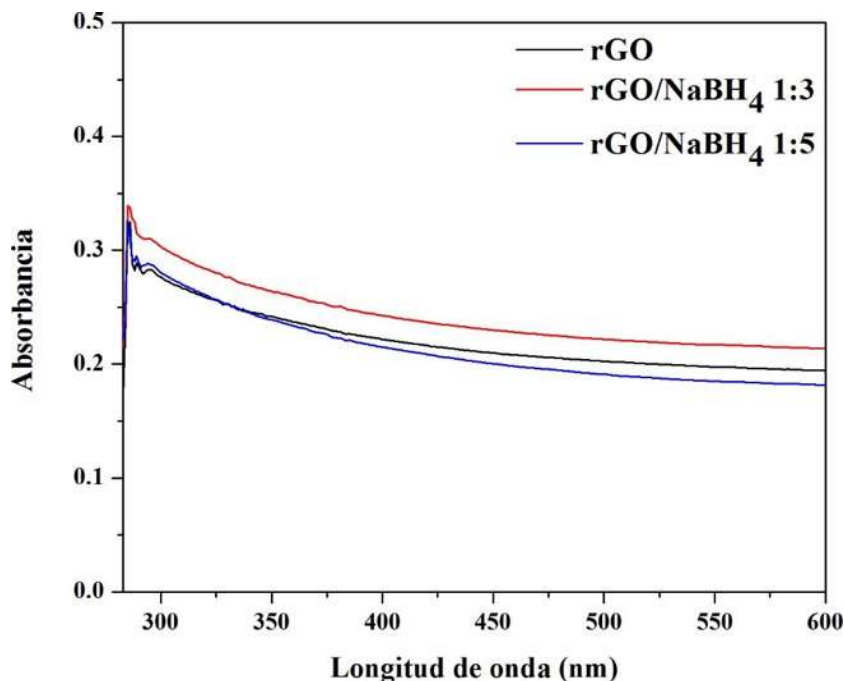


Figura 4.45. Espectros de UV-Vis, correspondientes a rGO obtenido a 70 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5.

En la Figura 4.46 se presenta un conjunto de micrográficas de MEB registradas a 100, 10000 y 20000X tomadas en los polvos correspondientes a rGO obtenido a 70 °C, posteriormente, reducido con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5, con sus respectivos análisis químicos. Mediante esta técnica de caracterización se reveló su morfología de estos materiales. En las Figuras 4.46a-4.46c pertenecientes al material rGO sin agente reductor, se aprecia una reducción significativa en el tamaño de partícula en comparación con el grafito (ver Figura 4.41), además, este material presenta una estructura empaquetada de varias capas gráficas, esto sugiere una alta presencia de grupos funcionales tipo carboxílico en los bordes de las hojuelas, y una menor cantidad de estos en el plano basal, suceso que permite el apilamiento entre capas. Por medio de análisis químico semicuantitativo obtenido por EDS a una amplificación de 2500X realizado en la superficie de los microagregados, se cuantificó una presencia de oxígeno de 26.59 % peso. Cuando el material es reducido con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3, este presentó una distribución de tamaño de partícula que varía de 2-100 μm con morfología tipo escama con una mayor rugosidad, así mismo, este material mostró una

leve separación entre capas, lo cual da la premisa de una mayor presencia de grupos funcionales tipo carboxílicos intercalados entre las láminas, por medio de análisis químico EDS (2500X) se determinó un promedio de oxígeno de 23.50 % peso (Figuras 4.46d-4.46f). Con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:5, se obtiene mayor disminución de tamaño de partícula (0.7-77 μm) con morfología tipo hojuela, con un espesor promedio de 97.50 nm, de igual forma, estas láminas de grafeno mostraron mayor separación y una ligera ondulación, acontecimiento relacionado con la fijación de grupos funcionales ricos en oxígeno, este aumento en el grado de exfoliación podría estar vinculado con la funcionalización en el plano basal, la cual impide el agrupamiento de capas. Por EDS se determinó un promedio de oxígeno de 20.35 % peso, cifra que resulta ligeramente menor que en los análisis anteriores, lo cual se debe al efecto del agente reductor, de igual modo, puede relacionarse con una mayor presencia de este elemento entre capas, lo cual dificulta su detección (Figuras 4.46g-4.46i).

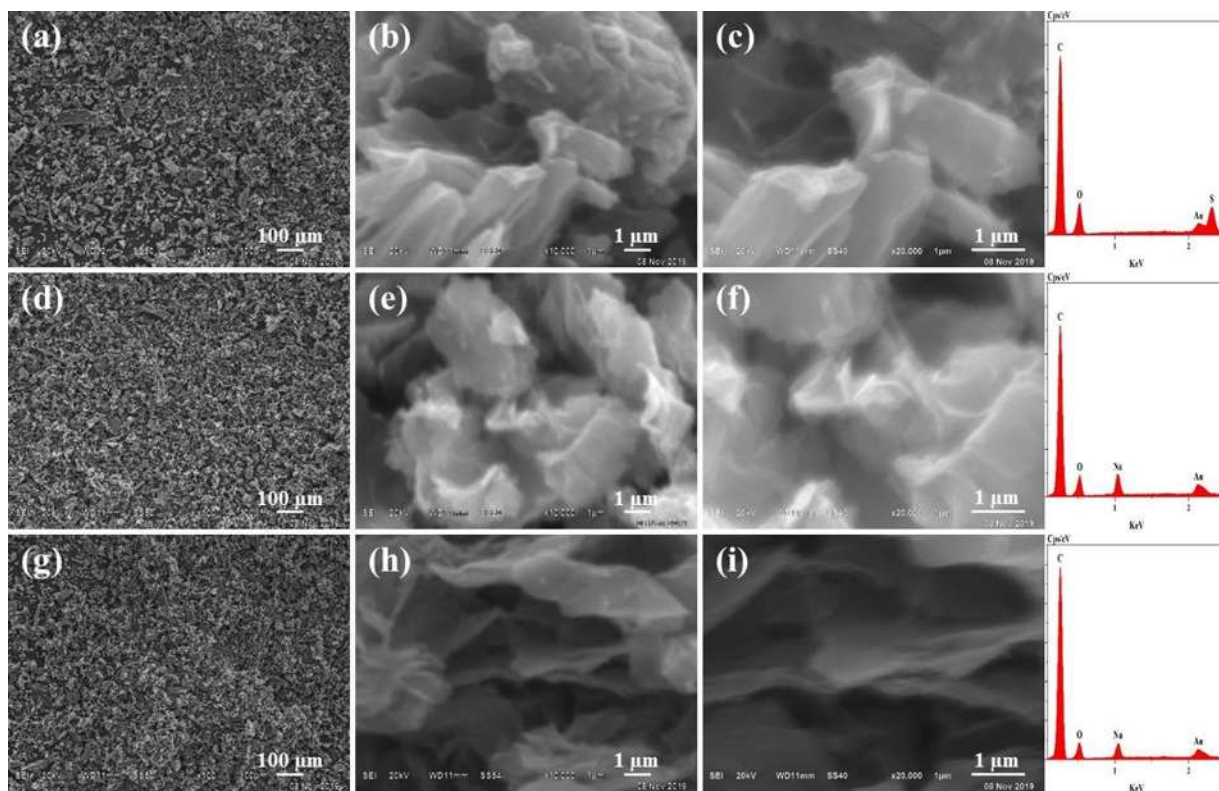


Figura 4.46. Imágenes de MEB, correspondientes: a, b, c) rGO obtenido a 70 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: d, e, f) 1:3 y g, h, i) 1:5.

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se determinó la cristalinidad y la distancia interplanar (d) de los polvos correspondientes a rGO obtenido a 70 °C y posteriormente reducido con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5, estos resultados se resumen en la Figura 4.47. La Figura 4.47a presenta el patrón de DRX correspondiente a rGO sin agente reductor, en este difractograma se aprecian las reflexiones características de GO y rGO. No obstante, el efecto de la temperatura durante las etapas de secado contribuyó a la reducción del material, esto puede ser apreciado por una mayor formación de la fase rGO. En el DRX se aprecia un pico en 12.60°, esta difracción corresponde al plano cristalino (001) de la fase GO con una distancia d de 0.7019 nm, en comparación con el grafito que muestra un pico agudo e intenso en 26.50° propio del plano cristalino (002) con una distancia d de 0.3360 nm (ver Figura 4.42). El ascenso en la distancia d en GO es indicativo de la presencia de oxígeno entre las capas de grafeno. Sin embargo, la fase con mayor presencia fue rGO, la cual mostró el pico de difracción en 26.60°, además, se apreció disminución de intensidad acompañada de un ensanchamiento, comparándolo con el grafito, esto demuestra que en su mayoría este material está constituido de pocas láminas de grafeno con menos defectos estructurales [125]. La distancia entre capas de rGO fue de 0.3348 nm, cifra que está cerca de la distancia entre capas de grafito (0.3360 nm), esto puede vincularse a capas muy delgadas de rGO debido al alto grado de exfoliación, así mismo, a la eficiencia de la reducción. Esta última fue más eficiente para rGO reducido con NaBH₄. En la Figura 4.47b se muestran los resultados obtenidos con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3, en el cual se puede ver el mismo comportamiento que en el material obtenido a 70 °C, un pico de difracción en 13.38° correspondiente a la fase GO, con una distancia d de 0.6612 nm, al igual, se observa la fase rGO, la cual muestra el pico principal en 26.54° con descenso en intensidad y ensanchamiento, cuya distancia d resulto de 0.3355 nm, estos valores hacen referencia a una disminución de oxígeno entre capas de grafeno y un bajo número de estas. Por otra parte, haciendo uso de una relación de rGO/NaBH₄ de 1:5, se presenta la misma tendencia de fases, reflexión en 11.81° perteneciente a GO con una distancia d de 0.7487 nm, del mismo modo, se aprecian los picos característicos de rGO, mostrando el mismo comportamiento que en los casos anteriores, picos amplios y de baja intensidad, la reflexión principal se sitúa en 26.55° con una distancia d de 0.3354 nm (Figura 4.47c). Estos valores denotaron que la ruta de procesamiento de exfoliación química,

en combinación con ultrasonido e implementando temperatura, puede dar lugar a la síntesis de un bajo porcentaje de la fase GO y en su mayoría rGO.

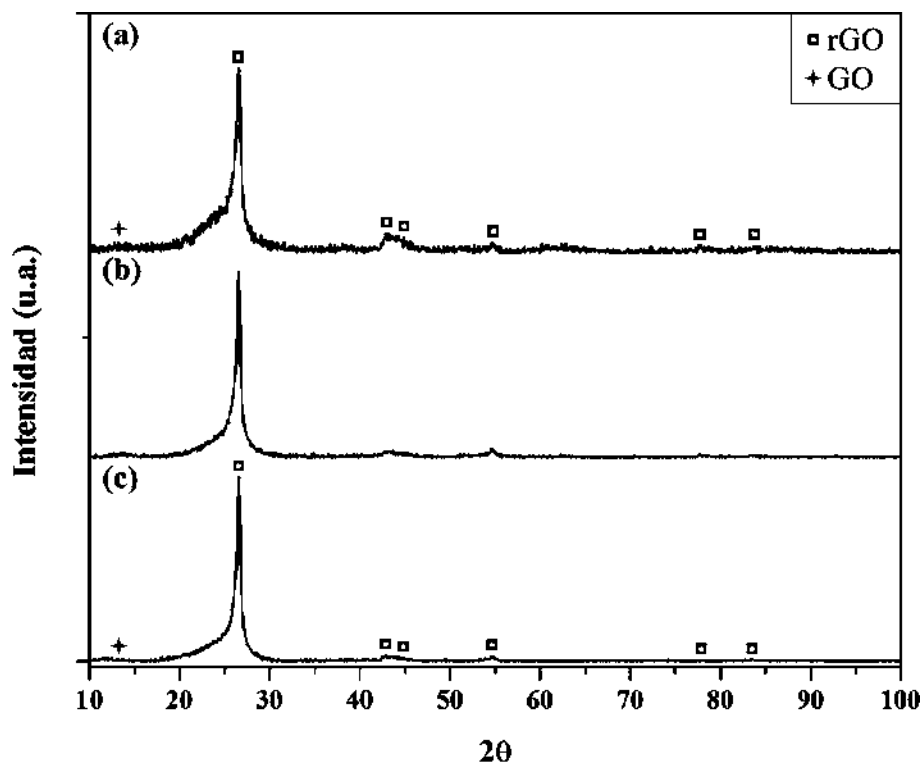


Figura 4.47. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes: a) rGO obtenido a 70 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: b) 1:3 y c) 1:5.

