



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN  
EN METALURGIA Y MATERIALES**

**“Síntesis de nanoestructuras unidimensionales de alúmina  
sintetizadas por el proceso VLS”**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

Ing. en Mat. Francisco Magaña Rincón

**Director de Tesis**

Doctor en Ciencias e Ingeniería de los Materiales  
Gerardo Antonio Rosas Trejo

Morelia Michoacán; Agosto de 2015

## **Agradecimientos.**

Primeramente a Dios, que me regalo la oportunidad de concluir un paso más en mi vida y por darme lo necesario cada día para salir adelante.

A mis padres José y Josefina, a mi hermana Moni, a mis tíos Gabriel y Miguel que bajo cualquier circunstancia me brindaron su apoyo incondicional.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme el apoyo, la confianza y los espacios y equipos necesarios para el desarrollo de este trabajo.

A mi asesor, Dr. Gerardo A. Rosas Trejo, por su apoyo, su confianza y motivación durante todo el trabajo realizado para lograr concluir este proyecto.

A mis compañeros y amigos que me supieron guiar en mis dudas, que me levantaron en los momentos de flaqueza y me acompañaron en cada etapa dentro y fuera de este proyecto.

Agradezco de manera muy especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado que me permitió dedicarme totalmente a este proyecto.

A la Sra. Viky, Ing. Toño, Ing. Remedios, Ing. Sayil, por el gran apoyo en los equipos de caracterización que fueron de vital importancia.

**Índice.**

Índice de figuras. ....	iii
Índice de tablas. ....	viii
Resumen. ....	ix
Abstract.....	x
<b>CAPITULO I. INTRODUCCIÓN. ....</b>	<b>1</b>
Justificación.....	3
Objetivo general. ....	4
Objetivos específicos.....	4
Hipótesis. ....	5
<b>CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA. ....</b>	<b>6</b>
2.1. Nanotecnología.....	6
2.1.1. Clasificación de las nanoestructuras.....	7
2.2. Nanoestructuras 1D. ....	9
2.2.1. Mecanismo de Vapor-líquido-sólido.....	9
2.2.2. Propiedades y aplicaciones.....	12
2.3. Nanoestructura de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1D.....	13
2.4. Aleaciones ordenadas. ....	20
2.4.1. Cuasicristales.....	20
2.4.2. Intermetálicos. ....	22
2.4.3. Fragilización por hidrógeno ambiental.....	24
<b>CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>27</b>
3.1. Diagrama experimental.....	27
3.2. Aleaciones y reactivos de partida. ....	28

---

3.3. Reacción de los polvos a diferentes temperaturas y tiempos.....	29
3.3.1. Equipo experimental.....	29
3.3.2. Condiciones de reacción.....	30
3.4. Caracterización de los materiales.....	31
3.4.1. Difracción de rayos X (DRX).....	32
3.4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	32
3.4.3. Espectroscopia infrarroja (IR).....	32
3.4.4. Microscopia electrónica de transmisión.....	33
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1. Caracterización de las muestras obtenidas por colada.....	34
4.2. Efecto de la temperatura para la formación de nanoestructuras de alúmina a partir de la fase cusicristalina $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ .....	39
4.2.1. Temperaturas a 800 y 850 °C.....	39
4.2.2. Temperaturas de reacción: 900, 950 y 1000 °C.....	41
4.2.3. Temperatura a 1050 °C.....	46
4.2.4. Temperatura a 1100 °C.....	52
4.3. Efecto del tiempo de reacción a la temperatura de 1050 °C.....	56
4.3.1. Sistema de aleación Al-Cu-Co.....	56
4.3.2. Sistema de aleación Al-Cu-Fe.....	60
4.4. Efecto del tipo de material en la formación de nanoestructuras de alúmina.....	65
4.4.1. Intermetálico $\text{Al}_2\text{Fe}$ .....	65
4.4.2. Intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .....	67
4.5. Discusión.....	72
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

---

**Índice de figuras.**

## CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Figura 2. 1. Diagrama de fases Au-Si [25].	10
Figura 2. 2. Ilustración esquemática de un alambre de Si crecido a partir de la reacción de las fases de vapor de SiCl <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> . Esta reacción es catalizada por las gotitas de oro-silicio depositadas la superficie del sustrato antes del crecimiento de los alambres [25].	11
Figura 2. 3 Imágenes de TEM de $\gamma$ -ALOOH sintetizada bajo diferentes valores de pH de la reacción solución. (a) 4, (b) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 10, (c) imagen de HRTEM de la muestra (b), patrón de difracción (recuadro) [31].	15
Figura 2. 4. Imágenes de TEM de las muestras calcinadas a: (a) 500 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C; (e) 1300 °C, (b) imagen de HRTEM de la muestra en (a) y el patrón de difracción (recuadro) [31].	15
Figura 2. 5. Imágenes de FESEM muestran los nanoalambres de alúmina sintetizados a 1300 °C bajo distintos flujos de gas argón. (a) 40 sccm, (b) 100 sccm, (c) 200 sccm, and (d) 600 sccm [26].	16
Figura 2. 6. Imagen de TEM de un nanoalambre de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lineal y uno en zigzag con su patrón de difracción [32].	17
Figura 2. 7. Imágenes de MET de las fibras precursoras y fibras después de la calcinación a diferentes temperaturas; (a), (c), (e), fibras precursoras y (b), (d), (f) fibras calcinadas [28].	18
Figura 2. 8. Imágenes de MEB de la película de alúmina anódica grabada bajo una concentración de 0.2 mol/L de NaOH durante 60 segundos; a) vista superior, b) vista transversal [29].	19

Figura 2. 9. Mosaico de Penrose con simetría pentagonal y orden traslacional de largo alcance [34].....	21
---	----

Figura 2. 10. Diagrama de fase del sistema Al-Fe [38].....	23
--	----

### CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Figura 3. 1. Diagrama de Flujo experimental. ....	27
---	----

Figura 3. 2. Diagrama experimental. ....	29
--	----

### CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Figura 4. 1. Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe28.6% atómico obtenida por colada. ....	35
---	----

Figura 4. 2. Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe33.3% atómico obtenida por colada. ....	36
---	----

Figura 4. 3. Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe33.3% peso obtenida por colada. ....	38
--	----

Figura 4. 4. Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe33.3% atómico obtenida por colada. ....	38
---	----

Figura 4. 5. Micrografía de la muestra AlCuCo a 800 °C con 30 minutos de tiempo de reacción.....	39
--	----

Figura 4. 6. Análisis químico por EDS de la muestra AlCuCo.....	40
---	----

Figura 4. 7. Espectros de IR de las muestras a) materia prima, b) a 850 °C y b) a 800 °C.....	41
---	----

Figura 4. 8. Patrones de difracción de rayos X de las muestras después de reacción a distintas temperaturas; a) 900, b) 950 y c) 1000°C. ....	42
---	----

Figura 4. 9. Micrografías de las muestras con tiempo de reacción de 30 minutos y una temperatura de a) y b) 900 °C, c) 950 °C y d) 1000 °C.....	43
Figura 4. 10. Análisis químico por EDS con 30 minutos de reacción: a) 900, b) 950 y c) 1000 °C.....	44
Figura 4. 11. Espectros de IR de las muestras de Al-Cu-Co sintetizadas a: a) 900 °C, b) 950 °C y c) 1000 °C.....	45
Figura 4. 12. Imagen obtenida por MEB de las esferas presentes después del tratamiento térmico a 1150 °C.....	47
Figura 4. 13. a) Análisis químico de las formaciones esféricas y b) comparación con el análisis de la muestra de colada.....	48
Figura 4. 14. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido mostrando nanoalambres preparados a una temperatura de 1050 °C.....	48
Figura 4. 15. Análisis químico efectuado por EDS correspondiente a la imagen de los nanoalambres mostrada en la Figura 4.14. ....	49
Figura 4. 16. Mapeo químico mostrando la composición química elemental de los nanoalambres.....	50
Figura 4. 17. Patrón de DRX mostrando la fase $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , estructura correspondiente a los nanoalambres. ....	51
Figura 4. 18. Espectro de IR de la muestra reaccionada a 1050 °C. ....	52
Figura 4. 19. Imágenes tomadas por Microscopio Electrónico de Barrido muestran polvos de Al-Cu-Co tratados con 30 minutos de reacción y temperatura de 1100 °C.....	53
Figura 4. 20. Imágenes tomadas por Microscopio Electrónico de Barrido muestran polvos de Al-Cu-Co tratados con 30 minutos de reacción y temperatura de 1100 °C.....	54
Figura 4. 21. Análisis químico por EDS de AlCuCo tratados a: 1100 °C.....	54

Figura 4. 22. Patrón de difracción de rayos X de una muestra de Al-Cu-Co tratada a 1100 °C.....	55
Figura 4. 23. Espectro IR de los polvos del sistema Al-Cu-Co tratados a: 1100 °C.....	56
Figura 4. 24. Micrografías de las muestras de AlCuCo a 1050 °C con tiempo de reacción de: a) 30, b) 60 y c) 90 minutos. ....	57
Figura 4. 25. Difractogramas de las muestras del sistema Al-Cu-Co tratados a 1050 °C con tiempo de reacción de a) 30, b) 60 y c) 90 minutos. ....	58
Figura 4. 26. Difractograma de la muestra de Al-Cu-Co con 90 minutos de reacción donde se observa el material segregado. ....	59
Figura 4. 27. Espectro de IR de la muestras tratadas a 1050 °C y sometidas a a) 30 minutos, b) 60 y c) 90 minutos de reacción.....	59
Figura 4. 28. En las micrografías se observan nanoalambres formados con AlCuFe a una temperatura de 1050 °C y 30 minutos de reacción. ....	61
Figura 4. 29. Imagen de MEB de la reacción del sistema Al-Cu-Fe a 1050 °C y 60 minutos de reacción.....	61
Figura 4. 30. Análisis químico por EDS de las muestras tratadas durante a) 30 y b) 60 minutos de Al-Cu-Fe. ....	62
Figura 4. 31. Se observa el incremento de alúmina en la aleación del sistema Al-Cu-Fe tratados a) 30 y b) 60 minutos de reacción.....	63
Figura 4. 32. Espectro IR de las muestras de AlCuFe a) como materia prima y tratadas con una temperatura de 1050 °C y b) 30, c) 60 minutos de reacción. ....	64
Figura 4. 33. a) Micrografía de una muestra de Al <sub>2</sub> Fe tratado a 900 °C y un tiempo de reacción de 30 minutos, b) análisis químico por EDS.....	65
Figura 4. 34. Se observan las muestras de Al <sub>2</sub> Fe a) tratada a 900 °C y b) tratada 1050 °C.....	66

Figura 4. 35. Espectro IR de las muestras de $\text{Al}_2\text{Fe}$ a) 900 y b) 1050 °C. ....	67
Figura 4. 36. Imágenes de barrido de baja y alta amplificación de la muestra $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ tratada a 900°C. ....	68
Figura 4. 37. Imágenes de barrido de la muestra $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ tratada a 1050 °C. ....	69
Figura 4. 38. Análisis químico por EDS de las muestras a) M4 y b) M14 (900 y 1050 °C con 30 minutos de reacción).....	69
Figura 4. 39. Difractograma correspondiente a la temperatura de 1050 °C, donde se muestra la fase alúmina. ....	70
Figura 4. 40. Espectro IR de las muestras a) M4 y b) M14 (900 y 1050 °C).....	71
Figura 4. 41. Imágenes de los nanoalambres obtenidos donde se observa una nanopartícula en la punta de estos. ....	73
Figura 4. 42. Se observan partículas de metal alrededor del nonanoalambre. ....	74
Figura 4. 43. a) EDS donde se observa una composición rica en oxígeno; b-d)Se pueden apreciar partículas semiesféricas.....	75
Figura 4. 44. a) y b) Muestran las nanoestructuras muy rugosas pero, dándoles más tiempo c), d) y e) el nanoalambre se refina. ....	76
Figura 4. 45. Micrografías donde se observa un mejoramiento en los cristales obtenidos.....	76
Figura 4. 46. Se observa una capa de alúmina por encima de los cristales de Al-Cu-Fe. ....	77

**Índice de tablas.**

Tabla II.1. Nanoestructuras y sus dimensiones típicas de nanoescala. ....	8
Tabla III.1. Datos cristalográficos y composición de las aleaciones estudiadas. ....	28
Tabla III.2. Experimentos realizados.....	30
Tabla IV.1. Tabla de resultados.....	78

**Resumen.**

En la actualidad los nanomateriales han causado un gran impacto en la tecnología debido a sus propiedades físicas novedosas dependientes del confinamiento cuántico, se observan propiedades distintas a las del material macrométrico y en otros casos se maximizan las que ya se conocían, esto permite desarrollar dispositivos cada vez más pequeños, más veloces y de mayor capacidad además, de ser refuerzo en algunos materiales compuestos. En este trabajo se realiza una alternativa de síntesis de nanoestructuras unidimensionales de alúmina a partir de materiales cuasicristalinos ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ) e intermetálicos ( $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ) utilizando el fenómeno conocido como fragilización ambiental por hidrógeno. Se sometieron las muestras a temperaturas de 800 a 1100 °C con intervalos de 50° y tiempos de reacción entre los polvos y el vapor suministrado de 30, 60 y 90 minutos, las muestras obtenidas fueron caracterizadas por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR) y microscopía electrónica de transmisión (MET). La temperatura es muy importante para el crecimiento de las estructuras ya que las partículas deben estar parcialmente fundidas; el tiempo de exposición del material al vapor formó parte importante ya que, se encontró que a mayor tiempo, las formas estructurales pueden aparecer y después descomponerse. Por medio de los experimentos realizados, se logró determinar una temperatura, un tiempo de reacción y un tipo de material que permite el crecimiento unidireccional de las nanoestructuras siendo, siendo estos el sistema Al-Cu-Co, temperatura de 1050 °C y un tiempo de reacción de 30 minutos.

**Palabras clave:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; fragilización ambiental; nanoestructuras 1D; vapor-líquido-sólido (VLS).

**Abstract.**

Today nanomaterials have caused a great impact on technology due to their dependents novel physical properties of quantum confinement, other than the bulk materials properties are observed and in other cases are maximized which were already known, this allows developing devices each getting smaller, faster and higher capacity also be reinforced in some composites. In this paper an alternative synthesis of alumina dimensional nanostructures made from quasicrystalline materials ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ) and intermetallic ( $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ) and using a phenomenon known as environmental hydrogen embrittlement. Samples at temperatures of 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 and 1100 ° C and reaction times between powders and steam supplied at 30, 60 and 90 minutes were tested, the samples obtained were characterized by microscopy scanning electron (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and transmission electron microscopy (TEM). The temperature is very important for the growth of the structures because the particles must be partially melted; the exposure time of the material vapor also formed an important part because he found that the more time, structural shapes can appear and then decompose. Through experiments, it was determined a temperature, reaction time and type of material that allows the unidirectional growth of nanostructures, these being the Al-Cu-Co system, temperature of 1050 ° C and a reaction time of 30 minutes.

## CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

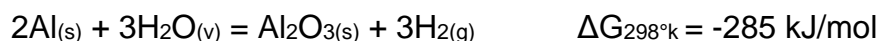
La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas dedicada al diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales y a la comprensión fundamental de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físicos y las dimensiones de los materiales. La nanotecnología se ocupa de materiales o estructuras en la escala nanométrica, que va desde uno a cien nanómetros. Un nanómetro es  $10^{-3}$  micrómetros o  $10^{-9}$  de metro. La nanotecnología es un campo nuevo o un nuevo dominio científico. Al igual que en la mecánica cuántica, en la escala nanométrica, los materiales o estructuras pueden poseer nuevas propiedades físicas o exhibir diferentes fenómenos físico-químicos.

Estas propiedades físicas o fenómenos no sólo van a satisfacer la curiosidad humana, sino también prometen un nuevo avance en la tecnología. Por ejemplo, materiales multifuncionales, ultraligeros y/o ultrafuertes. La nanotecnología también promete la posibilidad de crear nanoestructuras de fases metaestables con propiedades no convencionales, incluyendo la superconductividad y el superparamagnetismo. Sin embargo, otro aspecto muy importante de la nanotecnología es la miniaturización de los instrumentos actuales y nuevos, sensores y máquinas que afectarán en gran medida el mundo en que vivimos, ejemplos de posible miniaturización son: computadoras con infinitamente gran poder que utilizan algoritmos para imitar el cerebro humano, biosensores que nos adviertan en la etapa temprana de la aparición de enfermedades y, preferentemente, en el nivel molecular y dispositivos que nos permiten dirigir fármacos específicos que atacan de forma automática a las células enfermas en el sitio, nanorobots que pueden reparar los daños internos y eliminar las toxinas químicas en el cuerpo humano y la electrónica a nanoescala que constantemente monitorean nuestro medio ambiente local [1].

En la última década se han realizado trabajos en el campo de la nanotecnología con resultados de gran interés por sus propiedades físicas y potenciales aplicaciones en múltiples campos de la tecnología [2-4]. Particularmente, es de gran interés la síntesis de nanoestructuras uno-dimensional (1D) debido a sus aplicaciones en óptica [5], catálisis [6] y dispositivos magnéticos [7].

Recientemente, las nanoestructuras de alúmina han llamado poderosamente la atención, debido a las potenciales aplicaciones que sus propiedades dieléctricas, térmicas y magnéticas sugieren [8]. Muchos trabajos se han dedicado a la síntesis de nanoestructuras de alúmina 1D y a estudiar los mecanismos de su crecimiento. Los métodos más utilizados para la preparación de nanoestructuras inorgánicas 1D son la evaporación física [9, 10], ablación laser [11], deposición química de vapor (CVD) [12, 13], y vía solvotermal [14], otros métodos empleados son el grabado químico [15, 16], deposición electroquímica [17, 18], y descarga por arco eléctrico [19]. Casi todos estos métodos se basan en el crecimiento a partir de una fase vapor a través de uno de los caminos vapor-líquido-sólido (VLS) o vapor-sólido (VS) [20, 21].

En este trabajo, se propuso una nueva técnica experimental que emplea el mecanismo de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS), para la obtención de nanoalambres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta técnica radica en utilizar compuestos ordenados los cuales son susceptibles a la fragilización ambiental por hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción.



En donde, el Al en la aleación intermetálica es atacado por el vapor de agua del medio ambiente. Se encuentra bien documentado en la literatura que el  $\text{H}_2$ , producido en esta reacción, disminuye las fuerzas de cohesión del par Al-M, (M = Co, Cu, Fe, Ni, Ti, etc.), generando una fractura por clivaje, esto trae como consecuencia la pulverización de una pieza consolidada intermetálica. Además, en esa reacción también se genera la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que fue el propósito de estudio de este trabajo. En este grupo de trabajo se ha reportado previamente que bajo ciertas condiciones esta reacción funciona para la obtención de nanoalambres de alúmina [22]. Basados en estos argumentos se diseñó un procedimiento experimental en donde se pueda optimizar la temperatura y el tiempo de reacción para la obtención de nanoalambres de alúmina. En el avance de la síntesis y la investigación sobre este material han surgido potenciales aplicaciones hacia el campo de los nanocompuestos reforzados con fibras cerámicas.

Para lograr los presentes propósitos fueron evaluadas como fuentes de Al, las aleaciones ordenadas de composición  $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  y  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ . El trabajo previo

realizado en este sentido [22] indica que los elementos de aleación pueden funcionar como partículas catalizadoras en el crecimiento de los nanoalambres. La reacción propuesta fue evaluada inicialmente, a la temperatura de 900 °C, ya que en estas condiciones es en las que se ha podido constatar el crecimiento. De acuerdo a la experimentación y a la caracterización estructural realizada, las condiciones de temperatura adecuadas para crecer los nanoalambres de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentran entre una temperatura mayor a 1000 °C y hasta los 1100 °C, y el tiempo de reacción que favorece la formación se encontró en un rango mayor que 0 y menor que 90 minutos. No obstante, en estos márgenes se encontró que con el incremento en la temperatura y el tiempo de reacción las nanoestructura se disipan. Tanto DRX como IR coinciden en que la estructura de los nanoalambres sintetizados fue hexagonal del tipo  $\alpha$ -alúmina.

### **Justificación.**

En los últimos años se ha buscado el crecimiento de nanoestructuras 1D de distintos materiales debido a sus potenciales aplicaciones. En este trabajo, se desea crecer estructuras de alúmina en forma unidireccional y con condiciones controladas de temperatura y tiempo, esto mediante un proceso que sea reproducible. Este tipo de estructuras tienen excelentes propiedades tales como: fotoluminiscencia, respuesta dieléctrica, mecánicas, químicas y buena estabilidad térmica. Por lo tanto, debido a sus excelentes propiedades pueden tener muchas aplicaciones de los nanomateriales especialmente en forma de composites son aplicaciones para alta temperatura, en catálisis, como sensores y nanodispositivos para liberación de medicamentos. La alúmina es uno de los materiales cerámicos tradicionales más importantes que en la actualidad tienen varias aplicaciones y es ampliamente investigada. Nanoestructuras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1D) en diferentes fases cristalinas e inclusive amorfa se han obtenido usando diversos métodos tales como: electroquímicos, membranas de alúmina anódica, ataque químico, evaporación y depositación física y química de vapor, sin embargo, métodos de síntesis para producir estas nanoestructuras a grandes escalas se mantienen como un reto. Es por eso que en esta tesis se explora una nueva ruta para el crecimiento de nanofibras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una gran relación de aspecto y bajo condiciones

controladas. En esta técnica se explota el mecanismo de fragilidad de los materiales intermetálicos en la cual el Al reacciona fácilmente con el vapor de agua a alta temperatura para formar la nanoestructura 1D. Se conoce en pasadas investigaciones que los materiales de carácter intermetálico (fases ordenadas) reaccionan con la humedad del medio ambiente para formar alúmina e hidrógeno, de igual forma en pasadas investigaciones se ha descubierto que este tipo de aleaciones pueden reaccionar a alta temperatura y formar nanoestructuras, sin embargo, este mecanismo ha sido poco explorado para conocer algunas variables fundamentales, como el tiempo de reacción, la temperatura y si ocurre en un solo tipo de aleación. Por lo tanto el presente trabajo intenta conocer el cambio microestructural de los nanoalambres como función de estos parámetros de síntesis, además, de establecer cuál fase de la alúmina ( $\alpha$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ) se obtiene preferencialmente en este proceso.

### **Objetivo general.**

El objetivo general de este trabajo es utilizar el proceso VLS para la síntesis de nanoestructuras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , usando como fuente de Al materiales cuasicristalinos e intermetálicos.

### **Objetivos específicos.**

- 1) Evaluar la formación de nanoestructuras de alúmina como función de la temperatura, partiendo de 800 °C.
- 2) Evaluar la formación de nanoestructuras de alúmina como función del tiempo de reacción.
- 3) Llevar a cabo un análisis de la formación de la nanoestructuras en función del tipo de material:  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}_2\text{Fe}$ .
- 4) Realizar la caracterización estructural por microscopia electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectrometría de infrarrojo (IR) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

**Hipótesis.**

El crecimiento de los nanoalambres de alúmina será dependiente de la siguiente reacción:  $2\text{Al}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(v)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_{2(g)}$  la cual se lleva a cabo a temperatura ambiente, sin embargo, al incrementar la temperatura, esta reacción podría llevarse a cabo a mayor velocidad y de manera continua. La reacción será dada entre el aluminio de una fase intermetálica rica en él y el agua. Se espera que el mecanismo de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) actué para formar las nanoestructuras, en donde el vapor lo proporcionara el agua utilizada, el líquido, la aleación intermetálica parcialmente fundida a alta temperatura y el sólido, la nanoestructura que se forme.

Es posible formar alumina nanoestructurada partiendo de materiales intermetálicos. Esta suposición se basa en la evidencia química apoyada en la siguiente ecuación:  $2\text{Al}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(v)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_{2(g)}$ . Para esto será necesario variar las condiciones de temperatura y tiempo en un reactor adecuado.

## CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1. Nanotecnología.

La nanotecnología ha sido un campo de gran desarrollo económico en la última década. Las características de las dimensiones por debajo de los 100 nm son un campo interesante e importante de los estudios en un mundo de la miniaturización en ingeniería, biología, medicina, entre otros.

La definición de la nanotecnología en un diccionario actual es: "El diseño, la caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas mediante el control de forma y tamaño a escala nanométrica". La nanoescala en la actualidad es considerada para partículas que se encuentran en el rango de 1 a 100 nm. Un matiz ligeramente diferente viene dado por la misma fuente que menciona: "Es la manipulación deliberada y controlada, la colocación de la precisión, la medición, el modelado y la producción de la materia a escala nanométrica para crear materiales, dispositivos y sistemas con fundamentalmente nuevas propiedades y funciones". La Organización Internacional de Normalización (ISO) también sugiere dos significados para la nanotecnología: (1) la comprensión y el control de la materia y los procesos a escala nanométrica, por lo general, aunque no exclusivamente, por debajo de 100 nm en una o más dimensiones, donde la aparición de fenómenos dependientes del tamaño por lo general permite aplicaciones novedosas, y (2) la utilización de las propiedades de los materiales en la nanoescala que difieren de las propiedades de los átomos individuales, moléculas y la materia a granel, para crear materiales mejorados para dispositivos y sistemas que explotan estas nuevas propiedades. Otra definición encontrada es: "El diseño, la síntesis, caracterización y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas que tienen una organización funcional en al menos una dimensión en la escala nanométrica". El instituto Foresight de los EE.UU. dice: "La nanotecnología es un grupo de tecnologías emergentes en los que la estructura de la materia es controlado a escala nanométrica para producir nuevos materiales y dispositivos que tienen propiedades útiles y únicas". El énfasis en el control es particularmente importante, ya que distingue la nanotecnología de la química, con la que se

compara a menudo, en química, el movimiento es esencialmente incontrolado y al azar, dentro de la restricción que tiene lugar en la superficie de energía potencial de los átomos y moléculas en estudio. Con el fin de lograr el control deseado. Como reflejo de la importancia del control, una definición muy sucinta de la nanotecnología es simplemente "La ingeniería con precisión atómica". Debemos tener en cuenta las "fundamentalmente nuevas (o únicas) propiedades" y aspectos "novedosos" que muchos insisten en la nanotecnología, con el deseo de excluir materiales antiguos o existentes que pasan a ser irrelevantes [23].

La nanotecnología tiene un muy amplio rango de aplicaciones potenciales, desde la electrónica a nanoescala y la óptica, sistemas nanobiológicos y la nanomedicina, los nuevos materiales y, por lo tanto, requiere la formación y contribución de los equipos multidisciplinarios de los físicos, químicos, científicos de materiales, ingenieros, biólogos moleculares, farmacólogos y otros para trabajar juntos en (i) la síntesis y procesamiento de nanomateriales y nanoestructuras, (ii) la comprensión de las propiedades físicas relacionadas con la escala nanométrica, (iii) el diseño y la fabricación de nano-dispositivos o equipos con los nanomateriales como bloques de construcción, y (iv) el diseño y la construcción de nuevas herramientas para la caracterización de nanoestructuras y nanomateriales.

La síntesis y el procesamiento de nanomateriales y nanoestructuras son el aspecto esencial de la nanotecnología [1].

### ***2.1.1. Clasificación de las nanoestructuras.***

Cuando una o más de las dimensiones de un sólido se reducen suficientemente, sus características físico-químicas en particular serán diferentes de las del sólido a granel. Con la reducción de tamaño, nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas, magnéticas y ópticas se pueden introducir. La estructura resultante es entonces una estructura de baja dimensión. El confinamiento de partículas, generalmente electrones o huecos, a una estructura dimensional baja conduce a un cambio dramático en su comportamiento y en la

manifestación de los efectos del tamaño que normalmente entran en la categoría de efectos cuánticos de tamaño.

Las nanoestructuras tienen al menos una dimensión en el intervalo de unos pocos nanómetros y presentan nuevas propiedades físico-químicas que no se muestran por las correspondientes estructuras a gran escala de la misma composición. La Tabla II.1 muestra las nanoestructuras más comunes y sus dimensiones típicas.

**Tabla II.1.** Nanoestructuras y sus dimensiones típicas de nanoescala.

<b>Nanoestructuras</b>	<b>Dimensión típica nanoescala</b>
<b>Películas delgadas y pozos cuánticos (estructura dos dimensional)</b>	1-1000 nm <sup>2</sup>
<b>Hilos cuánticos, nanocables, nanorrodillos y nanopilares (estructuras uno dimensional)</b>	1-100 nm (radio)
<b>Nanotubos</b>	1-100 nm (radio)
<b>Quantum dots, nanodots (estructuras cero dimensional)</b>	1-10 nm (radio)
<b>Nanomateriales porosos, aerogeles</b>	1-50 nm (tamaño de partícula, tamaño de pro)
<b>Películas delgadas esculpidas</b>	10-500 nm

Las estructuras de baja dimensionalidad generalmente se clasifican según el número de dimensiones reducidas que tienen. Es decir, la dimensionalidad se refiere al número de grados de libertad en el movimiento de la partícula. En consecuencia, dependiendo de la dimensionalidad, se hace la siguiente clasificación [24]:

- Estructura tres dimensional (3D): La partícula es libre, es decir ninguna de sus dimensiones cae en el rango nanométrico. Estos materiales son llamados materiales nanoestructurados.
- Estructura dos dimensional (2D): la cuantificación del movimiento de las partículas se produce en una dirección, mientras que la partícula es libre de moverse en las

otras dos direcciones de tal manera que solo una de sus dimensiones cae en el rango nanométrico y las demás pueden ser de mayor tamaño. Como en el caso de las películas delgadas.

- Estructura uno dimensional (1D): La cuantificación se produce en dos direcciones, lo que lleva a la libre circulación a lo largo de una sola dirección. Siendo estos los nanoalambres y nanorrodillos.
- Estructura cero dimensional (0D): La cuantificación se produce en las tres direcciones. Siendo así que todas sus dimensiones caen en el rango nanométrico. Dentro de esta clasificación se encuentran los fulerenos, nanopartículas y quantum dots.

## **2.2. Nanoestructuras 1D.**

### ***2.2.1. Mecanismo de Vapor-líquido-sólido (VLS).***

El método vapor-líquido-sólido (VLS) es un mecanismo para el crecimiento de estructuras uno-dimensional, tales como los nanoalambres, por deposición de vapor químico. El crecimiento de un cristal a través de la adsorción directa de una fase gaseosa en una superficie sólida es, en general, muy lento. El mecanismo VLS evita esto introduciendo una fase de aleación líquida catalítica, la cual puede rápidamente adsorber vapor hasta niveles de supersaturación, y de donde, subsecuentemente, el crecimiento de cristal puede ocurrir a partir de las semillas nucleadas en la interface líquido-sólido. Las características físicas de los nano-alambres crecidos de esta forma dependen, de forma controlada, de su tamaño y de las propiedades físicas de la aleación líquida. El mecanismo VLS fue propuesto por R.S. Wagner y W.C. Ellis en 1964 [25] como una explicación para el crecimiento de fibras del silicio a partir de una fase de gaseosa en presencia de una gotita líquida del oro puesta sobre un sustrato de silicio. La explicación fue motivada por la ausencia de dislocaciones axiales de tornillo en las fibras (que son un mecanismo del crecimiento en sí mismas), la necesidad

de la gotita del oro para el crecimiento, y la presencia de la misma en la extremidad de la fibra durante todo el proceso de crecimiento.

