

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y DISPERSIÓN DE GRAFENOS EN UNA
ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075.**

Presenta:

Eduardo Cuadros Lugo

Director de tesis:

Dr. Caleb Carreño Gallardo

Chihuahua, Chih. México

Tabla de contenido.

1. RESUMEN.....	4
2. INTRODUCCION.....	5
3. JUSTIFICACIÓN.	6
4. OBJETIVOS.....	6
4.1 Objetivo General.....	6
4.2 Objetivos Específicos	6
5. HIPÓTESIS.	7
6. MARCO TEORICO.	7
7. Metodología.....	26
7.1 Preparación de aleación de Aluminio 7075 para MM.....	26
7.2 Análisis químico de la aleación de aluminio 7075 comercial.	26
7.3 SINTESIS DE GRAFENOS.....	27
7.3.1 Caracterización de grafenos.	31
7.3.1.1 Caracterización mediante MEB.	31
7.3.1.2 Caracterización mediante MET.	32
7.3.1.3 Análisis Termogravimetrico.	32
7.3.1.4 Difracción de rayos X.	32
7.3.1.5 Espectroscopia Raman.	32
7.3.1.6 Análisis de área superficial específica.....	32
7.4 Dispersión de grafenos en la matriz de Aluminio 7075 mediante MM.....	33
7.4.1 Caracterización de polvos obtenidos mediante MM.	33
7.5 Consolidación de probetas para ensayos mecánicos.....	34
7.6 Ensayos Mecánicos.	34
7.6.1 Ensayo de compresión.	34
7.6.2 Ensayo de macrodureza.	34
7.7 Análisis de interacción de grafenos en la matriz de Al-7075 mediante MET.....	35
8. Resultados y discusión.	35
8.1 Análisis químico ICP de Al-7075.....	35
8.2 Síntesis de grafenos.....	36
8.3 Caracterización de grafenos.	36
8.3.1 Análisis de morfología de grafenos mediante MEB.....	36

8.3.2	Análisis de morfología de grafenos mediante MET.....	37
8.3.3	Análisis TGA de grafenos reducidos y no reducidos.....	40
8.3.4	Análisis DRX de grafenos reducidos y no reducidos.....	42
8.3.5	Análisis de espectroscopia Raman de grafenos reducidos y no reducidos.	43
8.3.6	Análisis de área superficial específica.....	44
8.4	Caracterización de polvos obtenidos mediante MM.	45
8.4.1	Análisis de morfología de polvos mediante MEB.	45
8.4.2	Análisis de morfología de polvos mediante MET.	46
8.4.3	Análisis mediante DRX de polvos obtenidos mediante MM.....	47
8.5	Consolidación de probetas para ensayos mecánicos.....	48
8.5.1	Análisis ICP de probetas sinterizadas.....	50
8.5.2	Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en compuestos Al-7075 con GPN.....	50
8.6	Ensayos Mecánicos.	52
8.6.1	Ensayo de Compresión.	52
8.6.2	Análisis de Cedencia.	52
8.6.3	Análisis de Esfuerzo Máximo.....	53
8.6.4	Análisis de deformación.	54
8.6.5	Ensayo de Dureza.....	54
8.6.6	Ensayo de Macro dureza.....	54
8.6.7	Comparación de las propiedades mecánicas.	55
8.7	Análisis de interacción de grafenos con la matriz metálica mediante MET.	56
8.7.1	Análisis del compuesto Al-7075 1%GPN.....	56
8.7.2	Análisis del compuesto Al7075 0.3%GPN.	57
8.8	Trabajo adicional.....	58
8.8.1	Análisis de compuesto Al7075 0.3% Grafito mediante DRX y MET.	58
9.	Conclusiones.	60
10.	Referencias Bibliográficas.	61

1. RESUMEN.

Hoy en día los materiales compuestos han tomado gran importancia debido a que estos poseen propiedades que los materiales fabricados por métodos convencionales como la fundición no se podrían obtener. Se le considera material compuesto a los materiales que están constituidos por la unión de dos o más materiales con distintas propiedades entre sí y en su mayoría son hechos tomando un material (matriz) el cual está rodeado por fibras o partículas de mayor rigidez que este (reforzante).

El trabajo presente está constituido por dos secciones, las cuales son: la síntesis de grafenos y la fabricación de un compuesto de matriz metálica base Al-7075 empleando los grafenos como reforzantes. Los grafenos fueron sintetizados por el método de hielo seco, el cual consiste en la combustión de magnesio en una atmósfera de CO₂. La fabricación de los compuestos base Al-7075, tendrán adiciones de grafeno con un máximo del 1% en peso. Estos compuestos se procesaron mediante molienda mecánica (MM) para obtener la dispersión de los grafenos en la matriz metálica, acto seguido se realizó la compactación en frío de los polvos para la obtención de las probetas. Por último se sinterizaron las probetas para la consolidación de las mismas para ser evaluadas a través de ensayos mecánicos como compresión y dureza.

Los grafenos obtenidos mediante la síntesis de hielo seco fueron caracterizados por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), espectrometría Raman y análisis termogravimétrico (TGA). Los análisis mencionados anteriormente se llevaron a cabo para la caracterización de la morfología y pureza de los grafenos sintetizados.

Los compuestos fabricados fueron analizados mediante microscopía óptica (MO), MEB, MET, DRX, TGA y análisis químico (ICP), esto para observar los cambios que se pudieran presentar debido a los procesos utilizados para la obtención de los mismos. Para la caracterización de las propiedades mecánicas, se llevaron a cabo ensayos de dureza y compresión.

A medida que se llevó a cabo la caracterización de los compuestos, se encontró la presencia de carburos de aluminio (Al₄C₃), por lo que se realizó como trabajo adicional una prueba con adición de grafito a la matriz de aluminio, esto para poder determinar si la formación de carburos de aluminio es el mayor aportador al incremento de las propiedades mecánicas o lo son los grafenos en sí.

A través de los resultados obtenidos en el presente trabajo se pudo observar que al añadir cantidades de grafenos entre 0.3 y 0.8% a la matriz de Al-7075 mediante MM, se obtiene una mejora significativa en las propiedades mecánicas (σ_y , σ_{max} y dureza) de estos compuestos.

2. INTRODUCCION.

A medida que los desarrollos tecnológicos en la industria han ido evolucionando, se requiere la aplicación de nuevos materiales con características específicas las cuales permitan un desarrollo tecnológico con resultados satisfactorios. Es bien sabido que el desarrollo de las civilizaciones a lo largo del tiempo se ha llevado a cabo gracias a la necesidad y curiosidad del hombre por crear nuevos materiales o la modificación de los mismos. Algunos ejemplos son el adobe (arcilla y arena mezclado con paja, el cual se puede considerar como uno de los primeros compósitos creados por el hombre), la forja y el temple ayudaron a mejorar las propiedades micro-estructurales de los materiales en tiempos remotos sin saber los cambios que ocurrían en su micro-estructura debido a la deformación que se aplicaba al material. Estas propiedades se deben al arreglo atómico del material, ya que esto deriva a las propiedades mecánicas del material.

La síntesis de grafenos de capa múltiple se llevó a cabo por el método de hielo seco, después el material obtenido paso por un lavado en una solución 50/50 de HCl (ácido clorhídrico) y agua des-ionizada para posteriormente ser sometido a una reducción de óxido mediante una atmosfera de Ar-H a 850°C durante 1Hr. Para validar la obtención de grafenos de capa múltiple se caracterizó el producto por DRX, espectroscopia Raman y MET.

En el caso de los materiales compuestos (compósitos) se parte de dos o más materiales con propiedades distintas entre sí, para crear un nuevo material el cual combina las características particulares de cada uno de estos materiales, con mejores propiedades que las que se contaría con cada uno de estos materiales por separado.

La fabricación del compuesto de Al-7075 reforzado con grafenos es denominado un nanocomposito de matriz metálica debido al tamaño del reforzante utilizado. Posteriormente la integración de los grafenos a la matriz de Al-7075 se llevó a cabo mediante MM. Los polvos resultantes fueron consolidados en pastillas las cuales fueron sometidas a dos distintos métodos de sinterización, esto para ver el efecto en las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión y para definir el tipo de sinterizado que se utilizara en los compuestos Al-7075 con GPN.

En investigaciones realizadas sobre aluminio reforzado con grafenos se ha observado que bajas concentraciones de grafenos (menor a 1% en peso) añadidas a la matriz de aluminio presentan un mayor favorecimiento en las propiedades mecánicas.

A través de las pruebas anteriormente mencionadas, se observó que los parámetros de adición de grafenos que más favorecen el aumento de las propiedades mecánicas fueron la adición del 0.3 al 0.8% de GPN.

3. JUSTIFICACIÓN.

A medida que la industria aeroespacial, aeronáutica y automotriz va en crecimiento se busca la implementación de nuevos materiales en sus procesos de fabricación. Estos materiales deben contar con características tales como mayor resistencia mecánica y ligereza, esto con el fin de reducir costos en consumo de combustible y a su vez proteger el medio ambiente al reducir la huella de carbono dejada por el hombre.

Por lo tanto en la presente tesis se investiga el reforzamiento de la aleación de Aluminio 7075, esto debido a su aplicación en las áreas de la industria aeroespacial, automotriz y deportiva. La síntesis de grafenos es pieza clave en este trabajo, ya que estos son los que actúan como reforzante en la matriz de Aluminio 7075. Cabe mencionar que la síntesis de estos grafenos se llevó a cabo mediante un método amigable con ambiente el cual consiste en la quema de magnesio dentro de una atmosfera de CO₂.

4. OBJETIVOS.

4.1 Objetivo General

Desarrollar un material compuesto de matriz metálica, empleando la aleación de aluminio 7075 como matriz y grafenos como reforzantes para incrementar las propiedades mecánicas. Esto mediante la incorporación de grafenos por molienda mecánica (MM).

4.2 Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones óptimas para la producción de grafenos mediante el método de hielo seco (Dry ice method).
- Caracterizar los grafenos por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia Raman y difracción de rayos X.
- Fabricar una serie de materiales compuestos a través de la molienda mecánica (MM).
- Caracterizar los compuestos obtenidos por MM a través de MET.
- Fabricar y sinterizar probetas de compuestos Al-7075GPN.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los compuestos.
- Caracterizar el producto consolidado a través de MET.
- Determinar los mecanismos de endurecimiento que se generen entre la matriz y el material reforzante.

5. HIPÓTESIS.

La adición de grafenos como reforzante en una matriz de aluminio 7075 por medio de molienda mecánica, dará paso a la obtención de un compuesto de matriz metálica con incremento en las propiedades mecánicas (σ_y , σ_{max} y dureza) comparado con la aleación sin adición de reforzante, esto debido a la distribución homogénea de los grafenos en la matriz los cuales interactúan con la misma para cumplir su función como reforzante.

6. MARCO TEORICO.

Materiales Compuestos.

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Los compuestos se pueden clasificar en tres categorías: con partículas y laminares, dependiendo de la forma de los materiales [1].

Materiales Avanzados.

Los materiales avanzados han sido definidos como aquellos en los cuales el tipo de síntesis, el control de la estructura cristalina y la microestructura son dados para obtener propiedades específicas adaptadas para su uso en particular [2].

Es bien sabido que la estructura y constitución de los materiales avanzados puede ser controlada mejor mediante procesos en condiciones fuera de equilibrio (o lejos del equilibrio) [3]. Este descubrimiento ha llevado al desarrollo de varias técnicas de procesamiento fuera del equilibrio a lo largo de la segunda mitad del siglo veinte. Entre estas se puede mencionar especialmente a los procesos de solidificación rápida [1-6], aleado mecánico [7,8], procesamiento por plasma [3,9], deposición por vapor [3,10] y formado por pulverización [3,11].

Grafeno.

Propiedades y características.-

El grafeno es una mono-capa de átomos de carbón los cuales se mantienen unidos por la superposición de enlaces híbridos sp^2 que hay entre sí [12]. Las extraordinarias características del grafeno se originan a partir de los orbitales 2p, los cuales forman las bandas de estado π que se deslocalizan sobre la lámina de carbonos que constituyen el grafeno. Como resultado, el grafeno es extremadamente rígido, exhibe una conductividad térmica muy alta, tiene una masa efectiva de cero, es impermeable a los gases [13]. Todas estas propiedades le dan al grafeno una ventaja comparativa sobre materiales similares que se han utilizado en diferentes aplicaciones. Como resultado, existe una necesidad de grafeno de alta calidad en grandes cantidades tanto para la industria como para el mundo académico, a fin de cubrir las demandas de las partes involucradas e impulsar el material hacia aplicaciones comerciales. Por esta razón, se han propuesto varias estrategias de preparación en la literatura y varias de ellas ya están empleadas por compañías que suministran grafeno [14].

Rutas de preparación para obtención de grafeno.-

-Exfoliación mecánica

La exfoliación mecánica es el más simple de los métodos de preparación y sorprendentemente es el método que hizo que el grafeno sea una realidad, además llevó a que Geim y Novoselov a ser acreedores del Premio Nobel en 2010 [15]. En esta técnica, una pieza de grafito se exfolia repetidamente con cinta y luego se transfiere a un sustrato.

-Método de Deposición Química de Vapor (CVD).

El método de deposición química de vapor es uno de los métodos más útiles para preparar grafeno monocapa de alta calidad estructural para su uso en diferentes dispositivos [16]. El mecanismo exacto de la formación de grafeno depende del sustrato en el cual se del crecimiento de estos, normalmente se inicia con el crecimiento de átomos de carbono que se nuclean en el sustrato después de la descomposición de los hidrocarburos y los núcleos van creciendo en grandes dominios.

-Exfoliación en fase líquida.

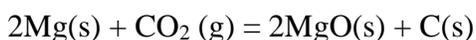
La exfoliación en fase líquida es otro método ampliamente utilizado para la producción de grafeno. Este método se lleva a cabo mediante tres pasos; (1) la dispersión en un solvente o surfactante, (2) exfoliación y (3) purificación para lograr separar el material exfoliado del no exfoliado, si se suministra como polvo, se debe eliminar cualquier resto de disolvente [17,18].

-Exfoliación electroquímica.

Esta técnica requiere el uso de una solución líquida (electrolito) y una corriente eléctrica que se usa para consumir un electrodo que consiste de grafito. Este proceso tiene lugar mediante la oxidación anódica o reacción catódica del electrodo a base de grafito. Los métodos de reacción catódica son más adecuados para la producción de grafenos con alta conductividad y que consistan de pocas capas. El resultado son grafenos de alta calidad los cuales son aptos para su uso en aplicaciones energéticas y ópticas [19].

-Conversión de dióxido de carbono a grafeno mediante quema de magnesio.

Al quemar magnesio dentro de una cavidad de hielo seco (CO₂ sólido utilizado como precursor de carbón), se genera una reacción la cual da como resultado óxido de magnesio y carbón, la reacción se muestra en la ec.1



Ec.1- Reacción generada de quema de Mg en CO₂.

El carbón que resulta de dicha reacción es sometido a un lavado y filtrado para su posterior análisis y verificación de obtención de grafenos [20].

Óxido de grafeno.

La presencia de oxígeno afecta las propiedades mecánicas y electroquímicas del óxido de grafeno, comparado con el grafeno. La utilización de estas funcionalidades facilita la dispersión del óxido de grafeno en agua y distintos solventes, los cuales facilitan la preparación de nanocompositos de matriz polimérica y metálica, además de que este proceso se escala a producción mayor de óxido de grafeno. Por otro lado los grupos funcionales de oxígeno en el óxido de grafeno genera defectos estructurales los cuales afectan a las propiedades de conductividad eléctrica, limitando la utilización del óxido de grafeno en materiales los cuales tengan aplicación de conductividad eléctrica.

-Preparación de óxido de grafeno

Comparado al grafeno monocapa el cual sigue siendo considerado un nuevo material, el óxido de grafeno en hojas de óxido de grafeno se conoce hace más de 150 años, desde que Brodie trató de determinar el peso atómico del grafito oxidando grafito con cloruro de potasio y vapor de ácido nítrico [21]. Tiempo después, Hummers [22] y Staunmaier [23] modificaron el método de Brodie con el fin de tener un proceso de producción de óxido de grafito más rápido y a la vez que se utilizaron condiciones menos agresivas, tales como una mezcla de

nitrate de sodio, ácido sulfúrico concentrado y permanganato de potasio. El ratio C/O en ambos procesos es similar (2:1) ambos introducen funcionales de oxígeno reactivo al material original. La estructura del óxido de grafeno ha sido sujeto de debate con respecto a la presencia y distribución de grupos funcionales de oxígeno y su composición atómica no estequiometría [24].

-Reducción química de óxido de grafeno.

La reducción química involucra la exfoliación de óxido de grafeno para la obtención de óxido de grafeno en monocapa, seguido de una reducción in-situ del óxido de grafeno para la producción de grafeno en monocapa. Este proceso se ve afectado dependiendo de la elección del solvente, el agente de reducción y el surfactante, los cuales son combinados para mantener una suspensión estable. La calidad del material producido no puede ser considerada alta debido a que contiene defectos intrínsecos (tales como orillas o deformaciones) y defectos extrínsecos (tales como el contenido de grupos O- y H-), por lo tanto se debate si este material puede ser propiamente clasificado como grafeno. Varios agentes de reducción pueden ser utilizados como la hidracina monohidratada [25], hidroquinona [26], compuestos con contenido sulfúrico [27] entre otros. Por otro lado la reducción térmica del óxido de grafeno puede ser llevada a cabo aplicando una rampa de calentamiento rápida bajo una atmósfera de gas inerte y empleando altas temperaturas (por encima de los 1000°C). La eficiencia de este proceso depende de la presión generada por el calentamiento la cual contrarresta las fuerzas de van der Waals que están presentes entre las capas de grafenos facilitando la exfoliación de las capas [28, 29].

Clasificación de tipos de grafeno.

En la actualidad existe el mal entendido de lo que realmente se puede llamar como grafeno a los distintos materiales derivados del grafito. Los trabajos de Bianco et al. [30] Y Wick et al. [31] son un intento para categorizar la familia de tipos de grafeno. Estos artículos deberán servir como guía para una terminología del grafeno en trabajos futuros, de acuerdo con estos artículos, los tres atributos fundamentales de los materiales base carbón de dos dimensiones son el número de capas, el ratio C/O y las dimensiones laterales (Figura 1). Basado en esas tres propiedades, la clasificación de materiales base grafeno pueden ser catalogados inicialmente como; grafeno monocapa el cual tiene un espesor de un átomo en el cual los enlaces sp^2 de carbón forman un arreglo hexagonal. El grafeno de pocas capas consiste de 2 a 5 capas de grafeno, a su vez se considera grafeno de capa múltiple cuando este consiste de 5 a 10 capas de grafeno. Las nano-placas de grafito también consisten de capas de grafeno pero sus dimensiones laterales son mayores que las del grafeno de capa múltiple. La misma terminología puede ser aplicada para el óxido de grafeno y óxido de grafito, la cual dependerá del número de capas y sus dimensiones laterales.

