



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Recubrimientos de materiales compuestos CNF/cerámica y CNF/metal mediante proyección térmica por plasma atmosférico

David Rodríguez Vidal



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**



Recubrimientos de materiales compuestos CNF/cerámica y CNF/metal mediante proyección térmica por plasma atmosférico

David Rodríguez Vidal



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Ciència i Tecnologia de Materials

Recubrimientos de materiales compuestos CNF/cerámica y CNF/metal mediante proyección térmica por plasma atmosférico

David Rodríguez Vidal

Directores: Irene Garcia Cano. Universitat de Barcelona (UB) y Juan Carlos Fariñas. Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC)

Tutora: Irene Garcia Cano. Universitat de Barcelona

Índice

Agradecimientos	12
Resumen	13
Abstract	14
Capítulo 1. Introducción	17
1.1. Antecedentes y estado del arte	17
1.2. Aplicaciones tecnológicas de la proyección térmica en recubrimientos funcionalizados mediante Nanofibras de Carbono	18
1.2.1. Recubrimientos para barreras térmicas.....	19
1.2.2. Recubrimientos para aplicaciones electrónicas y de almacenamiento	22
1.2.3. Recubrimientos para aplicaciones biomédicas	24
1.3. Preparación de nanofibras de carbono.....	26
1.4. Preparación de materiales compuestos nanofibras de carbono/cerámica	32
1.4.1. Síntesis por sol-gel de cerámicas.....	33
1.4.2. Síntesis asistida por microondas de materiales compuestos nanofibras de carbono/cerámica	39
1.4.3. Suspensiones	43
1.4.4. Secado por pulverización	46
1.5. Preparación de materiales compuestos nanofibras de carbono/metal	49
1.6. Preparación de recubrimientos de materiales compuestos nanofibras de carbono/cerámica y nanofibras de carbono/metal sobre acero por Proyección Térmica	54
Capítulo 2. Objetivo y planteamiento de trabajo	58
Capítulo 3. Métodos y técnicas experimentales	59
3.1. Materias primas	59
3.1.1. Nanofibras de carbono.....	59
3.1.2. Mullita	59

3.1.3. Aleación de aluminio Al ₁₂ Si	60
3.2. Métodos de obtención de materiales compuestos NFC/mullita	60
3.2.1. Horno de microondas.....	61
3.2.2. Activación superficial de las NFC.....	63
3.2.3. Preparación a partir de mullita comercial y NFC sin funcionalizar	64
3.2.4. Preparación a partir de mullita comercial y NFC funcionalizadas mediante recubrimientos de alúmina-sílice obtenidos por síntesis sol-gel hidrotérmica asistida por microondas.....	64
3.2.4.1. Funcionalización de las NFC mediante recubrimientos de sílice	65
3.2.4.2. Funcionalización de las NFC mediante recubrimientos de alúmina	65
3.2.4.3. Funcionalización de las NFC mediante recubrimientos combinados de sílice y alúmina.....	66
3.3. Métodos de obtención de materiales compuestos NFC/Al ₁₂ Si	68
3.4. Técnicas de caracterización de material en polvo	69
3.4.1. Densidad.....	69
3.4.1.1. Densidad real.....	70
3.4.1.2. Densidad aparente y vibrada	71
3.4.2. Superficie específica y porosidad	72
3.4.3. Distribución de tamaños de partículas.....	74
3.4.4. Microscopía electrónica	76
3.4.4.1. Microscopía electrónica de barrido	77
3.4.4.2. Microscopía electrónica de transmisión	78
3.4.4.3. Microanálisis por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X.....	79
3.4.5. Difracción de Rayos X	80
3.4.6. Espectroscopia Raman	82
3.4.7. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico	84
3.4.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	85
3.5. Preparación de suspensiones.....	87
3.6. Técnicas de caracterización de suspensiones	88

3.6.1. Potencial zeta	88
3.6.2. Reología.....	89
3.7. Obtención de aglomerados por atomización.....	90
3.8. Preparación de recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico	91
3.9. Técnicas de caracterización de recubrimientos	93
3.9.1. Microscopía óptica	93
3.9.2. Adherencia de los recubrimientos	93
3.9.3. Resistencia al desgaste.....	94
3.9.4. Microdureza	96
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	98
4.1. Nanofibras de Carbono	98
4.1.1 Activación superficial de nanofibras de carbono	98
4.1.1.1 Nanofibras de carbono sin activar	98
4.1.1.1.1. Morfología.....	98
4.1.1.1.2. Superficie específica y distribución de la porosidad	100
4.1.1.1.3. Fases cristalinas.....	100
4.1.1.1.4. Carga superficial.....	101
4.1.1.2. Nanofibras de carbono activadas.....	102
4.1.1.2.1. Morfología.....	103
4.1.1.2.2. Superficie específica y distribución de la porosidad	107
4.1.1.2.3. Grupos funcionales superficiales	111
4.1.1.2.4. Especies superficiales y grafitización	114
4.1.1.2.5. Cargas superficiales.....	118
4.1.2. Funcionalización de nanofibras de carbono mediante síntesis hidrotérmica asistida por microondas	119
4.1.2.1. Recubrimientos de sílice	119
4.1.2.2. Recubrimientos de alúmina	124
4.1.2.3. Recubrimientos combinados óxido de silicio y óxido de aluminio	129

4.2. Materiales compuestos NFC/mullita.....	138
4.2.1. Caracterización de materias primas.....	139
4.2.1.1. Mullita	139
4.2.1.1.1. Molienda	139
4.2.1.1.2. Morfología.....	141
4.2.1.1.3. Superficie específica.....	142
4.2.1.1.4. Tamaño de partícula	142
4.2.1.1.5. Carga superficial	144
4.2.1.1.6. Fases cristalinas.....	145
4.2.1.2. Nanofibras de carbono.....	146
4.2.1.2.1. Morfología.....	146
4.2.1.2.2. Tamaño de partícula	147
4.2.1.2.3. Carga superficial	148
4.2.1.2.4. Fases cristalinas.....	150
4.2.2. Reología de suspensiones	150
4.2.2.1. Suspensiones de mullita.....	151
4.2.2.1.1. Suspensiones con 30% de mullita	151
4.2.2.1.2. Suspensiones con 40% de mullita	152
4.2.2.1.3. Suspensiones con 50% de mullita	152
4.2.2.2. Suspensiones de NFC/mullita.....	154
4.2.2.2.1. Suspensiones con 30% de mullita y 1-2% de NFC.....	154
4.2.2.2.2. Suspensiones con 40% de mullita y 1-2% de NFC.....	155
4.2.3. Aglomerados por atomización mediante secado por pulverización.....	158
4.2.3.1. Mullita-Nanofibras de carbono	158
4.2.3.2. Mullita-Nanofibras de Carbono funcionalizadas.....	162
4.2.4. Recubrimientos de NFC/mullita mediante proyección térmica por plasma atmosférico	166
4.2.4.1. Microestructura de los recubrimientos obtenidos por APS.....	167

4.2.4.1.1. Recubrimientos enfriados mediante aire.....	167
4.2.4.1.2. Recubrimientos enfriados mediante N ₂	171
4.2.4.1.3. Recubrimientos enfriados mediante CO ₂	175
4.2.4.2. Fases cristalinas.....	180
4.2.4.3. Estructura cristalina de las NFC.....	182
4.2.4.4. Propiedades tribológicas y mecánicas	184
4.2.4.4.1. Propiedades tribológicas: Resistencia al desgaste.....	184
4.2.4.4.2. Propiedades mecánicas: Microdureza	186
4.3. Materiales compuestos NFC/Al ₁₂ Si	188
4.3.1. Polvos de NFC/Al ₁₂ Si	188
4.3.1.1. Caracterización de la mezcla inicial de NFC/Al ₁₂ Si.....	189
4.3.1.1.1. Morfología.....	189
4.3.1.1.2. Composición elemental.....	190
4.3.1.1.3. Tamaño de partícula	191
4.3.1.2. Formación de composites NFC/Al ₁₂ Si mediante atrición mecánica	192
4.3.1.2.1. Atrición mecánica a temperatura ambiente	192
4.3.1.2.2. Atrición mecánica a temperatura criogénica.....	206
4.3.1.3. Polvo de NFC/Al ₁₂ Si para proyección térmica por plasma atmosférico	211
4.3.1.3.1. Morfología.....	211
4.3.1.3.2. Tamaño de partícula	212
4.3.1.3.3. Fases cristalinas.....	213
4.3.1.3.4. Estructura cristalina de las NFC.....	214
4.3.2. <i>Recubrimientos de NFC/Al₁₂Si mediante proyección térmica por plasma atmosférico</i>	215
4.3.2.1. Microestructura	216
4.3.2.1.1. Recubrimientos proyectados a 8500°C.....	216
4.3.2.1.2. Recubrimientos proyectados a 9400°C.....	220
4.3.2.1.3. Recubrimientos proyectados a 9700°C.....	222

4.3.2.2. Fases cristalinas.....	225
4.3.2.3. Estructura cristalina de las NFC.....	227
4.3.2.4. Propiedades tribológicas y mecánicas	228
4.3.2.4.1. Propiedades tribológicas: Resistencia al desgaste	228
4.3.2.4.2. Propiedades mecánicas: Microdureza	231
4.4. Comparación de materiales compuestos NFC/Mullita y NFC/Al ₁₂ Si.....	232
Capítulo 5. Conclusiones.....	234
5.1. Nanofibras de carbono.....	234
5.1.1. Activación	234
5.1.2. Funcionalización.....	235
5.2. Materiales compuestos NFC/mullita.....	235
5.2.1. Suspensiones de NFC/mullita.....	235
5.2.2. Aglomerados por atomización mediante secado por pulverización.....	236
5.2.3. Recubrimientos de NFC/mullita mediante proyección térmica por plasma atmosférico	236
5.3. Materiales compuestos NFC/Al ₁₂ Si	237
5.3.1. Polvos de NFC/Al ₁₂ Si	237
5.3.2. Recubrimientos de NFC/Al ₁₂ Si mediante proyección térmica por plasma atmosférico	238
Capítulo 7. Bibliografía.....	239
Capítulo 8. Apéndice	258
8.1. Listado de publicaciones	258
8.2. Comunicaciones a congresos	259

Ayer me porté mal con el cosmos, viví todo el día sin preguntar nada, sin sorprenderme de nada. Realicé acciones cotidianas como si fuera lo único que tenía que hacer.

Wisława Szymborska

Agradecimientos

Cuando hay tantos a los que agradecer es difícil saber por dónde empezar.

Me gustaría comenzar por agradecer a mis compañeros y mis tutores la oportunidad de trabajar con ellos, y sobre todo lo que he aprendido a su lado.

A Juan Carlos e Irene por aguantarme, darme guía durante estos años y mantenerme los pies en tierra. A Juliana por las lloreras mutuas y a los Víctores por los viernes tarde. A mi abuelo en la ciencia, Rodrigo, y por tanto a mis hermanos en la ciencia, Carmen, Mario y Tamara.

Al equipo que hay detrás de los doctorandos, a Víctor Gómez, al equipo de los CCITUB, en especial a Tariq Jawhari, Xavier, Maria, Aranzazu, Luzma y Ricard.

Agradecer a los que ya me aguantaban antes de empezar la tesis, a mis padres, a Mao, Sebas, Karel, Javi, Lilly y Motoko.

Sobretudo quiero agradecer a la que más me ha apoyado durante todo este tiempo, a Silvia, que ha tenido más fe en mí de la que tenía yo mismo.

Resumen

Una máxima que se plantea en la sociedad actual es la consecución de una mayor eficiencia en los procesos industriales, reduciendo factores como el peso, mejorando la respuesta con los ciclos de los materiales y sobretodo y, ante todo, dando el máximo de funcionalidad y fiabilidad a los sistemas.

Cuando esta premisa se traslada a equipos que trabajan a altas temperaturas como turbinas o la conducción eléctrica en altos hornos, es necesario plantearse el estudio de nuevos materiales para conformar las zonas que sufren mayor estrés térmico.

Clásicamente se han utilizado aleaciones metálicas de Al-Zr-Cr o de base Ni-Cr para estas zonas, pero como alternativas a estas se han empezado a investigar cerámicos como el Si_3N_4 y SiC reforzados con fibras.

A pesar de las mejores propiedades que se pueden obtener con estos materiales, el máximo problema al que se enfrentan es la **corrosión en caliente**, la corrosión debida al vapor de agua a elevada temperatura que se encuentra en el interior de estos aparatos.

Para solucionar este problema, la estrategia general consiste en aplicar un recubrimiento protector (**barrera ambiental**) frente a estas atmósferas altamente corrosivas, del mismo modo en que se aplican barreras térmicas para proteger de la oxidación de metales a alta temperatura.

Estas barreras ambientales son estructuras multicapas, donde cada capa tiene que ser compatible químicamente con las anexas, presentar unos coeficientes de contracción y dilatación también compatibles tanto con las otras capas como con el sustrato y soportar ciclos térmicos sin degradación de ningún tipo.

Por otro lado, en los componentes de los motores que sufren mayor estrés térmico, es necesario mejorar los materiales para proteger estas partes de la oxidación, siendo necesario un buen comportamiento a los ciclos como en el caso anterior, aparte de fluencia tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura.

Lograr cumplir todas estas propiedades no es baladí, sino que supone un reto para la ciencia de materiales y la ingeniería en general.

La presente tesis plantea la generación de una barrera ambiental basada en mullita/nanofibras de carbono sobre sustratos de acero y la generación de recubrimientos Al₁₂Si/nanofibras de carbono sobre sustratos de acero para aplicaciones como pantallas térmicas aplicables en automoción.

La memoria se ha estructurado en seis capítulos. En el **Primer capítulo** se plantean los antecedentes y el estado del arte de la proyección térmica y el uso de fase secundarias de nanofibras de carbono. En el **Segundo Capítulo** se tratan los objetivos y el planteamiento del trabajo. El **Tercer Capítulo** muestra los métodos y técnicas experimentales utilizados para la consecución de los resultados. El siguiente **Capítulo Cuarto** detalla tanto los resultados como discusión de éstos, centrándose en la activación de las nanofibras de carbono, la generación de materiales compuestos NFC/mullita y NFC/Al₁₂Si, su proyección y las propiedades de los recubrimientos obtenidos. De estos resultados, se extraerán las conclusiones parciales en el **Capítulo Quinto** y las conclusiones finales en el **Capítulo Sexto**.

Abstract

Maximum raised in today's society is to achieve greater efficiency in industrial processes, reducing factors such as weight, improving response to the cycles of materials and both giving maximum functionality and reliability to systems.

When this premise is moved to equipments at high working temperatures such as turbines or electrical conduction in blast furnaces, it is necessary to consider the study of new materials to form areas suffering larger heat stress.

Classically Al-Zr-Cr or Ni-Cr alloys are used for these areas, but SiN and fiber-reinforced SiC have been studied as alternatives.

Even better properties can be obtained with these ceramic materials, the maximum problem is faced to hot corrosion, corrosion due to water vapor at high temperature which is within these devices.

To solve this problem, the overall strategy is to apply a protective coating (**environmental barrier**) against these highly **corrosive atmospheres**, such as thermal barriers to protect the oxidation of metals at high temperature are applied.

These environmental barriers are multilayer structures, each layer must be compatible chemically with the adjacent layers, presenting similar contraction and expansion

coefficients, being compatible with the other layers and substrate and withstand thermal cycling without any degradation.

Furthermore, engine components suffer high thermal stress, then it is necessary to improve the materials to protect these parts from oxidation, a good performance with cycles, apart from being necessary creep both at room temperature and high temperature.

Achieve all these properties is not trivial, but it is a challenge for materials science and engineering in general.

This thesis presents the option to generate mullite /carbon nanofibers environmental barriers on steel substrates and Al₁₂Si/carbon nanofibers thermal barriers on steel substrates for applications such as automotive heat shields.

The memory is structured into six chapters. The **first chapter** describes the background and state of the art of thermal spraying and the use of **secondary phase** carbon nanofibers. In the **second chapter** the objectives and the approach of work is covered. The **third chapter** shows the experimental methods and techniques used to achieve the results. Following **Chapter Four** details both results and discussion, focusing on the activation of carbon nanofibers, generation of composite NFC/mullite and NFC/Al₁₂Si, spraying and properties of the coatings obtained.

From these results, the partial conclusions will be drawn in **Chapter Five** and the final conclusions in **Chapter Six**.

Capítulo 1. Introducción

1.1. Antecedentes y estado del arte

En los últimos años se ha vivido un cambio de filosofía en el campo de la Ciencia de Materiales. Hasta aproximadamente la primera mitad de la década del 2000, el objetivo fundamental consistía en obtener materiales con unas determinadas propiedades para buscar a posteriori sus aplicaciones en campos diversos. Actualmente, la tendencia es diametralmente opuesta: desde el inicio se define por completo la aplicación industrial a fin de desarrollar el material más adecuado a dicha aplicación, o bien para seleccionar el mejor material optimizando tratamientos y métodos de funcionalización. Gracias a este cambio de paradigma en la investigación en el campo de la Ciencia de Materiales, se iniciaron los estudios con partículas “ultrafinas” o nanopartículas.

Las nanopartículas son aquellas que tienen un tamaño de entre uno y un centenar de nanómetros aproximadamente, y el gran interés que suscitan se debe tanto a sus propiedades físicas como químicas, muy diferentes de las correspondientes propiedades del material macroscópico o microscópico. Su uso es potencialmente provechoso para la industria electrónica, química, mecánica, etc., pudiéndose aplicar en el diseño de superconductores, catalizadores, transportadores biológicos, sensores, materiales magnéticos, pigmentos o materiales electrónicos. El desarrollo de estas nanopartículas ha supuesto, por ejemplo, la ampliación del campo de la modificación superficial de materiales mediante la preparación de recubrimientos, para mejorar o dar determinadas características a un material. Estas modificaciones superficiales pueden emplearse, dependiendo de los fines deseados, para aumentar o controlar durezas -mejorando propiedades frente al desgaste o el rayado-, modificar el coeficiente de fricción, controlar dimensiones y rugosidad, aumentar la resistencia mecánica, mejorar las propiedades de corrosión y oxidación, realizar recargues o incluso proporcionar características decorativas como brillo y color. Las características finales obtenidas dependerán de la técnica y los materiales empleados. Dentro de los materiales anteriores, los materiales reforzados con nanofibras de carbono (NFC) presentan un

enorme potencial dentro, por ejemplo, de sectores como la aeronáutica, la catálisis superficial y el desarrollo de reactores a la hora de mejorar sus propiedades iniciales.¹⁻³

Precisamente en este contexto se enmarca el Objetivo de la presente Tesis Doctoral, que es la consecución, mediante Proyección Térmica por Plasma, de recubrimientos de aceros tanto con materiales compuestos NFC/cerámica como con materiales compuestos NFC/metal, con propiedades mecánicas mejoradas, que aporten mayores funcionalidades a la hora de usarlos en aplicaciones específicas tales como la conductividad eléctrica a alta temperatura, la mejora de las aleaciones metálicas ligeras para aeronáutica o la fabricación de barreras térmicas o sensores termoeléctricos.

1.2. Aplicaciones tecnológicas de la proyección térmica en recubrimientos funcionalizados mediante nanofibras de Carbono

La introducción de nanofibras de carbono en una matriz cerámica como una forma de funcionalización de las mismas presenta un enorme interés, ya que permite preparar recubrimientos con mejores propiedades y subsanar uno de los problemas que las cerámicas, y en concreto los recubrimientos cerámicos, presentan: la elevada concentración de tensiones residuales debidas al propio proceso de preparación de los mismos, lo que genera grietas y un mal comportamiento frente a ciclos térmicos. Un ejemplo son los proyectos realizados por la Universidad de Florida desde 2008 para la preparación de recubrimientos de alúmina-NFC mediante “Suspension Plasma Spray”. De igual forma, la introducción de NFC en una matriz metálica para poder obtener recubrimientos densos ha generado grandes expectativas en el mundo de la sensórica.^{4,5}

Previamente a la profundización en estos campos, es conveniente poseer un amplio conocimiento tanto de los mecanismos de formación de NFC como de los mecanismos de funcionalización superficial de las mismas, ya que tanto el método de fabricación como las técnicas utilizadas para su funcionalización influirán de forma decisiva en sus propiedades a la hora de introducirlas en las diferentes matrices. Un ejemplo de las diferencias que se producen dependiendo del tipo de NFC utilizado lo encontramos en el trabajo de Hammel et al.,⁶ donde explican cómo el método de producción influye en el tipo de NFC obtenido y en el índice de formación de grupos funcionales cuando éstas

son funcionalizadas. Conocer el método de funcionalización de las nanofibras es también de suma importancia dado que, en el caso de utilizar medios ácidos, el tipo de ácido o su concentración son de gran entidad tanto en la textura final como en el número de grupos funcionales.⁷

Por último, cabe mencionar especialmente los estudios realizados en la Universidad Autónoma de Cataluña, acerca del encapsulamiento de medicamentos en nanotubos y nanofibras de carbono para su introducción en tejidos diana.⁸ En este trabajo se efectuó la funcionalización selectiva de los nanocompuestos de carbono logrando dar propiedades magnéticas a los nanocompuestos, por una parte, y activando superficialmente las nanofibras para introducir medicamentos en ellas, por otra.

Una de las múltiples aplicaciones de las nanofibras de carbono en general, y de los materiales compuestos NFC/cerámica y NFC/metal en particular, la encontramos en el campo de la Proyección Térmica, donde su importancia radica en que permite recubrir sustratos con dichos materiales siendo el coste de proceso mucho más competitivo que el de otras técnicas y además con una gran facilidad de implementación

Se tratarán a continuación tres campos potenciales para la aplicación de las NFC: las barreras térmicas, las aplicaciones electrónicas y las biomédicas.

1.2.1. Recubrimientos para barreras térmicas

La diferencia existente entre las propiedades termomecánicas de los materiales metálicos y los cerámicos podría inducir a excluir aquellas estructuras combinadas sometidas a grandes cambios de temperatura. Contrariamente a esto, existe una amplia industria de recubrimientos de barrera térmica (Thermal Barrier Coatings, TBC) de materiales cerámicos de baja conductividad térmica que se utilizan para aislar térmicamente algunos componentes metálicos sometidos a corrientes de gas a alta temperatura en los motores de turbina usados en la propulsión de aviones y barcos y en la generación de energía.⁹⁻¹² El uso de TBCs (100 a 500 μm de espesor) implica reducir significativamente la temperatura superficial (100 a 300°C) en las superaleaciones. Esta reducción ha permitido que los motores de turbina de gas modernos puedan operar a

temperaturas superiores a la temperatura de fusión de la superaleación (1200°C), mejorando así la eficiencia del motor y su rendimiento. Paralelamente a esto, a menores temperaturas de operación de los motores, las TBCs ayudan a reducir la temperatura del metal, aumentando con ello la vida de sus diferentes componentes. El uso de TBCs se está introduciendo, en cierta medida, en los motores diesel, en los que mayores temperaturas de operación se traducen en una disminución del gasto en combustible y en un menor desgaste del filtro de escape.¹¹

La estructura de un recubrimiento de barrera térmica consta de cuatro capas, dos cerámicas y dos metálicas. Estas cuatro capas (Figura 1.1) son:

- (i) Un sustrato, normalmente una superaleación con base de cobalto o níquel.
- (ii) La capa de bond-coat, con propiedades de expansión térmica intermedias entre el sustrato y el elemento cerámico.
- (iii) Una capa de óxido crecido por temperatura, (Thermally Grown Oxide, TGO). Esta capa se forma durante los ciclos de choque térmico a partir del bond-coat, por lo cual se requiere que su cinética de formación sea lenta.
- (iv) La barrera cerámica, normalmente circona estabilizada con itria.

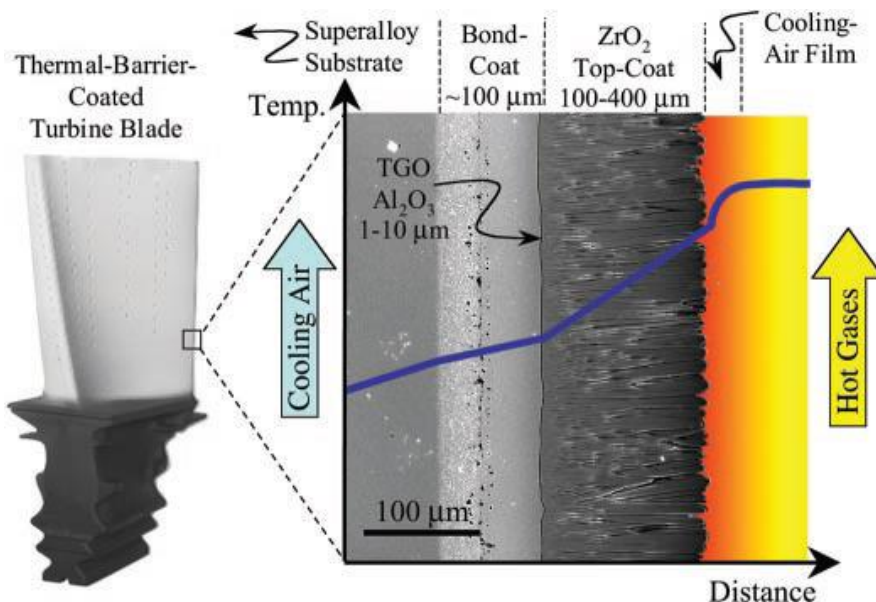


Figura 1.1. Ejemplo de TBC¹³

Cada capa posee además diferentes propiedades físicas, térmicas y mecánicas, lo que se traduce en una mayor complejidad en comparación con aquellos recubrimientos tan sólo metálicos o cerámicos. El componente cerámico de una barrera térmica debe soportar

elevadas temperaturas y numerosos ciclos de temperaturas, ya que se espera que soporten condiciones de estrés tales como las derivadas de miles de despegues y aterrizajes en aviones o miles de horas de servicio en motores de turbina industriales.

