



CENTRO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.
POSGRADO

Compósitos Aluminio-Nanotubos de carbono producidos por molienda mecánica

Tesis que como requisito para obtener el Grado de Maestro en Ciencia
de Materiales presenta:

Raul Pérez Bustamante

Directores de tesis

Dr. Roberto Martínez Sánchez
Dr. Mario Miki Yoshida

Chihuahua, Chih., 18 de Septiembre de 2008

Agradezco a mi familia por el apoyo y motivación otorgado durante estos dos años de estudio. A mis asesores, Dr. Roberto Martínez Sánchez y Dr. Mario Miki Yoshida por su guía y consejos. Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado.

Por su valiosa asistencia técnica agradezco a M.C. Ivanovich Estrada, Dra. Patricia Amézaga, Ing. Wilber Antúnez, Ing. Arturo Hernández, Ing. Daniel Lardizábal, M.C. Enrique Torres, Ing. Rubén Castañeda, M.C. Carla Campos, Ing. Joselin Sáenz, M.C. Raúl Ochoa, Ing. Carlos Ornelas

I. Introducción.	3
1.1 Nanotecnología	4
1.2 Nanotubos de carbono.	4
1.2.1 Métodos de síntesis de nanotubos de carbono.	6
1.3 Compósitos de matriz metálica.	7
1.4 El aluminio.	8
1.5 Molienda mecánica y aleado mecánico.	10
1.6 Extrusión	13
1.7 Compósitos Aluminio-nanotubos de carbono	13
1.8 Objetivos, metas y justificación	13
1.8.1 Objetivos	13
1.8.2 Metas	14
1.8.3 Justificación	14
II. Desarrollo experimental	16
2.1 Producción de nanotubos de carbono por spray pirolisis.	16
2.2 Producción de nanotubos de carbono por depósito químico en fase de vapor.	17
2.3 Producción de compuesto base aluminio.	18
2.4 Métodos de caracterización de materiales y compósitos.	22
2.4.1 Técnicas de caracterización para NTC	22
2.4.2 Técnicas de caracterización para compósitos Aluminio-Nanotubos de carbono	23
III. Resultados y discusión.	27
3.1 Producción de nanotubos de carbono por spray pirolisis.	27
3.2 Producción de nanotubos de carbono por depósito químico en fase de vapor del precursor ferroceno/tolueno	30
3.3 Producción de compósitos base aluminio.	34
3.3.1 Caracterización microestructural en compósitos Al-NTC	34
3.3.2 Caracterización mecánica en compósitos Al-NTC.	46
IV. Conclusiones.	53
4.1 Producción de nanotubos de carbono por spray pirolisis y por depósito químico en fase de vapor	53
4.2 Producción de compósitos base aluminio.	53
Bibliografía Citada	57

III. Resumen

Compósitos Aluminio-Nanotubos de Carbono (Al-NCT) fueron producidos exitosamente a través molienda mecánica seguido de compactación en frío y después extrusión en caliente. Nanotubos de carbono (NTC) fueron adicionados en bajas concentraciones (0.00% – 2.00% en peso). Como referencia y punto de comparación se prepararon compósitos por la sola mezcla y dispersión de NTC en Aluminio. El material reforzante (NTC) fue producido mediante dos rutas. El primer método de síntesis se llevo a cabo a través de spray pirolisis (SP) mediante un sistema de tubos concéntricos. Productos obtenidos a través de esta técnica presentaron una morfología consistente en alambres o fibras con diámetros de $\sim 80\text{nm}$ y una pureza de $\sim 92\%$. En la segunda ruta de síntesis se produjeron NTC mediante depósito químico en fase de vapor (DQV) de la solución ferroceno/tolueno. La morfología presentada en estos materiales mostró NTC bien definidos tanto en la parte central como en los extremos. NTC producidos por DQV mostraron un contenido de Hierro menor a 2.00%. NTC producidos por las rutas antes mencionadas fueron utilizados como la fase reforzante en la preparación de compósitos base Aluminio. Se encontró la formación de un carburo de aluminio en los productos molidos. Análisis calorimétricos indicaron que los compósitos presentaban una buena estabilidad térmica. La interacción de los NTC con la matriz de Aluminio fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre la superficie de la fractura después del ensayo de tensión. Resultados obtenidos de los ensayos de microdureza y tensión indicaron que la concentración de NTC tiene un efecto importante sobre las propiedades mecánicas de los compósitos Al-NCT.

Aluminum-Carbon nanotubes (Al-CNT) composites were successfully produced through mechanical milling, cold consolidation and hot extrusion. Carbon nanotubes (CNT) were added in low concentrations (0.00% 2.00 wt. %). As reference point for comparison, Al-CNT composites were prepared in the as-mixed condition and then dispersed into the Aluminum matrix. CNT were produced by two routes. The first synthesis method was carried by spray pyrolysis (SP) through a system of concentric tubes. Products obtained through this technique showed a morphology consisting of wires and fibers with diameters about 80 nm and a content of carbon about 92%. In the second route of synthesis CNT were produced by chemical vapour deposition (CVD) of ferrocene/toluene solution. The morphology presented in these materials showed that CNT synthesized by CVD have well defined form of tube in all the length of its growth. The content of Carbon presented in materials synthesized by this route is less to 2.00% CNT prepared by the routes above mentioned were used as material reinforcement in the preparation of Al-based composites. Aluminum carbide was found in the milled products. Products prepared by mechanical milling and the as-mixed condition shown a good thermal stability. The interaction between CNT and Al matrix was analyzed by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) on the fracture surface after tensile test. Results from microhardness and tensile test showed that the concentration of CNT has a positive effect in the mechanical properties of the composites prepared by mechanical milling.

I. Introducción

1.1 Nanotecnología

Hoy en día la nanotecnología es considerada como el futuro en el desarrollo de técnicas avanzadas en manufactura debido a que es posible alcanzar límites de exactitud en la escala nanométrica. Las tendencias en el desarrollo de nuevas tecnologías llevan a la ciencia hacia tendencias donde la precisión y la miniaturización son cada día más importantes.

El desarrollo de materiales nanoestructurados ha tenido un creciente interés debido a que permiten el acceso al estudio de sus propiedades magnéticas, electrónicas y mecánicas a un nivel nanométrico. Los nanotubos de carbono pertenecen a este promisorio grupo de materiales nanoestructurados. Estos materiales contienen una o varias capas de grafito con diámetros que van desde 0.4 nm hasta decenas de nanómetros.

La nanociencia es el estudio y la manipulación a nivel nanométrico (molecular) de las propiedades estructurales, físicas y/o químicas de los materiales. La nanotecnología es el aprovechamiento de la nanociencia en aplicaciones útiles a la humanidad.

1.2 Nanotubos de carbono (NTC)

Desde el descubrimiento de los NTC (Iijima 1991), han sido constantemente analizados por un gran grupo de investigadores en el mundo. Para explicar la estructura que tienen los NTC es necesario considerar la diferencia existente entre la estructura del diamante y la estructura del grafito, **Figura 1.1**.

En la estructura del diamante, **Figura 1.1a**, cada átomo está unido a otros cuatro en una red tridimensional mediante enlaces covalentes, la cual da al diamante su fuerza. Por otro lado, en el grafito, **Figura 1.1b**, los átomos de carbono presentan tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal). El enlace covalente

entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van Der Waals, y son mucho más débiles. Debido a que los enlaces interplanares son relativamente débiles, existe un deslizamiento entre planos. Esto indica que, mientras el diamante es isotrópico el grafito es anisotrópico.

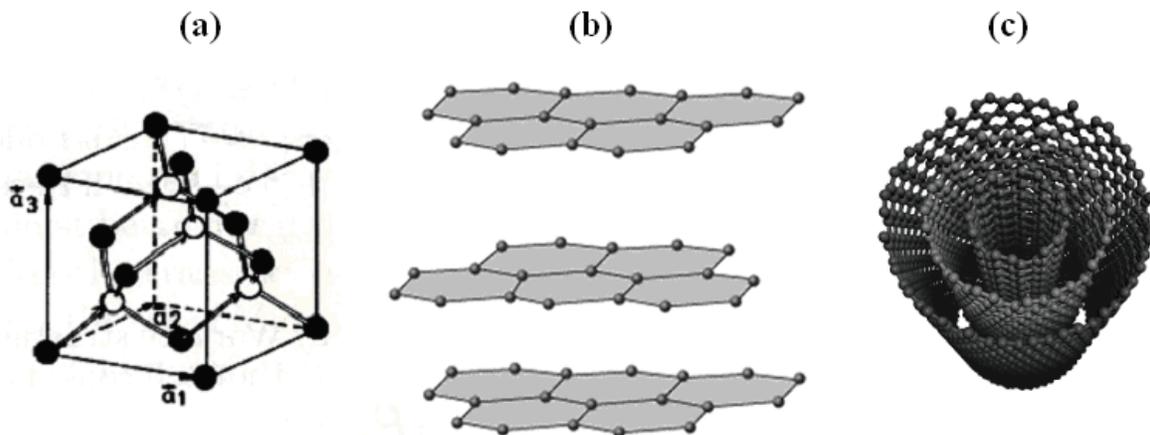


Figura 1.1 (a) Estructura del diamante. (b) Estructura del grafito. (c) Estructura de un NTC

La estructura del NTC, **Figura 1.1c**, es similar a la del grafito, con la diferencia de que las capas están acomodadas de manera tal que forman un tubo. Una sola capa de grafito forma un nanotubo de pared simple (NPS), mientras que varias capas de grafito forman un nanotubo de pared múltiple (NPM). De acuerdo a cálculos teóricos la distancia entre dos capas es de 3.39 Å, ligeramente mayor que en el grafito. Basado en micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) la separación entre capas para NPM es de 3.4 Å (Iijima 1993). Los enlaces C-C de los NTC tienen una longitud de 0.14 nm que son más cortos que los enlaces del diamante, indicando que el material es más fuerte (Jean-Marc Bonard 2001). En lo referente a sus propiedades mecánicas, tanto NPS como NPM tienen excepcionales propiedades mecánicas. Presentan un modulo de Young de 1-5 TPa. Su resistencia a la tracción se encuentra en la región de 150 GPa (B. G. Demczyk, *et al.*, 2002; PJF 2003; Rodney S. Ruoff, *et al.*, 2003; Heer 2004).

1.2.1 Métodos de síntesis de NTC.

Nanotubos de carbono han sido tradicionalmente preparados por descarga de arco mediante la evaporación del grafito o abrasión laser. Varios otros métodos se han aplicado en la síntesis de NTC, entre ellos llama la atención la síntesis por spray pirólisis (SP) la cual es ampliamente usada en la preparación de películas delgadas de metales y óxidos metálicos (M. Miki-Yoshida, *et al.*, 2006; F. Paraguay-Delgado, *et al.*, 2008). En este método se hace incidir sobre un sustrato el cual ha sido previamente calentado (700-900°C) un rocío formado por un gas portador (inerte al sistema). La solución se descompone sobre la superficie del sustrato formando una película. La principal ventaja de este método es que permite en la generación continua de partículas frescas a lo largo del proceso de síntesis. Esto lleva a la posibilidad de llevar el método a una escala de producción continua o semicontinua. Avances importantes en la síntesis de NTC por medio de este método ya han sido reportados (A. Aguilar-Elguézabal, *et al.*, 2006; D.H. Galvan, *et al.*, 2006; A. Santos-Beltrán, *et al.*, 2007; W. Antúnez-Flores, *et al.*, En prensa).

Otra alternativa en la producción de NTC es por medio del depósito químico en fase de vapor (DQV), donde dos hornos son colocados en serie. El ferroceno es utilizado como catalizador. En el primer horno la vaporización del catalizador del carbono es mantenida a una temperatura relativamente baja (temperatura de sublimación del

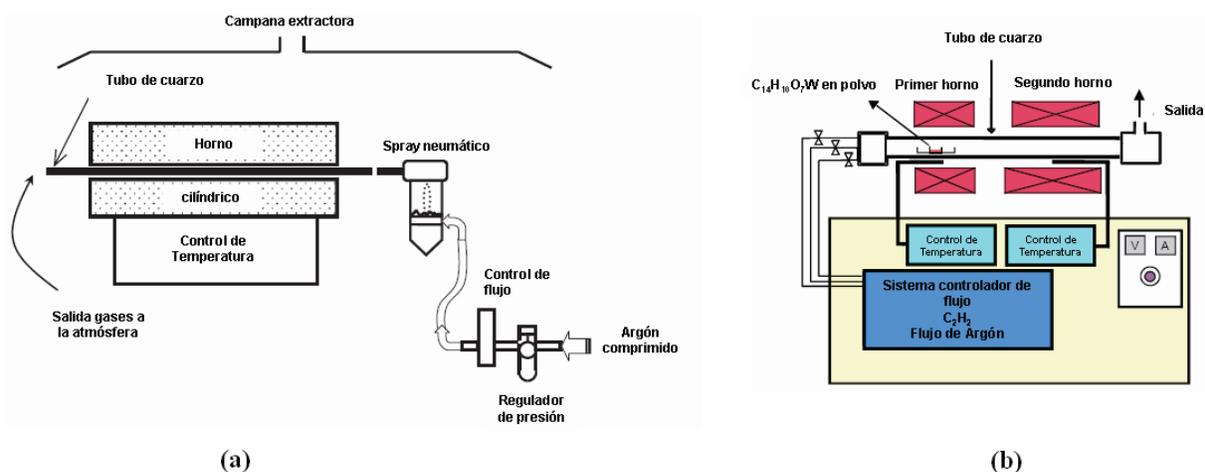


Figura 1.2 (a) Sistema de producción de NTC por spray pirólisis y (b) depósito químico en fase de vapor.

ferroceno). Partículas finas son formadas y cuando alcanzan el segundo horno las partículas de carbono son absorbidas y difundidas hacia partículas metálicas catalíticas. Aquí, son sintetizadas en nanotubos de carbono (Cheol Jin Lee, *et al.*, 2002). Al igual que en el método de spray pirólisis debido al depósito continuo de vapor sobre un sustrato, este método tiene aplicaciones industriales dando paso a la producción de NTC de manera continua o semicontinua y la capacidad de síntesis a través de diversos reactivos (Yoon Huh, *et al.*, 2006).

Adicionalmente se presenta en este trabajo, avances importantes en los sistemas de producción de NTC por medio de SP donde se investigó el efecto en la morfología para tiempos mayores y superficies de depósitos mayores a las reportadas anteriormente por este método de síntesis de NTC, **Figura 1.2a** (A. Aguilar-Elguézabal, *et al.* 2006). Por DQV se presenta una modificación al diagrama presentado en la **Figura 1.2b** donde se sustituyó el primer horno por un dispositivo más preciso en el control de la temperatura, utilizando el mismo precursor que en la síntesis por SP.

1.3 Compósitos de matriz metálica (CMM).

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos o más materiales que permite conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener de los materiales originales. La obtención de propiedades únicas es posible a través de la combinación de estos materiales. En general un compósito de matriz metálica se logra cuando hay al menos dos constituyentes siendo la matriz del compósito de metal.

Materiales compuestos de matriz metálica pueden ser logrados a través de la dispersión de óxidos metálicos donde aun cuando las partículas no son coherentes con la matriz, bloquean el movimiento de las dislocaciones y producen un marcado efecto sobre el endurecimiento. Un ejemplo clásico es el polvo de Aluminio sinterizado (SAP), el cual tiene una matriz de Aluminio endurecida con un 14 % de Al_2O_3 . Este compuesto se forma por metalurgia de polvos (Askeland 2004).

De manera general los compósitos de matriz metálica pueden ser clasificados de varias formas. Una de ellas es la consideración del tipo y

contribución de los componentes reforzantes ya sea por fibras, multi o monofilamentos y por partículas (Kainer 2006), **Figura 1.3.**

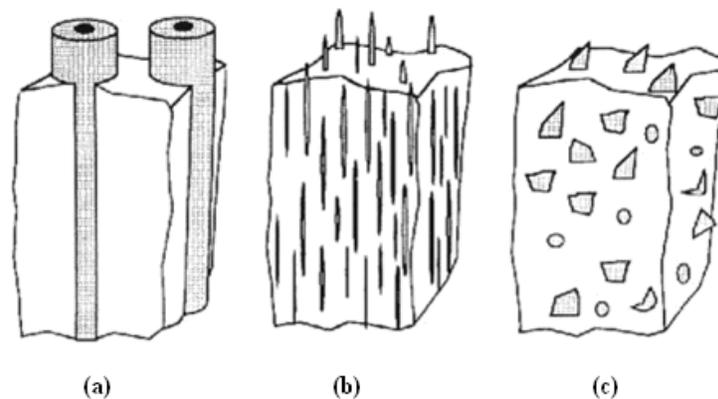


Figura 1.2 Tipos de agentes reforzantes utilizados en composites de matriz metálica. (a) Filamentos (b) Fibras (c) Partículas.

La adición de nanotubos de carbono en una matriz metálica de aluminio es la contribución que se pretende realizar en este trabajo, demostrando el efecto positivo sobre las propiedades mecánicas.

1.4 El aluminio.

Una combinación de propiedades únicas hace al Aluminio uno de los materiales más versátiles en ingeniería. Es ligero en masa, y algunas de sus aleaciones pueden soportar esfuerzos comparados a los del acero



Figura 1.4 Aplicaciones del aluminio en la industria aeronáutica. Se observa su uso en componentes estructurales y fuselaje las cuales son señaladas mediante líneas rojas.

estructural, el cual es fundamentalmente una aleación de hierro (mínimo 98 %), con contenidos de carbono menores del 1 % y otras pequeñas cantidades de minerales como manganeso, para mejorar su resistencia, y fósforo, azufre, sílice y vanadio para mejorar su soldabilidad y resistencia a la intemperie. Es un material usado para la construcción de estructuras de gran resistencia.

Es altamente resistente a la corrosión bajo la mayoría de las condiciones de servicio. No provoca ninguna reacción tóxica. Es un buen conductor eléctrico y térmico. El metal puede ser fácilmente trabajado en cualquier forma y con una gran variedad de acabados. Al igual que el aluminio puro, las aleaciones pueden endurecerse mediante trabajo en frío. Algunas aleaciones pueden endurecerse adicionalmente mediante el uso de tratamientos térmicos.

Es ampliamente utilizado en la industria aeronáutica en componentes estructurales y de fuselaje como se muestra en la **Figura 1.4**, así como también en la industria aeronáutica, **Figura 1.5a**. Es usado como elemento estructural principalmente por medio de las aleaciones 2024 y 7075. En la industria automotriz tienen gran importancia en la fabricación de diversos componentes como rines, **Figura 1.5b**.