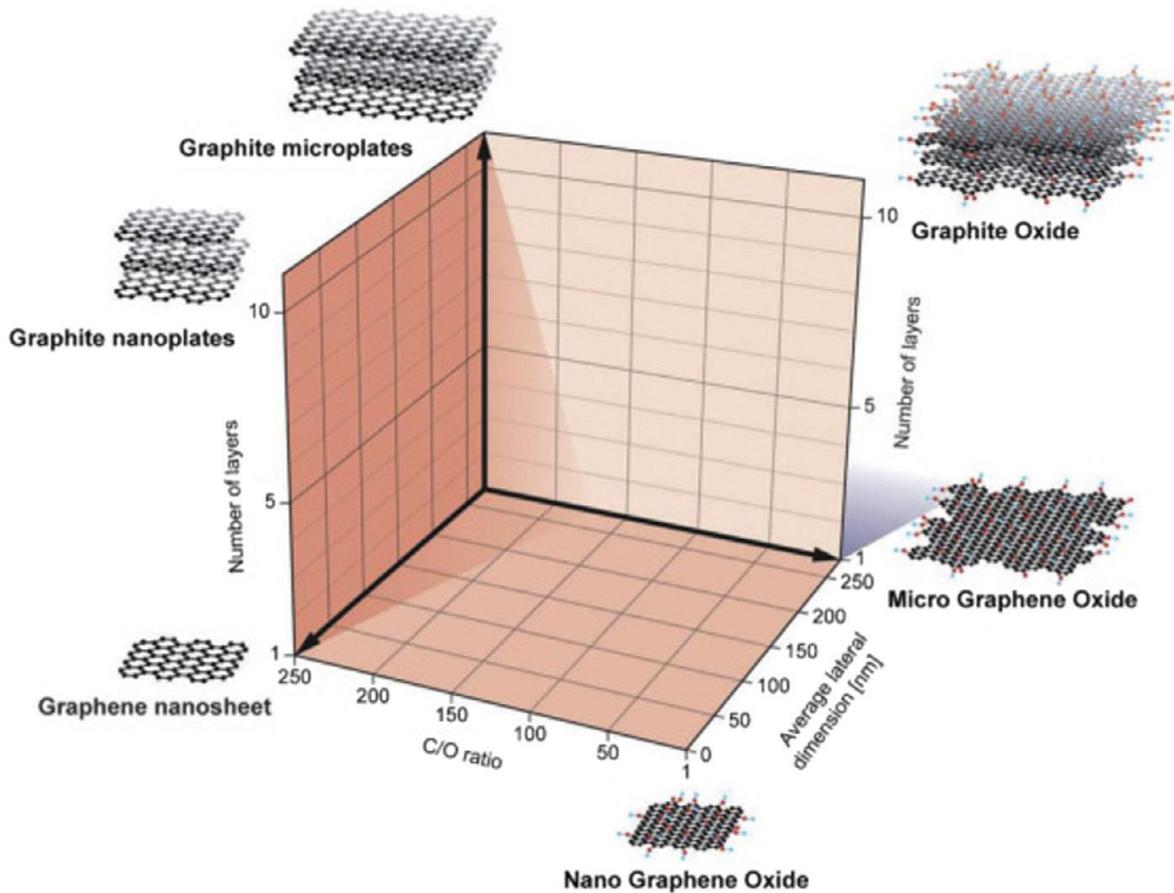


Figura 1. Clasificación de materiales base grafeno dependiendo su número de capas, radio C/O y su dimensión lateral [31].

Aluminio.

Las propiedades que presentan el aluminio y sus aleaciones, hacen de este material uno de los más versátiles, económicos y llamativos para ser utilizados en una gran gama de aplicaciones. Sus aplicaciones van desde el doméstico hasta aplicaciones ingenieriles de alta precisión como la rama aeronáutica y aeroespacial.

Las aleaciones de aluminio ocupan el segundo lugar después del acero en aplicaciones con fines estructurales. El aluminio al contar con una densidad de 2.7 g/cm^3 , la cual es aproximadamente un tercio de la densidad del acero la cual es 7.83 g/cm^3 , esto permite construcción de estructuras más ligeras y resistentes. Este tipo de estructuras con características de ligereza y dureza tienen una gran aplicación en la industria automotriz y aeroespacial.

El aluminio es resistente a la corrosión progresiva, la cual afecta a los aceros haciéndolos susceptibles a esta y causando una degradación en el material. La superficie expuesta del aluminio reacciona con el oxígeno del aire y forma una película de óxido de aluminio (Al_2O_3) de algunas unas diez millonésimas de pulgada de espesor, la cual bloquea la oxidación debajo de esta película. A diferencia del óxido de hierro, la película de óxido de aluminio no se desprende con lo cual no se expone ninguna parte de su superficie a la posterior oxidación. Si la capa protectora de óxido de aluminio se raya o se rompe mecánicamente, se sella y forma nuevamente al instante. Esta fina capa de óxido se aferra firmemente al metal, es incolora e invisible a la vista. La decoloración y descamación causadas por el óxido en el hierro y el acero no ocurren en el aluminio. Apropiadamente aleado y tratado, el aluminio puede resistir la corrosión por agua, sales, y otros medios corrosivos, además resiste un amplia gama de otros agentes químicos y físicos.

El aluminio tiene una excelente conductividad eléctrica y térmica, pero algunas aleaciones específicas se han desarrollado con altos grados de resistividad eléctrica. Estas aleaciones son útiles, por ejemplo, motores eléctricos de alto par de torsión. El aluminio se selecciona a menudo por su conductividad eléctrica, que es casi el doble que la del cobre. Los requisitos de alta conductividad y la resistencia mecánica a veces son necesarios en las líneas de alta tensión. La conductividad térmica de las aleaciones de aluminio, aproximadamente 50 a 60% que la del cobre, es ventajosa en intercambiadores de calor, evaporadores, aparatos de calefacción eléctricos, radiadores, etc. El aluminio es no ferromagnético, una propiedad de importancia en la industria eléctrica y la electrónica. Es no-pirofórico, lo cual es importante en aplicaciones que impliquen la manipulación de materiales inflamables o explosivos. En su acabado natural, presenta un aspecto atractivo, que puede ser suave y brillante. Puede tomar prácticamente cualquier color o textura.

La facilidad con la que se puede fabricar en cualquier forma es uno de sus atractivos más importantes. A menudo puede competir con éxito con materiales más baratos que tienen un menor grado de facilidad al ser trabajados. Puede ser colado por cualquier método de fundición y se puede laminar a cualquier espesor. Cuando es fabricado en forma de finas hojas, estas pueden ser estampadas fácilmente, dibujadas, giradas o enrolladas sin sufrir deterioro alguno. También puede ser martillado o forjado. Los alambres de aluminio, elaborados a partir de barras, pueden ser trenzados en cables de cualquier tamaño y tipo. No hay casi ningún límite a los diferentes perfiles en las que el metal puede ser aplicado. [32]

Información general del Aluminio:

- **Nombre:** Aluminio
- **Símbolo:** Al
- **Número:** 13

- **Masa atómica:** 26.981538 u

Propiedades Atómicas:

- **Radio Medio:** 125 pm
- **Electronegatividad:** 1.61

Propiedades Físicas:

- **Densidad:** 2,698.4 Kg/m³
- **Punto de Fusión:** 660°C
- **Punto de Ebullición:** 2,519°C
- **Estructura Cristalina:** FCC
- **Calor Específico:** 900 J/(K*Kg)
- **Módulo Elástico:** 70 GPa

Aleaciones de Aluminio.

Es conveniente clasificar a las aleaciones de aluminio en dos categorías dependientes de su proceso de obtención:

- Aleaciones de aluminio por conformado.
- Aleaciones de aluminio por fundición.

La gran diferencia entre los procesos de obtención mencionados son los mecanismos involucrados en la obtención de las propiedades mecánicas finales. Los tratamientos térmicos de las aleaciones están directamente relacionados con la solubilidad de las fases de cada tipo de aleación. Los tratamientos térmicos se llevan a cabo mediante el solubilizado, temple y endurecimiento por precipitación. Por lo tanto las aleaciones por fundición y las aleaciones por conformado se pueden describir como termoestables.

Un gran número de aleaciones entran dentro de la clasificación de conformado, a las cuales por lo general luego se les aplica distintos tratamientos térmicos para obtener diversas propiedades mecánicas. A estas aleaciones se les conoce también como aleaciones endurecibles por trabajo mecánico. Algunas aleaciones por fundición no son tratables térmicamente y solo se utilizan en su estado de obtención en bruto de colada.

Los estados en los que se presentan las aleaciones de aluminio son los siguientes:

(F) Estado bruto. Es el material tal como sale del proceso de fabricación.

(O) Recocido. Se aplica a materiales ya sea de forja como de fundición que han sufrido un recocido completo. Puede ser a elevada temperatura y enfriamiento lento (O1), o sometido a tratamiento termomecánico (O2).

(W) Solución tratada térmicamente. Se aplica a materiales que después de recibir un tratamiento térmico quedan con una estructura inestable y sufren envejecimiento natural.

(H) Estado de Acritud. Viene con materiales a los que se ha realizado un endurecimiento por deformación.

(H1). Endurecido por deformación hasta obtener el nivel deseado y sin tratamiento posterior.

(H2). Endurecido en exceso por deformación y recocido parcial para recuperar suavidad sin perder ductilidad.

(H3). Acritud y estabilizado.

(H4). Acritud y lacado o pintado. Son aleaciones endurecidas en frío y que pueden sufrir un cierto recocido en el tratamiento de curado de la capa de pintura o laca dada. 7En ésta clasificación se usa un segundo dígito (en ocasiones es necesario un tercer dígito) que indica el grado de endurecimiento por deformación.

(T). Denomina a materiales que han sido endurecidos por tratamiento térmico con o sin endurecimiento por deformación posterior. Las designaciones de W y T solo se aplican a aleaciones de aluminio ya de forja o de fundición que sea termotratables.

(T1). Enfriado desde un proceso de fabricación realizado a una elevada temperatura y envejecido de forma natural.

(T2). Enfriado desde un proceso de fabricación realizado a una alta temperatura, trabajado en frío y envejecido de forma natural.

(T3). Solución tratada térmicamente, trabajada en frío y envejecida artificialmente hasta alcanzar una condición estable.

(T4). Solución tratada térmicamente y envejecida artificialmente hasta alcanzar una condición estable. Es un tratamiento similar a T3, pero sin el trabajo en frío.

(T5). Enfriado desde un proceso de fabricación a alta temperatura y envejecida artificialmente.

(T6). Solución tratada térmicamente y envejecida artificialmente. Son designados de esta forma los productos que después de un proceso de conformado a alta temperatura (moldeo o extrusión) no son endurecidos en frío, sino que sufren un envejecimiento artificial.

(T7). Solución tratada térmicamente y sobre envejecida para su completa estabilización.

(T8). Térmicamente tratada por disolución, trabajada en frío y envejecida artificialmente.

(T9). Solución tratada térmicamente, envejecida artificialmente y trabajada en frío.

(T10). Enfriado desde un proceso de fabricación realizado a una elevada temperatura, trabajado en frío y envejecido artificialmente hasta una condición sustancialmente estable.

Designación de aleaciones de aluminio.

El sistema numérico de 4 dígitos es utilizado para identificar las aleaciones de aluminio por conformado. El primer dígito indica el grupo de aleación y los dos últimos identifican la aleación de aluminio y la pureza del mismo. El segundo dígito indica modificaciones realizadas sobre la aleación original o límites de impurezas.

El sistema utilizado para las aleaciones por fundición es levemente diferente, esto debido a que el dígito que designa el grupo de aleación es básicamente el mismo. Los segundos dígitos sirven para identificar una composición en particular. Con el cero después del punto decimal se identifica al producto como una fundición.

En la tabla 1 se muestra el sistema de designación de aleaciones por conformado y fundición.

Tipo de aleación	Designación de 4 dígitos
Aleación por conformado	
	1XXX
Aluminio 99.00% (mínimo)	
Cobre	2XXX
Manganeso	3XXX
Silicio	4XXX
Magnesio	5XXX
Magnesio y Silicio	6XXX
Zinc	7XXX
Otras	8XXX
Aleaciones por fundición	
	1XX.X
Aluminio 99.00% (mínimo)	2XX.X
Cobre	3XX.X
Silicio con Cobre y/o	4XX.X
Magnesio	5XX.X
Silicio	7XX.X
Magnesio	8XX.X
Zinc	9XX.X
Estaño	
Otras	

Tabla 1.- Sistemas de designación de aleaciones de Aluminio.

Serie de aleaciones de Aluminio por conformado.

El aluminio y sus aleaciones son comúnmente agrupados en series. A continuación se describen las características generales de cada una de las series dependiendo de su principal elemento aleante.

Series 1xxx. Aluminio de 99,00% o mayor pureza tiene muchas aplicaciones, especialmente en los campos eléctricos y químicos. Estos grados de aluminio se caracterizan por una excelente resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica, bajas propiedades mecánicas, y excelente para ser trabajado. Sus principales impurezas con el Hierro y silicio.

Series 2xxx. El cobre es el principal elemento aleante seguido por el magnesio como segundo elemento aleante. Las propiedades óptimas de esta aleación se obtienen mediante la

aplicación de un tratamiento térmico de solubilización, al aplicar este tratamiento térmico la aleación presenta propiedades mecánicas muy similares a las de aceros al bajo carbono. A su vez también se le puede aplicar un tratamiento de envejecido a la aleación para aumentar aún más las propiedades mecánicas.

Series 3xxx. El Manganeseo es el principal elemento aleante de esta serie. Por lo general estas series no son tratables térmicamente. En cuanto a dureza están 20% arriba que la serie 1XXX, lo cual hace a esta serie un buen candidato para aplicaciones en las cuales se requiera una mayor dureza que el aluminio puro pero a su vez sea fácil de trabajar con el material.

Series 4xxx. El principal elemento de aleación en esta serie es el silicio, que se puede añadir en cantidades suficientes (hasta 12%) a causa de una reducción en el rango de fusión sin producir fragilidad. Por esta razón, las aleaciones de aluminio-silicio se utilizan en alambres de soldadura donde un intervalo de fusión más bajo que el del metal base. La mayoría de las aleaciones de esta serie son no tratables térmicamente, pero cuando se utiliza en soldadura de aleaciones tratables térmicamente, absorben algunos de los constituyentes de la aleación de esta última y así responden a un tratamiento térmico en una medida limitada. Las aleaciones que contienen cantidades apreciables de silicio se vuelven de un color gris oscuro a carbón cuando se aplican acabados de óxidos anódicos y por esto es que son demandadas para aplicaciones arquitectónicas. La aleación 4032 tiene un bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al desgaste, por lo que es así apta para la producción de pistones de motores fabricados por forja.

Series 5xxx. Esta serie usa como principal elemento aleante el Mg y a veces también se añaden pequeñas cantidades de Mn cuyo objetivo es el de endurecer el aluminio. El Mg es un elemento que endurece más el aluminio que el Mn y además se puede añadir más cantidad de Mg que de Mn. Las principales características de estas aleaciones son una media-alta dureza por endurecimiento por deformación, buena soldabilidad, buena resistencia a la corrosión en ambiente marino, además de tener una baja capacidad de trabajo en frío. Estas características hacen que estas aleaciones se usen para adornos decorativos, ornamentales y arquitectónicos, en el hogar, iluminación de las calles y carreteras, botes, barcos y tanques criogénicos, partes de puentes grúa y estructuras de automóviles.

Serie 6xxx. En estas aleaciones se usan como elementos aleantes el Mg y el Si en proporciones adecuadas para que se forme el Mg_2Si . Esto hace que esta aleación sea tratable térmicamente. Estas aleaciones son menos resistentes que el resto de las demás, a cambio tiene buena formabilidad, soldabilidad, maquinabilidad y resistencia a la corrosión. Su uso suele ser el de aplicaciones arquitectónicas, cuadros de bicicletas, pasamanos de los puentes, equipo de transporte y estructuras soldadas.

Serie 7xxx. El principal elemento aleante es el Zinc, el cual es añadido en cantidades de 1 a 8%, en las aleaciones de la serie 7xxx, la aleación puede ser combinada con un porcentaje bajo de magnesio, lo cual da como resultado que estas aleaciones puedan ser tratables

térmicamente y obtener de moderada a muy alta resistencia mecánica. Por lo general, otros elementos, como el cobre y el cromo se añaden en pequeñas cantidades. Se ha reportado que al añadir bajas concentraciones de escandio (Sc) también mejoran las propiedades mecánicas, el problema es el precio elevado del escandio debido a que su obtención mineral es poco abundante en la corteza terrestre. Las aleaciones de la serie 7xxx se utilizan en estructuras de fuselajes, equipos automotrices, y piezas sujetas a altas tensiones de trabajo. Las aleaciones 7xxx de alta resistencia exhiben una reducción en la resistencia a la corrosión bajo tensiones. Por lo general se les son aplicados tratamientos térmicos y son ligeramente sobre-envejecidas para obtener mejores propiedades como resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia a la fractura.

Serie 8xxx. Son aleaciones a las cuales se les puede aplicar una amplia gama de composiciones químicas. Por ejemplo, se consigue un rendimiento mejorado a elevadas temperaturas a través de la utilización de aleaciones Al-Fe-Ce o aleaciones Al-Fe-V-Si.

Aluminio 7075.

El principal elemento aleante del Aluminio 7075 es el Zinc. Una de sus principales características es su buena resistencia mecánica, la cual es comparable con la de algunos aceros, a su vez presenta buenas propiedades al esfuerzo de fatiga y moderadamente maquinarse. Presenta menor resistencia a la corrosión en comparación con varias aleaciones de Al. Debido a su alta resistencia, baja densidad, propiedades térmicas y su habilidad de ser pulido con facilidad, la aleación de Aluminio 7075 es ampliamente usada en la manufactura de herramientas de moldeo.

Los porcentajes de elementos añadidos a esta aleación y sus tolerancias se muestran en la tabla 2.

%	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
Valor min. comercial	87.1	0.18	1.2	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	5.1
Valor máx. comercial	91.4	0.28	2.0	0.5	2.9	0.3	0.4	0.2	6.1

Tabla 2. Contenido en porcentaje de elementos en la aleación de aluminio 7075.

Principales propiedades físicas.

- **Densidad:** 2.80 g/cm³.
- **Módulo de elasticidad:** 71.7 GPa.
- **Esfuerzo a la ruptura:** 331 MPa.
- **Esfuerzo a la fatiga:** 159 MPa.

- **Punto de fundición:** 635°C.
- **Dureza Rockwell B:** 87.

Aleado Mecánico.