Aunque el número de aplicaciones de las TBCs ha aumentado, aún existen serias limitaciones, empezando por la exposición de la superficie metálica a peligrosas condiciones de temperatura y atmósferas oxidantes. Los motivos por los cuales las TBCs fracasan son diversos y los factores responsables numerosos, pero los más importantes son:

1. La diferencia en los coeficientes de expansión térmica de los materiales.
2. La oxidación del metal.
3. Los cambios producidos en las composiciones, microestructuras y morfologías interfaciales durante el servicio.

Los TBCs son un ejemplo, como se puede deducir de lo anteriormente expuesto, de un sistema en el que la implementación de la tecnología ha precedido en gran medida a su total comprensión. Sin embargo, es necesario un conocimiento más profundo de los TBCs y de sus puntos débiles a fin de alcanzar su máximo potencial en cuanto a su diseño y aplicación. Llegados a este punto es donde se introduce la utilización de NFC en la parte cerámica de las TBCs. Ya se han comentado las propiedades de las nanofibras de carbono, tanto a nivel de mejoras mecánicas de los recubrimientos en que actúan como refuerzos de la matriz cerámica, como en cuanto a la conductividad eléctrica y térmica. A este respecto, existen estudios, como los realizados por Keshri¹⁴, que han demostrado que se produce una mejora de entre el 72 y el 86 % en las propiedades de desgaste y protección contra la oxidación a alta temperatura en atmósferas oxidantes de sustratos recubiertos con capas de cerámicos funcionalizados con nanoestructuras de carbono. Los beneficios de las NFC son evidentes y múltiples. Por un lado, consiguen mejorar el coeficiente de fricción de los materiales cerámicos en los componentes móviles de las turbinas y, por otro, disminuyen los efectos de la resiliencia, entendida como la capacidad de recuperación de una parte móvil tras una deformación, al aminorar las tensiones residuales.

Como ya se ha descrito, el principal inconveniente de las barreras térmicas es la diferencia entre coeficientes de expansión térmica de sus componentes. Las capas de cerámicos presentan una baja expansión con la temperatura (alrededor de $5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en el

caso de la mullita), mientras que las capas inferiores sí presentan una mayor expansión térmica. Este hecho da lugar a la aparición de grietas o cracks en la capa cerámica, lugares preferentes para que se produzca la oxidación de las capas inferiores y por tanto la disminución de la efectividad y de la vida en servicio de la pieza. La utilización de NFC podría evitar la formación de estos cracks, tema objeto de estudio de la presente Tesis.

1.2.2. Recubrimientos para aplicaciones electrónicas y de almacenamiento

La sociedad tecnológica actual busca constantemente formas de mejorar las tecnologías electrónicas existentes. A este respecto, hay un concepto importante donde las nanofibras pueden jugar un papel importante: la gestión térmica. La gestión térmica es esencial a la hora del diseño del rendimiento y la fiabilidad de los módulos electrónicos. Es por ello que el mercado se ha marcado como objetivo el desarrollar nuevos materiales que ayuden a la disipación de calor, que posean una alta conductividad y un coeficiente de expansión térmica compatible con los elementos cerámicos -normalmente alúmina o nitruro de aluminio-, que van unidos a la fuente calórica. Dado que el coeficiente de expansión térmica (CET) de la alúmina es de aproximadamente $8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, el uso de cobre como disipador de calor con un CET de $17 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ no es apropiado debido a las tensiones térmicas que se generan. El carbono presenta un CET aproximado de $3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, por lo que al ser mezclado con el cobre puede reducir el CET del material compuesto a un nivel aceptable. Además, se ha demostrado que la conductividad térmica de las NFC es mayor que la del cobre (1589 W/m K frente a 400 W/m K, respectivamente)^{15,16} convirtiendo las nanofibras de carbono en excelentes reforzadoras de las matrices de cobre (Cu-NFC) y en un material ideal para realizar aplicaciones de disipador de calor en chips de silicio, los cuales desprenden elevadas cantidades de calor durante su uso.^{16,17}

Otras matrices donde resulta igual de interesante el uso de NFC en este mismo campo son aquellas realizadas con aluminio.¹⁸ El aluminio posee una alta expansión térmica y sufre fuertes pérdidas energéticas por el efecto Joule. La utilización de NFC dispersas en este tipo de matriz es un medio eficaz de disminuir tanto el calentamiento como las

pérdidas de conductividad. De hecho, la mayoría de los fallos de los dispositivos electrónicos son debidos al sobrecalentamiento o a las incompatibilidades en el diseño de materiales.

En cuanto a estos materiales compuestos, existen diversos métodos para su obtención, como la electrodeposición o la síntesis hidrotérmica, entre otros muchos. En este trabajo se ha utilizado como método de incorporación de las NFC a la matriz metálica la molienda por atrición, ya que permite obtener partículas de material compuesto con las características necesarias para su utilización en técnicas de proyección térmica y por ser además una técnica fácilmente escalable a grandes instalaciones.

Aunque a nivel teórico la combinación de nanofibras de carbono con matrices metálicas da lugar a un material compuesto con altos valores en conductividad térmica, en la práctica esto no se consigue debido a los efectos de dispersión, de interfases y de porosidades. El uso de la proyección térmica y, en concreto, de la proyección fría (Cold Gas Spray, CGS) posibilita la reducción de estos efectos adversos. La proyección fría es una técnica de proyección que no requiere del calentamiento de las partículas proyectadas, disminuyendo de esta forma los procesos de oxidación y permitiendo preparar recubrimientos de muy baja porosidad gracias a la energía mecánica en que está basado el anclaje de las partículas por la alta deformación de partículas y elevada velocidad de proyección.^{19,20}

La industria de sensores es otro de los campos donde la implementación de las nanofibras de carbono ha supuesto un salto cualitativo gracias al doble uso que se puede hacer de ellas, bien como conductores eléctricos, bien para aumentar la superficie de contacto entre el sensor y el analito.²¹ Uno de los primeros casos de sensores donde se utilizaron materiales monodimensionales de carbono han sido los sensores de hidrógeno. En éstos, los nanocompuestos de carbono se recubrían con partículas de platino.²² Posteriormente se usarían recubrimientos de Pd, Au, Rh, Sn, Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, W y Cr, permitiendo así detectar monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, metano, sulfitos, gas amoníaco e hidrógeno.²³ Un problema de este tipo de sensores es su elevado coste, por lo que se están investigando vías más económicas para su fabricación. En el marco de dicha investigación es donde surge el uso de sensores cerámicos. Estos son sensibles a un amplio abanico de gases y su coste de fabricación resulta más asequible frente a otro tipo de sensores.²⁴ Estos dos factores han sido

determinantes a la hora de que su uso se esté implementando en diversos campos tecnológicos que abarcan desde la detección de sustancias contaminantes en el agua hasta el uso de sensores en cabinas, detectores de humo de uso particular o sensores de humedad.²⁵⁻²⁷

Gardon et al.²⁸ han conseguido importantes avances en el uso de subóxidos de titanio por proyección fría a la hora de fabricar sensores. En esta línea de investigación, cabe destacar el trabajo realizado por Borrell²⁹, quien consiguió preparar recubrimientos densos de alúmina funcionalizada con NFC, llegando a la concentración de percolación y adquiriendo las mismas propiedades conductoras de las propias NFC.

Las energías renovables, y en particular el estudio de las pilas de combustible, se han convertido en uno de los nuevos campos de investigación tanto de proyección térmica.^{30,31} como para la utilización de nanofibras de carbono.³²

1.2.3. Recubrimientos para aplicaciones biomédicas

El mundo de la biomedicina, dadas sus aplicaciones, es otro de los campos de estudio de mayor relevancia a nivel científico actualmente. De entre las opciones existentes, nos hemos centrado en el desarrollo de recubrimientos para uso en productos ortopédicos. Se han comentado previamente las excelentes propiedades mecánicas de las NFC, como su resistencia a esfuerzos mecánicos con una baja relación de peso. Sus dimensiones nanométricas, con diámetros muy similares a los minerales cristalinos hidroxiapatita (HA) y tri-fosfato de calcio (TCP) que se hallan en el hueso, facilitan su introducción en estas matrices.

La historia de nanoestructuras de carbono en aplicaciones ortopédicas es corta. Por ejemplo, el primer estudio práctico sobre NFC para apoyar las funciones de los osteoblastos (células formadoras de hueso) que demuestra mejoras en implantes ortopédicos es la reportada por Elias, Price y Webster³⁴ en 2002. Este estudio reportó un aumento de la proliferación de osteoblastos, síntesis de proteínas intracelulares, actividad de la fosfatasa alcalina y deposición de calcio en las NFC comparando con

fibras de carbono micrométricas. Es un par de años más tarde que el mismo Webster publica una revisión sobre aplicaciones en ortopedia y neurociencia,³⁵ donde demuestra la viabilidad de encapsular NFC en una matriz de policarbonato uretano para su utilización real tanto en aplicaciones de ortopedia ósea como prótesis neuronales (Figura 1.2). En cuanto a la utilización de polímeros con NFC, la lista de polímeros utilizados es larga, pudiéndose poner como ejemplos más destacables PMMA, PCU, PLLA, PCS, y PLGA. En todos estos casos, la utilización de nanofibras o nanotubos de carbono demostró mejoras tanto en las propiedades mecánicas como en la disminución de la inflamación de las prótesis.

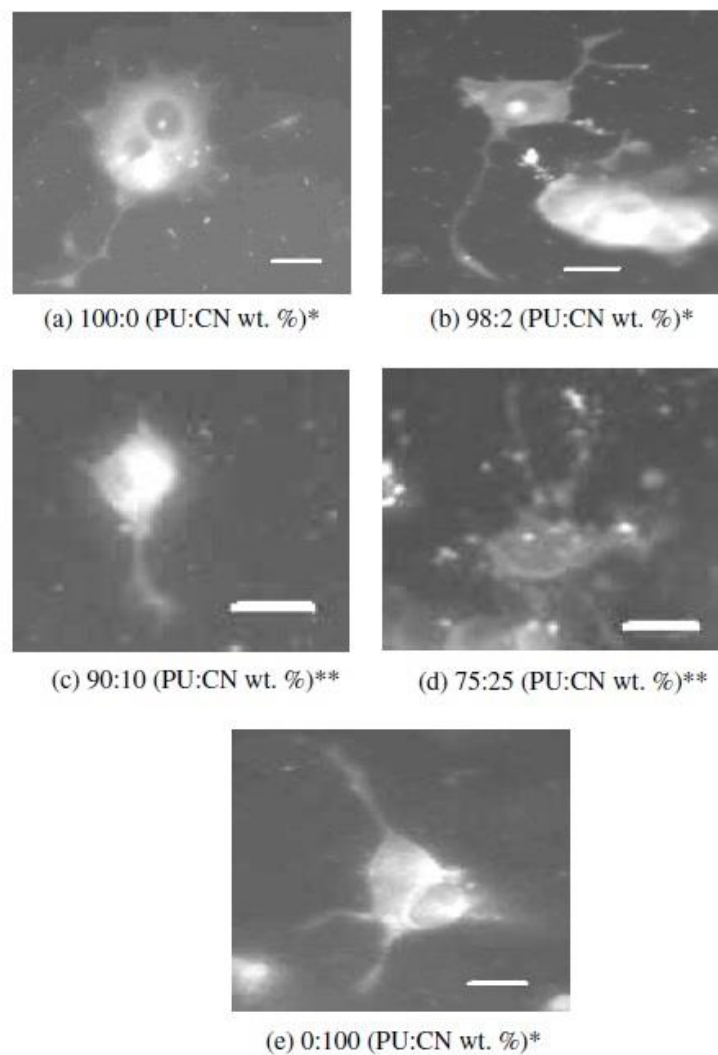


Figura 1.2. Ejemplos de crecimiento neuronal en presencia de policarbonato uretano(PU):nanofibras de carbono(CN).³⁵

Hubo que esperar hasta 2007 para que Balani et al.³⁶ publicaran los primeros trabajos de formación de recubrimientos mediante proyección térmica en los cuales se han introducido nanoestructuras monodimensionales de carbono en una matriz de hidroxiapatita. Estos estudios demostraron un aumento del 56% en la resistencia a fractura comparado con los recubrimientos de hidroxiapatita, y una fuerza de flexión similar a la del hueso. En un intento de obtener mejores resultados de resistencia a fractura, otros autores como Meng et al.³⁷ han probado a introducir mezclas de hidroxiapatita con otros cerámicos como circona, obteniendo mejoras sustanciales en flexión y resistencia a fractura.

1.3. Preparación de nanofibras de carbono

La historia de las nanofibras de carbono se remonta a más de un siglo. En una patente publicada en 1889,³⁸ se informa que los filamentos de carbono se cultivan a partir de gases que contienen carbono utilizando un crisol metálico como catalizador. Robertson³⁹ fue uno de los primeros en reconocer que la interacción de metano y superficies metálicas puede generar carbono grafito a temperaturas relativamente bajas. Durante los primeros 80 años del siglo pasado, la aparición de nanofibras de carbono fue referida como filamentos de carbono o carbono filamentosos, y en general fue considerada como un impedimento más que como una ventaja. Las fibras se producían a menudo en catalizadores metálicos utilizados para la conversión de los gases que contienen carbono (por ejemplo, en Fischer-Tropsch o reacciones de reformado de gas metano),⁴⁰ originando el envenenamiento de dichos catalizadores. Un ejemplo típico de un catalizador así afectado se muestra en la micrografía de Microscopía Electrónica de Transmisión que muestra la Figura. 1.3.⁴¹ La generación de estas fibras producía la destrucción de la estructura del catalizador en una escala microscópica, provocando a nivel industrial la destrucción completa de los gránulos de catalizador, así como el ataque y la ruptura de las paredes del reactor. Con el fin de suprimir la formación de estas fibras nocivas, se llevaron a cabo detallados estudios mecanicistas sobre su nucleación y crecimiento.

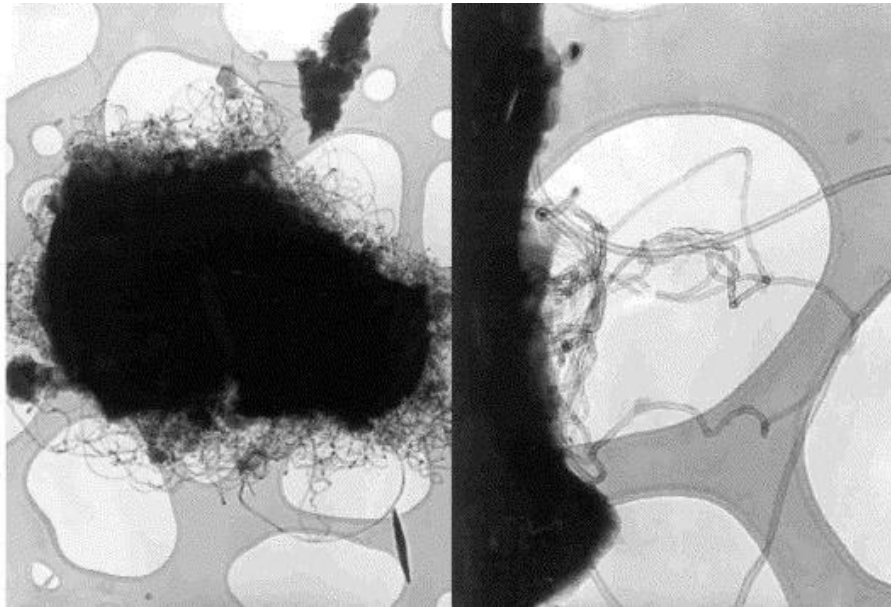


Figura 1.3. Micrografías de Microscopía Electrónica de Transmisión que muestran NFC creciendo sobre la superficie de una partícula de catalizador.⁴¹

Un artículo de Ijima ⁴² demostró que los nanotubos de carbono (NTC) se forman durante la síntesis de descarga de arco de C_{60} y otros fulerenos, lo que sugiere que los materiales tipo fullereno y las nanofibras son materiales familiares, lo cual amplía su ámbito de aplicación. Una excelente descripción de estos acontecimientos se puede encontrar en el libro editado por Ebbesen ⁴³. En este libro se reseñan varios sistemas de preparación de NFC, entre ellos los métodos de descarga de arco y ablación láser. El principal problema de estos métodos proviene de la formación de mezclas de materiales de carbono, lo que conduce a tener que utilizar engorrosos métodos de purificación ⁴⁴. Desde el punto de vista de aplicación e implementación como método competitivo a nivel industrial, se ha considerado que el crecimiento catalítico de NFC es el método más prometedor, por lo que la exposición que se va a hacer a continuación se centrará en la situación general, la termodinámica, la nucleación y el crecimiento catalítico de NFC a partir de vapor.

Los metales más importantes para catalizar el crecimiento de nanofibras de carbono gráficas son hierro, cobalto y níquel, aunque otros metales como cromo, vanadio y molibdeno también se han estudiado. ⁴⁵ Los metales se han utilizado tanto en forma de partículas a granel (por lo general de un tamaño de 100 nm) y en forma de partículas compatibles (10-50 nm). Es importante destacar que todos estos metales pueden

disolver carbono y/o formar carburos metálicos. En cuanto a las fuentes de carbono, metano, monóxido de carbono, gas de síntesis (H_2/CO), etino y eteno en el rango de temperaturas de 700-1200°C se emplean comúnmente para proporcionar átomos de carbono.

La Figura 1.4. muestra un esquema de la formación de nanofibras de carbono mediante crecimiento catalítico⁴⁶ En este esquema se ve como sobre una superficie limpia metálica comienza a nuclear una asociación de metal e hidrocarburos que se difunde en la superficie y se disocia en el ángulo de contacto entre la gota y el sustrato. A continuación, se produce una capa de carbono. Nuevas especies de hidrocarburos se disocian en sus bordes y las capas de carbono se desarrollan por crecimiento lateral siguiendo la superficie externa del catalizador (a y b). Tal crecimiento lateral ejerce una fuerza lo suficientemente fuerte como para levantar la partícula de catalizador por encima de la superficie del sustrato (c). Este mecanismo ha sido propuesto y confirmado en diversos trabajos como los de Rostrup-Nielsen et al.⁴⁷ y Figueiredo.⁴⁸

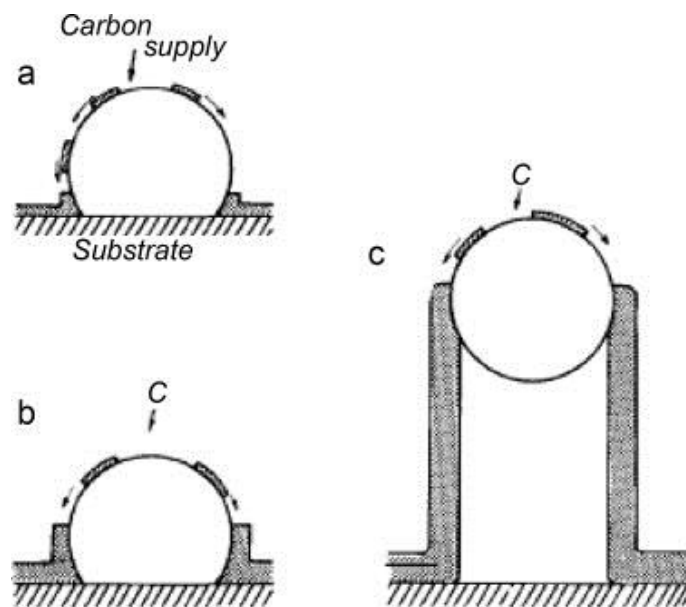


Figura 1.4. Esquema del crecimiento catalítico de nanofibras de carbono sobre metal.⁴⁶

En primer lugar, es importante comprender la termodinámica del proceso. Se ha reconocido desde hace más de 50 años que la fuerza motriz necesaria para precipitar la fibra de carbono gráfica es mayor que la esperada sobre la base de la estabilidad

termodinámica del grafito a granel.⁴⁹ En la Figura 1.5., los datos de De Bokx et al.⁵⁰ muestran la composición del gas de equilibrio durante la descomposición de metano a hidrógeno y nanofibras de grafito (estado estacionario). Claramente, la presión del gas metano necesario para hacer crecer las fibras es mayor que la necesaria para formar grafito a granel (línea continua). Se ha sugerido que la energía superficial de las fibras contribuye a su menor estabilidad termodinámica,⁵¹ un argumento más adelante negado por, entre otros, De Bokx et al.⁵⁰ Estos últimos autores sugieren que se forma un intermedio de carburo metálico para luego descomponer en grafito y metal. En la Figura 1.5. se muestran también los datos basados en la estabilidad de la estequiometría de carburo de níquel, Ni_3C , que muestran que este compuesto se puede formar durante el crecimiento en estado estacionario de las fibras, en particular a temperaturas bajas. Sin embargo, la evidencia adicional a partir de mediciones magnéticas hace improbable la presencia de Ni_3C en condiciones de crecimiento en estado estacionario. Más tarde, Alstrup⁵¹ formuló el proceso de crecimiento como la formación de carburo bajo la superficie activa, que actúa como la fuente de átomos de carbono a difundirse a través de la partícula de metal. En otras palabras, la fuerza motriz para el crecimiento es un gradiente de concentración de átomos de carbono de la superficie de metal-gas a la superficie de metal-grafito.^{53,54}

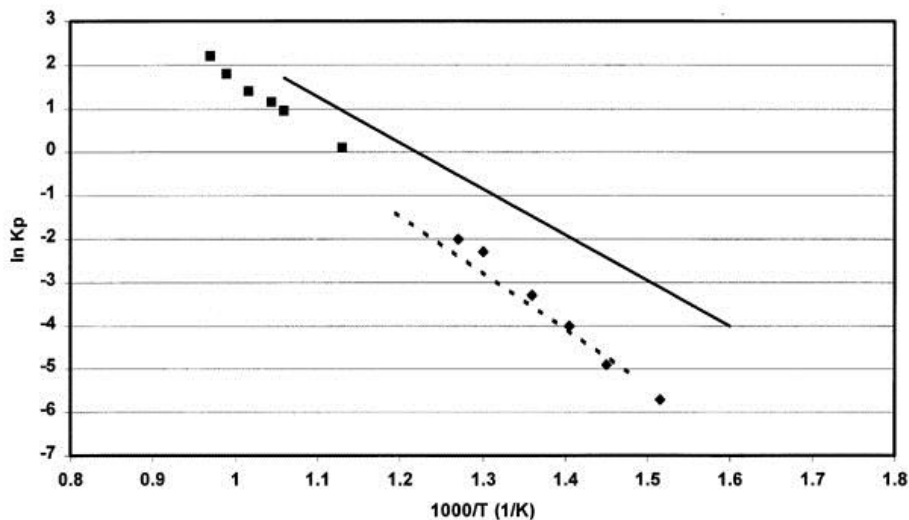


Figura 1.5. Composiciones en fase gaseosa (hidrógeno / metano) en equilibrio con crecimiento de las fibras de grafito (línea continua puntos experimentales para Fe y Ni), y Ni_3C (línea discontinua) en función de la temperatura. (♦) Níquel; (•) hierro.

La fase de nucleación de las fibras de carbono ha sido estudiada en detalle por Kock et al.⁵³ y por Hoogenraad⁵⁵ mediante el uso de mediciones magnéticas. A continuación, se va a resumir este último estudio utilizando un catalizador y metano para crecer las fibras en una base de níquel.

En la Figura. 1.6, la cantidad de carbono con respecto al níquel, presente en un soporte de alúmina, fue trazado por Hoogenraad en función del tiempo (Fig. 1.6.A). El carbono en este experimento se deposita a partir de metano a 600°C, mientras que la relación atómica C/Ni se calcula a partir de los datos de análisis de la fase gas. El aumento casi lineal de la relación atómica C/Ni con el tiempo puede sugerir un proceso de nucleación leve, aunque los escasos estudios gravimétricos sobre deposición de carbono no dejan claro que esto sea definitivamente así.

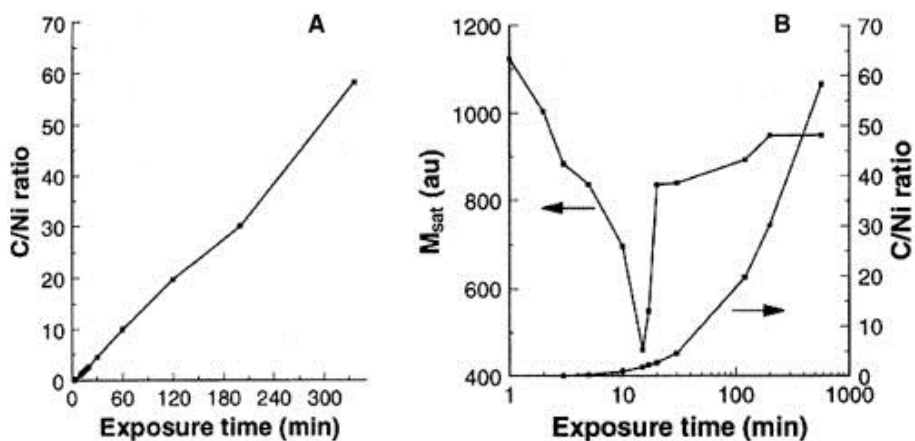


Figura 1.6. Nucleación y crecimiento de nanofibras de carbono en un catalizador de níquel (A) Relación atómica C / Ni con el tiempo en una escala lineal. (B) Magnetización de saturación y relación atómica C / Ni con el tiempo en una escala logarítmica.⁵⁵

Durante los primeros 12 minutos de exposición a metano, se produce una fuerte caída de M_{sat} con un aumento repentino tras ese tiempo. La relación C / Ni aumenta continuamente durante todo el período. La explicación más probable para este comportamiento es la formación de NiC no ferromagnético en la primera fase de crecimiento, sin hallarse presencia de nanofibras. Repentinamente, después de 12 minutos, la magnetización se restaura debido a la descomposición de carburo de níquel en níquel ferromagnético y grafito. El crecimiento se produce entonces en el níquel

metálico con algo de carbono disuelto para garantizar un transporte a la interfase metal-grafito.