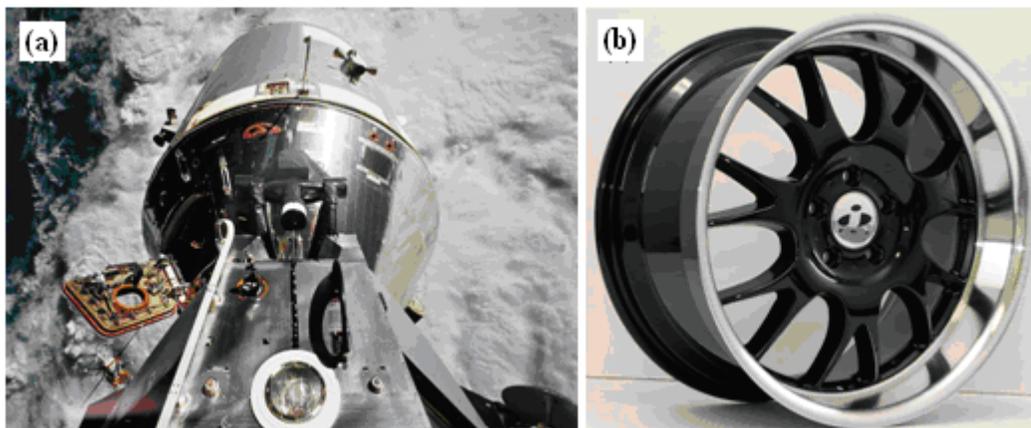


Figura 1.5 Aplicaciones del aluminio en la industria (a) aeroespacial y (b) automotriz

En el presente estudio se utilizó aluminio puro donde el objetivo es mejorar las propiedades mecánicas a través de la formación de compósitos.

1.5 Molienda mecánica y aleado mecánico.

Molienda mecánica es una técnica que involucra la constante fractura y soldadura de partículas en un molino de alta energía, y se ha establecido como una técnica comercial en la producción de dispersión de óxidos como materiales reforzantes (C. Suryanarayana, *et al.*, 2001), **Figura 1.6**. Mediante molienda mecánica es posible sintetizar una gran variedad de fases metaestables y con respecto a esto sus capacidades son comparables al proceso de solidificación rápida.

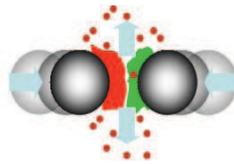


Figura 1.6 Proceso de molienda mecánica. Las partículas están sometidas a una constante fractura y soldadura.

Entre la aplicaciones de la molienda mecánico se encuentra la fabricación de aleaciones con tamaños de grano nanométricos. La fabricación de aleaciones por molienda mecánico (A. Santos-Beltrán, *et al.* 2007; R. Pérez-Bustamante, *et al.*, 2008) tiene ventajas importantes como:

- Se pueden crear aleaciones a nivel atómico debido al fenómeno de difusión, donde los átomos se mueven a través de un material sólido.
- La contaminación por oxígeno es relativamente baja, debido a que el proceso es llevado a cabo en una atmósfera inerte.
- La obtención de productos con tamaños de grano nanométrico favorecen el proceso de sinterización.
- Debido a que las aleaciones se forman por energía mecánica no hay problemas de diferencia de densidad.
- Permite trabajar con materiales con diferentes puntos de fusión.
- Debido a la formación de compósitos se crean nuevos materiales con propiedades superiores.

El aleado mecánico es la formación de aleaciones mediante el uso de una fuerza externa, es decir la combinación a nivel atómico de dos o más metales sólidos, se realiza por la acción de una fuerza compresiva, como se ilustra en la **Figura 1.7**. Mediante esta técnica es posible

producir una amplia gama de aleaciones metálicas (T. Tsuchiyama, *et al.*, 2008; Zhu Xiao, *et al.*, 2008). A diferencia de las rutas líquidas donde las aleaciones se producen mediante la mezcla y fundición de metales en un crisol. En la práctica, el aleado mecánico se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales.

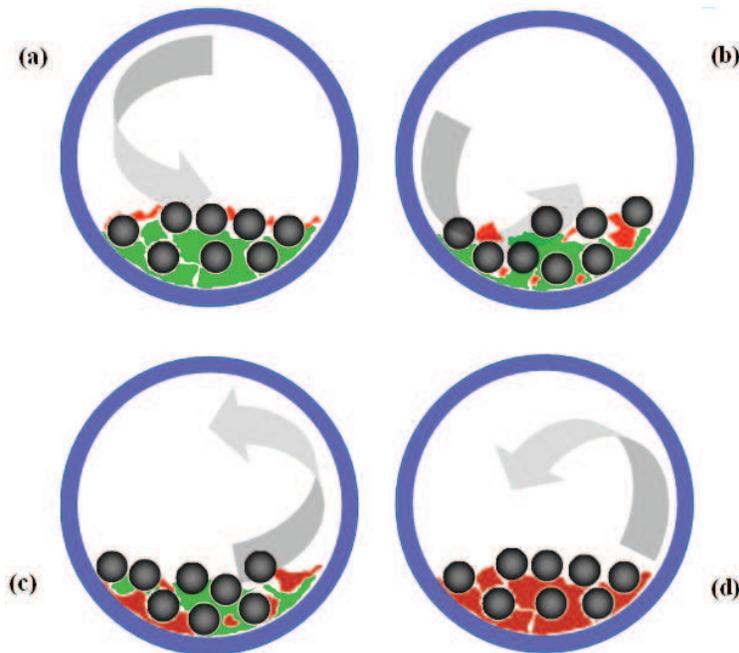


Figura 1.7 Proceso de aleado mecánico. Al menos dos elementos en estado sólido se combinan mediante la acción repetitiva de una fuerza compresiva.

La mezcla es introducida en un molino, como por ejemplo Spex o Simoloyer (C. Suryanarayana, *et al.*, 1991; M.I. Flores-Zamora, *et al.*, 2007), **Figura 1.8**, donde las partículas de polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación a escala atómica, como resultado de los procesos de difusión. El polvo aleado mecánicamente, puede entonces ser moldeado y tratado térmicamente para producir piezas útiles, o bien, puede ser usado como recubrimiento, catalizador o conductor.

El proceso de molienda mecánica y aleado mecánico requieren de equipos e instalaciones menores a las requeridas en el proceso donde es necesario fundir aleaciones. No es necesaria la utilización de altas temperaturas lo que lleva a una menor contaminación o producción de óxidos no deseados. La principal desventaja de estos sistemas es que están limitados a la producción de material en bajos volúmenes.

Compósitos Aluminio-Nanotubos de carbono producidos mediante molienda mecánica son presentados en este trabajo. El objetivo es incrementar las propiedades mecánicas, como dureza y resistencia a la tensión, en compósitos preparados por esta ruta.



Figura 1.8 El aleado y la molienda se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales. (a-b) Molino Simoloyer. (c) Molino Spex.

1.6 Extrusión.

La extrusión es un proceso de deformación plástica en el cual un bloque de metal es forzado a fluir por compresión a través de la sección transversal de una pequeña apertura. La extrusión es un proceso de compresión indirecta. Las fuerzas de compresión indirecta son desarrolladas por el bloque de metal dentro del contenedor: estas fuerzas pueden alcanzar altos valores. La extrusión puede realizarse en frío o en caliente dependiendo de la aleación el método usado. Hay dos tipos básicos de extrusión, directa e indirecta. La extrusión indirecta es la más comúnmente usada en la industria del aluminio (Saha 2000).

En el desarrollo de compósitos Al-NTC se aplicó el método de extrusión en caliente a través de un perfil circular.

1.7 Compósitos Aluminio-Nanotubos de carbono.

Los NTC probablemente sean el material reforzante ideal en la producción de nuevas aleaciones en las que sea necesitada mayor ligereza y mayor fuerza. Algunos grupos de investigación han comenzado a desarrollar compósitos donde son aplicados NTC como material reforzante a una matriz metálica (X.L. Shi, *et al.*, 2007; Y. Shimizu, *et al.*, 2008). Sin embargo a la fecha no se ha realizado muchos estudios en este campo de los compósitos de matriz metálica. Más aun, en el campo de los compósitos base aluminio fabricados por molienda mecánica se ha tenido una modesta atención (A. Esawi, *et al.*, 2007).

Como un avance en el estudio de compósitos base aluminio. En el presente trabajo se estudió el efecto de la adición de NTC en una matriz metálica de aluminio. Los productos obtenidos fueron compactados en frío, sinterizados y posteriormente extruídos en caliente mediante extrusión indirecta.

1.8 Objetivos y metas y justificación

1.8.1 Objetivos

El objetivo de este trabajo es evaluar la aplicación de NTC producidos por SP y DQV en el desarrollo de compósitos Al-NTC producidos mediante molienda mecánica y extrusión en caliente.

1.8.2 Meta

La meta en la presente investigación es lograr que los materiales reforzantes sintetizados por SP y DQV produzcan un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas de los compósitos Al-NTC. Se espera que los resultados obtenidos de los ensayos de microdureza y tensión muestren un aumento de al menos 100% con respecto al aluminio puro.

1.8.3 Justificación

Cada día surgen retos tecnológicos que llevan a la necesidad de crear nuevos materiales que permitan afrontarlos. Desde el diseño de motores mas ligeros y eficientes que lleven a un consumo menor de combustible hasta el la creación de estructuras arquitectónicas con diseños nunca antes imaginados capaces de soportar grandes esfuerzos. Mediante la presente investigación se pretende lograr una aportación en el campo de la nanotecnología mediante la creación de un material ligero como el aluminio, pero con un incremento significativo en las propiedades mecánicas de dureza y resistencia a la tensión mediante el uso de un material como agente reforzante tan versátil como lo son los nanotubos de carbono.

II. Desarrollo experimental.

Se utilizó aluminio en polvo de la marca Alfaesar con 99% de pureza y malla de 325 para producir los nanocompósitos base aluminio. Se usó como material reforzante, nanotubos de carbono producidos por el método de spray pirolisis y por deposición química de vapor de la solución ferroceno/tolueno. Los métodos de síntesis son explicados a continuación:

2.1 Producción de nanotubos de carbono por spray pirolisis .

NTC producidos por SP (S.R.C. Vivekchand, *et al.*, 2004; L. Tapasztóá, *et al.*, 2005; A. Aguilar-Elguézabal, *et al.*, 2006), fueron sintetizados siguiendo el diagrama esquemático mostrado en la **Figura 2.1**. Se usó argón (pureza 99.99%, Praxair) para crear una atmósfera inerte dentro del horno y como gas de transporte. Se utilizaron 1.9 g de ferroceno (98% de pureza, marca Aldrich) disueltos en 50 mL de tolueno (pureza 99.9%, marca JT Baker). La dispersión del soluto se llevó a cabo en ultrasonido durante 5 minutos previos a la síntesis con el propósito de evitar la oxidación de la misma. El sustrato consistió de tubos vycor de 15 y 6 mm de diámetro alineados concéntricamente. La niebla fue depositada en la superficie exterior del sustrato de 6 mm y en la

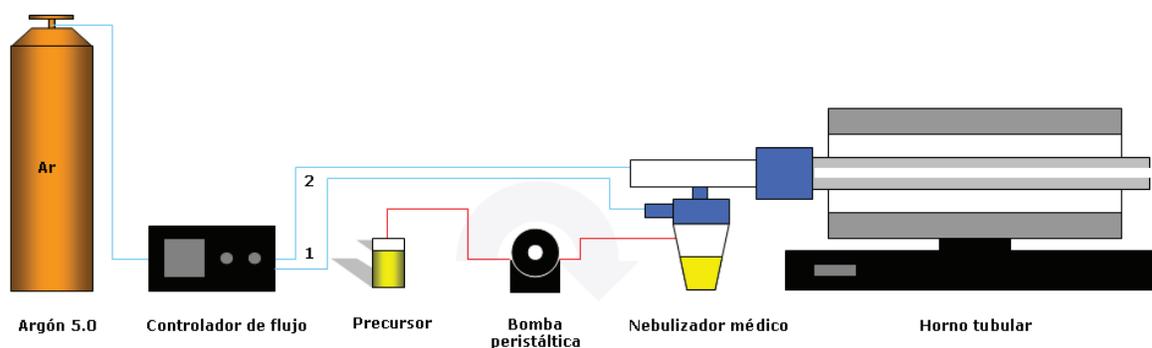


Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso de síntesis de nanotubos de carbono por spray pirolisis mediante un sistema de tubos concéntricos.

superficie interior del sustrato de 15 mm. El proceso de nebulización se hizo mediante un nebulizador médico (modelo HK 950). La temperatura de síntesis fue de 900 °C. La solución fue transportada al nebulizador por medio de una bomba peristáltica. Un flujo de 0.2 L/min (flujo 2 en

Figura 2.1) fue inyectado cuando la temperatura alcanzó 850 °C con el fin de lograr una atmósfera inerte previo a la síntesis, y un segundo flujo de 5L/min (flujo 1 en **Figura 2.1**) se empleó para lograr la pulverización de la solución en la niebla requerida una vez estabilizada la temperatura a 900 °C. El tiempo de síntesis fue de 45 min. El horno se apagó al término del proceso y se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente. El flujo 1 fue cerrado y el flujo 2 se cerró hasta llegar a 500 °C.

2.2 Producción de nanotubos de carbono mediante deposito químico en fase de vapor.

La **Figura 2.2** ilustra el proceso de síntesis de nanotubos de carbono por medio DQV de la solución ferroceno/tolueno (Christian P. Deck, *et al.*, 2005). El sustrato fue en un tubo vycor de 9 mm de diámetro y 45 cm de longitud. El gas de transporte consistió en argón (99.99%, Praxair). Se colocó un dispositivo para vaporizar la solución cerca de la entrada del horno tubular como lo muestra la **Figura 2.2** (Cheol Jin Lee, *et al.*, 2002; Yoon Huh, *et al.*, 2006). Se calentó el vaporizador a 180 °C. La temperatura del horno fue de 800 °C para la síntesis. El precursor

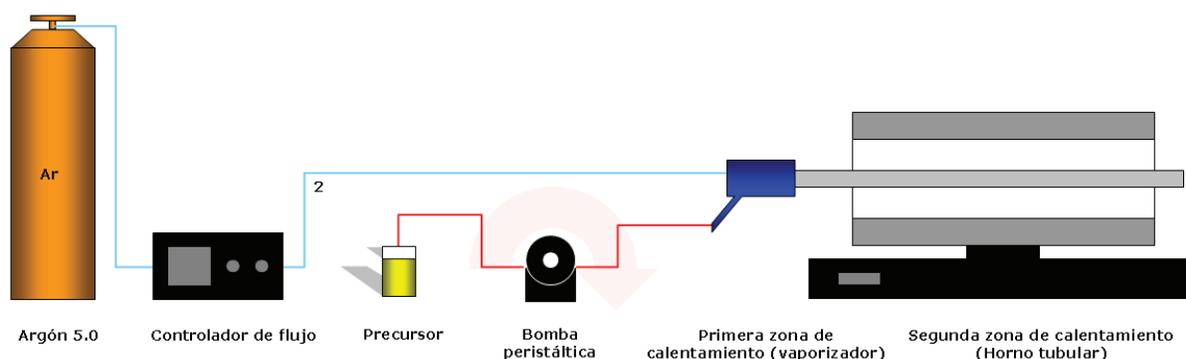


Figura 2.2. Diagrama esquemático del proceso de síntesis de nanotubos de carbono por vaporización del precursor ferroceno/tolueno.

está constituido por una mezcla de 0.285 g de ferroceno disueltos en 75 mL de tolueno. Se utilizó una bomba peristáltica con un flujo de 1.1 mL/min. El argón se inyectó con un flujo de 1 L/min. Se comenzó la inyección de argón 30 minutos antes de la estabilización de la temperatura del vaporizador y del horno. Una vez estabilizadas las temperaturas, se procedió con el transporte del precursor. El tiempo de

síntesis fue de aproximadamente 1 hora y 7 minutos. Acabado el proceso, se apagó el control del vaporizador y del horno y se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente. El flujo de argón se cerró a los 500 °C.

La **Figura 2.3** muestra imágenes de los dispositivos empleados en la síntesis de NTC por las rutas anteriormente mencionadas. La **Figura 2.3a** presenta la imagen en detalle del acoplamiento de tubos concéntricos donde la síntesis de NTC es llevada a cabo por spray pirolisis. La **Figura 2.3b** muestra el vaporizador el cual consiste en la primer zona de calentamiento del sistema de depósito químico en fase de vapor de la solución ferroceno/tolueno.

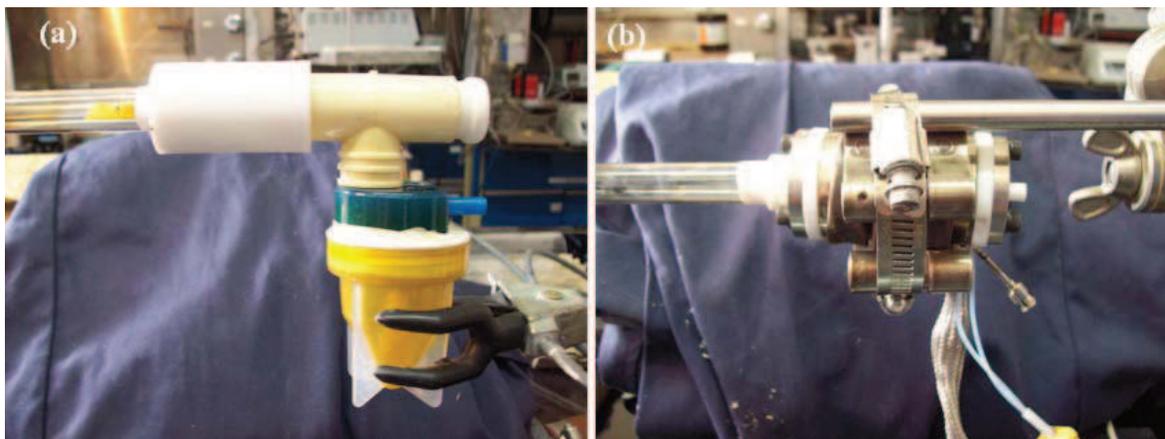


Figura 2.3. Imágenes de los dispositivos síntesis de NTC. (a) Sistema de tubos concéntricos para síntesis de NTC por SP. (b) Dispositivo para lograr la fase de vapor de la solución ferroceno/tolueno.

2.3 Producción de compósito base aluminio.

Como fue mencionado anteriormente, se produjeron compósitos base aluminio, utilizando nanotubos de carbono como material reforzante, y mediante el proceso de molienda mecánica. Se utilizaron nanotubos de carbono producidos por: (i) spray pirolisis y (ii) vaporización de la solución. En el primer caso los NTC fueron adicionados a la matriz de aluminio sin una previa purificación. Se estudiaron composiciones con 0.0%, 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.00%, 1.25%, 1.50%, 1.75% y 2.00%

en peso de NTC. Los compósitos en polvo fueron premezclados en un molino Spex durante 5 minutos con el propósito de homogeneizar la mezcla. Se utilizó un tiempo de molienda de 5 horas debido a que resultados anteriores demostraron un marcado efecto en el incremento de las propiedades mecánicas conforme aumenta el tiempo de molienda (R. Pérez-Bustamante, *et al.*, 2008).