Se le denomina aleado mecánico al procesamiento de polvos por medio de molinos de alta, media o baja energía. Depende del estado inicial en que se encuentren las mezclas a moler para definir los pasos involucrados que se llevaran a cabo en dicho proceso. El aleado mecánico describe el proceso en el cuál una mezcla de polvos es molida al mismo tiempo. De esta manera, si los polvos de los metales puros A y B son sometidos a molienda juntos para producir una solución sólida, un intermetálico, o alguna fase amorfa, el proceso es referenciado como aleado mecánico. Se ve involucrado el fenómeno de transferencia de masa para obtener una aleación homogénea. Por lo tanto, será aleado mecánico si se da la aleación de los dos materiales dentro del molino [5].

El aleado mecánico se puede clasificar en tres diferentes tipos de sistemas, los cuales son dependientes de las propiedades de los materiales que se procesaran mediante esta técnica.

Los tres sistemas en el aleado mecánico son:

- Dúctil – Dúctil.
- Dúctil – Frágil.
- Frágil – Frágil.

Sistema dúctil – dúctil.

El sistema dúctil – dúctil es ideal para procesar materiales mediante AM. Es sugerido que para poder formar una aleación se tenga por lo menos 15% de un componente dúctil [34]. Esto debido a que un buen aleado resulta de la constante soldadura en frio que sufre el material y la fractura de las partículas en polvo, la soldadura en frio no ocurre si las partículas no son dúctiles, sin embargo este factor no es definitivo ya que el aleado se puede llevar incluso en sistemas donde las partículas entran dentro del sistema frágil – frágil. Durante los primeros pasos del AM los componentes dúctiles son aplanados o laminados por un proceso de micro-forja. Una pequeña cantidad de polvo, usualmente con un espesor de dos partículas del mismo se adhiere a la superficie de las bolas y al medio de molienda. Esta capa que se adhiere al medio de molienda es efectiva para reducir el desgaste en el mismo medio. El segundo paso ocurre una soldadura en frio de las partículas previamente laminadas, las cuales forman un compuesto de estructura laminar de los elementos que las constituyen a su vez que se da un incremento de tamaño de partícula en este paso. Con el incremento del tiempo en

el AM las partículas de los polvos se endurecen por trabajo en frío y consecuentemente la dureza y la fragilidad aumentan. Aplicando aún más tiempo de molienda las láminas se soldan en manera aleatoria, el aleado empieza en este paso debido a la disminución de las distancias de difusión, el incremento de defectos en la red y la presencia de temperatura que se da en el proceso de molienda. Conforme avanza la molienda el verdadero aleado se hace presente a nivel atómico, lo que da paso a formación de soluciones sólidas, intermetálicos o fases amorfas.

Sistema dúctil – frágil.

Un ejemplo de este sistema son las aleaciones de aluminio que están reforzadas con partículas como óxidos. En las etapas principales de este sistema las partículas de metal dúctil son aplanadas por la colisión de las bolas de molienda, mientras que las partículas frágiles de óxido son fragmentadas. Estas partículas frágiles tienden a quedar embebidas en las partículas dúctiles. Las partículas frágiles fragmentadas tienden a acomodarse entre los espacios interlaminares (Figura 2a). A medida que el tiempo de molienda incrementa las partículas dúctiles son endurecidas por deformación y el tamaño de las se va refinando (Figura 2b). La composición de las partículas individuales pasa a ser una composición uniforme de la mezcla de los polvos de partida. Aplicando mayor tiempo de molienda las láminas se refinan aún más y por consecuencia su espacio interlaminar disminuye y las partículas frágiles logran una distribución homogénea (figura 2c).

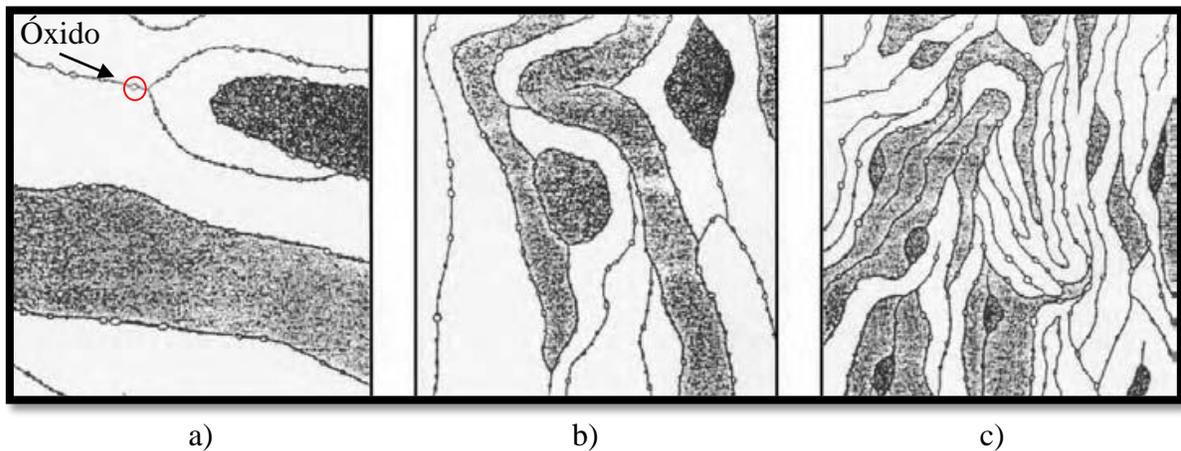


Figura 2. Representación de evolución por tiempo de molienda en un sistema dúctil – frágil.

Sistema frágil – frágil.

A pesar de que se ha mencionado que para poder realizar el AM se debe contar con por lo menos un 15% de material dúctil. Sin embargo se han presentado casos de este tipo de sistema como lo son el aleaciones Si-Ge y Mn-Bi los cuales son componentes frágil – frágil. Al igual que en el sistema dúctil – frágil ocurre el fenómeno de fragmentación de las partículas frágiles

a la vez que ocurre una disminución de tamaño de partícula. A medida que las partículas alcanzan un tamaño de partícula muy reducido, estas tienden a presentar un comportamiento de tipo dúctil a su vez que la disminución del tamaño de partícula ya no es posible después de este punto alcanzado. Durante la molienda de este tipo de componentes se ha observado que las partículas más frágiles se fragmentan y son embebidas en las partículas menos frágiles.

Molienda mecánica.

Se le llama molienda mecánica al proceso en el cual mediante un molino de bolas de alta energía se lleva a cabo la molienda de polvos metálicos, intermetálicos o pre-aleados. En la MM no se da la transferencia de masa como lo es en el caso del AM, sin embargo si se busca que un metal puro o un intermetálico sea reducido su tamaño de partícula y tenga un incremento de su área superficial, en este caso se puede denominar el termino de MM.

Molino Spex.

El molino Spex tiene la capacidad de moler de 10 a 20g como máximo por cada corrida. Su uso más común es para crear aleaciones a nivel laboratorio. Típicamente en su interior contiene se puede contener un vial, en el cual son introducidos los polvos para ser molidos por la interacción de las bolas de molienda y el vial. La combinación de movimientos laterales y verticales que se generan en el vial son característicos del molino Spex los cuales simulan un movimiento en forma de un número ocho o un infinito en el cual cada movimiento promueve el impacto de las bolas entre sí y con el vial. Debido al el espacio (5 cm) y velocidad (120 rpm) de movimiento que se le es aplicado al vial la velocidad de las bolas se considera alta (5 m/s) por lo cual la fuerza de impacto entre las bolas se considera alta.



Figura 3. Molino Spex de alta energía.

Mecanismos de endurecimiento.

Los mecanismos de endurecimiento definen la capacidad con la que un metal se puede deformar plásticamente, esta capacidad es dependiente de la facilidad con la que se mueven las dislocaciones dentro del material. Por lo tanto la dureza y resistencia de un metal van de la mano con la deformación plástica del material debido a que al reducir el movimiento de las dislocaciones la resistencia del material se verá mejorada. Al contrario, si existe una facilidad de movimiento de las dislocaciones dentro del material este tiende a deformarse fácilmente.

Los mecanismos de endurecimiento se presentan debido a los siguientes factores:

- Reducción de tamaño de grano.
- Solución sólida.
- Endurecimiento por deformación (Trabajo en frío).

Reducción de tamaño de partícula.

Los límites de grano actúan como barreras de los planos de deslizamiento por los cuales se mueven las dislocaciones, por lo tanto al disminuir el tamaño de partícula se incrementa el número de granos en el material. En la figura 4 se muestra la representación de un grano A y B los cuales se encuentran orientados en diferentes ángulos lo cual ayuda a la a frenar las dislocaciones, esto debido a si existe un ángulo agudo entre los límites de grano será más difícil para la dislocación cruzas este límite, contrario a que si existiera un ángulo muy parecido entre cada grano la dislocación puede pasar este límite de grano con menor dificultad.

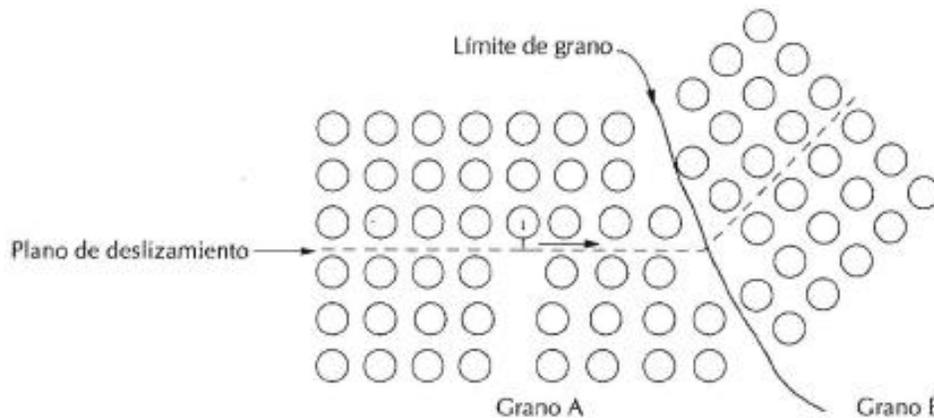


Figura 4. Representación de un plano de deslizamiento entre límite de grano.

Efecto Hall Petch.

El efecto Hall Petch nos demuestra que el esfuerzo de cedencia es directamente proporcional al tamaño de grano. Teóricamente entre mayor es el tamaño de un grano este tiende a almacenar un mayor número de dislocaciones en su interior, por lo cual la reducción de tamaño de partícula disminuye el número de dislocaciones que se pueden almacenar en el grano lo que genera que se necesite una fuerza motriz mayor para poder mover una dislocación de un grano pequeño a otro, por lo cual materiales con tamaño de grano reducido exhiben un mayor esfuerzo de cedencia. En la figura 5 se esquematiza el almacenamiento de dislocaciones y su migración de un grano a otro.

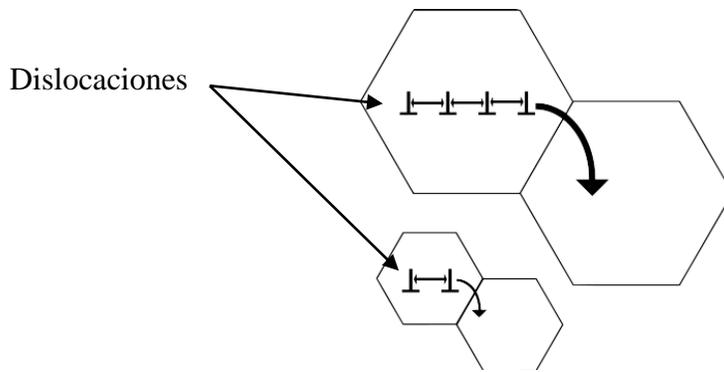


Figura 5. Esquematización de almacenamiento de dislocaciones dependientes del tamaño de grano.

La ecuación de Hall Petch es representada de la siguiente forma:

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

Donde:

σ_{ys} = *Ez*fuerzo de cedencia.

d = *Tamaño de grano.*

σ_0 = *Cte. de resistencia del material a oponerse al movimiento de las dislocaciones.*

k = *Cte. de coeficiente de endurecimiento del material.*

Solución Solida.

El endurecimiento por solución solida se presenta cuando átomos o impurezas de otros materiales son introducidos a la red del material, la cual se distorsiona debido a la diferencia de tamaño entre los átomos provocando que el movimiento de las dislocaciones se vea afectado. En la figura 6 se muestra una la esquizmatización de una red de átomos A (fig. 6a) y la ejemplificación de la solución solida de atamos sustituciones B (fig. 6b) y sustitución de átomos intersticiales (fig. 6c)

○ Átomo A (Disolvente)

● Átomo B (Soluto)

Solución sólida de B en A

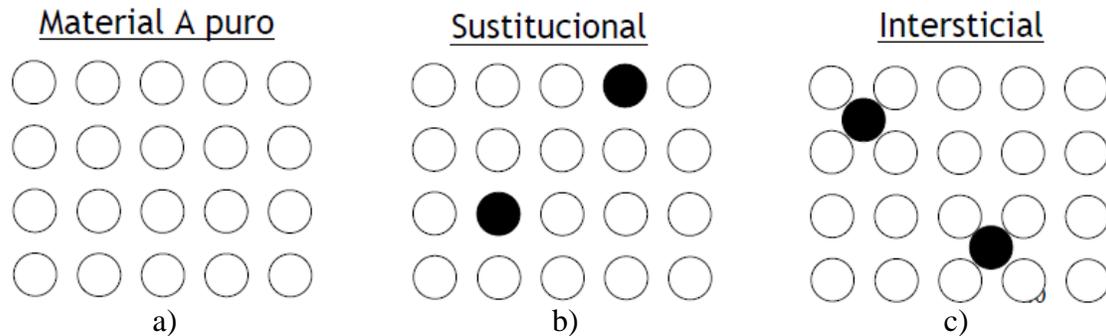


Figura 6. Esquematización de solución sólida. a) material puro. b) átomos sustituciones. c) átomos intersticiales.

Endurecimiento por deformación (trabajo en frío).

La deformación en este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. Comúnmente en este proceso se deforma el material para disminuir su área transversal.

Las técnicas más utilizadas para llevar a cabo este proceso de endurecimiento son las siguientes:

- Laminado.
- Forjado.
- Trefilado.
- Extrusión.
- Embutido.
- Estirado.
- Doblado.

Durante este proceso se crean nuevas dislocaciones independientemente de las ya existentes en el material. Debido a la aparición de las nuevas dislocaciones estas chocan entre sí dificultando el movimiento de las mismas, lo que ocasiona el endurecimiento del material.

El aumento de estas dislocaciones en el material también tiene como consecuencia una disminución de la ductilidad del material, la cual es inversamente proporcional a medida que la dureza del material va aumentando.

7. Metodología

7.1 Preparación de aleación de Aluminio 7075 para MM.

La aleación de aluminio 7075 utilizada como matriz metálica a reforzar en este trabajo, se obtuvo en forma comercial en presentación de barra con un diámetro de 4" y un tratamiento térmico T6 el cual fue borrado mediante un tratamiento de recocido para poder facilitar el trabajo de obtención de material de la misma barra. El tratamiento térmico aplicado a la barra de aluminio 7075 se llevó a cabo precalentado la barra dentro de un horno a 206°C durante 1 h. Posteriormente la temperatura interior del horno se elevó a 413°C y se mantuvo por 23 h. Finalizadas las 23 h se dejó enfriar la barra dentro del horno.

Acto seguido al recocido, la barra fue maquinada mediante una fresadora para la obtención de rebaba de tamaño fino para poder ser introducida a los viales de molienda, la cual fue obtenida sin utilizar ningún refrigerante, esto gracias al recocido de la pieza lo que nos facilitó la maquinabilidad de la misma. Una vez obtenida la rebaba fue sometida a un proceso de reducción de tamaño de partícula mediante un molino Spex de alta energía. La finalidad de la reducción del tamaño de partícula de la rebaba fue la obtención de partículas con un tamaño uniforme. También se pretende lograr un mejor control en los resultados de la molienda mecánica con las adiciones de reforzante.

7.2 Análisis químico de la aleación de aluminio 7075 comercial.

Debido a que la aleación fue obtenida de forma comercial mediante un proveedor externo, esta fue sometida a un análisis químico mediante la técnica de ICP (Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado) para poder determinar cualitativamente y cuantitativamente la presencia de elementos en la aleación, y así poder comparar mediante una ficha técnica si en realidad se tiene la cantidad de elementos necesarios para poder demostrar que se está trabajando con una aleación de aluminio 7075 la cual cumple con el porcentaje de elementos necesarios en esta aleación.

7.3 SINTESIS DE GRAFENOS.

La síntesis por la cual se optó obtener los grafenos fue el método de hielo seco (dry ice method) [20]. Esto debido a que los grafenos que se obtienen por medio de este método son grafenos multicapa, los cuales se ha reportado su uso como reforzantes en matrices metálicas y poliméricas. A la vez que este es un método fácil y económico de utilizar debido a que la materia prima y el equipo que se utiliza para su obtención no son difíciles de obtener.

Los materiales utilizados para la obtención de grafenos por este método constan de Magnesio metálico el cual se analizó mediante ICP para confirmar su pureza (Figura 7) y Hielo seco (Figura 8) el cual cumplirá la función como precursor de carbono.



Figura 7. Magnesio metálico.



Figura 8. Hielo seco (CO_2 en estado sólido).

La obtención de carbón se da mediante la quema Magnesio metálico dentro en una atmosfera de CO_2 , la cual se forma dentro de una cavidad de hielo seco (Figura 9), dicha cavidad se cubre con una tapa de hielo seco para generar una atmosfera aislada de CO_2 . La cavidad es rellena con magnesio metálico (Figura 10a) para su posterior ignición dentro de la cavidad cubierta por hielo seco (Figura 10b).

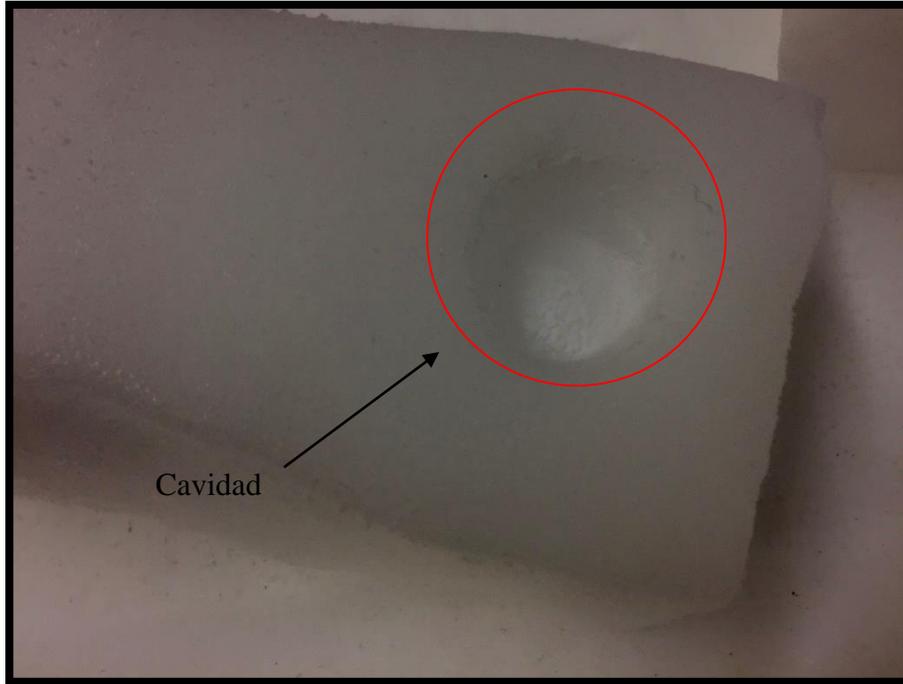


Figura 9. Cavidad de hielo seco.