El proceso VLS se desarrolla como sigue (tomando como ejemplo el trabajo de Wagner y Ellis [25]): Una delgada película de oro (Au) se deposita sobre una capa de substrato de silicio (Si) mediante depositación por atomización o evaporación térmica. Después, se hace un recocido de la muestra a una temperatura superior a la del punto eutéctico de Au-Si, creando gotitas de una aleación Au-Si. La mezcla Au-Si tiene puntos de fusión inferiores al de sus componentes individuales, hecho cuando la razón Au:Si es 4:1 la temperatura de fusión es aproximadamente de 363 °C, este es el punto eutéctico de Au-Si. Usando técnicas de litografía se pueden manipular del diámetro y posición de los nano-alambres. El crecimiento se da mediante la deposición de vapor químico o físico sobre las gotitas del líquido metálico-aleación, lo que ocurre en un sistema de deposición en vacío. Las gotitas metálicas actúan bajando la energía de activación del crecimiento vapor-sólido normal. Por ejemplo, se puede depositar Si por medio de una mezcla gaseosa de  $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$  a temperaturas superiores a 880 °C, debajo de esta temperatura no se deposita Si en la superficie de crecimiento. Sin embargo, las partículas de Au pueden formar gotitas eutécticas de Au-Si a temperaturas por encima de 363 °C y fijar el Si por desorción del vapor (debido a que el Au puede formar una solución sólida con Si, hasta del 100%, ver Figura 2.1) hasta alcanzar un estado sobresaturado del Si en Au. Además, las nano-gotitas de Au-Si tienen puntos de fusión mucho más bajos debido a que la razón área-volumen es grande, llegando a ser enérgicamente desfavorable, y las partículas nanométricas actúan reduciendo al mínimo su energía superficial formando gotitas.

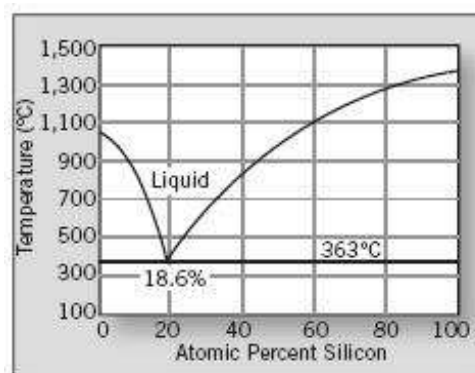
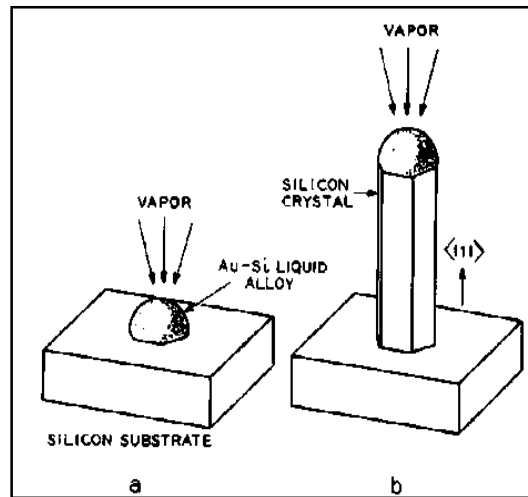


Figura 2. 1. Diagrama de fases Au-Si [25].

Por otro lado, el Si tiene un punto de fusión mucho más alto ( $\sim 1414^{\circ}\text{C}$ ) que el punto eutéctico de la aleación, por lo tanto los átomos de Si precipitan fuera de la gotita sobresaturada en la interfaz entre la aleación-líquido/Si-sólido. Este proceso se ilustra en la Figura 2.2.



**Figura 2. 2.** Ilustración esquemática de un alambre de Si crecido a partir de la reacción de las fases de vapor de  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{H}_2$ . Esta reacción es catalizada por las gotitas de oro-silicio depositadas a la superficie del sustrato antes del crecimiento de los alambres [25].

Este método requiere de una energía de reacción muy baja comparada con el de crecimiento vapor-sólido normal. Los alambres crecen solamente en los lugares activados por las gotitas metálicas (catalizadoras), además estas determinan el tamaño y posición de los nanoalambres. Con lo que se pueden generar arreglos altamente anisotrópicos de nanoalambres para diversos materiales. En cuanto a las partículas catalizadoras (nanogotas), deben formar una solución líquida con el material cristalino que se creará, a la misma temperatura de crecimiento del nano-alambre. Además la solubilidad sólida del agente catalizador debe ser baja en las fases sólida y líquida del sustrato. Para evitar que la gotita catalizadora se evapore, y no reduzca su radio, la presión de vapor de equilibrio del catalizador sobre la aleación líquida debe ser pequeña. El catalizador debe ser inerte a los productos de la reacción durante crecimiento del nano-alambre. Un pequeño ángulo de contacto entre la gotita y el sólido es más conveniente para una mayor área de crecimiento, mientras que un ángulo de contacto grande da lugar a la formación de alambres con un

menor radio, en este sentido las energías interfacial vapor-sólido, vapor-líquido, desempeñan un papel determinante en la forma de las gotitas.

La interfaz sólido-líquido debe estar bien definida cristalográficamente con el fin de producir un crecimiento altamente direccional de los nano-alambres. Es importante precisar que la interfaz sólido-líquido no puede ser totalmente lisa, ya que los átomos cercanos a la interfaz que intentan fijarse al sólido no tendrían ningún lugar para fijarse hasta encontrar un nuevo punto de nucleación, conduciendo a un periodo de crecimiento extremadamente largo.

### ***2.2.2. Propiedades y aplicaciones.***

Los nanoalambres se han convertido en el foco de intensa investigación, debido a su uso potencial en la exploración de los fenómenos cuánticos, así como para la fabricación de dispositivos a nanoescala. Como tal, los nanoalambres proporcionan una plataforma adecuada para la investigación de transporte eléctrico y térmico, y de las propiedades mecánicas, de sistemas de baja dimensionalidad. También se espera que desempeñen un papel importante ya que tanto las interconexiones y las unidades funcionales en dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, fotónicos, y electromecánicos. Otras estructuras 1D estrechamente relacionados son los nanorrodillos y las matrices de nanopilares (nanorrodillos alineados verticalmente que crecen en un sustrato).

Las oportunidades más intuitivas para la aplicación de nanoestructuras 1D están en el campo de la electrónica, donde las dimensiones más pequeñas han permitido históricamente la producción de circuitos más densos y más rápidos, y donde la capacidad de producir nanoestructuras puede dar lugar a nuevos tipos de dispositivos que operan en los principios de la mecánica cuántica. En particular, los nanoalambres deben desempeñar un papel importante ya que ambas interconexiones y componentes activos en la fabricación de dispositivos electrónicos nanométricos. Dispositivos prototipo que han incorporado nanoalambres que se han demostrado incluyen transistores de efecto de campo (FET) con nanoalambres tanto, el canal conductor como el electrodo de puerta, pares p-n, los transistores de unión bipolar, inversores complementarios, diodos túnel resonante, diodos

emisores de luz (LEDs) , varias puertas lógicas (OR, AND y NOR), y elementos de memoria [24].

Las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan aplicaciones ópticas, electrónicas, optoelectrónicas, piezoeléctricas, mecánicas, magnéticas, químicas, sensores y nanodispositivos [26]. También se sabe que la Gamma-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha sido ampliamente utilizada como un catalizador y soporte de catalizador, y que también cuenta con amplias aplicaciones en materiales estructurales compuestos y de la industria cerámica. Recientemente,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoestructurada se ha preparado para aplicaciones en la ingeniería bioquímica. Por ejemplo, nanopartículas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se ensamblan en células de biodesulfurización para aumentar la velocidad de transferencia de compuestos de azufre en el diésel, y por lo tanto para mejorar la tasa de biodesulfurización. Por otra parte,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se utiliza comercialmente como un componente en cosmética, farmacia y pigmento, después de que su biocompatibilidad ha sido mejorada [27].

### **2.3. Nanoestructura de $\text{Al}_2\text{O}_3$ 1D.**

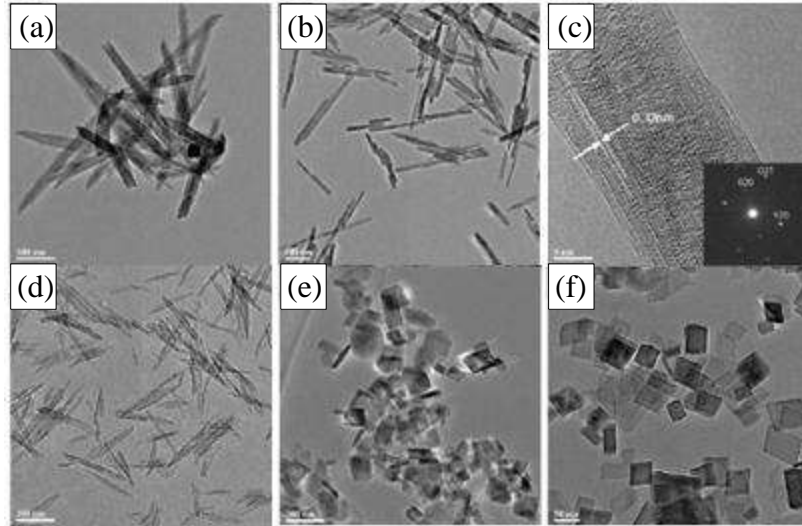
Los nanoalambres de alúmina presentan una gran área superficial y relación radio aspecto, debido, esto proporciona beneficios de mayor compatibilidad con la matriz cuando son usadas como material de refuerzo o, una mayor superficie de sitios activos cuando se emplean como catalizadores. Además, el diámetro de la fibra tiene una influencia muy importante para sus propiedades mecánicas por ejemplo, la flexibilidad de la fibra se mejora con la disminución del diámetro [28].

Por otra parte, ha aumentado la producción de nanoalambres de óxidos debido a sus características electrónicas y ópticas [29]. Refiriéndonos a la alúmina, es conocida como como un material cerámico muy importante debido a sus propiedades como: baja densidad, alta resistencia y dureza, alto modulo elástico, estabilidad química y térmica, además de sus buenas características ópticas. A nivel nanométrico, ha tenido gran importancia en procesos y catalizadores electroquímicos gracias a su elevada constante dieléctrica, alta conductividad térmica y baja conductividad magnética [30].

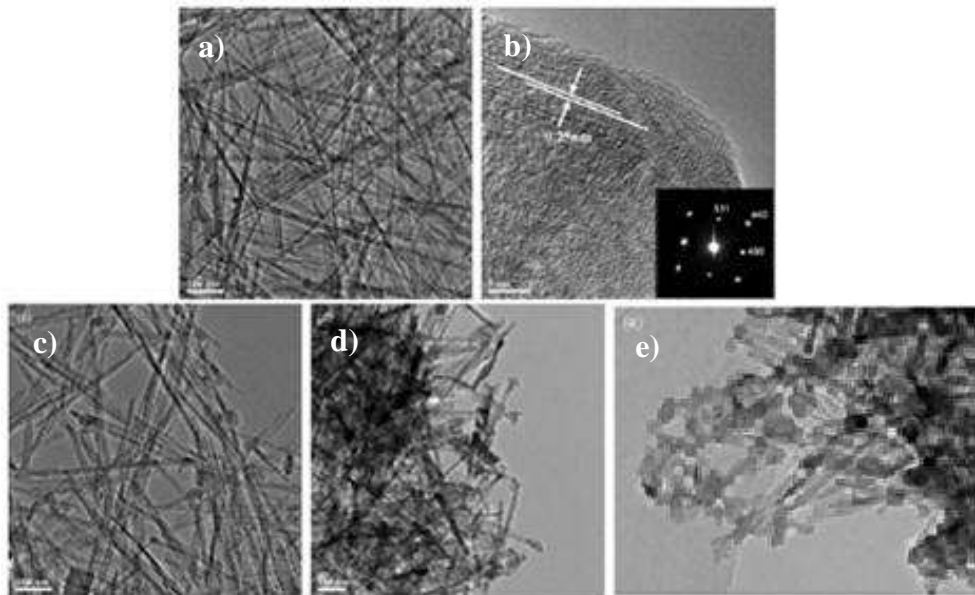
Los nanoalambres y nanotubos de alúmina son altamente electropositivos y, son utilizadas en aplicaciones de tecnología de filtros como un catalizador, su gran área superficial los hace ideales como catalizadores, soportes de catalizadores, y absorbentes químicos. Las fibras de alúmina son buenos absorbentes para la eliminación de iones metálicos como: mercurio, oro, plata, cadmio, plomo y uranio en el agua. Sus superficies altamente electropositivas atraen y retienen a los agentes patógenos y virus acuosos, que son predominantemente electronegativos, a través de interacciones electrostáticas. Las bacterias se filtran de manera efectiva a partir del agua y se nutren de las fibras. La síntesis de alta relación de aspecto (longitud / diámetro) de alúmina nanocables o nanotubos con un diámetro pequeño [31].

Yida Deng y colaboradores [32], mediante la regulación de valores de pH de una reacción solución realizaron una síntesis con éxito de nanoalambres y nanohojuelas de bohemita ( $\gamma$ -AlOOH) a través de una simple ruta hidrotermal, utilizando  $AlCl_3$  anhidro, NaOH y  $NH_3 \cdot H_2O$  como materiales de partida. Ellos obtuvieron nanoalambres cristalinos de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  con un diámetro de entre 10 y 30 nm y una longitud de varios cientos de nanómetros, estos han sido preparados por la descomposición térmica de  $\gamma$ -AlOOH como precursor. Para la caracterización de la morfología y la estructura de las muestras sintetizadas, fueron utilizadas la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los valores de pH de la solución juegan un papel muy importante en la formación de los nanoalambres de  $\gamma$ -AlOOH. Después se calcinan a 500 °C por un tiempo de 2 horas, la obtención de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  se da con una estructura lineal la cual es similar al precursor de  $\gamma$ -AlOOH. En la Figura 2.3 se muestra la estructura de los nanoalambres de  $\gamma$ -AlOOH que obtuvieron. El crecimiento de los nanoalambres y las nanohojuelas de  $\gamma$ -AlOOH podría atribuirse a la estructura laminar de AlOOH.

En la Figura 2.4 se observan las muestras que fueron calcinadas a distintas temperaturas de 500, 1100, 1200 y 1300 °C, comprobando de esta manera que la estructura de los nanoalambres de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  es semejante a la obtenida en la  $\gamma$ -AlOOH.



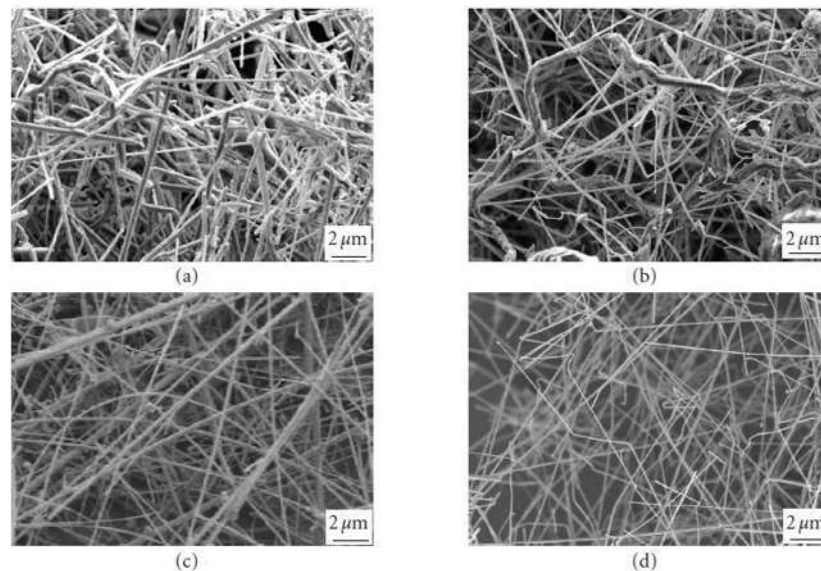
**Figura 2. 3** Imágenes de TEM de  $\gamma$ -ALOOH sintetizada bajo diferentes valores de pH de la reacción solución. (a) 4, (b) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 10, (c) imagen de HRTEM de la muestra (b), patrón de difracción (recuadro) [32].



**Figura 2. 4.** Imágenes de TEM de las muestras calcinadas a: (a) 500 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C; (e) 1300 °C, (b) imagen de HRTEM de la muestra en (a) y el patrón de difracción (recuadro) [32].

Yong Zhang y colaboradores [26], presentaron un crecimiento selectivo de nanoalambres y nanocintas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante un proceso de deposición de vapor químico sin catalizador

bajo presión ambiental. Esto mediante el control de las velocidades de flujo del gas portador, la producción de alto rendimiento de nanoalambres de alúmina uniformes con una distribución de diámetro (100-200 nm) se logró a una tasa de crecimiento más alta de 200  $\mu\text{m}$  / hora. Las nanocintas de alúmina con una anchura variable también se sintetizaron mediante la modulación del proceso de purga de gas portador. Además, también investigaron los efectos de las temperaturas y tasas de flujo del gas portador sobre el crecimiento de nanoestructuras de alúmina. Ellos creen que la presión parcial de oxígeno y el nivel de saturación total del subóxido de aluminio son factores importantes en el proceso de formación de los nanoalambres de alúmina o nanocintas. El crecimiento típico de los nanoalambres de alúmina y nanocintas lo atribuyen al mecanismo de vapor-sólido (VS). En la Figura 2.5 se observan los nanoalambres de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  que fueron sintetizados a una temperatura de 1300  $^\circ\text{C}$  variando el flujo de argón, se observa que al aumentar el flujo, los alambres tienen un diámetro menor, además, se observan con una morfología más lineal que con menor flujo de gas.

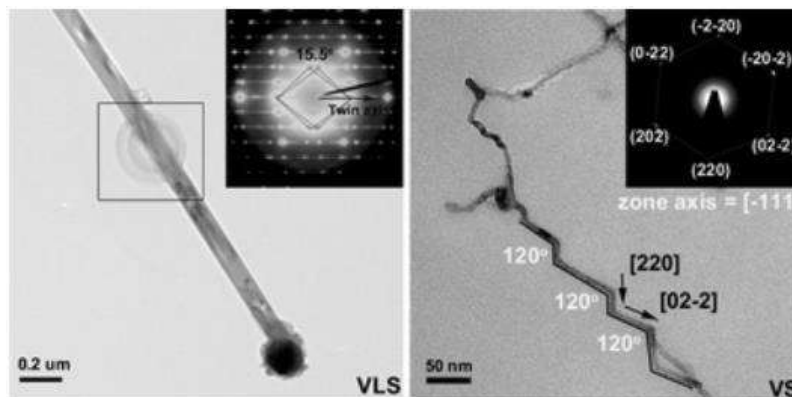


**Figura 2. 5.** Imágenes de FESEM muestran los nanoalambres de alúmina sintetizados a 1300  $^\circ\text{C}$  bajo distintos flujos de gas argón. (a) 40 sccm, (b) 100 sccm, (c)200 sccm, and (d) 600 sccm [26].

Chia-Cheng Chang y colaboradores [33], realizaron un estudio mediante el cual sintetizaron nanoalambres de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  monocristalina por una simple evaporación de una fuente de

polvo de una aleación Al-Si a 1700 °C bajo distintas presiones. Examinaron la estructura y el mecanismo de crecimiento de los nanoalambres. En una baja presión de trabajo de 0.5 torr, fueron sintetizados nanoalambres uniformes con una partícula catalizadora mediante un mecanismo vapor-líquido-sólido y crecieron a lo largo de una dirección  $[2 -2 0]$ . El hermanamiento ocurrió en paralelo a la dirección de crecimiento del nanoalambre. A medida que se aumentaba la presión, los nanoalambres crecieron en zigzag sin catalizador a lo largo de la dirección  $[-1 -1 1]$  alternativamente, a través de una ruta de vapor-sólido.

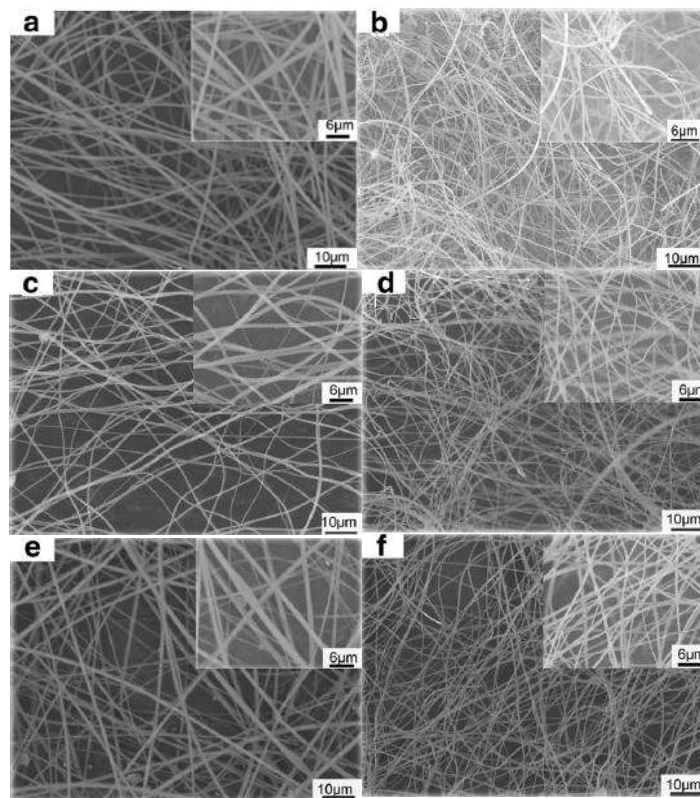
En la Figura 2.6, se observan dos nanoalambres destacados de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que fueron sintetizado bajo las siguientes condiciones: una temperatura de 600 °C, crecidos sobre un sustrato de Al-Si, una presión de 0.5 torr y un tiempo de 3 horas; estos se formaron bajo dos mecanismos distintos, VLS y VS. En la figura 2.6(a), se puede observar una forma recta y uniforme con una superficie lisa, además, en la parte superior del nanoalambre se encuentra una partícula del catalizador; el diámetro aproximadamente fue de 40-100 nm. En la figura 2.6(b), se observa un nanoalambre con una morfología doblada o mejor dicho en zig-zag, con una superficie áspera y un diámetro menor de los 10 a los 30 nm.



**Figura 2. 6.** Imagen de TEM de un nanoalambre de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lineal y uno en zigzag con su patrón de difracción [33].

Zhihua Zhao y colaboradores [28], fabricaron nanofibras de alúmina por medio de una calcinación de polivinilpirrolidona (PVP) con un nanocompuesto de pseudo bohemita, las fibras precursoras fueron formadas por electrospinning con una solución de PVP/etanol con

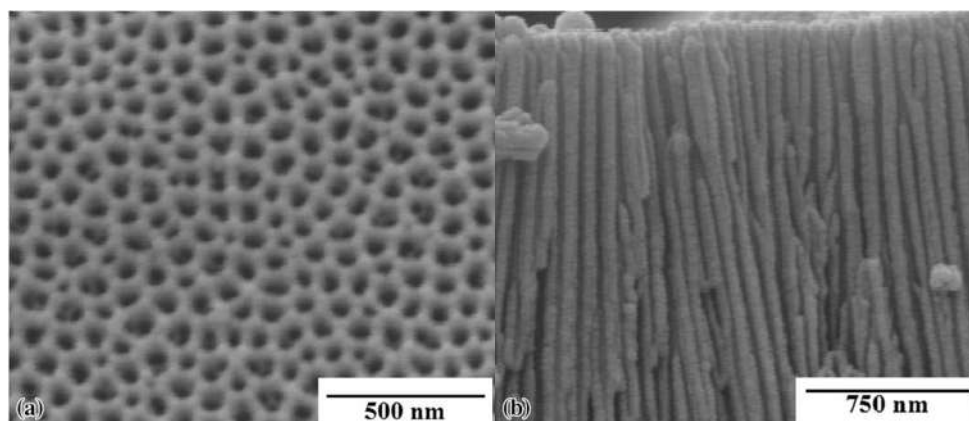
la que se dispersaron las nanopartículas de la pseudo bohemita con y sin aditivo de sílice. Estudiaron la evolución de la fase, las propiedades mecánicas y las características morfológicas de las fibras calcinadas y examinaron el efecto de la adición de SiO<sub>2</sub> en la transformación de fase de la alúmina. Encontraron que la adición de SiO<sub>2</sub> puede retardar la transformación de fase de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por lo tanto inhibir el crecimiento de los granos de alúmina durante la calcinación. Tras la calcinación de las fibras precursoras con 4% en peso de aditivo de SiO<sub>2</sub> a 1300 °C, obtuvieron nanofibras de alúmina continuas con diámetros que varían de 300 a 800 nm. Ellos reportan que las nanofibras continuas exhiben buena flexibilidad y podrían ser muy prometedoras para aplicaciones en la filtración y soporte de catalizador. En la Figura 2.7, se muestran las nanofibras precursoras y las fibras después de la calcinación, en (a) y (b), son fibras sin aditivo de SiO<sub>2</sub>, siendo (a) los precursores y (b) son calcinadas a 1300 °C; para (c) y (d) se tiene un 2% en peso de aditivo SiO<sub>2</sub> con calcinación a 1300 °C; y para (e) y (f), fibras precursoras y calcinadas con 3% en peso de SiO<sub>2</sub>, calcinadas a 1300 °C. Después de la calcinación se reduce el diámetro.



**Figura 2. 7.** Imágenes de MET de las fibras precursoras y fibras después de la calcinación a diferentes temperaturas; (a), (c), (e), fibras precursoras y (b), (d), (f) fibras calcinadas [28].

M. Sadeghpour Motlagh y colaboradores [30], obtuvieron nanoalambres alineados de alúmina realizando en dos etapas: en la primera etapa, llevaron a cabo una anodización de papel aluminio comercial en una solución de ácido oxálico, con el fin de producir una película de alúmina. En el segundo paso, la película de alúmina anódica, fue grabada en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) dando como resultado, nanoalambres de alúmina densos y alineados. Investigaron mediante microscopía electrónica de barrido, los efectos sobre las características de los nanotubos y los nanoalambres producidos con una concentración de solución de: 0.2-1 mol/L de NaOH y un tiempo de grabado de: 60-300 segundos a una temperatura constante. Los resultados mostraron que al aumentar la concentración de la solución de NaOH, aumenta la tasa de producción de nanoalambres y, a su vez, el proceso de manipulación es más específico. Las variables del proceso fueron las siguientes: la solución de NaOH se encontraba a una temperatura de 30 °C, se prepararon tres soluciones con concentraciones de 0.2, 0.5 y 1 mol/L. Además, los tiempos de grabado se variaron en 60, 150 y 300 segundos. Después del grabado, las muestras se enjuagaron varias veces con agua desionizada.

La Figura 2.8, muestra la película anódica que se formó en el proceso de ataque químico en solución de 0.2 mol/L durante 60 segundos, donde se consiguen nanotubos de aproximadamente 45 nm de diámetro.



**Figura 2. 8.** Imágenes de MEB de la película de alúmina anódica grabada bajo una concentración de 0.2 mol/L de NaOH durante 60 segundos; a) vista superior, b) vista transversal [30].

## 2.4. Aleaciones ordenadas.

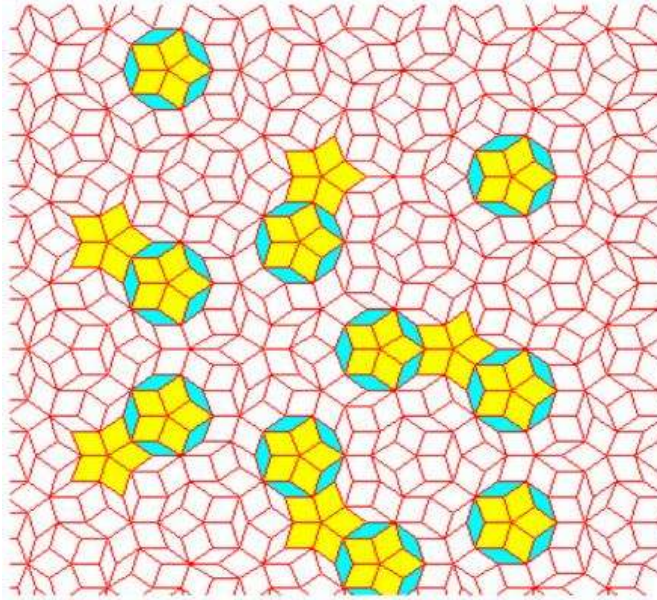
### 2.4.1. Cuasicristales.

Un cuasicristal tiene una forma estructural la cual es ordenada pero que no es periódica. Se forman patrones que llenan todo el espacio aunque tienen falta de simetría traslacional. Mientras que los cristales, de acuerdo al teorema clásico de restricción cristalográfica, pueden poseer solo simetrías rotacionales de 2, 3, 4, y 6, el patrón de difracción de Bragg de los cuasicristales ha mostrado picos agudos con otros órdenes distintos de simetría, por ejemplo un orden de 5, 8, 10 y 12. Este hecho ha generado controversia pero de igual modo interés por el desafío de preceptos fundamentales de la cristalografía clásica [34].

Los cuasicristales fueron descubiertos en el año de 1982 en una aleación de composición  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ , esta aleación presentó a través de sus patrones de difracción de electrones una simetría pentagonal, esto condujo posteriormente a establecer que dicha estructura formaba icosaedros, esto le atribuía un carácter cuasiperiódico en tres dimensiones. Aunque estos materiales fueron descubiertos en los años 80, las teselaciones aperiódicas fueron descubiertas por matemáticos a inicios de la década de 1960 relacionándolo veinte años después al estudio de los cuasicristales.

Estas nuevas estructuras no se pueden describir por la repetición periódica de una celda básica, sin embargo, se puede hacer una descripción a través de una sección irracional (en 3D) de un hiper cristal periódico en un espacio  $nD$  ( $n > 3$ ). Las estructuras periódicas 3D con orden de largo alcance se pueden explicar fácilmente por medio de las 14 redes de Bravais, siendo esto imposible en el caso de los cuasicristales al poseer un arreglo estrictamente cuasiperiódico de mosaicos o clúster de átomos [35].

Para definir matemáticamente los patrones cuasicristalinos, Bohr mostró que las funciones cuasiperiódicas surgen como restricciones de las funciones periódicas de alta dimensión a una intersección con uno o más interplanos (rebanada irracional), y discutió su espectro puntual de Fourier.