La curva (a) de la Figura 4.48 es el espectro FT-IR correspondiente a rGO sintetizado a 70 °C sin agente reductor, en donde se aprecia en 3421 cm⁻¹ una banda de apariencia ancha y de intensidad media que se atribuye 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 las hojas de rGO a causa del tratamiento de exfoliación química y reducción. Los picos correspondientes a las longitudes de onda de 2919 y 2851 cm⁻¹ se relacionan con la presencia de los grupos funcionales CH₃ y CH₂ que se localizan en los bordes de las láminas de rGO, de igual manera, se vinculan con la presencia de defectos estructurales. Cabe destacar, que la intensidad de estas bandas en comparación con el grafito

(ver Figura 4.43), disminuyen drásticamente, lo cual se relaciona con la funcionalización de este material. La banda de absorción en 1703 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del carbonilo (C=O) correspondiente a la molécula COOH, mientras que el pico en 1578 cm^{-1} se relaciona a la vibración de tensión del C=C. Por último, el pico a 1383 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de C-O. Estas mismas bandas fueron observadas en las curvas (b) y (c) de la Figura 4.48, correspondientes a rGO reducido con borohidruro de sodio con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5, respectivamente. Cabe destacar, que cuando se hace uso de este agente reductor, y a medida que aumenta su cantidad en el medio, disminuye la intensidad de las bandas características de los grupos funcionales ricos en oxígeno, lo cual está de acuerdo con lo observado en las Figuras 4.46 y 4.47.

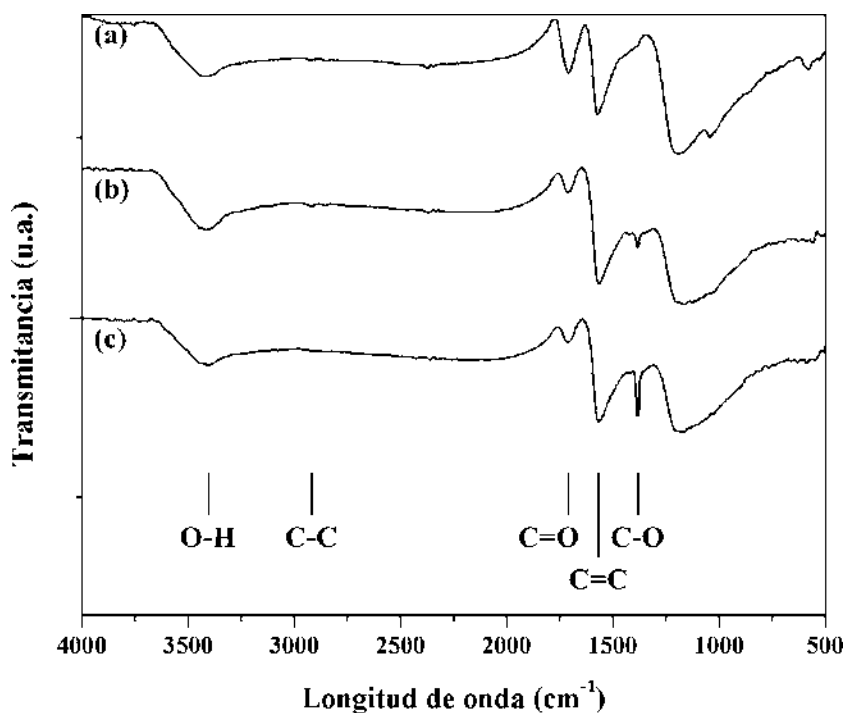


Figura 4.48. Espectros de FT-IR de: a) rGO obtenido a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: b) 1:3 y c) 1:5.

4.4.2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido a 120 °C

Las curvas de UV-Vis mostradas en la Figura 4.49 corresponden a rGO obtenido con una temperatura de reacción de 120 °C, posteriormente, inducido a una mayor reducción con borohidruro de sodio con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5, cabe destacar, que en todas las suspensiones se identificó la banda de absorción correspondiente a rGO en una longitud de onda de aproximadamente 295 nm, sin embargo, cuando se hace uso del reductor con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5, ocurre un leve desfasamiento del plasmón hacia una longitud de onda de 294 nm, esto se relaciona con la reducción de rGO, lo cual se vincula con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces π del grafeno [125]. Por otro lado, se identificó en todos los casos una disminución de la absorbancia en comparación con el rGO sintetizado a 70 °C y posteriormente reducido con borohidruro de sodio (ver Figura 4.45), acontecimiento que muestra que la temperatura es clave para lograr una buena reducción y exfoliación de este tipo de material. Dicha reducción trae consigo una baja dispersión de este material en un solvente como el agua.

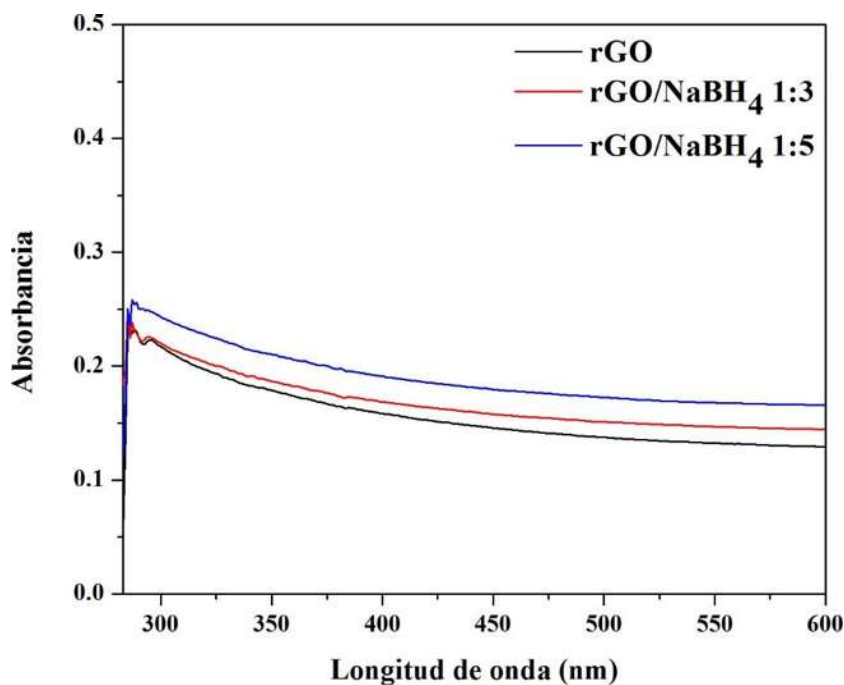


Figura 4.49. Espectros de UV-Vis, correspondientes a rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5.

En la Figura 4.50 se presenta un conjunto de micrografías de MEB registradas a 100, 10000 y 20000X tomadas en los polvos correspondientes a rGO obtenido a 120 °C y posteriormente reducido con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5, con sus respectivos análisis químicos. En las Figuras 4.50a-4.50c pertenecientes al material rGO sintetizado a 120 °C sin agente reductor, se aprecia un ligero incremento en tamaño de partícula en comparación con el rGO sintetizado a 70 °C y reducido con borohidruro de sodio (ver Figura 4.46), además, las partículas mostraron una morfología tipo hojuela con una distribución de tamaño que va de 7-215 μm, así mismo, una estructura gráfica con menor cantidad de capas. A partir de análisis químico por EDS obtenido en varios agregados a una magnificación de 2500X, se determinó una cantidad de oxígeno de 5.80 % peso. Estos resultados confirman una gran pérdida de los grupos funcionales ricos en oxígeno que se encontraban en los bordes y en el plano basal del grafeno. En cambio, el bajo número de hojuelas se debe al mecanismo de exfoliación que sucede debido a la expansión de los gases monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂), los cuales están intercalados en las láminas de grafeno. Un cambio de temperatura provoca que los grupos funcionales insertados en el plano basal del carbono, se descompongan en gases creando una gran presión dentro de las láminas, lo cual conduce a la separación de las mismas. Gebreegziabher et al. [125], han demostrado a partir de estudios por análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), que los gases CO y CO₂ emergen de entre las láminas a partir de una temperatura de 50 °C y de manera más notoria a 100 °C. Cuando el material es reducido con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3, este presentó una distribución de tamaño de partícula que varía de 3-100 μm con morfología tipo escama y superficie lisa, además, con una separación entre capas. Por medio de análisis químico EDS (2500X) se determinó un promedio de oxígeno de 5.68 % peso (Figuras 4.50d-4.50f). Con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:5, se obtiene una ligera disminución de tamaño de partícula (0.7-100 μm) con morfología tipo hojuela con espesor menor a 50 nm, de igual forma, estas láminas de grafeno mostraron una mayor exfoliación, lo cual permitió observarlas de manera transparente. Por EDS se cuantificó un promedio de oxígeno de 4.98 % peso, valor que resulta ser el más bajo de todos los casos (Figuras 4.50g-4.50i), por un lado, se debe al efecto de la temperatura, por otro, al agente reductor, por mencionar, el reductor aquí mencionado no es tan eficiente como la hidracina, con la cual en varias investigaciones se han obtenido buenos resultados [127, 128].

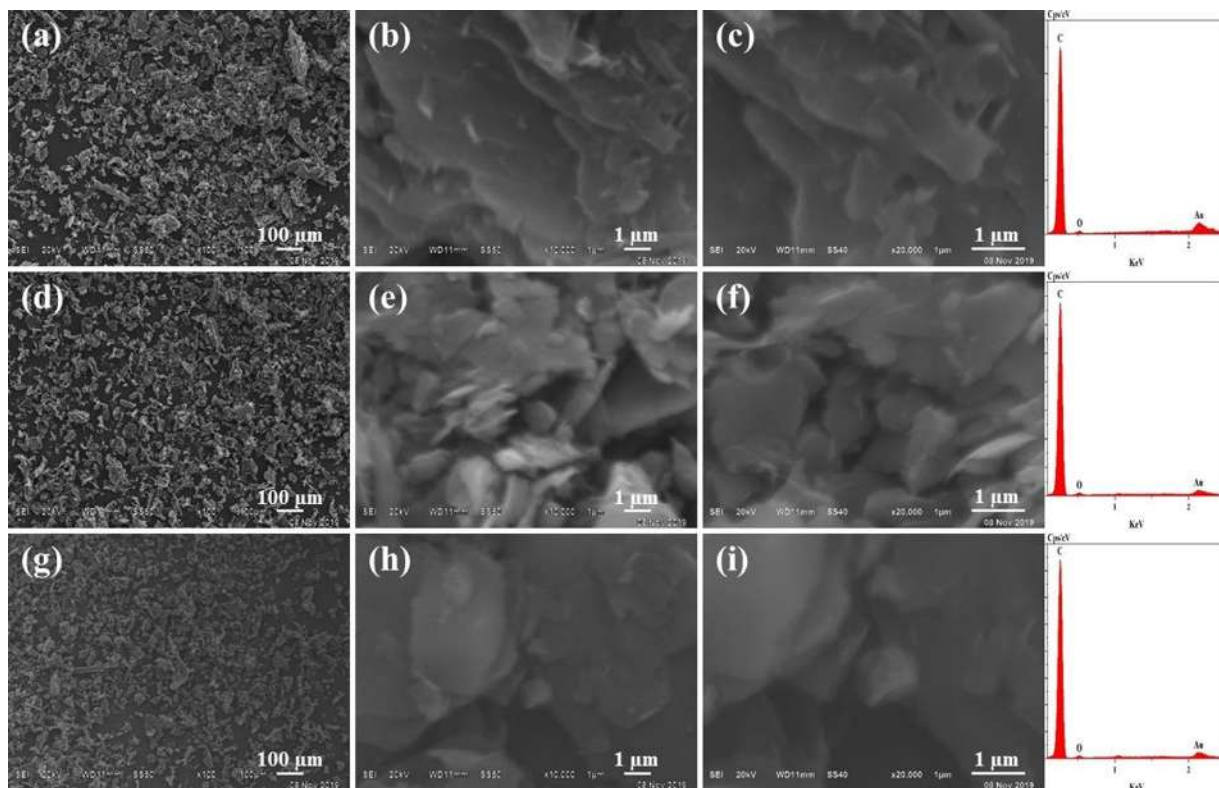


Figura 4.50. Imágenes de MEB, correspondientes: a, b, c) rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH_4 con una relación de rGO/ NaBH_4 de: d, e, f) 1:3 y g, h, i) 1:5.