Sobre la base de estos resultados, Hoogenraad⁵⁵ propuso el modelo para la nucleación y el crecimiento que se muestra en la Figura. 1.7. El metano se descompone en átomos de carbono e hidrógeno en la superficie del níquel (2). El hidrógeno se expulsa y las moléculas de carbono se disuelven en el catalizador de níquel para formar un carburo de níquel subestequiométrico (3). Este carburo de níquel es una especie metaestable respecto al níquel metal y al carbono, por lo que pasados unos 10 minutos, descompone en níquel y grafito que encapsula las partículas (4). De acuerdo con Hoogenraad⁵⁵, la partícula de metal es expulsada a causa de la acumulación de presión debido a la formación de capas de grafito en la superficie interna de la envoltura de grafito, por una parte, y por otra debido al comportamiento como líquido del metal en estas (5). Tan pronto como el metal es empujado hacia afuera, la superficie fresca se expone al metano y el crecimiento continúa. Por último, tiene lugar un proceso de estado estacionario, ya sea con el crecimiento pulsado (6a) o con el crecimiento suave de una fibra recta (6b). Este modelo también explica por qué, muy a menudo, las partículas de metal se encuentran en la punta de la fibra de carbono, dado que las fibras de carbono “empujarían” la partícula de metal del soporte y continuarían creciendo desde su parte posterior. Otro efecto de la precipitación de grafito puede ser la desintegración de las partículas de metal, como han observado Lee y Ruckenstein.⁵⁶

Además del modelo presentado por Hoogenraad,⁵⁵ otros autores como Alstrup⁵⁷ y Audier et al.⁵⁸ han demostrado que la estructura nanométrica de la superficie de metal puede desempeñar un papel en el proceso de crecimiento. Alstrup⁵⁷ relaciona el proceso de crecimiento de las nanofibras de carbono con los planos más activos para la disociación de metano, que en este caso son los planos (100) y (110) de níquel, enfrente del plano (111). Se llega a la conclusión de que una partícula de níquel genera la disociación de metano en los planos (100) y (110), mientras que el crecimiento de la nanofibra de carbono se produce en el plano (111). Aún así, los mecanismos de disociación y difusión de carbono en las partículas catalizadoras no están claramente definidos, como apuntó Rodríguez.⁴⁵

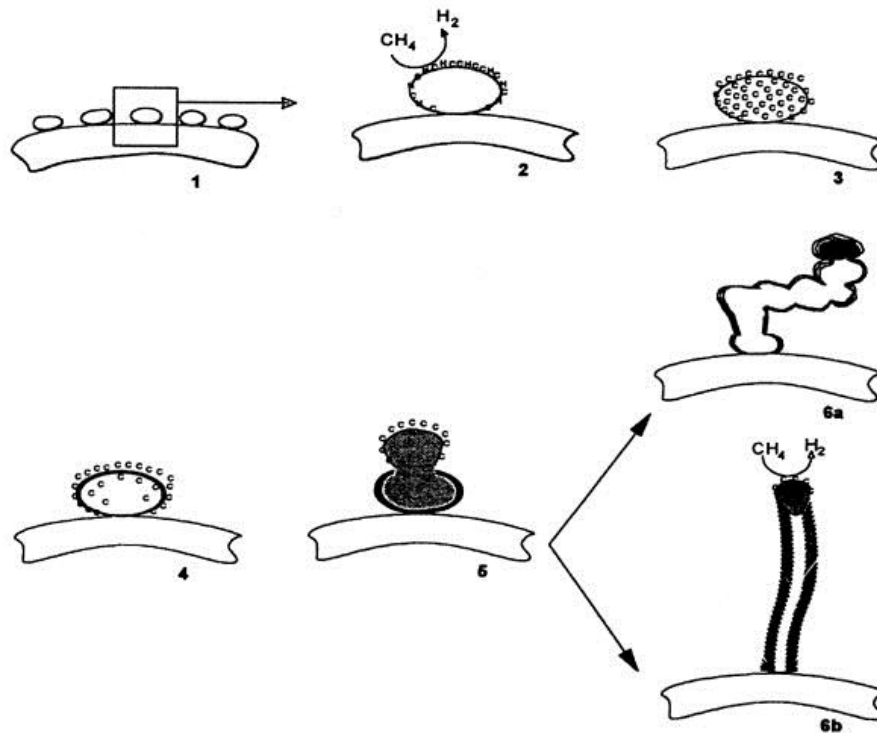


Figura 1.7. Mecanismo para la nucleación y el crecimiento de nanofibras de carbono a partir de metano catalizado por una partícula de metal-soporte.⁵⁵

En el caso de las NFC empleadas en la presente Tesis Doctoral, aunque el proceso de fabricación es similar, se ha realizado la síntesis de nanofibras de carbono sobre un catalizador flotante, según el método patentado por el Grupo Antolín Ingeniería, permitiendo escalar el crecimiento de nanofibras de carbono a una escala continua e industrial.⁵⁹ Las principales diferencias entre ambos métodos provienen de la temperatura de trabajo, que en este caso se halla por encima de los 1100°C; la fuente de carbono sigue introduciéndose en fase gas, a la vez que el precursor de níquel en la corriente de gas, asegurándose de esta manera que el catalizador se encuentra en una cantidad constante durante todo el proceso. De esta forma se convierte un proceso discontinuo basado en la técnica de CVD en un proceso semicontinuo.

1.4. Preparación de materiales compuestos nanofibras de carbono/cerámica

Uno de los puntos importantes en la presente Tesis Doctoral es cómo introducir las nanofibras de carbono en una matriz cerámica. Este factor supone un gran reto, dado

que existen muchas referencias bibliográficas de métodos para preparar capas finas de metales e incluso de algunos cerámicos, como las técnicas de CVD, serigrafía y sol-gel,⁶⁰⁻⁶² pero pocos métodos para obtener recubrimientos de materiales compuestos NFC/cerámica.

1.4.1. Síntesis por sol-gel de cerámicas

El método sol-gel es una de las rutas de síntesis más conocidas y utilizadas, debido a su gran versatilidad para la obtención de polvos cerámicos.⁶³⁻⁶⁵ El proceso consta de cuatro etapas. En la primera se produce la hidrólisis de los precursores (normalmente alcóxidos, como se explicará más adelante), que se suele llevar a cabo en exceso de agua. En la segunda etapa ocurre la peptización del hidróxido hasta obtener un sol (que se define como una suspensión estable de partículas sólidas coloidales, con tamaño de 2 a 200 nm, en un medio líquido). En la tercera etapa tiene lugar la formación del gel (que se define como una red porosa tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido). Este gel presenta una elevada cantidad de solvente en su interior que, en lo que constituye la cuarta etapa, se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente o acelerando el proceso mediante calentamiento en un horno durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel disminuye su volumen al eliminarse el solvente y el agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún quedan restos de solventes y agua en el material, y además el tamaño de poro del gel es considerable, por lo que, habitualmente, el material se somete a un tratamiento térmico a mayor temperatura, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada. La explicación de esta técnica es importante más allá de esta sección, dado que la principal matriz cerámica del presente trabajo, mullita, se ha fabricado basándose en este proceso.

Varios son los factores que afectan a la hidrólisis y condensación del proceso de sol-gel, que acaban determinando las propiedades del producto final, como son el pH, la cantidad de agua, los aditivos orgánicos o inorgánicos, los materiales de partida, etc. Es sabido que las condiciones de síntesis suaves ofrecidas por el proceso de sol-gel permiten la incorporación de moléculas orgánicas ópticamente activas en una matriz

vítrea para formar geles dopados con propiedades específicas ópticas^{66,67} o de protección frente a ataques químicos.⁶⁸ Numerosos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en la sílice se han fabricado, básicamente en el mundo de los recubrimientos, mostrando emisión (láseres de estado sólido, dispositivos electroluminiscentes), fotocroísmo (la conmutación óptica, el almacenaje de la información), no linealidad óptica y propiedades adecuadas para la sensórica.⁶⁹

Por otro lado, la técnica de sol-gel ha demostrado ser de gran utilidad para la formación de mullita. La mullita es un aluminosilicato de fórmula $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ con amplias aplicaciones tecnológicas, tanto por sus propiedades físicas como químicas. Algunas de sus características más destacadas son: baja expansión térmica -y por tanto una elevada estabilidad térmica-, baja densidad, baja conductividad térmica, buena resistencia mecánica y estabilidad ante ataques químicos.^{70,71} La técnica de sol-gel ha servido para sintetizar productos de gran pureza y homogeneidad. Dependiendo de ésta, los productos obtenidos se dividen en dos tipos:

- monofásicos, cuando aluminio y silicio se encuentran mezclados a nivel atómico, formando una única fase;
- y bifásico, cuando están mezcladas dos estructuras tridimensionales de entre 1 y 100 nm.

De la unión de estos dos tipos de geles obtenemos los geles híbridos.

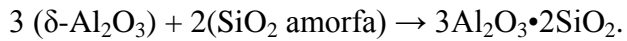
Es importante remarcar que el comportamiento a baja y media temperatura de un gel de mullita va a influir en su comportamiento a elevada temperatura, en sus fases formadas y en su temperatura de cristalización.

Los geles monofásicos se forman por la sustitución de átomos de silicio en la red tridimensional de la sílice por átomos y/o moléculas hidrolizadas de aluminio, conduciendo a enlaces Al-O-Si similares a aquellos formados durante la etapa de cristalización de mullita.^{72,73} Los geles monofásicos cristalizan mullita ortorrómbica (la fase más estable), sin aparición de fases intermedias, a una temperatura de aproximadamente 980 °C.⁷⁴⁻⁷⁸

Los geles bifásicos se forman, como se ha reseñado anteriormente, cuando la escala de homogeneidad entre el aluminio y el silicio está entre 1 y 100 nm. Para este tipo de precursor, por lo general tiene lugar una formación de fase transitoria antes de la

cristalización de mullita, que comúnmente se da a temperaturas alrededor de los 1300°C.

Wei et al.⁷⁹ mostraron que el gel bifásico puede cristalizar mullita alrededor de los 1200°C mediante la reacción siguiente:



El estudio de Wei⁷⁹ dio lugar a un modelo para el proceso de cristalización basado en la formación de una interfaz de mullita entre la alumina y la sílice, donde el mecanismo de crecimiento está controlado por la difusión de silicio y aluminio en esta interfaz (Figura 1.8). Dependiendo del contenido de aluminio y temperatura, se produce la formación de óxidos de aluminio diferentes (Figura 1.9).

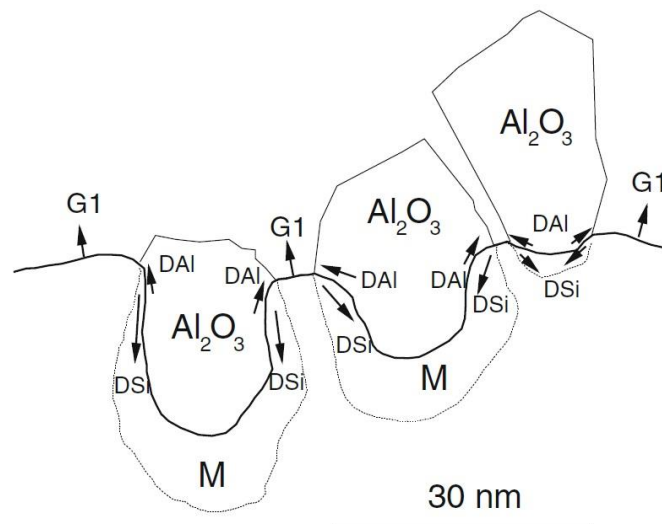


Figura 1.8. Difusión de silicio en aluminio en la interfase de mullita⁷⁹

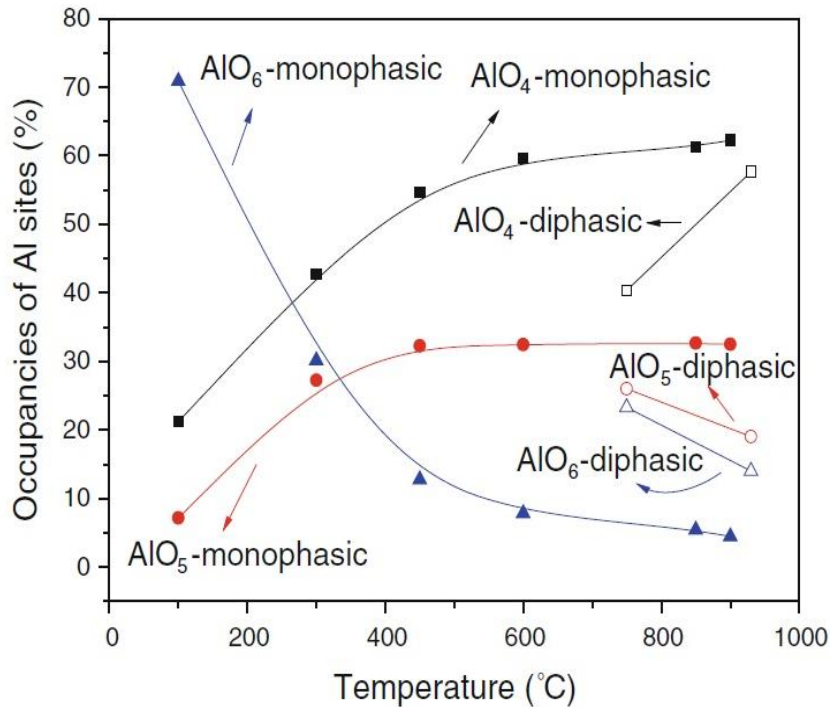


Figura 1.9. Ocupación estimada para AlO_4 , AlO_5 y AlO_6 en precursores mono y bifásicos.

La síntesis por sol-gel, en la que los materiales de partida presentan una elevada uniformidad, a escala nanométrica, da lugar a compuestos muy homogéneos. Como consecuencia de este alto grado de homogeneidad de los precursores, la temperatura requerida para la formación de mullita es relativamente baja (entre 1000 y 1350°C), cuando se compara con métodos tradicionales, como la mezcla reactiva en polvo (entre 1500 y 1700°C).⁸⁰⁻⁸³

Diferentes fuentes de silicio y de aluminio se han usado para la síntesis del precursor de mullita. En general, el precursor es una sal metálica inorgánica (acetato, cloruro, nitrato, sulfato, etc.) o una especie orgánica como un alcóxido metálico. Los alcóxidos metálicos son la clase más usada de precursores en el proceso de sol-gel.⁸⁴ Entre los grupos alcóxido más comunes están los grupos metóxido (OCH_3), etóxido (OCH_2CH_3), n-propóxido ($O(CH_2)_2CH_3$) y sec-butóxido ($H_3C(O)CHCH_2CH_3$). Como precursor de Si, los más usados son el tetraetóxido de Si (tetraetilortosilicato, TEOS) y el tetrametóxido de Si (tetrametilortosilicato, TMOS).⁸⁵ Como precursor de Al, se emplea

normalmente nitrato de aluminio nonahidratado (Aluminum Nitrate Nonahidrate, ANN).

En el presente trabajo, se ha elegido TEOS como precursor de sílice y ANN como precursor de alúmina. Roy⁸⁶ fue el primero en usar, en el año 1956, TEOS y ANN como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente. Desde entonces, ambos reactivos han sido usados extensamente como precursores para la síntesis de mullita por el proceso de sol-gel.⁸⁷ Otra fuente de sílice que ha sido usada para la síntesis de precursores de mullita es el ácido silícico (familia de compuestos que contienen silicio unido a grupos óxido o hidroxilo, con la fórmula general $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$) y las suspensiones acuosas de sílice. Algunos investigadores han sintetizado el ácido silícico pasando una solución de metasilicato de sodio por una columna de intercambio de iones.⁸⁸⁻⁹⁰ La ruta de síntesis mediante ácido silícico supone unos costes menores comparado con el uso de TEOS, pero su principal inconveniente es la baja estabilidad del ácido silícico, debido a la coordinación incompleta, ya que la forma hidratada del silicio tiene coordinación 6.

La selección de los materiales de partida influye enormemente en las etapas del proceso de sol-gel, generando productos finales diferentes. Mizukami et al.⁹¹, por ejemplo, estudiaron la influencia de la fuente de aluminio en la formación de mullita. En este estudio, sintetizaron mullita por sol-gel polimérico de TEOS y dos fuentes de aluminio: ANN y dibutoxiacetato de aluminio ($\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_2(\text{AcAcEt})$). Estos autores demostraron que la mullita se forma más fácilmente con ANN que con el precursor orgánico. Esto es debido a que el ANN, en presencia de agua, conduce a la formación de una estructura compleja, que contiene un aluminio y seis moléculas de agua en forma de un octaedro regular, donde el ión es el elemento central y las moléculas de agua los ligandos. Sin embargo, el compuesto $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_2(\text{AcAcEt})$ es bidentado y produce coordinaciones mucho más fuertes que en el caso del ANN, que es monodentado, dificultando la sustitución de ligandos.⁹¹

En cuanto a la incidencia del pH, se ha observado que un medio básico aumenta el tamaño de las partículas, mientras que un medio ácido promueve la formación de partículas más pequeñas.⁹² Por ejemplo, la síntesis en un medio ácido y con el contenido de agua bajo, generalmente produce materiales densos con poros pequeños, mientras que soluciones básicas con una mayor cantidad de agua genera materiales más porosos. Esto es porque, en condiciones ácidas, la condensación ocurre preferentemente entre los

grupos silanol localizados en los monómeros o al final de las cadenas de polímero. Sin embargo, en condiciones básicas, la condensación ocurre preferentemente entre oligómeros sumamente bifurcados, que conducen a la formación de geles particulados que a sequedad producen materiales con alta porosidad.

En cuanto a la presencia de agua en el medio, es obvio que es necesaria una cantidad mínima para la hidrólisis; sin embargo, el agua en exceso conduce a materiales heterogéneos, con segregación de fase. Un modo de prevenir esta segregación de fase causada por el agua es la liberación lenta del agua por sustancias químicas o procesos físicos, como por la humedad ambiental, permitiendo el control de la concentración de agua y, por consiguiente, de la hidrólisis de los precursores de los óxidos metálicos. Los estudios muestran que, a mayor cantidad de agua presente en la reacción, más alta la temperatura de cristalización de mullita y la presencia de espinelas.⁹³⁻⁹⁵ Por lo general, existe la posibilidad de minimizar la presencia de agua por el uso de medios orgánicos con alcóxidos. En este caso, el oxígeno proviene de donantes como éteres, alcoholes o alcóxidos, que conducen a reacciones completamente diferentes, basadas en la reactividad carbono-oxígeno.⁹⁶ La formación de enlaces ocurre por la reacción de condensación entre los ligandos coordinados a dos centros metálicos diferentes seguidos de la eliminación de un fragmento orgánico.⁹⁷⁻⁹⁹ El tamaño del grupo alcóxido también influye en la hidrólisis y la cinética de las reacciones de condensación debido a factores estéricos. Un aumento del tamaño del grupo alcóxido disminuye la hidrólisis.¹⁰⁰⁻¹⁰²

La mayor dificultad del método de sol-gel radica en el control de la hidrólisis y las cinéticas de reacción de la condensación de los precursores. La diferencia en la reactividad de alcóxidos metálicos hace difícil de controlar la composición y la homogeneidad del material obtenido por sol-gel, generando la segregación de fase.¹⁰³ La hidrólisis y el grado de policondensación de los alcóxidos de silicio, por ejemplo, son muy bajos si se comparan con el los de los alcóxidos de aluminio.¹⁰⁴ En este caso, una polimerización significativa de alcóxido de aluminio causará la heterogeneidad en el precursor, y la cristalización de mullita ocurrirá a temperaturas más altas. Por lo tanto, muchos investigadores han sustituido los alcóxidos, más reactivos, por una sal hidratada, en cuyo caso las moléculas de agua de la sal promueven la hidrólisis del alcóxido menos reactivo, causando copolimerización homogénea de sílice y aluminio. La sal comúnmente usada es el ANN.

1.4.2. Síntesis asistida por microondas de materiales compuestos nanofibras de carbono/cerámica

Los materiales compuestos nanofibras de carbono/cerámica se pueden preparar mediante diversas estrategias, que están basadas fundamentalmente en técnicas convencionales. La preparación de dichos materiales, en general, y en concreto la deposición de nanopartículas sobre NFC, se ha abordado clásicamente mediante varios métodos, como reacciones de estado sólido, síntesis hidrotérmal, acción capilar, radiolisis, PVD, fisisorción y química coloidal combinada con interacciones electrostáticas o con sonicación en base acuosa.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ El principal problema de estos métodos radica en que, a menudo, carecen de control de tamaño de partícula y de su morfología, y requieren grandes cantidades de materia y energía. Así, por ejemplo, en métodos convencionales como la síntesis hidrotérmal, el calor se transfiere por convección, conducción e irradiación de forma lenta y poco eficiente. Por lo tanto, cualquier nueva técnica de síntesis que ayude a hacer ahorrar tiempo sería sumamente beneficiosa porque permitiría realizar más experimentos en un tiempo más corto y pruebas de nuevas teorías y procesos. En este sentido, la síntesis asistida por microondas puede ser una excelente alternativa debido a su alta eficiencia energética, elevada homogeneidad en el calentamiento, alta reproducibilidad y extremada rapidez.

La radiación de microondas, como cualquier radiación electromagnética, está constituida por un campo eléctrico y un campo magnético que se propagan de forma perpendicular (Figura 1.10). El calentamiento por microondas en un medio líquido ocurre por la interacción del campo eléctrico (el campo magnético no interviene para nada) con moléculas o partículas que tienen una distribución de carga no nula, y tiene lugar mediante dos mecanismos de transferencia de energía de la radiación microondas: la rotación dipolar y la conducción iónica.¹⁰⁸⁻¹¹¹ La rotación dipolar (Figura 1.11) se basa en el alineamiento de los dipolos con el campo eléctrico. Como éste oscila, el campo de los dipolos tiende a realinearse con el campo eléctrico oscilante, es decir, los dipolos rotan, y, en este proceso, mediante la fricción y la pérdida dieléctrica, se produce calor. Esta rotación depende de los modos vibracionales de las moléculas, que en el rango de las microondas es de baja intensidad para moléculas pequeñas como el agua, las cuales presentan pocos modos vibracionales. Este efecto, cuando pasamos a

sistemas continuos de varios cientos e incluso miles de nanómetros, como es el caso de las nanofibras de carbono, se incrementa exponencialmente, debido a que las nanofibras de carbono presentan un mayor número de rotaciones y modos vibracionales, además de efectos de deslocalización de carga por hibridación. La conducción iónica (Figura 1.12) se da cuando hay especies iónicas o iones libres presentes en la disolución. Se basa en el movimiento iónico de estas especies al orientarse respecto al cambio del campo eléctrico oscilante de la radiación microondas, es decir, los iones migran, y estas pérdidas por fricción son las que, como en el caso de la rotación dipolar, generan el calor. Estas pérdidas dependen del tamaño, carga, conductividad de los iones disueltos y de la interacción de estos últimos con el disolvente. El mecanismo de conducción iónica es una interacción mucho más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad generadora de calor. Como ejemplo, si dos muestras que contienen agua destilada y agua con sales, respectivamente, se calientan mediante microondas a una potencia y tiempo fijos, la temperatura final que se alcanza será más alta en la muestra de agua con sales. Esto es debido a que en el caso del agua pura predomina el mecanismo de rotación dipolar, mientras que en el agua con sales hay un proceso cooperativo entre dicho mecanismo y el de conducción iónica. En cualquier caso, el resultado de la actuación de uno o de los dos mecanismos al someter un líquido a la acción de las microondas es un calentamiento volumétrico tremendamente rápido.¹¹²

Una variable a considerar en síntesis por microondas es el Factor de Disipación ($\tan \delta$), que es una medida de la capacidad de una muestra para convertir la radiación electromagnética en calor. $\tan \delta = \gamma''/\gamma'$, donde γ' es la Constante Dieléctrica, que mide la capacidad de la muestra de obstruir el paso de la energía de microondas a través de ella, y γ'' es el Factor de Pérdida, que mide la capacidad de la muestra de disipar esa energía en forma de calor. Cuanto mayor es el Factor de Disipación, más eficazmente se calienta la muestra por las microondas.

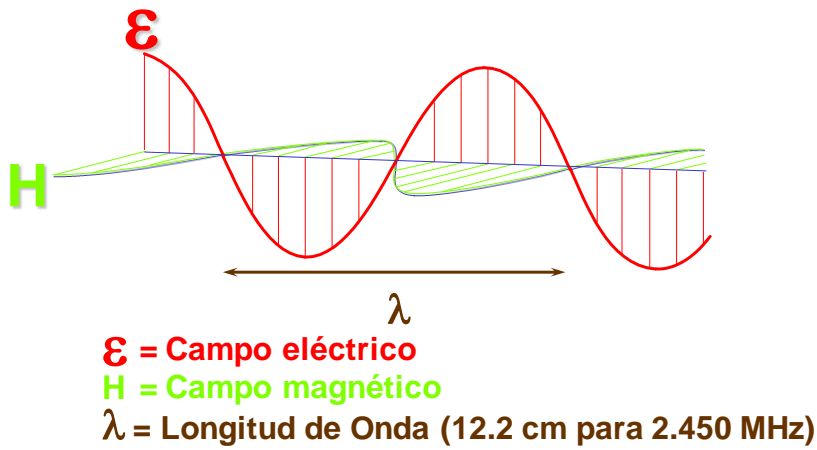


Figura 1.10. Esquema de los campos en una microonda

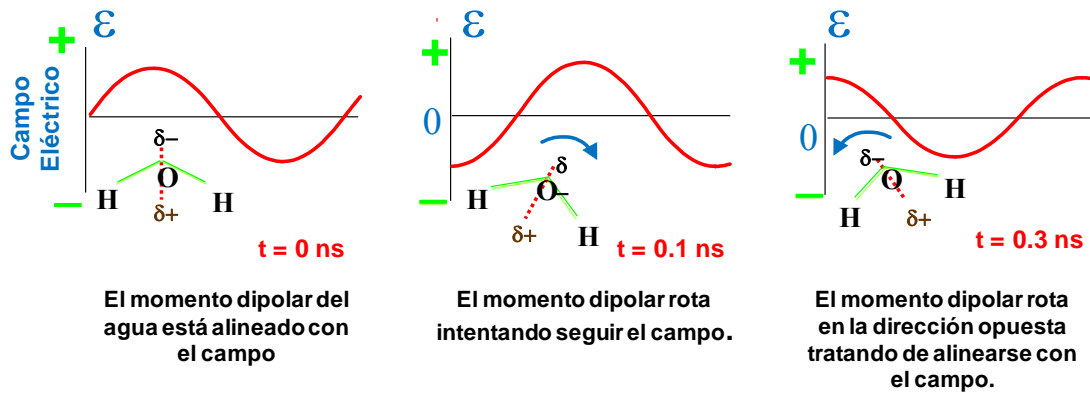


Figura 1.11. Mecanismo de rotación dipolar. Interacción del campo eléctrico de la microonda con una molécula de agua.