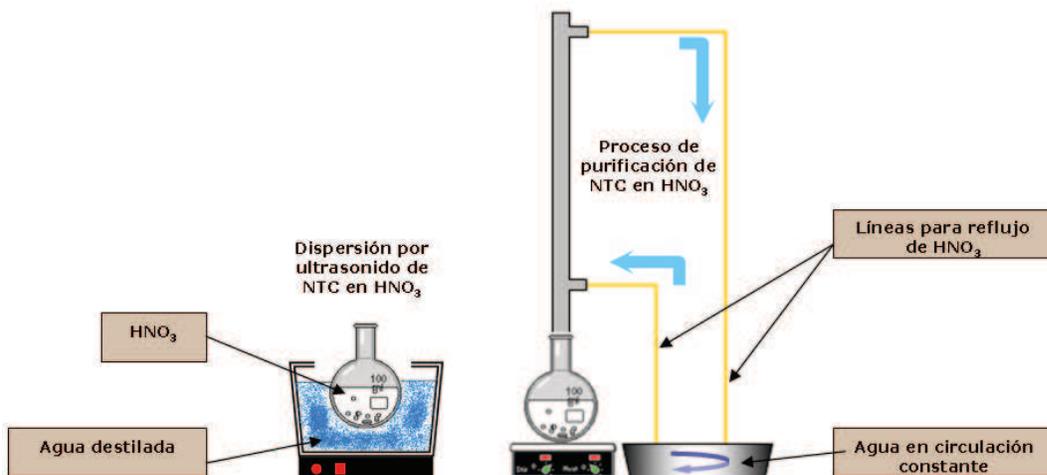


Figura 2.4. Proceso de purificación de NTC por medio de HNO₃. Por medio de un agitador ultrasónico se dispersan los NTC y se prosigue al reflujo de los NTC en HNO₃.

En el caso de los compósitos donde se utilizaron NTC producidos por DQV, se siguió el mismo proceso anterior. Se estudió la adición de NTC en concentraciones de 0.00%, 0.50%, 1.00%, 1.50% y 2.00% en peso. En este caso, los NTC fueron purificados mediante ácido nítrico (HNO₃, 100% en peso), con el propósito de eliminar la materia inorgánica producida durante la síntesis. El proceso se muestra en la **Figura 2.4**.

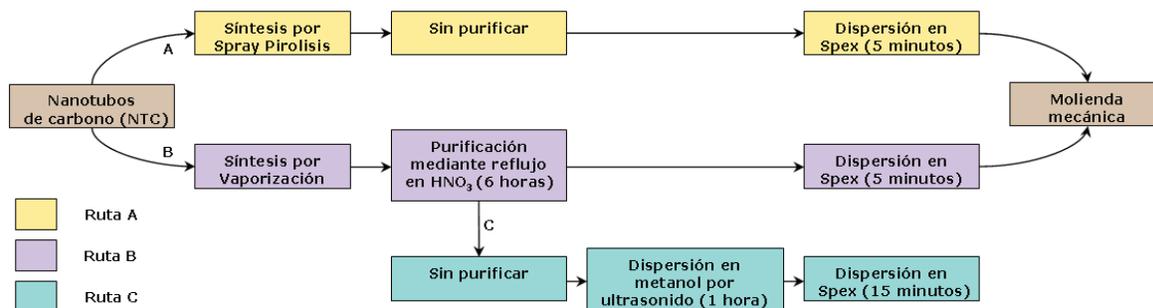


Figura 2.5. Rutas de preparación de los compósitos Al-NTC usando distintos métodos de síntesis de nanotubos de carbono.

Se utilizaron 100 mL de HNO_3 por cada gramo de NTC. Una vez que se agregaron los NTC en el ácido, esta solución fue mantenida en ultrasonido durante una hora previa al reflujo. El proceso de reflujo de ácido nítrico se hizo a una temperatura a la cual se inicia la ebullición del ácido nítrico. El proceso de purificación fue de 6 horas. Después fueron lavados con abundante agua destilada hasta que no mostraron acidez. Se dejaron secar a temperatura ambiente y posteriormente fueron adicionados al aluminio en las concentraciones antes mencionadas. El material fue premezclado 5 minutos en un molino Spex y después molido mecánicamente 5 horas (R. Pérez-Bustamante, *et al.* 2008).

Adicionalmente se produjeron compósitos Al-NTC por la sola mezcla y dispersión de NTC en la matriz de aluminio, sin el proceso de molienda mecánica. Se utilizó un equipo de ultrasonido para lograr una separación y dispersión de los NTC previamente a la mezcla con Aluminio. La dispersión fue llevada a cabo en metanol durante un tiempo de 1 hora. El alcohol fue retirado por decantación y los NTC fueron secados a temperatura ambiente. Al término de este proceso, los NTC fueron adicionados a la matriz de aluminio en concentraciones de 0.00%, 0.50%, 1.00%, 1.50% y 2.00% en peso. Para lograr una mejor dispersión de los NTC en el aluminio los compósitos fueron mezclados durante 15 minutos en un molino Spex. La **Figura 2.5** muestra un esquema de las rutas de preparación del compósito hasta la molienda mecánica.

Los productos obtenidos por los métodos antes mencionados fueron compactados bajo presión uniaxial en frío con el objetivo de darles



Figura 2.6. "Tochos" producidos de la compactación de los compósitos aluminio-nanotubos de carbono. Se presentan composiciones de 0.00%, 1.00% y 2.00% de los compósitos producidos con NTC usando SP.

forma y dimensiones definidas. La carga aplicada fue de ~60 toneladas, obteniendo productos en verde con forma cilíndrica (tochos) y de diámetro de ~5 cm. La **Figura 2.6** muestra imágenes de los productos obtenidos debido a la compactación. La **Figura 2.7** ilustra el proceso de compactación en frío.

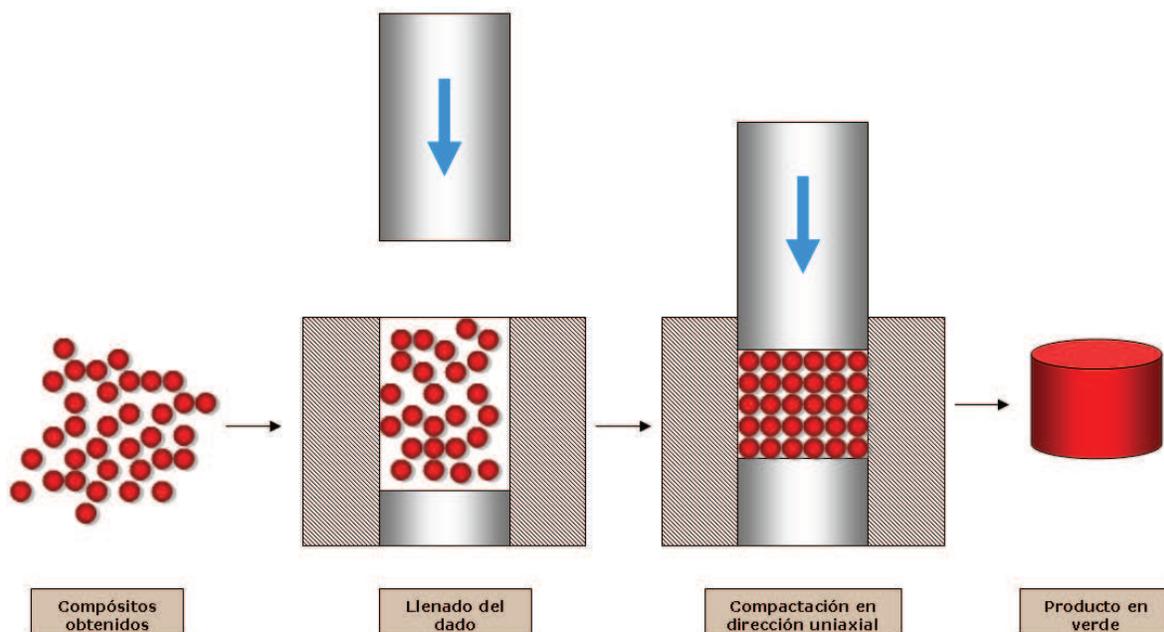


Figura 2.7. Productos en verde obtenidos mediante la compactación uniaxial en frío. Se aplicaron ~ 60 toneladas de presión.

Las piezas en verde obtenidas fueron sinterizadas con el propósito de incrementar la dureza de las piezas mediante la creación de enlaces fuertes entre las partículas unidas mecánicamente en la compactación, **Figura 2.8**. El proceso se llevo a cabo a 550 °C en una atmósfera de

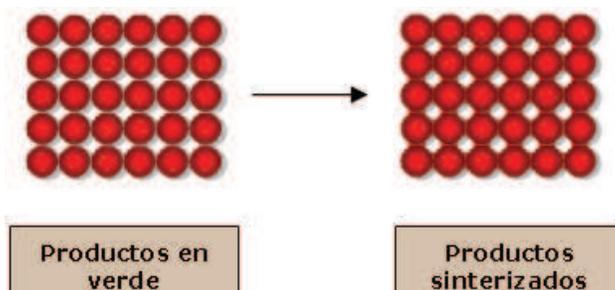


Figura 2.8. Sinterización de productos en verde. Después del proceso de sinterización, se incrementa la fuerza y resistencia de la pieza creando cuellos entre las partículas, como lo muestra el diagrama esquemático.

Argón durante 3 horas con una rampa de 50 °C/min. Los productos sinterizados fueron posteriormente extruados en alambrones mediante extrusión indirecta. Este método es empleado debido a que requiere menos fuerza, ya que no existe fuerza de rozamiento entre el tocho y la pared continente.

El proceso de extrusión indirecta es mostrado en la **Figura 2.9**. Mediante la extrusión se obtuvieron alambrones con un diámetro de 10 mm y longitudes de hasta 300 mm. Este proceso se hizo a 500 °C.

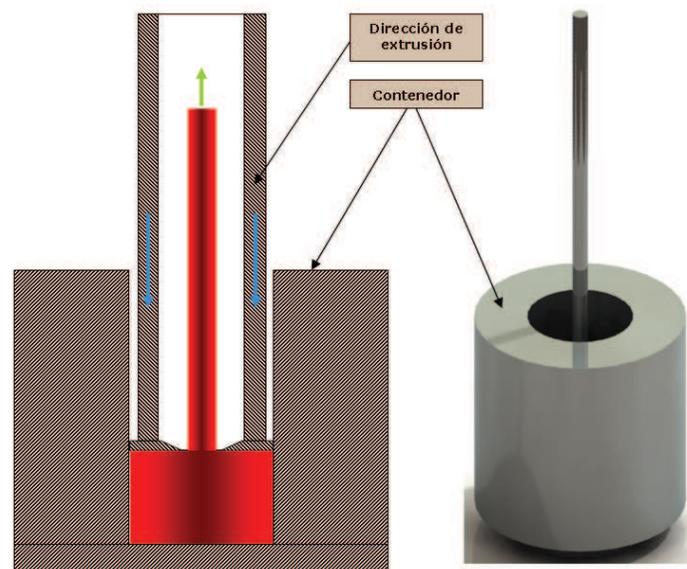


Figura 2.9. Proceso de extrusión indirecta. Este método requiere de menor fuerza para la extrusión de piezas debido a que no existe fricción entre el tocho y la pared del contenedor.

2.4 Métodos de caracterización de materiales y compósitos.

2.4. 1 Técnicas de caracterización para NTC

La caracterización de los NTC se hizo mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) con un modelo JSM-5800LV operado a 15 kV y un microscopio de emisión de campo modelo JSM-7401F operado entre 3 y 5 kV. Mediante MEB fue estudiada la morfología y la composición

elemental del material reforzante. Se midieron diámetros y longitudes de NTC. Este análisis fue llevado a cabo colocando una pequeña cantidad de muestra sobre una cinta conductora de grafito. Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio analítico modelo CM200 operado a 200 kV con el propósito de observar la microestructura.

La determinación de la cantidad de Fe presente en los NTC fue llevada a cabo mediante un análisis termogravimétrico (ATG). Para tal propósito se utilizaron ~50 mg de muestra a una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire. El análisis se concluyó hasta que se llegó a la temperatura máxima donde la materia orgánica se consumió en su totalidad, dando como resultado una variación en el peso original de la muestra. El material residual producto de la prueba se consideró como el Fe presente durante la síntesis de NTC.

2.4. 2 Técnicas de caracterización para compósitos Al-NTC.

En el caso de la caracterización de los compósitos Al-NTC la caracterización microestructural se realizó mediante MEB, MET utilizando los modelos anteriores y adicionalmente, microscopia óptica (MO) con un microscopio óptico de platina invertida marca Olympus modelo PMG3. Mediante MO y MEB se observaron cambios microestructurales tanto en aluminio puro como en los compósitos preparados mediante molienda mecánica. Las muestras fueron tomadas de la sección transversal de los alambrones producidos por extrusión. Este análisis se llevó a cabo a bajos aumentos (< 6000 X en MEB). Para este caso las muestras fueron desbastadas y posteriormente pulidas dando un acabado espejo, y atacadas químicamente (keller), hasta revelar la microestructura.

Mediante MEB, para el compósito con 2% en peso de NTC, se estudió la interacción de los NTC con la matriz metálica de aluminio en la zona de fractura ocurrida debido al ensayo de tensión. La interacción Al-NTC también fue estudiada mediante MET. Para analizar la interacción de los NTC con el aluminio a nivel nanométrico. La observación se hizo en los compósitos con 2.00% en peso de NTC producidos por los métodos de síntesis mencionados anteriormente. Se preparó una laminilla obtenida de la sección transversal del alambroón extruído. La muestra para transmisión fue desvastada (hasta lija # 1200 por ambos lados) hasta lograr un espesor menor a 100 μm . Se cortaron discos de 3 mm de

diámetro. Las muestras fueron electropulidas usando una solución de 25 % de HNO_3 y 75 % de metanol con un voltaje de 8 V y un flujo de 25 en un Tenupul 5 digital controlado automáticamente (Ünlü 2007). La temperatura del electrolito se mantuvo a -20 ± 4 °C usando nitrógeno líquido.

Mediante difracción de rayos X (DRX) se buscó la aparición de nuevas fases formadas durante alguna parte del proceso de la producción del compuesto, así como el tamaño de cristal de cada composición. Para tal propósito, se cortaron discos de ~ 1 mm de diámetro y se desbastaron (hasta lija # 1200 por ambos lados). Se estudiaron todas las composiciones mencionadas para la producción de los compósitos Al-NTC. El equipo utilizado fue un modelo Panalytical X'Pert Pro con detector X'Celerator. Las muestras se corrieron de 20 a 100 grados con un paso de 0.05 grados y 170 s/paso y se les colocó una máscara 10.

La determinación del punto de fusión se realizó por medio de calorimetría diferencial de barrido (CDB). Se cortaron ~ 50 mg de la barra extruída. El proceso fue llevado a cabo en un calorímetro modelo TA instruments 2920 Modulated-DSC con DTA acoplado, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en atmósfera de argón.

La caracterización mecánica de los compósitos Al-NTC se llevó a cabo mediante el ensayo de tensión y el de microdureza. En el ensayo de microdureza, en escala vickers, se usó un microdurómetro marca Future-Tech Corp modelo FM-7 con una carga de 200 g y un tiempo de 15 s. Las muestras fueron cortadas, al igual que en métodos anteriores, de las barras extruídas. Después fueron montadas en termoplástico. Para llevar a cabo este ensayo cada muestra fue desbastada y pulida dando un acabado superficial tipo espejo con el propósito de obtener resultados confiables. Se hicieron 5 mediciones por cada muestra conforme a lo indicado en la norma ASTM E-384.



Figura 2.10. Probeta de tensión maquinada según la norma ASTM B557M para aluminio y magnesio. Longitud de prueba de 30 mm y diámetro de 6 mm

Para el ensayo de tensión las muestras fueron maquinadas según la norma ASTM B557M para aluminio y magnesio con una longitud de prueba de 30 mm, **Figura 2.10**. Se utilizó un desplazamiento constante de cabezal de 2 mm/min a temperatura ambiente. Se usó para tal propósito una máquina universal Instron marca Undeli. El esfuerzo de cedencia (σ_y) fue evaluado al 0.2% de la deformación ($\epsilon = 0.002$), y el esfuerzo máximo (σ_{max}) fue obtenido del valor más alto de la curva σ - ϵ . En el caso de los compósitos con NTC producidos por vaporización se utilizó un extensómetro para medir con más precisión el esfuerzo de cedencia (σ_y) y el módulo de elasticidad (**E**).

La **Figura 2.11** muestra un diagrama de la ruta seguida en la preparación del compósito y su respectiva caracterización microestructural y mecánica.

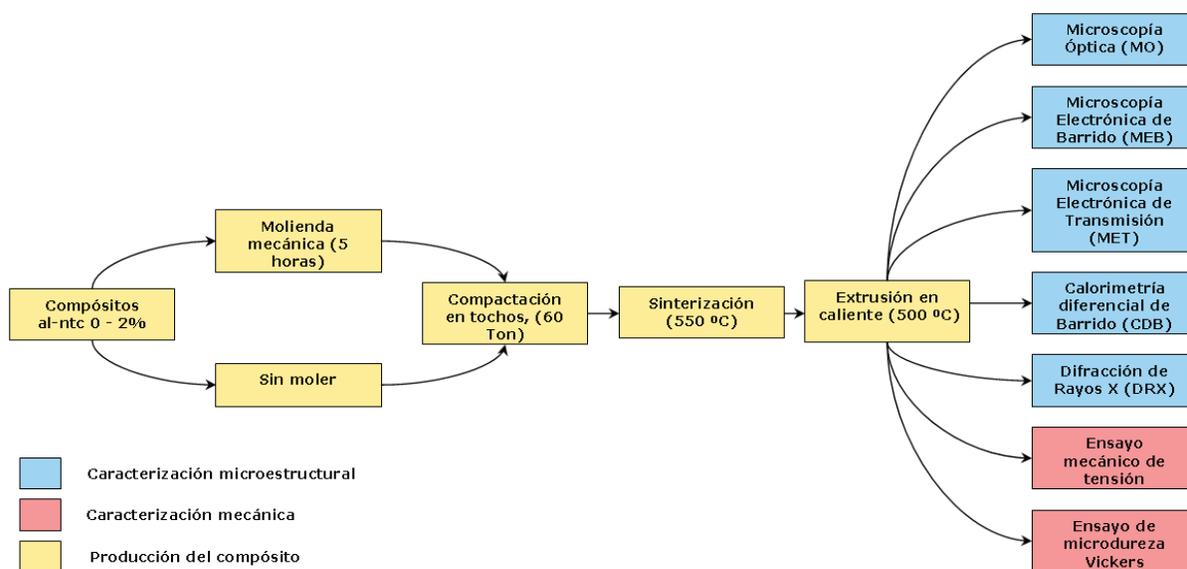


Figura 2.11. Rutas de preparación de los compósitos Al-NTC usando distintos métodos de síntesis de nanotubos de carbono.