**Figura 2. 9.** Mosaico de Penrose con simetría pentagonal y orden traslacional de largo alcance [35].

Desde que Shechtman realizó el descubrimiento original de los cuasicristales, cientos más se han reportado y confirmado. Los cuasicristales existen universalmente en muchas aleaciones metálicas y en algunos polímeros, se encuentran muy comúnmente en aleaciones de aluminio (Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Co, Al-Li-Cu, Al-Mn-Si, Al-Ni-Co, Al-Cu-V, etc.), aunque también se conocen otras numerosas composiciones (Cd-Yb, Ti-Zr-Ni, Zn-Mg-Ho, Zn-Mg-Sc, In-Ag-Yb, Pd-U-Si, etc.). Existen dos tipos de cuasicristales, el primer tipo, cuasicristales poligonales (dihedros), estos tienen un eje de simetría local de 8, 10, o 12 pliegues (cuasicristales octagonales, decagonales, o dodecagonales, respectivamente). Estos son periódicos a lo largo de este eje y cuasiperiódicos en los planos normales a él. El segundo tipo son los cuasicristales icosaédricos que son aperiódicos en todas las direcciones.

Si se observa su estabilidad térmica, se pueden distinguir tres tipos de cuasicristales:

- Cuasicristales estables crecidos por enfriamiento lento.
- Cuasicristales metaestables preparados por fundición-rotación (melt-spinning).
- Cuasicristales metaestables formados por la cristalización de una fase amorfa.

Todos los cuasicristales estables son casi libres de defectos y desorden a excepción del Al–Li–Cu, como es evidenciado por difracción de rayos X y difracción de electrones revelando ancho de picos tan agudos como los de cristales perfectos como el silicio. Los patrones de difracción exhiben simetrías de cinco pliegues, tres pliegues, y de dos pliegues, y las reflexiones son ordenadas cuasiperiódicamente en tres dimensiones [36].

#### **2.4.2. Intermetálicos.**

Un compuesto intermetálico lo constituyen dos o más metales cuya composición es estequiométrica (1:1, 1:2, 1:3), generalmente tienen una estructura cristalina diferente a las de los metales integrantes y poseen redes atómicas ordenadas de largo alcance de cada átomo participante, llamadas superredes [37].

En estos compuestos existe una fuerte afinidad entre los diferentes átomos, siendo ésta mayor a la fuerza de enlace que existe entre los átomos del mismo tipo. Sus enlaces son aún de naturaleza metálica pero con carácter iónico adicional debido a la diferencia en sus electronegatividades [38]. Esta atracción entre los diferentes átomos induce al cristal a tomar una estructura ordenada adoptada por enlaces preferentemente iónicos, colocando a cada elemento en una posición discreta en la estructura cristalina llamada subred, al conjunto de dos o más subredes se le conoce como superred.

La naturaleza ordenada de los compuestos intermetálicos también exhibe atractivas propiedades a altas temperaturas debido a la presencia de superredes ordenadas de largo alcance, que reducen la movilidad de dislocaciones y procesos de difusión a temperaturas elevadas [39]. Los intermetálicos o fases ordenadas metálicas basadas en aluminio también llamados aluminuros de metal, son claramente diferentes a las soluciones sólidas, o aleaciones convencionales. Los aluminuros de níquel y hierro poseen alta concentración de aluminio, por lo tanto, la formación de una capa de alúmina continua y adherente sobre la superficie externa del material siempre se presenta, dándole propiedades de resistencia a la oxidación y corrosión. En contraste, la mayoría de las aleaciones y superaleaciones capaces de operar por encima de 700°C en ambientes que contienen oxígeno que contengan menos de 2% en peso de aluminio, e invariablemente contienen alta concentración de cromo para

protección contra la oxidación con cromo [40]. Aluminuros de níquel y hierro por lo tanto, podría proporcionar una excelente resistencia a la oxidación a temperaturas que van desde 1100 a 1400°C debido a su alto contenido de aluminio y puntos de fusión altos [41].

A continuación, se muestra un diagrama de fase del sistema Al-Fe (Figura 2.10):

Primeramente, se observa una solución sólida desordenada de Al en Fe ( $\alpha$ ) es estable a concentraciones menores de aluminio (entre 18-20%at). Cerca de esta composición existen dos fases ordenadas ( $DO_3$  y  $B_2$ ) ambas poseen un amplio rango de estabilidad. Cerca de la composición  $Fe_3Al$  las siguientes fases de equilibrio han sido confirmadas: la solución sólida desordenada ( $\alpha$ );  $Fe_3Al$  con una estructura ordenada imperfectamente  $B_2$ ; una  $Fe_3Al$  con una estructura ordenada  $DO_3$ ; y las dos regiones de fase,  $\alpha + DO_3$  y  $\alpha + B_2$ . La parte del diagrama rica en aluminio por debajo de 1000°K es extremadamente complicada y muchas características reportadas hasta ahora no están completamente resueltas [42].

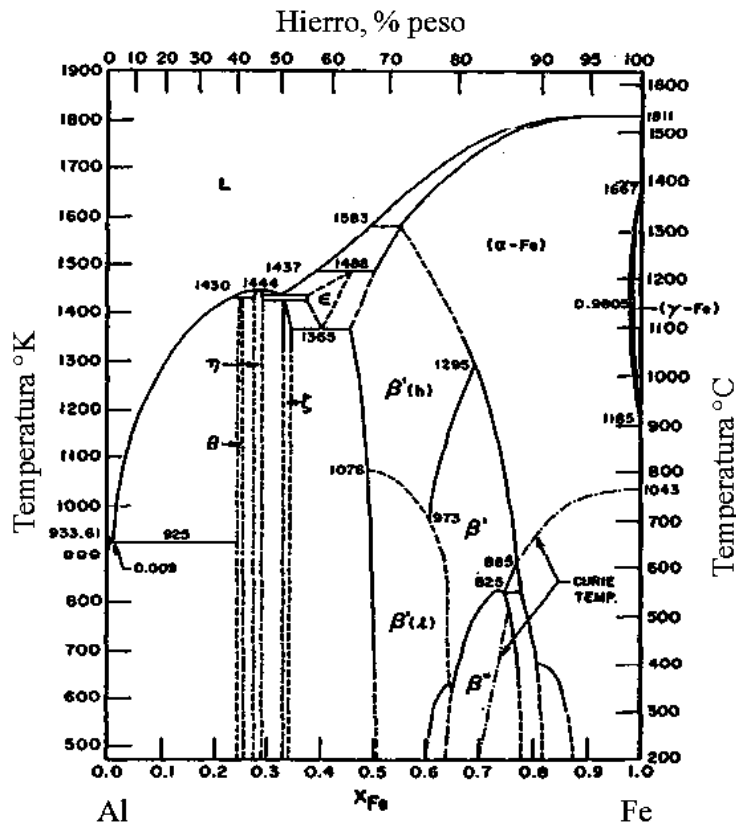


Figura 2. 10. Diagrama de fase del sistema Al-Fe [38].

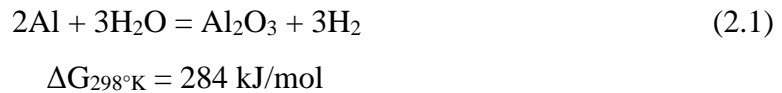
### ***2.4.3. Fragilización por hidrógeno ambiental.***

Se tiene conocimiento de que el hidrógeno reduce la vida útil de muchos componentes metálicos. Tales reducciones pueden manifestarse como burbujas, como un decrecimiento en la resistencia a la fatiga, como una mayor fluencia, como la precipitación de una fase hidruro, y más comúnmente como una fractura macroscópicamente frágil. Esta inesperada fractura frágil es comúnmente denominada fragilización por hidrógeno. Entre los materiales susceptibles al fenómeno de fragilización por hidrógeno figuran los compuestos intermetálicos. El hidrógeno causa fragilización en intermetálicos expuestos en ambientes húmedos. El primero en reportar este fenómeno fue C.T Liu [43] a finales de los ochentas. Desde entonces muchas investigaciones se han dedicado a estudiar, en varios tipos de intermetálicos (AlNi, AlTi, AlFe, etc.), como eliminar este fenómeno [44-47], dado que afecta drásticamente las propiedades mecánicas de los mismos.

La fragilización por hidrógeno involucra una fractura frágil causada por la penetración y difusión del hidrógeno atómico en la estructura cristalina de una aleación. El efecto final de este proceso es la fractura por clivaje, tal como se ha mostrado en algunas aleaciones de aluminio [43-47], en las que este metal se hace reaccionar con el agua ambiental [44]. El fenómeno ocurre por la exposición de las aleaciones a vapor de agua que reacciona descomponiéndose en oxígeno e hidrógeno.

La fragilización por hidrógeno ambiental involucra la acción conjunta de carga mecánica y la reacción química, lo cual se manifiesta en una fractura frágil en intermetálicos con altos contenidos de aluminio. En el caso de aleaciones de aluminio [47, 48], la presencia de vapor de agua bajo ciertas condiciones ambientales favorece el ataque por hidrógeno, el cual es formado por la reacción química (ec. 1), entre el vapor de agua y el aluminio. Es importante mencionar que este mecanismo es idéntico al de aleaciones de aluminio que no son intermetálicas y que han sido estudiadas para generar hidrógeno, empero, en intermetálicos es un “fenómeno natural o espontáneo”.

De esta forma, el proceso de fragilización comienza con la quimisorción del hidrógeno en la aleación, el cual se disocia en hidrógeno atómico que se difunde hacia el interior del material generando fracturas por clivaje (o transgranular):



Los productos de la reacción son en primer lugar óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el cual recubre el material evitando su posterior oxidación. El hidrógeno que se genera, penetra en la estructura causando fragilización por clivaje [49].

La absorción del hidrógeno requiere la presencia de hidrógeno atómico en la superficie de la aleación. En principio sólo una fracción del hidrógeno producido es absorbida, esta cantidad depende de la eficacia del proceso de disociación y de las condiciones de la superficie del metal, por lo que la presencia de una alta densidad de porosidad y/o fracturas superficiales favorecerá el proceso de difusión del vapor de agua.

Por otro lado, la película delgada de óxido puede reducir apreciablemente la capacidad de difusión del agua, por lo que el mecanismo de fragilización es pasivado. Sin embargo, la capa de alúmina no es protectora de la difusión del hidrógeno, de manera que el hidrógeno monoatómico generado, puede difundirse directamente hacia el intermetálico [48]. El hidrógeno molecular, no causa una fragilización mayor en FeAl [50], esto debido a su baja fugacidad comparada con la que tiene el hidrógeno monoatómico producido por la reacción de fragilización que sufren los intermetálicos. Una vez que se ha formado el hidrógeno por alguna de las reacciones anteriores, ocurre una elevación en la temperatura (reacción exotérmica), aumentando la solubilidad del gas y, por tanto, la difusión hacia el metal.

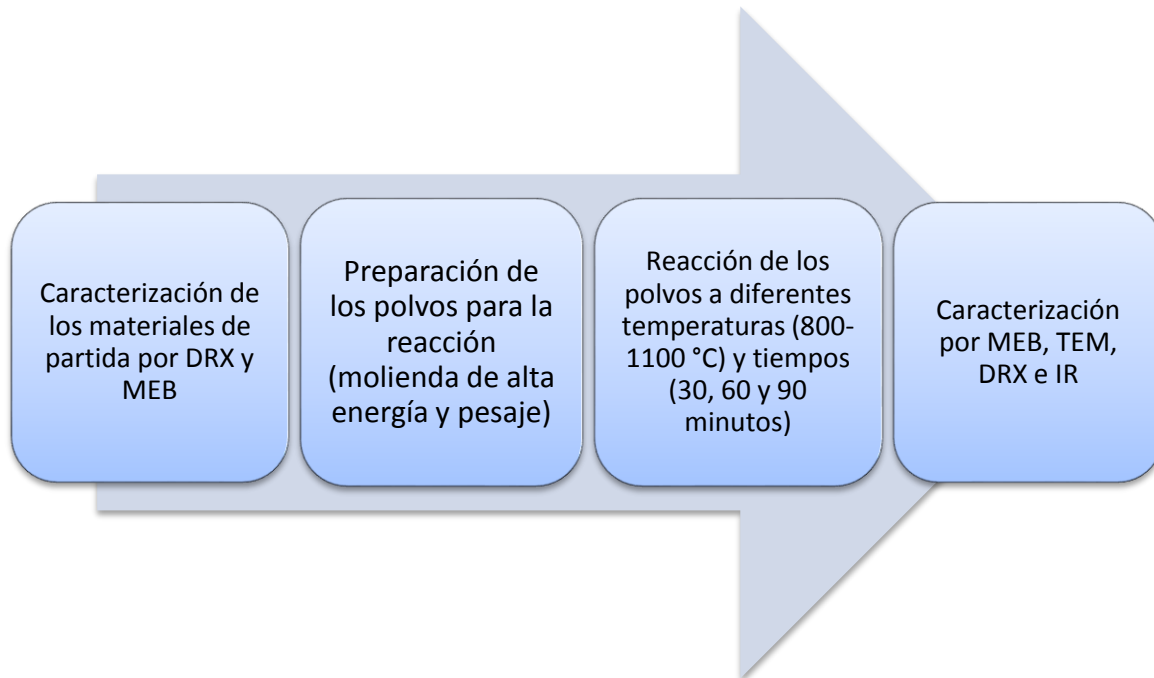
Aunque en la actualidad aún no se determina por completo el mecanismo definitivo por el cual el hidrógeno causa la fragilización, existen varias teorías que han sido propuestas para tratar de entender el fenómeno que sucede. A través de estos mecanismos los átomos de hidrógeno en primer lugar, pueden dar lugar a la fractura por clivaje y, posteriormente, alojarse en los intersticios y/o sitios extraordinarios que se asocian a defectos cristalinos como son límites de grano, vacancias y dislocaciones [50]. En estos sitios se recombina el

hidrógeno para formar moléculas, de esta manera se genera una presión al interior del material, disminuyendo la ductilidad y por el aumento en la presión al interior de la estructura, se favorece el agrietamiento [50].

Una teoría más indica que la fractura en intermetálicos, depende del contenido de aluminio. El modo de fractura en aleaciones que contienen menos del 40 % de Al, se fracturan por clivaje transgranular, mientras que aleaciones con más del 40% de Al, se fracturan intergranularmente. Así el intermetálico FeAl sufre una fractura de tipo intergranular, debido a la fragilidad de los límites de grano. Mientras que el intermetálico Fe<sub>3</sub>Al no sufre de debilidad en sus límites de grano [50]. Por otro lado ese incremento de Al en la composición, aumenta los enlaces Al-Al, lo que trae como consecuencia una reducción en el tiempo en que se degrada el material [48].

**CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.****3.1. Diagrama experimental.**

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo experimental donde se indican los pasos principales en el tratamiento de las distintas muestras para la obtención de nanoestructuras de alúmina. En el cual, primeramente se realizó una caracterización de los materiales de partida ( $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  y  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ). Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de las nanoestructuras de alúmina a través de distintos tratamientos variando la temperatura (T), el tiempo de reacción con el vapor (t) y la variación de los materiales de partida para finalmente realizar la caracterización de los polvos tratados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET) y espectroscopia de infrarrojo (IR).



**Figura 3. 1.** Diagrama de Flujo experimental.

### 3.2. Aleaciones y reactivos de partida.

Las características de las aleaciones se presentan en la Tabla III.1:

**Tabla III.1.** Datos cristalográficos y composición de las aleaciones estudiadas.

Aleación (% at)	Descripción cristalográfica	% Peso
<b>Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub></b>	Cuasicristal icosaedral	Al-33Cu-22Fe
<b>Al<sub>65</sub>Cu<sub>15</sub>Co<sub>20</sub></b>	Cuasicristal decagonal	Al-25Cu-30Co
<b>Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub></b>	Intermetálico ortorrómbico a = 7.6486 Å b = 6.4131 Å c = 4.2165 Å	Al-45Fe
<b>Al<sub>2</sub>Fe</b>	Intermetálico monoclinico a = 9.91 Å b = 10.811 Å c = 8.824 Å	Al-51Fe
<b>H<sub>2</sub>O (v)</b>	Grado reactivo	Presión de vapor

Una de las características de las aleaciones es que presentan una cantidad de aluminio superior al 50% atómico en su composición, de esta manera el material aporta una cantidad mayor de Al para la reacción de fragilización. Estas aleaciones fueron sometidas a pulverización empleando un molino de alta energía SPEX 8000, utilizado para la homogeneización de los polvos antes de la reacción. Para realizar esta molienda fueron utilizados viales y medios de molienda de acero endurecido, el proceso se efectuó por un tiempo de 1 minuto para cada una de las muestras.

### 3.3. Reacción de los polvos a diferentes temperaturas y tiempos.

#### 3.3.1. Equipo experimental.

El arreglo experimental utilizado para el crecimiento de las nanoestructuras se esquematiza en la Figura 3.2. A continuación se enlistan los equipos y el material de laboratorio utilizados para el procesamiento de las nanoestructuras:

1. Horno de alta temperatura.- los experimentos de reacción fueron realizados a distintas temperaturas ( $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por lo que se requirió de un horno de alta temperatura.
2. Parrilla de calentamiento y matraz Erlenmeyer (125 mL).- fueron utilizados para llevar a cabo la generación del vapor en las diferentes condiciones de reacción.
3. Reactor.- contenedor de molienda en donde se efectuó el proceso de reducción de tamaño de partícula.

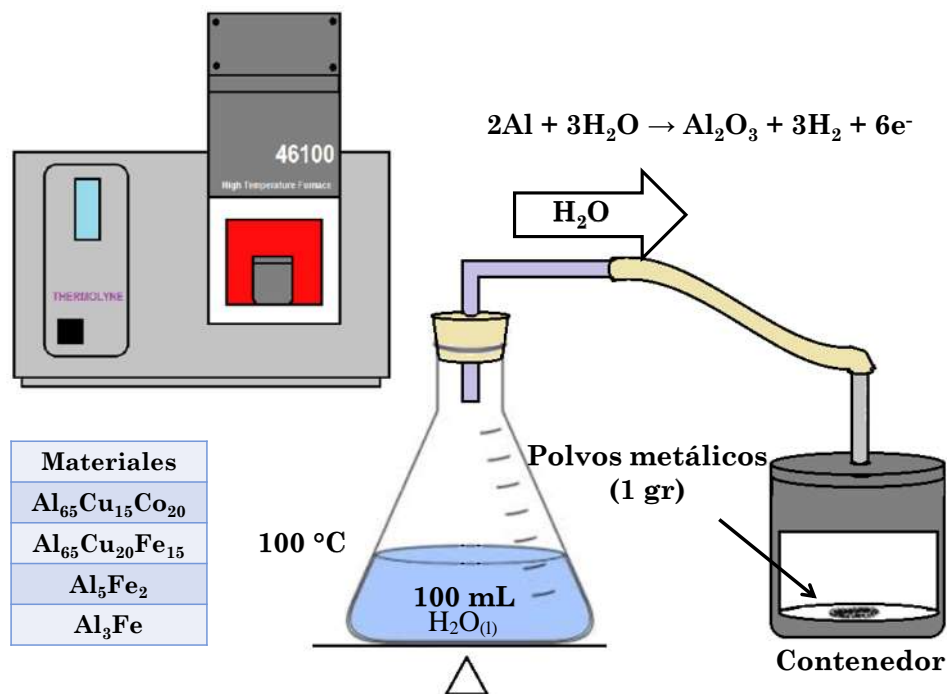


Figura 3. 2. Diagrama experimental.

3.3.2. *Condiciones de reacción.*

En la Tabla III.2 se muestran los experimentos realizados para la obtención de nanoestructuras de alúmina.

**Tabla III.2.** Experimentos realizados.

Tiempo de reacción	Temperatura (°C)	Tipo de Material			
		Al <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Co <sub>20</sub>	Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>	Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Fe
30 min	800	x			
	850	x			
	900	x	x	x	x
	950	x			
	1000	x			
	1100	x			
	1050	x	x	x	x
60 min	"	x	x		
90 min	"	x			

El fundamento de estos experimentos se encuentra basado en la ecuación 2.1, en la cual fue descubierto en el pasado que se pueden obtener nanoalambres [22], en donde se pretende que el aluminio de la aleación de carácter intermetálica, reaccione con vapor de agua para formar una fase de alúmina cuya morfología responde a un crecimiento anisotrópico en forma de nanoalambres. Para este fin, se realizó un barrido de temperaturas desde los 800 hasta los 1100 °C con intervalos de 50 °C a un tiempo de reacción de 30 min, para determinar la temperatura favorable a la cual sucede la reacción, el intermetálico utilizado en este barrido fue inicialmente Al<sub>65</sub>Cu<sub>15</sub>Co<sub>20</sub>, debido a que en este material ya se había visto previamente el fenómeno [22]. Posteriormente, se llevó a cabo una variación en la reacción, del tipo de intermetálico efectuándola a las temperaturas de 900 y 1050 °C tratando los polvos de los distintos intermetálicos a un tiempo de 30 min de reacción. Al observar que para la temperatura de 1050 °C los cuasicristales Al<sub>65</sub>Cu<sub>15</sub>Co<sub>20</sub> y Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub>

reaccionaron de manera favorable, se llevaron a cabo experimentos con distinto tiempo de reacción a 60 y 90 minutos.

Los siguientes pasos fueron seguidos para efectuar la reacción y caracterización de los materiales bajo reacción:

- 1°.-Se realizó una molienda para homogeneizar el tamaño de partícula ya que como se mencionó anteriormente los materiales fueron sintetizados por colada convencional y estos se encontraban en lingotes.
- 2°.-Se pesó un gramo del material y se colocó dentro del vial de acero, el cual se introdujo en el horno de alta temperatura y se realizó un calentamiento a alguna de las temperaturas señaladas en la Tabla III.2, permitiendo un tiempo de permanencia de 20 minutos con el fin de homogeneizar la temperatura dentro del mismo.
- 3°.-Después del calentamiento, el vial fue extraído y colocado sobre un material cerámico que lo sostuvo, se introdujo un tubo por la parte superior inyectando el vapor durante 5 minutos para inducir la reacción 2.1, al cabo de los cuales el contenedor fue nuevamente expuesto a la temperatura del horno, con el objeto de recuperar la temperatura inicial de reacción, el equilibrio indicado por el termostato del horno fue alcanzado después de 3 minutos de exposición. Los tiempos completos de reacción fueron de 30, 60 y 90 minutos.
- 4°.-Completado el tiempo de reacción (de acuerdo a la Tabla III.2), el enfriamiento posterior se dio a temperatura ambiente para realizar la recolección de los polvos y llevar a cabo su caracterización.

### **3.4. Caracterización de los materiales.**

La caracterización de los materiales, se llevó a cabo mediante diversas técnicas, que consistieron en Microscopia Electrónica de Barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarrojo.

A continuación se describen las condiciones de operación de cada equipo y la preparación de las muestras para su caracterización.

### **3.4.1. Difracción de rayos X (DRX).**

Esta técnica fue utilizada para la caracterización de los distintos intermetálicos tratados en diferentes condiciones. Los patrones de DRX fueron obtenidos utilizando un difractómetro para polvos policristalinos de la marca Bruker, modelo D8 ADVANCE. La potencia utilizada fue de 40 kV y 40 mA. El tratamiento de datos se realizó por medio del programa EVA Difract AT de SIEMENS. Las condiciones de operación para la obtención de los patrones de difracción fueron:

- Número de paso:  $0.02^\circ$ .
- Tiempo por paso: 15 seg.
- Intervalo de barrido:  $10^\circ - 85^\circ$ .

### **3.4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Todos los materiales que se obtuvieron a través de los tratamientos realizados a cada muestra, fueron caracterizados en un microscopio de barrido de emisión de campo de la marca JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM. Las micrográficas se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios y una corriente de emisión de 250 mA que se producen en un cañón de emisión de campo y un potencial de aceleración de 15 kV. Las muestras se colocaron en un portamuestras estándar, las cuales se adhirieron al mismo con una pintura de carbono/cinta de carbón especial para microscopia.

### **3.4.3. Espectroscopia infrarroja (IR).**

Al igual que los métodos de caracterización anteriores, todas las muestras se sometieron a espectroscopia infrarroja en un espectrómetro de la marca Bruker modelo TENSOR 27, con un rango de operación de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , a una temperatura de  $23.5^\circ \text{C}$  y humedad relativa de 50. La finalidad de realizar esta técnica fue poder determinar el enlace presente Al-O y poder de esta manera asegurar la presencia de alúmina en las muestras tratadas de

los intermetálicos. La preparación de las muestras consistió en la elaboración de pastillas utilizando bromuro de potasio (KBr), en la cual, la muestra ya pulverizada se mezcló con esta sustancia, posteriormente el polvo fue comprimido dentro de un troquel con una prensa mecánica y así se formó una pastilla translúcida con una capa muy fina para someterla a la espectroscopia.

#### ***3.4.4. Microscopia electrónica de transmisión.***

La microscopia electrónica de transmisión fue empleada en la caracterización de todas las muestras donde se observaron la generación de nanoalambres. Las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión de la marca Phillips TECHNAI 200 operado a 200 kV, con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) y con una resolución de entre puntos de 0.21 nm. Las imágenes se grabaron en una cámara OCD la cual cuenta con una resolución de 1024 pixeles. La preparación de las muestras consistió en una dispersión de los polvos en etanol, agitación en baño de ultrasonido y se depositaron sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón.

## CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este trabajo se seleccionaron para investigar los materiales intermetálicos ricos en aluminio  $Al_5Fe_2$  y  $Al_2Fe$ , además de los materiales cuasicristalinos  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  y  $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ , a partir de que se conoce ampliamente su susceptibilidad a la fragilización ambiental por hidrógeno, esto es, la humedad del medio ambiente los ataca de acuerdo a la reacción ya mencionada (2.1), en donde, el vapor de agua ambiental reacciona con el aluminio de la aleación formando alúmina e hidrógeno.

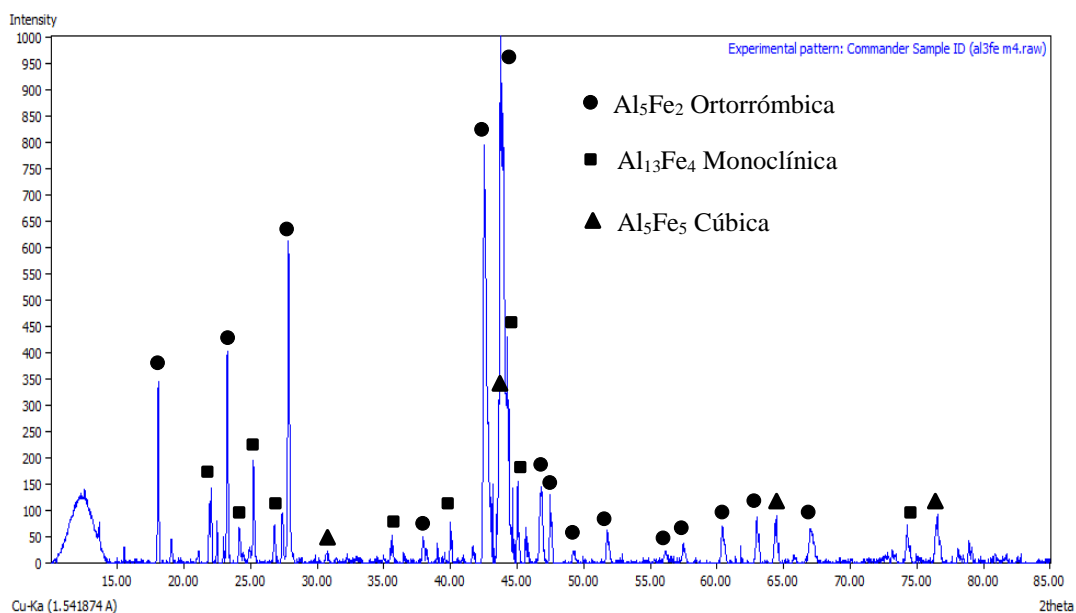


Se conoce que el hidrógeno liberado de la reacción ataca los enlaces metálicos con carácter iónico de la aleación, quizá por vibraciones atómicas, induciendo fractura por clivaje [44, 47]. De igual manera, se sabe que con el incremento del aluminio la fractura se acentúa. Es importante señalar que este proceso está siendo aprovechado y es, en donde se fundamenta el presente trabajo, ya que interesa conocer las características de la reacción, por las cuales en el pasado se ha reportado, la formación de nanoalambres o nanofibras de  $Al_2O_3$  a través de éste fenómeno [22]. De acuerdo a lo anterior, en este capítulo se podrá observar que gracias a esta reacción, se llevó a cabo la formación de alúmina y una reducción de tamaño de las partículas, con ayuda del mecanismo VLS se logra el crecimiento de las nanoestructuras, además, permite la formación de pequeñas partículas que posteriormente se alinean para formar cadenas.

### 4.1. Caracterización de las muestras obtenidas por colada.

A continuación se presenta la caracterización por difracción de rayos X (DRX), de los materiales base que fueron preparados mediante colada convencional. Es importante señalar que bajo estas condiciones en primer lugar, pueden obtenerse fases segregadas debido a los estrechos campos de composición de los materiales intermetálicos, además, en el caso de los cuasicristales ambas composiciones caen dentro de una región bifásica, esto de acuerdo a los diagramas de equilibrio de fase respectivos. La Figura 4.1 muestra el

patrón de difracción de DRX, correspondiente a la composición intermetálica nominal Al-Fe28.6% atómico. Como se mencionó ésta relación porcentual pertenece a una región de una sola fase en el diagrama de equilibrio correspondiente, sin embargo, obtener las fases intermetálicas por colada es difícil y durante el procesamiento puede haber segregaciones o desviaciones de la composición generadas por posibles errores en la preparación.