En la Figura 4.51 se presentan los patrones de difracción de rayos X correspondientes a rGO obtenido a 120 °C y posteriormente reducido con una relación de rGO/ NaBH_4 de 1:3 y 1:5, con los cuales se determinó su cristalinidad y distancia interplanar (d), esta última empleando la ecuación de Bragg [129]. La Figura 4.51a presenta el patrón de DRX correspondiente a rGO sintetizado a 120 °C sin agente reductor, en este difractograma se aprecia únicamente las reflexiones características de rGO, las cuales mostraron un ligero aumento en intensidad y una reducción en el ancho, acontecimiento que se correlaciona con la reducción del material y el aumento de cristalinidad, esto asociado con el efecto de la temperatura durante las etapas del proceso. De igual forma, el material presentó una orientación preferencial en (002) y (004), lo cual es característico del grafeno [130]. En el patrón de DRX se observa un pico en 26.56° característico de la fase rGO con una distancia d de 0.3353 nm. De manera similar, el grafito muestra un pico agudo e intenso en 26.50° propio del plano cristalino (002) con una distancia d de 0.3360 nm (ver Figura 4.42), mientras que el rGO sintetizado a 70 °C bajo las mismas

condiciones, presenta una reflexión en 26.60° y una distancia entre capas de grafeno de 0.3348 nm (ver Figura 4.47a). La distancia interplanar es menor en la fase rGO sintetizada a 70 y 120 $^\circ\text{C}$, el descenso de la distancia interplanar, demuestra que estos materiales están constituidos de pocas láminas de grafeno con menor cantidad de defectos estructurales, además, estos valores son cercanos al del grafito, todo esto debido al alto grado de exfoliación y reducción. La Figura 4.51b muestra los resultados obtenidos con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3, en el cual se puede ver el mismo comportamiento que en el material obtenido a 120 $^\circ\text{C}$ sin agente reductor, un pico de difracción en 26.58° correspondiente a la fase rGO, con una distancia d de 0.3350 nm. El mismo comportamiento se aprecia en la Figura 4.51c correspondiente al material con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:5, reflexión en 26.58° con una distancia d de 0.3350 nm, características que fueron similares al material antes mencionado. En ambos casos, estas cifras hacen referencia a una reducción y exfoliación exitosa, lo cual condujo a la obtención de rGO con un bajo número de capas, esto con base en lo observado en las micrografías de MEB presentadas en la Figura 4.50.

La curva (a) de la Figura 4.52 es el espectro FT-IR correspondiente a rGO sintetizado a 120 $^\circ\text{C}$ sin agente reductor, en donde se aprecia en 3421 cm^{-1} una banda de apariencia ancha y de baja intensidad que se vincula con la vibración de tensión del grupo O-H, relacionado con la formación de enlaces de hidrógeno, carboxilo (COOH) o adsorción de agua en la superficie de las hojas de rGO a causa del tratamiento de exfoliación y reducción. Los picos correspondientes a las longitudes de onda de 2919 y 2851 cm^{-1} se vinculan con la presencia de los grupos CH₃ y CH₂ que se localizan en los bordes de las láminas de rGO, de igual manera, podrían relacionarse con defectos estructurales. Cabe recalcar, que la intensidad de estas bandas es despreciable, esto se asocia con la funcionalización de este material. La banda de absorción en 1703 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del C=O correspondiente a la molécula que contiene el grupo COOH, mientras que el pico en 1578 cm^{-1} se relaciona a la vibración de tensión del C=C. Por último, el pico a 1383 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de C-O. Estas mismas bandas fueron observadas en las curvas (b) y (c) de la Figura 4.52, correspondientes a rGO sintetizado a 120 $^\circ\text{C}$ y reducido con borohidruro de sodio con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:3 y 1:5, respectivamente. Cabe destacar, con el uso de borohidruro de sodio como agente reductor en baja y alta cantidad, este contribuye con la

reducción de rGO, lo cual está de acuerdo con lo observado en las Figuras 4.50 y 4.51, no obstante, comparando los resultados con el material sintetizado a una temperatura de 70 °C y reducido con NaBH₄ (ver Figura 4.48), este agente reductor no es muy eficiente. A diferencia, la temperatura si contribuye con una buena reducción y da la posibilidad de la obtención de una sola fase con orientación preferencial. Con esto se puede concluir que la fase rGO con mejores características se logró sintetizar con una temperatura de 120 °C, enseguida, reducida con una relación de rGO/NaBH₄ de 1:5.

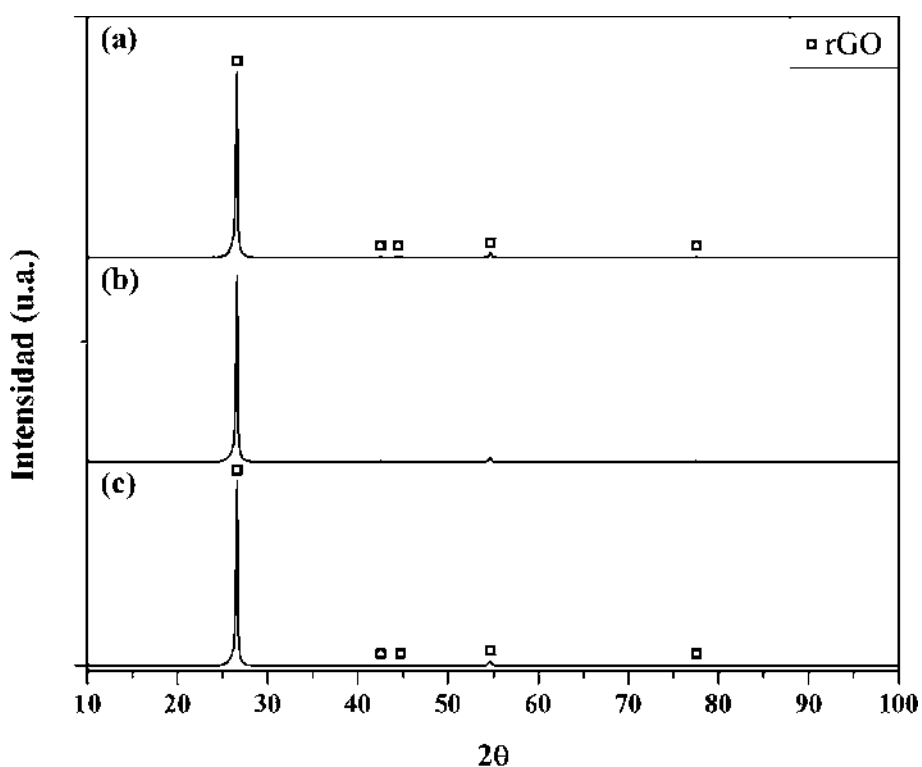


Figura 4.51. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes: a) rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH₄ con una relación de rGO/NaBH₄ de: b) 1:3 y c) 1:5.

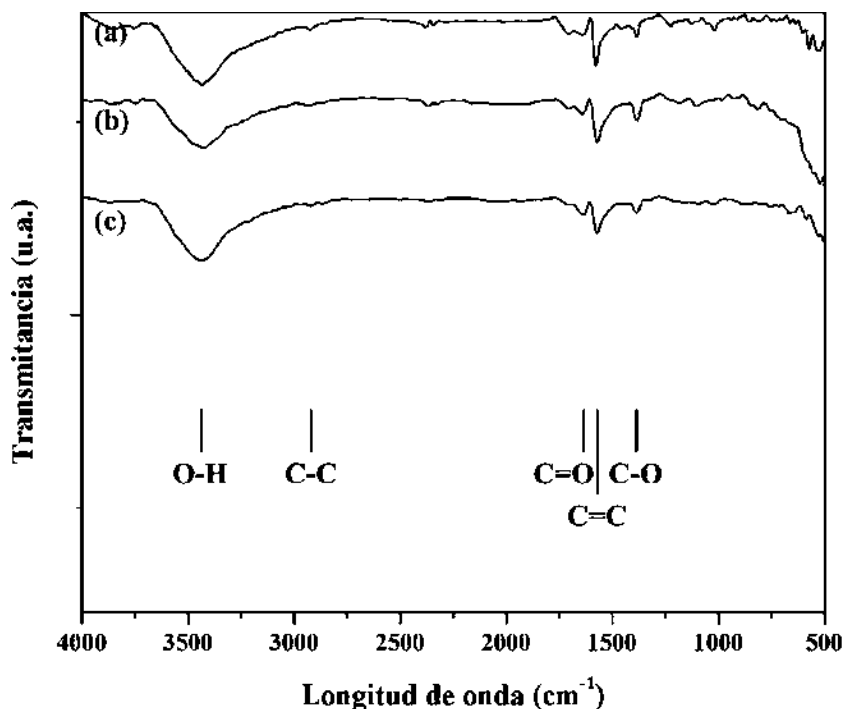


Figura 4.52. Espectros de FT-IR de: a) rGO obtenido a 120 °C y reducido con NaBH_4 con una relación de rGO/ NaBH_4 de: b) 1:3 y c) 1:5.

4.4.3. Síntesis del material compuesto de Al-Mg 10 % peso reforzado con MWCNTs

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

Los nanocompuestos sintetizados en el presente trabajo fueron reforzados con CNTs 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 CNTs en la aleación. La obtención del polvo compuesto de Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso se realizó bajo la siguiente metodología experimental. Primero, los CNTs se dispersaron en baño de ultrasonido por 1.5 h empleando 0.5 mg/ml de surfactante. Posteriormente, la solución que contenía los CNTs se mezcló con los polvos de la aleación y fueron molidos por molienda mecánica de alta energía durante 0.08, 0.16 y 0.25 h, donde la relación peso de bola/peso de polvo fue de 7:1. En la Figura 4.53 se presenta un conjunto de micrografías de MEB registradas a 10000X, tomadas en los polvos compuestos molidos con diferentes periodos. Las Figuras 4.53a-4.53c presentan las dispersiones de CNTs en la aleación durante las primeras 0.08 h, en estas micrografías se aprecia que los CNTs se encuentran de manera individual y

dispersos aleatoriamente en los polvos, presentando un tamaño promedio de 5 μm . A medida que incrementa el tiempo de molienda a 0.16 h, el efecto de dispersión sigue siendo notorio, así mismo, los CNTs sufren una reducción en la relación de aspecto (Figuras 4.53d-4.53f). En la secuencia de las Figuras 4.53g-4.53i, se distingue que con un periodo de molienda de 0.25 h los CNTs se encuentran más dispersos, exhibiendo un tamaño inferior a 2 μm . En todas las etapas se identificó 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 CNTs 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 CNTs en la matriz metálica.