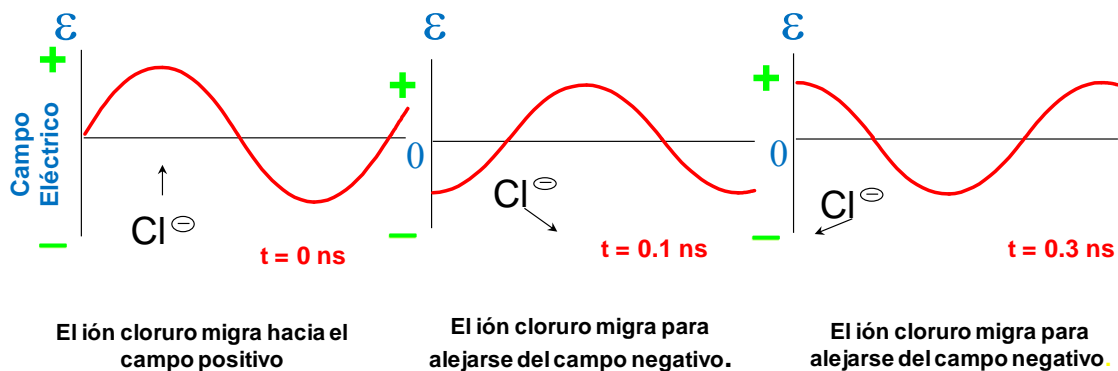


Figura 1.12. Mecanismo de conducción iónica. Interacción del campo eléctrico de la microonda con el ion cloruro.

Los resultados que se obtienen en síntesis asistida por microondas no siempre se pueden explicar sólo por efecto del calentamiento rápido, lo que ha llevado a muchos autores a hablar del “efecto microondas”. Clásicamente, el “efecto microondas” ha sido un término utilizado cuando el resultado de una síntesis realizada usando microondas se diferencia sustancialmente de la misma reacción realizada por método convencional a la misma temperatura, es decir, cuando no puede explicarse por la sola transformación de la energía electromagnética en energía térmica. Esto está relacionado con los denominados efectos específicos (no térmicos) de las microondas,¹¹³ que son objeto de una enorme controversia.

Aunque la síntesis asistida por microondas se ha empleado para preparar distintos materiales compuestos cerámicos con fases dispersas de nanofibras y nanotubos de carbono¹¹⁴⁻¹¹⁶, no se ha encontrado en la bibliografía ningún trabajo relativo a la preparación de materiales compuestos mullita/NFC. Por ello, la preparación de estos materiales “in situ” en una sola etapa mediante esta técnica se planteó como uno de los objetivos del presente Trabajo. Para ello, se ha empleado concretamente la síntesis hidrotérmica asistida por microondas, a la que se ha hecho referencia anteriormente, en la que los reactivos de partida, en solución o en suspensión acuosa, se calientan en un horno de microondas en un recipiente cerrado por encima del punto de ebullición del agua, lo que genera una presión superior a la atmosférica. En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a temperatura mayor de 100°C (lo que obviamente requiere presión que evite el paso a estado de vapor), experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mayor que lo habitual a presión ordinaria: K_w llega a ser de 10^{-6} a 600°C en lugar de 10^{-14} , lo que indica que, en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies tanto básicas (carbonatos, hidróxidos, etc) como ácidas (nitrato, clorhídrico, sales amónicas, etc) que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que caben esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. Algunos datos relativos al agua son los siguientes:

- i) El producto iónico del agua crece acusadamente con la presión y la temperatura hasta un $\text{p}K_w = 7.85$.

ii) La densidad del agua aumenta al hacerlo la presión y la temperatura, hasta duplicarse a 1000°C y presión de entre 150-200 Kbar, momento en que se encuentra totalmente disociada en H_3O^+ y OH^- . En estas condiciones el agua se comporta como una sal fundida.

iii) La viscosidad del agua decrece al aumentar la presión y la temperatura. La viscosidad a 500°C y 100 bar es de aproximadamente el 10% de su valor a la temperatura ambiente.

iv) La constante dieléctrica del agua se reduce considerablemente al aumentar la temperatura y la presión. Por consiguiente, electrolitos que se encuentran completamente disociados en condiciones normales tienden a asociarse con el aumento de la temperatura y presión a partir de los 200°C.

1.4.3. Suspensiones

Una suspensión se puede definir como un conjunto de partículas dispersas en un medio continuo. Estas partículas en suspensión presentan la tendencia a interactuar y agregarse, disminuyendo la estabilidad de las suspensiones. La causa principal de esta agregación son normalmente fuerzas de Van der Waals, las cuales se dan por tres fenómenos:

- Interacciones de Keesom: Debidas a la interacción dipolo permanente-dipolo permanente.
- Interacciones de Debye: Debidas a la interacción entre un dipolo permanente y un ión polarizable, el cual genera un dipolo inducido.
- Interacciones de dispersión de London: Cuando no hay dipolos permanentes, y estos se generan por la fluctuación en la distribución de carga electrónica. Este efecto es el más importante en las suspensiones, dado que siempre está presente.

Para contrarrestar estas fuerzas de Van der Waals, existen dos mecanismos que generan fuerzas repulsivas. Por un lado, el mecanismo electrostático, donde se introducen iones,

y por otro el mecanismo polimérico, donde polímeros generan impedimentos estéricos para la agregación de las partículas.

La mayoría de partículas generan una carga eléctrica superficial cuando se introducen en un medio líquido polar. Esta carga superficial influye en los iones que se encuentran en las proximidades. Los iones de carga contraria a la superficial son atraídos mientras los de misma carga son repelidos. Este hecho lleva a la formación de una bicapa eléctrica formada por la superficie cargada y un exceso de iones de carga contraria formando una capa difusa alrededor de la partícula.

Como define el modelo de Stern, esta doble capa se haya dividida en dos partes separadas por el plano de Stern, el cual se encuentra a una distancia de la superficie aproximada al radio de un ión hidratado o adsorbido sobre esta (parte rígida de la doble capa). Los iones con centro más allá de este plano de Stern forman la parte difusa de la doble capa.

En medio ácido se forman especies iónicas de la forma MOH_2^+ mientras en medio básico se forman especies del tipo MO^- . Dado esto, existe un pH en el cual se equilibran las especies positivas y negativas en la superficie de las partículas, dando una densidad de carga neta igual a 0. Este punto es conocido como punto de carga cero o PZC en sus siglas inglesas. Cuando no existe adsorción, se denomina punto isoeléctrico.

Para medir la estabilidad de las suspensiones se utiliza un parámetro conocido como potencial zeta, el cual es el potencial entre la parte rígida y difusa de la bicapa. Cuando se quieren suspensiones estables, se necesita que este valor de potencial zeta sea lo más alto posible.

A nivel de procesos, normalmente se trabaja con suspensiones concentradas. En este caso, el número de interacciones entre partículas es tal que se produce una desviación de la teoría de DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek), haciendo que las medidas de potencial zeta no sean fiables. Este tipo de suspensiones se caracterizan por medio de estudios reológicos, ya que la reología es más sensible en este caso a cambios debidos al uso de dispersantes, floculantes, espesantes, las condiciones de mezcla, etc. El término reología es un concepto genérico que engloba la caracterización del flujo y deformación de la materia. La reología demuestra que nada se mantiene inmutable, sino que la deformación de los materiales alcanza incluso a

materiales que consideramos rígidos. De esta manera, la reología define que existen materiales puramente elásticos, como los sólidos, puramente viscosos, como los líquidos, e infinitas posibilidades intermedias. Para definir qué es sólido y qué es líquido, se estableció lo que se conoce como el número de Deborah (D_e):

$$D_e = \tau/T$$

donde τ es el tiempo característico del material, tendiendo a infinito para un sólido puro y a 0 para un líquido puro (el agua por ejemplo presenta un tiempo característico de 10^{-12} s), y T es el tiempo característico del proceso de deformación.

Un ejemplo curioso de esto está recogido por Moreno en su libro “Reología de suspensiones cerámicas”¹¹⁷, donde explica que, en la Catedral de Chartres (Francia), desde su construcción hasta el momento actual, el grosor de las vidrieras ahora difiere sustancialmente entre la parte superior (mucho más fina que originalmente) y la parte inferior (mucho más gruesa que originalmente) debido al efecto de la gravedad sobre las moléculas del vidrio. Esto demuestra que, con suficiente tiempo, todo fluye.

Volviendo al concepto de flujo y deformación, cuando se aplica un esfuerzo cortante sobre una suspensión, a bajas fuerzas, esta suspensión presenta una deformación elástica, siguiendo la ley de Hooke, a saber:

$$\sigma = G \cdot \gamma$$

Donde G es el módulo de Young y γ el esfuerzo.

Mientras, dada un cierto esfuerzo, las partículas empiezan a fluir, siguiendo en el caso más sencillo un modelo newtoniano tal que:

$$\sigma = \eta \cdot \gamma'$$

Donde η es la viscosidad y γ' la velocidad de cizalla.

Un fluido presenta un comportamiento newtoniano cuando su deformación no depende ni de la velocidad del esfuerzo ni de los esfuerzos acumulados. Cuando un fluido se desvía de este modelo, se le llama no-newtoniano. La mayoría de suspensiones presentan una disminución de la viscosidad con el esfuerzo de cizalla, y se denominan fluidos pseudoplásticos.

Por otro lado, cuando la viscosidad aumenta con el esfuerzo de cizalla, estos fluidos son conocidos como dilatantes. Estos diferentes comportamientos se observan en la figura 1.13.

Además de la dependencia de la velocidad del esfuerzo cortante, el tiempo que este se aplica también varía la viscosidad, generando un efecto conocido como tixotropía. En el caso de los fluidos dilatantes, se conoce como antitixotropía o reopexia.

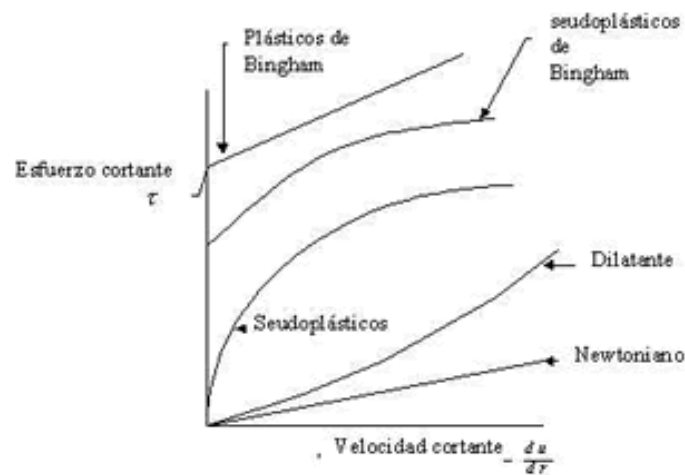


Figura 1.13. Diferentes comportamientos reológicos.

1.4.4. Secado por pulverización

El secado por pulverización o spray drying es un método de producción de polvo seco a partir de un líquido o suspensión mediante el secado rápido con un gas caliente. Este es el método preferido de secado de muchos materiales térmicamente sensibles tales como alimentos y productos farmacéuticos.¹¹⁹⁻¹²¹ Una distribución de tamaño de partícula consistente es una razón para el secado por proyección para algunos productos industriales, tales como los cerámicos en proyección térmica.¹²²⁻¹²⁴ El aire es el medio de secado habitual, sin embargo, si el líquido es un disolvente inflamable, tal como etanol, o el producto es sensible al oxígeno, se utiliza nitrógeno.

Un secador por pulverización es un dispositivo donde se toma una corriente de líquido o suspensión y se separa el soluto como un sólido en forma de gránulos y el disolvente en

forma de vapor. El sólido se recoge por lo general en un tambor o un ciclón. El flujo de entrada de líquido se pulveriza a través de una boquilla en una corriente de aire caliente y vaporiza el disolvente. Los sólidos se forman por secado de las gotas pulverizadas, y la humedad se elimina rápidamente formando aglomerados de sólido. La característica principal de la boquilla es que debe producir gránulos de tamaño adecuado con la mayor vaporización de agua posible. Los tamaños de gota pueden variar de 20 a 180 micras dependiendo de la boquilla.¹²⁵ Hay dos tipos principales de boquillas: boquilla de alta presión de fluido único (50 a 300 bares) y boquillas de dos fluidos, en las que un fluido es la suspensión que se seca y el otro fluido es el gas compresor (aire generalmente a 1-7 bares). Estas boquillas atomizadoras requieren de un método de dispersar las suspensiones. Los más comunes son de disco giratorio y de tobera giratoria de un solo fluido a alta presión. Alternativamente, para algunas aplicaciones se utilizan toberas de dos fluidos o por ultrasonidos. En el presente Trabajo se ha utilizado un atomizador de disco giratorio. Dependiendo de las necesidades del proceso, la caída de tamaños de 10 a 500 micras se puede lograr con las opciones apropiadas. Las aplicaciones más comunes están en el intervalo de diámetro de 500 a 200 micras.

Los secadores de pulverización más comunes se denominan de “single-effect” dado que sólo hay un flujo de secado en la parte superior de la cámara de secado (Figura 1.14). En la mayoría de los casos, el aire es soplado en co-corriente del líquido pulverizado. Con el fin de mejorar el secado de los gránulos de polvo y aumentar su fluidez en el secado, existen secadores de pulverización llamados secadores de Proyección por “multiple-effect”. En lugar de secar el líquido en una etapa, el secado se realiza a través de dos pasos: uno en la parte superior (como por efecto individual) y otro en un lecho estático integrado en la parte inferior de la cámara. La integración de este lecho fluidizado permite aglomerar las partículas finas y obtener gránulos que tienen comúnmente un tamaño de partícula medio dentro de un rango de 100 a 300 micras. Debido a este gran tamaño de partícula, éstos son polvos de flujo libre.

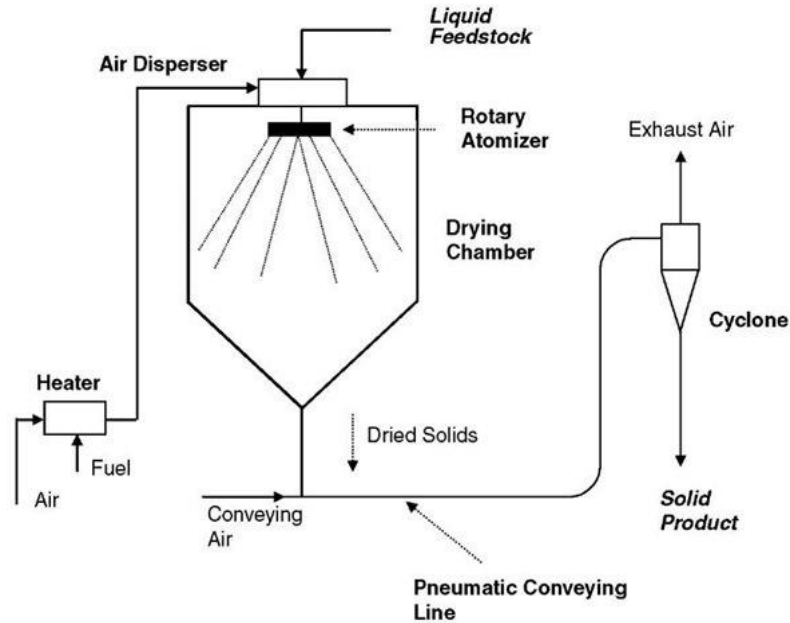


Figura 1.14. Esquema de un secador por pulverizado o spray drier.

Los polvos finos generados por la primera etapa de secado pueden ser reciclados en flujo continuo en la parte superior de la cámara (en todo el líquido pulverizado) o bien en la parte inferior en el interior del lecho fluidizado integrado. El secado del polvo se puede finalizar en una vibración de lecho fluidizado externo.

El gas de secado se puede hacer circular como un flujo en co-corriente o en contracorriente a la dirección del atomizador. El flujo co-corriente permite que las partículas tengan un tiempo de residencia más bajo dentro del sistema y el separador de partículas (típicamente un dispositivo de ciclón) funciona de manera más eficiente. El método de flujo en contracorriente permite un mayor tiempo de residencia de las partículas en la cámara y permite eliminar flujos de agua mayores.

Los secadores por pulverización pueden secar un producto muy rápidamente en comparación con otros métodos de secado. En la presente Tesis, el secado por pulverización o spray drying se ha utilizado para preparar polvos aptos para ser utilizados por la tecnología de proyección térmica, partiendo de suspensiones submicrónicas de NFC y partículas cerámicas, con el fin de obtener aglomerados micrónicos cerámicos funcionalizados mediante NFC.

1.5. Preparación de materiales compuestos nanofibras de carbono/metal

La preparación de aglomerados mediante el proceso de secado por pulverización puede presentar problemas cuando se trabaja con matrices metálicas, debido a su maleabilidad. Una alternativa para la introducción de fases minoritarias en una fase metálica es la molienda mecánica. Esta técnica, además, permite la nanoestructuración de la matriz.

Si bien el principal método comercial de fabricación de polvos metálicos aleados es la atomización¹²⁶⁻¹²⁹, en los últimos años, y coincidiendo con el desarrollo de los materiales compuestos de matriz metálica (Metal Matrix Composites, MMC), están surgiendo procesos basados en la molienda como un método eficaz para conseguir tanto aleaciones de difícil obtención por otros métodos como polvos de material compuesto. De todos ellos, uno de los más efectivos y de mayor interés es la atrición mecánica.

Mientras la atomización ha demostrado ser la técnica más favorable para la obtención de polvos prealeados, debido a un buen control de la composición química, tamaño, forma y distribución granulométrica de los mismos, los procesos de molienda presentan la ventaja de poder obtener composiciones inalcanzables por procesos como la atomización, elevando el contenido en solutos muy por encima de las composiciones de equilibrio y aumentando el porcentaje en refuerzos, eliminando los problemas de segregación y formación de aglomerados generalmente asociados a las mezclas pulvimetalúrgicas convencionales^{130,131}

La molienda mecánica es un proceso que involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante, además de que por esta técnica se obtienen aleaciones en el estado sólido. La molienda mecánica es una técnica con la cual es posible obtener materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento microestructural a que son llevadas las partículas de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, promoviendo una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

El proceso de molienda mecánica fue desarrollado en los años 60 buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. Se han obtenido aleaciones de base aluminio, titanio, silicio, molibdeno y níquel, entre otras, incluyendo los

intermetálicos del sistema Ni–Al, así como de sistemas binarios Al–Zr, Fe–Al o de sistemas ternarios Al–Ti–Co.¹³²⁻¹³⁶

La molienda mecánica es un método para fabricar aleaciones con un tamaño de grano nanométrico. La fabricación de las aleaciones por molienda mecánica tiene ventajas importantes sobre otros métodos o procesos, como son:

- Permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.
- Se obtienen aleaciones con una baja contaminación de oxígeno (mediante control de la atmósfera) y de hierro.
- Se puede obtener un producto con tamaño de grano nanométrico.
- Se forman por energía/deformación mecánica, por lo tanto, su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de fusión, tal como sucede en la fusión.
- No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.
- Los composites se forman mediante el uso de una fuerza externa, es decir, la combinación de los materiales a un nivel íntimo se realiza por la acción de una fuerza compresiva, a diferencia de la molienda convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundidos en un crisol.

En la práctica, la atrición mecánica se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes materiales. La mezcla es introducida en un molino de alta energía, donde las partículas de polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación submicrónica (Figura 1.15).

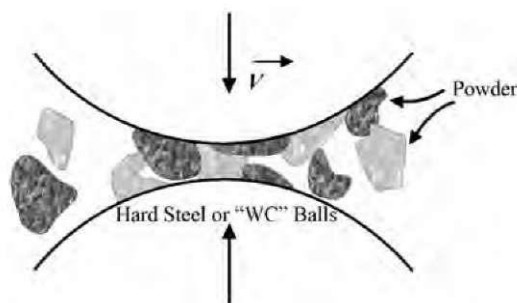


Figura 1.15. Esquema de la compresión de polvos por atrición mecánica.

Cabe destacar que este proceso requiere de equipos e instalaciones de menor coste que los procesos de fusión, y, como no es necesaria la utilización de altas temperaturas, es más seguro y menos contaminante, aunque tiene limitaciones como la producción de bajos volúmenes.

La molienda mecánica se caracteriza por varios parámetros que comprenden la materia prima utilizada, agentes de control, relación entre las bolas y la carga, intensidad de molienda, la atmósfera y el tipo de equipo utilizado.

Materias primas

La principal variable del proceso viene determinada por las características del polvo inicial, no tanto por su composición como por su respuesta específica a la hora de absorber la energía suministrada, lo que va a determinar el predominio de la soldadura o la fractura en el proceso. Debido a esto, se pueden clasificar las mezclas por la ductilidad de la materia prima en dúctil-dúctil, dúctil-frágil y frágil-frágil.^{137,138}

Agente de control.

A pesar de clasificar las mezclas por la ductilidad de la materia prima, se suele incluir un componente dúctil que actúe como soporte o matriz. Las partículas de polvo, sometidas a colisiones de alta energía dentro del molino, evolucionan a través de continuas soldaduras y fracturas. Sólo un adecuado equilibrio entre ambos fenómenos permite el avance del proceso de forma adecuada, debido a la tendencia a soldar del componente dúctil, lo que exige un agente controlador del proceso (Process Control Agent, PCA).^{139,140} Los PCA generalmente empleados se encuentran en forma de polvo, siendo absorbidos por las superficies de las partículas, con lo que se disminuye la tensión superficial y se evita la formación de aglomerados, permitiendo el avance del proceso.

Relación bolas/carga

La relación bolas/carga es también uno de los parámetros de mayor importancia en el aleado mecánico. Su importancia radica en que el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que lo hace el número de bolas.¹⁴¹ De esta forma, a medida que se incrementa el número de colisiones se favorecen los fenómenos de soldadura en frío

y fractura de las partículas de polvo atrapadas entre las bolas, fenómenos inherentes al proceso, al mismo tiempo que aumenta localmente la temperatura de molienda, lo que provoca finalmente una aceleración en el proceso de difusión.¹⁴² La relación bolas/carga se expresa en masa y oscila entre 10:1 y 20:1 para un molino de alta energía.

Intensidad de molienda

Cuando la intensidad de molienda aumenta, bien por la cantidad de bolas, bien por la densidad del material de las mismas, o bien por el incremento de la velocidad de colisión, la energía transferida a las partículas es mucho mayor por cada colisión y, por tanto, mayor es la energía a disipar en forma de calor y deformación.

Atmósfera controlada

La atmósfera en la cual se lleva a cabo la molienda ejerce una gran influencia sobre la contaminación del polvo. Para prevenir la oxidación y contaminación durante la molienda mecánica, el proceso se puede llevar a cabo en un molino que, previamente, ha sido desgasificado, y que está bajo presión y/o flujo de gas inerte. En la mayoría de los casos, la atmósfera empleada es argón, aunque algunos autores emplean otros gases como helio y nitrógeno.^{143,144}

La utilización de un sistema de control de la temperatura conectado a una alimentación de nitrógeno líquido permite trabajar tanto a temperatura ambiente como a temperatura criogénica, lo que significa que se puede trabajar en temperaturas cercanas a la Temperatura de Transición Dúctil-Frágil (Ductile-Brittle Transition Temperature, DBTT) de los materiales metálicos, introduciendo un nuevo factor para lograr la nanoestructuración de los polvos en tiempos más cortos y un mayor control sobre el proceso de formación de los composites.¹⁴⁵

Equipo de molienda

Se considera equipo de molienda al sistema formado por la vasija, contenedor o molino y los cuerpos moledores. Existen muchos tipos de molinos: horizontales convencionales, controlados por fuerzas magnéticas, de impacto o excéntricos, planetarios y de alta energía o “attritor”.^{146,147}

Las diferencias de funcionamiento entre todos ellos, así como las velocidades que alcanzan, están directamente relacionadas con su eficacia relativa, así como con la

energía de molienda suministrada por cada uno de ellos. No obstante, el diseño y el empleo de los molinos de alta energía es lo que ha permitido el avance real del proceso de aleación mecánica.

En el presente Trabajo, se ha elegido un molino de bolas por atrición (Figura 1.16)¹⁴⁸ para preparar los materiales compuestos nanofibras de carbono/metal, dado que permite obtener una cantidad de polvo suficiente para su proyección térmica, existen numerosas referencias bibliográficas del proceso y permite realizar ensayos en diferentes rangos de temperatura.^{149,150}

Estos molinos se caracterizan por contener unas hélices que son las que proporcionan el movimiento y la velocidad a las bolas, confiriendo al proceso una elevada energía de molienda. Además, frente a otros, estos equipos permiten el empleo de atmósferas controladas que preserven el polvo de contaminaciones durante el proceso.