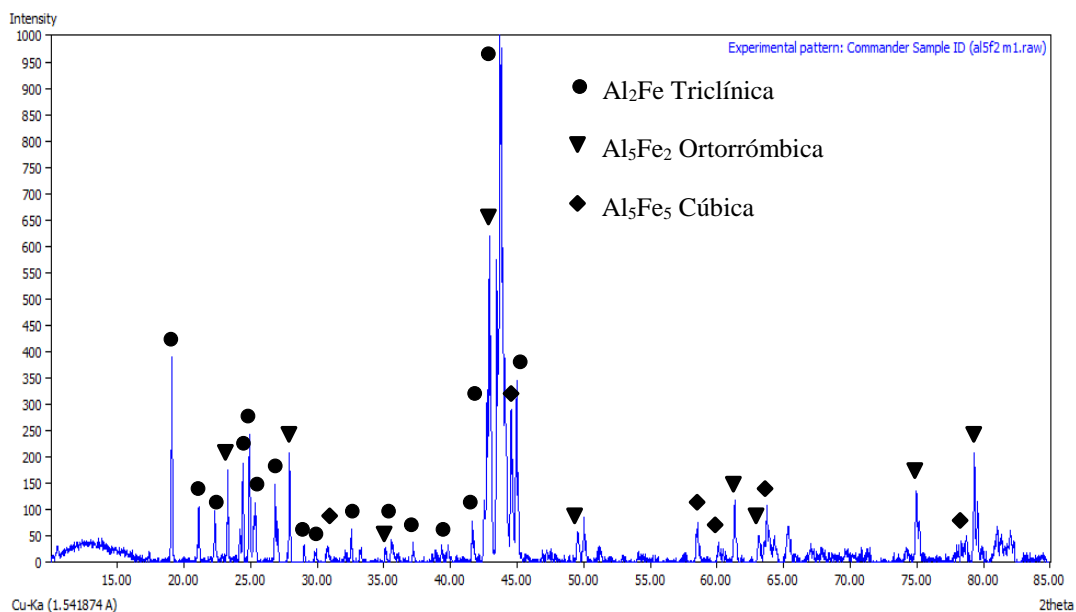


**Figura 4. 1.** Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe28.6% atómico obtenida por colada.

Se puede apreciar en el patrón de DRX que se detectaron tres fases, la primera y más importante para los propósitos de este trabajo y de acuerdo a la composición nominal para esta aleación, es la fase ortorrómbica de composición atómica  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  cuyos parámetros de red son  $a=7.6486 \text{ \AA}$   $b=6.4131 \text{ \AA}$   $c=4.2165 \text{ \AA}$ , la segunda es una fase segregada de relación atómica  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  cuyo sistema cristalino es monoclinico y presenta parámetros de red  $a=15.489 \text{ \AA}$ ,  $b=8.0831 \text{ \AA}$ ,  $c=12.476 \text{ \AA}$  and  $\beta=107.72^\circ$ , y finalmente la tercera, una fase segregada de red cúbica y relación estequiométrica  $\text{Al}_5\text{Fe}_5$  con parámetro de red  $a=2.91 \text{ \AA}$ . Estas fases fueron indexadas respectivamente, de acuerdo a los números de tarjeta; 03-065-4770 de calidad “C”, 00-047-1435 calidad “I” y 00-065-0985 calidad “C”. Sobre la base de estas selecciones, el programa Match versión demo 1.9A es capaz de realizar un análisis semi-cuantitativo mediante el método de relación de Referencia- Intensidad (Wolff, Visser (1964)). Así, los porcentajes en peso estimados fueron 73% para la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , 25 % para

la fase  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  y 2% para la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_5$ . Estos resultados sugieren que aunque hubo segregación en la colada la fase de nuestro interés se encuentra mayoritariamente en la muestra.

En la Figura 4.2 se muestra ahora el patrón de DRX obtenido para la segunda composición preparada por colada (Al-Fe 33.3% atómico), como puede observarse se identificaron al igual que la muestra anterior tres fases, la primera  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , como la fase principal de acuerdo a la composición nominal, la cual corresponde a una red triclínica de parámetros de red  $a=7.609 \text{ \AA}$   $b=16.916 \text{ \AA}$   $c=4.869 \text{ \AA}$   $\alpha=89.49^\circ$   $\beta=122.65^\circ$   $\gamma=90.54^\circ$ , la segunda con relación atómica  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  cuyos parámetros de red son  $a=7.6486 \text{ \AA}$   $b=6.4131 \text{ \AA}$   $c=4.2165 \text{ \AA}$ , esta fase se encuentra adjunta en el diagrama de fase por lo que no obtenerla en la región monofásica apunta a ligeras variaciones en la composición o bien a falta de equilibrio en el sistema. Finalmente, la tercera fase identificada es el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_5$  fase segregada de red cúbica de parámetro de red  $a=2.91 \text{ \AA}$ . Estas fases fueron indexadas respectivamente, de acuerdo a los números de tarjeta; 00-033-0019 de calidad “I”, 03-065-4770 de calidad “C” y 00-065-0985 calidad “C”. De la misma manera, que para la muestra anterior, se observó el análisis semi-cuantitativo realizado mediante el método de relación de Referencia-Intensidad (Wolff, Visser (1964)), apoyados del programa Match versión demo 1.9A.



**Figura 4. 2.** Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe33.3% atómico obtenida por colada.

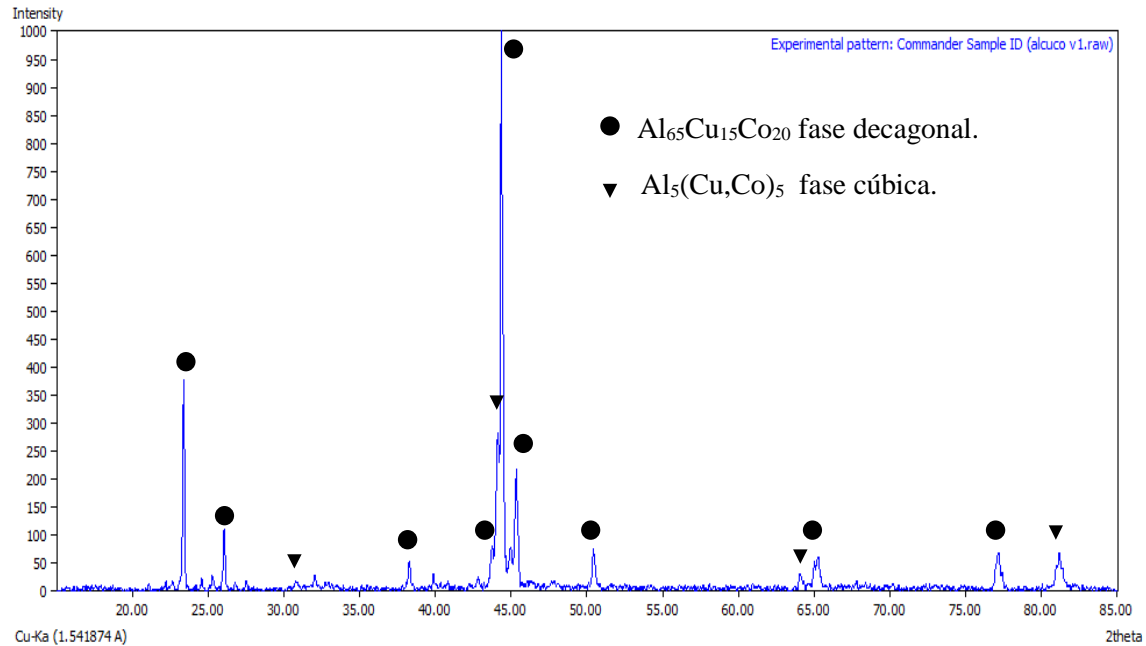
Así, los porcentajes en peso estimados fueron 70% para la fase  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , 22.5% para la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y 7.5% para la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_5$ . Se observa que los resultados son muy parecidos a la muestra anterior, en cuanto a proporciones de fase y segregación.

Una de las ventajas de manejar las composiciones tal y como fueron preparadas va dirigida hacia la economía del proceso, sin embargo, como ya se explicó, segregaciones y desviaciones de la composición pueden ocurrir sobretodo porque el Al siendo un elemento de bajo punto de fusión debe combinarse con el Fe de relativo alto punto de fusión conllevando a problemas de ajuste de composición por la evaporación del Al. El objetivo aquí era variar la cantidad total de aluminio en la aleación ya que con el incremento del mismo el fenómeno de la reacción 4.1, se acentúa.

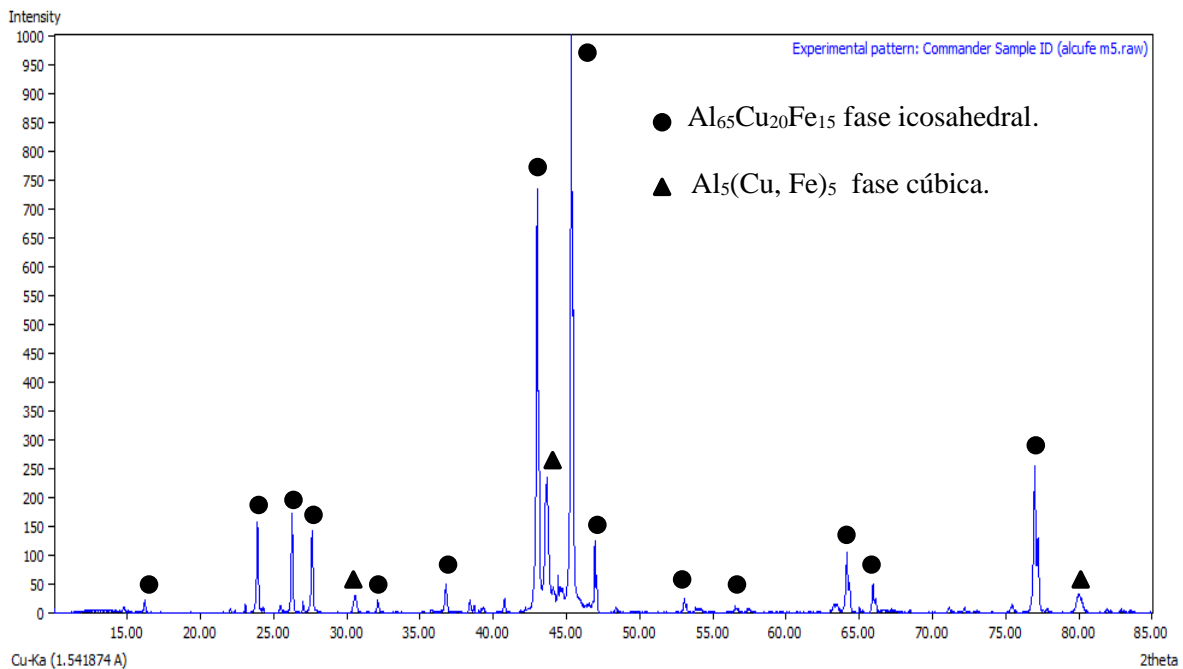
Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran los patrones de difracción para los materiales cuasicristalinos de composición nominal porcentual  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  y  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ , en el primero de ellos observamos tal y como corresponde al diagrama de equilibrio una mezcla de dos fases, la cuasicristalina icosaédrica de composición atómica  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  y la fase  $\text{Al}_5(\text{Cu},\text{Fe})_5$ , la cual es una solución sólida de carácter intermetálico en base al compuesto  $\text{Al}_5\text{Fe}_5$ . Debido a que aún no se conoce la estructura de la fase cuasicristalina no es posible realizar un análisis semi-cuantitativo al igual que en las muestras anteriores, aunque partiendo de las intensidades relativas de los patrones y conociendo que la composición atómica es muy parecida en cuanto al número atómico, se puede expresar que la proporción de fase fue de aproximadamente 77 % para la fase icosaédrica y 23 % para la fase cúbica. Estas fases fueron indexadas respectivamente, de acuerdo a los números de tarjeta; 00-041-0999 de calidad "O" y 00-065-0985 calidad "C".

Cabe mencionar que la calidad dudosa de las tarjetas cuasicristalinas se debe a que no hay aún estructura en estos materiales. En el patrón correspondiente a la Figura 4.4, apreciamos de igual forma una mezcla de dos fases en este caso, la fase cuasicristalina icosaédrica de composición atómica  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  y la fase  $\text{Al}_5(\text{Cu},\text{Co})_5$ , la cual es una solución sólida del compuesto  $\text{AlCo}$ , cuya naturaleza es cúbica y contiene un parámetro de red  $a=2.8595 \text{ \AA}$ . De igual forma, realizando una comparación entre las intensidades de ambas tarjetas se puede deducir que el porcentaje de fase fue de 65% y 45% peso para el cuasicristal y la fase

cúbica, respectivamente. Estas fases fueron indexadas, respectivamente, de acuerdo a los números de tarjeta: 00-042-1070 de calidad “O” y 00-046-1012 calidad “E”.



**Figura 4. 3.** Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe33.3% peso obtenida por colada.



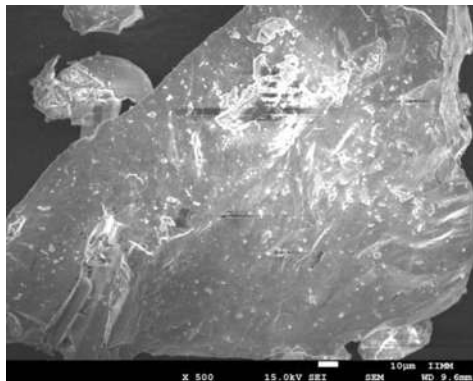
**Figura 4. 4.** Patrón de DRX de la composición nominal Al-Fe33.3% atómico obtenida por colada.

## 4.2. Efecto de la temperatura para la formación de nanoestructuras de alúmina a partir de la fase cusicristalina $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ .

En este apartado se presentan los resultados obtenidos del estudio del efecto de la temperatura en el crecimiento de los nanoalambres de alúmina, manteniendo constante el tiempo de reacción en 30 min.

### 4.2.1. Temperaturas a 800 y 850 °C.

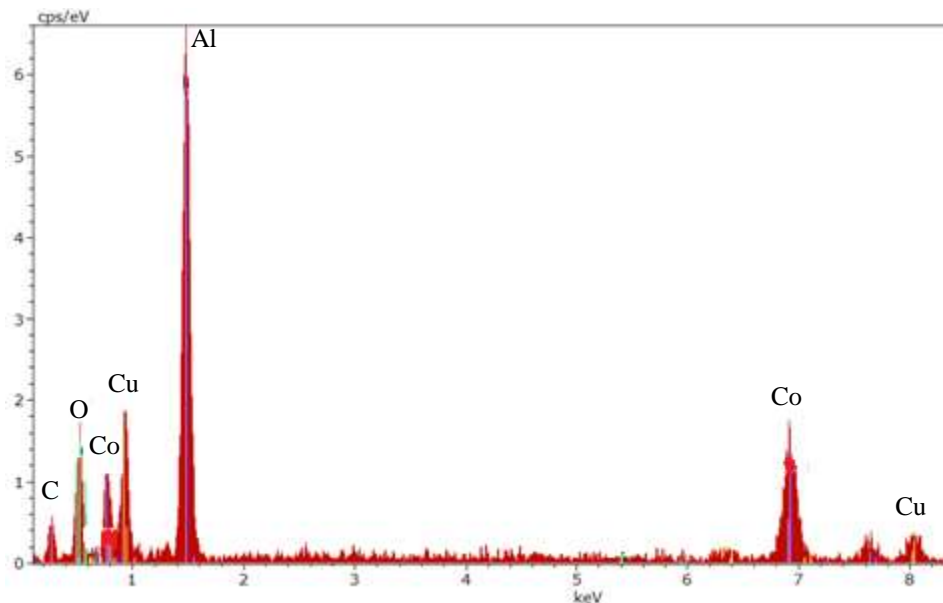
Dado los escasos o nulos resultados que se obtuvieron, la morfología de los productos que se obtuvieron para estas condiciones de reacción fue examinada únicamente por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis por EDS y espectroscopia de infrarrojo. La imagen de MEB de bajo aumento de la Figura 4.5 muestra que en su totalidad no se presentaron nanoestructuras 1-D, o la reacción no procede de acuerdo a lo esperado. Un tamaño de partícula muy grande indica que las muestras tampoco sufrieron una fragilización por clivaje por hidrógeno que es el fenómeno que también se espera que contribuya a la reducción de tamaño de partícula para el crecimiento unidireccional.



**Figura 4. 5.** Micrografía de la muestra AlCuCo a 800 °C con 30 minutos de tiempo de reacción.

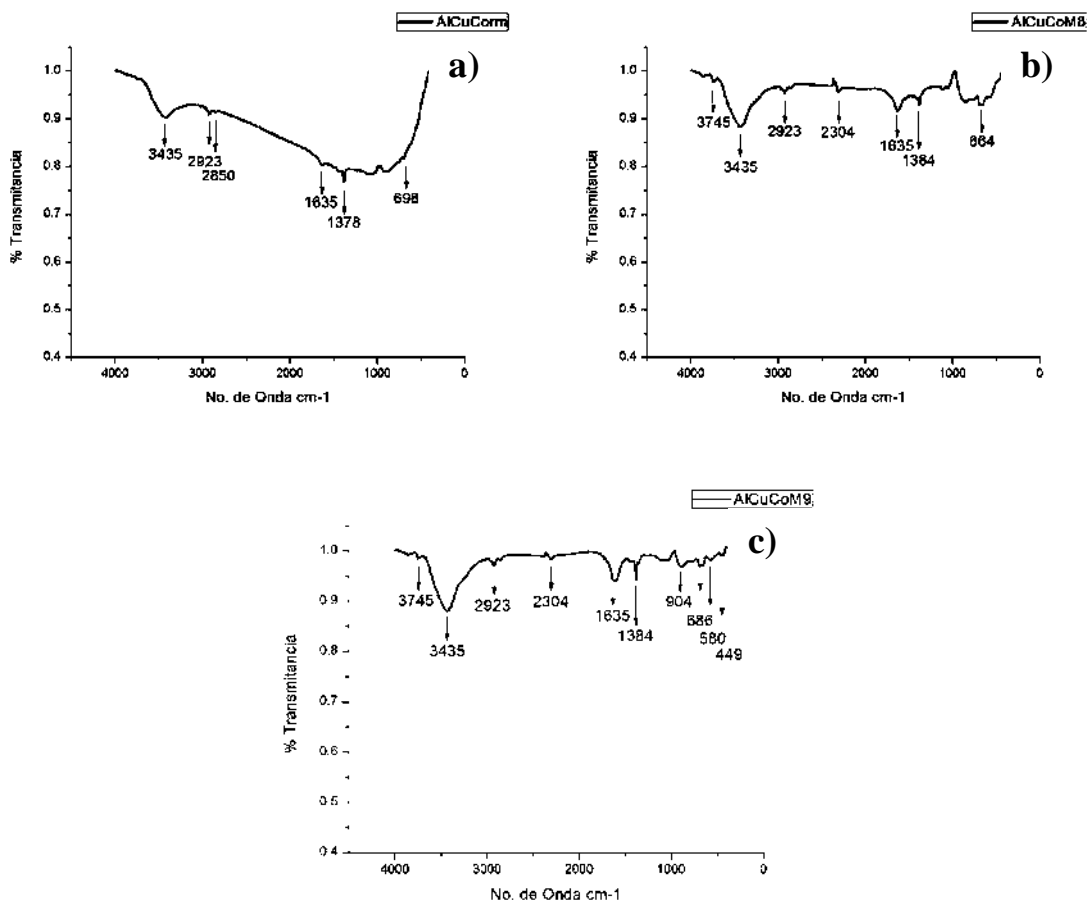
Los análisis químicos (Figura 4.6) efectuados a estas muestras indican la presencia de los elementos base como son el Al, Cu y Co, además, de un pico ligeramente pronunciado de

oxígeno que claramente se identifica, lo que indica que una reacción superficial de oxidación se llevó a cabo, comprobada por la existencia de este elemento en la muestra.



**Figura 4. 6.** Análisis químico por EDS de la muestra AlCuCo.

Los espectros representativos tanto el de referencia (aleación cuasicristalina) como los obtenidos por IR de los productos a 800 y 850°C se presentan en la Figura 4.7 a-c que también confirman la ausencia de la formación de nanoalambres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El pico de absorción ancho alrededor de  $3435\text{ cm}^{-1}$  y los picos de absorción a  $2850$  y  $2923\text{ cm}^{-1}$ , observados en todas las muestras se atribuyen, respectivamente, a la vibración de tensión simétrica y vibración asimétrica de tensión del grupo hidroxilo (O-H) [51, 52]. La presencia del grupo hidroxilo es debido a la adsorción de agua del medio ambiente de los polvos. Las bandas de absorción que se identifican a  $1635$ ,  $1378$ ,  $904$  y  $698\text{ cm}^{-1}$  son las bandas características que se pueden atribuir al compuesto cuasicristalino  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ . Estas bandas son comunes en los tres espectros lo que indica la presencia de este compuesto en cada muestra. Además, en las muestras tratadas aparecen bandas espectroscópicas alrededor de  $2304$ ,  $904$ ,  $580$  y  $449\text{ cm}^{-1}$  las cuales representan a la fase de baja cristalinidad  $\gamma$ -alúmina, la que se forma en la superficie de las partículas [51, 52].

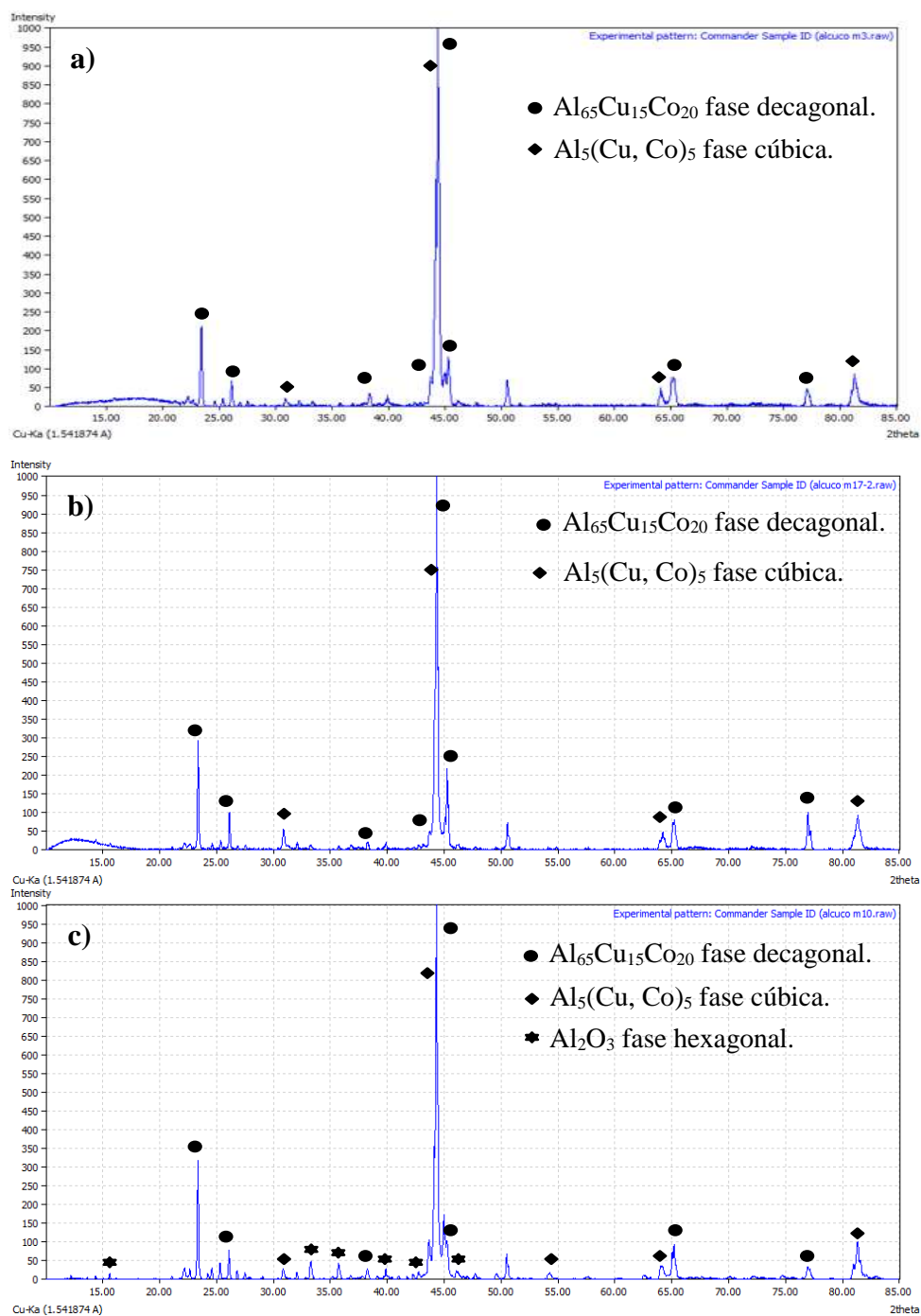


**Figura 4. 7.** Espectros de IR de las muestras a) materia prima, b) a 850 °C y b) a 800 °C.

#### 4.2.2. Temperaturas de reacción: 900, 950 y 1000 °C.

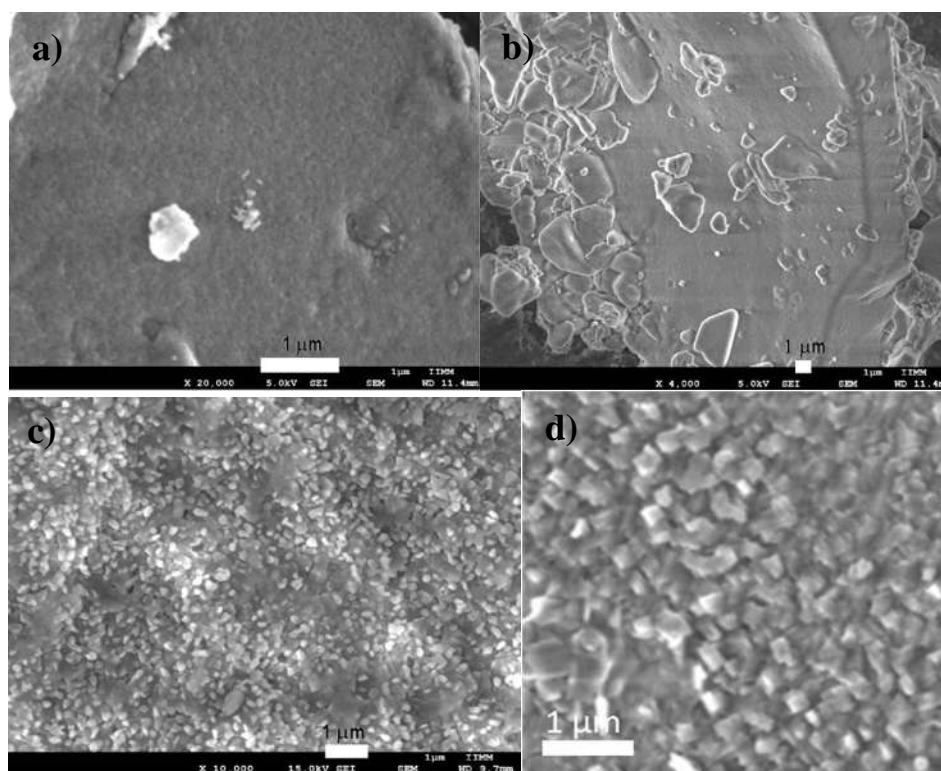
Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X de las muestras bajo las condiciones de temperatura de 900, 950 y 1000 °C; para examinar la estructura cristalina de las partículas sometidas a reacción. La Figura 4. 8 a-c muestra los resultados obtenidos en donde se puede apreciar que para las temperaturas de 900 y 950 °C, las fases son las mismas que las que se obtuvieron en las coladas, siendo estas: la fase cuasicristalina decagonal y la fase cristalina cúbica, ésta última corresponde a una solución sólida de Cu en el intermetálico Al-Co, denotada por la composición Al(Co,Cu), y por lo cual los picos de la fase intermetálica no coinciden correctamente ya que se mueven de acuerdo a la solubilidad del cobre en la estructura. De cualquier forma, estos resultados indican que no hay reacción bajo éstas temperaturas. Con referencia a la temperatura de 1000 °C, se aprecian

reflexiones que corresponden a una fase de composición  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuya tarjeta de rayos X es la # 00-051-0769, de naturaleza hexagonal, lo que permite afirmar que para esta temperatura procedió la reacción de oxidación.



**Figura 4. 8.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras después de reacción a distintas temperaturas; a) 900, b) 950 y c) 1000°C.

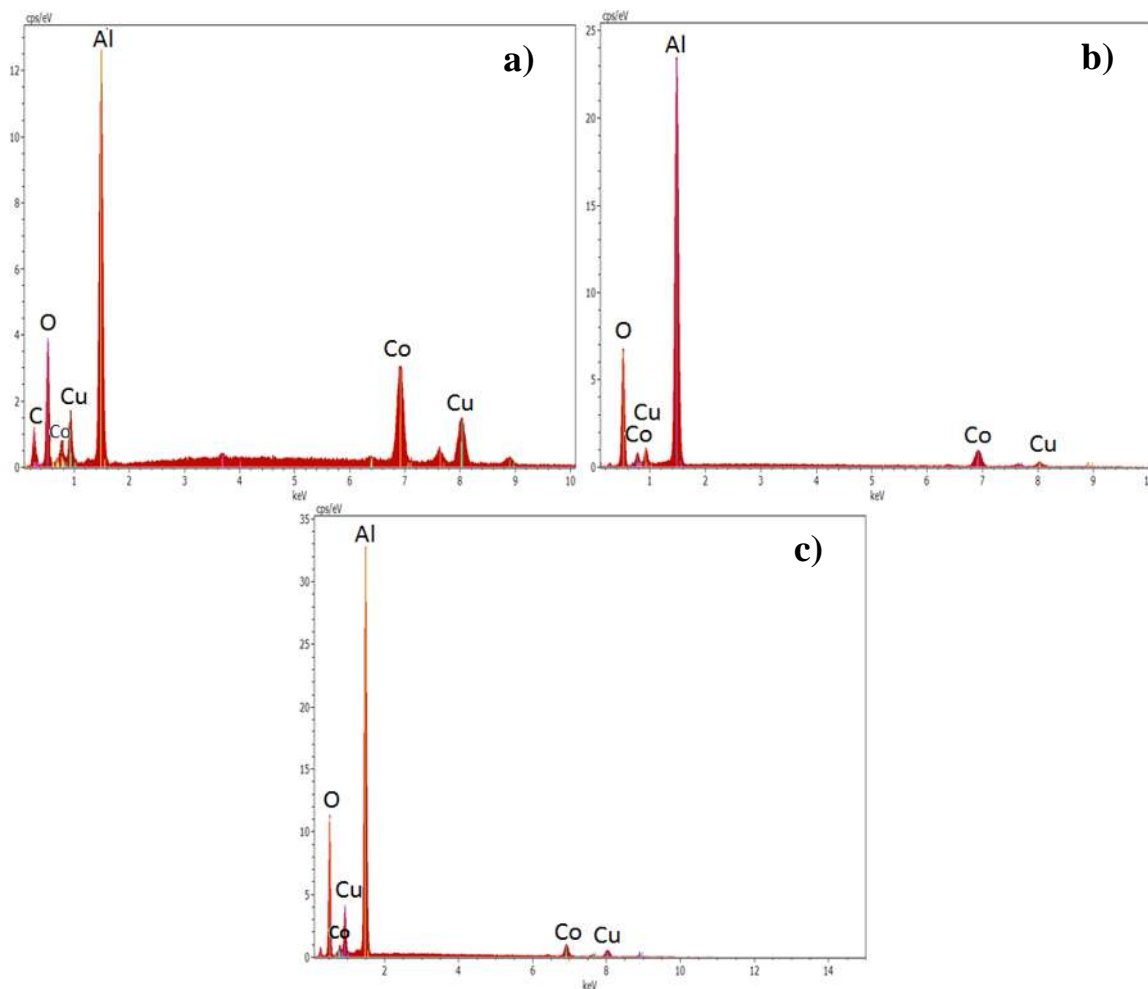
Para corroborar estos resultados se utilizaron otras técnicas de caracterización, las muestras se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido. La Figura 4.9 a-b, ilustra las imágenes representativas como función de la temperatura de reacción para 900 y 950 °C, en este rango de temperaturas, como se puede observar, no se presenta ningún indicio de la presencia de nanoalambres, en cambio, se aprecian partículas muy grandes lo cual es un indicativo de la improcedencia de la reacción para formar alúmina e hidrógeno, este último responsable de la fragilización ambiental a temperatura ambiente, siendo ésta la causa de la fractura por clivaje. Estos resultados coinciden muy bien con los obtenidos mediante DRX.