III. Resultados y discusión.

3.1 Producción de nanotubos de carbono por spray pirolisis.

El producto obtenido debido a la síntesis de la solución ferroceno/tolueno consistió en NTC logrados directamente de los sustratos utilizados durante el experimento. La morfología de las

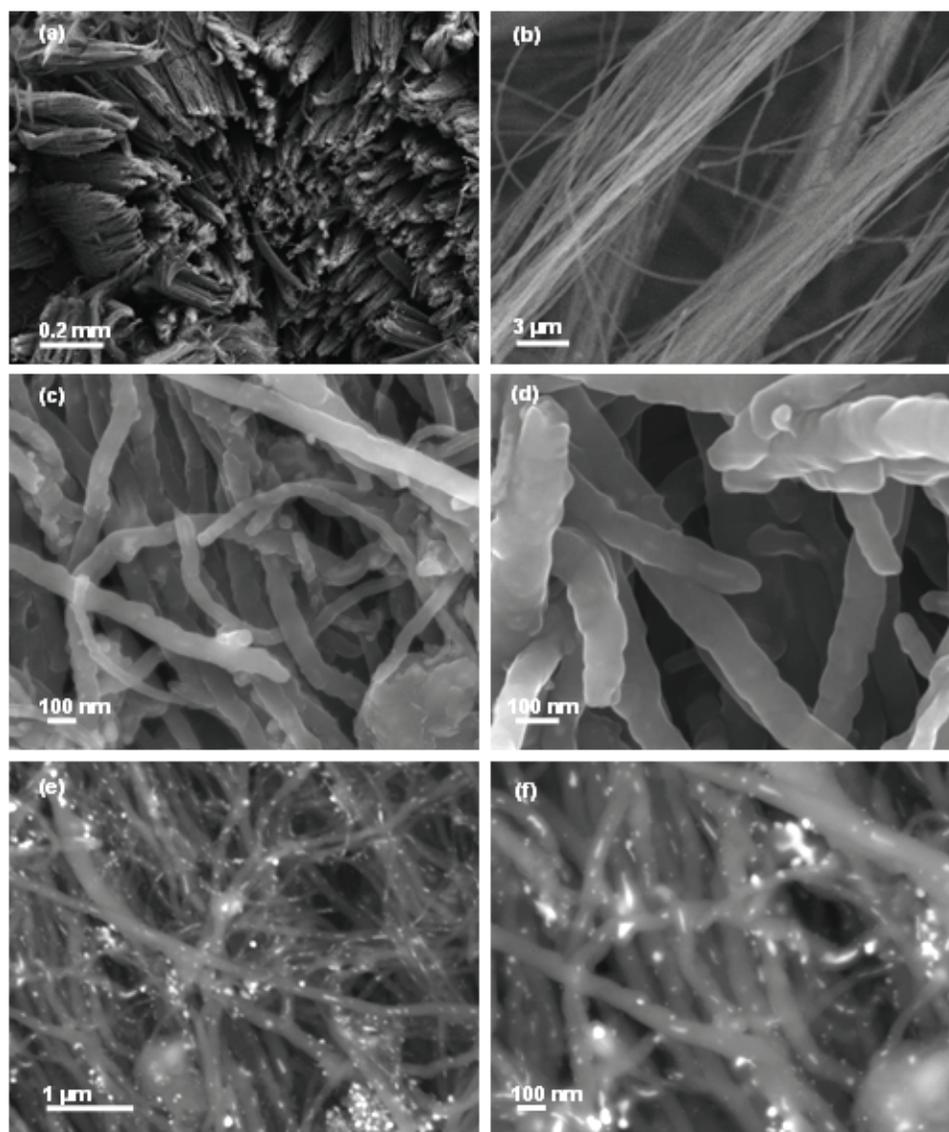


Figura 3.1. NTC producidos por spray pirólisis. (a-d) Micrografías con electrones secundarios. (e-f) Micrografías producidas por electrones retrodispersados. Partículas brillantes indican la presencia de Fe

muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las observaciones indicaron que el material colectado de los sustratos consistió en NTC. Imágenes de MEB de los NTC producidos por el método de SP son mostrados en la **Figura 3.1**. Las **Figuras 3.1(a,b)** muestran micrografías de MEB obtenida por electrones secundarios. Se observa en estas imágenes el crecimiento de nanotubos bien alineados y diámetros uniformes. En las **Figuras 3.1(c,d)** se presentan diámetros de ~ 80 nm. Se observa en estas imágenes que el producto obtenido por la síntesis mediante spray pirolisis consiste en tubos de tamaño nanométrico. Las puntas de cada nanotubo parecen no estar huecas. Sin embargo es necesario llevar a cabo un estudio más detallado mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) con el propósito de determinar de manera más detallada su morfología. Las **Figuras 3.1(e,f)** presentan imágenes a distintos aumentos de MEB obtenida por electrones retrodispersados. Se observan partículas de Fe provenientes del catalizador (ferroceno) utilizado durante la síntesis de NTC. Estas

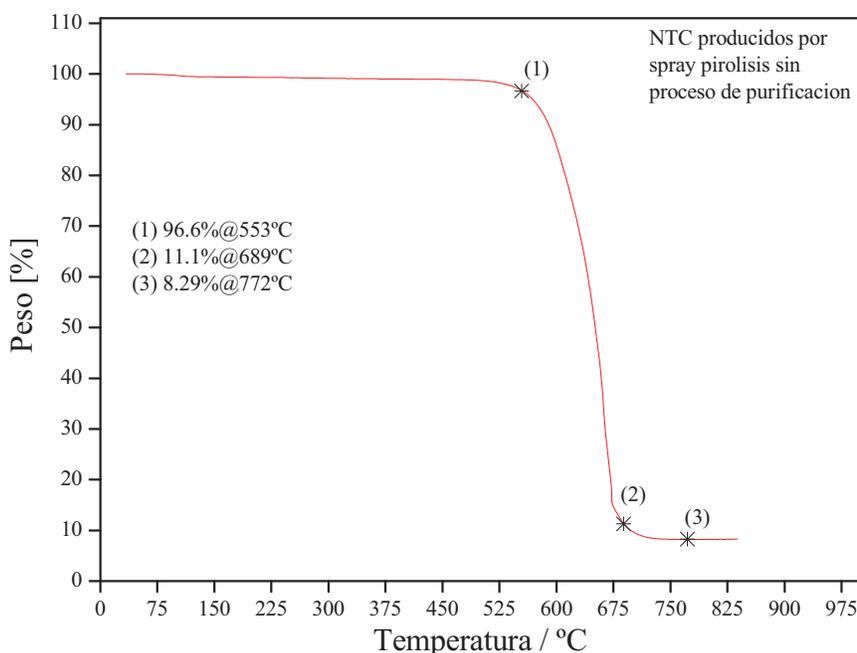


Figura 3.2. Análisis termogravimétrico efectuado en NTC producidos por spray pirolisis. Los NTC no tienen ningún proceso previo de purificación. El componente inorgánico residual fue de un 8.29 %.

partículas de Hierro se encuentran principalmente distribuidas en los núcleos de las fibras. Partículas brillantes pertenecientes al Fe son observadas en los núcleos de los NTC en la **Figura 3.1d**.

La **Figura 3.2**, muestra el resultado de análisis termogravimétrico (ATG) para los NTC sintetizados por SP. El análisis corresponde a muestras de NTC sin algún proceso de purificación. De la gráfica se encuentra que la temperatura a la cual comienza la combustión del carbono es a $\sim 550^{\circ}\text{C}$ y se observa un cambio en el peso original de la muestra a un

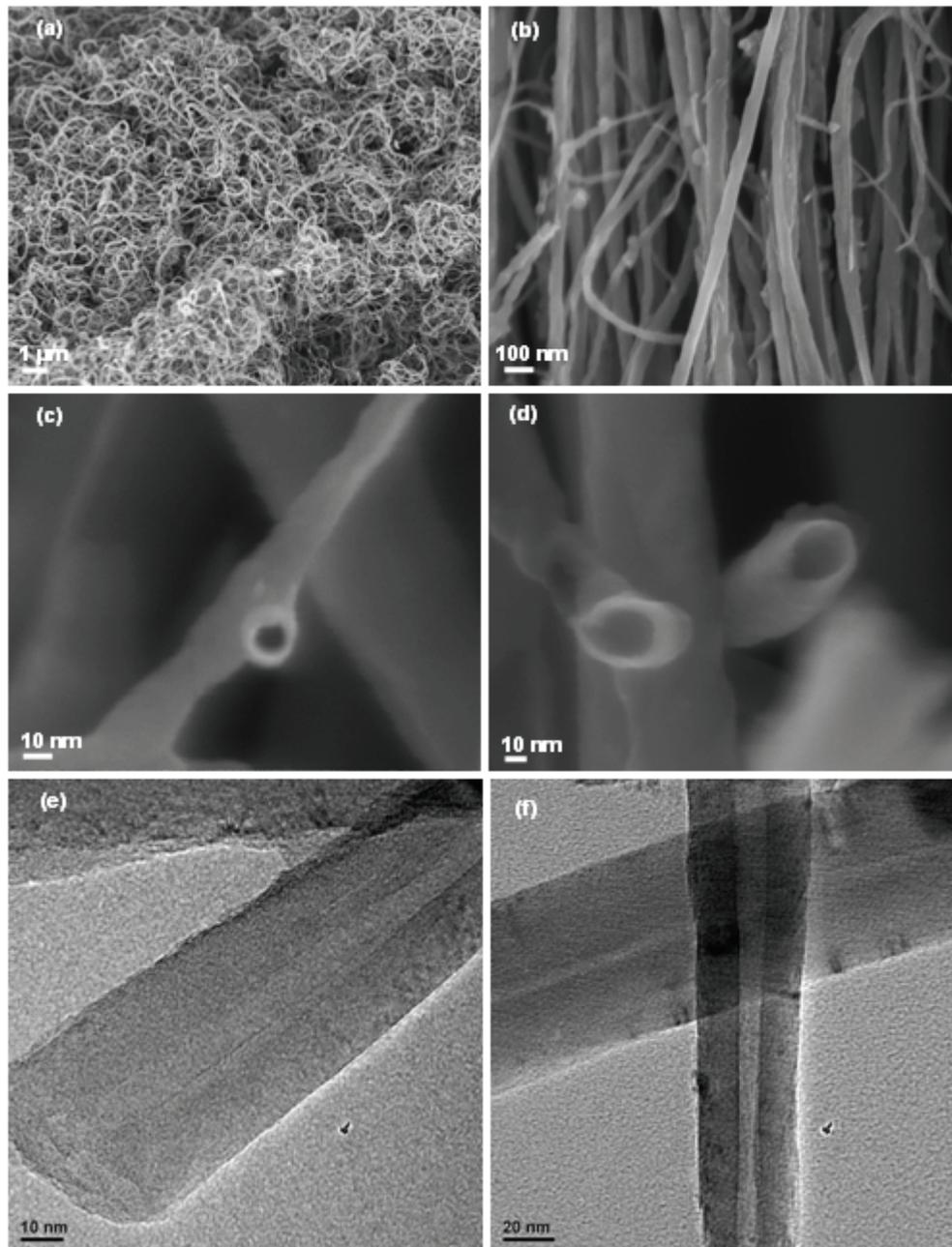


Figura 3.3. NTC producidos por vaporización del precursor. (a-d) Micrografías con electrones secundarios. (e-f) Micrografías obtenidas mediante MET en modo de campo claro.

~ 96%. En el intervalo de 553°C - 689°C es cuando se ha consumido la mayoría de la materia orgánica de la muestra. Se observa que a ~772°C el residuo inorgánico debido a la síntesis es de 8.29%. El contenido de Fe presente en las muestras analizadas corresponden a las partículas brillantes observadas en la **Figura 3.1d**.

3.2 Producción de nanotubos de carbono mediante depósito químico en fase de vapor del precursor ferroceno/tolueno.

La morfología del producto obtenido es mostrada mediante MEB en las **Figuras 3.3(a-d)** en modo de electrones secundarios. Se observa el crecimiento de NTC producidos mediante DQV de la solución ferroceno/tolueno mostrados como producto final de la síntesis del precursor. La **Figura 3.3a** presenta una vista de la parte superior de los NTC. Asimismo, la **Figura 3.3b** se observa la dirección de crecimiento de NTC. Nanotubos producidos por este medio de síntesis presentan una buena alineación así como un crecimiento uniforme. En las **Figuras 3.3(c,d)** se aprecian imágenes de MEB donde se puede comprobar mediante las puntas de las muestras que los productos de la síntesis por este método consisten en tubos de tamaño nanométrico con diámetros inferiores a 50 nm. Imágenes de MET son mostradas en la **Figura 3.3(e,f)** donde es posible comprobar la de forma más clara la

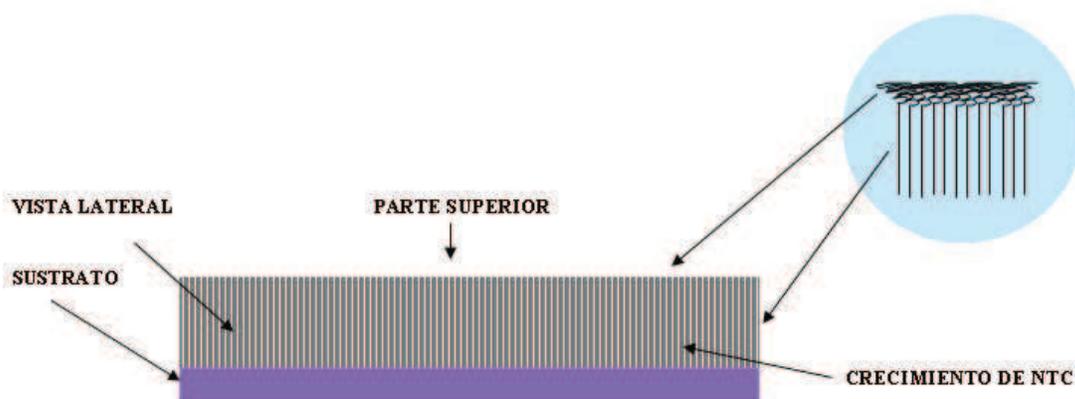


Figura 3.4. Esquema representativo del crecimiento de NTC debido a la deposición en fase de vapor del precursor ferroceno/tolueno. Se aprecia que la parte inicial del crecimiento de NTC hay una buena alineación mientras que en la parte final comienza un desorden en el crecimiento.

morfología consistente de los NTC. Se aprecia que existe un núcleo hueco alrededor del cual se han formado varias capas de carbono. Sin embargo es necesario llevar a cabo estudios posteriores con el propósito de determinar la cantidad de paredes promedio existentes en los NTC.

La **Figura 3.4** representa el modelo de crecimiento de los NTC debido a la síntesis por DQV de la solución ferroceno/tolueno. Podemos ver en este esquema que en la parte inicial de crecimiento los NTC se alinean, mientras que en las puntas presentan un arreglo irregular. Sin embargo, este modelo de crecimiento de NTC debe ser corroborado mediante una experimentación más rigurosa.

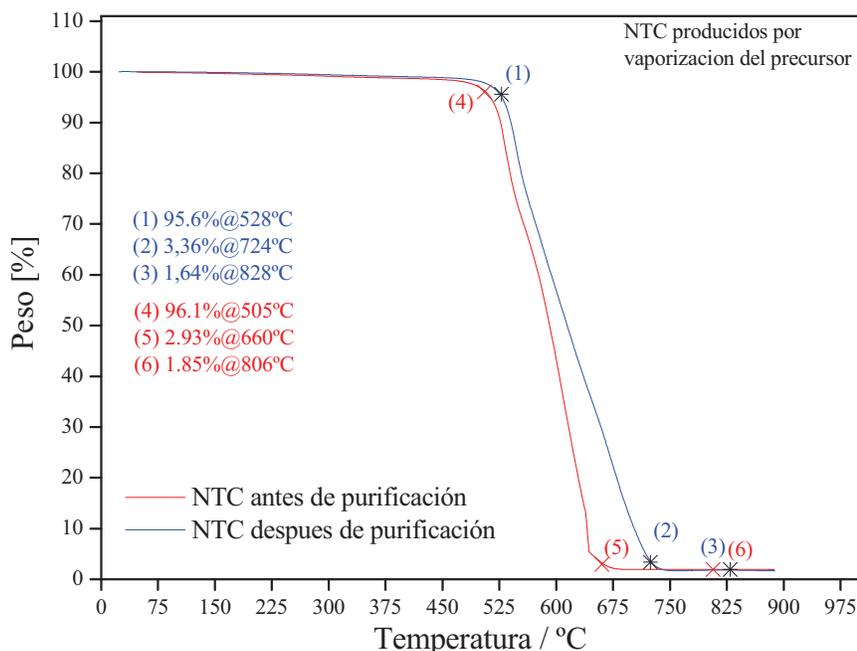


Figura 3.5. Resultados del ATG efectuado en nanotubos de carbono producidos por DQV. (1-3) Después de 6 horas de purificación mediante HNO_3 , la cantidad residual de materia inorgánica permanece casi inalterable a $\sim 828^\circ\text{C}$. (4-6) El análisis indica un residuo en la muestra de 1.85% del peso original a $\sim 806^\circ\text{C}$. Aun sin purificación el contenido de material inorgánico es muy bajo.

En la **Figura 3.5** se observan los resultados de ATG efectuados en NTC producidos mediante vaporización del precursor. Se observa la gráfica para NTC sin tratamiento de purificación en HNO_3 y después de un

tratamiento de 6 horas de purificación en HNO_3 . Lo más relevante de estas gráficas es que se aprecia el bajo contenido de Fe presente en los NTC. Nanotubos producidos por este método presentan un porcentaje de contaminación por materia inorgánica de 1.85% aun sin haber sido sometidos a un proceso de remoción de partículas de Fe. Llama la atención que el proceso de purificación en este caso no tuvo un efecto significativo sobre la eliminación de Fe contenida en los NTC. El contenido de materia inorgánica después del proceso de limpieza solo varió de 1.85% a 1.64%. Al igual que en la gráfica mostrada en la **Figura 3.2**, se presentan las temperaturas y porcentajes en peso para puntos de la curva donde hay variación en el peso de la muestra.

Debe notarse que el intervalo en el cual se elimina la materia orgánica para el caso de NTC sin tratamiento de purificación es más cerrado que los que fueron sometidos a tratamiento de remoción de Fe.