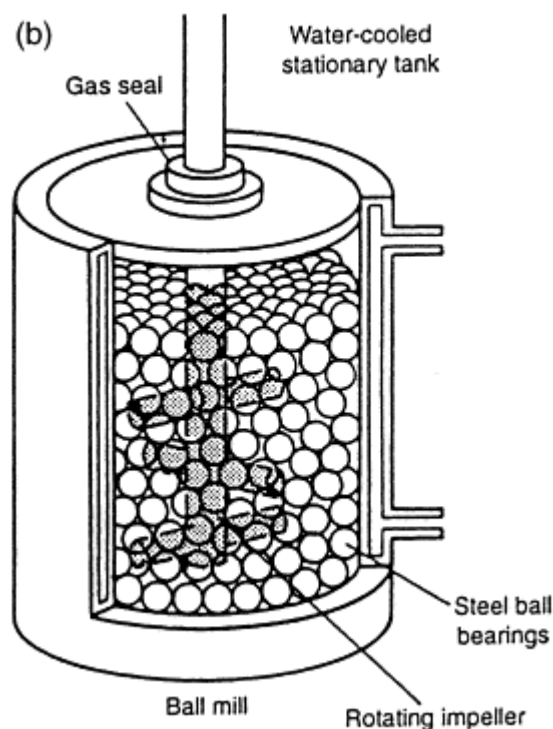


Figura 1.16. Esquema de un molino por atrición.¹⁴⁸

En diferentes trabajos basados en molienda mecánica se obtuvieron materiales que adoptaban una estructura nanocristalina,¹⁵¹ lo que provocó un creciente interés en el

estudio de las propiedades de estos materiales obtenidos por molienda mecánica. Pero persiste un problema, puesto que los materiales nanoestructurados y funcionalizados por molienda mecánica han de ser compactados, proceso que involucra presión y temperatura, destruyendo la estructura fina de los cristales. Este problema ha sido estudiado, encontrándose en la técnica de proyección fría una solución viable para mantener la nanoestructura tras el proceso de preparación de recubrimientos.^{150,151}

1.6. Preparación de recubrimientos de materiales compuestos nanofibras de carbono/cerámica y nanofibras de carbono/metal sobre acero por Proyección Térmica

La proyección por plasma es parte de la proyección térmica, un grupo de procesos en los que polvos metálicos o cerámicos finamente divididos se depositan en un estado fundido o semi-fundido sobre un sustrato preparado a través de un proceso térmico y cinético.¹⁵² En función de cómo se alcanza las variables de temperatura y velocidad en este proceso, podemos hablar de diferentes técnicas de proyección térmica (arco eléctrico, llama, plasma, HVOF, HVOF, CGS).

El plasma utilizado, con una temperatura de más de 8000°C a presión atmosférica, permite la fusión de cualquier material. Sin embargo, para evitar eficiencias de deposición demasiado bajas, la temperatura de fusión T_m debe ser al menos 300K inferior a la temperatura de vaporización o de descomposición del material.

Los materiales se inyectan dentro del plasma (descargas de RF) o el chorro de plasma (arcos DC) donde las partículas son aceleradas y fundidas o parcialmente fundidas, antes de que se aplanen y solidifiquen sobre el sustrato (formando “splats”, cuya sucesiva deposición va formando capa por capa el recubrimiento). El recubrimiento se forma por superposición de estos splats. (Figura 1.17)

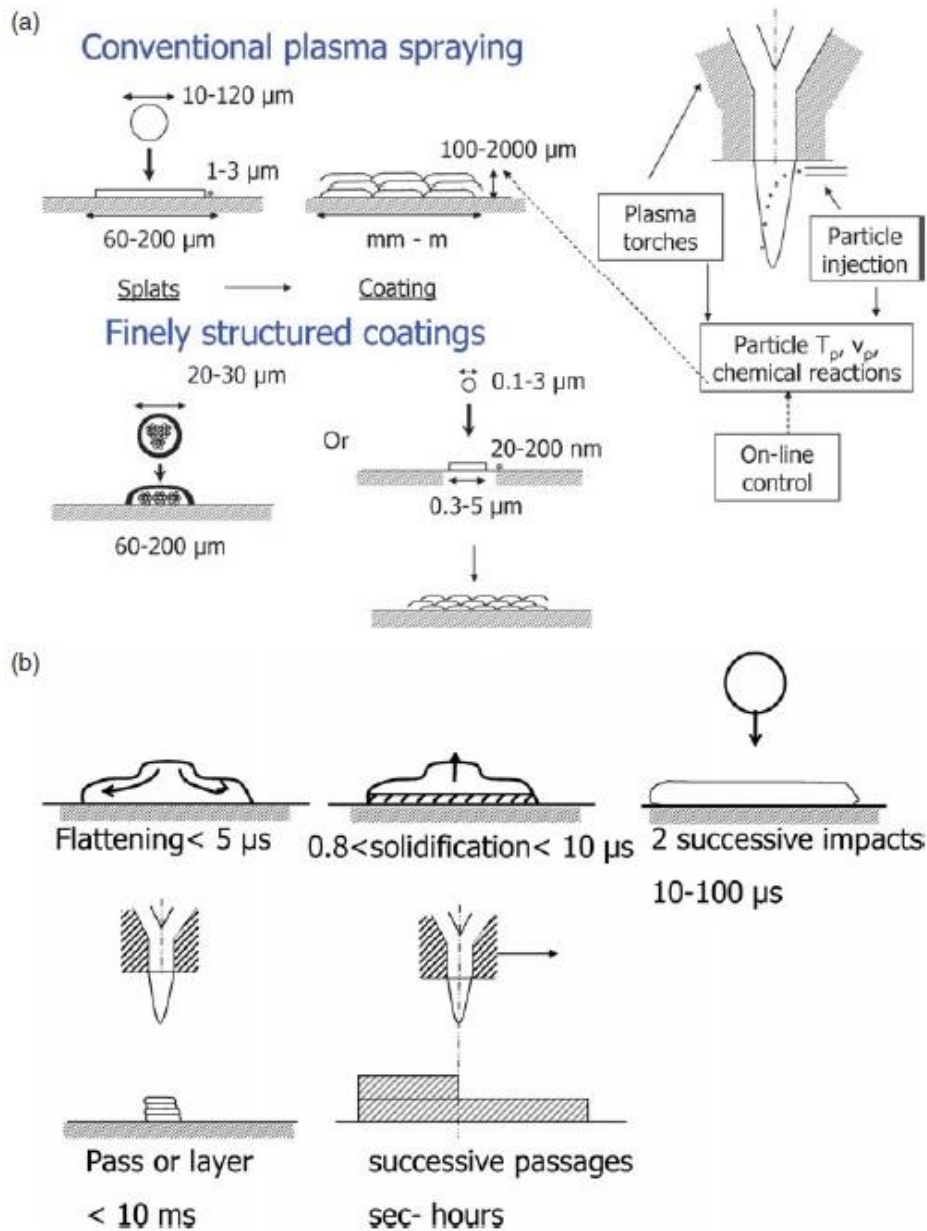


Figura 1.17. Principios de la formación de recubrimientos por proyección de plasma. a) Formación de splats y b) Escala de tiempos en la formación de un recubrimiento.

En la figura 1.17a se representa la forma en que las partículas transportadas por el gas portador e inyectada dentro del plasma forman splats y las sucesivas capas. De acuerdo con la velocidad de las partículas, tamaño, su tiempo de permanencia en el núcleo del plasma y su distribución en éste sufren diferentes estados de fusión, siendo diferente el proceso en partículas micrónicas, o submicrónicas. En la figura 1.17b se indica la amplia gama de tiempos involucrado en la formación de recubrimiento convencional

que varía de microsegundos a horas (el tamaño de las piezas determina este amplio rango de tiempos).

Numerosas industrias, han introducido esta tecnología en el entorno de fabricación. La proyección se utiliza generalmente para generar revestimientos de alto valor añadido. La combinación de material base (sustrato) / recubrimiento puede ser adaptado para proporcionar propiedades tales como resistencia al calor, desgaste, erosión y / o corrosión, así como un conjunto único de características de la superficie. Los recubrimientos también se utilizan para restaurar piezas desgastadas o mal mecanizadas, o por su capacidad para la fabricación casi en red de cerámicas, compuestos, y metales.

Los primeros sopletes de pulverización de plasma industrial (arcos DC) surgen en la década de 1960, pero sólo alrededor de una década después se introdujo en la industria. En la década de los 1980, con el inicio de la robotización, junto con el desarrollo de plasmas de descarga RF, se consolida la tecnología, mientras que en la década de 1990 se desarrollan principalmente sensores robustos capaces de trabajar en el duro entorno de las cabinas de proyección. Estos sensores permiten obtener información sobre la temperatura de la partícula (T_p), velocidad radial (v_p), y medir temperaturas en el sustrato y recubrimiento antes, durante y después (enfriamiento) de la pulverización (Figura 1.17a).

En esta década también se desarrollan nuevas antorchas de corriente continua (inyección axial, antorchas giratorias para pulverizar en los cilindros y antorchas RF supersónicas).

Por último, al principio del nuevo siglo, la mayoría de los esfuerzos se dirigen hacia el desarrollo de sistemas de circuito cerrado para un control en línea del proceso (con la ayuda de sensores de sólidos) para mejorar fiabilidad y reproducibilidad de proceso de recubrimiento, así como hacia la implementación de nuevos procesos para lograr recubrimientos submicrónicos y hasta nanoestructurados.

Hay que destacar que la mayoría de los avances durante estos cincuenta años se han logrado debido a una intensa investigación en el campo tanto experimental como teórico, pero aún quedan muchas incógnitas sobre las interacciones entre las partículas y el plasma y el proceso de formación de los recubrimientos.

La proyección térmica consiste en proyectar, mediante una corriente de gas o plasma, partículas fundidas o semifundidas que se unen sucesivamente a la superficie proyectada. De esta forma se consigue una modificación superficial de las piezas sometidas a determinadas condiciones, tales como altos niveles de rozamiento y desgaste, temperatura o ambientes corrosivos. Además de las aplicaciones protectoras, los recubrimientos superficiales permiten funcionalizar un material, es decir, proporcionarle unas características superficiales que el “bulk” del material no posee previamente. En esta funcionalización de recubrimientos, es donde las NFC juegan un papel trascendental. Sus propiedades, tanto mecánicas como de conductividad explicadas anteriormente, y el hecho de que permitan introducir una fase dispersa de nanofibras en otro material es tremendamente útil.

Capítulo 2. Objetivo y planteamiento de trabajo

El Objetivo principal de la presente Tesis Doctoral ha sido la obtención, mediante Proyección Térmica por Plasma Atmosférico, de recubrimientos densos de aceros, tanto con materiales compuestos nanofibras de carbono/mullita como con materiales compuestos nanofibras de carbono/aluminio, es decir, con materiales cerámicos y metálicos con fases dispersas de nanofibras de carbono, que presenten unas propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones específicas tales como la conductividad eléctrica a alta temperatura, la mejora de las aleaciones metálicas ligeras para aeronáutica o la fabricación de barreras térmicas o sensores termoelectrónicos.

Para alcanzar este objetivo, se plantearon a lo largo del trabajo los siguientes objetivos parciales:

- Preparación de materiales compuestos NFC/mullita en forma de polvos submicrónicos empleando, por un lado, NFC activadas superficialmente y sin funcionalizar y, por otro, NFC activadas superficialmente y funcionalizadas mediante recubrimientos de sílice-alúmina obtenidos “in situ” por síntesis sol-gel hidrotérmal asistida por microondas.
- Preparación de suspensiones estables y homogéneas de los polvos anteriores, mediante su estudio reológico, que puedan ser atomizadas mediante secado por pulverización para obtener aglomerados susceptibles de ser proyectados térmicamente.
- Preparación de materiales compuestos NFC/aluminio, mediante la técnica de molienda por atrición, en forma de polvos submicrónicos susceptibles de ser proyectados térmicamente.
- Preparación, mediante Proyección Térmica por Plasma Atmosférico, de recubrimientos densos de NFC/mullita y NFC/aluminio sobre aceros.
- Caracterización de las propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos.

Capítulo 3. Métodos y técnicas experimentales

3.1. *Materias primas*

3.1.1. Nanofibras de carbono

Se han empleado nanofibras de carbono con la denominación de GANF1 suministradas por Grupo Antolín Ingeniería (Burgos, España). Estas nanofibras de carbono son producidas bajo un método patentado por la empresa mediante el método de catalizador flotante de níquel a una temperatura de 1050-1100°C, utilizando hidrocarburos como benceno, hexanos y metanos como fuente de carbono. El catalizador metálico se introduce de manera continua por la parte superior de la cámara de reacción. El catalizador desciende a lo largo del horno y los hidrocarburos se descomponen sobre la superficie del catalizador dando lugar al crecimiento y engrosamiento de las nanofibras de carbono.

3.1.2. Mullita

Se ha utilizado una mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$) comercial de la casa Elfusa (Elfusa Trading SL, Málaga, España), de nombre comercial MUBS. Presenta un nivel de impurezas de 0.31% en peso de Fe_2O_3 , 0.23% en peso de CaO y 0.53% en peso de Na_2O . Se obtiene por fusión de arena de sílice y alúmina en hornos de arco eléctrico, lo que da lugar a un producto de baja expansión térmica y alta resistencia al choque térmico, que hace que la MUBS sea un excelente material para microfusión.

Este polvo original de mullita, debido a su elevado tamaño de partícula, no es apto para la preparación de suspensiones acuosas, por lo cual se realizó un proceso de molienda sobre el polvo hasta obtener tamaños submicrónicos de partícula. Este proceso de

molienda se ha realizado mediante un molino de atrición, modelo 01-HD/HDDM, de la empresa Union Process (Union Process, USA). Este aparato cuenta con un volumen de trabajo de 500 cm³, lo que ha permitido realizar moliendas de 100 g de material cada vez, con un volumen total de agua de 200 mL y 1000 g de bolas. Para asegurar que no se han formado aglomerados de partículas durante la molienda, y mejorar el rendimiento de ésta, se ha utilizado un 0.5% en peso respecto sólidos de una sal amónica de ácido poliacrílico (Poly Acrylic Acid, PAA). Esta sal actúa como dispersante, mejorando la homogeneidad del sistema y evitando la formación de aglomerados de partículas.

3.1.3. Aleación de aluminio Al12Si

La matriz metálica escogida en este trabajo ha sido una aleación de aluminio con un 12% en peso de silicio. Este polvo ha sido suministrado por Sultzer Metco (Sultzer Metco, EEUU) con referencia Amdry 355. Es un polvo esferoidal que se obtiene mediante atomización por gas a una temperatura de 600°C. La utilización de silicio aumenta la dureza y la resistencia a la abrasión, en tanto que reduce la contracción térmica, haciendo el polvo apto para su uso en proyección térmica. Además, su capacidad de deformación lo convierte en un buen candidato para la generación de composites mediante técnicas de molienda.

3.2. Métodos de obtención de materiales compuestos NFC/mullita

Se han utilizado dos métodos para la preparación de estos materiales: en primer lugar, a partir de mullita comercial y NFC activadas superficialmente en horno de microondas y sin funcionalizar; y, en segundo lugar, a partir de mullita comercial y NFC activadas superficialmente en horno de microondas y funcionalizadas mediante recubrimientos de alúmina-sílice obtenidos “in situ” por la técnica de sol-gel en combinación con la síntesis hidrotermal asistida por microondas.

3.2.1. Horno de microondas

Se ha empleado un horno de microondas comercial Modelo ETHOS One de la firma Milestone (Soriso, Italia), que funciona a 2450 MHz en forma multimodal (Figura 3.1). Está equipado con dos magnetrones con una potencia de 1600 W (800 W x2), que permiten suministrar una potencia de 1500 W en incrementos de 1 W. Estos magnetrones funcionan en conjunción con una cámara de premezcla situada en la parte posterior de la cavidad donde se combina la salida de las microondas desde los dos magnetrones, y un difusor giratorio de microondas en forma de pirámide que garantiza una distribución homogénea de las mismas a lo largo de toda la cavidad, evitando así la generación de puntos localizados calientes y fríos. El equipo se puede programar para ajustar los parámetros de reacción más importantes: potencia, temperatura, presión y tiempo. Dispone además de un motor que permite la agitación magnética del contenido de los vasos de reacción, de una plataforma giratoria para asegurar la incidencia homogénea de las microondas en todos los vasos de reacción, de control automático de temperatura y presión para la monitorización directa del contenido de los vasos, y de un software que permite el control “on-line” de temperatura/presión por regulación de la potencia de salida de las microondas.



Figura 3.1. Horno de microondas Modelo ETHOS One de la firma Milestone.

Las reacciones se llevan a cabo en vasos de reacción sellados de TFM de alta pureza de 100 mL de capacidad, insertados en una carcasa de seguridad fabricada en HTC (un nuevo polímero de altas prestaciones), que pueden trabajar hasta una temperatura máxima de 300 °C (Figura 3.2). Además de esta medida de protección, los vasos están equipados con una válvula de venteo para no exceder dentro del recipiente la presión máxima de trabajo de 100 bares. Asimismo, los vasos están equipados con sensores de presión y temperatura. Se puede trabajar hasta con 10 vasos simultáneamente, insertados dentro de un rotor. En cada experimento, se registró continuamente la evolución de tiempo, temperatura, presión y potencia.

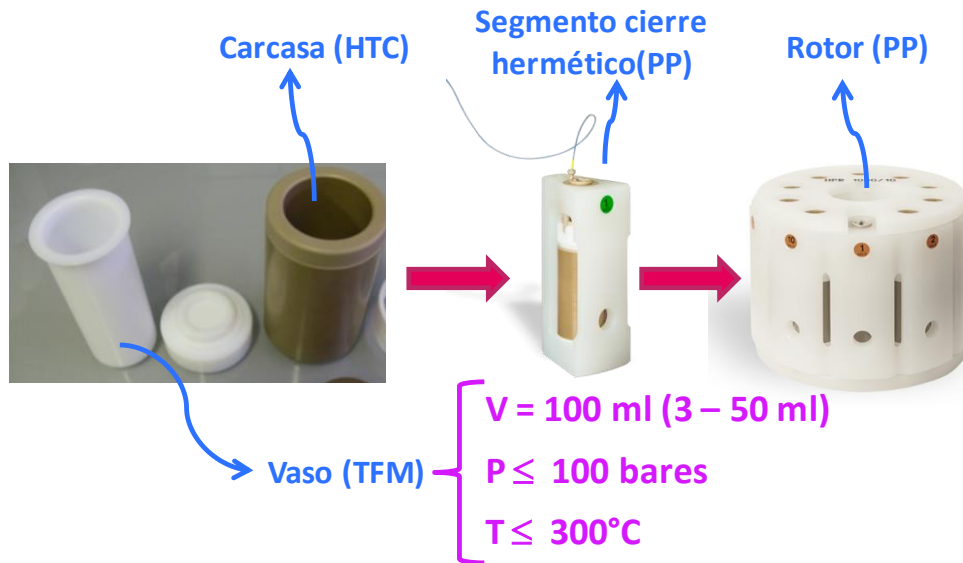


Figura 3.2. Vasos de reacción empleados en el horno de microondas ETHOS One de Milestone.

3.2.2. Activación superficial de las NFC

Las NFC se han activado superficialmente por tratamiento en el horno de microondas a 150°C a tres potencias de irradiación distintas (37, 70 y 150 W), a tres pH diferentes (4, 7 y 11) en medio acuoso y durante dos tiempos distintos (10 y 30 minutos). Fijar tres potencias, no permitiendo que el sistema caliente libremente, permite jugar con la cinética de calentamiento, dando mayor o menor energía al sistema, y pudiendo estudiar su efecto sobre las NFCs.

En cuanto al pH se ha ajustado, con HCl 0.1M o NaOH 0.1M, después de desaglomerar las NFCs mediante sonicación con baño de ultrasonidos a 33Hz durante 5 minutos. Las NFCs activadas se lavan primeramente con agua, después con etanol y se secan a 200°C durante 24 horas. Después del secado, las muestras se muelen a mano en húmedo utilizando acetona y se secan de nuevo a 100°C durante 20 minutos.

Realizar este estudio, previo a la funcionalización de las NFC, permite entender los efectos del medio sobre las mismas, el cual no puede ser determinado una vez recubiertas las NFC.

3.2.3. Preparación a partir de mullita comercial y NFC sin funcionalizar

Partiendo de los estudios sobre el comportamiento de las suspensiones de mullita comercial y NFC sin funcionalizar, los cuales se detallarán en el capítulo de resultados, el procedimiento para preparar aglomerados es el que sigue:

- Se pesan 544g de agua en un vaso de precipitados de 600 ml y se añaden 0.07 g del dispersante PAA con agitación constante mediante un agitador de aspas con disco de 50 mm a un máximo de 200 rpm.
- Se añaden 4.64g de NFC manteniendo la agitación a un máximo de 200 rpm.
- Seguidamente se dispersan las NFC mediante una sonda de ultrasonidos durante 2 minutos y vuelve a ponerse a agitación.
- Se añaden 3.48g de dispersante PAA manteniendo la agitación y 232g del polvo de mullita comercial previamente molido aumentando la velocidad de agitación a medida que se agrega el polvo.

Una vez preparada la suspensión, se procede a su atomización mediante un atomizador NIRO Mobile Minor (GEA NIRO, USA.) con un diámetro de boquilla de 2 mm y una presión de aire de 0.8 bares.

3.2.4. Preparación a partir de mullita comercial y NFC funcionalizadas mediante recubrimientos de alúmina-sílice obtenidos por síntesis sol-gel hidrotermal asistida por microondas.

La diferencia de este apartado con el anterior radica en la funcionalización de las NFC, la cual se ha llevado a cabo mediante el recubrimiento de las mismas con tres tipos de compuestos: sílice, alúmina y distintas combinaciones de alúmina-sílice.

3.2.4.1. Funcionalización de las NFC mediante recubrimientos de sílice

Se partió de tres relaciones teóricas SiO_2 :NFCs (1:1, 2:1 y 3:1) para valorar la cantidad necesaria de sílice para recubrir las NFCs. Las nanopartículas de SiO_2 se sintetizaron sobre las NFCs por calentamiento por microondas, partiendo de una dilución de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, MW 208,33 g / mol, Sigma Aldrich, Alemania) en etanol absoluto (EtOH, 0,789 g / ml, Sigma Aldrich, Alemania) de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 0.3, 0.15 o 0.1 g de NFCs se dispersaron en 10 ml de EtOH por ultrasonidos durante dos minutos. (Dependiendo de la relación SiO_2 :NFCs final buscada)
- A continuación se añadió 23,1 ml de TEOS y la solución resultante se ajustó a un volumen de 40 ml mediante la adición de EtOH.
- La solución se calentó mediante horno de microondas durante 30 minutos a 180°C , 450-600 W y 13 bares en agitación constante.
- El sólido resultante se recuperó mediante centrifugación y se lavó con EtOH tres veces, después se secó durante la noche a 200°C y finalmente fue molido manualmente en acetona hasta un tamaño máximo de polvo final de 100 micras.

3.2.4.2. Funcionalización de las NFC mediante recubrimientos de alúmina

Para funcionalizar las NFC mediante recubrimientos de alúmina, se partió de una relación Al_2O_3 :NFC 9:2. Las nanopartículas de Al_2O_3 se sintetizaron sobre las NFC mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas partiendo de una solución de nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MW 375,13 g/mol, Sigma Aldrich, Alemania) en agua de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se disolvieron 3,3 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de agua a temperatura ambiente.

- Se dispersaron 0,1 g de NFC en la solución resultante mediante ultrasonidos durante dos minutos.
- Se ajustó el pH a 4 (mediante HCl 0,1 M), 7 (mediante KOH 10M) o 11 (mediante KOH 10M) y el volumen se ajustó a 40 ml con agua.
- La solución se calentó durante 30 minutos a 180°C, 600W y 13 bares en agitación constante usando el horno de microondas.
- El sólido Al₂O₃-NFC se recuperó mediante centrifugación y se lavó tres veces con agua, después se secó durante la noche a 200°C y finalmente fue molido manualmente en acetona hasta un tamaño máximo de polvo final de 100 micras.

3.2.4.3. Funcionalización de las NFC mediante recubrimientos combinados de sílice y alúmina

Usando el trabajo previo con los óxidos de aluminio y de silicio, se procede a sintetizar recubrimientos combinados.

Para ello se han adoptado dos métodos diferentes:

El **primer método** utilizado consiste en la formación de recubrimientos de sílice alrededor de NFC seguido de recubrimientos de óxidos de aluminio con una relación 3:2 Al₂O₃: SiO₂. Para este propósito, el procedimiento seguido fue:

- 0,1 g de NFC se dispersaron en 10 ml de EtOH por ultrasonidos.
- Se añadieron 23,1 ml de TEOS y la solución resultante se ajustó a 40 ml de volumen mediante la adición de EtOH.
- Se calentó la solución en el horno microondas Milestone durante 30 minutos a 180°C, 600W y 12 bares. El sólido SiO₂-NFC se recuperó mediante centrifugación y se lavó con EtOH tres veces, después se secó durante la noche a 200°C y el sólido final se molturó a mano en acetona hasta un tamaño máximo

de polvo de 100 micras. Después de la molienda, 3,3 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 20 ml de agua a temperatura ambiente.

- 0,18 g del polvo SiO_2 -NFC se dispersan en la solución resultante mediante ultrasonidos durante dos minutos.
- El pH se ajustó a 6 (mediante KOH 10M) y el volumen se ajustó a 40 ml con agua.
- Se calentó la solución en el horno microondas Milestone durante 30 minutos a 180°C , 600W y 10 bares en agitación constante.
- El sólido resultante se recuperó mediante centrifugación, se lavó tres veces con agua, después se secó durante la noche a 200°C y una vez seco, se moltura manualmente en acetona hasta obtener un tamaño máximo de 100 micras.

El **segundo método** utilizado comienza con la formación de recubrimientos de óxido de aluminio alrededor de las NFC. Seguidamente se recubren los productos con SiO_2 , en una relación 3:2 Al_2O_3 : SiO_2 . El procedimiento es el que sigue:

- Se disuelven 3,3 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de agua a temperatura ambiente.
- Seguidamente, 0,1 g de NFC se dispersan en la solución resultante mediante ultrasonidos durante dos minutos.
- Se ajusta el pH a un valor de 6 (mediante KOH 10M) y el volumen se ajusta a 40 ml con agua.
- Se calienta la suspensión en el horno microondas Milestone durante 30 minutos a 180°C , 600W y 12 bares en agitación constante.
- El sólido resultante se recupera mediante centrifugación y se lava tres veces con agua, se seca durante 12 horas a 200°C y muele manualmente en acetona hasta un máximo de 100 micras.
- A continuación, 0,2 g de este polvo se dispersan en 10 ml de EtOH mediante ultrasonidos, Se añaden 23,1 ml de TEOS y la solución resultante se ajusta a 40 ml de volumen mediante la adición de EtOH.