**Figura 4. 9.** Micrograffías de las muestras con tiempo de reacción de 30 minutos y una temperatura de a) y b) 900 °C, c) 950 °C y d) 1000 °C.

Sin embargo, para la muestra de 1000 °C, aparentemente inicia un proceso de crecimiento de cristal (Figuras 4.9 c y d), por la presencia superficial de cristales con crecimiento de tipo anisotrópico, debido a la oxidación del material tal y como lo muestran los resultados derivados del microanálisis obtenido por energía dispersiva (EDS), mostrados en la Figura

4.10 a-c, registrados para cada una de las muestras sujetas a reacción en este rango de temperaturas.

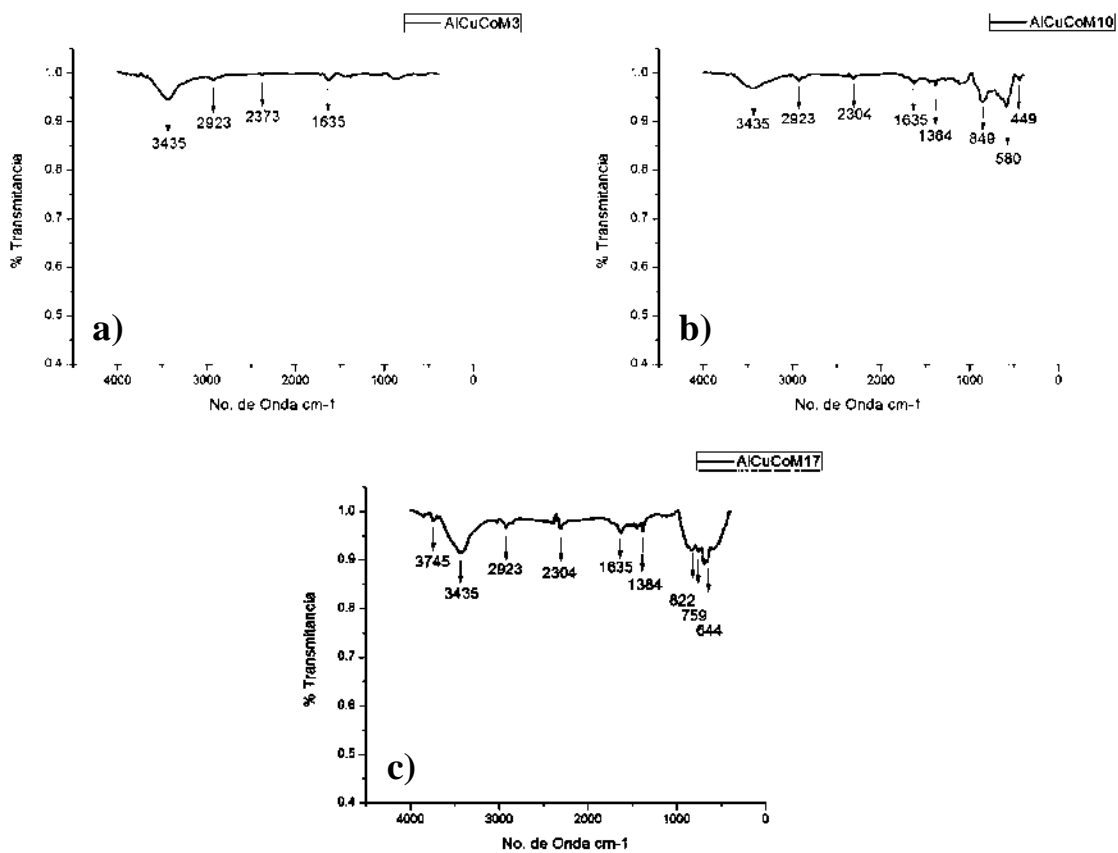


**Figura 4. 10.** Análisis químico por EDS con 30 minutos de reacción: a) 900, b) 950 y c) 1000 °C.

En los espectrogramas, es claro observar la presencia de los elementos de partida como son el Al, Cu y Co que, en la medida que la temperatura se incrementa, los conteos registrados por el detector para estos elementos disminuyen. También es claro notar conteos registrados para el elemento O, que conforme la temperatura creció, el pico asociado al O también creció en las cuentas relativas de un 32 a un 35%. Debe recordarse aquí que el análisis químico efectuado se realiza básicamente sobre la superficie de las partículas entregando mucha información sobre un proceso de oxidación superficial de las mismas.

Así, el efecto combinado de la disminución de los conteos de los elementos base, aunado al incremento de los conteos del elemento O, indica que una reacción de oxidación en la superficie y debida a la reacción del Al con el vapor de agua procede y, por esta razón, se observa en MEB un crecimiento superficial anisotrópico y en la técnica de DRX, la presencia de la fase alúmina.

Para comprobar aún más los resultados de la presencia de las fases en los experimentos de reacción en este rango de temperaturas, estudios de espectroscopia infrarroja fueron realizados. La Figura 4.11 a-c, presenta los espectros IR de las muestras, en el primer espectro a), se presentan básicamente las bandas de absorción correspondientes a los materiales intermetálicos, mientras que los espectros b y c correspondientes a 950 y 1000°C, se encuentran las bandas de vibración asociadas a los grupos hidroxilo (O-H) en

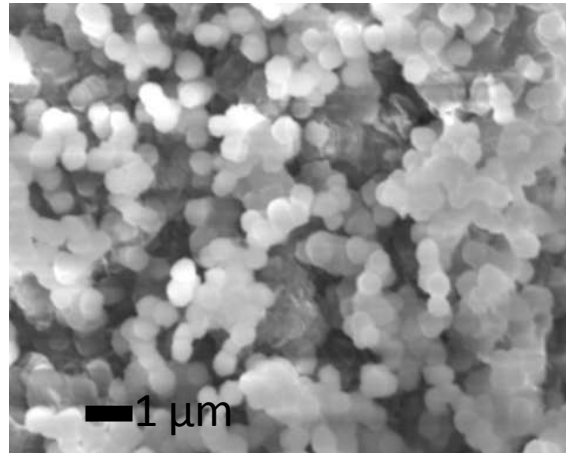


**Figura 4. 11.** Espectros de IR de las muestras de Al-Cu-Co sintetizadas a: a) 900 °C, b) 950 °C y c) 1000 °C.

3435  $\text{cm}^{-1}$  y 2923  $\text{cm}^{-1}$  [51, 52] y las bandas de absorción a 2373, 1635 y 698  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al compuesto cuasicristalino  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  e intermetálico  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Co})$ , fases de partida, en las aleaciones intermetálicas, además, la presencia de las bandas de absorción en ambos espectros a 1384, 822,759, 580  $\text{cm}^{-1}$ , son características en la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [51, 52], mientras que las bandas a 644 y 449  $\text{cm}^{-1}$ , están asociadas con la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [53]. De esta forma, ambas fases cristalinas correspondientes a óxidos de aluminio se encuentran a 950 y 1000°C. Debe recordarse que únicamente la segunda de estas fases fue identificada mediante DRX, lo que se debe a la diferencia en cristalinidad de ambas siendo mayor en la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La presencia de estos óxidos coincide con las anteriores técnicas de caracterización (MEB, DRX) en cuanto a las fases obtenidas, empero, no hay evidencia aún de formación de nanoalambres 1-D para estas temperaturas.

#### ***4.2.3. Temperatura a 1050 °C.***

Además de en función de la temperatura, también se ha seguido el crecimiento de las nanoestructuras, mediante el estudio de las muestras en diversas etapas de reacción con escaneo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La Figura 4.12 muestra una imagen de MEB de una zona en donde se ilustra un momento después del inicio de la reacción. Esta imagen claramente revela la formación de pequeñas partículas esféricas uniformes que se obtienen en el proceso, la mayoría de estas partículas tienen un tamaño inferior a los 500 nm. La composición química de estas partículas se presenta en el microanálisis de la Figura 4.13(a), mientras la superficie de las esferas se compone principalmente de Al y O, sugiriendo la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las paredes tienen una composición similar a la de la aleación de partida (fig. III.13,  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ ), aunque con la presencia de oxígeno, debido a la delgada capa superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como consecuencia del alto contenido de Al. Estas esferas son gotas en fase líquida formadas a 1050 °C, las cuales sufrieron la oxidación superficial del aluminio. Este óxido se depositó en las paredes de las gotas encapsulando la fase metálica. Por tal razón, al ser superficial el análisis por MEB y por EDS, es relativamente menor la presencia registrada de Cu y Co en las esferas.

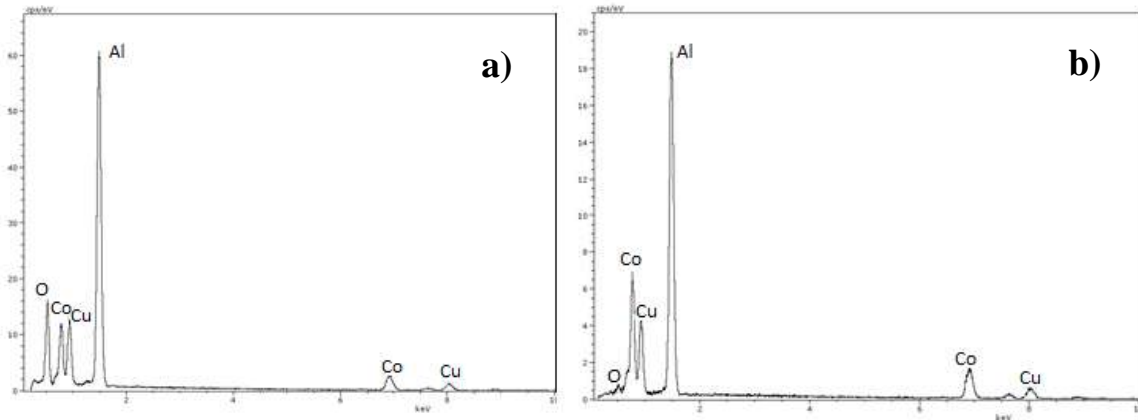


**Figura 4. 12.** Imagen obtenida por MEB de las esferas presentes después del tratamiento térmico a 1150 °C y 30 minutos en el sistema Al-Cu-Co.

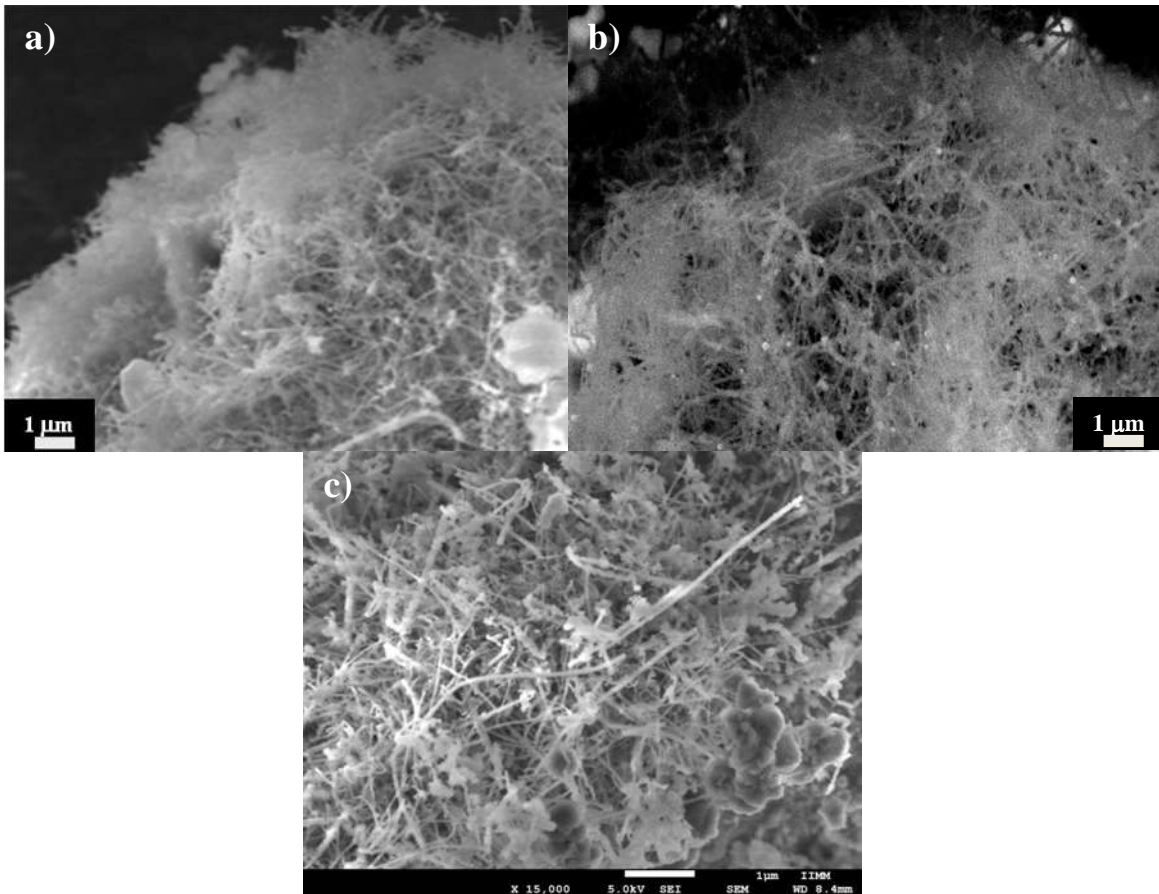
Micrografías de la muestra de  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  a 1050 °C por 30 min. en distinta zona, revelaron la presencia de una gran cantidad de nanofibras (nanoalambres), en la Figura 4.14 a-c se observan las fibras con longitudes que superan las 3  $\mu\text{m}$ . En estas imágenes se aprecia además cierta homogeneidad en el diámetro de los nanoalambres (<60 nm), sin embargo, algunas fibras presentan un diámetro mayor. Por lo que este método resulta favorable en cuanto a la homogeneidad en el diámetro de nanoalambres, comparando estos resultados con los obtenidos por algunos métodos de crecimiento controlado, por ejemplo Wong Y.Y. y colaboradores [54], en ese caso, obtuvieron nanoalambres con un diámetro entre 30 y 100 nm empleando un método más elaborado y de alto costo a diferencia del método propuesto en el presente trabajo. El desorden que presentan los nanoalambres se debe a que no existió un sustrato sobre el cual crecieran homogéneamente. Se aprecia, que en general, algunas partículas pequeñas se encuentran en los extremos de la fibra lo que corresponde a un crecimiento de tipo vapor-líquido-sólido (VLS). Otra característica morfológica que se puede resaltar es que la superficie del alambre presenta algún grado de rugosidad, es decir, el contorno superficial de algunas fibras no es completamente recto.

Actualmente, se utilizan sustratos, generalmente de la propia alúmina, en el que se hace un grabado por técnicas de litografía y con el cual se crean sitios de crecimiento en una disposición ordenada [55]. Otro tipo de sustrato utilizado para el crecimiento ordenado de nanoalambres se presenta en forma de membranas, en la que se crean poros ordenados por

procesos electroquímicos, un ejemplo de este tipo de crecimiento lo desarrollaron Kim M. R. y colaboradores [56].

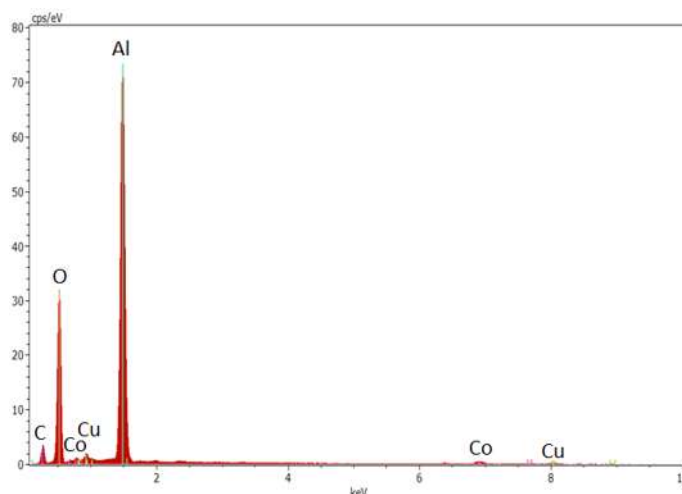


**Figura 4. 13.** a) Análisis químico de las formaciones esféricas y b) comparación con el análisis de la muestra de colada.



**Figura 4. 14.** Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido mostrando nanoalambres preparados a una temperatura de 1050 °C y 30 minutos del sistema Al-Cu-Co.

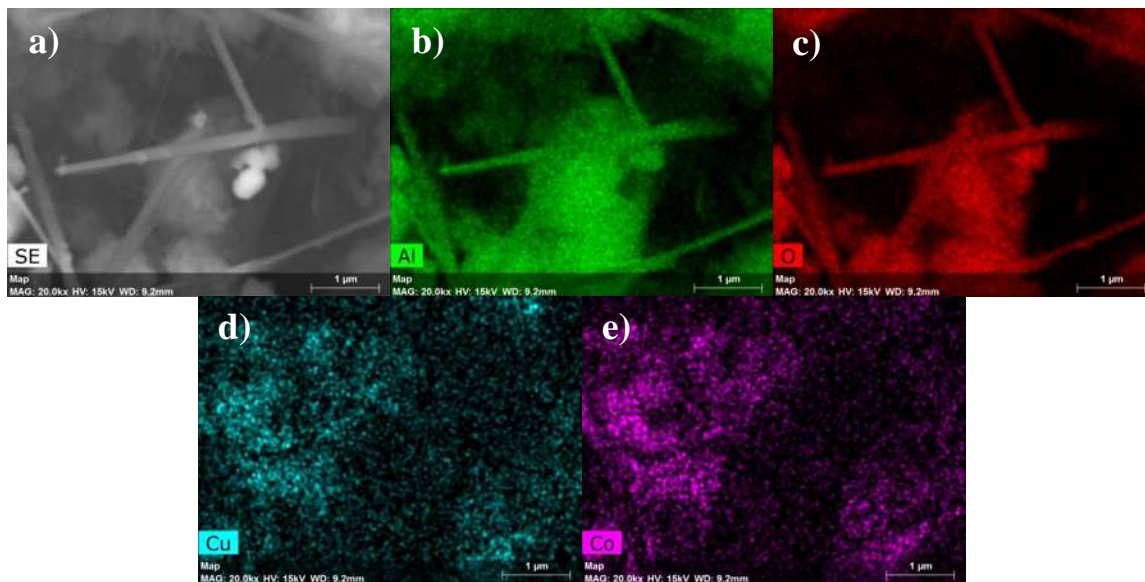
Regresando a los resultados de este trabajo, estos indican que a la temperatura de 1050 °C el aluminio en exceso de la aleación intermetálica ( $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ ), reacciona con el vapor de agua de acuerdo a la ecuación 2.1, para la formación de los nanoalambres. La Figura 4.15 muestra un espectro del análisis químico por EDS representativo de la Figura 4.14, en donde se puede notar la presencia de los elementos base Al, Cu y Co, aunque los dos últimos en menor proporción a la original, y el elemento O, el cual fue registrado con relativos mayores conteos por el detector, lo que indica que los nanoalambres pueden estar compuestos principalmente por Al y O.



**Figura 4. 15.** Análisis químico efectuado por EDS correspondiente a la imagen de los nanoalambres mostrada en la Figura 4.14.

Para comprobar con mayor efectividad este resultado, fue realizado un análisis a través de mapeos elementales particularmente a los nanoalambres. Mediante esta técnica se integran imágenes como resultado del barrido puntual colectando las cuentas registradas por el detector de rayos X punto a punto de la colección de rayos X generados. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.16, en donde el inciso a) corresponde a la imagen en gris, el inciso b) al mapeo elemental del Al, c) O y d) y e) respectivamente al Cu y Co. Como se podrá notar, las cuentas registradas de los elementos Al y O coinciden perfectamente en la nanoestructura, mientras que las cuentas de Cu y Co, no se encuentran implicadas. De este modo, puede claramente ser deducido que los alambres pueden

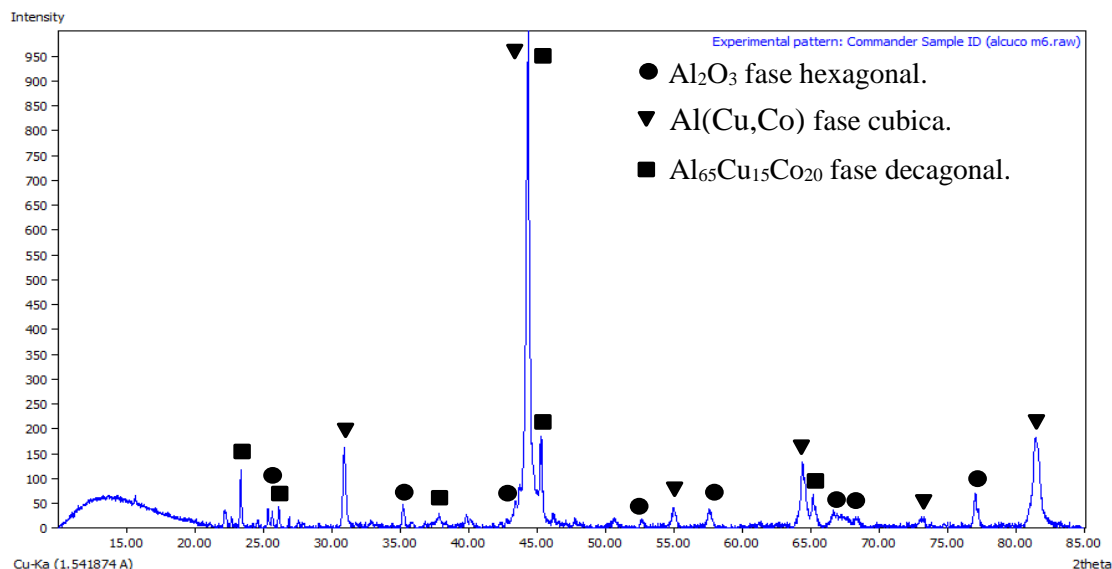
corresponder a una fase de óxido de aluminio, lo que coincide con el mecanismo químico propuesto que es indicado en la ecuación 2.1.



**Figura 4. 16.** Mapeo químico mostrando la composición química elemental de los nanoalambres.

El análisis de DRX proporciona información tal como la fase cristalográfica de la muestra y si otras fases están presentes, en este caso, se empleó para conocer la fase de óxido de aluminio asociada a los nanoalambres crecidos. De los estudios de difracción de rayos X mostrados en la Figura 4.17, se encontró que los nanoalambres son de una estructura hexagonal correspondientes a  $\alpha$ -alúmina, cuyas reflexiones aparecen relativamente pequeñas con respecto a otras fases presentes. Junto a esta fase aparecen reflexiones correspondientes a la fase de partida, siendo esta el cuasicristal ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ ) y la fase cristalina de composición  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Co})$  cúbica de naturaleza intermetálica, y la cual es una solución sólida de Cu en  $\text{AlCo}$  cuyos picos son más intensos con respecto a las demás fases, por lo que se deduce que, el material original, aún no ha reaccionado por completo para formar las nanoestructuras. En la literatura existe reportada la formación de nanoalambres de  $\alpha$  y  $\gamma$  alúmina [57], siendo procesados por diversos medios generalmente el ancho puede alcanzar los 100 nm y el largo rebasar las 5  $\mu\text{m}$ . En este trabajo, se

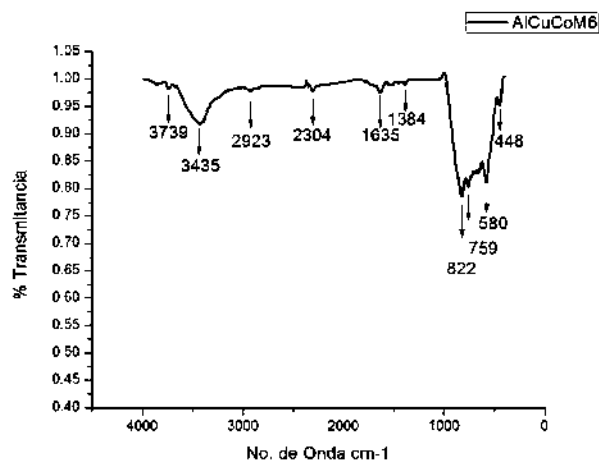
encuentra que las longitudes de los nanoalambres oscilan en las 3  $\mu\text{m}$  y el diámetro varía de 30 a 60 nm.



**Figura 4. 17.** Patrón de DRX mostrando la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , estructura correspondiente a los nanoalambres.

Considerando que la técnica de DRX no es contundente, cuando las diferencias por número atómico son grandes en las fases participantes, dadas las disparidades de los factores de dispersión y absorción que, en ocasiones, implica pérdida de la fase o simplemente no registro de ella, causando que las comparaciones entre las intensidades de los picos 100% no sean representativas, se realizó un análisis por espectroscopia infrarroja, la Figura 4.18, muestra el espectro de IR, en donde, se pueden apreciar la siguientes bandas de las vibraciones que pueden ser asignadas a la presencia de agua fisisorbida: el pico de absorción ancho alrededor de  $3435\text{ cm}^{-1}$  [51] y los picos de absorción a  $2850$  y  $2923\text{ cm}^{-1}$ , los picos de los compuestos intermetálicos de acuerdo al espectro presentado en la Figura 4.7a, únicamente de la aleación son:  $1635$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$ , así como aparecen otras bandas a  $644$ ,  $593$  y  $449\text{ cm}^{-1}$  las cuales se encuentra asociadas con la presencia de  $\alpha$ -alúmina [53, 58]. Por lo tanto, estos resultados coinciden con los obtenidos por DRX y SEM-EDS, a través de los cuales conjuntamente, se puede deducir que los alambres presentan una composición correspondiente a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Aunado a lo anterior, se puede concluir también

que la aleación intermetálica reacciona exitosamente con agua para crecer nanoalambres de la fase  $\alpha$ -alúmina a una temperatura de 1050 °C. El método puede tener sus ventajas con respecto a otros de acuerdo a que los materiales utilizados son relativamente fáciles de obtener, la reacción implicada parece ser muy espontánea a esa temperatura, además, el mismo no lleva muchas complicaciones, por ejemplo, como la obtención de estas fibras a través de un tratamiento por láser, en donde se utiliza un láser de argón o por medio de sustratos [55, 57]. Por lo que los resultados aquí expuestos pueden ser escalados para una aplicación comercial, como en el caso del uso de material de refuerzo, para mejorar las propiedades, en forma de templete para la fabricación de otros nanomateriales difíciles de obtener y en la nanotecnología desordenada. Algunas desventajas de este método pueden ser el uso de una alta temperatura de proceso. Sin embargo, para lograr la fase  $\alpha$ -alúmina, son necesarias dichas temperaturas dado que son las temperaturas de equilibrio para la misma.

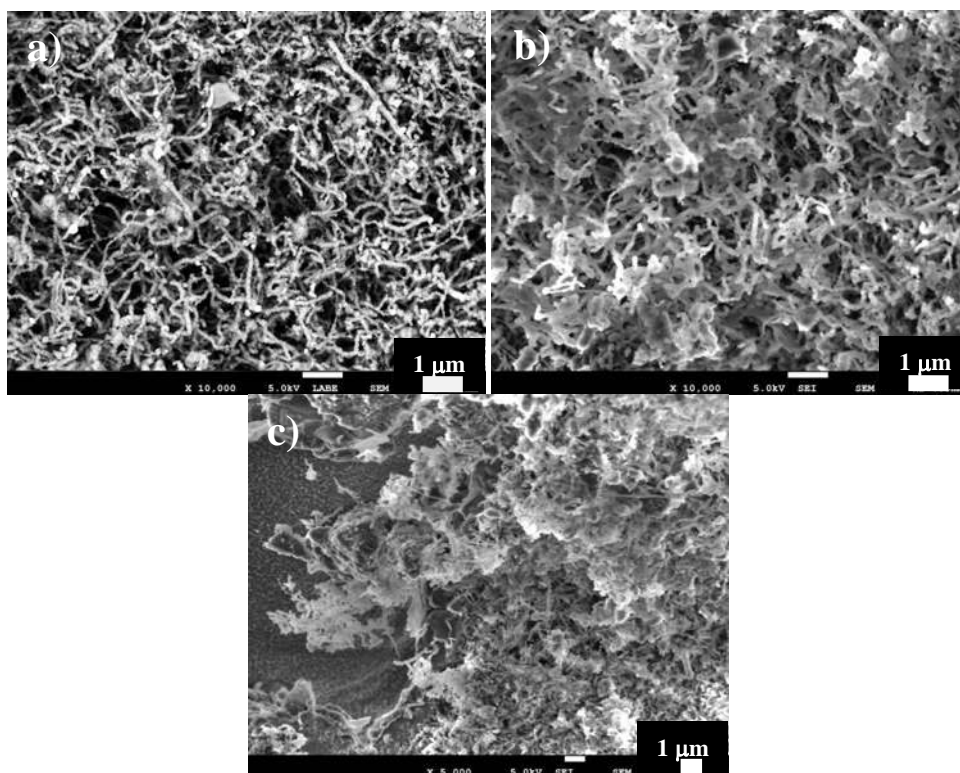


**Figura 4. 18.** Espectro de IR de la muestra reaccionada a 1050 °C.

#### 4.2.4. Temperatura a 1100 °C.

Las micrografías de MEB de la muestra a la temperatura de 1100 °C, revelaron la presencia de muchas nanofibras, las cuales son mostradas en las imágenes de la Figura 4.19 a-c. Se observan fibras con longitudes no mayores a las 3 $\mu$ m y diámetros que alcanzan los 100 nm.