Con el objetivo de hacer una comparación en los distintos métodos de producción de NTC, se muestra en la **Figura 3.6**, la diferencia entre los productos obtenidos por los métodos de síntesis de NTC utilizados en el presente trabajo. En la **Figura 3.6a** se observa claramente que se trata de nanotubos bien definidos, mientras que en la **Figura 3.6b** se muestra la imagen varios NTC donde la morfología parece indicar que los productos están constituidos por múltiples paredes con un núcleo muy delgado, formando así NTC cerrados

NTC producidos por el método de SP parecen presentar diámetros ligeramente mayores a los producidos por vaporización en fase de vapor del precursor, que se puede explicar por la reducción en el tamaño de las partículas catalíticas (Fe), debido a la disminución de la concentración de Ferroceno. En cuanto al contenido de materia inorgánica presente se encontró que el método de SP produce una gran contaminación en la formación de NTC con más de 8% de contaminación por Hierro. El método de vaporización del precursor produce un material con un bajo contenido de Hierro (menor a 2%) y el proceso de purificación mediante HNO_3 no tuvo un efecto positivo en la limpieza de Hierro de los NTC. Otros métodos y otros tiempos de purificación mayores deben ser estudiados con el propósito de lograr una contaminación por Hierro menor a la encontrada en el presente estudio.

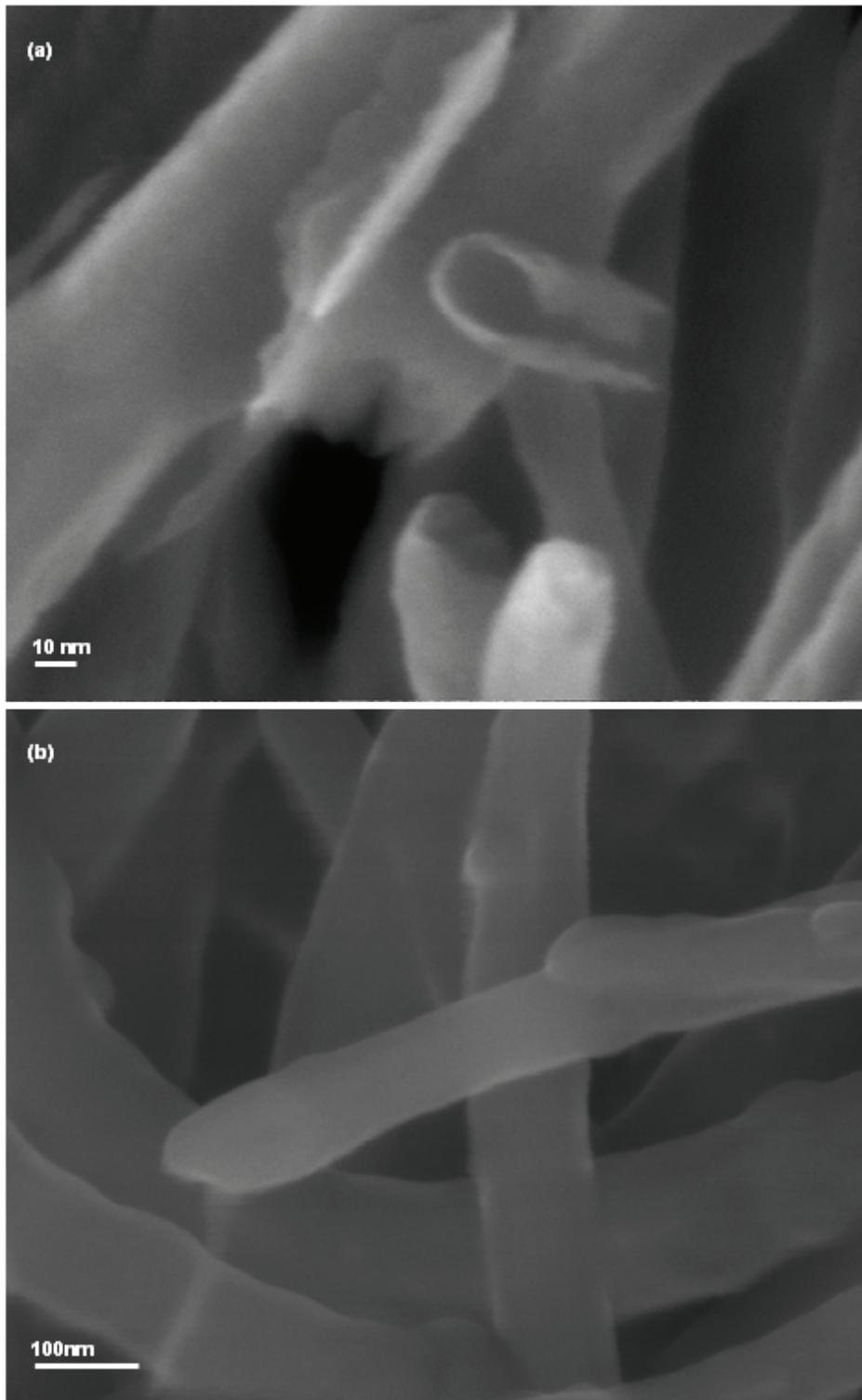


Figura 3.6. Imágenes de MEB en mediante electrones secundarios. (a) NTC producidos por DQV. Se observa claramente que se trata de nanotubos. (b) NTC producidos por SP mediante tubos concéntricos. Estas micrografías muestran que se trata de nanotubos cerrados.

En el desarrollo del presente trabajo se estudió el efecto sobre las propiedades mecánicas y microestructurales que tiene NTC producidos por las rutas anteriormente mencionadas en la formación de compósitos base aluminio.

3.3 Producción de compósitos base aluminio.

Como fue mencionado en el capítulo II, se adicionaron concentraciones de NTC en aluminio puro con el objetivo de crear nanocompósitos base aluminio. Fueron investigados los efectos que tenían bajas concentraciones de NTC (<2.00% en peso) en la matriz de aluminio. A continuación se presenta el análisis microestructural en los compósitos a los cuales se les adicionó NTC sintetizados por las rutas anteriormente mencionadas.

3.3.1 Caracterización microestructural en compósitos Al-NTC

En la **Tabla I** se muestra la identificación de las muestras y su correspondiente composición para los compósitos aluminio-nanotubos de carbono sintetizados por SP (Al-NTCSP) con 5 horas de molienda en molino Simoloyer a las cuales se hará referencia en posteriores resultados.

Tabla I. Identificación de muestras en compósitos Al-NTCSP

Identificación	Contenido de NTC (% en peso)	Tiempo de molienda (h)
Al-NTCSP5H-0.00	0.00	5
Al-NTCSP5H-0.25	0.25	5
Al-NTCSP5H-0.50	0.50	5
Al-NTCSP5H-0.75	0.75	5
Al-NTCSP5H-1.00	1.00	5
Al-NTCSP5H-1.25	1.25	5
Al-NTCSP5H-1.50	1.50	5
Al-NTCSP5H-1.75	1.75	5
Al-NTCSP5H-2.00	2.00	5

En la **Figura 3.7** se muestran los resultados de rayos-X efectuados en los compósitos Al-NTCSP. Los difractogramas corresponden a las muestras con 5 horas de molienda. Se observa que no hay un cambio en los picos pertenecientes al aluminio lo que indica que no hay la

formación de solución sólida. Se presenta un acercamiento a la línea base de los compósitos donde aparece una fase perteneciente al carburo Al_4C_3 para los picos con valor de 2θ de ~ 31 y 55 . Se observa que esta fase no aparece para el compósito **AI-NTCSP5H-0.00** y aparece con mayor intensidad en el compósito **AI-NTCSP5H-2.00**, probablemente debido a la mayor concentración de NTC.

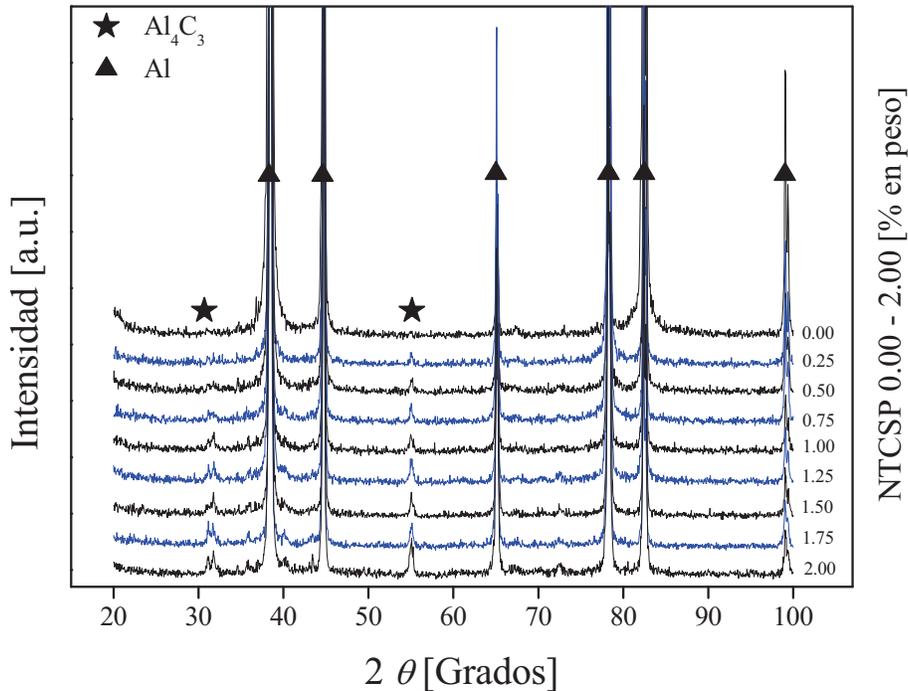


Figura 3.7. Acercamiento a la línea base de los espectros obtenidos por difracción de rayos-X (DRX) de los compósitos Al-NTCSP con 5 horas de molienda mecánica. Se observa la aparición de una fase a medida que aumenta la concentración de NTC.

En la **Tabla II** se muestra la identificación para los compósitos Al-NTC en los cuales se utilizó como material reforzante NTC producidos por el método de DQV formando así los compósitos Al-NTCDQV. Como fue mencionado en el capítulo II se utilizó en este caso la sola mezcla y dispersión de NTC en aluminio con el objetivo de estudiar el efecto de tiempos cortos de dispersión de NTC en Al. Como comparación con los compósitos Al-NTCSP también se hicieron moliendas de 5 horas

Tabla II. Identificación de muestras en compósitos Al-NTCDQV

Identificación	Contenido de NTC (% en peso)	Tiempo de molienda (h)
Al-NTCDQVSM-0.00	0.00	Sin moler (SM)
Al-NTCDQVSM-0.50	0.50	Sin moler (SM)
Al-NTCDQVSM-1.00	1.00	Sin moler (SM)
Al-NTCDQVSM-1.50	1.50	Sin moler (SM)
Al-NTCDQVSM-2.00	2.00	Sin moler (SM)
Al-NTCDQV5H-0.00	0.00	5
Al-NTCDQV5H-0.50	0.50	5
Al-NTCDQV5H-1.00	1.00	5
Al-NTCDQV5H-1.50	1.50	5
Al-NTCDQV5H-2.00	2.00	5

La **Figura 3.8** muestra los resultados de los espectros obtenidos mediante DRX para los compósitos Al-NTCDQV en la condición de mezclados y molidos mecánicamente. Se puede destacar de los espectros de la **Figura 3.8a** que no aparece la formación de la fase Al_4C_3 encontrada en los compósitos Al-NTCSP. Sin embargo la misma fase si es encontrada en los compósitos Al-NTCDQV a partir de la composición **Al-NTCDQV5H-0.50**.

Ha sido reportado que el carburo encontrado usualmente crece en los planos prismáticos de las fibras de carbono. Y Debido a la posición natural de los átomos de carbono en las capas de los NTC los átomos de aluminio parecieran estar en contacto con el plano basal del grafito (0001) entonces la formación del carburo Al_4C_3 no es esperada en los compósitos Al-NTCSP y Al-NTCDQV observados en la **Figura 3.7** y **3.8b**.

La posible explicación para la formación del carburo es la existencia de una interfase entre el Aluminio y los defectos presentes en las capas exteriores de los NTC. Debido a la ausencia de este carburo en la **Figura 3.7a** donde hubo un tiempo de mezclado muy corto (15 minutos), y a que fue encontrado en los productos los cuales fueron sometidos a molienda mecánica, posiblemente la formación del carburo sea llevada a cabo durante el proceso de molienda mecánica, sin embargo es necesario llevar un estudio más detallado en las diversos etapas de síntesis del compósito con el fin corroborar esos resultados.

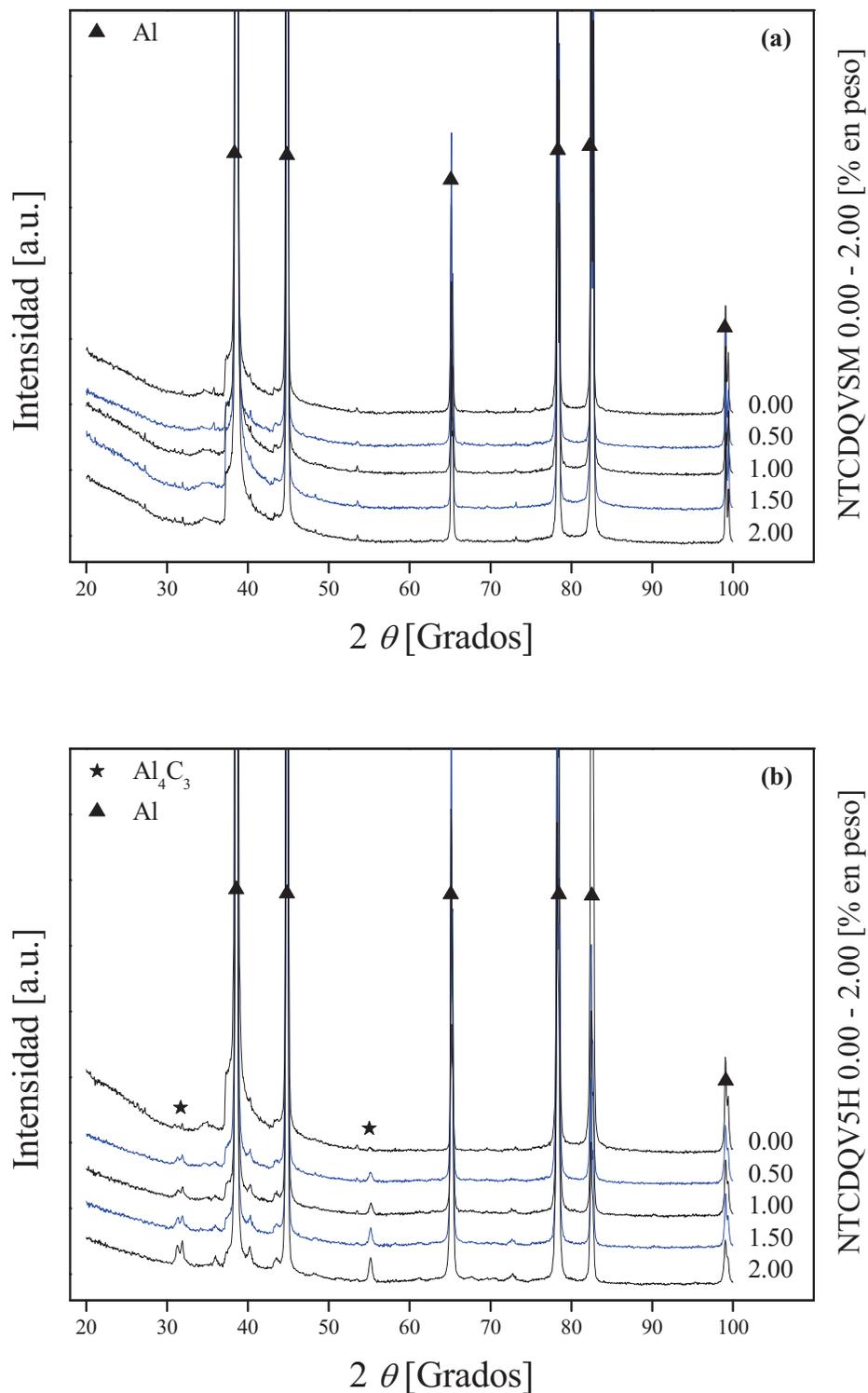


Figura 3.8. Acercamiento a la línea base de los espectros obtenidos por difracción de rayos-X de los compósitos Al-NTCDQV (a) Compósitos en la condición de sin moler. (b) Compósitos con 5 horas de molienda mecánica. Puede destacarse que el carburo puede ser atribuido al proceso de molienda mecánica.

Las **Figura 3.9, 3.10** muestran los resultados de calorimetría diferencial de barrido (CDB) llevados a cabo en los compósitos **Al-NTCSP** y **Al-NTCDQV**. Se observa la aparición de un único pico endotérmico perteneciente al aluminio. Estos termogramas indican que existe una buena estabilidad térmica en los compósitos preparados por las rutas anteriormente mencionadas. Sin embargo debido a las limitaciones del equipo no fue posible obtener termogramas a temperaturas mayores de 1023 K.

Un resumen de los valores observados en las puntas de los picos endotérmicos es mostrado en la **Tabla III**. Como fue mencionado anteriormente solo hay una buena estabilidad térmica del compósito. El compósito **Al-NTCSP5H-0.00** muestra un valor de 942 K mientras que el compósito **Al-NTCSP5H-2.00** presenta un valor de 943 K. Hay una pequeña variación de $\sim 3\text{K}$ respecto al resto de los compósitos.

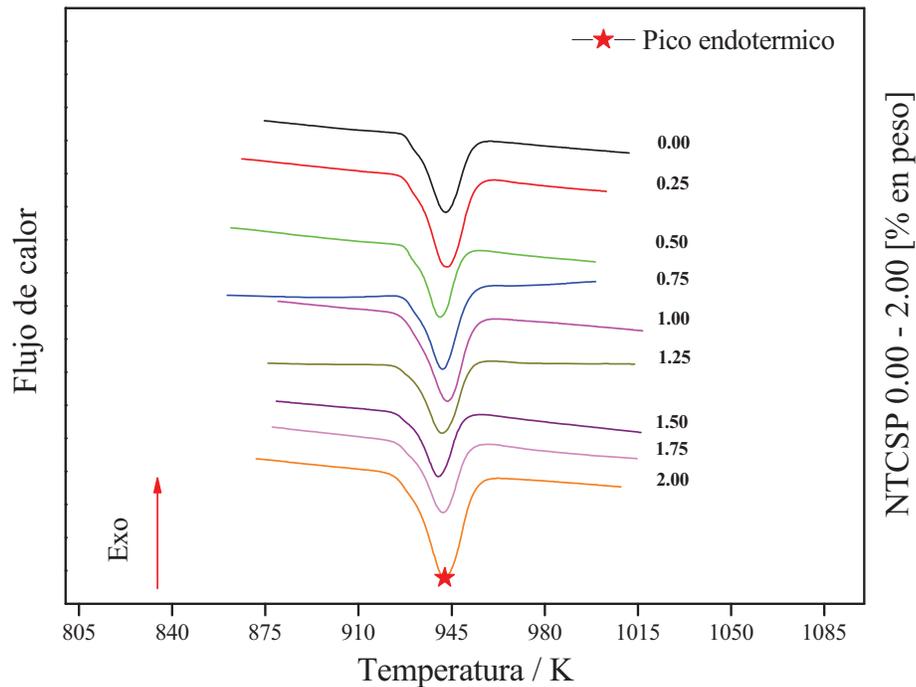


Figura 3.9. Termograma de los compósitos Al-NTCSP en los cuales se observa una buena estabilidad térmica. No hay indicios de algún pico exotérmico.