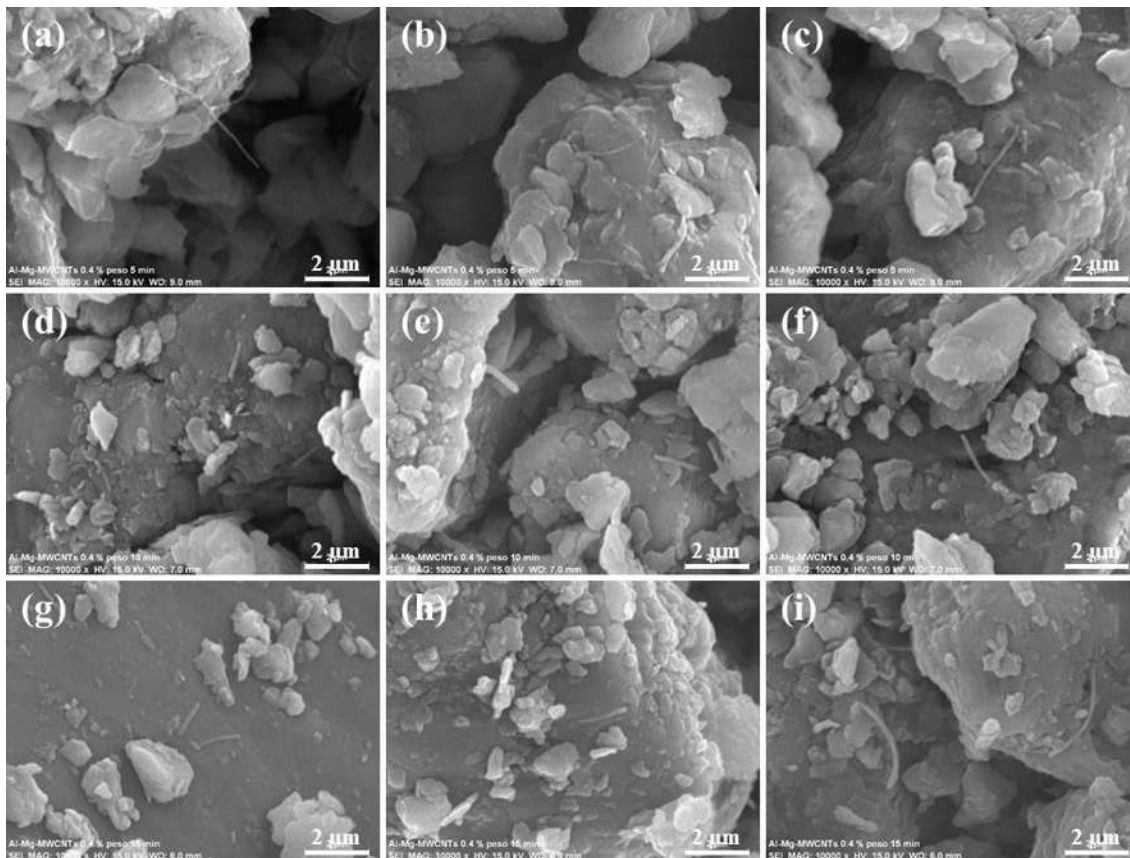


Figura 4.53. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los polvos compuestos de Al-Mg/MWCNTs 0.4 % peso, molidos por: a, b, c) 0.08, d, e, f) 0.16 y g, h, i) 0.25 h.

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

La síntesis de los polvos compuestos de Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso se llevó a cabo con la metodología mencionada en el apartado anterior. En la Figura 4.54 se muestran varias micrografías de microscopía electrónica de barrido registradas a 10000X. A pesar de emplear el doble porcentaje de nanotubos para reforzar la solución sólida, se puede observar en las imágenes que con un periodo de 0.08 h los CNTs se encuentran de manera individual, así como pequeños aglomerados dispersos al azar en el material (Figuras 4.54a-4.54c). Cuando el tiempo de molienda asciende a 0.16 h la dispersión de los CNTs en la matriz incrementa, así mismo, una disminución en el tamaño de los CNTs se presenta, a pesar de ello, pequeños aglomerados perduran (Figuras 4.54d-4.54f). Conforme transcurre el tiempo de molienda a 0.25 h los CNTs se localizan de manera individual y dispersos homogéneamente en la matriz, estos presentaron tamaños inferiores a 2 μm (Figuras 4.54g-4.54i). Al igual que en el material compuesto de Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, también se identificó 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)) [64, 65]. 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 [1].

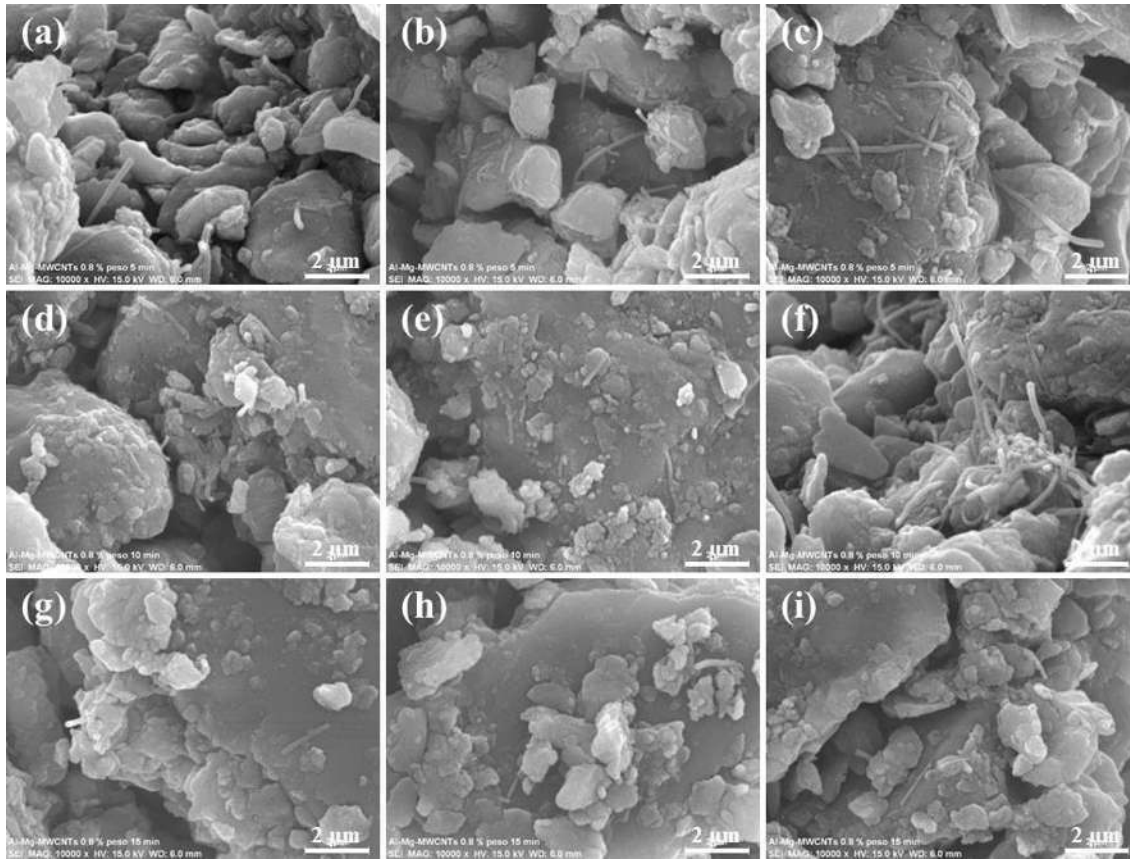


Figura 4.54. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de los polvos compuestos de Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso, molidos por: a, b, c) 0.08, d, e, f) 0.16 y g, h, i) 0.25 h.

4.4.3.3. Sinterización de la aleación Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso

La Figura 4.55 muestra varias micrografías de MEB con sus respectivos patrones EDS, correspondientes a la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso, antes y después del sinterizado. La temperatura de sinterización fue seleccionada con 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 4.10). Cabe mencionar, que Sánchez-Cuevas [94] evaluó dos temperaturas, las cuales fueron antes (420 °C) y sobre la transición (488 °C), así como también, determinó el efecto del tiempo, encontrando que las mejores características de estos materiales se obtienen a una temperatura de 420 °C por 2 h

[131]. Por consiguiente, en la presente investigación se partió de estas condiciones para efectuar el sinterizado de la solución sólida y de los nanocompuestos. En la Figura 4.55a 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 vincula a una baja densificación, la cual fue calculada por el método de Arquímedes en 89.36 %. La Figura 4.55b revela la microestructura de la aleación después del sinterizado, en la que es claro observar que el tamaño de partícula crece, mientras la porosidad se reduce, hecho que se atribuye a una mayor difusión de elementos por efecto de la temperatura, en cuanto a la densificación del compacto sinterizado, fue estimada en 90.97 %. La Figura 4.55c exhibe la morfología del nanocompuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso en verde, en la cual se puede ver que el material presenta porosidad y un tamaño heterogéneo de partícula con forma irregular, esto se atribuye principalmente a las uniones del tipo difusión y mecánica, causadas por el precalentamiento de los polvos y su posterior compactación. La densificación de este compacto fue determinada en 82.40 %, valor cercano al de la aleación sin CNTs con el mismo precalentamiento. La Figura 4.55d revela la microestructura de este nanocompuesto sinterizado, en la que se observa que el tamaño de partícula asciende con morfología irregular. A simple vista no se aprecia favorecido el densificado del monolito, sin embargo, mediante Arquímedes se apreció lo contrario, dando un valor de 90.91 %. En la Figura 4.55e se evidencia una micrografía perteneciente al compuesto de Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso en verde, en la cual se puede ver que el material presenta porosidad y un tamaño heterogéneo de grano con morfología irregular. La densificación del compacto fue calculada en 82.17 %, valor ligeramente inferior al material Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y al de la aleación sin refuerzo, obtenidos con el mismo precalentamiento (82.40 y 89.36 %, respectivamente). La Figura 4.55f exhibe la microestructura de este nanocompuesto después del sinterizado, en la que se percibe mayor incremento en el tamaño de partícula con una apariencia irregular. Al igual, se aprecia alta porosidad, por lo que se puede intuir un bajo densificado de la pieza. Esto último se convalidó mediante Arquímedes, el cual dio un valor de densificación de 84.69 %, cifra que confirma lo observado en la ilustración. 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 acompañado de límites de grano anchos, se relaciona con la

fijación de los MWCNTs, los cuales frenan el crecimiento y dan lugar a la obtención de materiales con un refinamiento de grano. Estos resultados coinciden ampliamente con los obtenidos por otros autores [132, 133]. Cabe mencionar, la baja densificación de los compactos podría estar relacionada con el mal control de la atmósfera durante la etapa de sinterización. Esto se confirma mediante los espectros EDS donde se observa que con el cambio de temperatura, 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, incidente que no favorece el densificado del material. Por consecuencia, la baja densificación en un material compuesto, tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas.