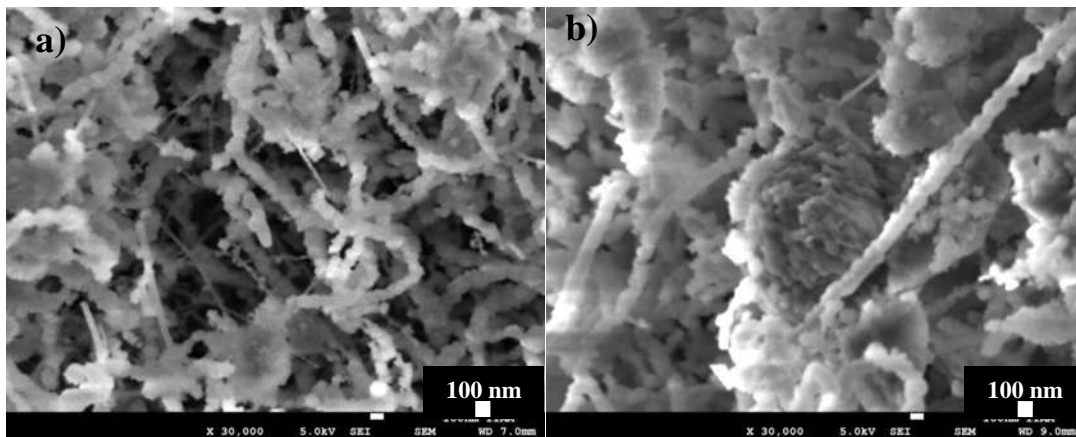
En comparación con las fibras obtenidas a 1050 °C, se aprecian las siguientes diferencias; las fibras aparecen más cortas y anchas, además se encuentran en mayor cantidad y presentan un crecimiento anómalo, el cual puede notarse de forma más clara en las imágenes de la Figura 4.20 a-b, en donde se puede apreciar que las fibras están corrugadas.



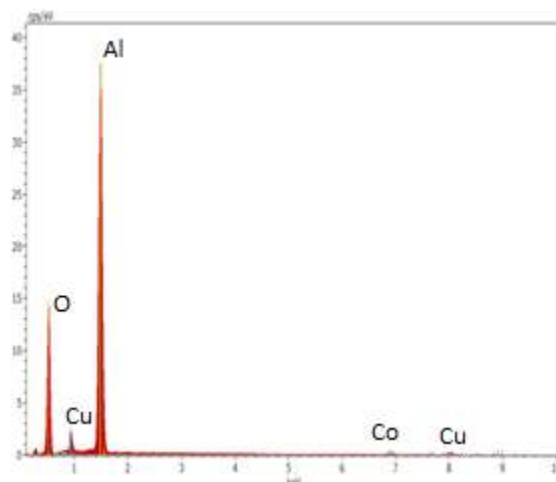
**Figura 4. 19.** Imágenes tomadas por Microscopio Electrónico de Barrido muestran polvos de Al-Cu-Co tratados con 30 minutos de reacción y temperatura de 1100 °C.

Las características de estas nanoestructuras pueden explicarse a partir de que a mayor temperatura, el crecimiento es a una velocidad mayor, de acuerdo con la difusión de los átomos, presentando mayor cantidad de defectos cristalinos, los cuales pueden afectar la perfección del cristal crecido. Así un mejoramiento en la cristalinidad del mismo se induce mediante un tratamiento térmico, sin embargo, como las nanoestructuras se encuentran cerca de rebasar los 100 nm, esto podría no ser lo más recomendable. De esta forma, se puede deducir que la temperatura de 1100 °C no es la más adecuada para crecer estas nanoestructuras 1D, a menos que algunas propiedades de las mismas (sobre todo

mecánicas) se deseen para su aplicación en materiales nanocompuestos. En cuanto a una mejor perfección cristalina ésta tendría que buscarse a una temperatura inferior, la cual se podría explorar entre 1050 y 1100 °C y diferente tiempo de crecimiento. De igual manera, la Figura 4.21 muestra el análisis químico obtenido por EDS, en donde se podrá notar la presencia principal de los elementos Al y O, con pequeñas cantidades de Cu y Co, éstos últimos como remanentes de los materiales de partida.

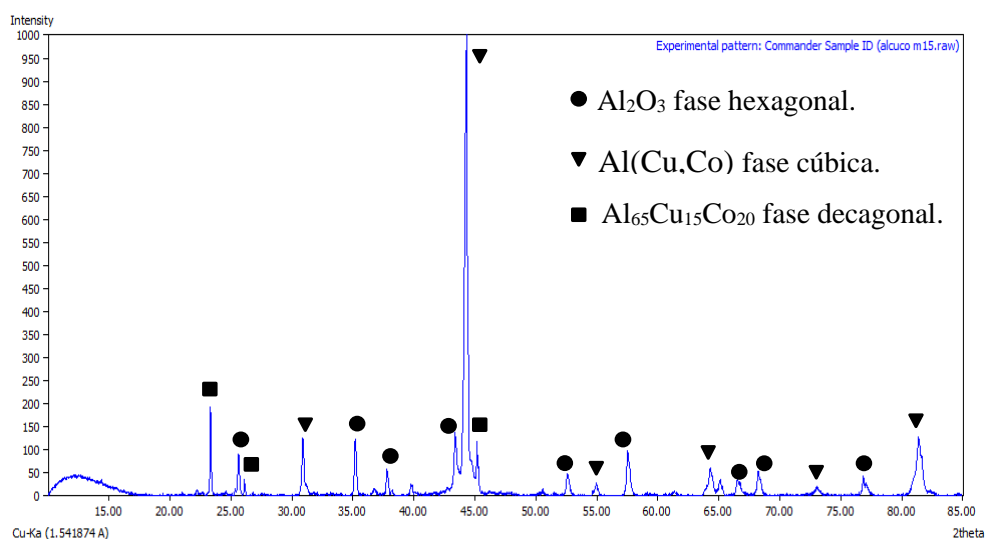


**Figura 4. 20.** Imágenes tomadas por Microscopio Electrónico de Barrido muestran polvos de Al-Cu-Co tratados a 1100 °C y 30 minutos de reacción con el vapor.



**Figura 4. 21.** Análisis químico por EDS de AlCuCo tratados a: 1100 °C.

La Figura 4.22 muestra el patrón de difracción de rayos X, en donde se puede observar que aparecen las mismas fases obtenidas durante el procedimiento de colada que son la fase cuasicristalina decagonal ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ ) y la fase intermetálica  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Co})$ , sin embargo, lo más importante aquí es la presencia, bastante clara, de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (la cual únicamente aparece indexada en el patrón), lo que reafirma que estas nanoestructuras corresponden a dicha composición, además, los picos de difracción son más intensos con respecto al patrón de DRX correspondiente a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que directamente implica una reacción más acentuada para la formación de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y correspondientemente mayor cantidad de nanoestructuras formadas. Estos resultados coinciden con los observados mediante MEB y EDS.



**Figura 4. 22.** Patrón de difracción de rayos X de una muestra de Al-Cu-Co tratada a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

El espectro de infrarrojo obtenido para estas condiciones de reacción se muestra en la Figura 4.23, en donde se pueden observar las bandas de vibración de la aleación y las bandas en los número de onda de  $644$ ,  $593$  y  $449\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son típicas de la alúmina en su forma  $\alpha$  [53, 58], lo que conlleva a la comprobación de los resultados que se obtuvieron por las técnicas anteriores de caracterización estructural. Los picos son aparentemente más agudos con respecto a la muestra generada a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ .

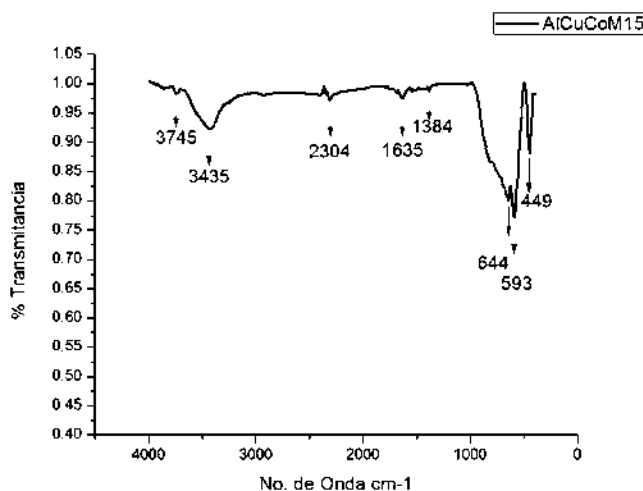
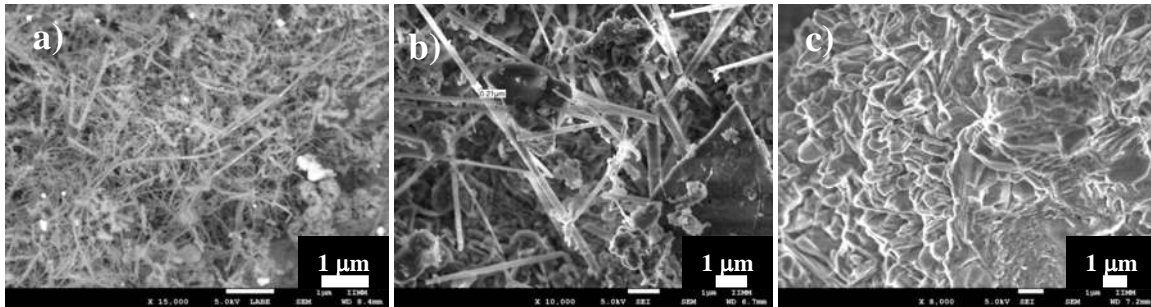


Figura 4. 23. Espectro IR de los polvos del sistema Al-Cu-Co tratados a: 1100 °C.

### 4.3. Efecto del tiempo de reacción a la temperatura de 1050 °C.

#### 4.3.1. Sistema de aleación Al-Cu-Co.

Con el propósito de conocer ahora la influencia del tiempo de reacción en la cantidad y posibles cambios estructurales en las nanoestructuras formadas, se evaluó el fenómeno variando el tiempo de reacción en 30, 60 y 90 minutos manteniendo constante la temperatura en 1050 °C. La Figura 4.24 a-c, presenta imágenes representativas de esa variación, en donde se pueden notar las diferencias estructurales de los productos, por ejemplo, a los 30 minutos (Figura 4.24 a) las nanoestructuras son abundantes, sin una trayectoria estrictamente recta y rugosas, para 60 min de reacción (Figura 4.24 b) son rectas, más perfectas en forma cristalina y relativamente más grandes, aunque la cantidad es menor y, finalmente, a un tiempo de 90 min (Figura 4.24 c), los resultados indicaron una descomposición del cristal de alúmina alargado quedando solo la fase en forma de película. Estos resultados indican que con el incremento en la difusión, las nanoestructuras pasan de ser rugosas a lisas y después coalescen, sugiriendo cierta inestabilidad de las mismas, ya que el incremento del tiempo significa un incremento en la difusión.



**Figura 4. 24.** Micrográficas de las muestras de AlCuCo a 1050 °C con tiempo de reacción de: a) 30, b) 60 y c) 90 minutos.

Estos mismos resultados fueron evaluados mediante DRX, la Figura 4.25 a-c, muestra el efecto del tiempo de reacción en la presencia de la fase alúmina. Como claramente se nota, a medida que el tiempo se incrementó la proporción relativa de los picos de difracción de alúmina, también se incrementan indicando una mayor presencia de esta fase. No obstante, como fue apreciado de las imágenes de barrido la alúmina deja de tener una morfología en forma de nanoestructura alargada para tender ahora a un recubrimiento en forma de película. De igual forma, se debe mencionar que con el tiempo, la reacción entre el vapor de agua y la aleación fue más acentuada siendo el límite un tiempo menor a 90 minutos de reacción.

Estas condiciones de tiempo de reacción fueron más adecuadas para las reacciones de oxidación, dado que aparecen otras fases en forma de óxido como la fase  $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ , (Figura 4.26) lo cual indica que a medida que el aluminio de la aleación de partida va reaccionando, ocurre una segregación de los demás elementos de partida los cuales reaccionan a alta temperatura para formar fases oxidadas.

Para respaldar los resultados de la presencia de la alúmina en los experimentos de reacción a la temperatura de 1050 °C, variando los tiempos de reacción, nuevamente estudios realizados por espectroscopia infrarroja fueron efectuados. La Figura 4.27 a-c, ilustra los experimentos en donde la primera gráfica del inciso a) corresponde a 30 min, el inciso b) a 60 min y finalmente el inciso c) a 90 min de reacción, como se puede observar existen en los tres espectros básicamente las mismas bandas de absorción correspondientes a los grupos hidroxilo (O-H) en  $3435\text{ cm}^{-1}$  y  $2923\text{ cm}^{-1}$  [51] y las bandas de absorción a 2373,

1635 y 698  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al compuesto cuasicristalino  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  e intermetálico  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Co})$ , además, la presencia de las bandas de absorción en los tres espectros a 644, 580 o 593, 448 o 449  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas con la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [53, 58].

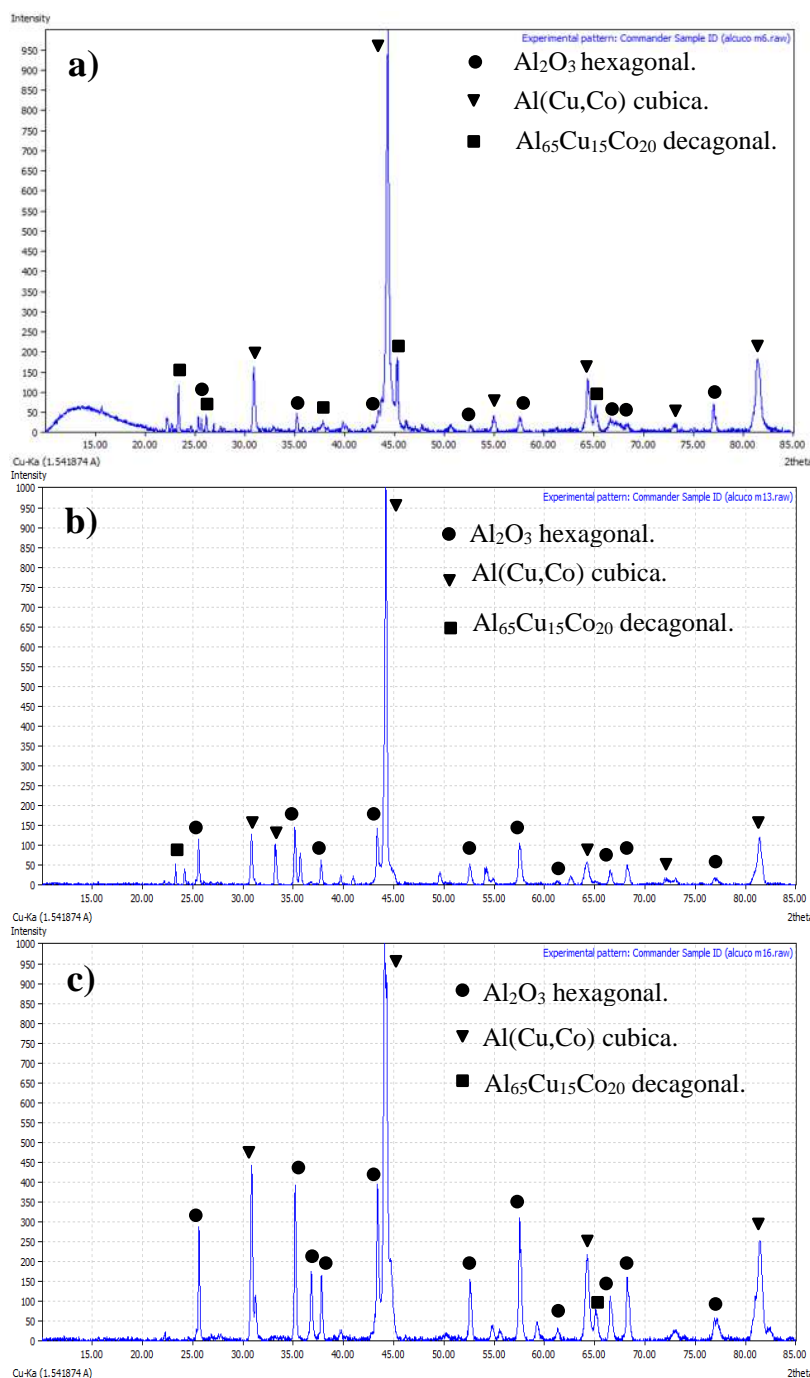


Figura 4. 25. Difractogramas de las muestras del sistema Al-Cu-Co tratados a 1050 °C con tiempo de reacción de a) 30, b) 60 y c) 90 minutos.

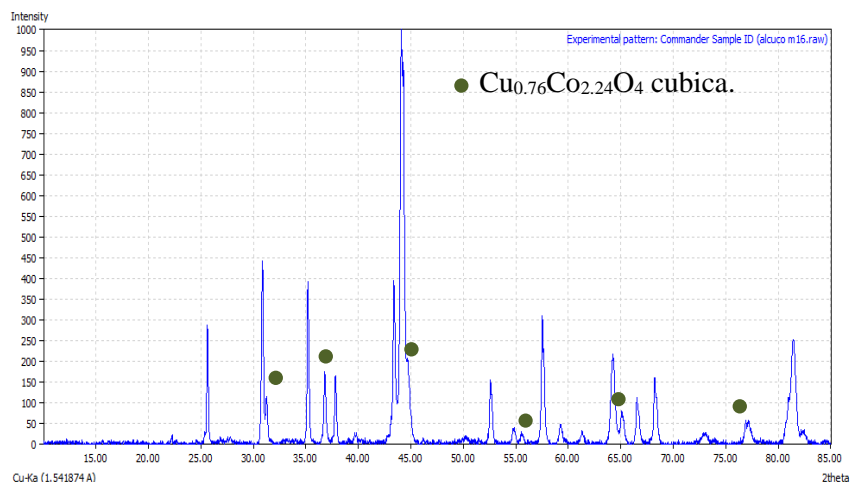


Figura 4. 26. Difractograma de la muestra de Al-Cu-Co con 90 minutos de reacción donde se observa el material segregado.

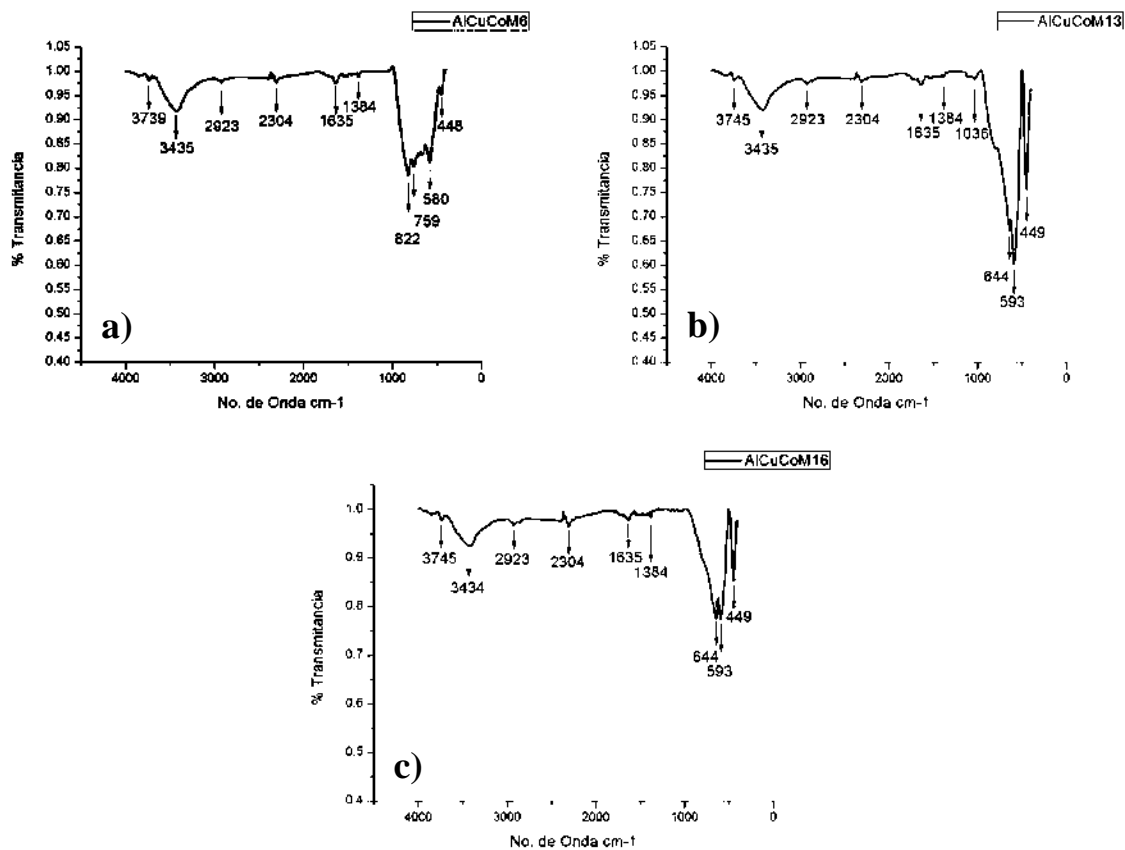


Figura 4. 27. Espectro de IR de la muestras tratadas a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  y sometidas a a) 30 minutos, b) 60 y c) 90 minutos de reacción.

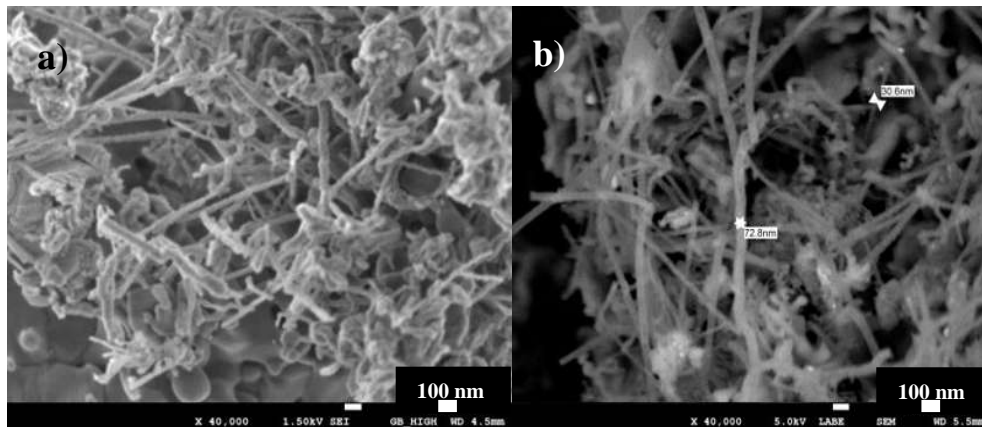
En el último de estos espectros se puede observar otra banda a  $1036\text{ cm}^{-1}$ , la cual se encuentra asociada a la nueva fase óxido formada, siendo esta un óxido mixto entre el cobre y el cobalto (espinela), cabe recalcar que en particular estos resultados son bastante consistentes con los obtenidos mediante DRX. En los espectros de IR se presentan pequeñas diferencias con respecto al tiempo, por ejemplo, a medida que se incrementó la temperatura de reacción los picos de la alúmina son más intensos y se vuelven más agudos. Lo que coincide también con DRX en donde la fase alúmina creció con el tiempo del proceso, indicando que la alúmina se encuentra más cristalizada, siendo esto contrario a la presencia de los nanoalambres en la muestra.

#### ***4.3.2. Sistema de aleación Al-Cu-Fe.***

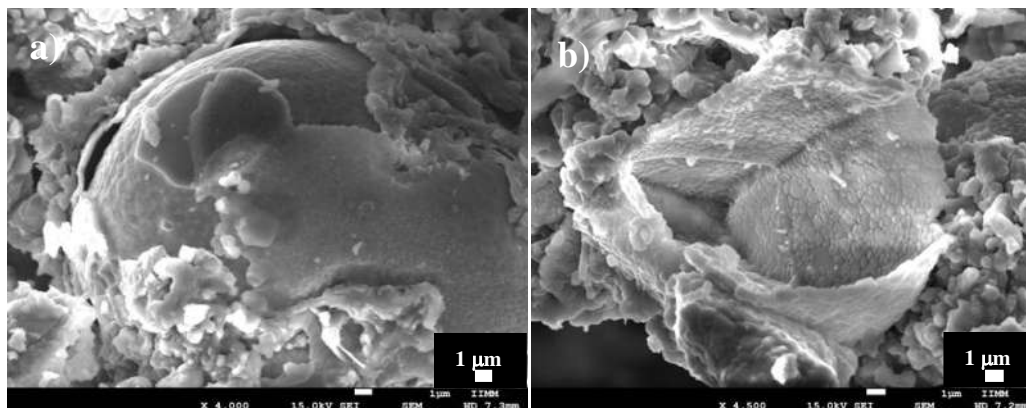
Basados sobre el conocimiento de que estas nanoestructuras también fueron obtenidas en la aleación  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  a la misma temperatura ( $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que en  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ , fueron llevados a cabo experimentos y caracterización para un tiempo de exposición de 30 y 60 minutos en el sistema Al-Cu-Fe, para conocer el efecto y su correlación con los estudios de la aleación anteriormente estudiada. La Figura 4.28 a-b, ilustra las imágenes de microscopia de barrido para los especímenes expuestos a una corriente de vapor de 30 min. De igual modo, se muestra que fueron obtenidas nanofibras mediante el mismo tratamiento realizado al sistema Al-Cu-Co. Las características de estas fibras indican que sus diámetros varían desde los 30 hasta los 70 nm (Figura 4.28 b), además, las fibras se encuentran orientadas al azar y presentan rugosidad en su superficie, así como, una superficie curvilínea ya que están formados aparentemente por agregados esféricos.

Contrario al resultado obtenido anteriormente, el experimento efectuado para 60 min de tiempo de reacción o exposición al vapor, muestra sorprendentemente otra morfología en la pieza. La Figura 4.29 a-b corresponde a una imagen de MEB en donde se muestra el resultado después de dicho tiempo de reacción. Como se puede apreciar ninguna nanoestructura fue localizada en el análisis microscópico, en cambio se observa claramente una morfología en forma de película en la cual se aprecia un desprendimiento de la misma (como si se tratara de una cáscara, dicho así coloquialmente) indicando que en algún

momento, no hay una afinidad química o metalúrgica entre la misma y el material base, aunque, también puede deberse a una transferencia de calor o una dilatación.

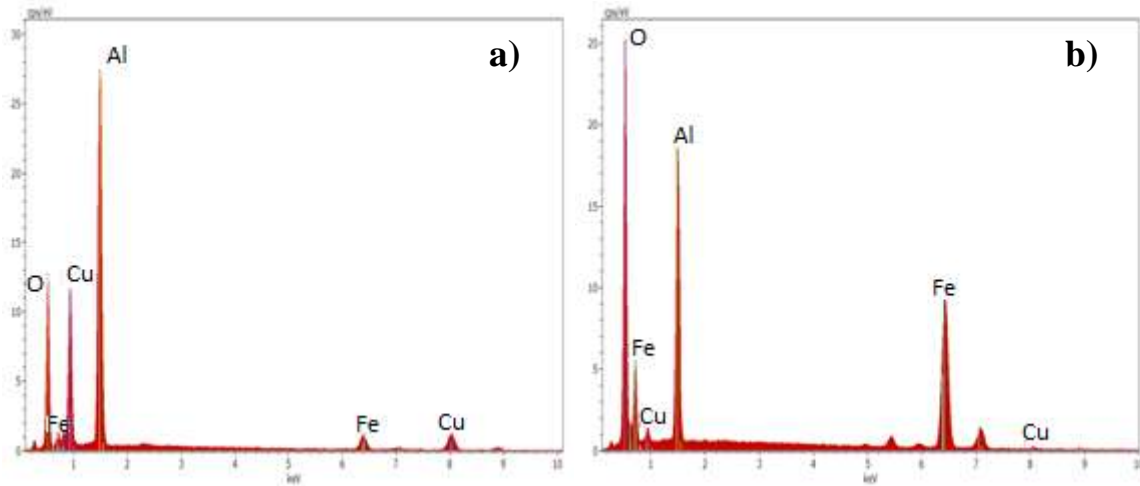


**Figura 4. 28.** En las micrografías se observan nanoalambres formados con AlCuFe a una temperatura de 1050 °C y 30 minutos de reacción.



**Figura 4. 29.** Imagen de MEB de la reacción del sistema Al-Cu-Fe a 1050 °C y 60 minutos de reacción.

Una comparación entre el análisis químico realizado en ambas muestras, mediante EDS, es mostrado en la Figura 4.30 a-b, en donde se aprecia que las cuentas de oxígeno fueron mayores para el caso los 60 min de reacción, comprobando que la reacción de oxidación procedió con el tiempo, no obstante, como se comentó anteriormente, la morfología de la pieza cambió, lo que puede ser atribuido al incremento de la temperatura y el tiempo de la reacción.

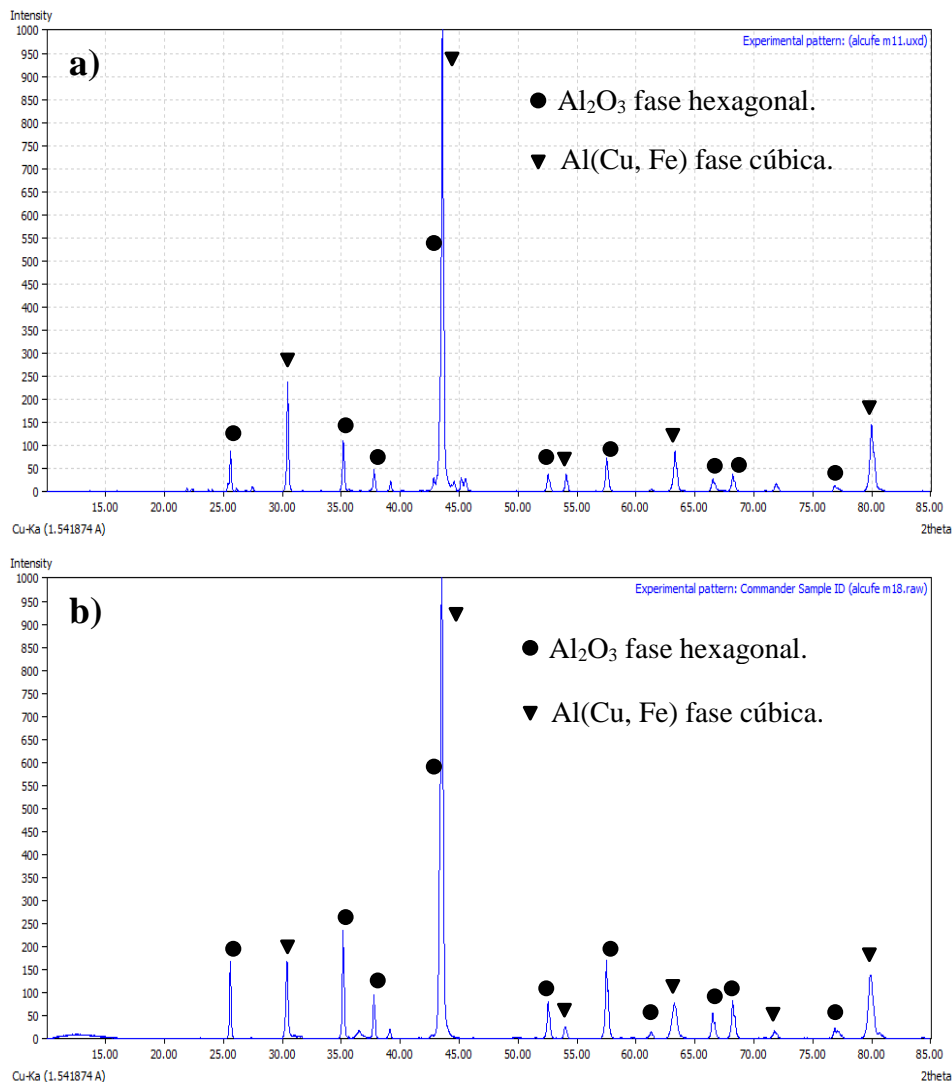


**Figura 4. 30.** Análisis químico por EDS de las muestras tratadas durante a) 30 y b) 60 minutos de Al-Cu-Fe.

Para comprobar la estructura de los experimentos realizados en  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , se efectuó un análisis por DRX en ambas muestras (30 y 60 minutos a  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La Figura 4.31 a-b, muestra los resultados de DRX obtenidos, en donde, claramente se observa en el difractograma 4.31(a), la presencia de las fases del material base que son el cuasicristal icosaedral ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ) y el intermetálico  $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ , el cual es una solución sólida de cobre y hierro en aluminio. También, en ésta muestra se aprecia la formación de la fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual es el resultado de la reacción del vapor de agua con el Al de los intermetálicos a esa temperatura. En la medida que el tiempo de reacción se incrementó se aprecia claramente que las reflexiones relativas a la fase cuasicristalina desaparecen, mientras que las intensidades de la solución sólida prevalecen, de igual manera, las intensidades relativas de los picos de la fase óxido crecen, lo que sugiere un mayor efecto de la reacción con el incremento del tiempo.