Tabla III. Temperaturas de fusión en compósitos Al-NTCSP

Identificación	Temperatura (K)
Al-NTCSP5H-0.00	943
Al-NTCSP5H-0.25	943
Al-NTCSP5H-0.50	940
Al-NTCSP5H-0.75	942
Al-NTCSP5H-1.00	941
Al-NTCSP5H-1.25	944
Al-NTCSP5H-1.50	940
Al-NTCSP5H-1.75	942
Al-NTCSP5H-2.00	942

Los valores de los picos endotérmicos para los compósitos Al-NTCDQV son mostrados en la **Figura 3.10** y un resumen de valores es observado en la **Tabla IV**. Al igual que en los compósitos Al-NTCSP estos compósitos presentan una buena estabilidad térmica. Para los compósitos que fueron solamente mezclados se encuentra una diferencia máxima de ~10K mientras que en los compósitos con 5 horas de molienda hay una diferencia de ~6 K. Se observa la presencia de un pico exotérmico alrededor de 970 K probablemente debido a la inercia térmica durante la prueba, sin embargo es necesario experimentar con otras condiciones de prueba para corroborar la existencia de Al₄C₃ por CDB.

Tabla IV. Temperaturas de fusión en compósitos Al-NTCDQV

Identificación	Temperatura (K)
Al-NTCDQVSM-0.00	945
Al-NTCDQVSM-0.50	951
Al-NTCDQVSM-1.00	955
Al-NTCDQVSM-1.50	954
Al-NTCDQVSM-2.00	952
Al-NTCDQV5H-0.00	949
Al-NTCDQV5H-0.50	955
Al-NTCDQV5H-1.00	951
Al-NTCDQV5H-1.50	948
Al-NTCDQV5H-2.00	953

La **Figura 3.11** muestra imágenes de MO para el compósito **Al-NTCDQVSM-0.00** (Al puro sin moler) y para el compósito **Al-NTCDQV5H-2.00** donde es más destacable la diferencia en la morfología después de la molienda mecánica.

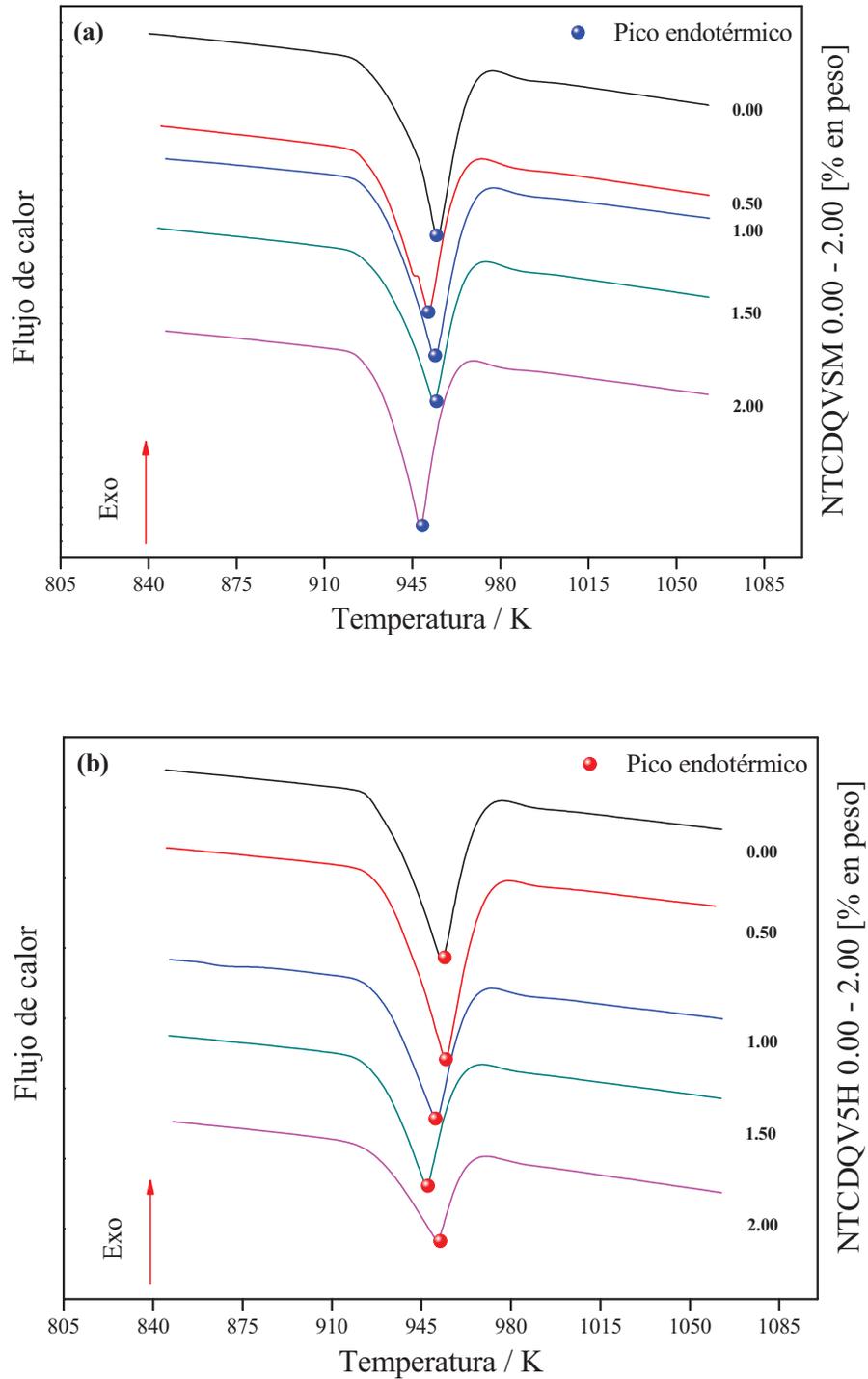


Figura 3.10. Termogramas de los compósitos Al-NTCDQV en los cuales se observa una buena estabilidad térmica. (a) Se observa una variación de 10 K. (b) La variación máxima encontrada para los compósitos preparados por molienda mecánica fue de 6 K. Hay un pequeño pico exotérmico alrededor de 970 K.

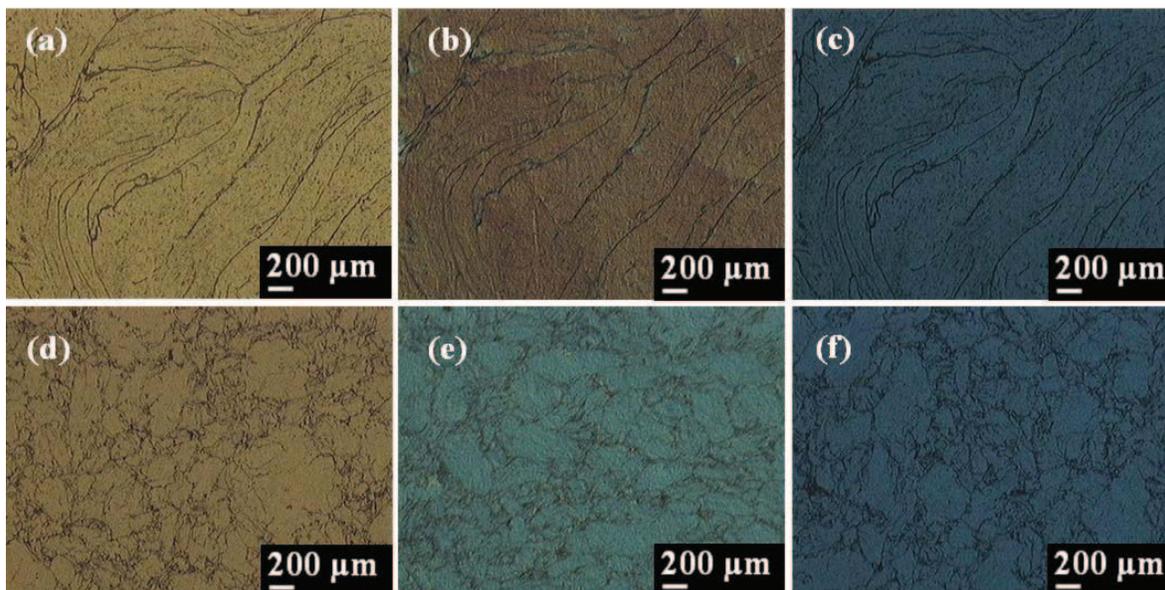


Figura 3.11. Imágenes de microscopía óptica (MO) correspondientes a los compósitos Al-NTCDQV. (a-c) Micrografías de Al-NTCDQVSM-0.00. (d-f) Micrografías correspondientes al compósito Al-NTCDQV5H-2.00. Se aprecia un cambio en la morfología de la muestra producto del efecto de la molienda mecánica.

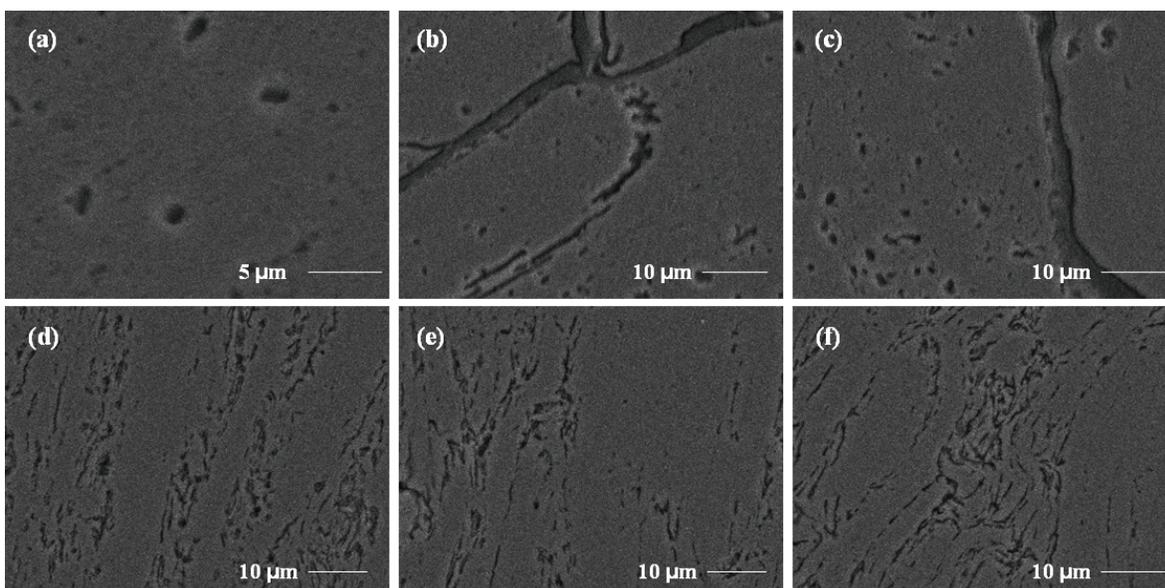


Figura 3.12. Micrográficas obtenidas mediante MEB en modo de electrones secundarios. (a-c) Micrografías de Al-NTCDQVSM-0.00. (d-f) Micrografías correspondientes al compósito Al-NTCDQV5H-2.00. Se aprecia un cambio en la morfología de la muestra producto del efecto de la molienda mecánica.

Cabe resaltar que la morfología presente en el compuesto **Al-NTCSP5H-200** es idéntica a la observada en **Al-NTCDQV5H-2.00**, y para todos los compósitos en los que utilizó molienda mecánica, razón por la cual son mostradas solo las micrografías para este compuesto. Se observa que las imágenes de las **Figuras 3.11(b,d)** se utilizó el filtro Normansky y en la **Figura 3.11(c,f)** se utilizó un filtro de luz polarizada con el propósito de resaltar la morfología de las muestras. Las **Figuras 3.11(d-f)** se observa que las muestras presentan un tamaño de grano más fino comparados con las muestras sin moler mostradas en las **Figuras 3.11(a-c)** donde el efecto de extrusión es claramente visible.

En la **Figura 3.12** se observan micrografías obtenidas mediante MEB en modo de electrones secundarios para las mismas muestras observadas por MO. Al igual que en MO es apreciable el efecto que produce la molienda mecánica sobre los compósitos después de 5 horas. Las **Figuras 3.12(a-c)** presentan un tamaño de grano más grande. El efecto de la extrusión no es tan claro debido a los aumentos con los que fueron obtenidas las micrografías. Sin embargo en las **Figuras 3.12(d-f)**

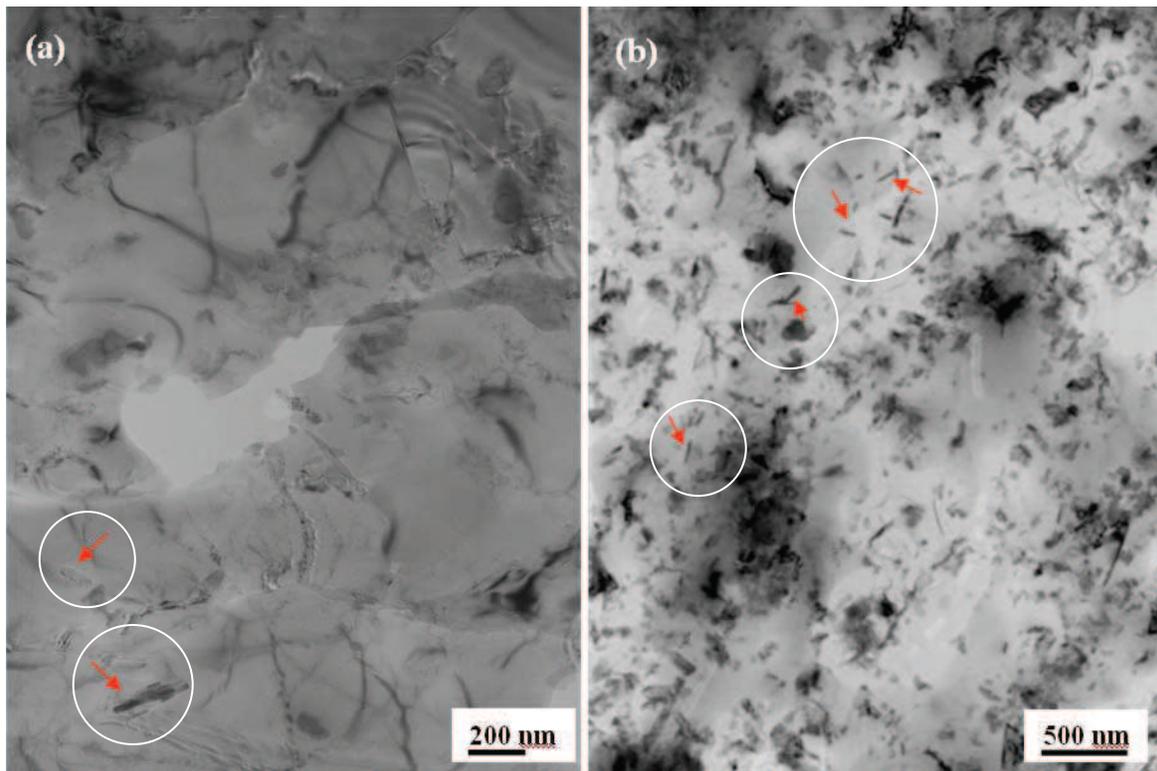


Figura 3.13. Micrografías obtenida mediante MET en modo de campo claro para el compuesto (a) **Al-NTCSP5H-2.00** y (b) **Al-NTCDQV5H-2.00** donde es observada la dispersión de NTC (indicado por flechas y círculos) en la matriz de aluminio. Se observa que no hay aglomeración de NTC.

el tamaño de grano se ve reducido después del proceso de molienda mecánica.

No se observa la presencia de cúmulos o aglomerados de NTC en las micrografías obtenidas por MO y MEB sobre la superficie de la muestra **Al-NTCDQV5H-2.00**, lo que indica que hay una buena dispersión de NTC en la matriz de aluminio.

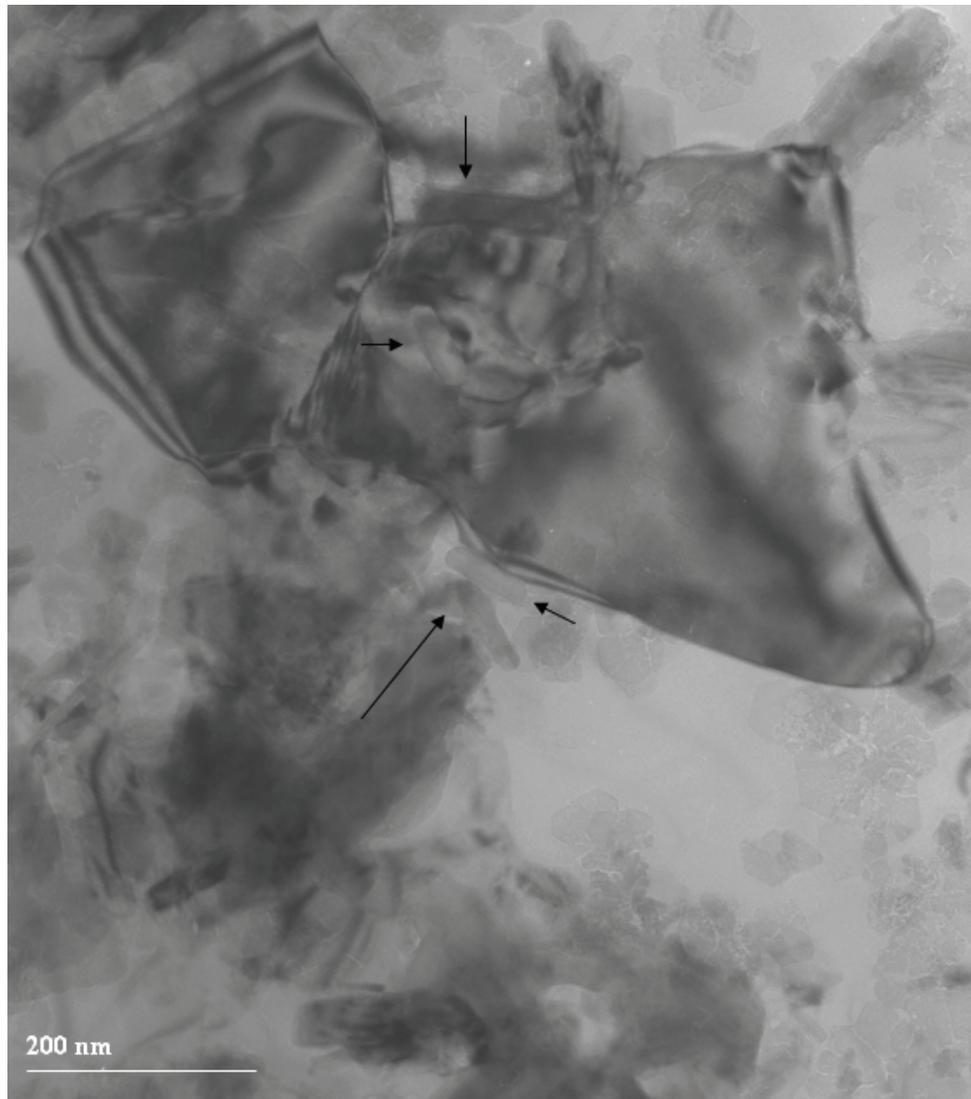


Figura 3.14. Micrografía obtenida mediante MET en modo de campo claro para el compuesto Al-NTCSP5H-2.00. Se observa la interacción de NTC con los límites de grano de la matriz de Aluminio. NTC son indicados mediante flechas.