- Se calienta la solución en un horno microondas Milestone durante 30 minutos a 180°C, 600W y 17 bares.
- El sólido final se recupera mediante centrifugación, lava con agua y EtOH tres veces y después se seca durante 12 horas a 200°C. Una vez hecho esto, el sólido SiO₂-Al₂O₃-NFC se moltura en acetona hasta un tamaño máximo de 100 micras.

En segundo lugar, se han preparado los materiales compuestos de NFC/mullita a partir de la mullita comercial y las NFC funcionalizadas.

- Se pesan 544g de agua en un vaso de precipitados de 600 ml y se añaden 0.05 g del dispersante PAA con agitación constante mediante un agitador de aspas con disco de 50 mm a un máximo de 200 rpm.
- Se añaden 4.64g de NFC funcionalizadas manteniendo la agitación a un máximo de 200 rpm.
- Seguidamente se dispersan las NFC mediante una sonda de ultrasonidos durante 2 minutos y vuelve a ponerse a agitación.
- Se añaden 3.48g de dispersante PAA manteniendo la agitación y 232g del polvo de mullita comercial previamente molido aumentando la velocidad de agitación a medida que se agrega el polvo.

Una vez preparada la suspensión, como en el [apartado 3.2.3](#), se procede a su atomización mediante un atomizador NIRO Mobile Minor (GEA NIRO, USA) con un diámetro de boquilla de 2 mm y una presión de aire de 0.8 bares.

3.3. Métodos de obtención de materiales compuestos NFC/Al₁₂Si

Se ha utilizado un molino por atrición modelo 01-HD/HDDM (Union Process, Ohio, USA). Este aparato (Figura 3.3), con una capacidad de 750 cm³ y un volumen de trabajo de 500 cm³, ha permitido trabajar en los diferentes regímenes necesarios. En todo el estudio llevado a cabo en la presente tesis, se ha mantenido la siguiente relación constante entre los polvos iniciales: 96% en peso de Al₁₂Si y 4 % en peso de NFC, lo

que equivale, considerando sus densidades aparentes, a un 54% en volumen de Al-12Si y a un 46% en volumen de NFC. Manteniendo esta relación constante, se han utilizado bolas de diferentes tamaños (5 y 3 mm) y diferentes relaciones entre bolas y polvo (20:1 y 10:1) para estudiar el mejor mecanismo de integrar las nanofibras de carbono dentro de la matriz de aluminio.



Figura 3.3. Molino por atrición modelo 01-HD/HDDM de la firma Union Process.

3.4. Técnicas de caracterización de material en polvo

3.4.1. Densidad

La densidad de un material puede determinarse mediante diferentes técnicas o de diferentes formas, cada una de las cuales aporta una información útil, tanto para la funcionalización de las nanofibras de carbono o para el estudio de suspensiones (caso de la densidad real) como para el trabajo con polvos para proyección térmica (caso de la densidad aparente o “bulk” y de la densidad vibrada o “vibrated-bulk”).

3.4.1.1. Densidad real

La densidad real se define como la relación entre la masa y el volumen. Este principio es aplicable en el caso de materiales compactos, pero en el caso de este Trabajo, donde los materiales de partida presentan defectos, factores de forma complejos que hacen difícil su empaquetamiento, porosidad, etc., se necesita una técnica más completa para valorar su densidad real. En la presente Tesis, se ha optado por la picnometría de helio, utilizándose un picnómetro Accupyc 1330 de la firma Micromeritics (Georgia, USA). Esta técnica se basa en llenar con helio una celda de volumen conocido donde se introduce la muestra problema. El helio es un gas que puede introducirse hasta en la microporosidad del material mientras ésta no sea cerrada, y mediante medida de presión, comparando con una celda referencia anexa, se obtiene un valor de volumen, a partir del cual se halla el valor de la densidad del material analizado. La celda problema presenta un volumen (V_{prob}) mientras que la celda de referencia anexa tiene un volumen conocido y calibrado de expansión (V_{ref}), estando ambas conectadas (Figura 3.4.). Mediante la ecuación general de gases se demuestra que:

$$V_{\text{muestra}} = V_{\text{prob}} - (V_{\text{ref}} / ((P_1 - P_2) / (P_2 - P_a)))$$

Donde:

V_{muestra} : Volumen polvo; V_{prob} : Volumen celda problema; V_{ref} : Volumen celda referencia; P_1 : Presión celda problema; P_2 : Presión celda referencia; P_a : Presión cuando se comunican las celdas; A partir de este valor, sabiendo la masa exacta de polvo, se determina la densidad real del polvo.

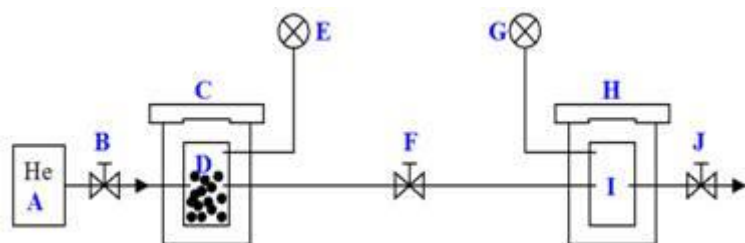


Figura 3.4. Representación esquemática de un picnómetro de helio, donde las dos celdas (D e I) se hayan conectadas por una válvula (F).

3.4.1.2. Densidad aparente y vibrada

La densidad aparente se ha medido según la norma ASTM-B-212-59. En este caso se hace fluir el polvo a través de un embudo Hall (Figura 3.5) hasta rebosar la probeta graduada de 25 mL, se enrasa y se pesa el polvo recogido.

En cuanto a la densidad aparente vibrada, su cálculo se hizo a partir del polvo medido mediante el método anterior, tras ponerlo en un baño de ultrasonidos y someterlo a vibración a una frecuencia de 37 Hz durante 5 minutos. El valor de volumen se midió como el valor medio de la curva de la superficie del polvo.

Estos dos valores se han calculado siempre de la misma muestra, de manera que nos permitan calcular el índice Hausner, el cual nos dará una idea de la fluidez del polvo. Un índice Hausner superior a 1.25 o inferior a 1 se considera indicativo de mala fluidez.

Este índice se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$H = \rho_{\text{vibrada}} / \rho_{\text{aparente}}$$

Donde:

H: Índice Hausner; ρ_{vibrada} : Densidad vibrada; ρ_{aparente} : Densidad aparente

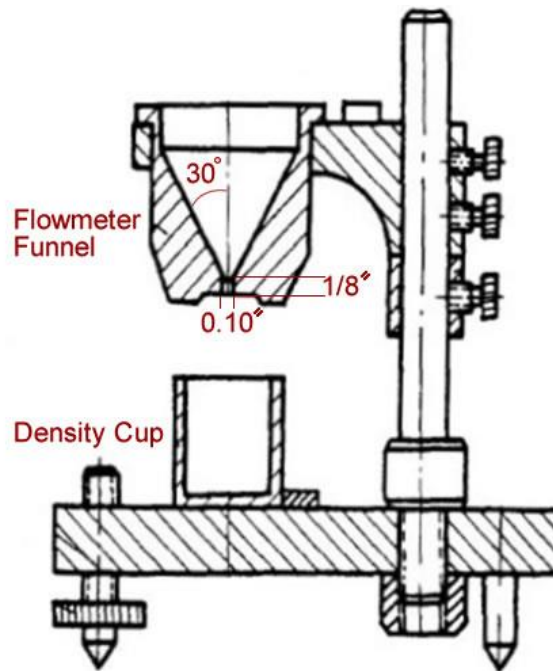


Figura 3.5. Representación esquemática del embudo Hall y recipiente de recogida.

3.4.2. Superficie específica y porosidad

La superficie específica de los materiales se define como el área superficial total de un material en relación a su masa total. La superficie específica de los materiales de partida es otro parámetro de gran importancia para el estudio de suspensiones y formación de polvos. Conocer la superficie específica permite calcular la superficie a recubrir mediante defloculantes en el caso de suspensiones, permite conocer la superficie a activar y su valor tras los procesos de activación superficial, permite calcular los reactivos iniciales para generar capas finas sobre nanofibras de carbono, y, con el mismo aparato, también permite tener una idea de la distribución de porosidad.

El cálculo de la superficie específica se hace a partir del modelo de isoterma de adsorción (Figura 3.6) desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.). Esta isoterma de adsorción de un gas sobre una superficie se basa en que el adsorbato cubre por completo la superficie del adsorbente con una monocapa o multicapas (Figura 3.7). La superficie específica se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$S_e = V_m S_0 / P$$

Donde:

V_m es el volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido, que se obtiene a partir del modelo de isoterma de adsorción B.E.T., S_0 es la superficie ocupada por 1 ml de adsorbato ($4.37 \text{ m}^2/\text{ml}$) y P es el peso de la muestra.

Para calcular tanto la superficie específica como la porosidad se ha utilizado un porosímetro ASAP 2000 de la firma Micromeritics (Georgia, USA) utilizando nitrógeno como gas adsorbido.

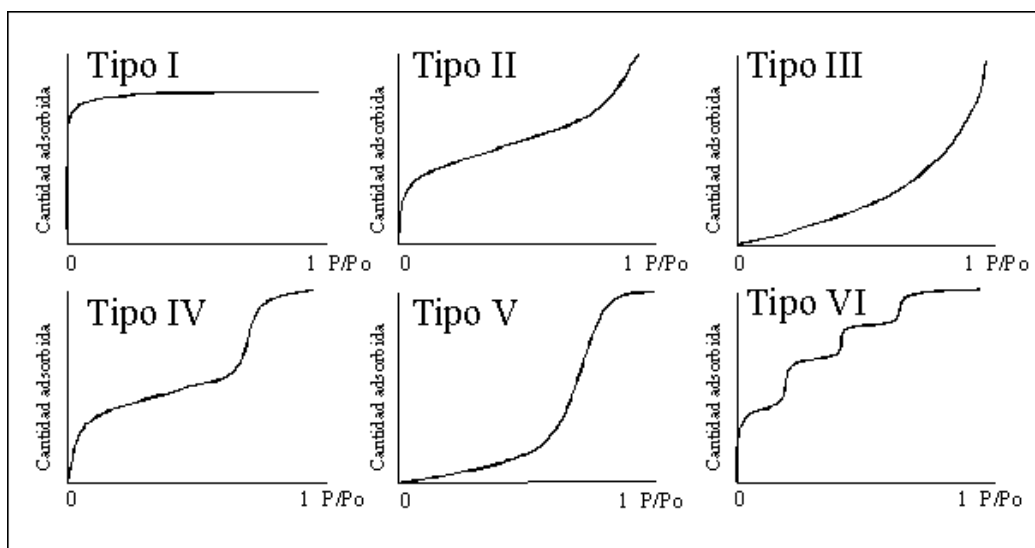


Figura 3.6. Diferentes tipos de isotermas de adsorción dependiendo de si la interacción adsorbente-adsorbido es alta (Tipo I), baja (Tipo III) o casos intermedios debidos a la porosidad o fuerzas de Van der Waals (Tipos II, IV, V y VI).

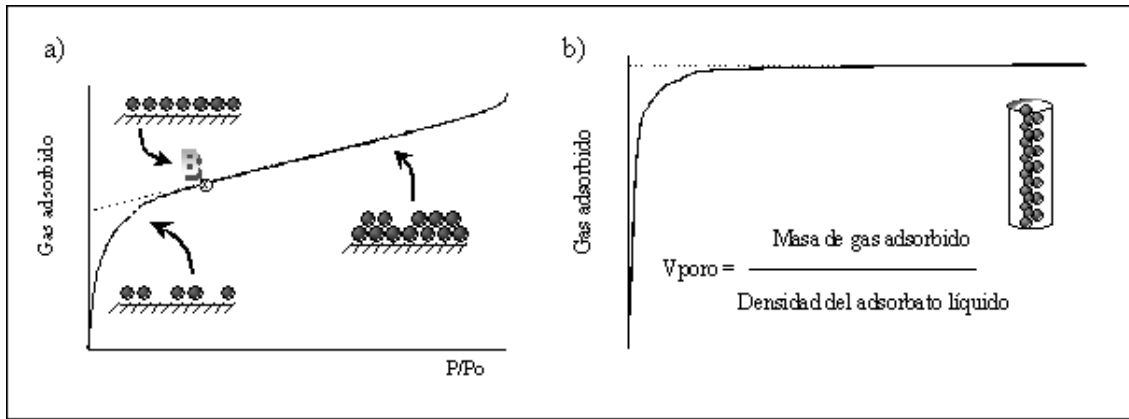


Figura 3.7. Modelo de adsorción en monocapas y multicapas.

3.4.3. Distribución de tamaños de partículas

Para cuantificar el rango de tamaños de partícula se ha utilizado un analizador por difracción láser de la casa Beckman Coulter, modelo LS 13 320 (California, USA) (Figura 3.8).



Figura 3.8. Analizador por difracción láser de la casa Beckman Coulter, modelo LS 13 320.

La difracción láser está basada en la conocida difracción dinámica de la luz (también llamada espectroscopia de correlación de fotones) que permite determinar tamaños de partículas de pequeño tamaño en una suspensión o de polímeros en solución (Figura

3.9). También se puede utilizar para determinar el comportamiento de suspensiones concentradas de polímeros.

Cuando la luz choca contra las partículas, la luz se dispersa en todas las direcciones (dispersión de Rayleigh), siempre y cuando las partículas sean pequeñas en comparación con la longitud de onda (por debajo de 250 nm). Si la fuente de luz es un láser, y por lo tanto es monocromática y coherente, se observa una fluctuación dependiente del tiempo en la intensidad de dispersión de la luz. Esta fluctuación se debe al hecho de que las pequeñas moléculas en soluciones están experimentando un movimiento browniano, por lo que la distancia entre las partículas dispersoras de luz en la solución está cambiando constantemente con el tiempo. Esta luz dispersada se somete a interferencias constructivas o destructivas por parte de las partículas circundantes, y dentro de esta fluctuación de intensidad, la información está contenida por la escala de tiempo de movimiento de las partículas o dispersores.

La información dinámica de las partículas se deriva de una autocorrelación de la traza de la intensidad registrada durante el experimento. La segunda curva de autocorrelación se genera a partir de la traza de la intensidad a partir de la siguiente función:

$$g^2(q; \tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \cdot \langle I(t) \rangle^{-2}$$

Donde $g^2(q; \tau)$ es la función de autocorrelación de segundo orden, q es el vector de onda, τ el tiempo de desfase y I la intensidad de señal.

Cuando el desfase de tiempo es corto, la correlación es alta debido a que las partículas no tienen la oportunidad de moverse en gran medida desde el estado inicial. Cuando los desfases de tiempo se hacen más largos, la correlación decae exponencialmente, lo que significa que, después de que haya transcurrido un período de tiempo largo, no existe una correlación entre la intensidad dispersada de los estados inicial y final. Este decaimiento exponencial está relacionado con el movimiento de las partículas, específicamente con el coeficiente de difusión. Para adaptarse a la desintegración (es decir, la función de autocorrelación), se utilizan métodos numéricos, sobre la base de cálculos de distribuciones asumidas. Si la muestra es monodispersa, el decaimiento es simplemente un solo exponencial. Aplicando la ecuación Siegert, se puede referir la función de autocorrelación de segundo orden, como una de primer orden tal que:

$$g^2(q; \tau) = 1 + \beta [g^1(q; \tau)]^2$$

Donde el parámetro β es un factor de corrección que depende de la geometría y la alineación del haz de láser en la configuración de la dispersión de la luz

Se puede definir esta función como $g^1(q;T)=\exp(-T \cdot \Gamma)$

Donde $\Gamma=q^2 \cdot D_t$ y $q=(4\pi n_o/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$

Siendo Γ : caída de señal, n_o : índice de refracción, λ : longitud de onda del láser y θ : el ángulo entre celda y detector.

Esta ecuación $g^1(q;T)=\exp(-T \cdot \Gamma)$ es proporcional a la luz dispersa por una partícula de tamaño conocido, y haciendo una integral para un sistema polidisperso, el tamaño de partícula de la distribución puede cuantificarse.

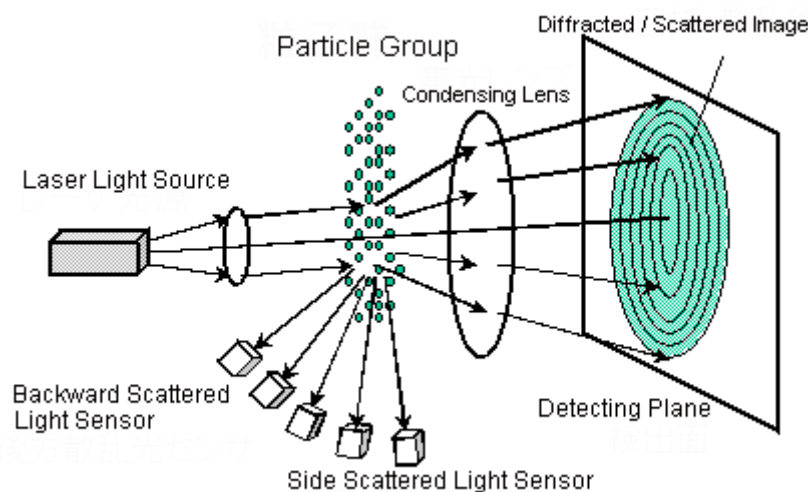


Figura 3.9. Representación de dispersión láser por parte de una suspensión de partículas discretas

3.4.4. Microscopía electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan información sobre las características topográficas, morfología, distribución de fases e incluso composición elemental (si existe el dispositivo adecuado, como se comenta en el Apartado 3.4.4.3)

de muestras. Dentro de la microscopía electrónica, se han empleado dos técnicas: la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión.

3.4.4.1. Microscopía electrónica de barrido

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) y mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy) se abordó, respectivamente, con los equipos JSM-5310 de la firma JEOL (Japón) (Figura 3.10) y S-4100FE de la firma Hitachi (Japón) (Figura 3.11). Las muestras se recubren con una fina capa de oro de $\approx 100 \text{ \AA}$ y se unen con el portamuestras mediante grafito para asegurar la conducción eléctrica. En ambos casos, se utiliza un haz de electrones focalizados que se aceleran a alta energía, cuyas trayectorias y energías se orientan e igualan mediante lentes electromagnéticas y aperturas, hasta que inciden sobre la muestra, interaccionando y generando señales, en este caso los electrones retrodispersados y los secundarios. La diferencia que existe entre ambos equipos es la profundidad de campo, que es la propiedad por la cual zonas a diferentes distancias de la lente están en foco dando apariencia de 3D. Esta diferencia también determina la resolución, que es la menor distancia que se puede resolver entre dos puntos de la muestra, siendo en ambos casos mayores para el microscopio de emisión de campo.



Figura 3.10. Equipo SEM modelo JSM-5310 de la firma JEOL



Figura 3.11. Equipo FESEM modelo S-4100FE de la firma Hitachi

3.4.4.2. Microscopía electrónica de transmisión

El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) y mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy) se llevó a cabo, respectivamente, con los equipos H-7100 de la firma Hitachi (Japón) (Figura 3.12) y JEM 2100 de la firma JEOL (Japón) (Figura 3.13). Para su observación, las muestras, si están en forma de lámina fina se embuten en una resina conductora, y si están en forma de polvo se depositan en una rejilla conductora. El equipo puede recoger dos tipos de imágenes: las de campo claro, que corresponde al haz transmitido, y por tanto, a zonas de la muestra menos densas o más delgadas, y las de campo oscuro, que representa los electrones dispersados o difractados, y que correspondería a las zonas más densas del material.

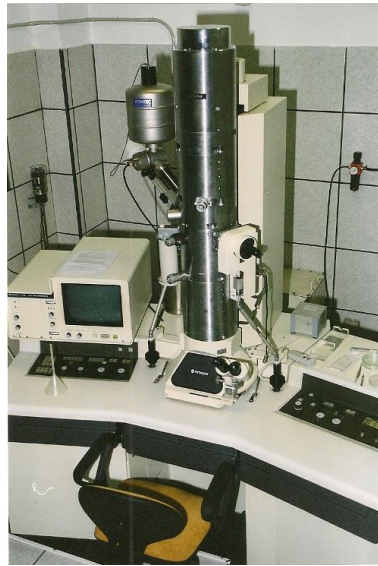


Figura 3.12. Equipo TEM modelo H-7100 de la firma Hitachi



Figura 3.13. Equipo HRTEM modelo JEM 2100 de la firma JEOL

3.4.4.3. Microanálisis por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X

El microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (EDX, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) es un sistema, acoplado tanto al equipo de SEM como al de FESEM, que permite llevar a cabo análisis químicos elementales cualitativos y semicuantitativos en las muestras observadas. Estos microanálisis se

pueden llevar a cabo en forma puntual (“spot”) o en forma de barrido (“mapping”). Se fundamenta en la interacción de los electrones con la materia, que al incidir producen una ionización de la misma, generando una radiación de rayos X característica, que depende del nivel atómico.

3.4.5. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) es uno de los fenómenos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de longitud de onda determinada con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Figura 3.14). Este fenómeno de dispersión se puede explicar mediante la ley de Bragg ($n\lambda=2d \text{ sen } \theta$), que predice las direcciones en que se producirán estas interferencias constructivas. Para medir esta difracción, se utiliza un difractómetro de rayos X, el cual hace rotar la muestra entre 0 y 90° de incidencia con el haz en nuestro caso, de manera que se registran los patrones difractados para este rango de ángulos. La suma de todos los patrones nos da el difractograma (se muestra un ejemplo en la Figura 3.15) que nos permite deducir las fases presentes en nuestra muestra. En el caso de este trabajo se utilizó un difractómetro PANalytical X’Pert PRO MPD, modelo DY 3197 (Holanda) (Figura 3.16).

La utilización de esta técnica nos permite también calcular la grafitización de las nanofibras de carbono, a partir de una simple ecuación que relaciona el espaciado entre planos del plano cristalino 002 con el espaciado para el mismo plano en el carbono negro.¹⁵³

$$\% \text{ grafitización} = (3.448 - d_{002} \text{ amstrongs}) / (3.44 - 3.354 \text{ amstrongs}) * 100$$

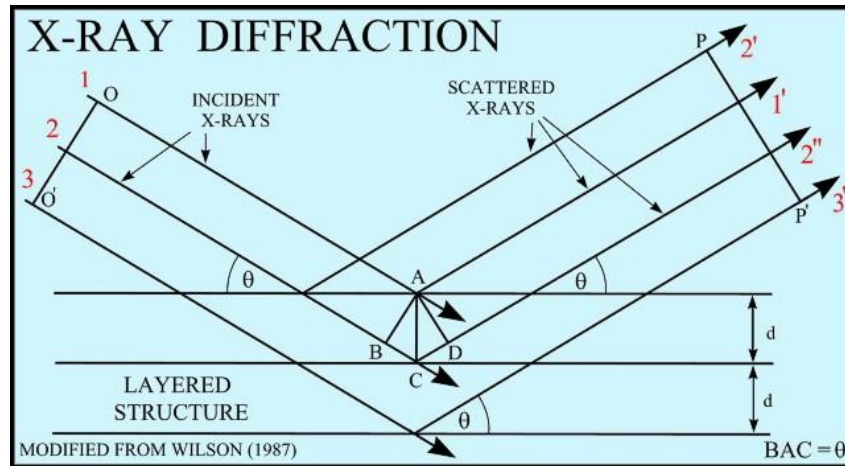


Figura 3.14. Diagrama de difracción de rayos X sobre una superficie.

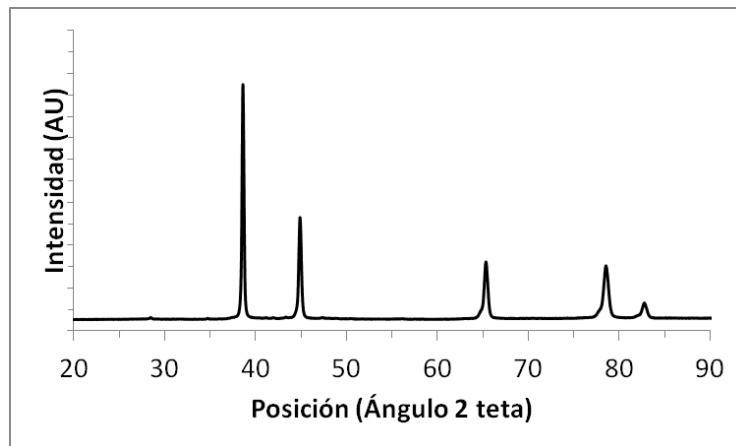


Figura 3.15. Ejemplo de difractograma.



Figura 3.16. Equipo de XRD PANalytical X'Pert PRO MPD, modelo DY 3197.

3.4.6. Espectroscopia Raman

Una de las técnicas más útiles para la caracterización estructural de las NFC ha sido la espectroscopia Raman. Esta técnica se basa en los fenómenos de dispersión inelástica (dispersión Raman) de la luz monocromática, típicamente de un láser, por parte de la muestra. La luz láser interactúa con los fotones del sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimenten un desplazamiento hacia arriba (Stokes) o hacia abajo (Anti-Stokes). El desplazamiento en energía da información sobre los modos del fonón en el sistema (Figura 3.17). Esta dispersión se encuentra en competencia con la dispersión Rayleigh, de mayor intensidad, lo que hacía difícil determinar las emisiones Raman cuando el número de sucesos era 10^{-4} veces menor que las emisiones Rayleigh.