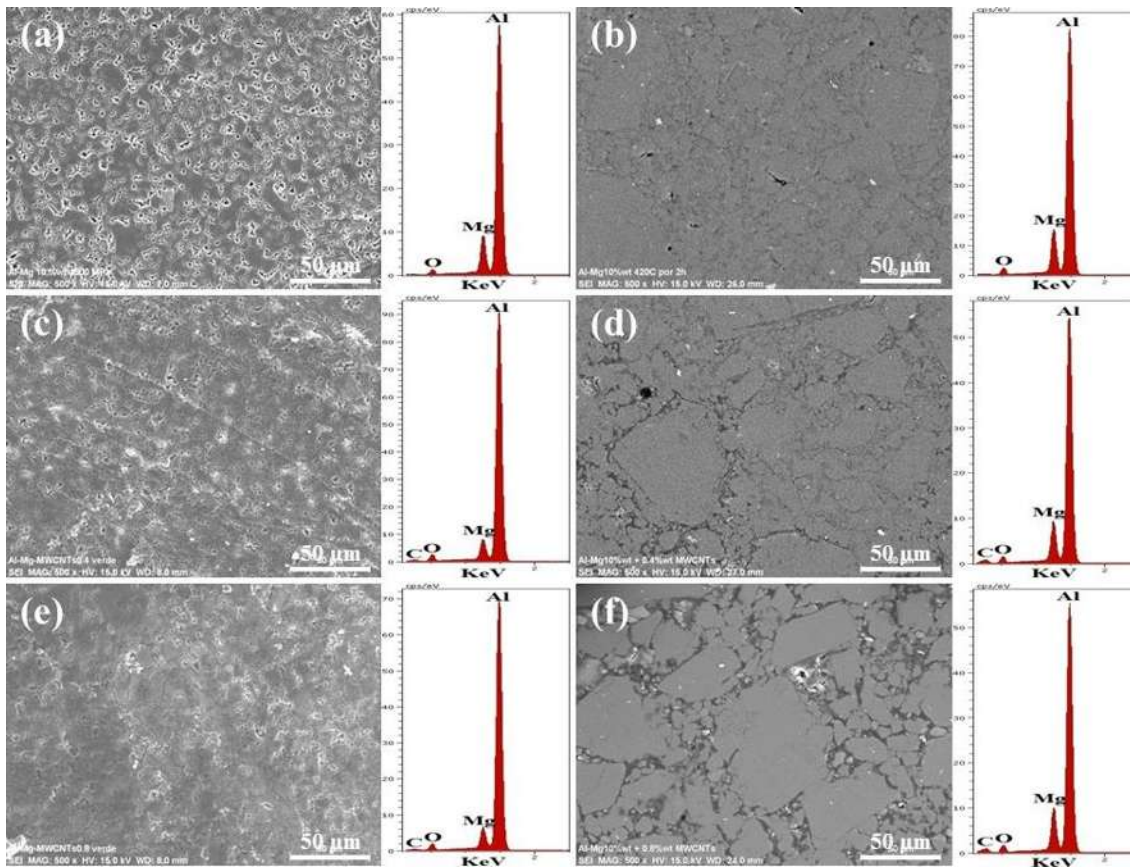
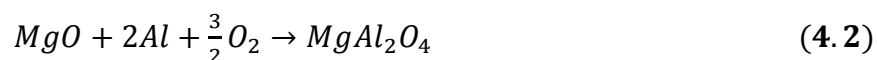


Figura 4.55. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas a 500X, correspondientes a la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a, c, e) en verde (con precalentamiento) y b, d, f) sinterizado a 420 °C por 2 h, respectivamente.

En la Figura 4.56 se muestran los difractogramas de rayos X de la solución sólida de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso, antes y después del sinterizado a 420 °C por 2 h. La Figura 4.56a presenta el patrón de DRX correspondiente a la aleación en verde tratada con un precalentamiento de 300 °C por 3 min, en este difractograma se observan las reflexiones características de Al(Mg) (JCPDS no. 00-004-0787). No obstante, el efecto de la temperatura fue notorio, ya que mediante el programa Rietica [103] se determinó que el tamaño promedio de cristal asciende de 18.56 a 26.71 nm, mientras que la presencia de la fase Mg en Al se reduce a cero. La Figura 4.56b exhibe el patrón de DRX de la aleación sinterizada, en el cual se aprecian los picos principales de la solución sólida Al(Mg), además, estos 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 un tamaño promedio de cristal de 29.04 nm. También se percibe en el difractograma 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, para estas condiciones fue cuantificada en 2.54 % peso. El difractograma (c) es el espectro del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso en verde (con precalentamiento), en el que solo se observan las reflexiones características de la solución sólida, así mismo, muestra similitud con el patrón de la matriz sin refuerzo precalentada a las mismas condiciones (Figura 4.56a). Por medio del refinamiento Rietveld se determinó un tamaño de cristal de 26.71 nm, mientras que el parámetro de red fue de $a = 4.07104 \pm 0.00020$ Å, dicho valor es algo similar al de la aleación sin precalentamiento ($a = 4.07319 \pm 0.00018$ Å). El difractograma (d) corresponde al nanocompuesto después del sinterizado, en el cual se aprecian los picos de la solución sólida Al(Mg), así como también 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 (Figura 4.56b), esto es indicativo de una mayor presencia de

MgAl₂O₄. 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 MgAl₂O₄ 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 ligada 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. En la Figura 4.56e se observa el patrón del compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso 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 muy similares al material Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (Figura 4.56c). La Figura 4.56f corresponde al patrón de DRX del nanocompuesto sinterizado, en el cual también fueron evidentes las reflexiones de la solución sólida, así como las de la fase MgAl₂O₄. Del mismo modo, se aprecia que los picos de la matriz se agudizan y se desfasan hacia ángulos mayores, dando lugar a 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 contraste, las intensidades de los picos del MgAl₂O₄ resultaron comparativamente mayores que las observadas en el compuesto de Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso sinterizado bajo las mismas condiciones (Figura 4.56d), hecho que denota mayor presencia de esta fase, la cual fue cuantificada en 3.15 % peso, resultado que se correlaciona con la mayor cantidad de MWCNTs en la matriz (ver anexo A). Por otra parte, en los difractogramas correspondientes a ambos nanocompuestos no se identificaron reflexiones pertenecientes a los MWCNTs, acontecimiento que podría confirmar la dispersión homogénea de los mismos en la aleación o también al bajo porcentaje empleado.

En la presente investigación no fue posible identificar la precipitación de los intermetálicos γ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 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. [134], citan en su publicación a Haginoya y colaboradores, quienes han estudiado con detalle el comportamiento de la oxidación de las aleaciones Al-Mg 2-12 % 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 [134]. Por lo que se puede concluir en este apartado que al no usar una atmósfera controlada el producto de oxidación en la aleación Al-Mg 10 % peso y en los nanocompuestos, sería MgAl_2O_4 en lugar de MgO.

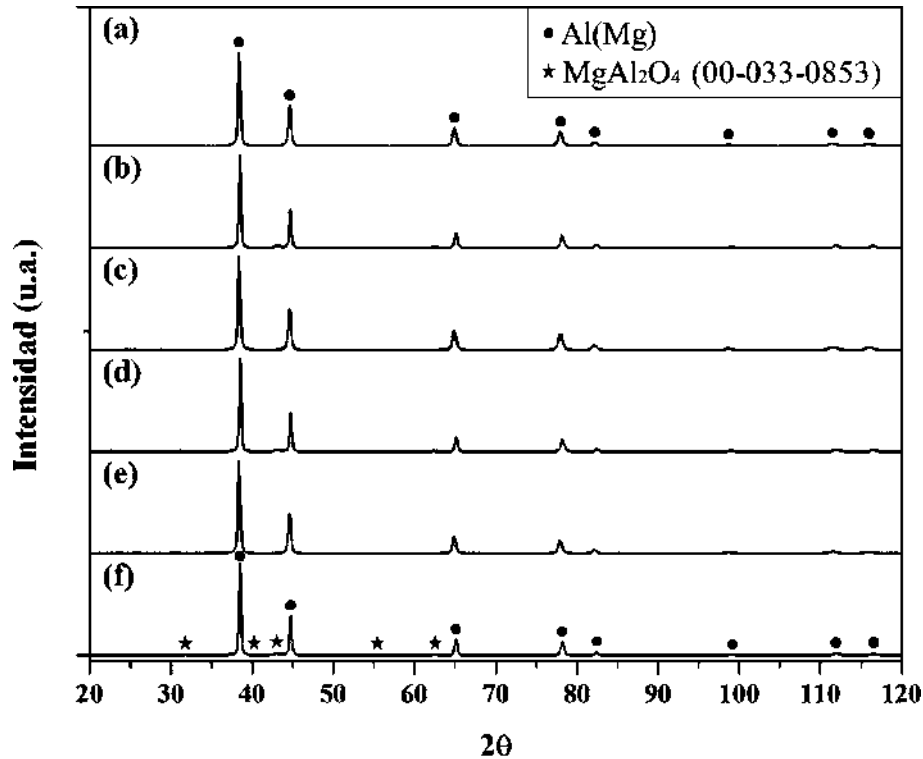


Figura 4.56. Patrones de difracción de rayos X, correspondientes a la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso: a, c, e) en verde (con precalentamiento) y b, d, f) sinterizado a 420 °C por 2 h, respectivamente.

4.4.4. Evaluación de propiedades mecánicas

4.4.4.1. Evaluación de la propiedad mecánica de microdureza de la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso

La Figura 4.57 presenta las micrografías ópticas de las huellas de indentación realizadas en la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso, después del sinterizado a 420 °C por 2 h. En la Figura 4.57a se aprecia la indentación efectuada en la solución sólida de Al(Mg), con base en el análisis de imágenes se calculó un promedio de microdureza Vickers de 149.90 HV, cifra superior al del Al puro (45 HV) [135, 136] y del Mg (46 HV) [2, 22], acontecimiento que se puede atribuir al aleado mecánico de ambos elementos, presencia de la fase indeseada (MgAl₂O₄) o al tamaño de cristal, ya que se mantuvo en el rango nanométrico. La Figura 4.57b corresponde al perfil de la huella de indentación hecha en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, en esta imagen se puede

observar una disminución de la longitud de la huella, comparada con la de la aleación sin refuerzo, lo cual es indicativo de una mayor dureza. Por medio de análisis de imágenes se determinó un promedio de microdureza de 189.69 HV, valor que resultó superior al de la aleación sin refuerzo. En la Figura 4.57c se ve la huella realizada en el compuesto Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso, en comparación con la efectuada en el material Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, 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. 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. [22], Bradbury et al. [136], Zeng et al. [137] y Paramsothy et al. [138], los cuales encontraron valores de microdureza de 69.43, 34.11, 49.08 y 35.69 % inferiores a los aquí obtenidos.

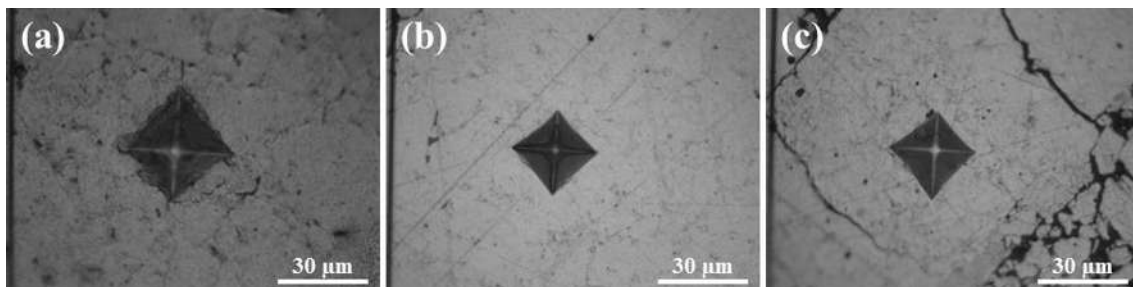


Figura 4.57. Imágenes de microscopía óptica, pertenecientes a las huellas de indentación realizadas en los compactos después del sinterizado a 420 °C por 2 h: a) aleación Al-Mg 10 % peso, b) Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y c) Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso.