También, estos resultados sugieren que la fase cuasicristalina se descompone más rápidamente que la fase cristalina (cúbica), puesto que la fase cuasicristalina contiene una mayor cantidad de aluminio, aunque también debe estar relacionado con las energías de unión entre los átomos de ambas fases, lo que aparentemente indica que es menor en el compuesto cuasicristalino, o por lo menos se observa que se encuentran más pares Al-Al

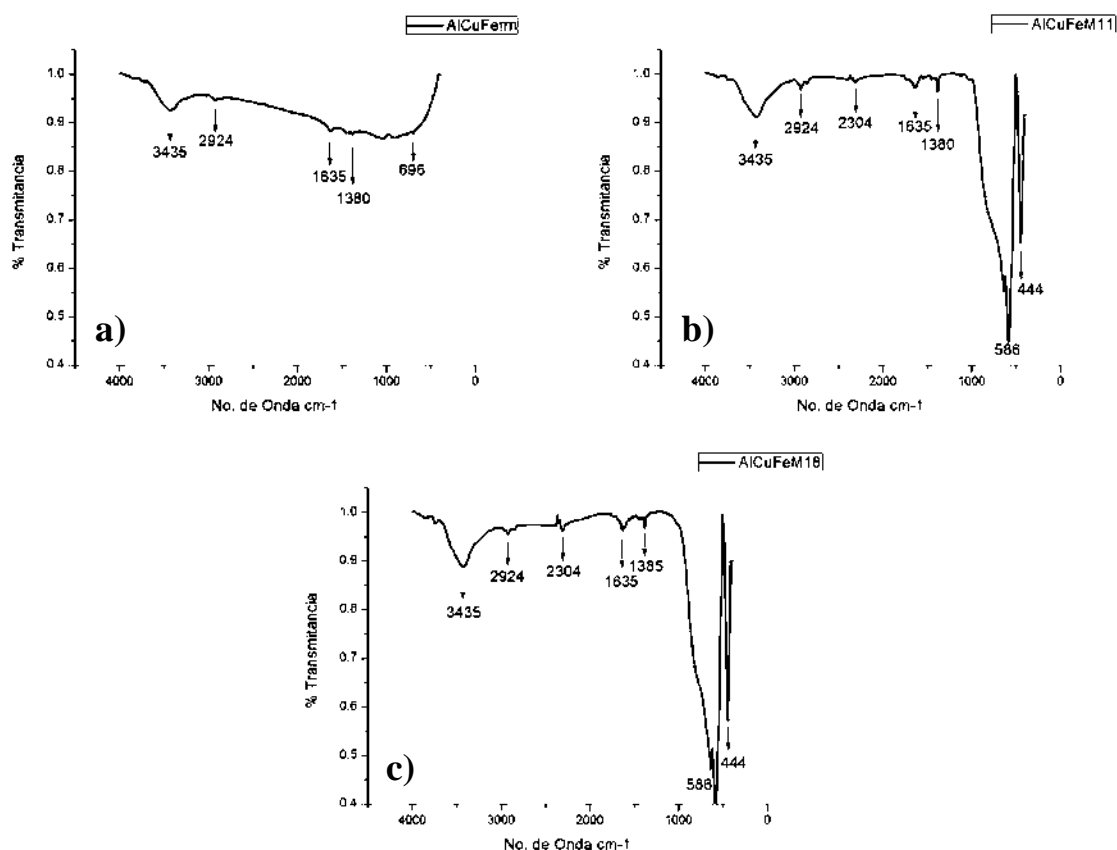
que Al-Cu ó Al-Fe, en el material, los que reducen la polaridad del enlace promoviendo la reacción con el vapor de agua.



**Figura 4. 31.** Se observa el incremento de alúmina en la aleación del sistema Al-Cu-Fe tratados a) 30 y b) 60 minutos de reacción.

Para comparar los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, se realizaron experimentos de espectroscopia de infrarrojo (IR). La Figura 4.32 a-c muestra los espectros de vibración tanto para la muestra sin reaccionar como para las muestras con 30 y 60 minutos de reacción respectivamente. Como se puede observar en ambos espectros después de la reacción, las diversas bandas que corresponden a la vibración de los enlaces x-x se

pueden apreciar claramente a 1635, 1380 y 696  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas correspondientes a la adsorción de humedad superficial son 3435 y 2924  $\text{cm}^{-1}$  [51] y finalmente se aprecian las bandas 644, 586 y 444  $\text{cm}^{-1}$  que, como anteriormente ha sido presentado, corresponden a la vibración Al-O de la fase  $\alpha$ -alúmina [53, 58].



**Figura 4. 32.** Espectro IR de las muestras de AlCuFe a) como materia prima y tratadas con una temperatura de 1050 °C y b) 30, c) 60 minutos de reacción.

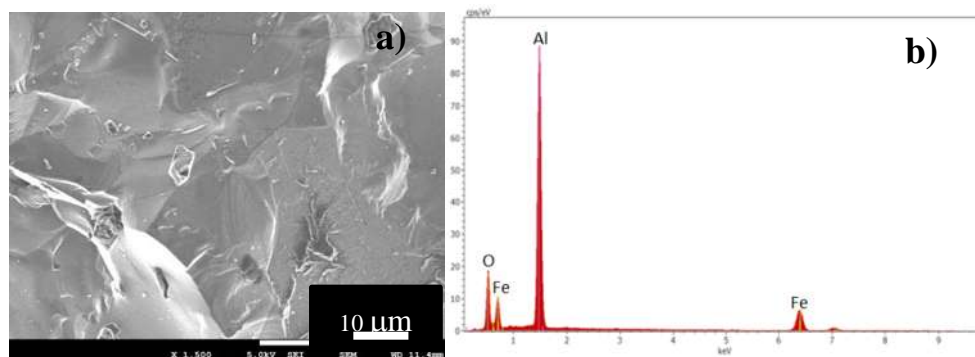
También puede ser notado de estos espectros que con el incremento en el tiempo de reacción la intensidad de las bandas se acentúa, en señal de que la cantidad de fase alúmina se incrementó. Estos resultados coinciden perfectamente con los obtenidos mediante DRX.

#### 4.4. Efecto del tipo de material en la formación de nanoestructuras de alúmina.

Con el fin de explorar la formación de nanoalambres en otro tipo de materiales, en este caso se exploraron las fases cristalinas intermetálicas  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , las cuales también contienen altos porcentajes de aluminio y son susceptibles a la fragilización expresada en la ecuación 2.1, los experimentos fueron obtenidos a dos temperaturas, 900 y 1050 °C, exponiendo a los polvos a un tiempo de reacción de 30 min. A continuación se presentan los resultados para cada fase.

##### 4.4.1. Intermetálico $\text{Al}_2\text{Fe}$ .

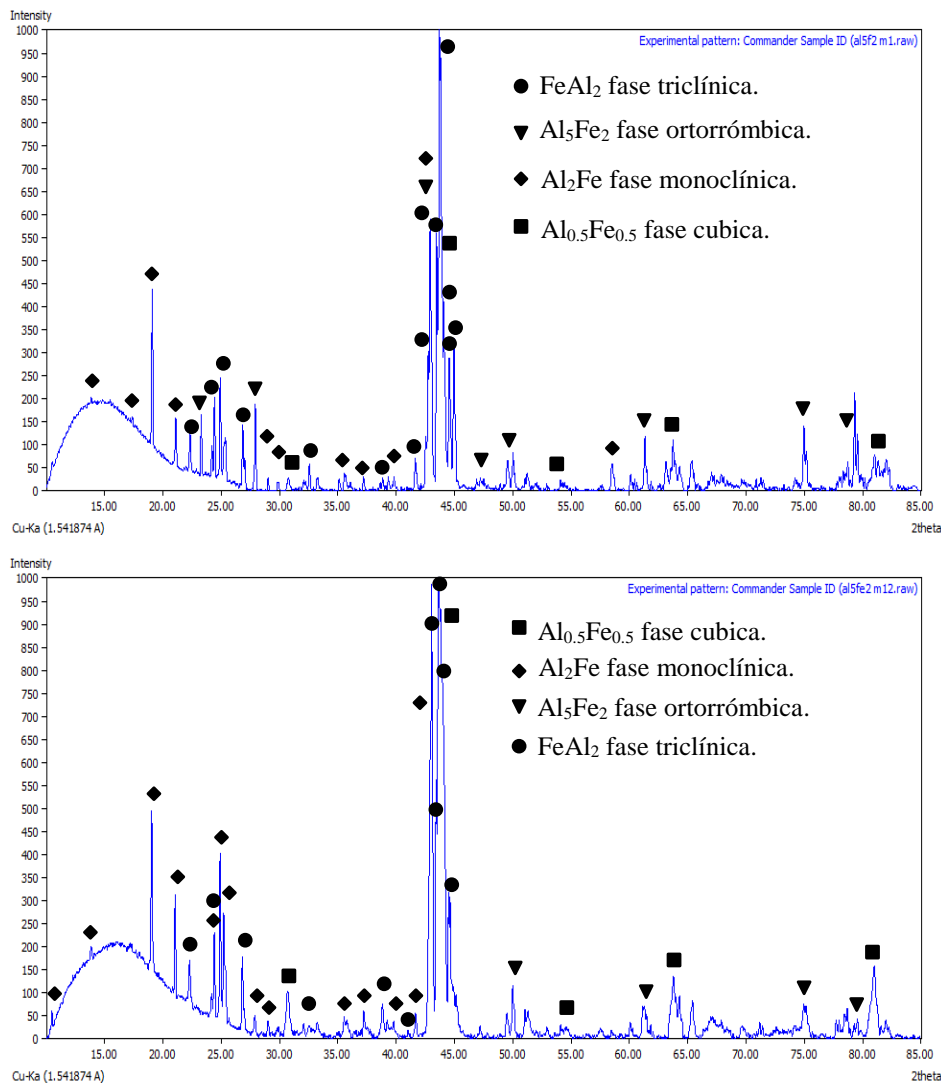
La Figura 4.33a muestra una imagen de MEB, para este material se puede notar una superficie nula o poca afectada por la reacción de fragilización, las partículas no se presentan fragilizadas y por consiguiente fracturadas, teniendo dimensiones mayores a los 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4. 33.** a) Micrografía de una muestra de  $\text{Al}_2\text{Fe}$  tratado a 900 °C y un tiempo de reacción de 30 minutos, b) análisis químico por EDS.

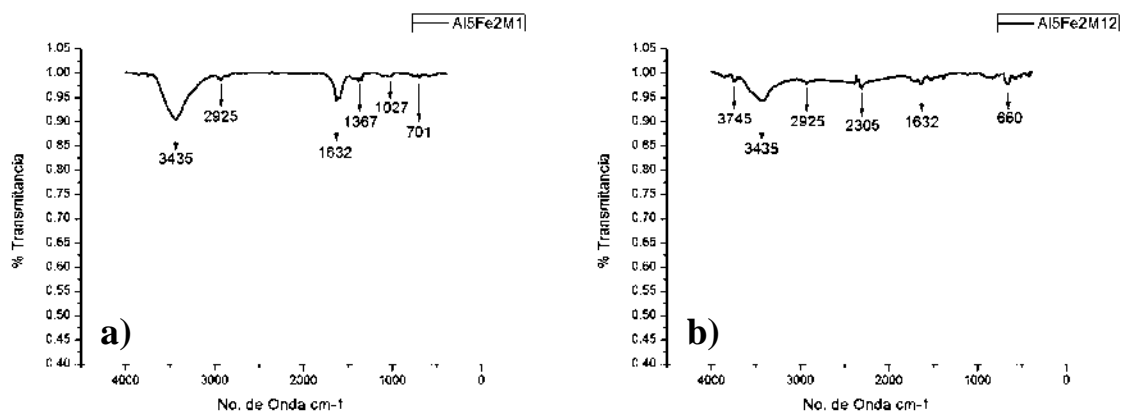
Por otro lado, se puede expresar que en ésta aleación la resistencia a la oxidación es buena, aunque cabe mencionar que, de todos los intermetálicos, esta fase es la que presenta el menor contenido de aluminio, por lo que se reafirma que, a medida que el aluminio se incrementa en la reacción, la fragilización por clivaje en intermetálicos es mayor. El

análisis químico efectuado por EDS presente en la Figura 4.33b, se confirma este resultado ya que las cuentas relativas de oxígeno son pequeñas lo que sugiere una capa de oxidación superficial que no ha sido penetrada por el hidrógeno, en cambio las cuentas tanto de aluminio como de fierro, están en su nivel con respecto a las cuentas obtenidas en la aleación de colada. El análisis estructural realizado por DRX se muestra en la Figura 4.34 a-b, como se podrá notar tanto el espectro a 900, como el obtenido a 1050 °C, ésta última temperatura igual a la que se obtuvieron las nanofibras, indica la presencia únicamente, de las fases características para esta aleación que se encuentra en equilibrio, la fase monoclinica  $Al_2Fe$ , la fase triclinica  $FeAl_2$  y la fase ortorrómbica  $Fe_2Al_5$ .



**Figura 4. 34.** Se observan las muestras de  $Al_2Fe$  a) tratada a 900 °C y b) tratada 1050 °C.

También se presenta la fase  $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ , siendo esta fase de no equilibrio. De esta forma, ninguna fase oxidada fue registrada por lo que el oxígeno presente en la aleación se refiere a una capa delgada superficial de óxido que DRX no logra identificar. Como se sabe la espectroscopia de infrarrojo puede en algunos casos ser mejor para identificar las sustancias en estado sólido, lo que depende de las fuerzas moleculares de los sólidos participantes, de este modo las Figuras 4.35 a-b, muestran los espectros de infrarrojo de los especímenes a ambas temperaturas de trabajo, como se puede notar únicamente picos asociados con las vibraciones del material de llegada fueron localizados, puesto que ninguna de ellas pertenece a algún sólido oxidado, salvo las correspondientes al agua fisisorbida localizadas hacia la izquierda del espectro IR.

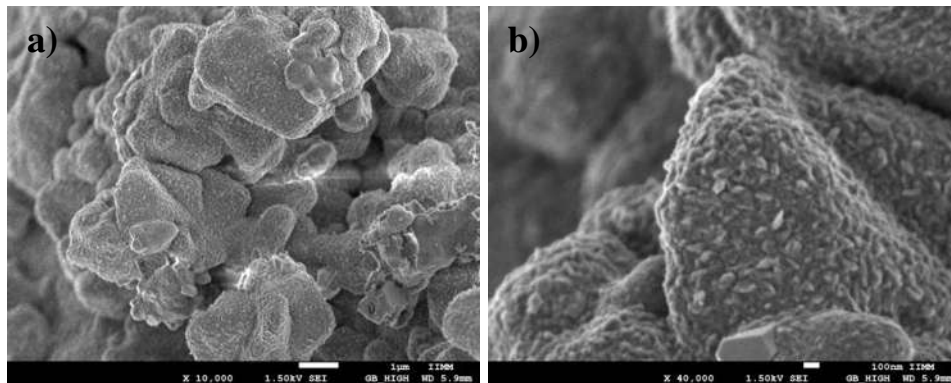


**Figura 4. 35.** Espectro IR de las muestras de  $Al_2Fe$  a) 900 y b) 1050 °C.

#### 4.4.2. Intermetálico $Al_5Fe_2$ .

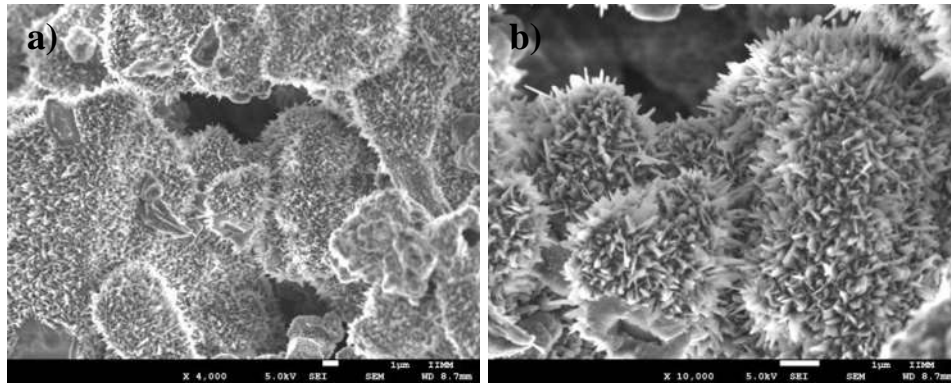
Con referencia al intermetálico  $Fe_2Al_5$ , la micrografías en la Figura 4.36 a-b muestran imágenes de barrido de baja y alta amplificación respectivamente de la muestra tratada a 900 °C. En la primera de estas se aprecian partículas con un tamaño que oscila entre 1 y 8  $\mu m$ , lo que sugiere con respecto a la muestra anterior, que la fractura por clivaje procedió y hubo reacción para generar alúmina, aunque en la segunda imagen, se aprecian solo pequeñas formaciones que podrían ser de alúmina y que sobresalen de la superficie de las

partículas, como si fuera el inicio de un crecimiento de nanoestructuras, por tanto, este material es mejor para reaccionar que el anterior intermetálico ( $\text{FeAl}_2$ ), también basado en aluminio pero con menor proporción atómica y peso. Cuando la temperatura se elevó a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , claramente se nota que las condiciones mejoraron para el crecimiento de esos nanocristales. La primera imagen adquirida a  $4000\times$  (Figura 4.37a), muestra partículas cuya superficie es rugosa, al acercarnos hasta  $10000\times$  (Figura 4.37b) se aprecia un claro crecimiento en forma de agujas sobre la superficie de los polvos, estos nanocristales han crecido en forma anisotrópica. Lo que sugiere una oxidación a alta temperatura por causa del vapor administrado para la reacción de fragilización. Se debe recordar que ésta oxidación no proviene de la reacción con oxígeno de la atmósfera, ya que la presión de vapor administrada hacia el contenedor se aseguró fuera mayor que la presión atmosférica.



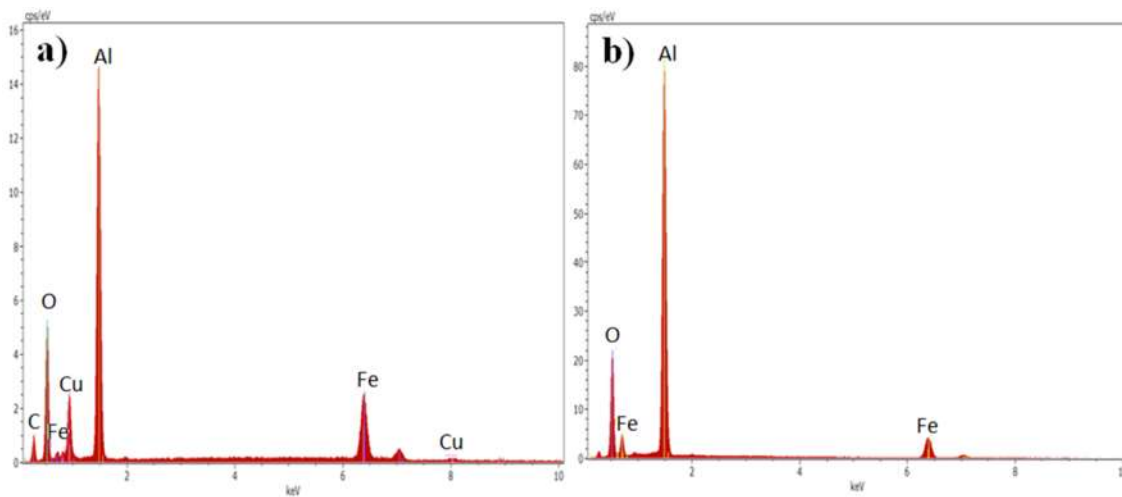
**Figura 4. 36.** Imágenes de barrido de baja y alta amplificación de la muestra  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  tratada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Independientemente del análisis químico y estructural que se presentará a continuación sobre estas nanoestructuras, uno puede notar que para lograr un crecimiento mayor es necesario mayor tiempo de exposición o mayor temperatura, situación que ya sale del alcance del presente trabajo, sin embargo, este análisis permite deducir que este material aunque reacciona para formar estos nanocristales, no se compara con las muestras cuasicristalinas, ya que las nanoestructuras formadas de estos materiales presentaron mejor forma y dimensiones.



**Figura 4. 37.** Imágenes de barrido de la muestra  $Al_5Fe_2$  tratada a 1050 °C.

El análisis químico efectuado a estas nanoestructuras (Figura 4.38 a-b) para ambas condiciones de temperatura indica la presencia de los elementos base tales como Al y Fe, además del elemento O, el cual proviene precisamente de las superficie de las partículas y que indica oxidación superficial de las mismas por causa de la formación de las nanoestructuras mencionadas.

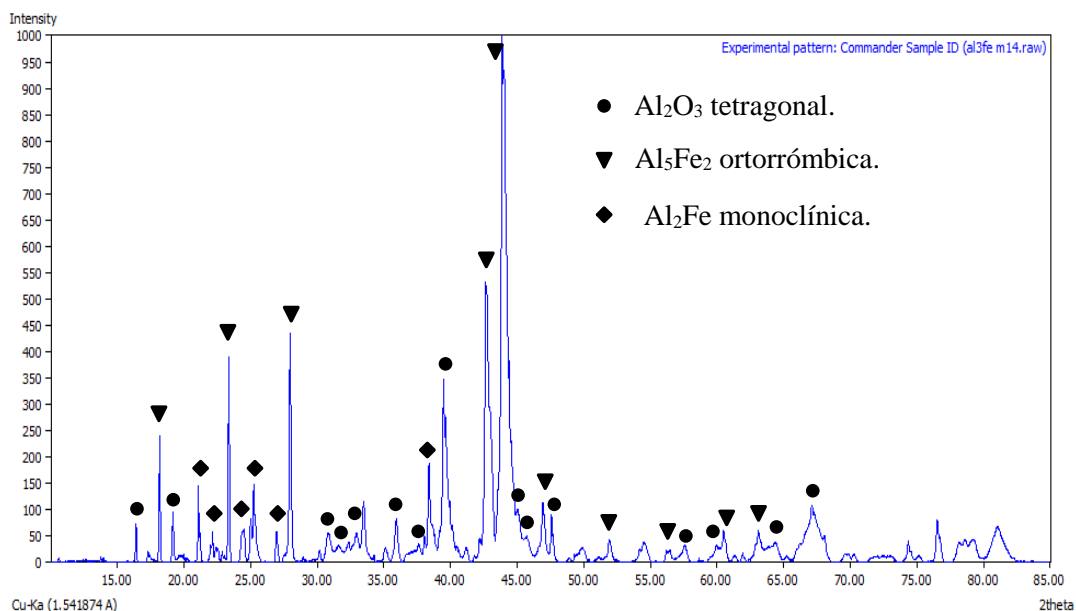


**Figura 4. 38.** Análisis químico por EDS de las muestras a) M4 y b) M14 (900 y 1050 °C con 30 minutos de reacción).

Es claro notar que las intensidades relativas a las cuentas de hierro disminuyen cuando la temperatura se incrementa ya que, en este caso, la superficie analizada conteniendo mayor

densidad de nanocristales, presenta una zona de mayor espesor dadas sus dimensiones, por lo que la penetración de los electrones no alcanza para registrar cuentas de hierro en la superficie, de esta forma se comprueba que los cristales sobre la superficie de las partículas están compuestos precisamente de los elementos Al y O, lo que sugiere alguna fase de alúmina.

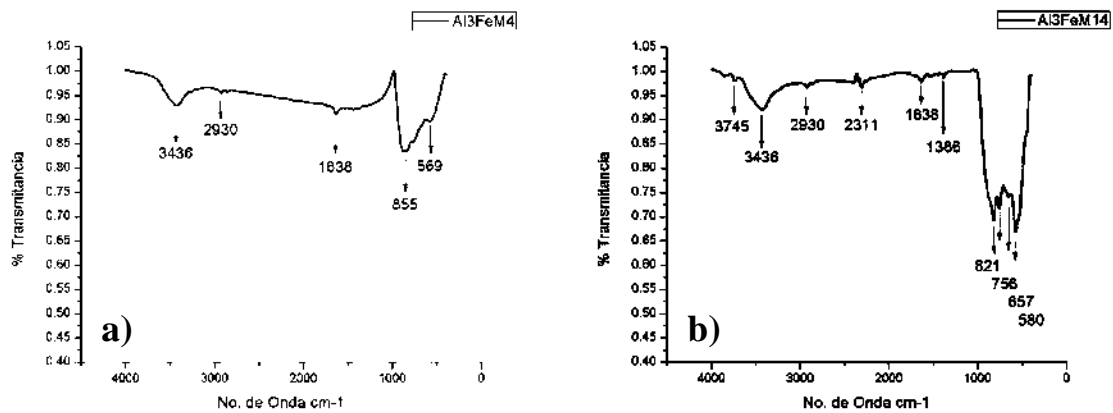
Para conocer la estructura de las fases señaladas por el espectro de EDS, fueron realizados análisis estructurales mediante DRX, la Figura 4.39, muestra únicamente el difractograma correspondiente a la temperatura de 1050 °C, en el cual se pueden notar las fases cristalinas de partida como  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ortorrómbica,  $\text{Al}_2\text{Fe}$  monoclinica y una fase de baja cristalinidad denotada por el crecimiento en intensidad de la línea base alrededor de las reflexiones correspondientes a la fase monoclinica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  llamada  $\Theta$ -alúmina.



**Figura 4. 39.** Difractograma correspondiente a la temperatura de 1050 °C, donde se muestra la fase alúmina.

Para confirmar este resultado fueron realizados estudios por medio de espectroscopía de infrarrojo, los cuales se presentan para ambas temperaturas en la Figura 4.40 a-b. Como se puede observar en ambos espectros, después de la reacción, se presentan las bandas

correspondientes a la adsorción de humedad superficial  $3436$  y  $2930\text{ cm}^{-1}$  [51], como las diversas bandas que corresponden a la vibración de los materiales intermetálicos que se ubican en  $1638$  y  $1386\text{ cm}^{-1}$ , además, en el primero de estos espectros correspondiente a  $900\text{ °C}$  se aprecian las bandas en  $855$  y  $569\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el segundo obtenido para la muestra a  $1050\text{ °C}$ , se ubican bandas a  $821$ ,  $756$ ,  $657$  y  $580\text{ cm}^{-1}$  que se identifican, primero con una fase no determinada y la segunda con la fase  $\Theta$ -alúmina [51, 58]. Cabe mencionar que la fase  $\Theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es un alótropo que aparece aproximadamente entre el rango de temperaturas de  $900$  a  $1050\text{ °C}$ , la cual es una fase precursora de la fase  $\alpha$ -alúmina.



**Figura 4. 40.** Espectro IR de las muestras a) M4 y b) M14 ( $900$  y  $1050\text{ °C}$ ).

Estos resultados concuerdan perfectamente con los obtenidos mediante DRX. La presencia de la fase  $\Theta$  en vez de  $\alpha$ , en este material puede estar relacionada a los diferentes puntos de fusión en las fases participantes por ejemplo las fases cuasicristalinas por la presencia del Cu como elemento de aleación, el cual tiene un punto de fusión menor que el Fe y el Co, disminuye la temperatura de fusión por lo que aparentemente las energías de unión son menores entre los pares de enlace y esto permite formar a las fases de equilibrio más rápidamente que con respecto a las fases del sistema binario Al-Fe.

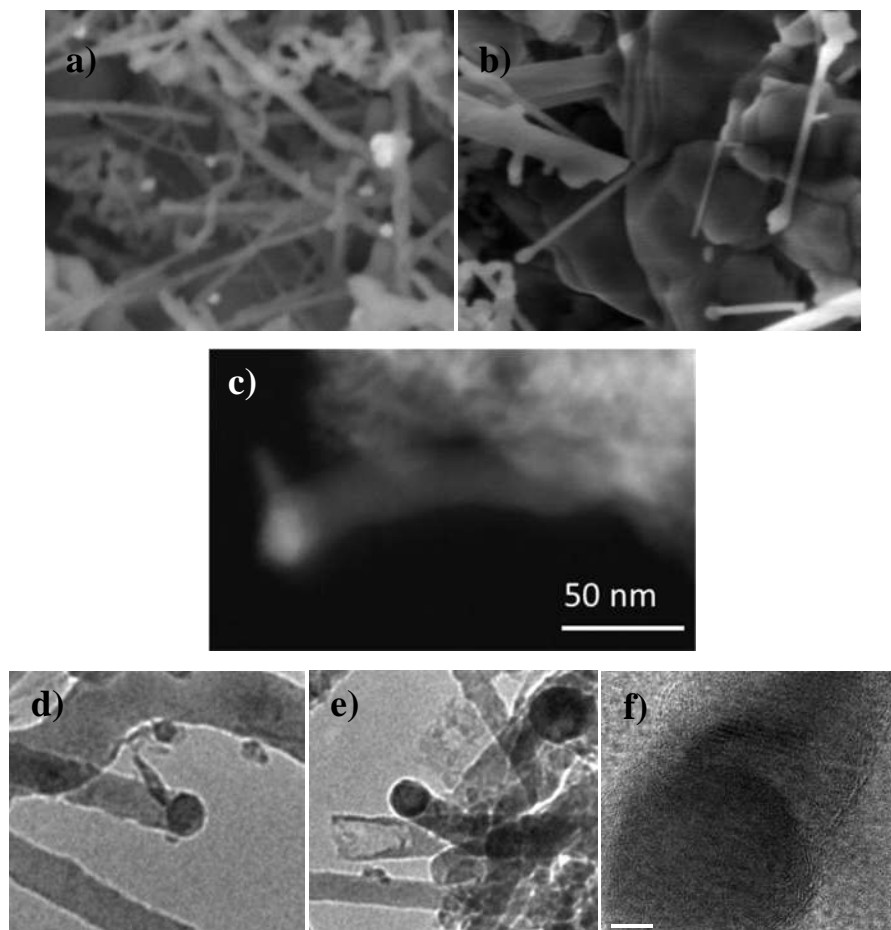
#### 4.5. Discusión.