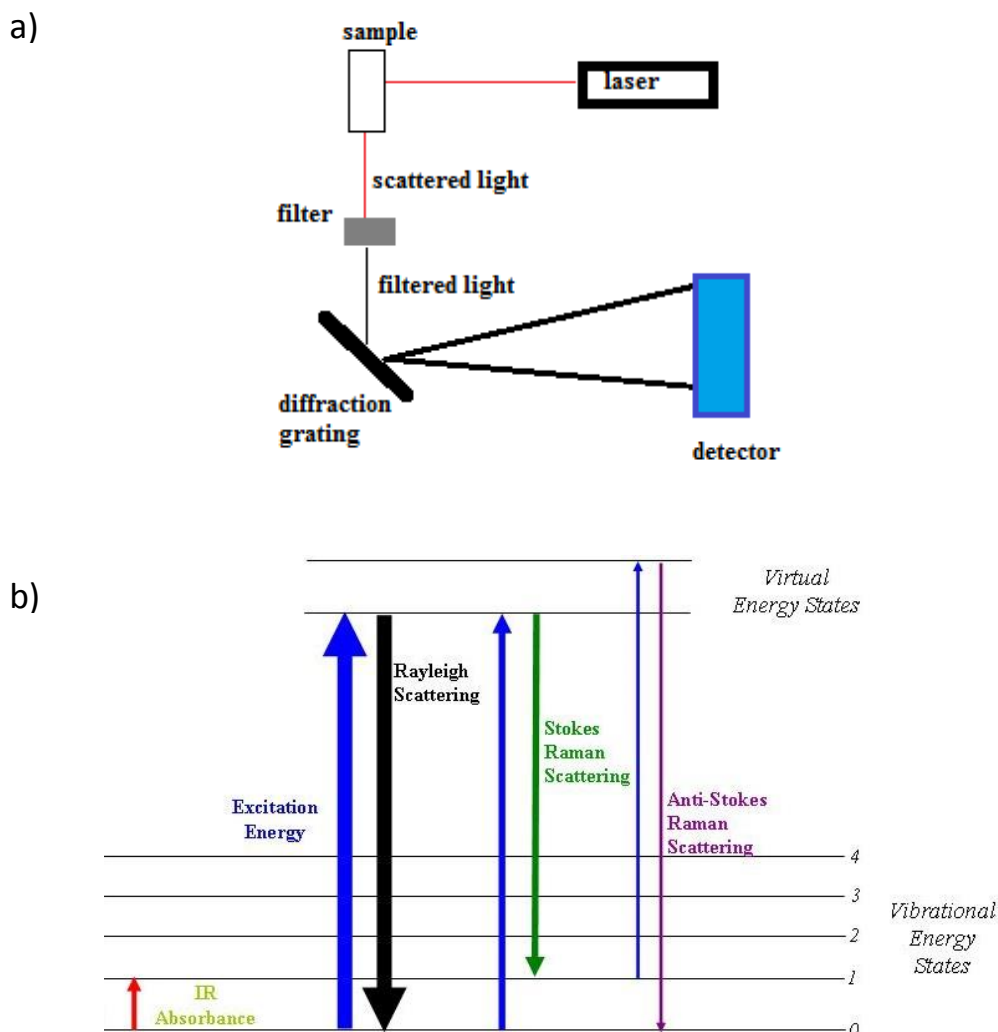


Figura 3.17. Representación esquemática de a) espectrómetro Raman y b) energías de excitación Raman y Rayleigh.

Pero en los últimos 12 años, la espectroscopía Raman ha demostrado una gran utilidad en para determinación estructural de nanomateriales de carbono como nanotubos, nanofibras, grafeno y fullerenos.¹⁵⁴⁻¹⁶⁰ Esto es debido a dos hechos: por un lado, la mejora en la sensibilidad de los equipos de detección y filtrado de la señal, lo que ha permitido hacer de la espectroscopía Raman una técnica fiable para la cuantificación; y por otro, el hecho que las dispersiones Raman elevan su probabilidad exponencialmente en los límites de grano, siendo una técnica muy útil para determinar los cambios estructurales en materiales nanocristalinos. Las nanofibras de carbono, dada su estructura de capas de grafeno enrolladas con un diámetro inferior a los 100 nm, son ideales para esta determinación.

La principal utilidad de la espectroscopía Raman en el presente trabajo es la determinación de defectos y desorden en la estructura sp^2 planar de las NFC. Existen tres clasificaciones de desorden desde grafito a carbón amorfo, que pueden ser cuantificadas por separado mediante espectroscopía Raman:¹⁶¹

1. De grafito (sp^2) a grafito nanocristalino (sp^2).
2. De grafito nanocristalino (sp^2) a carbono ligeramente amorfo (sp^3).
3. De carbono ligeramente amorfo (sp^3) a totalmente amorfo (sp^3).

En el presente estudio, sólo se considera el tipo 1, caracterizado por la banda D (1337 cm^{-1}), correspondiente al desorden en la estructura, y por la banda G (1580 cm^{-1}), asociada a la fase gráfitica. La relación de intensidades entre ambas bandas, $R=I_D/I_G$, permite determinar el desorden en la estructura de manera directa, así como¹⁶²⁻¹⁶⁴ el tamaño cristalino (L_a) y la densidad de defectos (n_D) a partir de las ecuaciones:

$$L_a=C(\lambda)/R$$

$$n_D^2(\text{cm}^{-2}) = 7.3 \cdot 10^{-9} E_L^4 \cdot R$$

Donde $C(\lambda)$ es un coeficiente dependiente de la longitud de onda incidente y E_L es la energía de excitación del láser, dependiente de la potencia de láser y la constante de Planck.

Los espectros Raman se han obtenido para muestras en condiciones ambientales sobre portamuestras de vidrio, utilizando un equipo LabRam HR 800 de la firma Jobin-Ivon

(Francia) (Figura 3.18) con un detector CCD, aplicando un haz láser a 532 nm con una potencia de entre 0.5 y 4mW, dependiendo de la muestra a estudiar.



Figura 3.18. Espectrómetro Raman LabRam HR 800 de la firma Jobin-Ivon.

3.4.7. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico

El análisis térmico diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis) se basa en el registro de la temperatura de una muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte, en este caso γ -alúmina, cuando ambos materiales se calientan o enfrían a una velocidad constante en una atmósfera controlada. Los cambios de temperatura de la muestra con respecto a la referencia se deben a procesos endotérmicos o exotérmicos que tienen lugar en ella, dando lugar, respectivamente, a mínimos y máximos en el termograma registrado. Por otro lado, el análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis) detecta variaciones de peso de la muestra que se producen durante el calentamiento o enfriamiento de la misma. Ambos análisis están fuertemente influenciados por la velocidad de calentamiento empleada.

En este caso, tanto la curva de DTA como la de TGA se registraron simultáneamente utilizando un termoanalizador STA 409 de la firma Netzsch (Alemania) (Figura 3.19). Todos los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 1000°C.



Figura 3.19. Equipo de DTA-TGA modelo STA 409 de la firma Netzsch.

3.4.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica no destructiva donde la muestra se ilumina con radiación X a 1.5KV en un vacío ultra alto. El efecto fotoeléctrico causado por los rayos X conduce a la producción de fotoelectrones, el espectro de energía de los cuales se puede determinar en un espectrómetro de rayos beta.

Este espectro de energía nos permite determinar la composición de la muestra, ya que medidas las energías cinéticas de los fotoelectrones emitidos, E_K , y conociendo la energía del fotón $h\nu$, podemos trazar las energías de enlace de los fotoelectrones, E_B , en un espectro utilizando la ecuación de Einstein: $E_K = h\nu - E_B$

Dado que las energías de unión de los orbitales electrónicos en los átomos son conocidas, las posiciones de los picos en el espectro nos permiten identificar la composición atómica de la superficie de la muestra.

La medición de las áreas relativas de los picos permite la determinación semicuantitativa de la composición. Debido a que la emisión de fotoelectrones es fuertemente atenuada por el paso a través del material, la información sobre composición obtenida proviene de la superficie de la muestra, con una profundidad del orden de 5-10 nm.

Aparte de estas características, la formación de enlaces químicos genera un desplazamiento en la posición de los picos debido a variaciones en la energía cinética de los fotoelectrones. Este hecho permite determinar estados de oxidación y enlaces,

tomando el nombre de espectroscopía electrónica de análisis químico (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis o ESCA).

Como contrapunto, sus principales desventajas son su relativa falta de sensibilidad (límite de detección ~ 1%) y la resolución espacial limitada.

El equipo empleado ha sido el modelo ESCA-5500 Multitechnique System de la firma Physical Electronics, USA (Figura 3.20). Este equipo cuenta con una fuente monocromática de rayos X (Línea $K\alpha$ del aluminio con una energía de 1486.6 eV y 350 W) perpendicular al analizador y calibrado usando la línea 3d5/2 de la plata con un ancho a media altura (FWHM) de 0.8eV. Todas las mediciones se han hecho en ultra alto vacío (UHV) con una presión de entre 5×10^{-9} y 2×10^{-8} torr.

Se cuantificaron los picos en las áreas entre 538 y 528 eV (caso oxígeno) y 292 y 279 eV (caso carbono).



Figura 3.20. Equipo de XPS modelo ESCA-5500 Multitechnique System de la firma Physical Electronics, USA

3.5. Preparación de suspensiones

Se prepararon suspensiones concentradas de polvo molido submicrónico de mullita comercial al 30, 40 y 50% en volumen con diferentes contenidos del dispersante PAA (0.8, 1.0 y 1.5 % en peso). A su vez, se prepararon suspensiones concentradas de mezclas de mullita comercial molida / NFCs molidas con cargas de sólidos de 30 y 40% volumen y diferentes contenidos de PAA (0.8, 1.0 y 1.5 % en peso) utilizando contenidos relativos de NFCs de 1 y 2 % en peso con respecto a la masa de mullita. Para estas últimas suspensiones se emplearon las NFCs tanto sin funcionalizar como funcionalizadas.

En cuanto al procedimiento utilizado para preparar estas suspensiones:

- Se pesan la cantidad a usar de agua en un vaso de precipitados de volumen adecuado y se añaden la cantidad de dispersante correspondiente a las NFC con agitación constante mediante un agitador de aspas a un máximo de 200 rpm.
- Se añaden las NFC, en los casos que sea necesario, manteniendo la agitación a un máximo de 200 rpm, se dispersan las NFC mediante una sonda de ultrasonidos durante 2 minutos y vuelve a ponerse a agitación.
- Se añade la cantidad de dispersante correspondiente a la mullita manteniendo la agitación y seguidamente el polvo de mullita comercial previamente molido aumentando la velocidad de agitación a medida que se agrega el polvo.
- Se sónica durante 5 minutos para eliminar posibles burbujas.
- Se mide la viscosidad de la suspensión.

3.6. Técnicas de caracterización de suspensiones

3.6.1. Potencial zeta

La determinación de la carga superficial, o potencial ζ , se llevó a cabo mediante el equipo Zetasizer Nano ZS de la firma Malvern (Reino Unido) (Figura 3.21), mediante la combinación de la técnica de electroforesis y la velocimetría de efecto Doppler, llamada electroforesis láser Doppler. Mediante esta técnica se mide la velocidad con la que se mueven las partículas en el seno de un líquido bajo la acción un campo eléctrico, que provoca el desplazamiento de dichas partículas hacia el electrodo de carga opuesta, generando un movimiento viscoso en sentido contrario. Cuando ambos movimientos se equilibran, la partícula se desplaza con velocidad constante, que es lo que se conoce como movilidad electroforética, (U_E), que se relaciona con el potencial ζ mediante la ecuación de Henry:

$$U_E = f(Ka) \frac{2 \varepsilon \zeta}{3 \eta}$$

donde $f(Ka)$ es la función de Henry, cuyo valor es de 1.5 empleando la aproximación de Smoluchowski, ε es la constante dieléctrica, ζ es el potencial zeta y η es la viscosidad del medio. La luz dispersada por la muestra en un ángulo de 17° se combina con un haz de referencia, provocando fluctuaciones en la intensidad de la señal, y la velocidad de estas fluctuaciones es proporcional a la velocidad de las partículas.

Las medidas de potencial ζ se realizaron sobre suspensiones de 100 mg/l preparadas utilizando KCl 10^{-2} M como electrolito inerte. El pH se ajustó añadiendo HCl y KOH 10^{-1} M hasta el valor seleccionado, y a continuación se homogeneizó haciendo uso de una sonda de ultrasonidos durante 2 minutos para romper los aglomerados (Ultrasonication Probe, UP 400S, Hielscher, Alemania). Por último, se volvió a reajustar el pH y se midió. Pasadas 24 horas en un agitador orbital para estabilizar la doble capa sobre la superficie y alcanzar el equilibrio del sistema, se procedió a repetir la medida. El número de medidas por cada muestra fue igual o superior a 3, rellenando la celda de medida con muestra fresca cada vez.



Figura 3.21. Equipo de electroforesis láser Doppler Zetasizer Nano ZS de la firma Malvern

3.6.2. Reología

Las suspensiones han sido caracterizadas por medio de estudios reológicos de su viscosidad. El comportamiento reológico de todas las suspensiones preparadas se llevó a cabo con un reómetro RS50, de Haake Thermo Electron Co. (Alemania) que funciona en condiciones de velocidad de cizallamiento controlada (Control Rate, CR). Este reómetro y su esquema se muestran en la Figura 3.22. El sistema del sensor consiste en un rotor de doble cono (con un diámetro del cono de 60 mm y un ángulo de cono de 2°) y una placa estacionaria. Este sistema está rodeado por una pared cilíndrica. La cámara está protegida con una trampa de disolvente para reducir los fenómenos de evaporación. Las mediciones se realizaron mediante el aumento de la velocidad de cizallamiento de 0 a 1000 s⁻¹ en 5 min, manteniendo a 1000 s⁻¹ durante 2 min y retorno a 0 en 5 min. La temperatura se mantuvo constante a 25 °C.

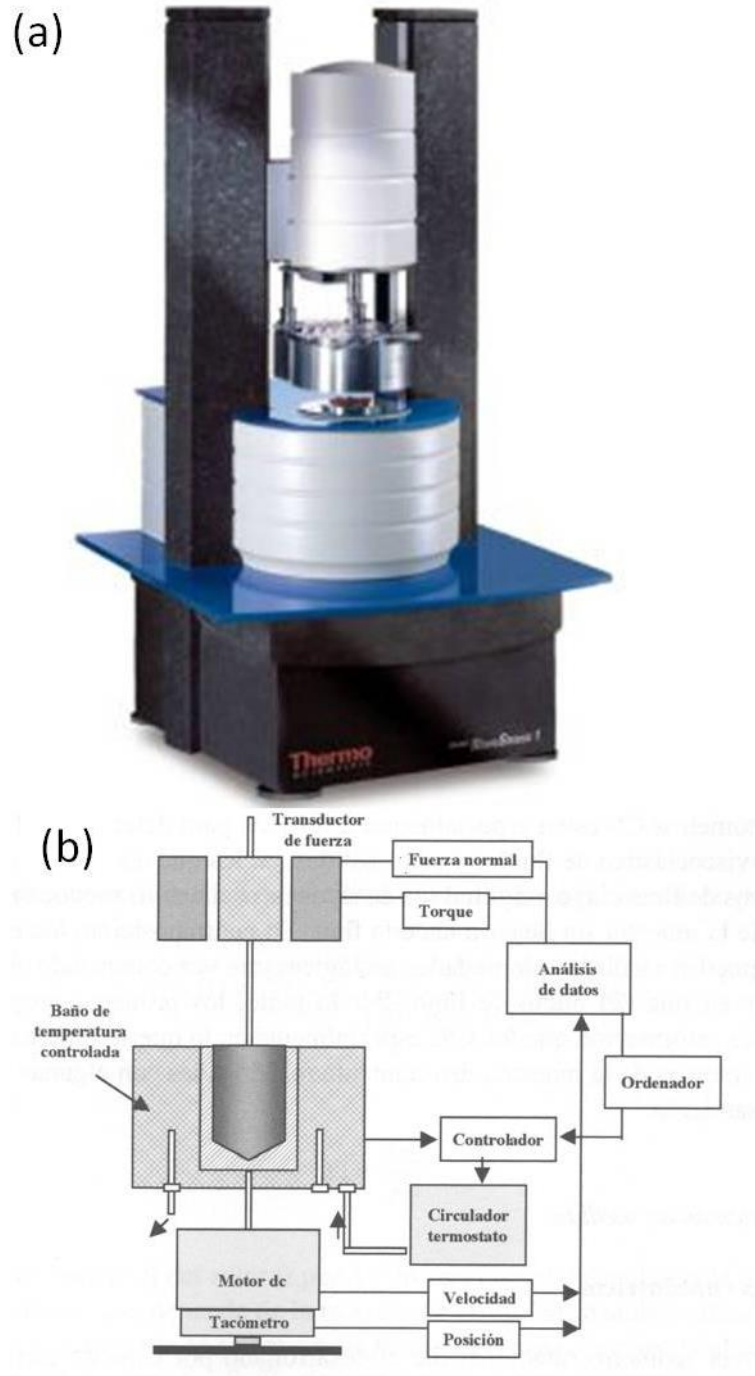


Figura 3.22. a) Reómetro Haake RS50 y b) Esquema del mismo .

3.7. Obtención de aglomerados por atomización

Para aglomerar, mediante secado por pulverización, las partículas de los materiales compuestos NFC/mullita obtenidos tanto a partir de NFCs sin funcionalizar como

funcionalizadas, una vez puestas en suspensión, se utilizó un atomizador NIRO Mobile Minor (GEA Process Engineering, Dinamarca) (Figura 3.23) con una capacidad de evaporación de agua de 7 kg/h, atomización a contracorriente, diámetro de pulverizador de 2 mm y presión de 0.8 bares.



Figura 3.23. Atomizador NIRO Mobile Minor.

3.8. Preparación de recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico

Para la obtención de recubrimientos, tanto cerámicos como metálicos, se ha optado por la utilización de la proyección térmica por plasma atmosférico (APS, Atmospheric Plasma Spray).

En el caso de los recubrimientos cerámicos, se ha proyectado el polvo aglomerado obtenido según el Apartado 3.7. En el caso de los recubrimientos metálicos, se ha proyectado el polvo preparado según el Apartado 3.3. El equipo utilizado ha sido el modelo A-3000S de la firma Plasma Technik, cuyo esquema de funcionamiento se muestra en la Figura 3.24, empleando una pistola de plasma F4 (Figura 3.25). La temperatura del plasma en la zona de contacto con las partículas de polvo está entre 6000 y 15000 °C. Para generar el plasma, se sobrecalienta una mezcla de hidrógeno y

argón a través de un arco eléctrico. El polvo es introducido de forma radial mediante un gas inerte transportador, y se acelera en dirección al sustrato gracias al haz de plasma. La refrigeración del sustrato puede ser necesario con el objetivo de mantener la temperatura de éste entre 95 y 205 °C, por lo que es necesario estudiar también, aparte de los parámetros más habituales como distancia o energía del plasma, el enfriamiento por diferentes sistemas (aire, CO₂ y nitrógeno).

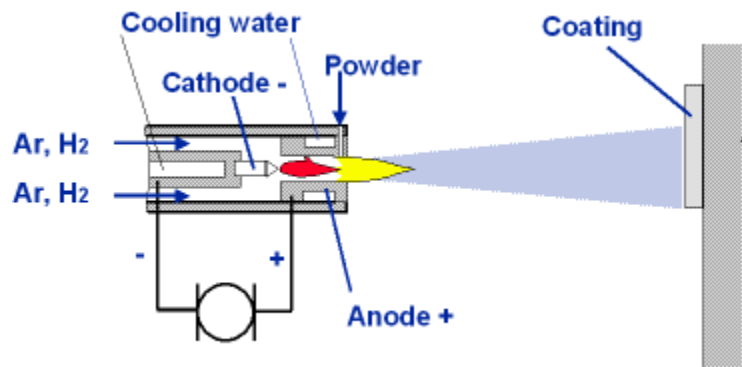


Figura 3.24. Esquema de funcionamiento del equipo de proyección térmica por plasma atmosférico A-3000S de la firma Plasma Technik.

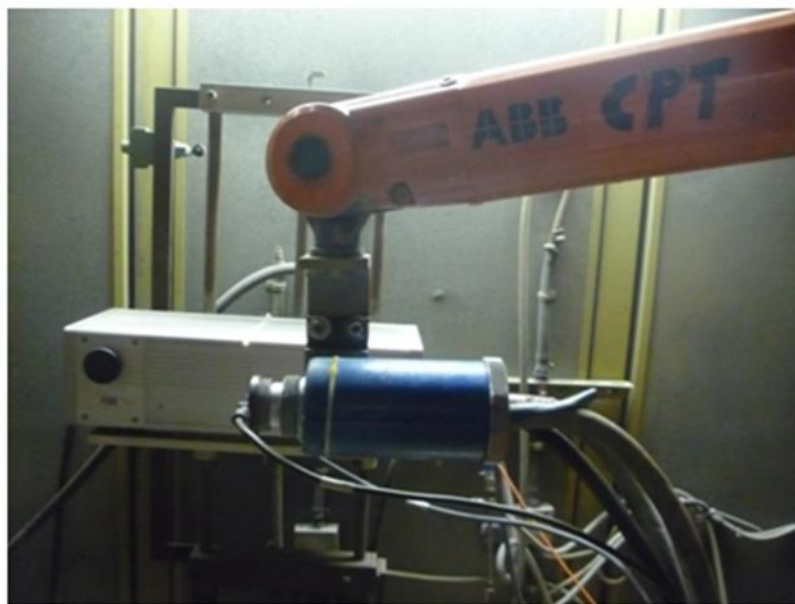


Figura 3.25. Pistola F4 del equipo de proyección térmica por plasma atmosférico A-3000S de la firma Plasma Technik.

3.9. Técnicas de caracterización de recubrimientos

3.9.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica consiste en hacer pasar luz visible a través de lentes ópticas, simples o complejas, para obtener una visión aumentada de la muestra. Se ha empleado un microscopio óptico modelo DM5000 de la firma Leica Microsystems (Alemania). Este microscopio proporciona un contraste de interferencia diferencial, en el que se utilizan dos rayos de luz polarizada y las imágenes combinadas aparecen como si la muestra estuviera proyectando sombras hacia un lado. Fue diseñado para observar relieves de muestras muy difíciles de manejar.

3.9.2. Adherencia de los recubrimientos

La adherencia de los recubrimientos se ha medido según la norma ASTM-633 utilizando obleas adhesivas F1000. Las probetas recubiertas se han pegado con una contraprobeta con un grado de rugosidad similar al de las probetas proyectadas, y se han curado a 165 °C durante 5 horas, manteniendo una presión constante de 70 N para mantenerlas unidas (Figura 3.26). Una vez curadas y frías, se pasa a la medición de la tensión de rotura. Para la medición de las tensiones de rotura de los recubrimientos, se ha utilizado una máquina de tracción Servosys MCH-102ME de 10 kN (Figura 3.26). La carga máxima aplicada es la carga de rotura. Antes de cada ensayo, se ha realizado un blanco para controlar la calidad de las obleas, utilizando dos probetas granalladas y sin recubrimiento.

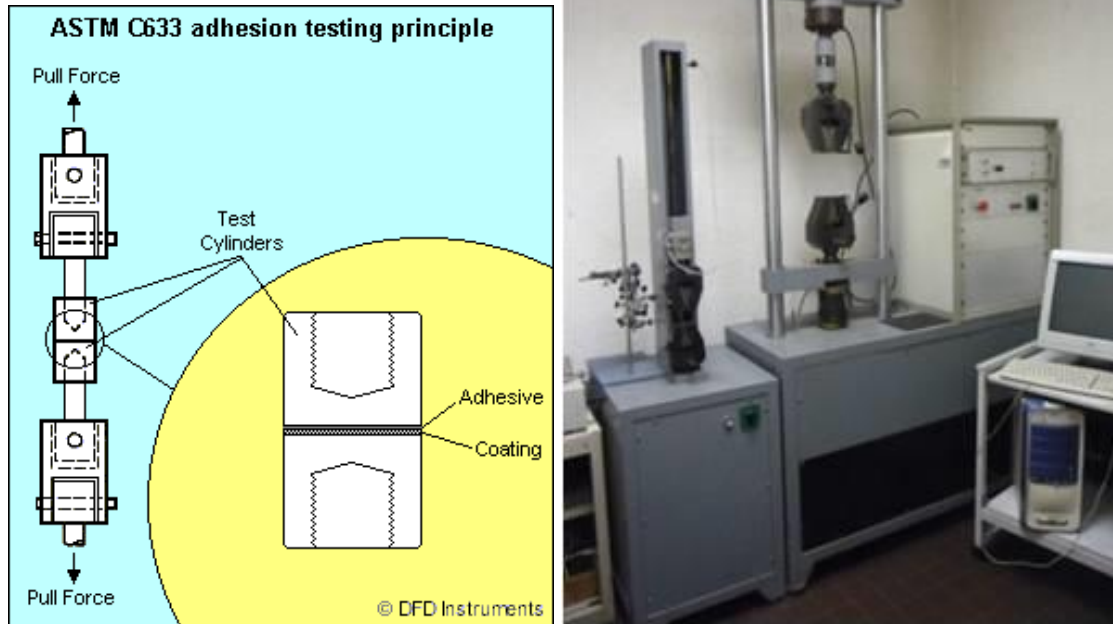


Figura 3.26. Diagrama del montaje de tracción (izquierda), y equipo de tracción Servosys MCH-102ME (derecha).

3.9.3. Resistencia al desgaste

La determinación de la resistencia al desgaste, o estudio de la tribología, consiste en estudiar los fenómenos de fricción, desgaste y lubricación entre dos superficies sólidas en contacto y en movimiento.

Como fricción, se entiende la resistencia al movimiento que ejerce un cuerpo sobre otro al moverse sobre éste o como la fuerza de resistencia que actúa en dirección opuesta al movimiento. Esta fricción será dependiente de la adhesión entre superficies, su interacción molecular, y de la interacción mecánica. La fuerza de fricción viene determinada por tres leyes que definen que:

- La fuerza de fricción es proporcional a la carga normal.
- La fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto entre las superficies deslizantes.

- La fuerza de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento.