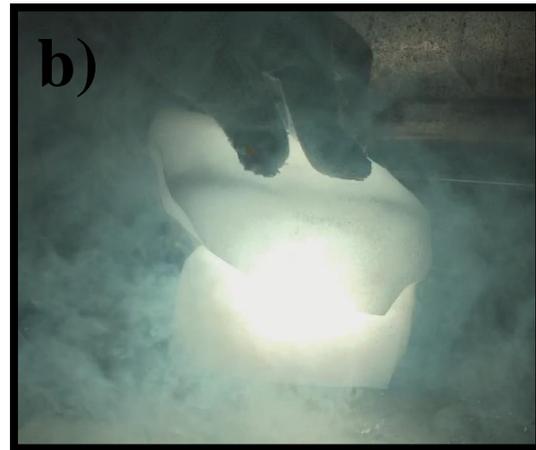
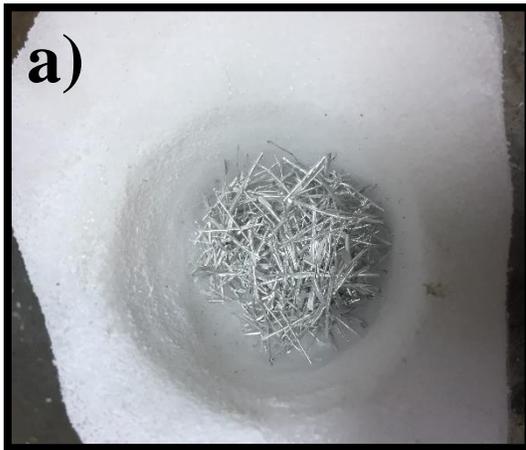
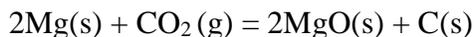


Figura 10. a) Magnesio metálico en hielo seco. b) Quema de Magnesio en atmosfera de CO_2 .

Durante la quema de Magnesio dentro la atmosfera de CO₂ se genera la siguiente reacción química:



Ecuación 1. Reacción generada de quema de Mg en CO₂.

El producto obtenido de la reacción química generada por el método de hielo seco, se puede observar en la figura 11. En la cual se pueden observar zonas blancas las cuales corresponden al MgO (Óxido de Magnesio), y zonas negras las cuales corresponden al carbón generado durante la reacción química antes mencionada.



Figura 11. Oxido de Magnesio y Carbón obtenidos mediante la síntesis de hielo seco.

Los polvos obtenidos fueron sometidos a un baño en una solución 1:1 de HCl y agua desionizada, esto sobre una parrilla con agitación y temperatura (Figura 12). Esto para remover el MgO y el Mg metálico que no haya reaccionado durante síntesis, este proceso se dejó que actuara durante 24Hrs. Tanto como el MgO y el Mg reaccionan con el ácido clorhídrico y forman MgCl₂, el cual es soluble en agua y fácil de remover dejando así un producto base carbono [2].



Figura 12. Lavado para eliminación de óxido de magnesio y magnesio metálico.

Una vez que el material finaliza el proceso de lavado, la mezcla se filtra y lava con agua des-ionizada mediante vacío utilizando una membrana de polipropileno con tamaño de poro de 42 micras hasta reducir la acides del material. 1Hr para exfoliar las capas de grafenos de manera uniforme y finalmente se dejaron secar dentro de un horno a 100°C durante toda una noche. El material obtenido después del proceso de secado se somete a una reducción química en una atmosfera con flujo de Ar-H a 850°C por 1h. Esto con el fin de reducir el porcentaje de oxígeno que se encuentra en nuestra muestra y así obtener grafenos reducidos. Los procesos a partir del proceso de filtrado se esquematizan en la figura 13 para su mejor entendimiento.

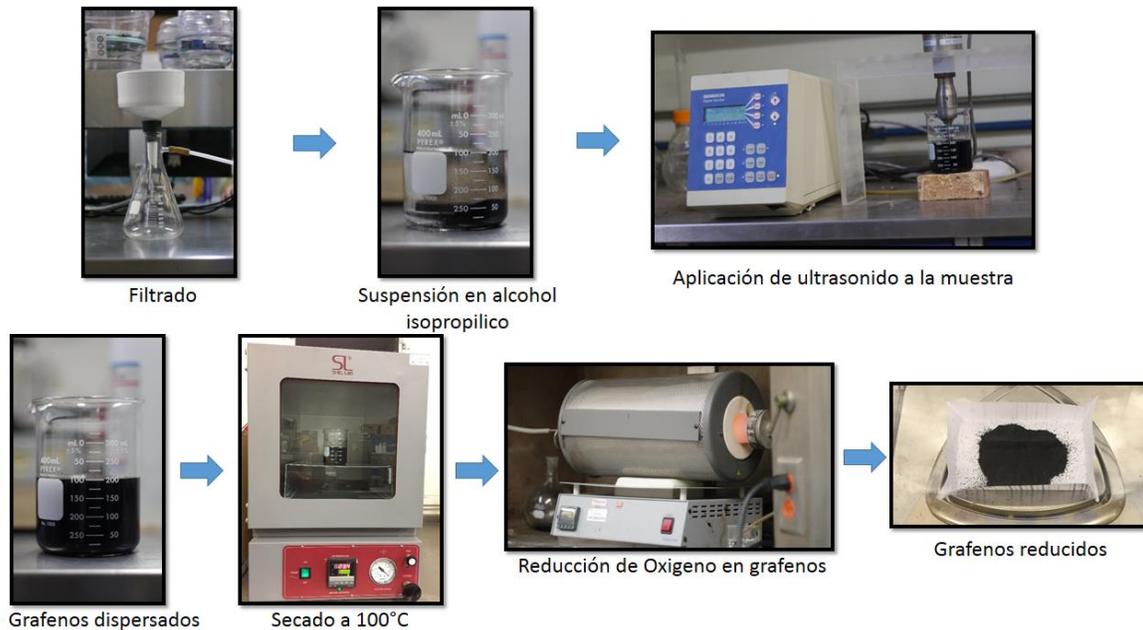


Figura 13. Obtención de grafenos reducidos.

7.3.1 Caracterización de grafenos.

Con la finalidad de corroborar el tipo de grafeno obtenido, su pureza y morfología. Estos fueron caracterizados mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y análisis termogravimétrico.

7.3.1.1 Caracterización mediante MEB.

Esta técnica de microscopía utiliza un haz de electrones como fuente para generar imágenes gracias a la interacción de los electrones con la muestra, de tal manera que se puede lograr obtener con una resolución de hasta 100 angstroms. Mediante la microscopía electrónica de barrido se caracterizara la morfología de los grafenos obtenidos en bulk, así como también un análisis semicuantitativo EDS (espectroscopia de energía dispersada) el cual nos dará información de los elementos presentes en la muestra.

Estos análisis se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F operado a 5 y 2kV, y un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI SU3500 operado a 10 y 15kV.

7.3.1.2 Caracterización mediante MET.

Esta técnica al igual que MEB utiliza como fuente un haz de electrones los cuales son dirigidos y condensados mediante lentes electromagnéticas. La condición principal que debe cumplir la muestra es tener un espesor mínimo de 100nm para que el haz de electrones pueda atravesar la muestra y así obtener la información necesaria para generar una imagen de buena calidad. La finalidad de utilizar esta técnica para caracterizar los grafenos es poder observar el número de capas en su estructura y poder definir el tipo de grafeno obtenido mediante la síntesis. La preparación de las muestras de llevo a cabo mediante la aplicación del polvo de grafeno sobre una rejilla de cobre de 3mm. Los equipos utilizados para esta caracterización fueron un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL JEM 2200FS+CS, y un microscopio electrónico de transmisión Hitachi 7700. Ambos equipos operaron entre 100 y 120Kv.

7.3.1.3 Análisis Termogravimétrico.

Mediante este análisis se conocerá la estabilidad térmica de los grafenos, a su vez que se podrá cuantificar la cantidad de residuos inorgánicos presentes en la muestra. El equipo utilizado en este análisis fue un Q600 TA instrument, en el cual se corrieron las muestras con un flujo de aire a 100 ml/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a una temperatura máxima de 900°C.

7.3.1.4 Difracción de rayos X.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se comprobaba la reducción de óxido de grafeno en los grafenos procesados. El equipo utilizado en esta técnica fue un difractómetro Bruker D8 Advance.

7.3.1.5 Espectroscopía Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica muy conveniente en la caracterización de grafenos debido a que incluso en grafenos monocapa la señal de resonancia del material es muy intensa, a la vez que se obtiene diferencia entre los espectros dependiendo del número de capas del grafeno que se analice. Se ha reconocido que la intensidad característica del grafeno monocapa se presenta en la banda 2D la cual se encuentra alrededor de los 2700cm⁻¹ y presenta una intensidad por lo menos dos veces mayor que la intensidad que se presenta en la banda G la cual se encuentra alrededor de los 1560cm⁻¹. Para los grafenos de dos capas la banda 2D cambia a una longitud de onda mayor y la intensidad de la banda 2D es menor que la de la banda G. A medida que el número de capas aumenta en los grafenos, la banda 2D se amplía significativamente y desarrolla un hombro, el cual es característico de los grafenos de muchas capas (grafito). [14]

7.3.1.6 Análisis de área superficial específica.

Mediante la obtención del área superficial de los grafenos procesados, se podrá comparar el área superficial de estos con el área superficial experimental que debe tener los grafenos reducidos. Este análisis se llevó a cabo empleando el método BET [36]. El equipo usado fue

el caracterizador superficial Autosorb-1, marca Quantachrome. Para limpiar la superficie se trató la muestra a 250°C por 2 horas con vacío.

7.4 Dispersión de grafenos en la matriz de Aluminio 7075 mediante MM.

La dispersión de grafenos en la matriz metálica de Aluminio 7075 se llevó a cabo MM en un molino SPEX de alta energía durante 2h, en el cual se utilizó una relación de bolas de 5:1 y utilizando 8 gotas de metanol como agente de control. Las concentraciones añadidas de grafenos en la matriz de aluminio se muestran en la tabla 3.

Composición	Grafenos añadidos (g)	Al 7075 en polvo (g)
Al7075-0.00%GPN	0.000	8.000
Al7075-0.05%GPN	0.004	7.996
Al7075-0.10%GPN	0.008	7.992
Al7075-0.30%GPN	0.024	7.976
Al7075-0.50%GPN	0.040	7.960
Al7075-0.80%GPN	0.064	7.936
Al7075-1.00%GPN	0.080	7.920

Tabla 3. Contenido de grafenos en composiciones utilizadas.

7.4.1 Caracterización de polvos obtenidos mediante MM.

La caracterización de los polvos se realizó para observar la morfología e interacción que presentan los grafenos con la matriz de aluminio, a la vez que se busca algún cambio de fase o aparición de alguna fase ajena a la matriz de aluminio. Mediante MEB se analizarán los polvos para determinar si existe algún tipo de cambio en la morfología de los mismos por la presencia de las diferentes concentraciones de grafeno añadido. Debido al tamaño de partícula que presentan los grafenos, fue necesario analizar mediante MET la interacción entre la matriz y el reforzante, El número total de composiciones se analizarán mediante DRX para determinar si existe algún tipo de cambio de fase en la matriz o la aparición de fases nuevas dependiendo de la concentración de grafenos añadidos.

7.5 Consolidación de probetas para ensayos mecánicos.

Para la obtención de las probetas, se utilizaron 1g de polvos por probeta, los polvos fueron compactados en frío en una prensa uniaxial bajo una carga de 3 toneladas durante un minuto por cada lado de la muestra. El siguiente paso fue sinterizar las probetas dentro de un horno tubular con un flujo de argón de 150cm³/min. En este paso se utilizaron 2 métodos distintos para la realización del sinterizado, el primero fue sinterizar las muestras a 475°C durante 2Hrs. El segundo método de sinterización fue precalentar el horno a 200°C durante 2Hrs, subir la temperatura a 460°C y mantener la temperatura durante 4 h, finalmente aumentar la temperatura a 475°C y mantenerla durante 18 h y posteriormente se dejaron enfriar las muestras dentro del horno [37].

7.6 Ensayos Mecánicos.

Para ver el efecto en las propiedades mecánicas que tiene la adición de grafenos en la matriz metálica de aluminio 7075 se llevaron a cabo ensayos de compresión, los cuales proporcionan la información necesaria para conocer el esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo y deformación del material. Para conocer la dureza del material se realizaron los ensayos de macrodureza y microdureza.

7.6.1 Ensayo de compresión.

Este ensayo es empleado para determinar la resistencia y deformación de un material al ser sometido ante un esfuerzo de compresión. Los ensayos de compresión se realizaron en una máquina Instron modelo 3382 aplicando una velocidad de deformación de 0.5mm/min. La dimensión de las probetas a ensayar fue de 6.47 mm de diámetro y 12.9 mm de altura. Los resultados que arroja el equipo se generan en una tabla en la cual se contiene la información de la carga aplicada a la muestra (Kg fuerza) contra desplazamiento de las placas (mm). Al procesar los datos arrojados por el equipo, se puede generar las gráficas de las curvas de esfuerzo (MPa) contra deformación (%), en las cuales se obtienen los valores de esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo y deformación del material. Se ensayaron 4 probetas por cada composición, esto con el fin de poder promediar los resultados y obtener una mayor repetitividad en los resultados y obtener valores de mayor confianza.

7.6.2 Ensayo de macrodureza.

Los ensayos de macrodureza se realizaron en un durómetro INSTRON-Rockwell utilizando la escala de medición HRF (Hardness Rockwell F), en la cual se utiliza una bola de acero con un diámetro de 1/16" y 60Kgf. El ensayo se lleva a cabo aplicando un precarga para eliminar la deformación elástica de la muestra, dando paso a la aplicación de la carga por un corto periodo de tiempo para después obtener un valor numérico de dureza. La medición de dureza en cada compuesto se midió utilizando dos probetas por cada compuesto, a cada probeta se le aplicaron 3 ensayos de dureza por un solo lado de sus caras dando como resultado un total de seis mediciones de dureza por muestra, esto con el fin de obtener

resultados más confiables los cuales fueron promediados y se midió el error de desviación estándar.

7.7 Análisis de interacción de grafenos en la matriz de Al-7075 mediante MET.

Con el fin de analizar la respuesta mecánica que tienen los grafenos con la matriz metálica, se analizaron los compuestos de 0.3 y 1% de adición de grafenos. Debido a que el grafeno es un material base carbono y su adición en la matriz metálica involucra procesos en los cuales la temperatura es un factor presente, se buscara la presencia de carburos de aluminio (Al_4C_3). Al tener grafenos en la matriz metálica y la posible formación de carburos de aluminio, se determinara cuál de los dos elementos presentes en la matriz metálica es el que presenta una mejora en las propiedades mecánicas.

Las muestras a analizar mediante MET fueron preparadas mediante la técnica FIB (focused ion beam), la cual nos permite obtener muestras transparentes al haz de electrones emitidos por el MET.

8. Resultados y discusión.

8.1 Análisis químico ICP de Al-7075.

La composición elemental de la aleación Al7075 utilizada en el presente trabajo se analizó mediante la técnica ICP con la finalidad de comparar el porcentaje elemental de la misma contra los valores comerciales de la aleación Al7075. En la tabla 4. Se muestran los valores mínimos y máximos de elementos que puede contener la aleación Al7075 comparados con los valores obtenidos mediante ICP. Como se puede observar, los valores de los elementos que integran la aleación Al7075 analizada mediante ICP se encuentran dentro de los límites de tolerancia de los valores comerciales de esta aleación, lo cual nos da paso para utilizar esta aleación como matriz metálica a reforzar en el presente trabajo.

Al-7075	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
Valor min. Comercial (%)	87.1	0.18	1.2	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	5.1
Valor máx. Comercial (%)	91.4	0.28	2.0	0.5	2.9	0.3	0.4	0.2	6.1
Valores obtenidos por ICP (%)	90.22	0.17	1.23	0.19	2.46	0.012	0.040	0.021	5.65

Tabla 4. Comparación de elementos en % obtenidos mediante ICP de Al7075 contra valores comerciales de la aleación Al7075.

8.2 Síntesis de grafenos.

Para llevar a cabo la síntesis de grafenos mediante el método de hielo seco, se requiere el uso de magnesio metálico y CO₂ en estado sólido como se describió en la metodología de este trabajo. Por lo cual se analizó químicamente la pureza del Magnesio a utilizar en este trabajo, esto mediante la técnica de ICP. En la tabla 5 se puede observar la pureza del Magnesio a utilizar, el cual cuenta con un porcentaje de pureza del 99.866.

%	Mg	Ag	Fe	Mn	Na
Magnesio analizado	99.866	0.002	0.034	0.001	0.097

Tabla 5. Porcentaje de pureza de Mg mediante ICP.

La cantidad de grafenos obtenidos por este método es dependiente de la cantidad de Magnesio quemado en la síntesis. Por lo que se observó que al quemar el Magnesio dentro de la atmosfera de CO₂ hubo una ganancia de 4.29% en peso la cual se atribuye al oxígeno debido a que el producto de la reacción química es MgO y C.

El producto obtenido tras la reacción química es sometido al proceso de lavado en la solución 1:1 de HCl y agua destilada y se obtiene un rendimiento del 0.07124% de material. Por último, después de aplicar el proceso de reducción al material, se obtuvo una eficiencia del 0.065% de material obtenido mediante este método de síntesis de grafenos.

8.3 Caracterización de grafenos.

Con el fin de determinar el número de capas, morfología, reducción de oxígeno, pureza, estabilidad térmica y área superficial. Los grafenos fueron caracterizados mediante MEB, MET, DRX, espectroscopia Raman y medición del área superficial específica.

8.3.1 Análisis de morfología de grafenos mediante MEB.

Mediando MEB se analizó la morfología en bulk de los grafenos, los cuales fueron depositados en una rejilla de cobre de 3mm. En la figura 14 se observan las micrografías obtenidas de la morfología de los grafenos, en las cuales se aprecian partículas con morfología cubica las cuales oscilan en tamaño de los 20nm a los 400nm aproximadamente. Este tipo de morfología se ha obtenido con anterioridad mediante el tipo de síntesis de grafeno utilizada [20].