Un análisis microestructural mediante MET fue llevado a cabo en los compósitos preparados por SP y DQV. La dispersión de NTC en la matriz de aluminio es observada en la **Figura 3.13**. En la **Figura 3.14** se aprecia la interacción de NTC en los límites de granos de la matriz de aluminio. Este probablemente sea uno de los mecanismos de reforzamiento lo cual lleva a un incremento en las propiedades mecánicas, como será discutido más adelante, ocasionando un tamaño de grano más fino. Sin embargo es necesario llevar a cabo un estudio con más profundidad con el objetivo de comprobar este hecho.

En la **Figura 3.15** se presentan imágenes correspondientes a micrografías obtenidas mediante MET en campo claro. Se aprecia en la **Figura 3.15a** que alrededor de los NTC existen ciertas zonas de amorfización de las capas exteriores. Las mismas observaciones se muestran en la **Figura 3.15b** donde vemos varias secciones de NTC bien embebidas en la matriz de Aluminio. Esto nos indica que la molienda mecánica es una excelente ruta para lograr una buena dispersión de NTC en el Aluminio. Se observan líneas correspondientes a las diversas capas del plano basal del grafito.

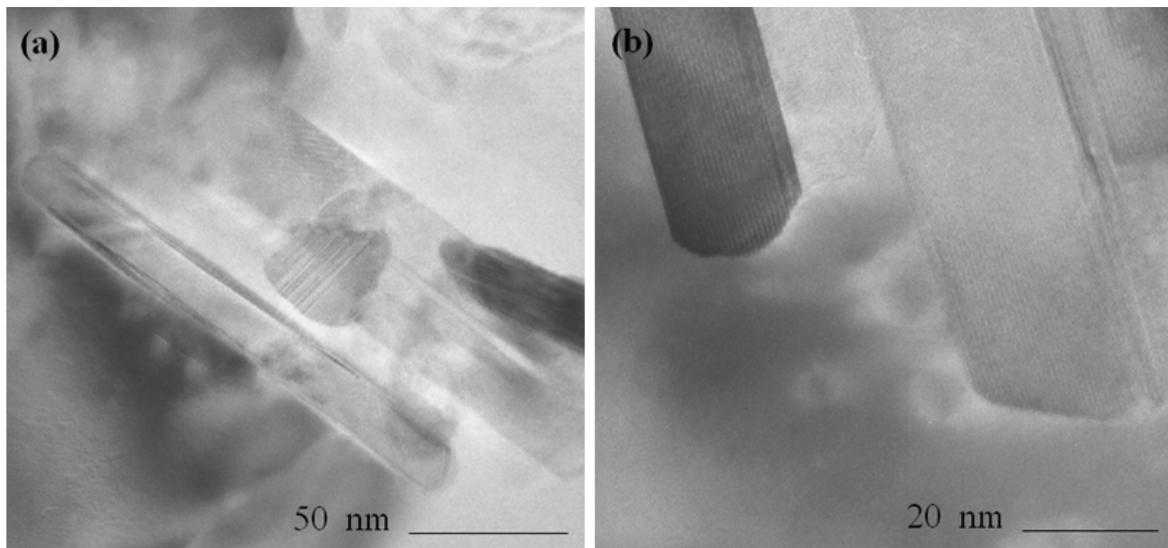


Figura 3.15. Micrografía obtenida mediante MET en modo de campo claro para el compósito Al-NTCSP5H-2.00. Debido a la buena dispersión que proporciona el aleado mecánico existe una interfase entre las paredes exteriores de los NTC y el Aluminio. (a) NTC entre dos límites de grano. Se aprecia una zona amorfa alrededor de las capas exteriores de los NTC. (b) Se pueden distinguir líneas correspondientes a las franjas de red de los NTC.

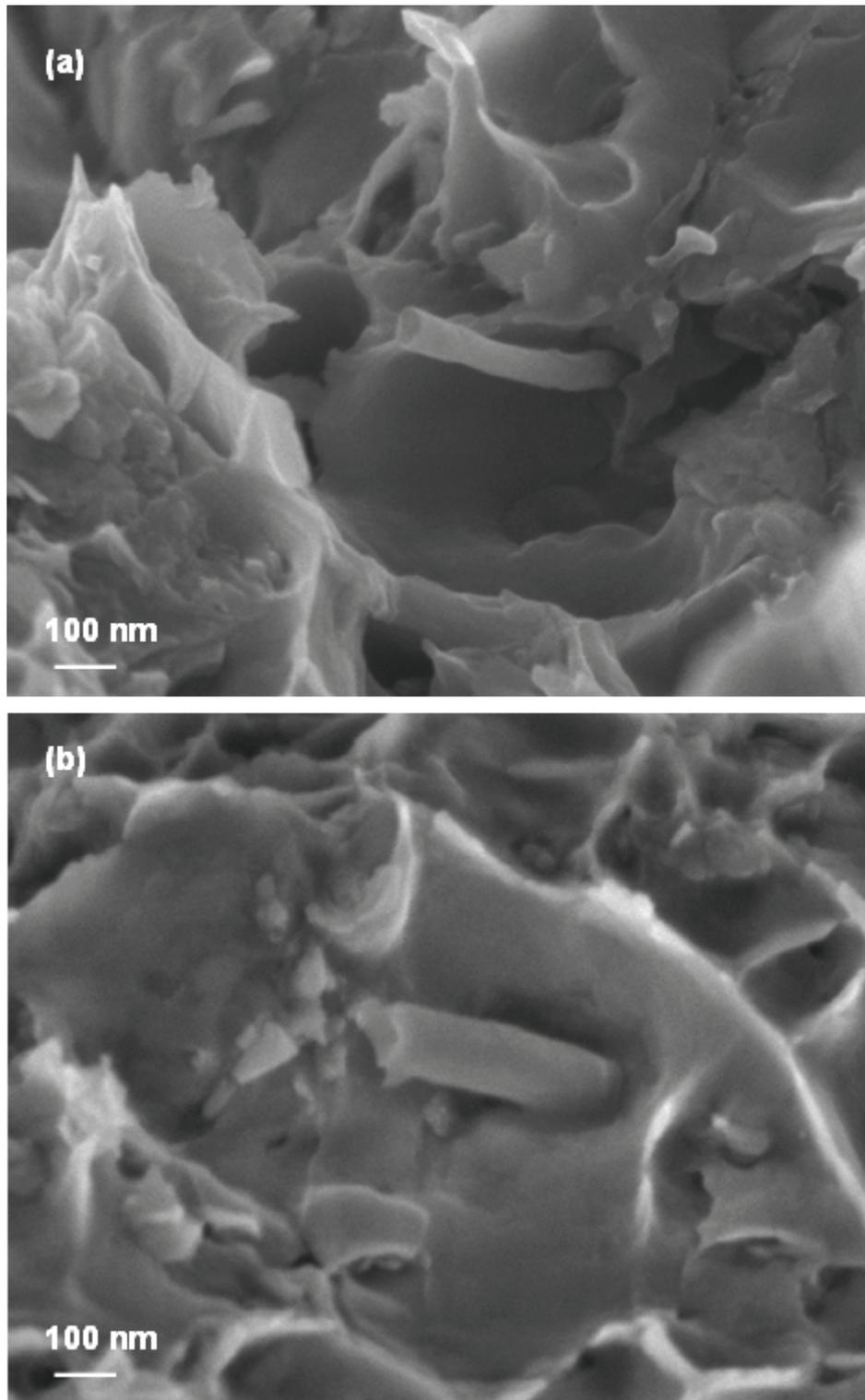
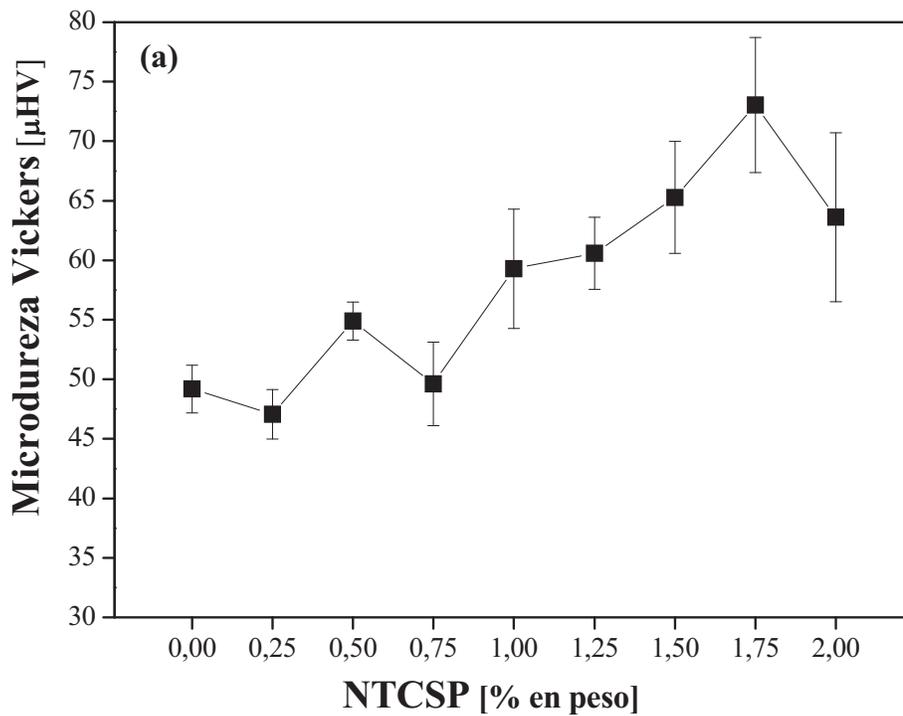


Figura 3.16. Micrografía obtenida mediante MEB en modo de electrones secundarios. (a) Compósito Al-NTCDQV5H-2.00. (b) Compósito Al-NTCSP-2.00. En ambas figuras se observa una fuerte unión mecánica.

La superficie de la fractura ocurrida durante el ensayo de tensión fue estudiada para los compósitos **Al-NTCDQV5H-2.00** y **Al-NTCSP5H-2.00**. Las **Figura 3.15** muestra las micrografías obtenidas mediante MEB en modo de electrones secundarios. Se observa que hay una buena unión mecánica entre los NTC y la matriz de Aluminio. Esto se deduce debido al hecho de que en la **Figura 3.15a** se observa la fractura del NTC debido al ensayo de tensión. De manera similar encontramos este comportamiento en el NTC de la **Figura 3.16b**. Estas uniones interfaciales existentes entre el NTC y el Aluminio indican que hay una buena transferencia de carga del Aluminio hacia los NTC.

3.3.2 Caracterización mecánica en compósitos Al-NTC

La **Figura 3.17** muestra las gráficas de los resultados del ensayo de microdureza como función de la concentración de NTC efectuado en los compósitos Al-NTC preparados por las rutas mencionadas anteriormente. La **Figura 3.17a** presenta los resultados de microdureza efectuados en los compósitos Al-NTC_{SP} donde la concentración de NTC tiene un efecto importante sobre las propiedades mecánicas de los compósitos. Aun cuando hay puntos que tienen un valor más bajo respecto a la anterior



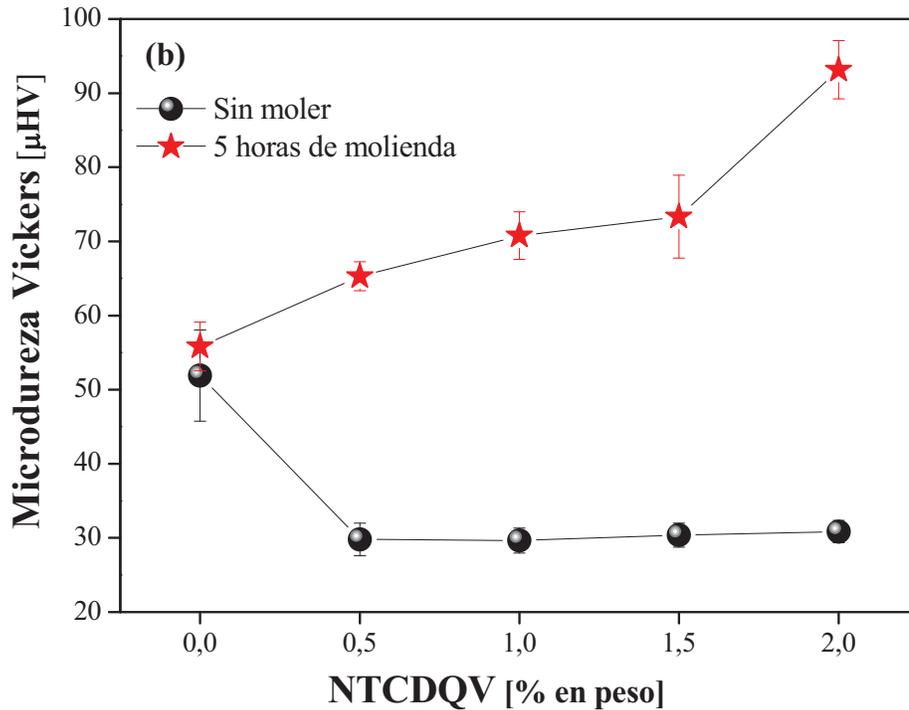
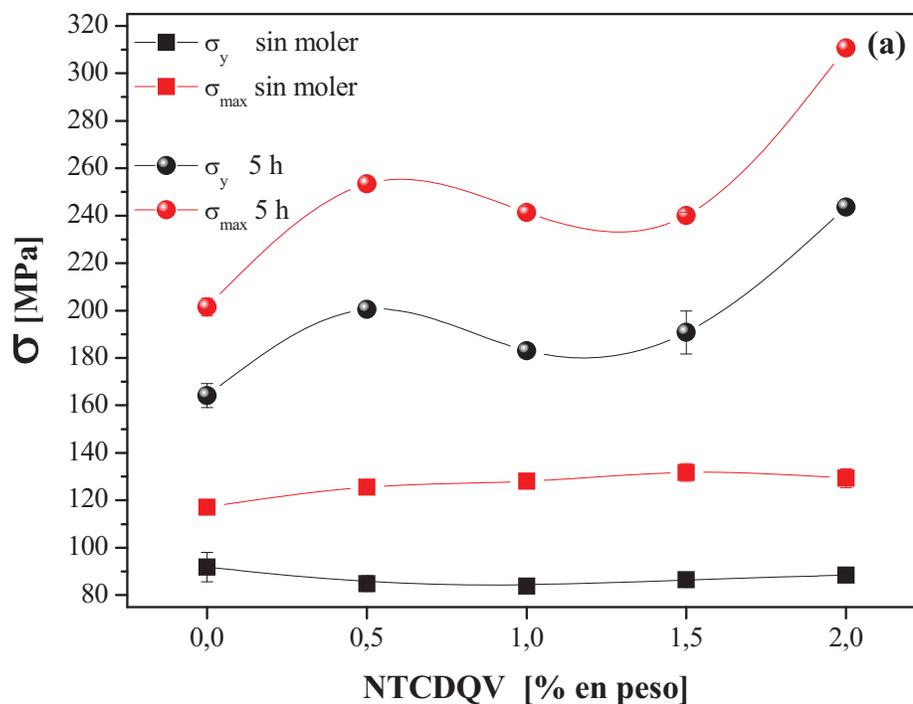


Figura 3.17. Resultados del ensayo de microdureza efectuados en los compósitos (a) Al-NTCSP y (b) Al-NTCDQV. En ambas gráficas se observa que la concentración de NTC tiene un efecto importante sobre las propiedades mecánicas. Para los compósitos AL-NTCDQV que fueron solamente mezclados se aprecia una dramática disminución en la dureza al aumentar la concentración de NTC.

composición, la tendencia general de la curva indica un comportamiento ascendente. En la **Figura 3.17b** se presentan los resultados de microdureza para los compósitos Al-NTCDQV. El comportamiento observado en esta gráfica es claramente ascendente para los compósitos **Al-NTCDQV5H-0.00-2.00** mientras que en los compósitos **Al-NTCDQVSM-0.00-2.00** hay una rápida caída en las propiedades de dureza con la adición de 0.5% en peso de NTC. Aun cuando a partir del compósitos **Al-NTCDQVSM-1.00** hay un comportamiento ascendente el compósito **Al-NTCDQVSM-2.00** mantiene un valor más bajo con respecto al compósito **Al-NTCDQVSM-0.00** (Al puro sin moler). Esto posiblemente es debido a un tiempo de dispersión corto y que los NTC se aglomeran dando como resultado una inadecuada distribución de esfuerzos.

La **Figura 3.18** muestra los resultados del ensayo de tensión llevados a cabo en los compósitos Al-NTCDQV, y la relación existente entre la elongación como función de la concentración de NTC. En la **Figura 3.18a** se observa que el valor más alto lo presenta el compósito **Al-NTCDQV5H-2.00** el cual muestra un incremento de 165.34% en el esfuerzo de cedencia respecto al aluminio puro sin moler. Esto indica que la molienda mecánica es un buen método de dispersión de NTC en matrices metálicas lo que da lugar a que haya una buena dispersión y por consiguiente un buen distribución de cargas del elemento matriz hacia el elemento reforzante. En el caso de los compósitos no molidos presentados en la misma gráfica se observa el mismo comportamiento que en la **Figura 3.17b** donde hay un rápido descenso en el esfuerzo de cedencia para los compósitos preparados por esta ruta. Esto es probablemente debido a una dispersión no homogénea de NTC probablemente debida a un tiempo muy corto de dispersión de NTC en la matriz de Aluminio, lo que ocasiona que la distribución de esfuerzos se concentre en solo unos sitios de la matriz donde hubo aglomeraciones de NTC.