Se ha establecido que el crecimiento de los nanoalambres es resultado final de la realización de la ecuación 2.1, la cual procede en la composición cuasicristalina  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  a una temperatura de 1050 °C, un tiempo de permanencia menor o igual a 60 min. en un flujo de vapor de agua de 1.2 ml/min. Ha sido probado mediante las técnicas aquí empleadas que, el aluminio de esta aleación reacciona para formar  $\alpha$ -alúmina. Como subproducto de reacción se genera necesariamente hidrógeno de acuerdo a la reacción química (ecuación 2.1), la cual presenta un fenómeno bien conocido, llamado fragilización ambiental por hidrógeno justamente en aleaciones intermetálicas y a temperatura ambiente, reduciendo el tamaño de partícula por fractura por clivaje. Otros trabajos han demostrado [22] que esas partículas sujetas a fractura por clivaje mediante el hidrógeno pueden alcanzar tamaños nanométricos cuando son activadas por una molienda mecánica de alta energía durante un tiempo mínimo de 15 min.

En el presente estudio, se muestra evidencia (ver Figura 4.41), que a la temperatura de trabajo de 1050 °C se observa a los nanoalambres con una nanopartícula en su extremo, lo que en la literatura ha sido asociado a un proceso de crecimiento del tipo VLS (vapor-líquido-sólido), mecanismo que procede cuando la aleación parcialmente fundida (gotas de metal) a esa temperatura reacciona, en éste caso con el vapor de agua, en la superficie para formar óxidos, que a la postre saturarán la gotita, impulsando el proceso de crecimiento del óxido en forma de nanoalambre, ésto como consecuencia de un crecimiento anisotrópico de la fase hexagonal de óxido de aluminio, estructura cristalina ya comprobada a la que los nanoalambres pertenecen.

Hasta este punto, parece que la discusión es bastante razonable sin embargo, uno se sigue cuestionando, ¿cómo es que el material formó nanopartículas del material a alta temperatura?. Esto se podría considerar irracional desde el punto de vista metalúrgico a partir de que bien se sabe que el aumento de la temperatura incrementa el tamaño de cristal. De esta forma, la presencia de las nanopartículas solo puede ser explicada a partir del fenómeno de fractura por clivaje, reacción que ambientalmente es espontánea y que, como se aprecia aquí, incrementa con el aumento en la temperatura, fueron precisamente

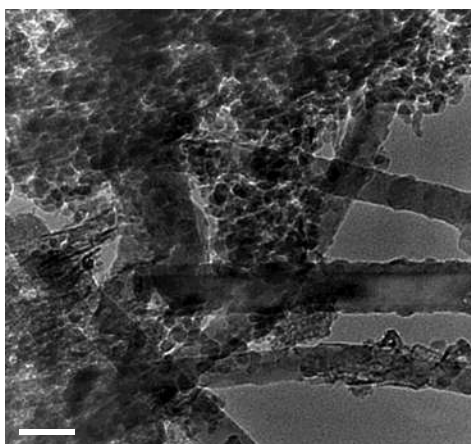
encontradas como producto de la reacción nanopartículas de metal alrededor de los nanoalambres (ver Figura 4.42), las cuales sin duda, son las causantes del impulso de crecimiento de la nanoestructura 1D. En la misma imagen, la superficie de los nanoalambres es relativamente lisa con respecto a las nanoestructuras obtenidas a las condiciones de 1100 °C.



**Figura 4. 41.** Imágenes de los nanoalambres obtenidos en la muestra a 1050 °C de  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$  con 30 min. de reacción, donde se observa una nanopartícula en la punta de estos.

Por otro lado, en otra zona de ésta muestra fuera de los nanoalambres, se identificaron partículas semiesféricas formadas a las mismas condiciones de temperatura (ver Figura 4.43a), las cuales presentan una composición rica en oxígeno (ver Figura 4.43a), por lo que presumiblemente se asocian con la misma fase alúmina (ya que ninguna otra fase fue determinada en la sección de análisis por DRX). La posible explicación de la formación de

estas partículas de óxido puede estar relacionada a lo siguiente: conforme la temperatura va en aumento, la inminente fusión parcial de la aleación principalmente de la fase rica en este metal progresa, empero, en el metal líquido, el aluminio que se acerca a su temperatura de evaporación, forma estas burbujas que eventualmente se separan del material base y reaccionan con el vapor de agua para convertirse en una fase oxidada. Las gotas de metal emergen entonces hacia el exterior del material lo que permite una segregación de las mismas. También, se puede apreciar que las gotitas de alguna manera coalescen durante la reacción y se van formando encadenamientos como se ilustra (indicado por flechas) en la Figura 4.43. Puede deducirse que si la velocidad de calentamiento o la misma temperatura son elevadas, la velocidad de emigración del aluminio será mayor desde el metal base, para formar una mayor cantidad de esos pequeños óxidos y serán, consecuentemente, de un menor tamaño, también se espera formen cadenas de coalescencia de mayor longitud.

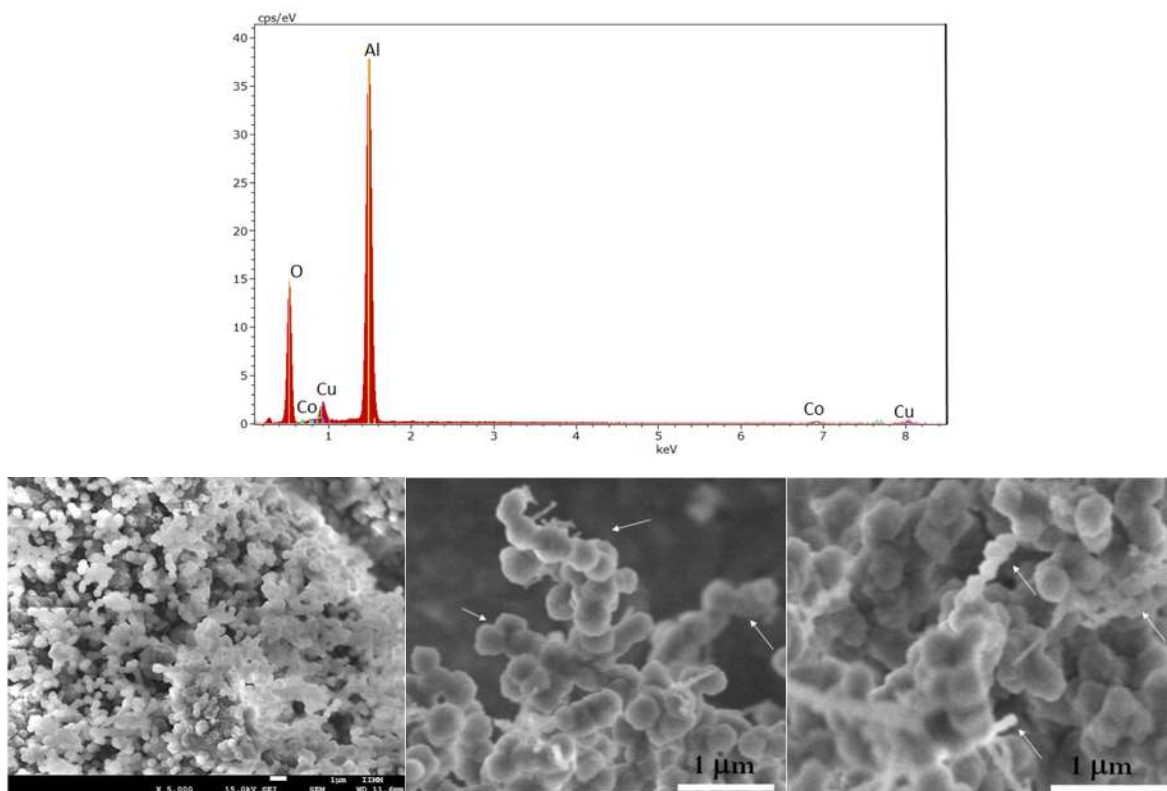


**Figura 4. 42.** Se observan partículas de metal alrededor del nonanoalambre.

Este comportamiento permite explicar la observación de las cadenas en forma de alambre mostradas en la Figura 4.43c y d, las cuales son obtenidas para un mayor tiempo de exposición (60 min) y a las que puede atribuirse la rugosidad de la nanoestructura en su superficie (ver Figura 4.20), cuando las condiciones de temperatura fueron de 1100°C.

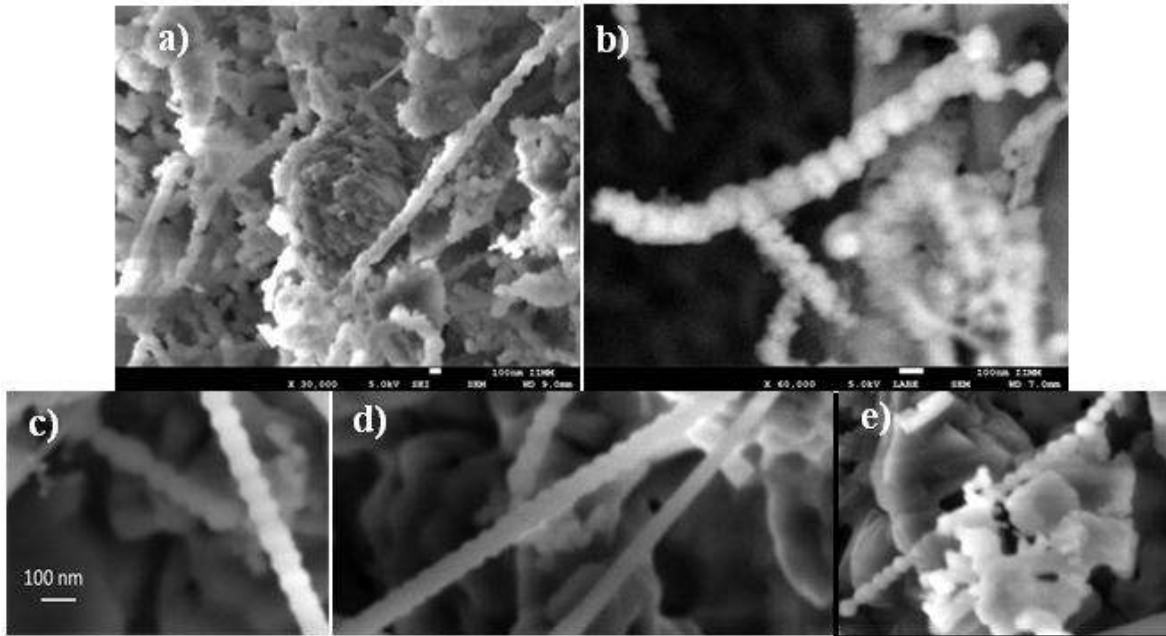
La irregularidad del policristal crecido (ver Figura 4.44 a-b) puede ser mejorada hacia una superficie más suavizada cuando el tiempo de exposición se incrementa para eliminar todos

los defectos físicos formados al inicio del proceso. Cuando un tratamiento térmico se aplica entonces, pueden lograrse nanoestructuras con el acabado mostrado en la Figura 4.44 c-d, en donde la superficie de la misma es lisa y aparece en forma de zig-zag, lo que, en otras palabras, se constituiría como un agregado de partículas pequeñas de alúmina formadas a través del mecanismo ya explicado.



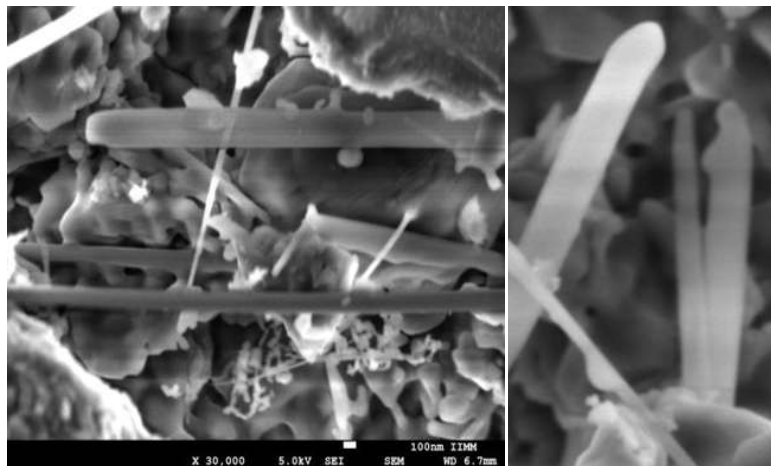
**Figura 4. 43.** a) EDS donde se observa una composición rica en oxígeno; b-d) se pueden apreciar partículas semiesféricas en la muestra M13 ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ , 1050 °C, 30 minutos).

En el pasado, esta forma de zig-zag en la superficie del nanoalambre, ha sido atribuida (en muchos trabajos) a la presencia de defectos cristalinos tales como fallas de apilamiento y fronteras de maclado. Así, dos mecanismos podrían estar sucediendo para la formación de los nanoalambres cuya diferencia sería la temperatura aplicada de reacción, sin embargo, más experimentación al respecto debe realizarse. De igual forma, deben evaluarse otras técnicas de caracterización para explicar de mejor forma este fenómeno, como puede ser la microscopía electrónica de transmisión.



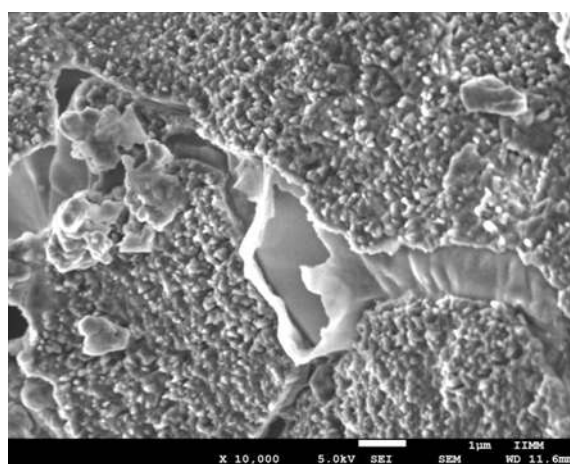
**Figura 4. 44.** a) y b) Muestran las nanoestructuras muy rugosas pero, dándoles más tiempo c), d) y e) el nanoalambre se refina.

Si bien el tiempo de exposición sigue incrementándose tanto las condiciones superficiales como el tamaño de los cristales unidireccionales se mejoran e incrementan respectivamente (ver Figura 4.45 a-b), lo que muestra la evolución de la difusión con respecto a estas variables.



**Figura 4. 45.** Micrografías de la muestra M13 ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ , 60 minutos,  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) donde se observa un mejoramiento en los cristales obtenidos.

Por otro lado, fue inminente que las nanoestructuras se forman también a partir del cuasicristal Al-Cu-Fe. Sin embargo, la velocidad de crecimiento fue claramente superior dada la mayor velocidad de difusión de los átomos en esta aleación intuitivamente sospechada por el punto de fusión más bajo de la misma. A la temperatura de 1050 °C bajo las mismas condiciones del cuasicristal anterior y para un tiempo entre 0 y 30 minutos fueron únicamente apreciadas estas nanoestructuras. Indudablemente, este resultado incita a realizar un estudio sistemático entre el rango de temperaturas, 1000 y 1050 °C con intervalos de tiempo menores a los realizados en el actual.



**Figura 4. 46.** Se observa una capa de alúmina por encima de los cristales de Al-Cu-Fe que fueron tratados durante 60 minutos a 1050 °C.

En el caso de la muestra tratada a la misma temperatura y con tiempo de 60 min, se apreció que las nanoestructuras coalescen, lo que en el sistema Al-Cu-Co sucede hasta los 90 minutos de reacción. En la misma muestra, se obtuvo una capa de óxido que se desprende del material, lo que se podría explicar de acuerdo a lo siguiente: al inicio procede la reacción química entre el aluminio de la aleación y el agua para formar esta capa de alúmina, la cual se adhiere porque la reacción progresa continuamente hasta que el aluminio en exceso del material o el aluminio posible del compuesto reaccionando es liberado en su totalidad dejando un compuesto más estable en su interior, posteriormente termina la difusión de los átomos en la interface reaccionando con el agua y la capa pierde el compromiso energético con el mismo desprendimiento del material, tal vez este mismo fenómeno lo siguen las gotitas de metal discutidas en la sección anterior.

Por último se muestra la Tabla IV.1, en la cual se observan los resultados obtenidos de los experimentos que presentaron una reacción ante el vapor de agua. Los experimentos que no fueron incluidos en esta tabla son por el hecho de que las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido no muestran cambios estructurales en el material.

**Tabla IV.1. Tabla de resultados.**

T (°C)	t (min)	Sistema	Fase obtenida	Diámetro (nm)	Longitud (μm)	Radio aspecto	Crecimiento
1050	90	Al-Cu-Co	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coalescen		N.A.	N.A.
	60	"	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hasta 200	≈7.3	48	Alineamiento de partículas
		Al-Cu-Fe	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coalescen		N.A.	N.A.
	30	"	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30-70	≈2	40	VLS
		Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cristales monoclinicos		N.A.	N.A.
		Al-Cu-Co	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30-60	≈3.8	63	VLS
1100	"	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100-200	≈1	6	Alineamiento de partículas	

N.A. = No aplica.

## CAPITULO V. CONCLUSIONES.

En este trabajo se lograron obtener nanoestructuras 1D de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante una variante del proceso VLS a partir de aleaciones Al-Cu-Co y Al-Cu-Fe.

Fueron evaluadas las condiciones de crecimiento para la aleación Al-Cu-Co como función de la temperatura en un rango de 800-1100 °C con intervalos de 50 °C, determinando que la mejor temperatura fue a 1050 °C, además, se observó que, elevando la temperatura a 1100 °C, el proceso se lleva a cabo en un menor tiempo, no obstante las nanoestructuras obtienen una morfología distinta.

En el sistema Al-Cu-Co y a la temperatura de 1050 °C, fue evaluado el tiempo de reacción (30, 60 y 90 minutos) adecuado para el crecimiento de las nanoestructuras, determinándose que, en primer lugar, el tiempo de reacción igual a 30 min. fue el más adecuado. Conforme se aumentó el tiempo de reacción de 30 a 60 min. las nanoestructuras se vuelven más cristalinas pero sus diámetros aumentan. Sin embargo, al incrementar el tiempo de reacción hasta 90 min. el crecimiento del cristal provoca que la nanoestructura se pierda.

Al realizar un análisis de las condiciones de crecimiento a una temperatura de 1050 °C, un tiempo de 30 minutos y en los sistemas Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe,  $\text{Al}_3\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}_2\text{Fe}$ , se observó que el sistema Al-Cu-Co es el que mejor resultó para la obtención de nanoestructuras 1D. De igual manera, también se observó que el Al-Cu-Fe produce éstas nanoestructuras y los patrones de difracción indican que existe una mayor cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lo que sugiere que en el futuro se debe realizar una investigación más completa sobre este sistema.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. CAO G. *Nanostructures & Nanomaterials*. First ed. Covent Garden, London. Imperial College Press. 2004.
2. ZHANG C, ZHANG X, ZHANG X, OU X, ZHANG W, JIE J, CHANG JC, LEE CS and LEE ST. *Facile One-Step Fabrication of Ordered Organic Nanowire Films*. **Advanced Materials**. 21(41), 4172-4175,2009.
3. NIU L, SHAO M, WANG S, LU L, GAO H and WANG J. *Titanate nanotubes: preparation, characterization, and application in the detection of dopamine*. **Journal of Materials Science**. 43(5), 1510-1514,2008.
4. HUANG MH, MAO S, FEICK H, YAN H, WU Y, KIND H, WEBER E, RUSSO R and YANG P. *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers*. **Science**. 292(5523), 1897-1899,2001.
5. YU DP, BAI ZG, WANG JJ, ZOU YH, QIAN W, FU JS, ZHANG HZ, DING Y, XIONG GC, YOU LP, XU J and FENG SQ. *Direct evidence of quantum confinement from the size dependence of the photoluminescence of silicon quantum wires*. **Physical Review B**. 59(4), R2498-R2501,1999.
6. LEE HC, KIM HJ, CHUNG SH, LEE KH, LEE HC and LEE JS. *Synthesis of Unidirectional Alumina Nanostructures without Added Organic Solvents*. **Journal of the American Chemical Society**. 125(10), 2882-2883,2003.
7. LEE JS, MIN B, CHO K, KIM S, PARK J, LEE YT, KIM NS, LEE MS, PARK SO and MOON JT. *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes and nanorods fabricated by coating and filling of carbon nanotubes with atomic-layer deposition*. **Journal of Crystal Growth**. 254(3-4), 443-448,2003.
8. DAS G. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. ed. 1995.
9. YE C, ZHANG L, FANG X, WANG Y, YAN P and ZHAO J. *Hierarchical Structure: Silicon Nanowires Standing on Silica Microwires*. **Advanced Materials**. 16(12), 1019-1023,2004.
10. MA C, DING Y, MOORE D, WANG X and WANG ZL. *Single-Crystal CdSe Nanosaws*. **Journal of the American Chemical Society**. 126(708),2004.
11. HU JQ, BANDO Y, LIU QL and GOLBERG D. *Laser-Ablation Growth and Optical Properties of Wide and Long Single-Crystal SnO<sub>2</sub> Ribbons*. **Advanced Functional Materials**. 13(6), 493-496,2003.
12. HAFIZ J, MUKHERJEE R, WANG X, CULLINAN M, HEBERLEIN JVR, MCMURRY PH and GIRSHICK SL. *Nanoparticle-Coated Silicon Nanowires*. **Journal of Nanoparticle Research**. 8(6), 995-1002,2006.
13. SHAO MW, SHAN YY, WONG NB and LEE ST. *Silicon Nanowire Sensors for Bioanalytical Applications: Glucose and Hydrogen Peroxide Detection*. **Advanced Functional Materials**. 15(9), 1478-1482,2005.
14. SHAO M, ZHANG W, WU Z and NI Y. *A template-free route to Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoribbons*. **Journal of Crystal Growth**. 265(1-2), 318-321,2004.
15. HAN J, KIM J, CHOI Y, CHANG K-S, LEE J, YOUN H and BU S. *Structure of alumina nanowires synthesized by chemical etching of anodic alumina membrane*. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**. 36(2), 140-146,2007.

16. SUN X, LIANG J, ZHAO J, MA Q and XU B. *Preparation of alumina nanowires, nanorods, and nanowalls by chemical etching.* **Applied Physics A.** 98(2), 263-267,2010.
17. PANG Y-T, MENG G-W, ZHANG L-D, SHAN W-J, ZHANG C, GAO X-Y, ZHAO A-W and MAO Y-Q. *Electrochemical synthesis of ordered alumina nanowire arrays.* **Journal of Solid State Electrochemistry.** 7(6), 344-347,2003.
18. ZOU J, PU L, BAO X and FENG D. *Branchy alumina nanotubes.* **Applied Physics Letters.** 80(6), 1079-1081,2002.
19. LI WF, MA XL, ZHANG WS, ZHANG W, LI Y and ZHANG ZD. *Synthesis and characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods.* **physica status solidi (a).** 203(2), 294-299,2006.
20. VALCÁRCEL V, SOUTO A and GUITIÁN F. *Development of Single-Crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fibers by Vapor-Liquid-Solid Deposition (VLS) from Aluminum and Powdered Silica.* **Advanced Materials.** 10(2), 138-140,1998.
21. SHEN G, CHEN D, CHEN P-C and ZHOU C. *Vapor-Solid Growth of One-Dimensional Layer-Structured Gallium Sulfide Nanostructures.* **ACS Nano.** 3(5), 1115-1120,2009.
22. TÉLLEZ JO. *Efecto de la reacción de fragilización por hidrógeno asistida por molienda mecánica en cuasicristales Al-Cu-Co en la producción de nanoestructuras y cogeneración de hidrógeno.* Ph.D. thesis. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. México 2011.
23. RAMSDEN J. *Applied Nanotechnology.* First ed. Burlington, USA. Elsevier Inc. 2009.
24. PALMA RJM and LAKHTAKIA A. *Nanotechnology.* First ed. Washington. SPIE. 2010.
25. WAGNER RS and ELLIS WC. *VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH.* **Applied Physics Letters.** 4(5), 89-90,1964.
26. ZHANG Y, LI R, ZHOU X, CAI M and SUN X. *Selective growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and nanobelts.* **Journal of Nanomaterials.** 2008(1-8),2008.
27. ZHANG H, SHAN G, LIU H and XING J. *Surface modification of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with gum arabic and its applications in adsorption and biodesulfurization.* **Surface & Coatings Technology.** 201(6917-6921),2007.
28. ZHAO Z, SHEN X, YAO H, WANG J, CHEN J and LI Z. *Alumina nanofibers obtained via electrospinning of pseudo-boehmite sol/PVP solution.* **Journal of Sol-Gel Science and Technology.** 70(1), 72-80,2014.
29. KATOCH A, CHOI S-W and KIM S. *Nanograins in electrospun oxide nanofibers.* **Metals and Materials International.** 21(2), 213-221,2015.
30. SADEGHPOUR-MOTLAGH M, MOKHTARI-ZONOUI K, AGHAJANI H and KAKROUDI MG. *Effects of Etching Time and NaOH Concentration on the Production of Alumina Nanowires Using Porous Anodic Alumina Template.* **Journal of Materials Engineering and Performance.** 23(6), 2007-2014,2014.
31. TEPPER F, KALEDIN L and HARTMANN C. *High performance turbidity filter.* **Water Conditioning & Purification Magazine.** 47(55-57),2005.
32. DENG Y, YANG Q, LU G and HU W. *Synthesis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires through a boehmite precursor route.* **Ceramics International.** 36(6), 1773-1777,2010.
33. CHANG C-C, WU J-L, YANG N-H, LIN S-J and CHANG S-Y. *Synthesis and growth twinning of [ $\gamma$ ]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by simple evaporation of Al-Si alloy powder.* **CrystEngComm.** 14(3), 1117-1121,2012.

34. SHECHTMAN D, BLECH I, GRATIAS D and CAHN JW. *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**. 53(20), 1951,1984.
35. MACIÁ E. *The role of aperiodic order in science and technology*. **REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS**. 69(2), 397,2006.
36. TSAI AP. *Icosahedral clusters, icosahedral order and stability of quasicrystals-a view of metallurgy*. **Sci. Technol. Adv. Mater.** 9(013008),2008.
37. BERDOVSKY YN. *INTERMETALLICS RESEARCH PROGRESS*. ed. New York. Nova Science Publishers, Inc. 2008.
38. SAUTHOFF G. *Intermetallics*. ed. New York. VCH Publishers. 1995.
39. THORNBURG D and COLLING D. *Magnetic Effects of Long-Range Ordering in an Iron-Cobalt 2 Pct Vanadium Alloy*. **Metallurgical and Materials Transactions B**. 5(10), 2241-2242,1974.
40. THORNTON P, DAVIES R and JOHNSTON T. *The temperature dependence of the flow stress of the  $\gamma'$  phase based upon Ni<sub>3</sub>Al*. **Metallurgical and Materials Transactions B**. 1(1), 207-218,1970.
41. DEEVI SC, SIKKA, V. K. *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications*. **Intermetallics**. 4(5), 357-375,1996.
42. DESAI PD. *Thermodynamics Properties of Selected Binary Aluminum Alloy Systems*. **Journal of Physical Chemistry**. Vol 16(109-124),1987.
43. SALAZAR M, ALBITER A, ROSAS G and PÉREZ R. “*Structural and Mechanical properties of the AlFe intermetallic alloy with Li, Ce and Ni additions*”. **Materials Science and Engineering**. A351(154-159),2003.
44. SALAZAR M, PÉREZ R and ROSAS G. “*Environmental embrittlement characteristics of the AlFe and AlCuFe intermetallic systems*”. **Journal of new Materials for electrochemical systems**. 8(97-100),2005.
45. LIU CT, MCKAMEY, C. G., AND LEE, E. H. **Scripta Metall**. 24(385),1990.
46. MCKAWAY CG. *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic compounds* ed. 1996.
47. CHEN G.L. ACTL. *Moisture induced environmental embrittlement of Intermetallics*. **International Materials Reviews**. 46(253-270),2001.
48. SONS JWA. “*Intermetallic compounds, principles and practice*.” En; J. H. Westbrook. 1995.
49. G. ROSAS RE, A. BEDOLLA AND R. PÉREZ. “*Effect of Li alloying on the microstructure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al*”. **ATM Journal**. 9(1), 99-102,2007.
50. N. NARITA HKB. “*On the role of phase transitions in the hydrogen embrittlement of stainless steels*”. **Scripta Metallurgica**. 14(1355-1358),1980.
51. DABBAGH HA and SHAHRAKI M. *Mesoporous nano rod-like  $\gamma$ -alumina synthesis using phenol-formaldehyde resin as a template*. **Microporous and Mesoporous Materials**. 175(0), 8-15,2013.
52. AFKHAMI A, SABER-TEHRANI M, BAGHERI H and MADRAKIAN T. *Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of Pb(II) and Cr(III) in biological, food and environmental samples after preconcentration by modified nano-alumina*. **Microchimica Acta**. 172(1-2), 125-136,2011.

53. DJEBAILI K, MEKHALIF Z, BOUMAZA A and DJELLOUL A. *XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Grown on PM2000 Alloy*. **Journal of Spectroscopy**. 2015(16),2015.
54. WONG YY, YAHAYA M, SALLEH MM and MAJLIS BY. *Controlled growth of silicon nanowires synthesized via solid–liquid–solid mechanism*. **Science and Technology of Advanced Materials**. 6(3-4), 330,2005.
55. LEW K-K and REDWING JM. *Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor–liquid–solid growth in nanoporous alumina templates*. **Journal of Crystal Growth**. 254(1–2), 14-22,2003.
56. KIM MR, KIM JY and JANG DJ. *Electrochemical fabrication of arrayed alumina nanowires showing strong blue emission*. **The European Physical Journal D**. 43(1-3), 279-282,2007.
57. AKTAS C, LEE J, MÍRO MM, BARNOUSH A and VEITH M. *Alpha alumina synthesis by laser treatment of bi-phasic nanowires*. **Applied Surface Science**. 278(0), 82-85,2013.
58. BHATNAGAR A, KUMAR E and SILLANPÄÄ M. *Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies*. **Chemical Engineering Journal**. 163(3), 317-323,2010.