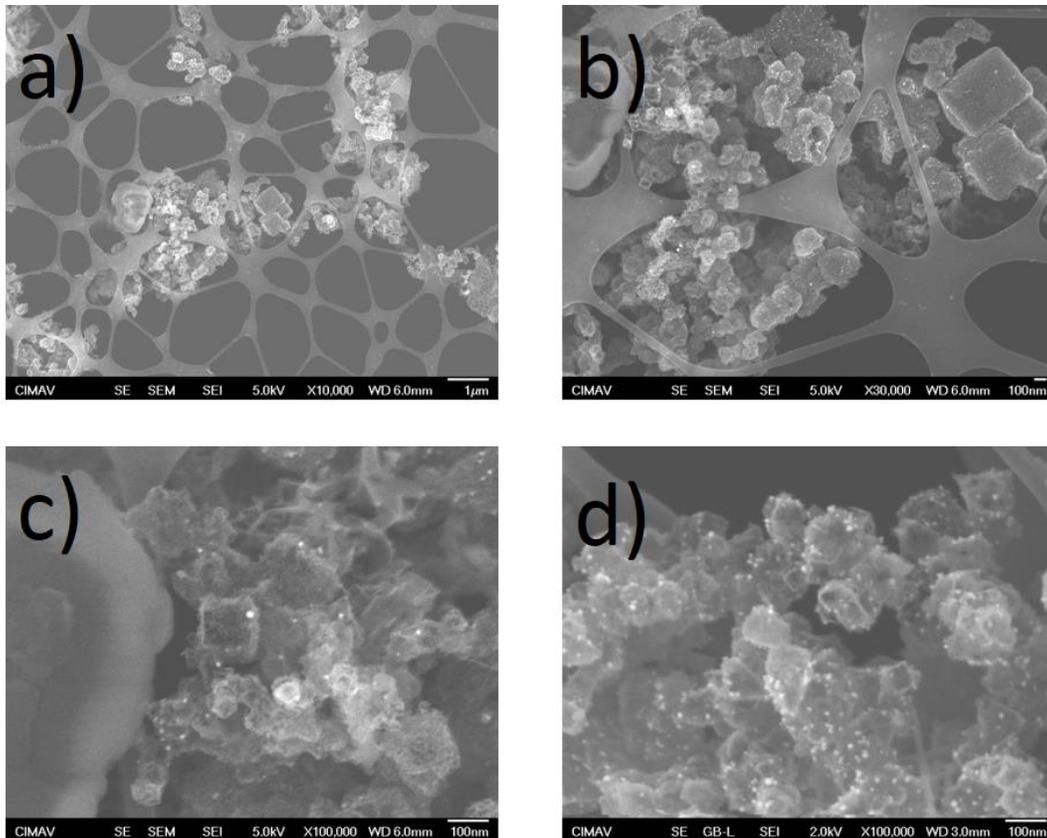


Figura 14. Morfología de grafenos mediante MEB. a) 10,000X. b) 30,000X. c) 100,000X. d) 100,000X

8.3.2 Análisis de morfología de grafenos mediante MET.

En análisis de MET se llevó a cabo para poder analizar a profundidad los grafenos sintetizados y conocer las características específicas como el número de capas y poder analizar mediante EDS zonas de mayor interés. Al analizar la morfología de los grafenos mediante MET se encontró la misma morfología cubica (Fig. 15a) observada en MEB como era de esperarse. En la figura 15b y 15c se logra apreciar mejor la morfología de los grafenos, los cuales tienen un tamaño promedio de 100nm en sus caras. La figura 15d es posible identificar el número de capas en los grafenos, las cuales no superan las 10 capas, por lo que pueden ser considerados como grafenos de capa múltiple. A su vez se observan grafenos los cuales presentan entre 2 y 5 capas en su estructura, estos pueden ser catalogados como grafenos de pocas capas [30-31].

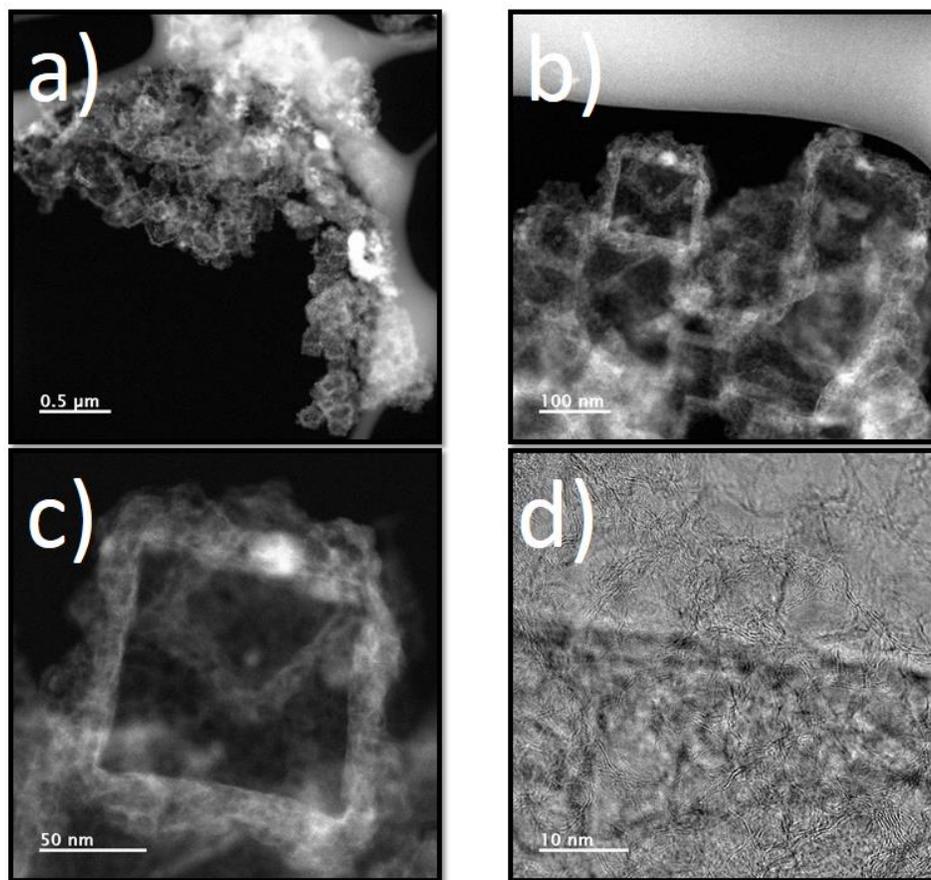


Figura 15. Análisis de morfología de grafenos reducidos mediante MET.

Mediante la técnica semicuantitativa de análisis elemental EDS se analizaron los grafenos reducidos y los no sometidos al proceso de reducción, esto con el fin de observar la que tan efectivo puede ser el proceso utilizado de reducción de oxígeno. En la figura 16a se muestran los espectros de las zonas analizadas de los grafenos reducidos, al igual que la figura 16b se muestran los espectro de las zonas analizadas de los grafenos sin reducir. En la figura 16a se muestra un menor contenido de oxígeno que en la figura 16b, a la vez que en ambos análisis presentan carbono y magnesio, lo cual nos demuestra que a pesar del proceso de lavado y reducción de oxígeno, pueden quedar remanentes de MgO producido en las primeras etapas de la síntesis.

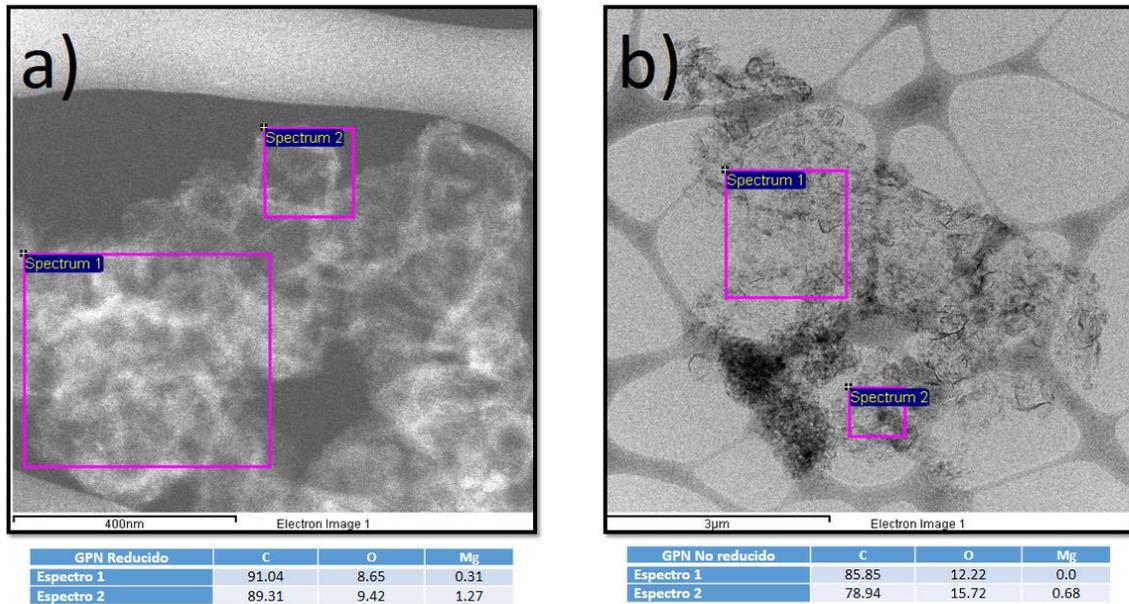


Figura 16. Análisis EDS mediante MET de: a) grafenos reducidos. b) grafenos no reducidos.

Adicionalmente se realizó la medición de las capas de grafenos. Estas mediciones se realizaron utilizando el software “Gatan DigitalMicrograph Version 3.6.1”. Con el cual se obtuvo una medición de 0.32nm de las capas de los grafenos sintetizados como se muestra en la figura 17.

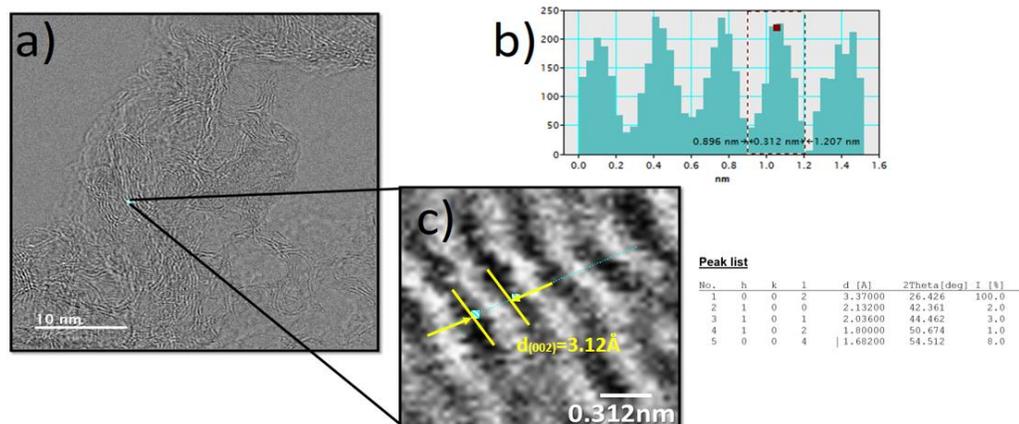


Figura 17. a) micrografía de grafenos obtenida por MET. b) medición capas de grafenos mediante software Gatan DigitalMicrograph Versión 3.6.1. c) ampliación de zona a medir.

8.3.3 Análisis TGA de grafenos reducidos y no reducidos.

Mediante el análisis TGA de los grafenos reducido y no reducidos se determinó la estabilidad térmica de los mismos. En la figura 18 se puede observar como los grafenos reducidos presentan una mayor estabilidad térmica a comparación de los grafenos no reducidos, esto a causa de la disminución de carbón amorfo y defectos en la red ocasionada por los radicales C=O en la red del grafeno reducido.

En la figura 19 se observa un remanente de material del 5.5% en peso para ambos materiales. El material remanente se recolecto y analizo mediante MEB aplicando la técnica EDS para conocer la composición química del producto remante. En la figura 20 podemos observar los resultados del análisis EDS de los espectros 2, 3 y 4 los cuales representan el material remanente, en dichos espectros se observa contenido de oxígeno y magnesio, con lo cual podemos demostrar que el material remanente del análisis TGA es MgO.

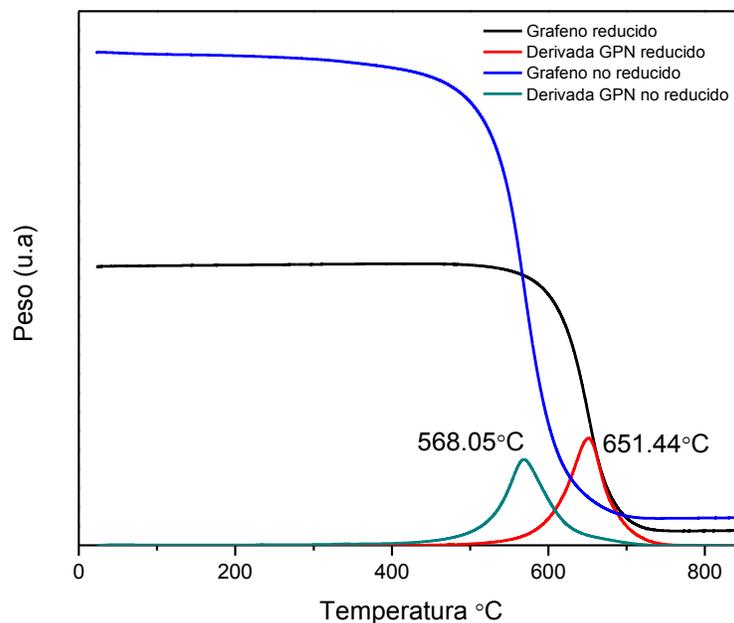


Figura 18. Estabilidad térmica de grafenos reducido y grafenos no reducidos.

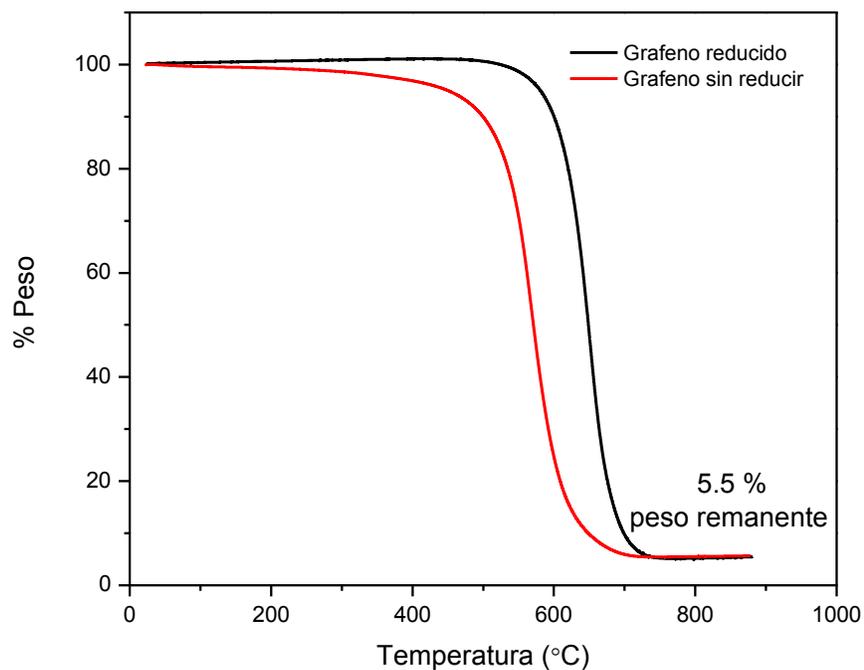


Figura 19. Análisis TGA de grafeno reducido y grafeno no reducido.

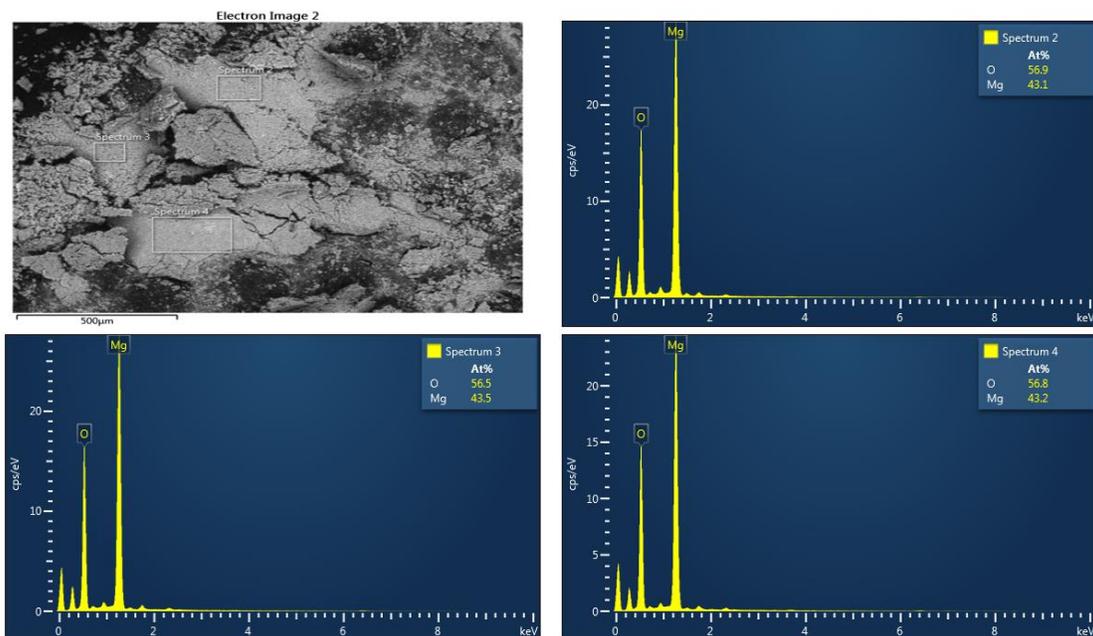


Figura 20. Análisis EDS mediante MEB de material remanente obtenido por TGA.

8.3.4 Análisis DRX de grafenos reducidos y no reducidos.

En la figura 21 observamos los patrones de difracción del grafeno sin ser sometido al proceso de reducción y el grafeno reducido, en los cuales se observa que mediante el proceso de reducción se elimina la reflexión característica del óxido de grafeno la cual se encuentra alrededor de $2\theta = 10^\circ$ [35]. En ambos patrones de difracción se pueden observar las reflexiones características del óxido de magnesio, las cuales se encuentran en $2\theta = 43.2^\circ$ y 62.6° a la vez que se observa la reflexión característica de grafeno en $2\theta = 26.4^\circ$ para ambos patrones de difracción [20].

La presencia de óxido de magnesio en ambos patrones de difracción se puede corroborar con los análisis EDS obtenidos mediante MET de los grafenos reducidos y no reducidos, en los cuales se pudo observar previamente la presencia tanto de oxígeno como de óxido magnesio en ambos casos del grafeno reducido y sin reducir.