4.4.4.2. Evaluación de la propiedad mecánica de nanodureza y módulo de Young de la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso

Con el propósito de investigar más a fondo el efecto del reforzamiento de la matriz metálica de Al-Mg 10 % peso reforzada con 0.4 y 0.8 % peso de MWCNTs, se efectuó la prueba de nanodureza, para tal efecto se empleó el método de Oliver & Pharr [101, 102]. La Figura 4.58a muestra el diagrama de carga vs. desplazamiento de las indentaciones realizadas en la aleación de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso después del sinterizado a 420 °C por 2 h. En el gráfico se aprecia que a medida que aumenta la cantidad de MWCNTs, en comparación con la matriz sin refuerzo, estos presentan un decremento en el desplazamiento, tendencia que significa fortalecimiento de la aleación, sin embargo, con un refuerzo de 0.8 % peso de MWCNTs, el desplazamiento fue mayor con respecto al compuesto de Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, acontecimiento que indica menor fortalecimiento de la matriz base Al. Cabe destacar, que ambos porcentajes de refuerzo mostraron resultados positivos, además, estos resultados concuerdan con los datos obtenidos en el ensayo de microdureza Vickers (ver Figura 4.57). En la Figura 4.58b se aprecian los resultados de nanodureza y módulo de Young correspondientes a la solución sólida de Al(Mg) y a los nanocompuestos. En la imagen se distingue una mejora en la dureza de la aleación cuando es reforzada con 0.4 % peso de MWCNTs, mostrando una nanodureza de 3.53 GPa, en cambio, esta propiedad se reduce a 2.86 GPa cuando se emplea 0.8 % peso de MWCNTs, estos resultados son superiores al de la matriz de Al-Mg 10 % peso, la cual mostró una dureza promedio de 2.46 GPa. Por otro lado, dichas cifras también se vieron reflejadas en los valores de módulo de Young de los materiales compuestos, siendo mejor para el Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, el cual mostró un valor de 115.59 GPa, mientras que el Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso presentó una disminución (57.05 GPa). Cabe destacar, que el ensayo de nanodureza es una prueba localizada, lo cual puede dar ligeras variaciones en los resultados, desde otro punto de vista, los valores medidos están influenciados por el porcentaje de refuerzo y la distribución. La buena dispersión de estas nanoestructuras de carbono dio lugar a la transferencia de carga, por tanto, un aumento en la rigidez de los nanocompuestos. Ci et al. [139], 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 Al_4C_3 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, nanodureza y módulo de Young 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 una mayor interacción 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 interacción de los CNTs, resultando en un beneficio de las propiedades mecánicas del compuesto [22, 140]. De acuerdo a lo observado por las técnicas de caracterización de MEB, DRX, % densificación, prueba de microdureza, nanodureza y módulo de Young, el mejor porcentaje de refuerzo fue el de 0.4 % peso, ya que este permitió obtener los mejores resultados de densificación (90.91 %), retención en el tamaño de cristal (30.15 nm), bajo porcentaje de la fase $MgAl_2O_4$ (2.85 % peso), mejor microdureza (189.69 HV), nanodureza (3.53 GPa) y módulo de Young (115.59 GPa).

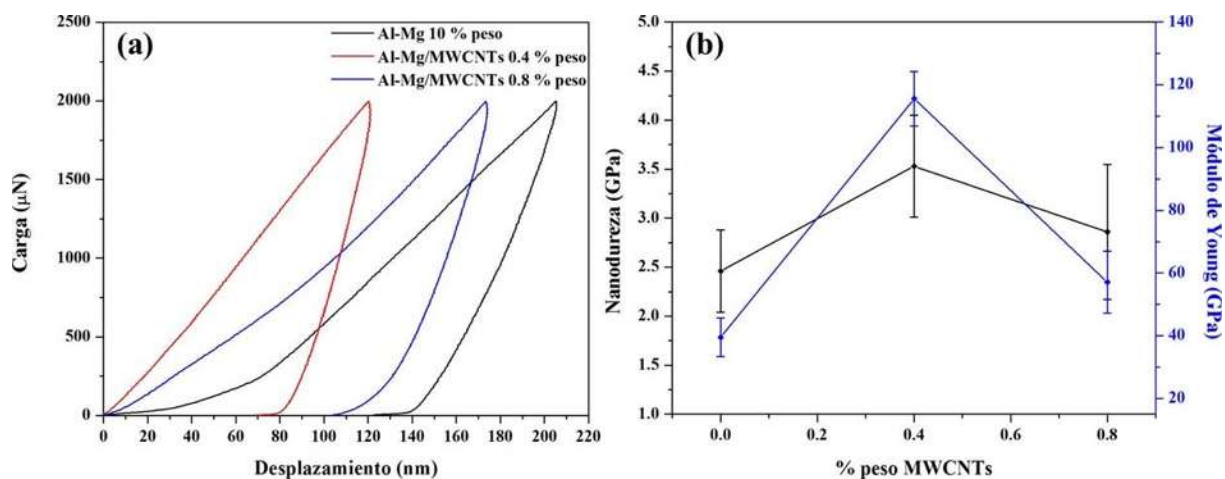


Figura 4.58. a) Curvas de carga vs. desplazamiento y b) nanodureza y módulo de Young de Al-Mg 10 % peso, Al-Mg/MWCNTs 0.4 % peso y Al-Mg/MWCNTs 0.8 % peso.

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 láurico 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, nanodureza y módulo de Young se incrementan sustancialmente.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Mediante aleado mecánico de alta energía fue sintetizada la aleación Al-Mg 10 % peso en un periodo de 10 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 10 h de molienda, presenta un tamaño de cristal de 18.56 nm, cifra que fue corroborada por medio de los estudios por MET, los cuales mostraron una distribución de tamaño de 10-25 nm.

Una vez fabricada la aleación de Al-Mg 10 % peso se realizaron pruebas de compactación a temperatura ambiente y con precalentamiento, donde mediante MEB se observaron los mejores resultados con un precalentamiento de los polvos a 300 °C y prensados a 1500 MPa.

La ruta de síntesis de spray pirólisis permitió sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple, los cuales mostraron una distribución de diámetro interno y externo de 7-10 y 40-100 nm, respectivamente, constituidos con un promedio de 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 del surfactante no-iónico de alcohol laúrico etoxilado 7 MOE, el cual exhibió un efecto positivo cuando se emplea en bajas concentraciones, ya que a mayores, el efecto de la CMC influye en la buena dispersión. Se observó que haciendo uso de una concentración de 0.5 mg/ml de tensoactivo, se logró obtener la mejor dispersión y estabilidad.

Mediante ruta de síntesis verde se logró una alta tasa de biosíntesis de AgNPs distribuidas homogéneamente sobre las paredes de los MWCNTs, todo esto, empleando una relación de extracto/solución de AgNO₃ (0.6 mM) de 1:1 con un tiempo de reacción de 1 h en ultrasonido. La previa dispersión de los CNTs en solución del tensoactivo no-iónico, favoreció el proceso de decoración, ayudando a mantener la estabilidad de la suspensión y de las nanopartículas,

donde estas nanoestructuras metálicas mostraron morfología esférica con tamaño promedio de 35.71 nm. Los resultados de MEB y DRX confirmaron la presencia de materia orgánica, de igual forma, la fase AgCl. La primera fue eliminada por medio de tres lavados con agua desionizada, mientras que la segunda, mostró un ligero incremento. Estos resultados se asemejan a los obtenidos con métodos tradicionales, lo que ofrece la posibilidad de aplicaciones electrónicas y como material de refuerzo. No obstante, este refuerzo no se logró combinar con la matriz metálica para evaluar sus propiedades mecánicas, debido a la clausura de los laboratorios por causa de la presencia del virus Covid-19.

Por medio de la ruta de síntesis de exfoliación química se logró sintetizar en un solo paso óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, los cuales mostraron morfología tipo hojuela con espesor inferior a los 100 nm y una distribución de tamaño de partícula de 0.7-215 μm . La fase rGO con mejores características se logró sintetizar con una temperatura de 120 °C, posteriormente, reducida con una relación de rGO/ NaBH_4 de 1:5. Bajo estas condiciones se obtuvieron láminas de rGO con tamaño de 0.7-100 μm con espesor menor a 50 nm. Mediante las técnicas de caracterización de MEB, DRX, UV-Vis y FT-IR, se corroboró que la temperatura es un factor clave en la reducción y exfoliación de este tipo de nanomateriales, e incluso resultó ser más eficiente que el borohidruro de sodio. Sin embargo, similar al caso de los nanotubos decorados, fue imposible llevar a cabo su evaluación en las propiedades mecánicas como refuerzo de la matriz Al-Mg.

Por medio de las técnicas de caracterización de MEB, DRX, % densificación, microdureza Vickers, nanodureza y módulo de Young, se determinó que la aleación de Al-Mg 10 % peso sinterizada a 420 °C por un periodo de permanencia de 2 h, presenta los siguientes resultados: mejor densificado (90.97 %), retención en el tamaño de cristal (29.04 nm), menor proporción de la fase MgAl_2O_4 (2.54 % peso), alta microdureza (149.90 HV), nanodureza (2.46 GPa) y módulo de Young de 39.51 GPa.

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 de Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso, presentó las

mejores características, tales como; densificación (90.91 %), retención en el tamaño de cristal (30.15 nm), bajo porcentaje de la fase $MgAl_2O_4$ (2.85 % peso), mejor microdureza (189.69 HV), alta nanodureza (3.53 GPa) y buen módulo de Young (115.59 GPa), 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-Mg 10 % peso.

De los datos obtenidos de la consolidación de los materiales, se deriva que el esperado 90 % de densificación fue alcanzado en la aleación de Al-Mg 10 % peso y en el nanocompuesto de Al-Mg/MWCNTs 0.4 % peso, siendo estos de 90.97 y 90.91 %, respectivamente. Contar con mejores valores de densificación llevaría a mejorar las condiciones de presión, temperatura y control de la atmósfera. Por otro lado, sorprende que aún bajo aquellas condiciones de consolidación los valores de microdureza, nanodureza y módulo de Young son adecuados pensando en la posibilidad del uso de este material.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] HIRSCH J, AL-SAMMAN T. *Superior light metals by texture engineering: optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications*. **Acta Materialia**. 61, 818-843, 2013.
- [4] NIE H, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. *Oxidation of differently prepared Al-Mg alloy powders in oxygen*. **Journal of Alloys and Compounds**. 685, 402-410, 2016.
- [5] ALIPOUR M, ESLAMI-FARSANI R. *Synthesis and characterization of graphene nanoplatelets reinforced AA7068 matrix nanocomposites produced by liquid metallurgy route*. **Materials Science & Engineering A**. 706, 71-82, 2017.
- [6] PARADISO V, RUBINO F, CARLONE P, PALAZZO G S. *Magnesium and aluminium alloys dissimilar joining by friction stir welding*. **Procedia Engineering**. 183, 239-244, 2017.
- [7] CHI Y, GU G, YU H, CHEN C. *Laser surface alloying on aluminum and its alloys: A review*. **Optics and Lasers in Engineering**. 100, 23-37, 2018.
- [8] TOROS S, OZTURK F, KACAR I. *Review of warm forming of aluminum-magnesium alloys*. **Journal of Materials Processing Technology**. 207, 1-12, 2008.
- [9] KOLI D K, AGNIHOTRI G, PUROHIT R. *Advanced aluminium matrix composites: The critical need of automotive and aerospace engineering fields*. **Materials Today: Proceedings**. 2, 3032-3041, 2015.