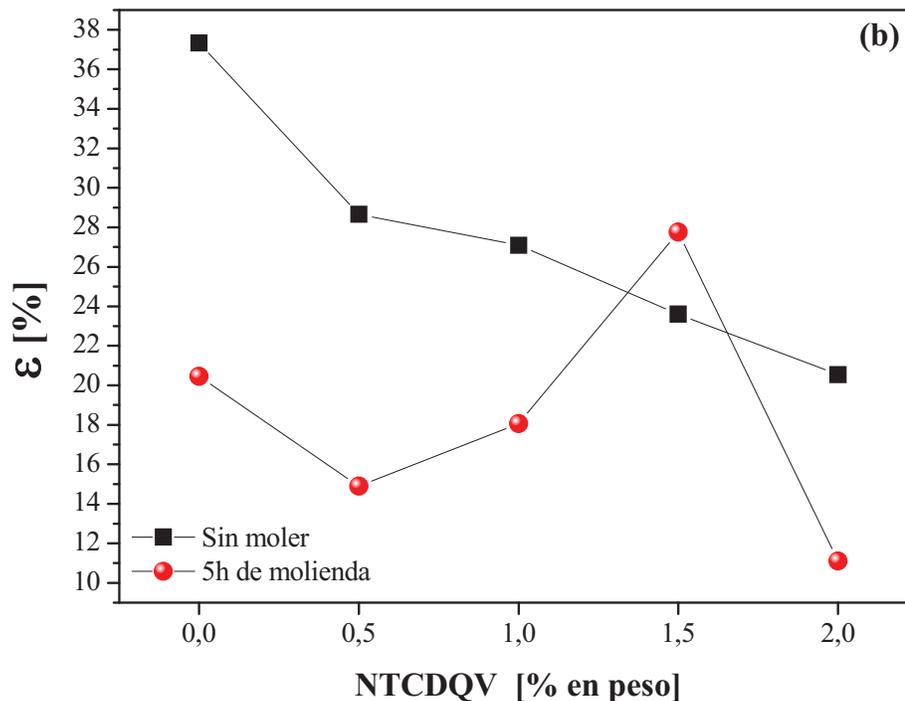


Figura 3.18. (a) Resultados del ensayo de tensión en los compósitos Al-NTCDQV en la condición de solo mezclados y con molienda mecánica. (b) Elongación contra concentración de NTC.

La **Figura 3.18b** muestra el comportamiento de los compósitos no molidos donde la elongación se presenta como función de la concentración de NTC. La elongación decrece a medida que aumenta el contenido de NTC. Esto es probablemente debido a que, aun cuando no hay una buena dispersión, el contenido de NTC lleva a un incremento en la tenacidad a la fractura de los compósitos, sin embargo esto necesita ser verificado. En los productos molidos aparece un patrón irregular de la elongación como función de la concentración de NTC. Se observa que el compósito **Al-NTCDQV5H-2.00** presenta el valor de elongación más bajo, sin embargo en la **Figura 3.18a** el mismo compósito tiene el valor más alto en esfuerzo de cedencia y máximo. Esto podría ser debido a la alta interacción entre los NTC y la matriz de Aluminio donde existe una distribución homogénea de esfuerzos y por lo tanto un incremento en la tenacidad a la fractura.

Un resumen de las propiedades mecánicas obtenidas en los compósitos Al-NTCDQV es presentado en la **Tabla V**.

Tabla V. Propiedades mecánicas en compósitos Al-NTCDQV.

Identificación	NTC [% en peso]	σ_y [MPa]	σ_{max} [MPa]	μHV [Vickers]	ϵ [%]	E [MPa]
Al-NTCDQVSM-0.00	0.00	92	117	52	37	37542
Al-NTCDQVSM-0.50	0.50	85	125	30	28	43341
Al-NTCDQVSM-1.00	1.00	84	128	30	27	54326
Al-NTCDQVSM-1.50	1.50	87	131	30	24	43821
Al-NTCDQVSM-2.00	2.00	88	129	31	21	44074
Al-NTCDQV5H-0.00	0.00	164	201	56	20	54694
Al-NTCDQV5H-0.00	0.50	200	253	65	15	56501
Al-NTCDQV5H-0.00	1.00	183	241	71	18	53739
Al-NTCDQV5H-0.00	1.50	191	240	73	24	54854
Al-NTCDQV5H-0.00	2.00	244	311	93	11	61088

En relación a los compósitos producidos por molienda mecánica hay varias hipótesis que podrían explicar el incremento en las propiedades mecánicas. Para entender completamente el mecanismo de reforzamiento que opera en los compósitos antes mencionados es necesario llevar a cabo más experimentación sobre esta área. Sin embargo debemos considerar las siguientes hipótesis. (i) inhibición del movimiento de las dislocaciones y refinamiento de grano, (ii) la humectabilidad de los NTC por el Aluminio, (iii) el desajuste térmico entre NTC y Aluminio, (iv) la formación de una interfase entre las capas exteriores de los NTC y la matriz de Aluminio y (v) la formación de un carburo presente en bajas concentraciones (0.50-2.00% en peso) de NTC en Aluminio.

El primer mecanismo considera la interrupción del movimiento de las dislocaciones y un refinamiento de grano debido a la presencia de NTC. Los análisis de MET indican la ausencia de dislocaciones en las micrografías obtenidas, sin embargo si encontramos la interacción de NTC con los límites de grano los cuales se muestran en la **Figura 3.14**. La humectabilidad de NTC por aluminio es el segundo mecanismo a considerar que es una condición necesaria en la transferencia de esfuerzos, sin embargo debido a la incompatibilidad que presentan en sus energías superficiales de tensión que van de 100-200 mN/m para NTC y 865 mN/m para el aluminio no es posible justificar la transferencia de esfuerzos del Aluminio hacia los NTC por medio de esfuerzos cortantes. El tercer mecanismo a tomar en cuenta involucra el mecanismo de desajuste térmico, mientras que los NTC tienen un coeficiente de expansión térmica de $\sim 1 \times 10^{-6} K^{-1}$, el cual se considera el mismo que el del grafito, el coeficiente de expansión térmica del aluminio es de $\sim 23.6 \times 10^{-6} K^{-1}$. Consecuentemente este desajuste lleva a una contracción del

Aluminio después de un tratamiento térmico el cual puede contribuir a la adhesión de NTC en aluminio. El cuarto mecanismo involucra la existencia de una capa de transición entre los NTC y la matriz de Aluminio. En algunos puntos de la **Figuras 3.15(a,b)** parecen existir regiones donde se pierde la definición de las capas de NTC y se convierten en regiones amorfas. Finalmente la formación de un carburo de aluminio podría tener un efecto importante sobre las propiedades mecánicas de los compósitos que presentan molienda mecánica. Este carburo fue encontrado para todos los compósitos molidos mecánicamente, **Figura 3.7 y 3.8b**, para concentraciones superiores a 0.50% en peso.

De los mecanismos de reforzamiento presentados anteriormente es razonable pensar que existe más de uno de ellos que proporciona un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas de los compósitos con molienda mecánica.

IV. Conclusiones.

4.1 Producción de nanotubos de carbono por spray pirolisis y por depósito químico en fase de vapor

A lo largo del capítulo III y IV fue explicado la aplicación de dos técnicas para la producción de NTC. El primer sistema de síntesis fue llevado a cabo mediante SP de una solución ferroceno/tolueno. Se maximizó el área de síntesis mediante el uso de un sistema de tubos concéntricos en los cuales el depósito de NTC fue llevado a cabo en la superficie interior del tubo externo de 15 mm y en la superficie exterior del tubo interno de 9 mm. Los productos obtenidos por este medio consisten en alambres o varillas de tamaño nanométrico. Se presentaron micrografías obtenidas por medio de MEB donde se observó la morfología de los productos obtenidos. NTC producidos por este medio de síntesis presentan una buena alineación durante su crecimiento y diámetros alrededor de 80nm. El análisis termogravimétrico efectuado sobre las muestras producidas por esta técnica indicó que presentan una cantidad de materia inorgánica de ~8.00% sin ningún proceso previo de purificación. Mediante DQV se crearon NTC bien definidos donde las micrografías obtenidas mostraron extremos abiertos o un perfil en forma de tubo en las puntas. Además de micrografías de MEB se obtuvieron algunas micrografías por medio de MET donde se observó de forma detallada que los productos obtenidos por este medio de síntesis consistían en nanotubos de carbono. El análisis termogravimétrico indicó que la cantidad de Hierro presente en los productos es menor al 2.00% aun sin un proceso de remoción de Hierro. Ambas técnicas de síntesis de NTC fueron utilizadas como fabricación de material reforzante en compósitos Al-NTC debido a que proporcionaban cantidades de producción superiores a las que a la fecha se habían empleado. Un estudio sobre la cantidad obtenida durante la síntesis en ambos métodos esta siendo llevado a cabo en estos momentos.

4.2 Producción de compósitos base aluminio.

NTC producidos por SP y DQV fueron aplicados como material reforzante en la producción de compósitos base aluminio, se utilizaron concentraciones con un contenido máximo de NTC de 2.00% en peso. Los compósitos fueron preparados mediante molienda mecánica y para

su comparación se utilizó la dispersión de NTC en Aluminio mediante un tiempo corto de mezclado.

Mediante CDB se encontró que compósitos producido por las rutas antes mencionadas tenían una buena estabilidad térmica. Compósitos preparados por SP (Al-NTCSP) presentaron una variación de $\sim 3^{\circ}\text{C}$ mientras que los compósitos preparados por DQV (Al-NTCDQV) presentaron una variación de 10 K respecto al único pico endotérmico. Compósitos preparados por esta ruta exhibían un pequeño pico exotérmico alrededor de 970 K probablemente debida a la inercia térmica del proceso. Sin embargo el mismo pico fue encontrado en compósitos que fueron preparados sin molienda mecánica. Esto debe ser corroborado mediante un estudio más detallado.

Mediante DRX se encontró la existencia de una fase en compósitos producidos por molienda mecánica con NTC producidos por SP y DQV. La identificación de esa fase corresponde a Al_4C_3 y probablemente sea formado durante el proceso de molienda mecánica. Este carburo de aluminio no fue encontrado en los compósitos producidos por la mezcla y dispersión de NTC en Aluminio. Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido mostraron principalmente el cambio en la morfología de las muestras debido al proceso de molienda mecánica, resultando en un tamaño de grano más pequeño. No se encontró la evidencia de cúmulos o aglomerados de NTC con Aluminio en muestras preparadas para este propósito. Por medio de MET se encontró evidencia de la interacción de NTC con la matriz de Aluminio y en los límites de grano de la microestructura de la fase de Aluminio. Fueron observados NTC bien dispersados en los compósitos con molienda mecánica. Micrografías obtenidas por esta técnica mostraron ciertas zonas amorfas alrededor de las paredes exteriores de los NTC producidos por SP al ser dispersados en la matriz de Aluminio. Esta zona de amorfización sugiere la existencia de un fuerte enlace entre los NTC y Al. NTC en productos molidos presentaron una reducción en su longitud después del proceso de molienda mecánica. La superficie la fractura ocurrida durante el ensayo de tensión mostró mediante MEB algunos NTC emergiendo de la matriz de aluminio. El enlace mecánico existente entre los NTC y Aluminio observado por esta técnica indica una fuerte interacción entre la fase reforzante y la fase matriz de compósitos producidos por molienda mecánica.

Resultados de la caracterización mecánica efectuada en los compósitos mostraron bajas propiedades mecánicas en microdureza así como

también en tensión para los compósito Al-NTCDQV que fueron mezclados. En compósitos Al-NTCDQV y Al-NTCSP preparados por molienda mecánica se encontró que la concentración tiene un efecto positivo sobre el incremento en las propiedades mecánicas. En pruebas de microdureza se encontró que el compósito **AI-NTCSP5H-1.75** posee el valor más alto, sin embargo el comportamiento de la curva mantiene una tendencia ascendente en función de la concentración de NTC. Mientras tanto, el compósito **AI-NTCDQV5H-2.00** en resultados del ensayo de tensión presenta el valor más alto con 249 MPa.

Se presentaron varias hipótesis que explican el mecanismo de reforzamiento en los compósitos Al-NTC preparados por molienda mecánica que podría explicar el incremento en las propiedades mecánicas. Se considero como primer mecanismo la inhibición del movimiento de las dislocaciones y refinamiento de grano. El segundo mecanismo involucra la humectabilidad de NTC por Aluminio. La diferencia existente en los coeficientes de expansión térmica de NTC y Aluminio se presentó como el tercer mecanismo de reforzamiento. El cuarto mecanismo mostró la posibilidad de reforzamiento por la formación de una interfase entre NTC y Al que llevará a una transferencia de esfuerzos. El último mecanismo considerado involucra la formación de un carburo de aluminio. De los mecanismos presentados se encontraron evidencias de la interacción de NTC con límites de grano, axial como también la formación de zonas amorfas en algunas zonas de las capas exteriores de NTC embebidas en la matriz de Aluminio. Adicionalmente a través de DRX se encontró la formación de la fase Al_4C_3 . Dadas las evidencias se puede considerar que existe más de un mecanismo de reforzamiento actuando al mismo tiempo que lleve a un incremento en las propiedades mecánicas de los compósitos Al-NTC preparados por molienda mecánica.

Bibliografía citada**Artículos de investigación**

A. Aguilar-Elguézabal, Wilber Antúnez, Gabriel Alonso, F. Paraguay Delgado, Francisco Espinosa y M. Miki-Yoshida (2006). "Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth." *Diamond and related materials* 15: 1329-1335.

A. Esawi y K. Morsi (2007). "Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder." *Composites: Part A* 38: 646-650.

A. Santos-Beltrán, V. Gallegos-Orozco, I. Estrada-Guel, L. Bejar-Gómez, F. Espinosa-Magaña, M. Miki-Yoshida y R. Martínez-Sánchez (2007). "TEM characterization of Al-C-Cu-Al₂O₃ composites produced by mechanical milling." *Journal of Alloys and Compounds* 434-435: 514-517.

B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl y R. O. Ritchie (2002). "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes." *Materials Science and Engineering A* 334(1-2): 173-178.

C. Suryanarayana y R. Sundaresan (1991). "Metastable phases in mechanically alloyed Al-Mn powder mixtures." *Materials Science and Engineering A* 131(2): 237-242.

C. Suryanarayana, E. Ivanov y V. V. Boldyrev (2001). "The science and technology of mechanical alloying." *Materials Science and Engineering A* 304: 151-158.

Cheol Jin Lee, Seung Chul Lyu, Hyoun-Woo Kim, Chong-Yun Park y C.-W. Yang (2002). "Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method." *Chemical Physics Letters* 359(1-2): 109-114.

Christian P. Deck y K. Vecchio (2005). "Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes." *Carbon* 43: 2608-2617.

D.H. Galvan, A. Aguilar-Elguézabal y G. Alonso (2006). "High resolution TEM studies of carbon nanotubes produced by spray pyrolysis." *Optical Materials* 29(1): 140-143.

F. Paraguay-Delgado, M. Miki-Yoshida, W. Antunez, J. González-Hernández, Y.V. Vorobiev y E. Prokhorov (2008). "Morphology and microstructure of textured SnO₂ thin films obtained by spray pyrolysis and their effect on electrical and optical properties." *Thin Solid Films* 516(6): 1104-1111.

Heer, W. A. d. (2004). "Nanotubes and the Pursuit of Applications." *Materials Research Society* 29: 281.

Iijima, S. (1991). "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* 354: 56-58.

Iijima, S. (1993). "Growth of carbon nanotubes." *Materials Science and Engineering B* 19(1-2): 172-180.

Jean-Marc Bonard, H. K., Thomas Stöckli, Lars-Ola Nilsson (2001). "Field emission from carbon nanotubes: the first five years." *Solid-State Electronics* 157(6): 893-914.

L. Tapasztó, K. Kertész, Z. Vértesy, Z.E. Horváth, A.A. Kócs, Z. Osváth, Zs. Sárközi, Al. Darabont y L. P. Biró (2005). "Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis." *Carbon* 43: 970-977.

M. Miki-Yoshida, W. Antúnez-Flores, K. Gomez-Fierro, L. Villa-Pando, R. Silveyra-Morales, P. Sánchez-Santiago, R. Martínez-Sánchez y M. José-Yacamán (2006). "Growth and structure of TiO₂ thin films deposited inside borosilicate tubes by spray pyrolysis." *Surface and Coatings Technology* 200(12-13): 4111-4116.

M.I. Flores-Zamora, I. Estrada-Guel, J. González-Hernández, M. Miki-Yoshida y R. Martínez-Sánchez (2007). "Aluminum-graphite composite produced by mechanical milling and hot extrusion." *Journal of Alloys and Compounds* 434-435: 518-521.

PJF, H. (2003). "Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century." *American Journal of Physics* 72(3): 415.

R. Pérez-Bustamante, I. Estrada-Guel, W. Antúnez-Flores, M. Miki-Yoshida, P.J. Ferreira y R. Martínez-Sánchez (2008). "Novel Al-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes." *Journal of Alloys and Compounds* 450: 323-326.

Rodney S. Ruoff, Dong Qian y W. K. Liu (2003). "Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements." *Comptes Rendus Physique* 4(9): 993-1008.

S.R.C. Vivekchand, L.M. Cele, F.L. Deepak, A.R. Raju y A. Govindaraj (2004). "Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis." *Chemical Physics Letters* 386: 313-318.

T. Tsuchiyama, S. Hamamoto, K. Nakashima y S. Takaki (2008). "Microstructure of fine-grained β -type titanium alloy produced by mechanical alloying and consolidation process." *Materials Science and Engineering A* 474(1-2): 120-127.

Ünlü, N. (2007). "Preparation of high quality Al TEM specimens via a double-jet electropolishing technique." *Materials Characterization XX: In press*.

W. Antúnez-Flores, A. M. Valenzuela-Muñiz, P. Amézaga-Madrid, G. Alonso-Nuñez, Y. Verde, R. Martínez-Sánchez y M. Miki-Yoshida (En prensa). "Simplified route to multi-walled carbon nanotube synthesis by aerosol assisted chemical vapor deposition." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.

X.L. Shi, H. Yang, G.Q. Shao, X.L. Duan, L. Yan, Z. Xiong y P. Sun (2007). "Fabrication and properties of W-Cu alloy reinforced by multi-walled carbon nanotubes." *Materials Science and Engineering A* 457(1-2): 18-23.

Y. Shimizu, S. Miki, T. Soga, I. Itoh, H. Todoroki, T. Hosono, K. Sakaki, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, S. Morimoto y A. Koide (2008). "Multi-walled carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composites." *Scripta Materialia*(58): 4.

Yoon Huh, Malcolm L.H. Green, Jeong Yong Lee y C. J. Lee (2006). "Vapor phase deposition of carbon nanotubes using tungsten-organic source and acetylene." *Diamond and related materials* 15: 100-103.

Zhu Xiao, Zhou Li, Mei Fang, Shiyun Xiong, Xiaofei Sheng y M. Zhou (2008). "Effect of processing of mechanical alloying and powder

metallurgy on microstructure and properties of Cu–Al–Ni–Mn alloy." Materials Science and Engineering A 488(1-2): 266-272.

Capítulos de libros

Askeland, D. R. (2004). Materiales compuestos. Ciencia e ingeniería de los materiales. McGrawhill. 1: 508-509.

Kainer, K. U. (2006). Basics of Metal Matrix Composites. Metal Matrix Composites; Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering. Wiley-VCH. 1: 4.

Saha, P. K. (2000). Fundamentals of Extrusion. Aluminum Extrusion Technology. A. international: 1-6.