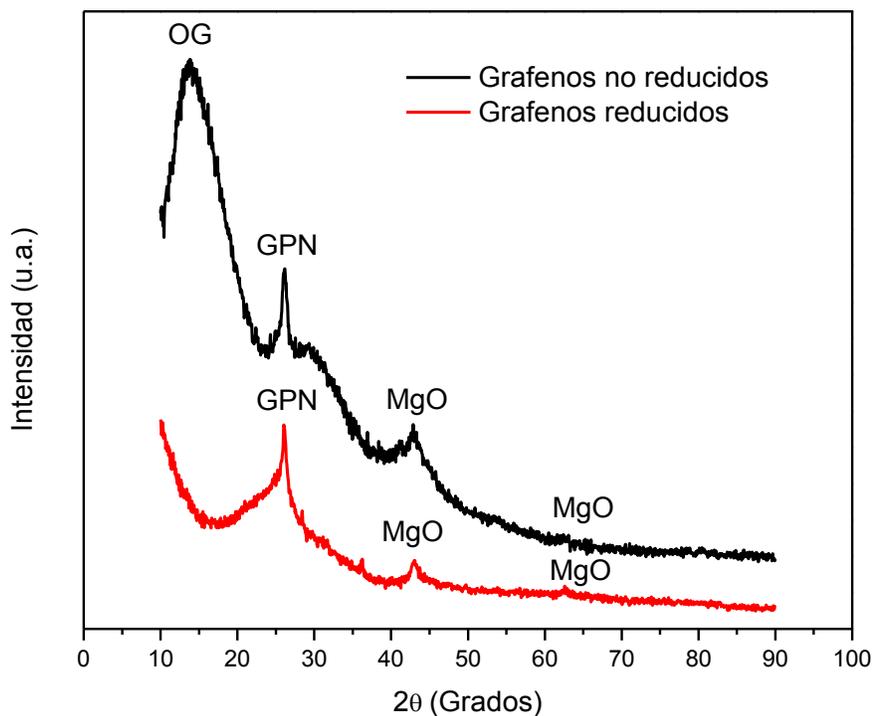


Figura 21. Comprobación de reducción de oxígeno en grafenos mediante DRX.

8.3.5 Análisis de espectroscopia Raman de grafenos reducidos y no reducidos.

Mediante espectroscopia Raman se obtuvieron los espectros grafeno sin reducir y grafeno reducido. En la figura 22 se puede observar la banda D, la cual se encuentra localizada aproximadamente a 1350 cm^{-1} para ambos materiales. Para el caso del grafeno sin reducir se observa una mayor intensidad en esta banda, esto debido a la presencia de un desorden en los enlaces sp^2 del carbono. Dicho desorden puede ser causado por el contenido de oxígeno en la red de grafeno o remanentes de MgO como se pudo observar mediante el análisis EDS de MET, a la vez que en el espectro del grafeno reducido se ve una disminución en la intensidad de esta banda, lo cual se atribuye a la disminución de oxígeno en la red de grafeno. La banda G localizada aproximadamente a 1583 cm^{-1} para ambos materiales nos indica los enlaces C=C típicos de los materiales grafiticos, en ambos materiales podemos observar la aparición de un hombro a los 1620 cm^{-1} aproximadamente, lo cual nos indica la presencia de impurezas en la superficie del grafeno. Por último, la banda 2D localizada entre los $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$ se presenta en todos los materiales base grafito. Esta banda nos ayuda a interpretar el número de capas de grafeno en nuestro material, de manera que si esta banda presenta una alta intensidad y un afilamiento pronunciado se puede decir que se tiene un grafeno de capa simple, por lo contrario a medida que el número de capas aumenta en los grafenos, la banda 2D se amplía significativamente, lo cual es característico de los grafenos de muchas capas [38]. Al calcular la relación I_D/I_G entre las intensidades de las bandas D y G para cada material, da una relación de 0.7769 para el grafeno sin reducir y 1.33 para el grafeno reducido, lo cual nos indica que la reducción afecto la estructura del grafeno debido a que entre mayor sea el valor de esta relación significa se presentan un mayor número de desórdenes en la red del grafeno.

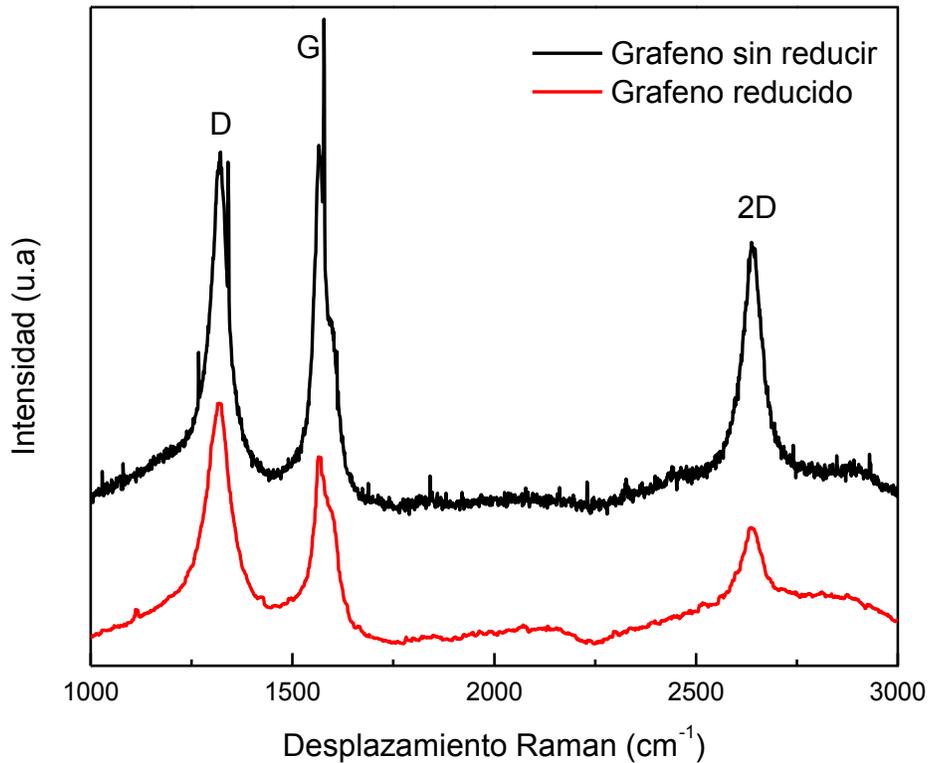


Figura 22. Analisis Raman de grafeno reducido y grafeno sin reducir.

8.3.6 Análisis de área superficial específica.

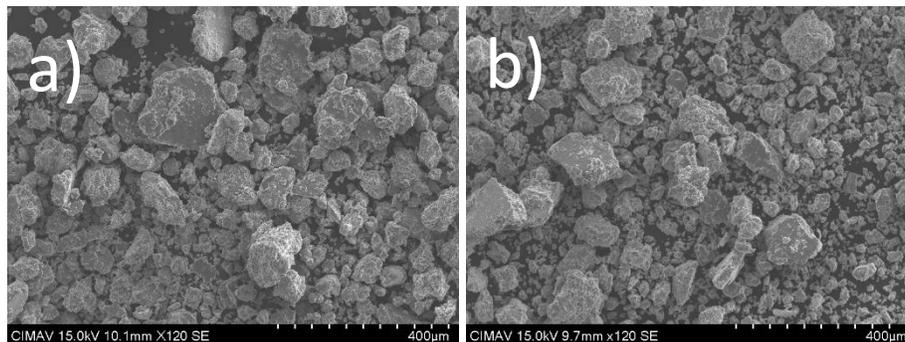
El análisis de área superficial del grafeno reducido se realizó mediante el método de adsorción de nitrógeno a su temperatura de condensación ($-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para la determinación del área superficial por el método BET [36] se tomaron 11 puntos de 0.05 a 0.3 de presión relativa (p/p_0). Lo cual dio como resultado que el grafeno reducido presenta $636.48\text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial. Se han presentado resultados de una obtención de área superficial de $640\text{ m}^2/\text{g}$ mediante reducción de los grafenos con hidrazina [39], lo cual nos demuestra que el área superficial de los grafenos reducidos que se utilizarán en este trabajo concuerdan con valores experimentales del grafeno reducido por otros métodos como el de reducción con hidrazina.

8.4 Caracterización de polvos obtenidos mediante MM.

Como se menciona con anterioridad en el procedimiento experimental, para dispersar los grafenos reducidos y no reducidos en la matriz de aluminio 7075 se utilizó el método de molienda mecánica utilizando un molino spex de alta energía, moliendo el material durante 2Hrs. Los polvos obtenidos de cada composición de adición de grafenos se analizaron mediante MEB para analizar su morfología y ver cómo afecta los distintos porcentajes de adición de grafeno a la matriz metálica de Al7075. Utilizando la técnica de MET se analizará de qué forma interactúan los grafenos con los polvos de la matriz metálica. Por último los polvos serán caracterizados mediante DRX con el fin de encontrar la presencia de fases ajenas a la matriz de Al7075.

8.4.1 Análisis de morfología de polvos mediante MEB.

El análisis de morfología mediante MEB de los polvos procesados por MM y con adición de grafenos se muestra en la figura 23, en la cual se puede observar una irregularidad en la morfología de las partículas, además que entre 0.0 y 0.05% adición de grafenos el tamaño de partícula tiende a ser mayor a la de las composiciones restantes. Esto se puede atribuir a que la adición de 0.1 hasta 1% de grafeno en la MM está actuando como parte del agente controlador del proceso debido a que el grafeno es un material base carbono, ya que la mayoría de los agentes de control están constituidos por compuestos orgánicos con alto contenido de carbono [5].



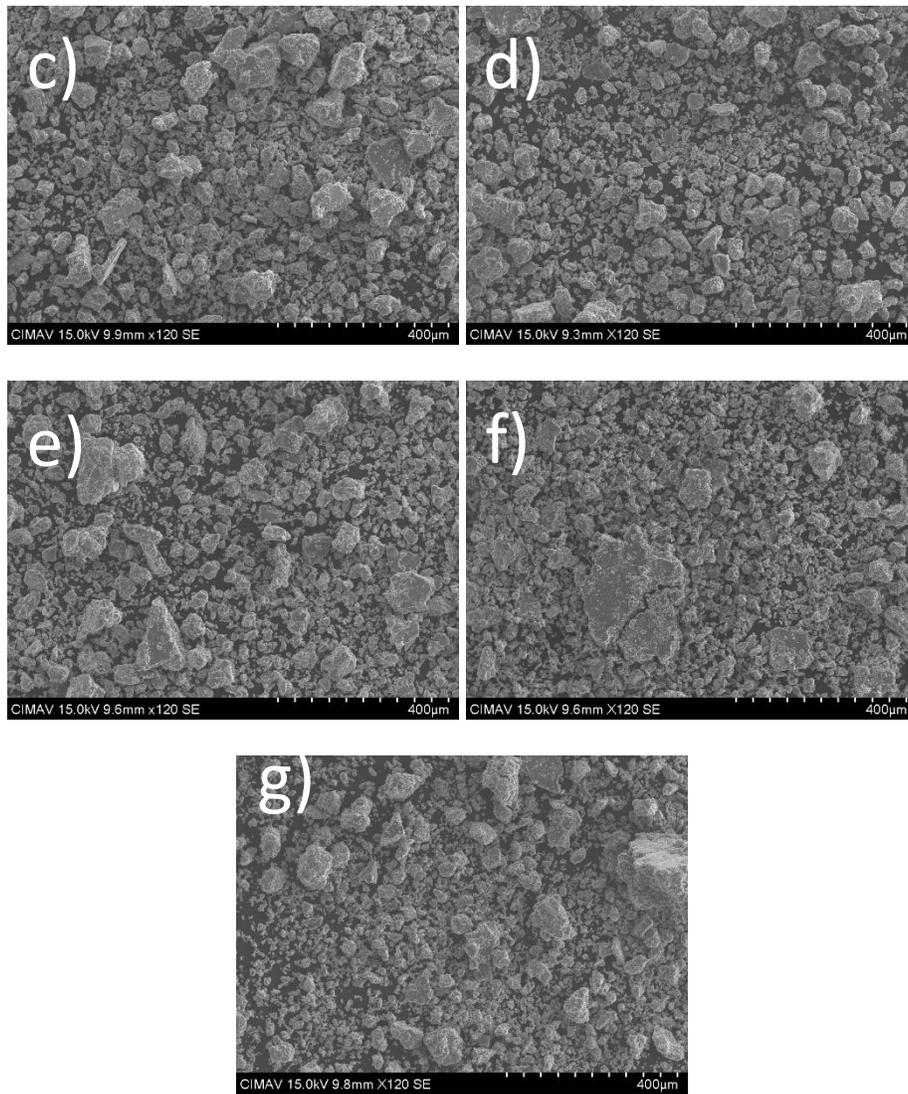


Figura 23. Morfología de polvos procesados por MM con adiciones de grafeno en porcentaje en peso de: a) 0%GPN. b) 0.05%GPN c) 0.1%GPN. d) 0.3%GPN. e) 0.5%GPN. f) 0.8%GPN. g) 1%GPN.

8.4.2 Analisis de morfología de polvos mediante MET.

Para poder analizar la forma física en la que interactúan los grafenos con la matriz de Al7075, se eligió el compuesto con adición de 1% de grafenos para ser analizado mediante esta técnica debido a que es el compuesto con mayor cantidad de grafenos y a su vez poder localizar con mayor facilidad grafenos embebidos en las partículas de Al7075. En la figura 24 podemos observar la unión del grafeno con una partícula de aluminio ocasionada por la MM.

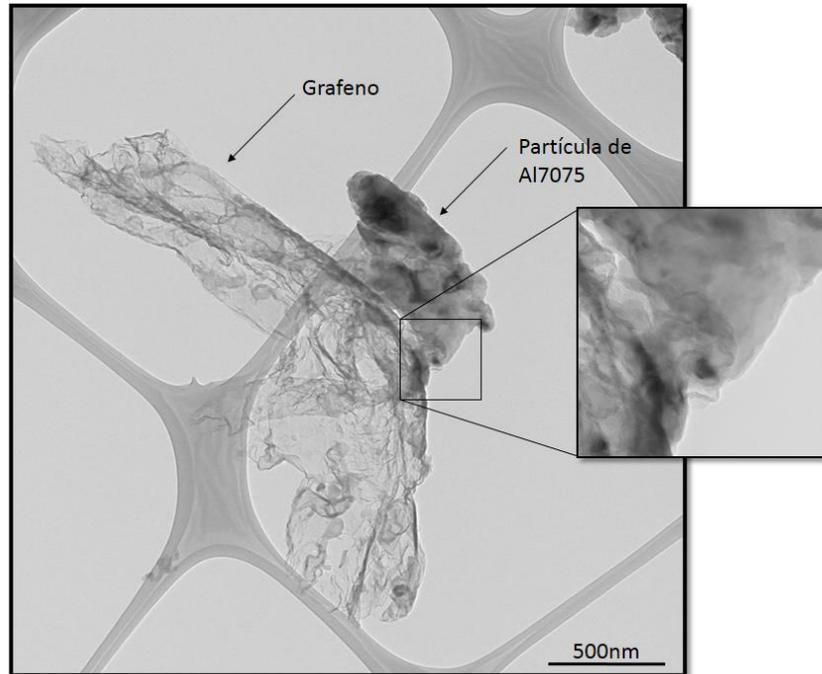
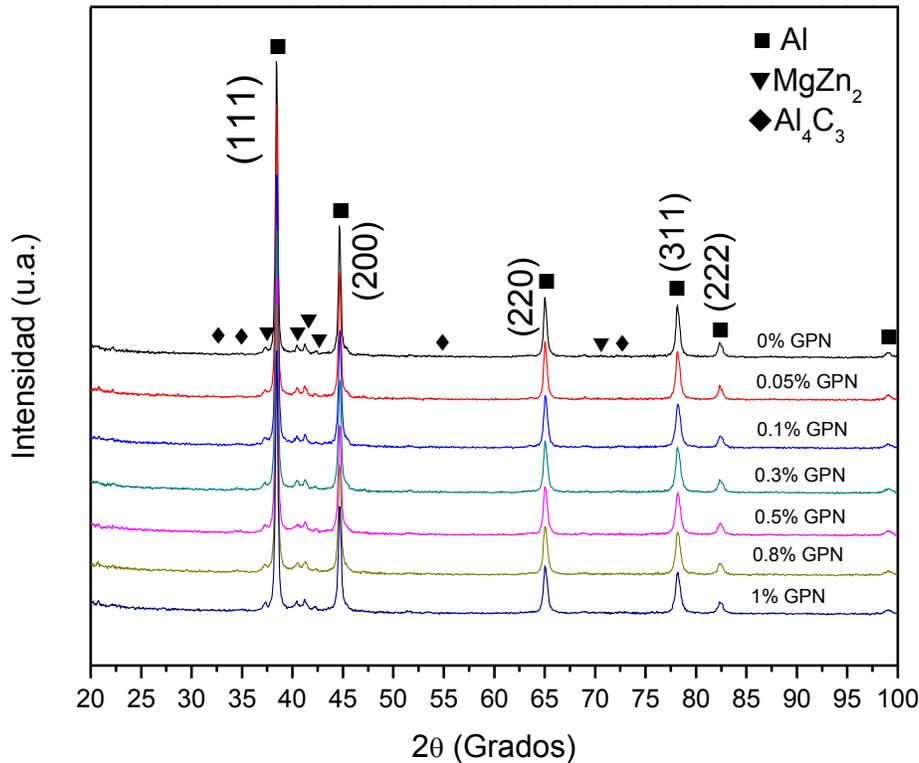


Figura 24. Union de grafeno con Al7075 por medio de MM.

8.4.3 Analisis mediante DRX de polvos obtenidos mediante MM.

Mediante la tecnica de DRX se buco la formacion de la fase Al_4C_3 (carburo de aluminio) la cual es agena a la aleacion de Al7075. La formacion de esta fase se puede dar debido al grafeno añadido en los compositos fabricados mediante MM, esto debido a la alta energia que se genera el impacto de las bolas de molienada con el material lo cual puede ocasionar la formacion de los carburos de aluminio en el material. Adicionalmente se realizo una prueba con un compuesto Al7075 con adiccion de 0.3% de grafito natural, esto con el fin de de observar si al agregar otro tipo de material base carbono (grafito) se promuebe la formacion los carburos de aluminio.

En la figura 25 se muestran los patrones de difraccion de rayos X de los compuestos fabricados, en los cuales podemos obsevar que la refleccion de la fase Al_4C_3 buscada se deberia encontrar en los angulos $2\theta = 33^\circ, 35^\circ, 55^\circ$ y 73° [40] en los cuales no se observa ninguna refleccion caracteristica del carburo de aluminio.



Grafica 25. DRX de compuestos Al-7075 con grafenos.