- [10] PUROHIT R, QURESHI M M U, KUMAR B. *Effect of forging on aluminum matrix nano composites: A review*. **Materials Today: Proceedings**. 4, 5357-5360, 2017.
- [11] CONTRERAS A, BEDOLLA E, SALAZAR M, LEMUS J. *Metal Matrix Composites Wetting and Infiltration*. First ed. Springer. 2018.
- [12] ISLAS-MASCAREÑAS J A. *Estudio de aleación de aluminio reforzada con materiales compuestos para reducción de peso en la industria automotriz*. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León. México, 2013.
- [13] 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.
- [14] IJIMA S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. **Nature**. 354(6348), 56-58, 1991.
- [15] IJIMA S, ICHIHASHI T. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. **Nature**. 363, 603-605, 1993.
- [16] 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.
- [17] DAI H. *Carbon nanotubes: Opportunities and challenges*. **Surface Science**. 500(1-3), 218-241, 2002.
- [18] LAVÍN M. *Definición y optimización de la síntesis de nanomateriales basados en grafeno*. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha. España, 2017.
- [19] LÓPEZ-POLÍN G. *Propiedades mecánicas de membranas de grafeno: consecuencias de la inducción controlada de defectos*. Tesis de doctorado. Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid. España, 2016.
- [20] CASTELAÍN M. *Desarrollo de métodos sintéticos basados en química click para la preparación de materiales avanzados grafeno/polímero*. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. España, 2015.

- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] RIVAS H G, NARRO J. *Cocina prehispánica mexicana: la comida de los antiguos mexicanos*. 1991.
- [24] GÜLER Ö, BAGCI N. *A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites*. **Journal of Materials Research and Technology**. 9(3), 6808-6833, 2020.
- [25] CHANG W T, CHAO Y H, LI C W, LIN K L, WANG J J, KUMAR S R, LUE S J. *Graphene oxide synthesis using microwave-assisted vs. modified Hummer's methods: Efficient fillers for improved ionic conductivity and suppressed methanol permeability in alkaline methanol fuel cell electrolytes*. **Journal of Power Sources**. 414, 86-95, 2019.
- [26] PEDROSA M, DA SILVA E S, PASTRANA-MARTÍNEZ L M, DRAZIC G, FALARAS P, FARIA J L, FIGUEIREDO J L, SILVA A M. *Hummers' and Brodie's graphene oxides as photocatalysts for phenol degradation*. **Journal of Colloid and Interface Science**. 567, 243-255, 2020.
- [27] ZAABA N I, FOO K L, HASHIM U, TAN S J, LIU W W, VOON C H. *Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence*. **Procedia Engineering**. 184, 469-477, 2017.
- [28] ENGLER O, KUHNKE K, HASENCLEVER J. *Development of intermetallic particles during solidification and homogenization of two AA 5xxx series Al-Mg alloys with different Mg contents*. **Journal of Alloys and Compounds**. 728, 669-681, 2017.
- [29] UMBRAJKAR S M, SCHOENITZ M, JONES S R, DREIZIN E L. *Effect of temperature on synthesis and properties of aluminum-magnesium mechanical alloys*. **Journal of Alloys and Compounds**. 402, 70-77, 2005.

- [30] KARNESKY R A, YANG N Y, SAN MARCHI C, TOPPING T D, ZHANG Z, LI Y, LAVERNIA E J. *Solute distribution and mechanical properties of ultra-fine-grained Al-Mg alloys*. **The Minerals, Metals & Materials Society**. 1, 1033-1038, 2012.
- [31] CHAUBEY A K, SCUDINO S, SAMADI-KHOSHKHOO M, PRASHANTH K G, MUKHOPADHYAY N K, MISHRA B K, ECKERT J. *High-strength ultrafine grain Mg-7.4%Al alloy synthesized by consolidation of mechanically alloyed powders*. **Journal of Alloys and Compounds**. 610, 456-461, 2014.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIEN S C, CURL R F, SMALLEY R E. *C₆₀: Buckminsterfullerene*. **Nature**. 318, 162-163, 1985.
- [37] 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.
- [38] GORBUNOV A, JOST O, POMPE W, GRAFF A. *Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes*. **Carbon**. 40(1), 113-118, 2002.

[39] MYKHAILIV O, ZUBYK H, PLONSKA-BRZEZINSKA M E. *Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications. Inorganica Chimica Acta.* 1, 1-18, 2017.

[40] ROMERO GÓMEZ R M. *Síntesis de grafeno derivado químicamente mediante la reducción química de óxido de grafeno.* Tesis de Maestría. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. México, 2015.

[41] AIXART J, DÍAZ F, LLORCA J, ROSELL-LLOMPART J. *Increasing reaction time in Hummers' method towards well exfoliated graphene oxide of low oxidation degree. Ceramics International.* 47, 22130-22137, 2021.

[42] ABDUL KUDUS M H, ZAKARIA M R, AKIL H M, ULLAH F, JAVED F. *Oxidation of graphene via a simplified Hummers' method for graphene-diamine colloid production. Journal of King Saud University-Science.* 32, 910-913, 2020.

[43] LI N, ZHEN Z, XU Z, ZHANG R, MU R, HE L. *The growth of large-sized graphene domains by Faraday cage-assisted plasma enhanced chemical vapor deposition. Applied Surface Science Advances.* 6, 1-9, 2021.

[44] 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.

[45] 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.

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

[47] 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.

[48] 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.

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

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

[51] 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.

[52] BING-SHE X. *Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes*. **New Carbon Materials**. 23(4), 289-301, 2008.

[53] 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.

[54] MENDOZA-CACHÚ D, MERCADO-ZÚÑIGA C, ROSAS R. *Surfactant assisted stabilization of carbon nanotubes synthesized by a spray pyrolysis method*. **Advances in Condensed Matter Physics**. 1, 1-7, 2017.

[55] SADEGHIAN Z. *Large-scale production of multi-walled carbon nanotubes by low-cost spray pyrolysis of hexane*. **New Carbon Materials**. 24(1), 33-38, 2009.

[56] ANGULAKSHMI V S, RAJASEKAR K, SATHISKUMAR C, KARTHIKEYAN S. *Growth of vertically aligned carbon nanotubes on a silicon substrate by a spray pyrolysis method*. **New Carbon Materials**. 28(4), 284-288, 2013.

[57] LARA-ROMERO J, OCAMPO-MACIAS T, MARTÍNEZ-SUAREZ R, RANGEL-SEGURA R, LÓPEZ-TINOCO J, PARAGUAY-DELGADO F, ALONSO-NUÑEZ G, JIMÉNEZ-SANDOVAL S, CHIÑAS-CASTILLO F. *Parametric study of the synthesis of*

carbon nanotubes by spray pyrolysis of a biorenewable feedstock: α -pinene. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering.** 5, 3890-3896, 2017.

[58] KHATRI I, SOGA T, JIMBO T, ADHIKARI S, RAM-ARYAL H, UMENO M. *Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method.* **Diamond & Related Materials.** 18, 319-323, 2009.

[59] KHATRI I, KISHI N, ZHANG J, SOGA T, JIMBO T, ADHIKARI S, RAM-ARYAL H, UMENO M. *Synthesis and characterization of carbon nanotubes via ultrasonic spray pyrolysis method on zeolite.* **Thin Solid Films.** 518, 6756-6760, 2010.

[60] ABDEL-HAMID Z, ABDUL-AZIM A, ABDEL-MOUEZ F, ABDEL-REHIM S S. *Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique.* **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** 126, 218-229, 2017.

[61] VIVEKCHAND S R C, CELE L M, DEEPAK F L, RAJU A R, GOVINDARAJ A. *Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis.* **Chemical Physics Letters.** 386, 313-318, 2004.

[62] 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.

[63] ANNU A, BHATTACHARYA B, SINGH P K, SHUKLA P K, RHEE H W. *Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario.* **Journal of Alloys and Compounds.** 691, 970-982, 2017.

[64] 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.

[65] 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.

- [66] COHEN N, LEVI-KALISMAN Y, YERUSHALMI-ROZEN R. *Concentration dependent response to pH modification and salt addition of polymeric dispersions of C₆₀ fullerenes*. **Polymer**. 127, 159-165, 2017.
- [67] CHEN L, LI N, ZHANG M, LI P, LIN Z. *Effect of preparation methods on dispersion stability and electrochemical performance of graphene sheets*. **Journal of Solid State Chemistry**. 249, 9-14, 2017.
- [68] SAN ANDRÉS M P, DÍEZ-PASCUAL A M, PALENCIA S, SAN TORCUATO J, VALIENTE M, VERA S. *Fluorescence quenching of α -tocopherol by graphene dispersed in aqueous surfactant solutions*. **Journal of Luminescence**. 187, 169-180, 2017.
- [69] WANG S, YI M, SHEN Z. *The effect of surfactants and their concentration on the liquid-exfoliation of graphene*. **RSC Advances**. 6, 56705-56710, 2016.
- [70] MARTÍN A, ESCARPA A. *Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry*. **Trends in Analytical Chemistry**. 56, 13-26, 2014.
- [71] SALAVAGIONE H, DÍEZ-PASCUAL A M, LÁZARO E, VERA S, GÓMEZ-FATOU M A. *Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene. The role of the polymer*. **Journal of Materials Chemistry A**. 2, 14289-14328, 2014.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.

[75] JIMÉNEZ-MARÍN E, VILLALPANDO I, TREJO-VALDEZ M, CERVANTES-SODI F, VARGAS-GARCÍA J R, TORRES-TORRES C. *Coexistence of positive and negative photoconductivity in nickel oxide decorated multiwall carbon nanotubes*. **Materials Science and Engineering B**. 220, 22-29, 2017.

[76] 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.

[77] XIN F, LI L. *Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites*. **Composites: Part A**. 42, 961-967, 2011.

[78] AHMADPOOR F, MOJTABA-ZEBARJAD S, JANGHORBAN K. *Decoration of multi-walled carbon nanotubes with silver nanoparticles and investigation on its colloid stability*. **Materials Chemistry and Physics**. 139, 113-117, 2013.

[79] CHOI K, SEO J, BAE D, CHOI H. *Mechanical properties of aluminum-based nanocomposite reinforced with fullerenes*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 24, s47-s52, 2014.

[80] AHN J H, SHIN H S, KIM Y J, CHUNG H. *Structural modification of carbon nanotubes by various ball milling*. **Journal of Alloys and Compounds**. 434, 428-432, 2007.

[81] ZHAO R, XU R, FAN G, CHEN K, TAN Z, XIONG D B, LI Z, KALOSHKIN S D, ZHANG D. *Reinforcement with in-situ synthesized carbon nano-onions in aluminum composites fabricated by flake powder metallurgy*. **Journal of Alloys and Compounds**. 650, 217-223, 2015.

[82] LIU G, ZHAO N, SHI C, LIU E, HE F, MA L, LI Q, LI J, HE C. *In-situ synthesis of graphene decorated with nickel nanoparticles for fabricating reinforced 6061Al matrix composites*. **Materials Science & Engineering A**. 699, 185-193, 2017.

[83] 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.

- [84] 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.
- [85] PÉREZ-BUSTAMANTE R, ESTRADA-GUEL I, ANTÚNEZ-FLORES W, MIKI-YOSHIDA 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.
- [86] 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.
- [87] ESAWI A M K, EL BORADY M A. *Carbon nanotube-reinforced aluminium strips*. **Composites Science and Technology**. 68(2), 486-492, 2008.
- [88] 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.
- [89] EL-GHAZALY A, ANIS G, SALEM H G. *Effect of graphene addition on the mechanical and tribological behavior of nanostructured AA2124 self-lubricating metal matrix composite*. **Composites: Part A**. 95, 325-336, 2017.
- [90] KWON H, MONDAL J, ALOGAB K A, SAMMELSELG V, TAKAMICHI M, KAWASKI A, LEPAROUX M. *Graphene oxide-reinforced aluminum alloy matrix composite materials fabricated by powder metallurgy*. **Journal of Alloys and Compounds**. 698, 807-813, 2017.
- [91] KWON H, CHO S, LEPAROUX M, KAWASAKI A. *Dual-nanoparticulate-reinforced aluminum matrix composite materials*. **Nanotechnology**. 23, 225704, 2012.
- [92] 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.