8.5 Consolidación de probetas para ensayos mecánicos.

Las probetas obtenidas mediante el proceso de compactación en frío midieron en promedio 6.47mm de diámetro y 12.9mm de altura. Al sinterizar las probetas se realizó una prueba preliminar para definir el tipo de sinterizado que se utilizara para todos los compuestos. Esta prueba consistió en comparar dos sinterizados, en los cuales el primer sinterizado se llevó a cabo a 475°C durante 2 h con un flujo de argón de 150cm³/min y se dejaron enfriar las muestras dentro del horno. El segundo sinterizado consistió en precalentar el horno a 200°C durante 2Hrs, subir la temperatura a 460°C y mantener la temperatura durante 4 h, finalmente aumentar la temperatura a 475°C y mantenerla durante 18 h y posteriormente se dejaron enfriar las muestras dentro del horno [37]. Para realizar esta prueba preliminar se sinterizó el compuesto con 1% de grafenos el cual es el compuesto de mayor concentración de grafenos, esto con el fin de poder observar que efecto tiene sobre las propiedades mecánicas cada sinterizado. Los resultados del módulo de Young, esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo para los distintos sinterizados se muestra en la tabla 6.

Tipo de sinterizado	Módulo de Young (GPa)	Esfuerzo de cedencia (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)
Primer sinterizado	121.87	297.79	307.17
Segundo sinterizado	115.65	312.21	361.12

Tabla 6. Prueba preliminar de ensayos mecanicos en el compuesto Al7075 1% GPN para definir tratamiento termico a utilizar.

Como se puede observar en la tabla 6, el segundo sinterizado presenta una notable mejora en las propiedades mecanicas del compuesto Al7075 1% GPN por lo cual sera el sinterizado a utilizar en el presente trabajo.

Una vez que se decidio utilizar el segundo proceso de sinterizado, se dio paso a la realizacion de un analisis de porosidad entre las probetas sometidas al proceso de sinterizacion y las probetas sin sinterizacion del compuesto Al-7075 1%GPN. Los resultados se muestran en la figura 26, en la cual se puede observar que la probeta sin ser sometida al proceso de sinterizacion presenta una porosidad del 8.96% en la matriz en comparacion a la probeta sometida al proceso de sinterizacion la cual presenta un significativa reduccion en la precencia de porosidad con 1.57% de esta en la matriz del compuesto. Esto da paso a definir la precencia de dos mecanismos de endurecimiento los cuales son la disminucion de densidad de porosidad y la disminucion de tamaño de grano. Por una parte se observa como la probeta sometiza al proceso de sinterizacion, a la ves que presenta una disminucion en la desndiad de porosidad en la matriz, se obserba una reduccion en el tamaño de grano de la matriz. Por lo cual la suma de estos dos mecanismos de endurecimiento favorecen al aumento de las propiedades mecanicas en los compuestos sometidos al proceso de sinterizacion.

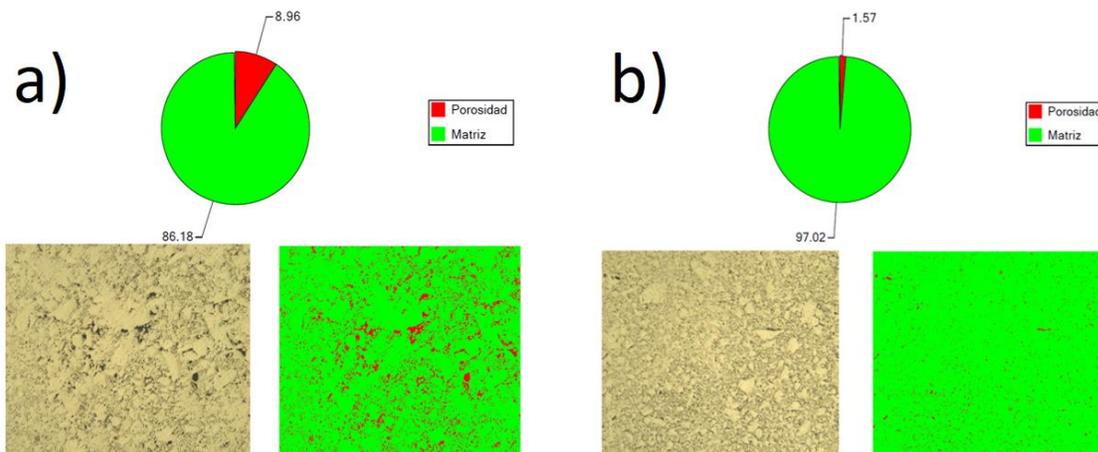


Figura 26. Analisis de porosidad y tamaño de grano en los compuestos: a) Al-7075 1%GPN sin sinterizacion. b) Al-7075 1%GPN con sinterizacion.

8.5.1 Analisis ICP de probetas sinterizadas.

Adicionalmente se realizo un analisis ICP para verificar si existe perdida de zic el cual es el principal elemento aleante en la aleacion Al-7075 y posee un punto de fusion de 420°C el cual se encuentra por debajo de los 475°C cuya temperatura es la maxima alcanzada por el sinterizado utilizado en las probetas de los distintos compuestos. En la tabla 7 se muestra los resultados de analisis ICP, en los cuales se puede observar una perdida 0.7% de Zn lo cual no afecta de gran manera esta pequeña perdida del pricipal elemento aleante ya que se encuanta cerca del limite permintido para la aleacion Al-7075.

	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
Valor min. Comercial (%)	87.1	0.18	1.2	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	5.1
Valor máx. Comercial (%)	91.4	0.28	2.0	0.5	2.9	0.3	0.4	0.2	6.1
ICP Al7075 sin sinterizar (%)	90.22	0.17	1.23	0.19	2.46	0.012	0.040	0.021	5.65
ICP Al7075 sinterizado (%)	92.34	0.16	1.23	0.20	1.06	0.014	0.02	0.02	4.95

Tabla 7. Analisis ICP de Al-7075 y Al-7075 sinterizado.

8.5.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en compuestos Al-7075 con GPN.

Una vez obtenidas las probetas sinterizadas, se les realizo un analisis DSC para poder determinar si la adicion de grafenos afecta el proceso de sinterizado en las probetas. En la figura 27 se puede obserbar los analisis DSC de los distinto compuestos fabricados, en los cuales desde el compuesto con 0% al 1% de GPN no se presenta ningun cambio significativo de flujo de calor a los 475°C, con lo cual podemos concluir que la adicion de grafenos no tiene algun efecto sobre la temperatura de sinterizado del proceso.

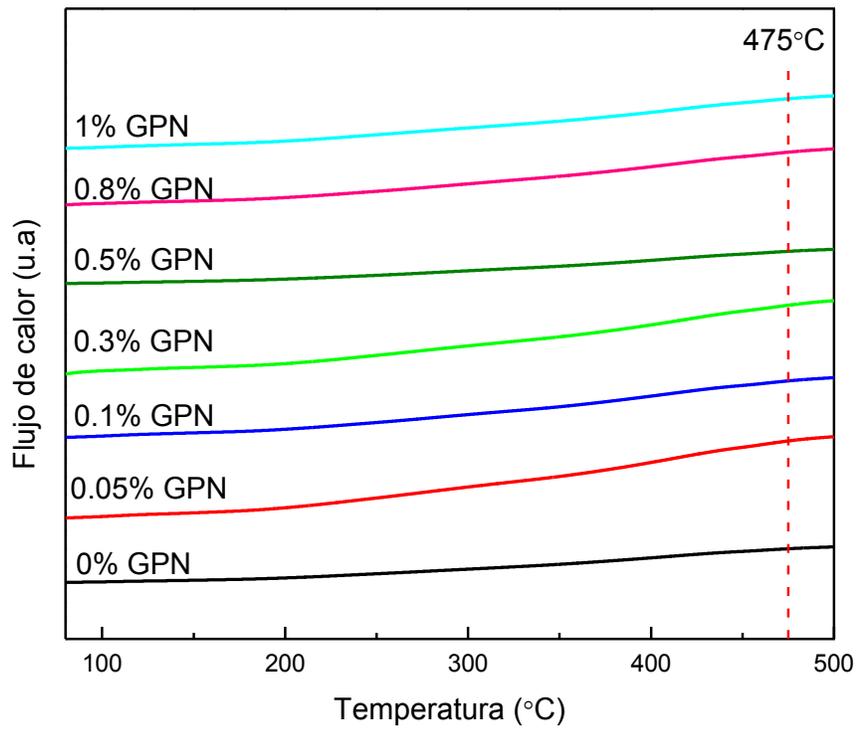


Figura 27. Análisis DSC de compuesto Al-7075 con GPN.

8.6 Ensayos Mecánicos.

Con la finalidad de observar el efecto de los grafenos sobre las propiedades mecánicas de la aleación Al-7075 con GPN, se analizaron las propiedades mecánicas de los compuestos mediante ensayos de compresión y ensayos de dureza Rocwell en la escala de medición F.

8.6.1 Ensayo de Compresión.

Mediante los ensayos de compresión se obtuvieron los resultados de cedencia, esfuerzo máximo y deformación para cada uno de los compuestos fabricados con distintos porcentajes de adición de grafenos.

8.6.2 Análisis de Cedencia.

Los resultados obtenidos del análisis de cedencia se muestran en la figura 28, en la cual podemos observar como el compuesto con una adición de 0.8% de grafenos muestra una mejora del 14.5% con un valor de 443.41 MPa con respecto al compuesto con 0% de grafenos, el cual presenta un valor de cedencia de 387.24 MPa. Cabe mencionar que la composición con 1% de grafenos muestra un comportamiento típico de saturación de reforzante y debido a esto se presenta un decremento en la propiedad mecánica de cedencia. Por los resultados obtenidos mediante este análisis se puede observar que el compuesto que alcanza el mayor valor de cedencia es el de la adición de 0.8% de grafenos.

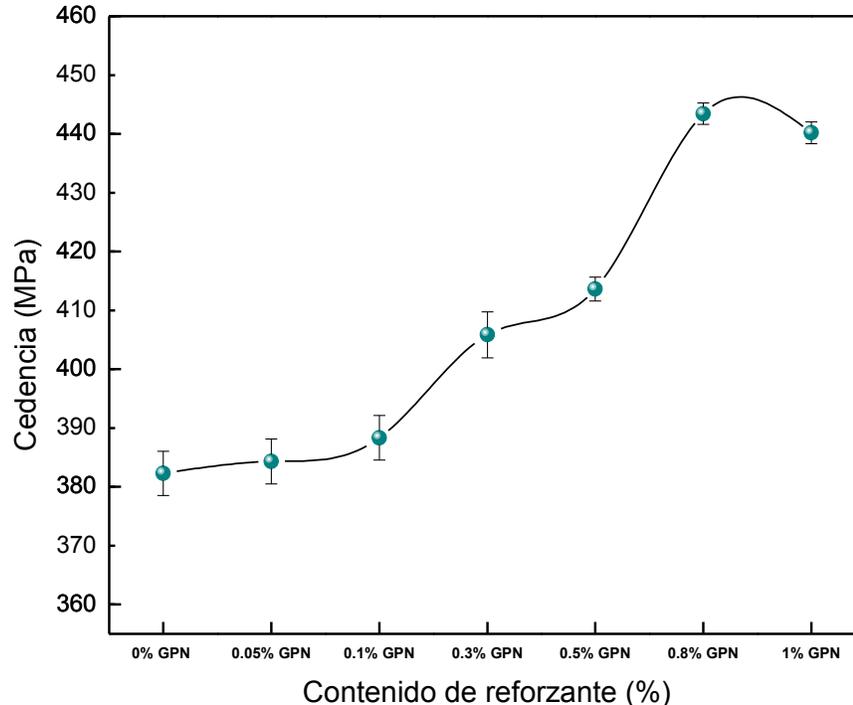


Figura 28. Valores de cedencia dependiente de la adición de grafenos en los compósitos sometidos al ensayo de compresión.

8.6.3 Analisis de Esfuerzo Máximo.

El analisis de esfuerzo maximo en los compositos se muestra en la figura 29. En la cual se observa como desde la composicion de 0% de grafenos hasta la composicion de 0.5% de grafenos existe una tendencia al aumento del ezfuerzo máximo y esta tiende a disminuir apartir de este punto de 0.5% de grafenos. El valor del esfuerzo maximo en el punto de 0.5% de grafenos es de 642.37 MPa lo cual es una mejora del 37.61% con respecto al compuesto con 0% de grafenos en el cual se obtuvo un esfuerzo máximo de 468.33 MPa. El comportamiento del ezfuerzo maximo conforme a la adiccion de grafenos presenta una tendencia a incrementar al igual que en el caso de la cedencia, solo que el valor máximo alcanzado en este ensayo se presento en el compuesto de 0.5% de grafenos.

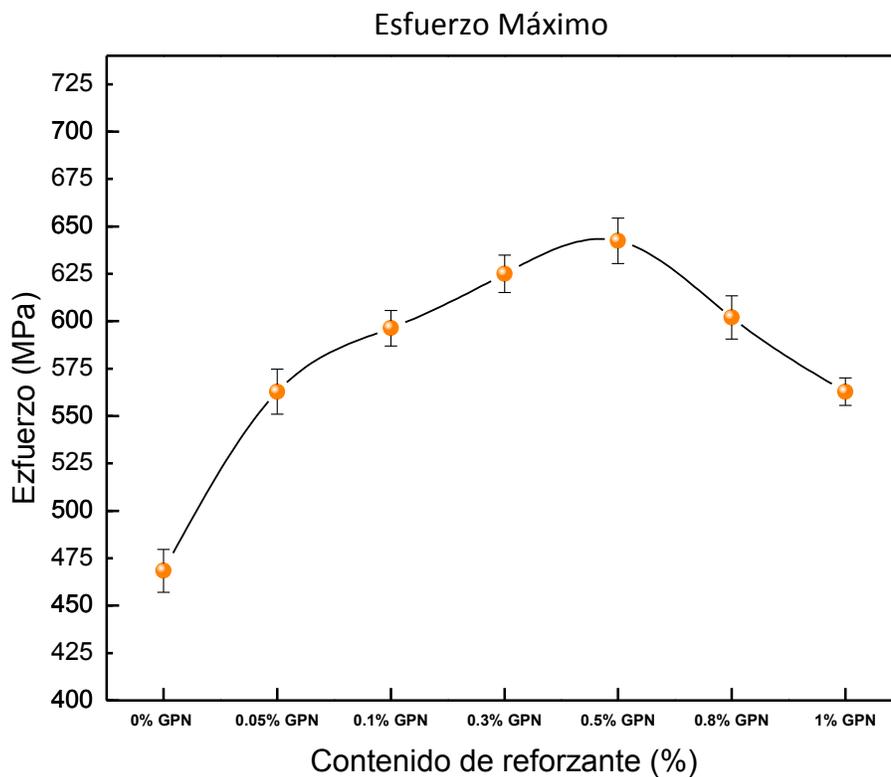


Figura 29. Valores de esfuerzo máximo dependiente de la adición de grafenos en los compósitos sometidos al ensayo de compresión.

8.6.4 Análisis de deformación.

El análisis de deformación se observa que dentro del rango de adición de 0.05% a 0.8% de grafenos existe un aumento en la deformación máxima en comparación con el compuesto con 0% de grafenos y al llegar a la composición de 1% de grafenos se alcanza una saturación de reforzante y la deformación disminuye un 45.15% con respecto al compuesto como 0% de grafenos. Por otro lado, el compuesto 0.3% de grafenos demostró una mejora del 274% con respecto al compuesto con 0% de grafenos. En la figura 30 a) se muestra la deformación máxima alcanzada para cada compuesto a su vez que en la figura 30 b) se muestra la comparación entre el compuesto sin grafenos y el compuesto con 0.3% de grafenos, el cual presentó el valor máximo de deformación.

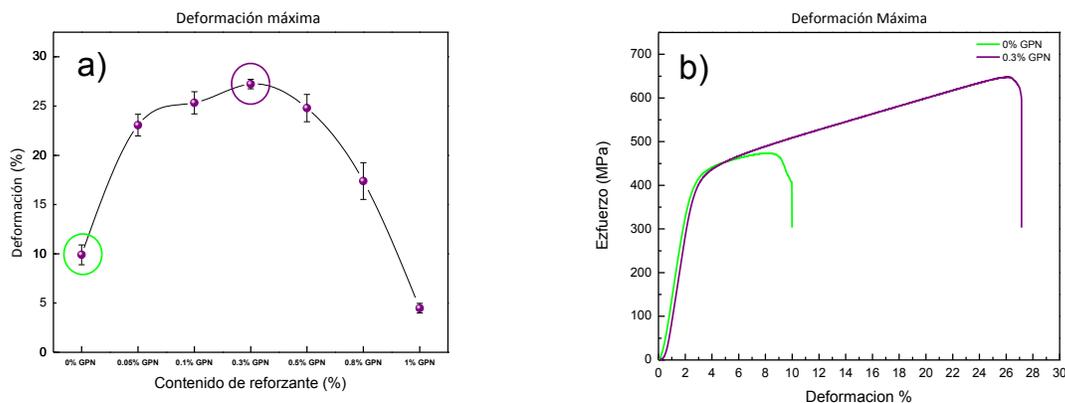


Figura 30. a) Deformación máxima de compuestos Al7075-GPN. b) Comparación entre compuesto sin reforzante y valor máximo de deformación alcanzado en compuesto con 0.3% de grafenos.

8.6.5 Ensayo de Dureza.

La dureza de los compuestos Al7075-GPN se determinó mediante los análisis de macrodureza, en los cuales los resultados de este ensayo para los distintos compuestos se sometieron a una comparación entre sí para demostrar la relación que existe entre las diferentes concentraciones de adición de grafenos a la matriz metálica de Al-7075.

8.6.6 Ensayo de Macrodureza.

Los resultados del ensayo de macrodureza se muestran en la figura 31, en los cuales se puede observar la tendencia de aumentar la dureza con respecto a la adición de grafenos, lo cual es un comportamiento típico al ir agregando un material reforzante a una matriz más dúctil que

el reforzante, ya que la matriz va adaptando la propiedad de mayor dureza del reforzante conforme se va aumentando el porcentaje del mismo.

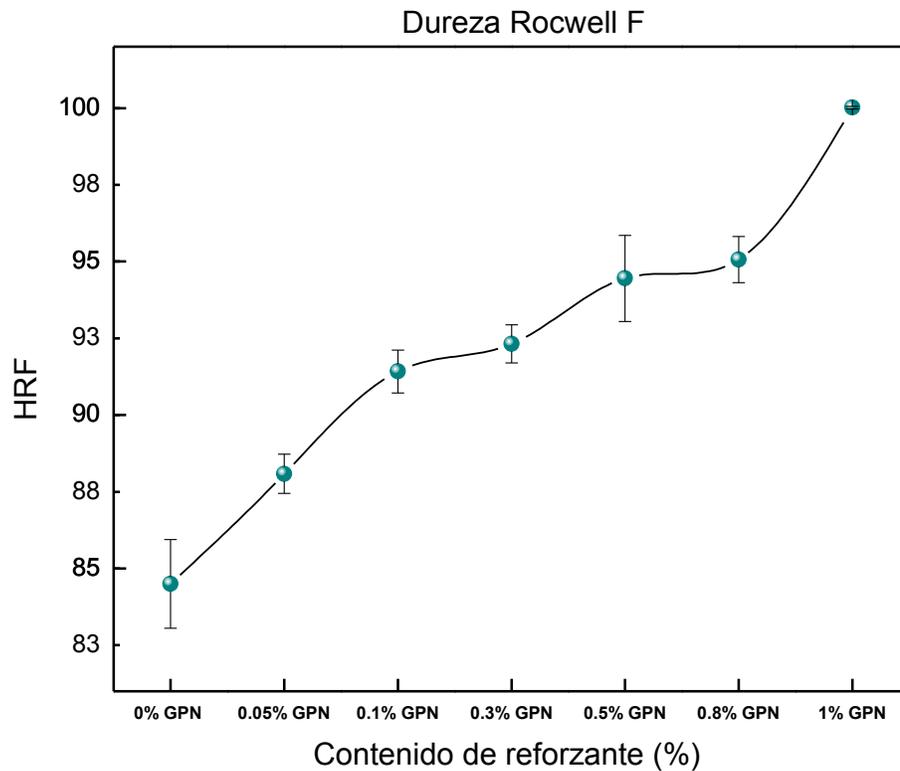


Figura 31. Ensayo de macrodureza en escala HRF.

8.6.7 Comparación de las propiedades mecánicas.

En la tabla 8 se muestra de manera resumida las propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de compresión y dureza de los compuestos Al-7075 con GPN y su comparación con la aleación Al-7075 sin tratamiento térmico y la aleación Al-7075 con tratamiento térmico T6.

Composición	σ_y (MPa)	Error Std	σ_{Max} (MPa)	Error Std	Def. (%)	Error Std	M.Young (GPa)	Error Std	HRF	Error Std
0.00% GPN	387.27	3.76	468.33	11.26	9.90	1.00	19.07	0.34	84.5	1.44
0.05% GPN	384.30	3.80	562.83	11.86	23.06	1.10	17.76	17.76	88.08	0.63
0.10% GPN	388.32	3.79	596.29	9.34	23.33	1.12	18.81	0.18	91.41	0.69
0.30% GPN	405.82	3.91	625.03	9.87	27.22	0.47	18.74	0.36	92.31	0.61
0.50% GPN	413.60	2.02	642.37	11.99	24.80	1.38	20.73	0.35	94.45	2.20
0.80% GPN	443.41	3.82	602.04	11.41	17.38	1.87	19.78	0.32	95.06	0.75
1.00% GPN	440.17	1.84	562.81	7.29	4.47	0.48	19.65	0.38	100.01	0.43
Al7075	96	---	221	---	---	---	---	---		
Al7075-T6	503	---	572	---	---	---	---	---	82HRB	---

Tabla 8. Comparación de resultados de los análisis mecánicos en los compuestos Al7075-GPN.

8.7 Análisis de interacción de grafenos con la matriz metálica mediante MET.

Para poder realizar el análisis de interacción de los grafenos con la matriz metálica de Al7075, se prepararon muestras mediante la técnica de FIB de los compósitos Al7075-1%GPN y Al7075-0.3%GPN, de los cuales se muestran los resultados a continuación.

8.7.1 Análisis del compuesto Al-7075 1%GPN.

El análisis de MET del compuesto Al-70751%GPN principalmente demostró la formación de carburos de aluminio (Al_4C_3), los cuales no se pudieron detectar mediante DRX debido al límite de detección del equipo. Adicionalmente se realizó un análisis de medición de distancia interplanar en los carburos de aluminio para demostrar que corresponden las distancias de estos carburos con la ficha cristalográfica del carburo de aluminio como se muestra en la figura 32. Sin embargo el compuesto Al-7075 1%GPN al no ser uno de los compuestos con mejores propiedades mecánicas, se puede atribuir que la formación de estos carburos de aluminio no son los principales aportadores en la mejora de las propiedades mecánicas.

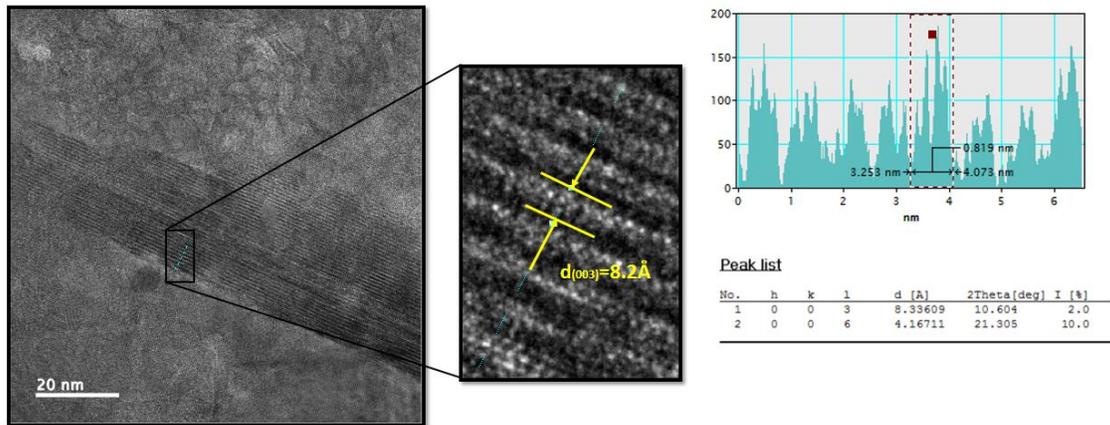


Figura 32. Formación y medición de carburo de aluminio en compuesto Al-7075 1%GPN.

8.7.2 Análisis del compuesto Al7075 0.3%GPN.

En el análisis mediante MET del compuesto Al-7075 0.3% GPN se encontraron grafenos localizados cerca del límite de grano de la matriz en la figura 33 a), lo cual es considerado como otro mecanismo de endurecimiento a la vez que en la figura 33 b) se observan grafenos de dos capas, lo que nos dice que al ser sometidos los compuestos a la MM está a su vez ayuda a la exfoliación de las capas de grafenos, la disminución en longitud y número de capas de grafenos cumple a su vez la función de mecanismo endureciendo en la cual al tener partículas de menor tamaño reforzando la matriz esto mejora las propiedades mecánicas de la misma.

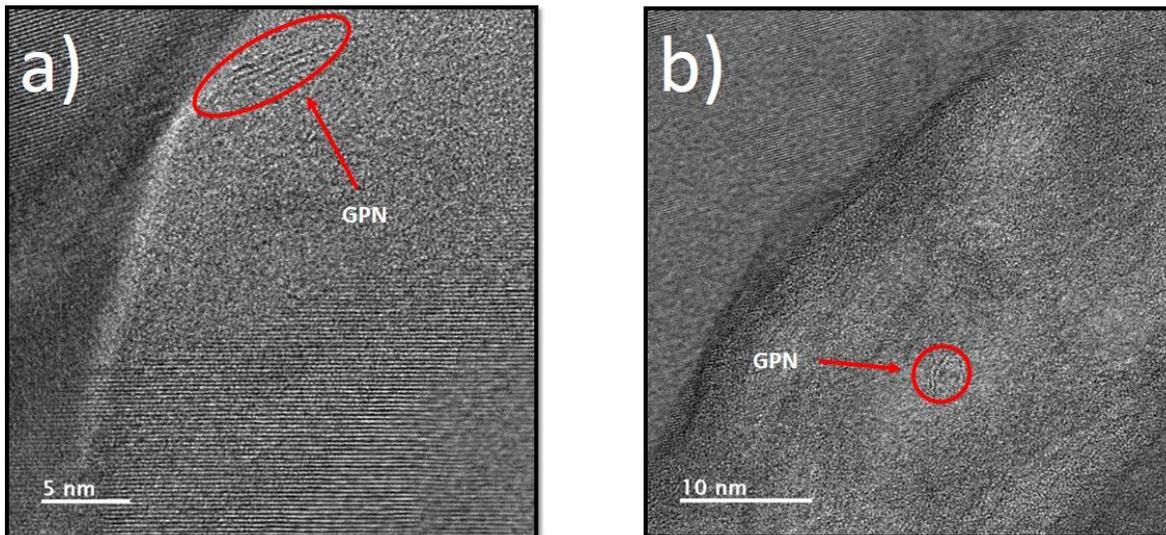


Figura 33. Análisis de compuesto Al-7075 1%GPN mediante MET.

8.8 Trabajo adicional.

Como trabajo adicional se realizó una prueba con adición de 0.3% de grafito a la matriz de aluminio 7075 con el fin de poder determinar si la formación de carburos de aluminio es el mayor aportador al incremento en las propiedades mecánicas o lo son los grafenos en sí.

8.8.1 Análisis de compuesto Al7075 0.3% Grafito mediante DRX y MET.

En el análisis adicional de DRX del compuesto Al7075-0.3% Grafito se observa en la figura 34 que no se encontró presencia de las reflexiones características de los carburos de aluminio para este compuesto. A su vez que en la figura 35 para el mismo compuesto se muestra mediante MET la presencia de grafito el cual es característico por contar con múltiples capas en su estructura además de una longitud mayor que los grafenos presentes en los compuestos antes analizados.

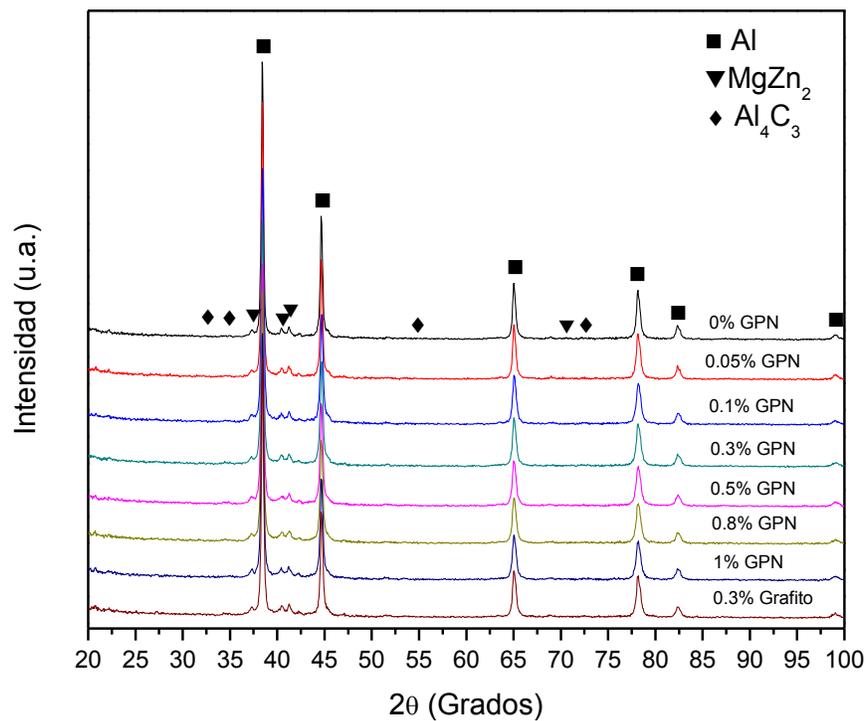


Figura 34. DRX de compuestos Al7075 con grafeno y compuesto Al7075 con 0.3% de grafito natural.

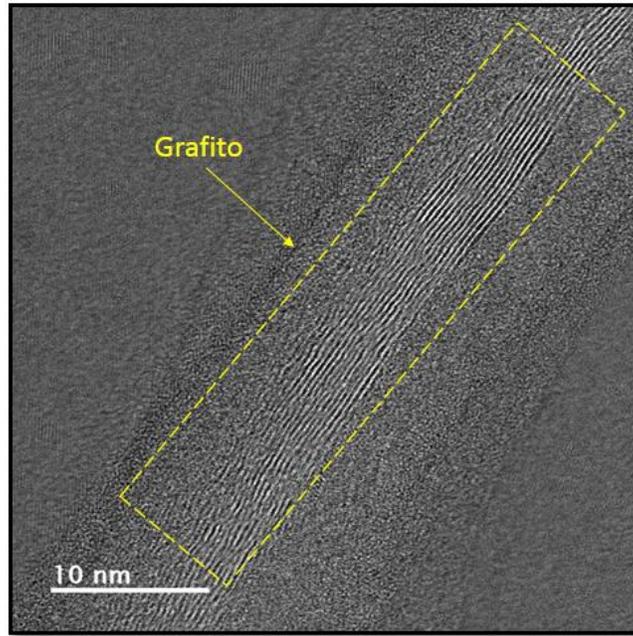


Figura 35. Análisis mediante MET del compuesto Al-7075 0.3% grafito.

9. Conclusiones.

- La síntesis de grafenos mediante el método de hielo seco permite obtener grafenos multicapa con una pureza relativamente alta (95%).
- El método de hielo seco presenta una eficiencia del 0.9058% de obtención de grafenos en relación a la materia prima utilizada para su obtención.
- Atraves de la técnica de molienda mecánica se logró incorporar los grafenos de manera homogénea a la matriz de Al 7075.
- Al añadir cantidades de grafenos entre 0.3 a 0.8% a la matriz de Al-7075, se obtiene una mejora significativa en las propiedades mecánicas (σ_y , σ_{max} y dureza) de la matriz.
- Al utilizar un método de sinterizado para los compuestos Al-7075 GPN el cual alcanza como máxima temperatura los 475°C no se ve afectada la integridad de los grafenos en la matriz debido a que esta temperatura no es suficiente para llegar a degradar a los mismos.
- En base a pruebas mecánicas de compresión se determinó el tipo de grafeno que interactúa con la matriz de Al 7075.
- La exfoliación de grafenos ocasionada por la MM promueve la disminución del número de capas en los grafenos.
- Los mecanismos de endurecimiento que se presentan en los compuestos con mejores propiedades mecánicas son: Reducción de tamaño de grano, localización de reforzante en los límites de grano, reforzantes de tamaño pequeño en la matriz, transferencia de carga a las partículas reforzantes y disminución de densidad de porosidad en la matriz.

10. Referencias Bibliográficas.

- [1] Askeland Donald R. Ciencia e ingeniería de los materiales. Materiales compuestos; Capitulo 16, International Thomson editores, tercera edición, 1998.
- [2] Benjamin, J. S. (1976). *Sci. Am.* 234(5):40–48.
- [3] Koch, C. C. (1991). In: Cahn, R. W., ed. *Processing of Metals and Alloys*, Vol. 15 of *Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment*. Weinheim: VCH, pp. 193–245.
- [4] Bakker, H., Zhou, G. F., Yang, H. (1995). *Prog. Mater. Sci.* 39:159–241.
- [5] Suryanarayana, C. (1995). *Bibliography on Mechanical Alloying and Milling*. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing.
- [6] Lu, L., Lai, M. O. (1998). *Mechanical Alloying*. Boston: Kluwer.
- [7] Murty, B. S., Ranganathan, S. (1998). *Int. Mater. Rev.* 43:101–141.
- [8] Soni, P. R. (2000). *Mechanical Alloying*. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing.
- [9] Sherif El-Eskandarany, M. (2001). *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*. New York: William Andrew.
- [10] Suryanarayana, C. (2001). *Prog. Mater. Sci.* 46:1–184.
- [11] Takacs, L. (2002). *Prog. Mater. Sci.* 47:355–414.
- [12] Duplock EJ, Scheffler M, Lindan PJD. Hallmark of perfect graphene. *Phys Rev Lett* 2004;92(22):225502.
- [13] Sheehy DE, Schmalian J. Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. *Phys Rev B* 2009;80(19):193411.
- [14] Papageorgiou, Dimitrios G., Kinloch, Ian A., Young, Robert J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* Volume 90, October 2017, Pages 75-127.
- [15] Geim AK. Nobel lecture: random walk to graphene. *Rev Mod Phys* 2011;83(3):851.
- [16] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 2009;324 (5932):1312–4.

- [17] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol* 2008;3(9):563–8.
- [18] Niu L, Coleman JN, Zhang H, Shin H, Chhowalla M, Zheng Z. Production of two-dimensional nanomaterials via liquid-based direct exfoliation. *Small* 2016;12(3):272–93.
- [19] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat Mater* 2015;14(3):271–9.
- [20] Juan Zhang, Tian Tian, Youhu Chen, Yufang Niu, Jie Tang, Lu-Chang Qin, Synthesis of graphene from dry ice in flames and its application in supercapacitors, *Chemical Physics Letters* 591 (2014) 78–81.
- [21] Brodie B. Sur le poids atomique du graphite. *Ann Chim Phys* 1860;59(466):472.
- [22] Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80(6). 1339-1339.
- [23] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Ber Dtsch Chem Ges* 1898;31(2):1481–7.
- [24] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39(1):228–40.
- [25] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007;45(7):1558–65.
- [26] Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H, et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J Phys Chem C* 2008;112(22):8192–5.
- [27] Chen W, Yan L, Bangal P. Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds. *J Phys Chem C* 2010;114(47):19885–90.
- [28] Zhang H-B, Wang J-W, Yan Q, Zheng W-G, Chen C, Yu Z-Z. Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. *J Mater Chem* 2011;21(14):5392–7.
- [29] Chen W, Yan L, Bangal PR. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* 2010;48(4):1146–52.
- [30] Bianco A, Cheng H-M, Enoki T, Gogotsi Y, Hurt RH, Koratkar N, et al. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* 2013;65:1–6.

- [31] Wick P, Louw-Gaume AE, Kucki M, Krug HF, Kostarelos K, Fadeel B, et al. Classification framework for graphene-based materials. *Angew Chem Int Ed* 2014;53(30):7714–8.
- [32] ASM Metals Handbook Vol.2. “Properties and selection: Nonferrous alloys and specialpurpos materials”. ASM international handbook committee, Second edition, 1992.
- [33] información de 7075 y propiedades
- [34] Benjamin, J. S. (1976). *Sci. Am.* 234(5):40–48.
- [35] Paulchamy B, Arthi G, Lignesh B, A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial, *J Nanomed Nanotechnol* 2015, 6:1.
- [36] S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- [37] Flores Campos Rubén. “Efecto de la dispersión de partículas nanométricas de plata en una aleación de aluminio 7075”. Centro de investigación en materiales avanzados, s.c. Chihuahua Chihuahua 2012.
- [38] Zheng Yan, Andrew R. Barron. *Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy*.
- [39] Srinivas Gadipelli, Zheng Xiao Guo, *Synthesis and gas sorption, storage and separation Progress in Materials Science, Volume 69, 2015, Pages 1-60*.
- [40] Pérez Bustamante Raúl. “Compósitos Aluminio-nanotubos de carbono producidos por molienda mecánica”. Centro de investigación en materiales avanzados, s.c. Chihuahua Chihuahua 2008.