[93] LIANG J, LI H, QI L, TIAN W, LI X, ZHOU J, WANG D, WEI J. *Influence of Ni-CNTs additions on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-9Al alloy*. **Materials Science & Engineering A**. 678, 101-109, 2016.

[94] SÁNCHEZ-CUEVAS J J. *Síntesis de nanocompuestos de matriz metálica (Al-Mg) reforzados con nanotubos de carbono*. Tesis de Maestría. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México, 2016.

[95] PITCHAYYAPILLAI G, SEENIKANNAN P, BALASUNDAR P, NARAYANASAMY P. *Effect of nano-silver on microstructure, mechanical and tribological properties of cast 6061 aluminum alloy*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 27, 2137-2145, 2017.

[96] URBAN T, KRÜGEL K, HEITMANN J. *Formation of Ag-Al Alloy in context of PERC solar cell metallization*. **Energy Procedia**. 124, 930-935, 2017.

[97] SCHNEIDER-RAMELOW M, EHRHARDT C. *The reliability of wire bonding using Ag and Al*. **Microelectronics Reliability**. 63, 336-341, 2016.

[98] WELLAND M J, PIRO M H A, HIBBINS S, WANG N. *A method of integrating CALPHAD data into phase-field models using an approximated minimiser applied to intermetallic layer growth in the Al-Mg system*. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**. 59, 76-83, 2017.

[99] 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.

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

[101] OLIVER W C, PHARR G M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. **Journal of Materials Research**. 7(6), 1564-1583, 1992.

[102] FISCHER-CRIPPS A C. *Nanoindentation*. Second ed. Springer. 2004.

[103] Software.informer. *Rietica* [en línea]. Disponible en <http://rietica.software.informer.com/> [Consultado 10 de mayo 2018].

[104] 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.

[105] 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.

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

[107] 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.

[108] 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.

[109] SCHEIBE B, BOROWIAK-PALEN E, KALENCZUK R J. *Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes-preparation and characterization*. **Materials Characterization**. 61, 185-191, 2010.

[110] 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.

[111] 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.

- [112] JISHI R A, VENKATARAMAN L, DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G. *Phonon modes in carbon nanotubules*. **Chemical Physics Letters**. 209, 77-82, 1993.
- [113] 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.
- [114] 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.riadicyp.org/images/stories/Riarrec09/Paper/10_m_angels.pdf> [Consultado 22 de mayo 2018].
- [115] ZARAGOZA A. *Propiedades bioquímicas de tensoactivos biológicos de origen bacteriano*. Tesis de Doctorado. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Murcia. España, 2012.
- [116] SALAYER J L. *Surfactantes en solución acuosa* [en línea]. Disponible en <<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S201A.pdf>> [Consultado 22 de mayo 2018].
- [117] 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.
- [118] MCCAFFERTY L, STOLOJAN V, KING S G, ZHANG W, HAQ S, SILVA S R P. *Decoration of multiwalled carbon nanotubes with protected iron nanoparticles*. **Carbon**. 84, 47-55, 2015.
- [119] BAHADOR A R, TAHERI OTAQSARA S M, BAIZAE S M. *A fast, room temperature excimer laser route for the synthesis of Ag/MWCNT nanocomposite without using reducing agent and investigating its photoresponse behavior to visible illumination*. **Applied Surface Science**. 457, 1087-1095, 2018.
- [120] MENDOZA-CACHÚ D, LÓPEZ-MIRANDA J L, MERCADO-ZÚÑIGA C, ROSAS G. *Functionalization of MWCNTs with Ag-AuNPs by a green method and their catalytic properties*. **Diamond & Related Materials**. 84, 26-31, 2018.

- [121] MUNKHBAYAR B, TANSHEN M R, JEOUN J, CHUNG H, JEONG H. *Surfactant-free dispersion of silver nanoparticles into MWCNT-aqueous nanofluids prepared by one-step technique and their thermal characteristics*. **Ceramics International**. 39, 6415-6425, 2013.
- [122] GONZALES G. *Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata empleando los extractos de las plantas Equisetum Hyemale L, Gnaphalium Conoideum kunth y Arctostaphylos Pungens kunth*. Tesis de Maestría. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México, 2017.
- [123] PATOLE A, LUBINEAU G. *Carbon nanotubes with silver nanoparticle decoration and conductive polymer coating for improving the electrical conductivity of polycarbonate composites*. **Carbon**. 81, 720-730, 2015.
- [124] YOO M J, PARK H B. *Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method*. **Carbon**. 141, 515-522, 2019.
- [125] GEBREEGZIABHER G G, ASEMAHEGNE A S, AYELE D W, DHAKSHNAMOORTHY M, KUMAR A. *One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method*. **Materials Today Chemistry**. 12, 233-239, 2019.
- [126] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, SINITSKII A, SUN Z, SLESAREV A, ALEMANY L B, LU W, TOUR J M. *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. **ACS NANO**. 4(8), 4806-4814, 2010.
- [127] DE SILVA K K H, HUANG H H, JOSHI R K, YOSHIMURA M. *Chemical reduction of graphene oxide using green reductants*. **Carbon**. 119, 190-199, 2017.
- [128] PARK S, AN J, POTTS J R, VELAMAKANNI A, MURALI S, RUOFF R S. *Hydrazine-reduction of graphite and graphene oxide*. **Carbon**. 49, 3019-3023, 2011.
- [129] ZAABA N I, FOO K L, HASHIM U, TAN S J, LIU W W, VOON C H. *Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence*. **Procedia Engineering**. 184, 469-477, 2017.

[130] LOWE S E, SHI G, ZHANG Y, QIN J, JIANG L, JIANG S, AL-MAMUN M, LIU P, ZHONG Y L, ZHAO H. *The role of electrolyte acid concentration in the electrochemical exfoliation of graphite: Mechanism and synthesis of electrochemical graphene oxide*. **Nano Materials Science**. 1, 215-223, 2019.

[131] SÁNCHEZ-CUEVAS J J. ZÁRATE-MEDINA J, NAVARRO O, MERCADO-ZÚÑIGA C, REYNOSO-MARÍN F J, ROSAS G. *Microstructure and microhardness of the Al-10Mg alloy processed by the mechanical alloying technique*. **Science of Sintering**. 52(2), 123-133, 2020.

[132] LI Q, VIERECKL A, ROTTMAIR C A, SINGER R F. *Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites*. **Composites Science and Technology**. 69, 1193-1199, 2009.

[133] 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.

[134] 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.

[135] 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.

[136] 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.

[137] 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.

[138] 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.

[139] 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.

[140] 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.

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	5.51
2	0.71
4	0.42
8	0.23
10	0.000006

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	4.03718 ± 0.00166	90	15.60
0.5	4.04577 ± 0.00012	90	16.88
1	4.04879 ± 0.00012	90	10.94
2	4.05779 ± 0.00036	90	8.67
4	4.06150 ± 0.00023	90	6.92
8	4.06732 ± 0.00031	90	3.38
10	4.07319 ± 0.00018	90	2.24

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 (%)
2	20.88 ± 2.95	0.02141 ± 0.00601	8.74
4	18.96 ± 1.56	0.03888 ± 0.00664	5.57
8	19.90 ± 1.15	0.05290 ± 0.00663	4.10
10	18.56 ± 0.38	0.07969 ± 0.00587	4.08

Tabla VII-4. Variación del porcentaje de densificación y porosidad de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado.

Material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Densificación (%)	Porosidad (%)
A	300	0.05	89.36 ± 0.79	10.64 ± 0.79
A	420	2	90.97 ± 1.13	9.03 ± 1.13
B	300	0.05	82.40 ± 0.97	17.60 ± 0.97
B	420	2	90.91 ± 0.56	9.09 ± 0.56
C	300	0.05	82.17 ± 1.21	17.83 ± 1.21
C	420	2	84.69 ± 1.28	15.31 ± 1.28

Tabla VII-5. Cuantificación de la fase $MgAl_2O_4$ presente en la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado.

Material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Al(Mg) (% peso)	MgAl ₂ O ₄ (% peso)
A	300	0.05	100	-
A	420	2	97.46	2.54
B	300	0.05	100	-
B	420	2	97.15	2.85
C	300	0.05	100	-
C	420	2	96.85	3.15

Tabla VII-6. Variación del parámetro de red de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado.

Material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Parámetro de red ($a = b = c$) (Å)	Ángulos ($\alpha = \beta = \gamma$)	Rp (%)
A	300	0.05	4.07104 ± 0.00020	90	6.07
A	420	2	4.06134 ± 0.00024	90	7.91
B	300	0.05	4.07104 ± 0.00020	90	6.07
B	420	2	4.06163 ± 0.00034	90	7.61
C	300	0.05	4.07104 ± 0.00020	90	6.07
C	420	2	4.06193 ± 0.00044	90	7.69

Tabla VII-7. Variación del tamaño y esfuerzo interno del cristal de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), con precalentamiento y sinterizado.

Material	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tamaño de cristal (nm)	Esfuerzo interno (%)	Rp (%)
A	300	0.05	26.71 ± 0.64	0.08342 ± 0.00620	4.85
A	420	2	29.04 ± 2.51	0.02320 ± 0.00293	7.59
B	300	0.05	26.71 ± 0.64	0.08342 ± 0.00620	4.85
B	420	2	30.15 ± 2.57	0.04059 ± 0.01124	7.42
C	300	0.05	26.71 ± 0.64	0.08342 ± 0.00620	4.85
C	420	2	31.26 ± 2.63	0.05798 ± 0.01955	7.63

Tabla VII-8. Variación de microdureza Vickers, nanodureza y módulo de Young de la aleación Al-Mg 10 % peso (A), Al-Mg/MWCNTs0.4 % peso (B) y Al-Mg/MWCNTs0.8 % peso (C), después del sinterizado a 420 °C por 2 h.

Material	Microdureza (HV)	Nanodureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
A	149.90 ± 6.55	2.46 ± 0.42	39.51 ± 6.14
B	189.69 ± 5.85	3.53 ± 0.52	115.59 ± 8.65
C	171.22 ± 6.13	2.86 ± 0.69	57.05 ± 9.88

7.2. Anexo B

7.2.1. Productos obtenidos

7.2.1.1. Artículos indexados

SÁNCHEZ-CUEVAS J J, ROSAS G, NAVARRO O, MERCADO-ZÚÑIGA C, BRETADO-ARAGÓN L A, REYNOSO-MARÍN F J, ZÁRATE-MEDINA J. *Powder Metallurgy and Hardness of the Al-10Mg Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes*. **Artículo aceptado por la revista Science of Sintering.**

SÁNCHEZ-CUEVAS J J, ZÁRATE-MEDINA J, NAVARRO O, MERCADO-ZÚÑIGA C, REYNOSO-MARÍN F J, ROSAS G. *Microstructure and Microhardness of the Al-10Mg Alloy Processed by the Mechanical Alloying Technique*. **Science of Sintering**. 52, 123-133, 2020. doi:<https://doi.org/10.2298/SOS2002123S>.

7.2.1.2. Proceedings

SÁNCHEZ-CUEVAS J J, ZÁRATE-MEDINA J, NAVARRO O, ROSAS G. *Al-10Mg Nanostructured Alloy by High-energy Mechanical Alloying*. **Microscopy and Microanalysis**. 26 S2, 2902-2903, 2020. <https://doi.org/10.1017/S1431927620023156>.

ZAMUDIO-HERNÁNDEZ A, SÁNCHEZ-CUEVAS J J, MERCADO-ZÚÑIGA C, ZÁRATE-MEDINA J, ROSAS G. *Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis Method*. **Microscopy and Microanalysis**. 26 S2, 2436-2438, 2020. <https://doi.org/10.1017/S1431927620021571>.