Este mismo ensayo nos permite determinar el desgaste por fricción. El desgaste es el daño de la superficie al removerse material de una o ambas superficies sólidas en movimiento relativo. Es un proceso en el cual las capas superficiales de un sólido se rompen o se desprenden de la superficie. Al igual que la fricción, el desgaste no es solamente una propiedad del material, sino que es una respuesta integral del sistema.

Los ensayos de fricción se han llevado a cabo siguiendo la norma ASTM G99-90, mediante un aparato de “ball-on-disk” (Figura 3.27), y que consiste en un brazo articulado y contrapesado que contiene una bola de acero con una desviación de rugosidad menor a $0.1\mu\text{m}$. El contrapeso será de una carga determinada y presionará sobre la superficie del recubrimiento, haciendo girar esta probeta a una velocidad programada. La fuerza tangencial es medida durante un número de ciclos determinados. Se calcula el coeficiente de fricción (cociente entre fuerza tangencial y carga del brazo) para cada lectura de fuerza tangencial y al final del ensayo se determina la pérdida de peso/volumen de la bola y se analiza la superficie de la probeta mediante microscopía confocal.

Los ensayos se han llevado a cabo con una carga de 5 y 10N, dependiendo de si los experimentos correspondían a recubrimientos de matriz cerámica o matriz metálica. Los caminos realizados fueron de diámetro 21 mm, manteniendo una velocidad de giro de 131 rpm. El coeficiente de fricción se da como promedio de los 200 últimos metros. Se calcula asimismo el trabajo producido en el proceso y la pérdida de volumen de la bola.

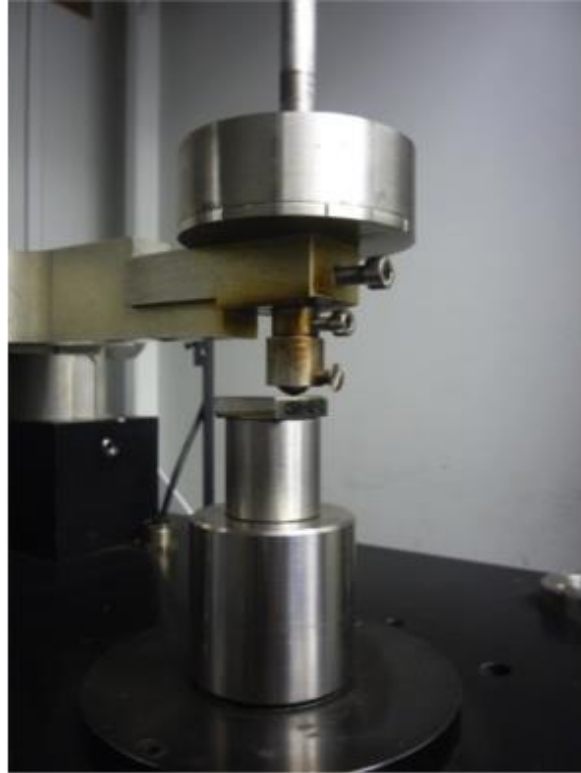


Figura 3.27. Equipo para ensayos de fricción Ball on Disc (BoD).

3.9.4. Microdureza

La microdureza ha sido medida mediante un microdurómetro Matsuzawa MXT-alpha (Figura 3.28), dotado de cargas de 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 gf.

La medición de dureza mediante un microdurómetro se ha hecho según la escala Vickers, realizándose una indentación mediante una punta de diamante de tamaño controlado. Esta indentación, como se observa en la Figura 3.28, presenta una forma rectangular, midiéndose las dos diagonales del rectángulo para calcular la dureza del recubrimiento.

La dureza de los recubrimientos se ha medido de las secciones transversales cortadas y pulidas, con una carga de 100 gf y tiempos de 15 s. Se han realizado 20 ensayos por cada probeta y se ha calculado el valor medio y su desviación.

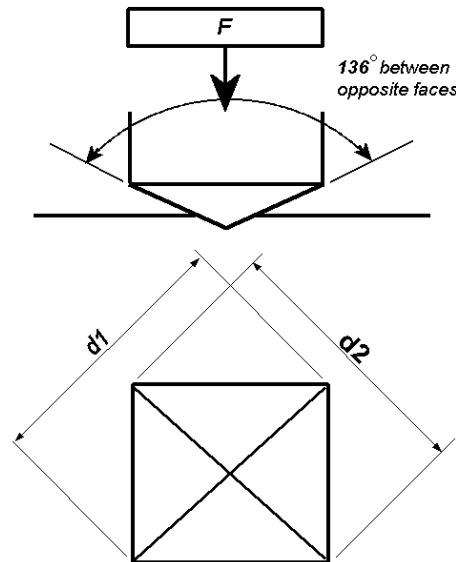


Figura 3.28. Diagrama esquemático de obtención de la indentación para microdureza (arriba) y microdurómetro Matsuzawa MXT

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1. Nanofibras de Carbono

4.1.1 Activación superficial de nanofibras de carbono

Las NFC presentan propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas que las hacen muy interesantes para su utilización en la funcionalización de materiales. La introducción de un nanomaterial como las NFC dentro de una matriz cerámica ha sido un tema de gran interés en los últimos años ¹⁶⁵⁻¹⁶⁸. En el mundo de la proyección térmica, donde se alcanzan temperaturas de miles de grados para la formación de recubrimientos, poder introducir estas NFC en una matriz cerámica, combinando las propiedades de ambas familias de materiales, es de gran relevancia. Sin embargo, su uso en la preparación por APS de recubrimientos de materiales compuestos NFC/cerámica plantea dos grandes retos: cómo dispersar las NFC en la matriz cerámica y cómo proteger las NFC de los choques térmicos del APS.

En el presente apartado se van a estudiar métodos de activación de las NFC mediante tratamientos en el horno de microondas en distintas condiciones y con diferentes medios de reacción, así como su funcionalización mediante la formación de recubrimientos nanométricos de sílice, alúmina y combinaciones de ambas.

4.1.1.1 Nanofibras de carbono sin activar

4.1.1.1.1. Morfología

En la Figura 4.1, podemos observar el aspecto de las nanofibras de carbono antes del proceso de activación. Como se observa en la Figura 4.1.a, presentan un extremo abierto y otro cerrado, debido al uso de catalizadores metálicos para el crecimiento, como se indicaba en la Introducción del presente trabajo. Este extremo cerrado se caracteriza por la presencia de partículas del catalizador, en este caso níquel, lo cual también se podrá constatar en los análisis de difracción de rayos X que se muestran seguidamente. En

estas micrografías también se observa cómo el diámetro de las nanofibras no excede los 50 nm. La estructura cristalina se puede ver en la micrografía de HRTEM (Figura 4.1.b), donde se puede observar cómo las capas de grafeno forman “loops” entre su zona externa y su zona interna. Este comportamiento se encuentra asociado a la deshidrogenación entre estas dos zonas, hecho que estabiliza la estructura de las nanofibras de carbono y que ya fue observado con anterioridad por Endo et al.¹⁶⁹

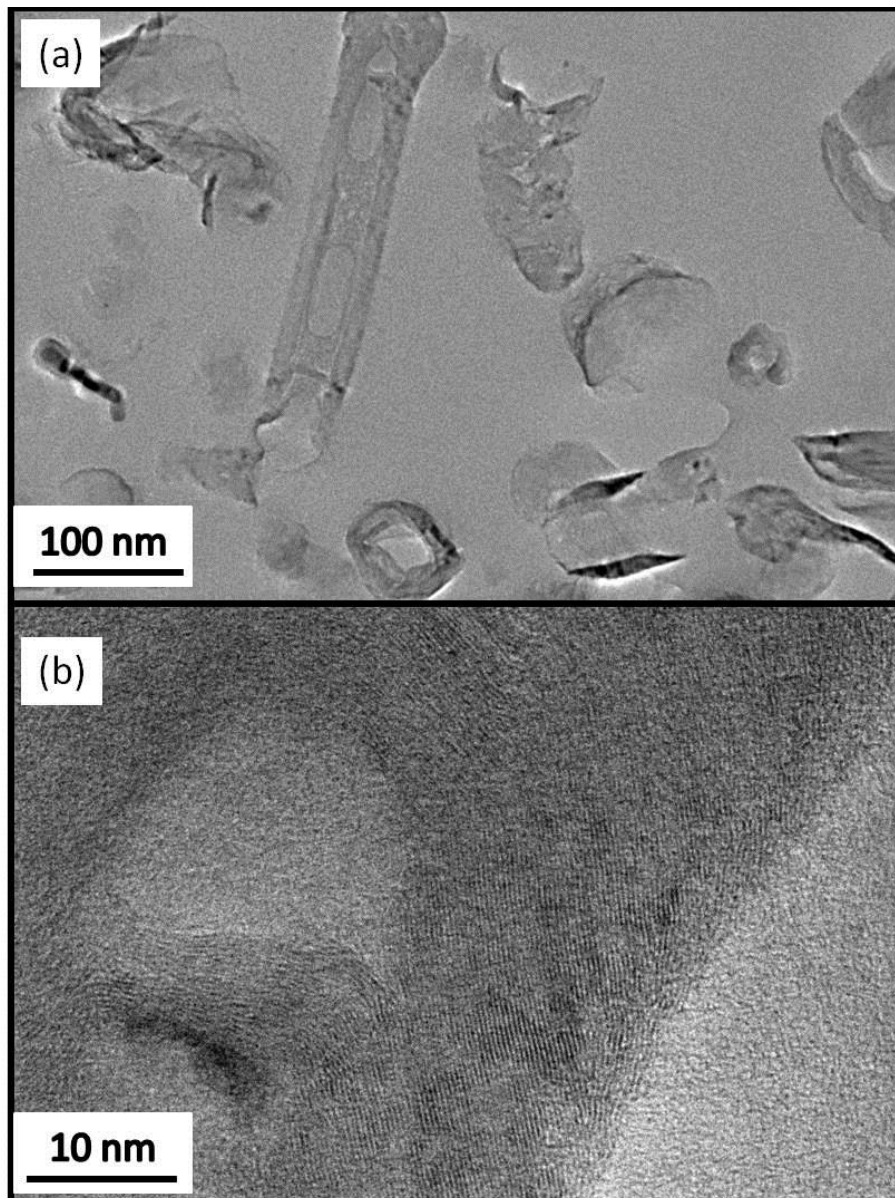


Figura 4.1. Micrografías TEM (a) y HRTEM (b) de NFC sin activar.

4.1.1.1.2. Superficie específica y distribución de la porosidad

La superficie específica de las NFC sin activar presenta un valor de $114 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribución de su porosidad se recoge en la Figura 4.2, en la que se puede ver la existencia de una cantidad apreciable de poros de 10 y 30 nm. Estos poros se asocian a la presencia de defectos en la superficie de las nanofibras, mientras que los poros a 80-100 nm, se asocian a los extremos de las nanofibras, ya que coinciden con el diámetro de las zonas terminales.

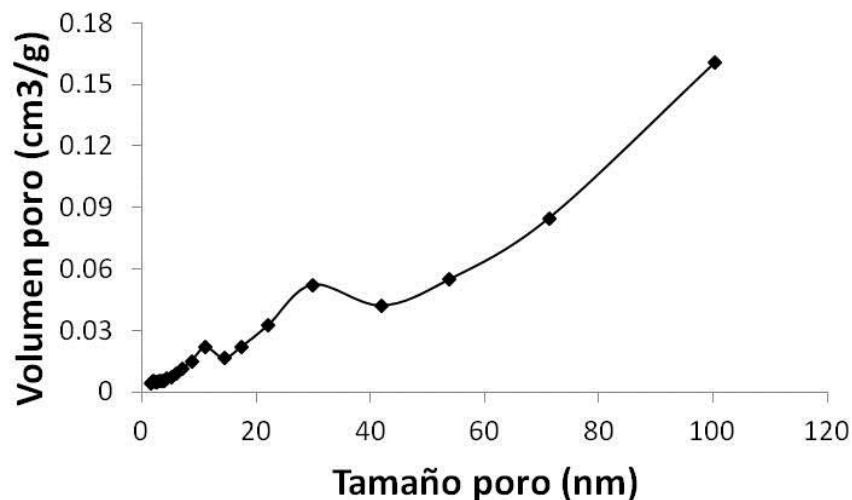


Figura 4.2. Porosimetría de las nanofibras de carbono sin activar

4.1.1.1.3. Fases cristalinas

La Figura 4.3 muestra el difractograma de las nanofibras de carbono antes de su activación. Se puede observar la presencia de níquel por sus picos característicos a 44° y 52° , correspondientes a los planos (111) y (200), respectivamente. Por otro lado, se pueden ver los picos comunes asociados a las nanofibras de carbono: el pico de mayor intensidad a 26° , correspondiente al plano (002), desplazado 2° respecto al pico asociado a grafito, seguido por el segundo pico de mayor intensidad a 42° , correspondiente al plano (002).

4.1.1.1.4. Carga superficial

Asociado con las fases de níquel, se aprecia un comportamiento anómalo cuando se estudia la carga superficial de las nanofibras en agua con el cambio de pH (Figura 4.4): a un pH cercano a 6 se observa un cambio de tendencia que hay que asociar a la presencia de níquel superficial, como demostraron Simunkova et al.¹⁷⁰ en compuestos cerámico-níquel. Se puede establecer el punto isoeléctrico de estas nanofibras de carbono a un pH de 3.5. Tras la zona anómala asociada a la presencia de níquel superficial en las nanofibras, se puede concluir que el potencial Z empieza a estabilizarse a partir de un pH 9, alcanzando un valor máximo (en términos absolutos) de casi -20mV.

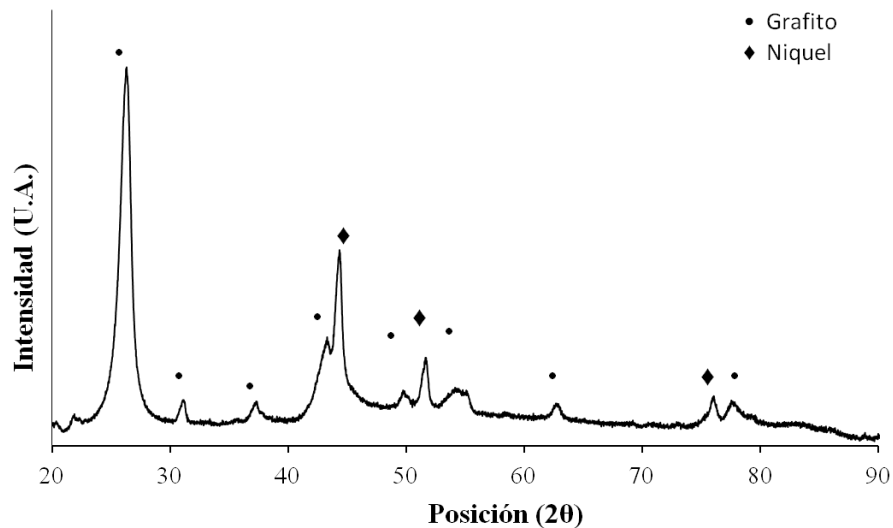


Fig 4.3. Difractograma de RX de las NFC sin activar. Fases: (•) Grafito (Patrón PDF 00-041-1487). (◆) Níquel (Patrón PDF 03-065-0380).

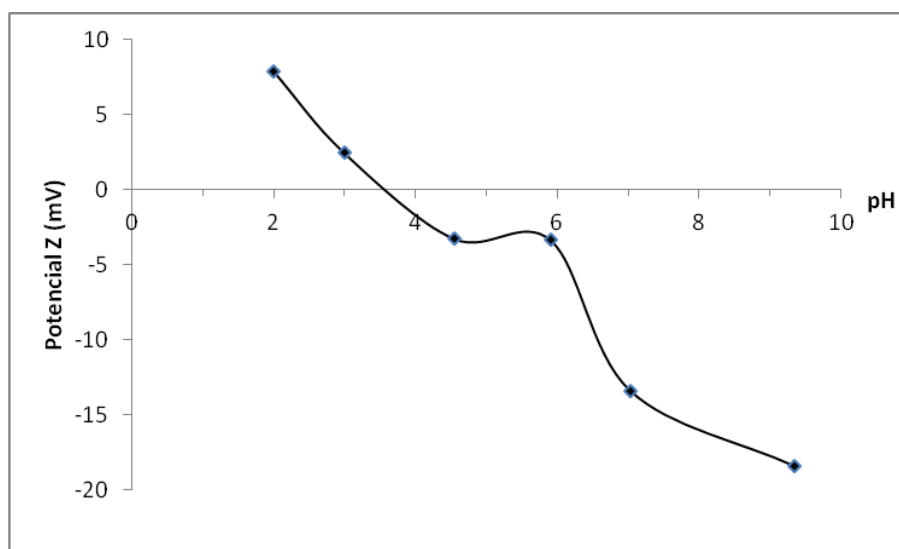


Figura.4.4. Variación del potencial Z de NFC sin activar con el pH.

4.1.1.2. Nanofibras de carbono activadas

El tratamiento superficial de las nanofibras de carbono se realizó mediante reacción asistida por microondas en medio acuoso a diferentes pH (4,7 y 11) y a una temperatura constante de 150°C. Se valoró el efecto de la potencia de la irradiación utilizada para la activación superficial de las nanofibras mediante tres valores (37, 70 y 150 W). Además de estos parámetros, se midió el efecto del tiempo mediante réplicas de los experimentos a 10 y 30 minutos.

Tras la activación superficial de las NFC, se han evaluado las siguientes propiedades: su morfología, el área superficial de las nanofibras, su porosidad y la distribución de ésta, la formación de grupos funcionales en su superficie, las variaciones en la carga superficial y la grafitización producida durante el proceso de activación. El estudio de estas propiedades se puede hacer por **métodos directos**, como el aspecto de las NFC (por observaciones mediante FESEM), la superficie específica y la porosidad (medidas por el modelo de isoterma de adsorción de nitrógeno B.E.T.), o la presencia de compuestos a nivel superficial y grafitización (medidos por XRD). En cuanto a los **métodos indirectos**, la presencia de grupos funcionales se ha establecido a partir de la presencia de oxígeno en la superficie de las nanofibras (determinada por XPS). Otro factor tomado en cuenta y que nos da una idea tanto de los cambios superficiales como

de la estabilidad de suspensiones de nanofibras de carbono es el potencial Z. Esta medida indica la magnitud de la carga electrostática de las partículas y sus fuerzas atractivas o repulsivas, parámetros fundamentales en la estabilidad de suspensiones y en el estudio de la agregación entre partículas, siendo un tema de gran relevancia en el estudio de suspensiones y dispersiones.

4.1.1.2.1. Morfología

Como muestran las micrografías de la Figura 4.5a-c, no se aprecian cambios superficiales durante los primeros 10 minutos de irradiación de microondas en **medio ácido** (HCl 0.1M). La superficie de las nanofibras parece no haber cambiado, como se comprobará más adelante en los resultados de superficie específica, donde se comprobará que no ha habido un aumento notable de ésta. Un hecho que se puede apreciar en todos los casos es la presencia de aglomerados de nanofibras de carbono de gran tamaño. Esta baja desaglomeración de las nanofibras de carbono es indicativa de la poca interacción entre el medio y las NFC. Únicamente en el caso de utilización de mayor potencia de microondas, se llega a apreciar un inicio de apertura de las nanofibras de carbono, como se muestra en la Figura 4.6.

Es a tiempos de irradiación más largos (Figura 4.5d-f) en que se aprecian cambios en el aspecto de las NFC que luego podrán ser asociados con cambios en morfología, especies superficiales o grafitización. A medida que se aumenta la potencia de la radiofrecuencia, se observa un aumento de la desaglomeración de las nanofibras, pudiéndose distinguir claramente cómo, a 37W, las nanofibras se encuentran mucho más aglomeradas que a 70W, mientras que, a una mayor potencia, 150W, la desaglomeración da paso a la apertura de las nanofibras de carbono. En este caso, pueden verse nanofibras en medio de una amalgama de estructuras abiertas.

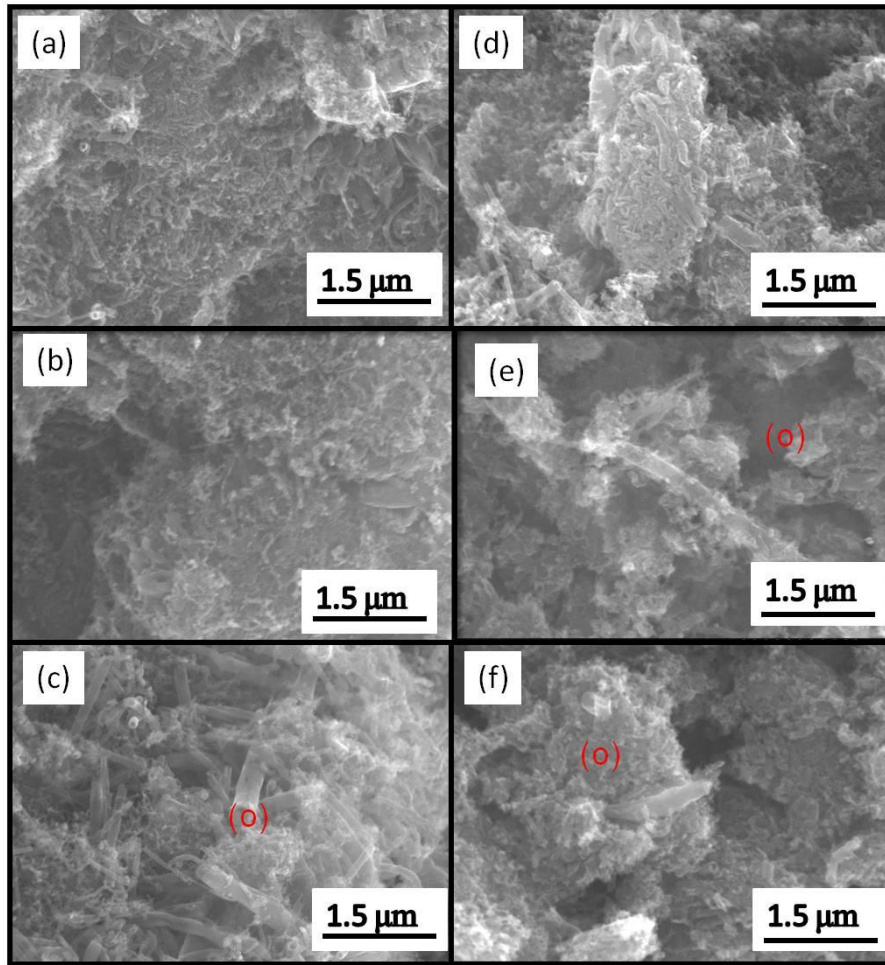


Figura 4.5. Micrografías FESEM de NFCs tras el tratamiento con microondas en medio ácido durante 10 minutos a potencias de 37, 70 y 150W (a, b, c, respectivamente), y durante 30 minutos a potencias de 37, 70 y 150W (d, e, f, respectivamente). (o) Zonas donde se observa apertura de las NFCs.

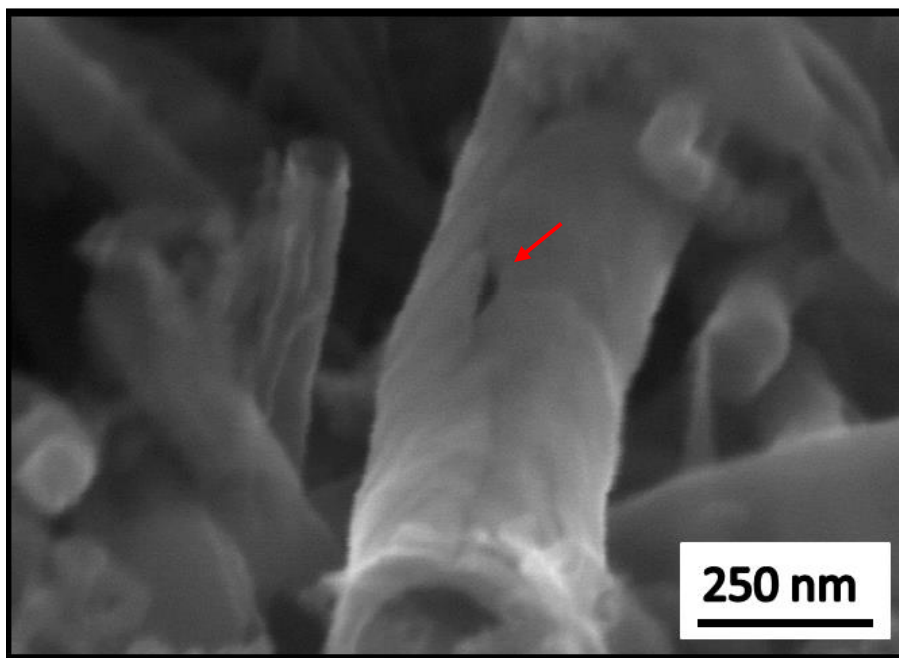


Figura 4.6. Micrografía FESEM de NFC donde se observa el inicio de la rotura de la fibra (→) (detalle de la Figura 4.5.c).

Este comportamiento, a nivel de forma de las nanofibras de carbono, se observa también cuando se utiliza un **medio básico** (NaOH 0.1M) (Figura 4.7). A tiempos cortos (10 min), no se observan cambios en la desaglomeración o apertura de las NFC para las diferentes potencias utilizadas (Figura 4.7a-c), tal y como sucedía también en el caso de utilizar un medio ácido. Sin embargo, al aumentar el tiempo de tratamiento (Figura 4.7d-f) ya se aprecia, incluso a la potencia menor de 37W, una mayor desaglomeración aparente de las nanofibras de carbono, no observándose ovillos como en el caso del tratamiento ácido (Figura 4.5d). Cuando se aumenta la potencia hasta 70W, las nanofibras aparecen desaglomeradas y con un aspecto que no muestra apertura o poros de gran tamaño. A 150W (Figura 4.7.f) ya se observa una total apertura de las nanofibras de carbono. Sólo parece verse una nanofibras intacta en la micrografía, que se indica con una flecha.

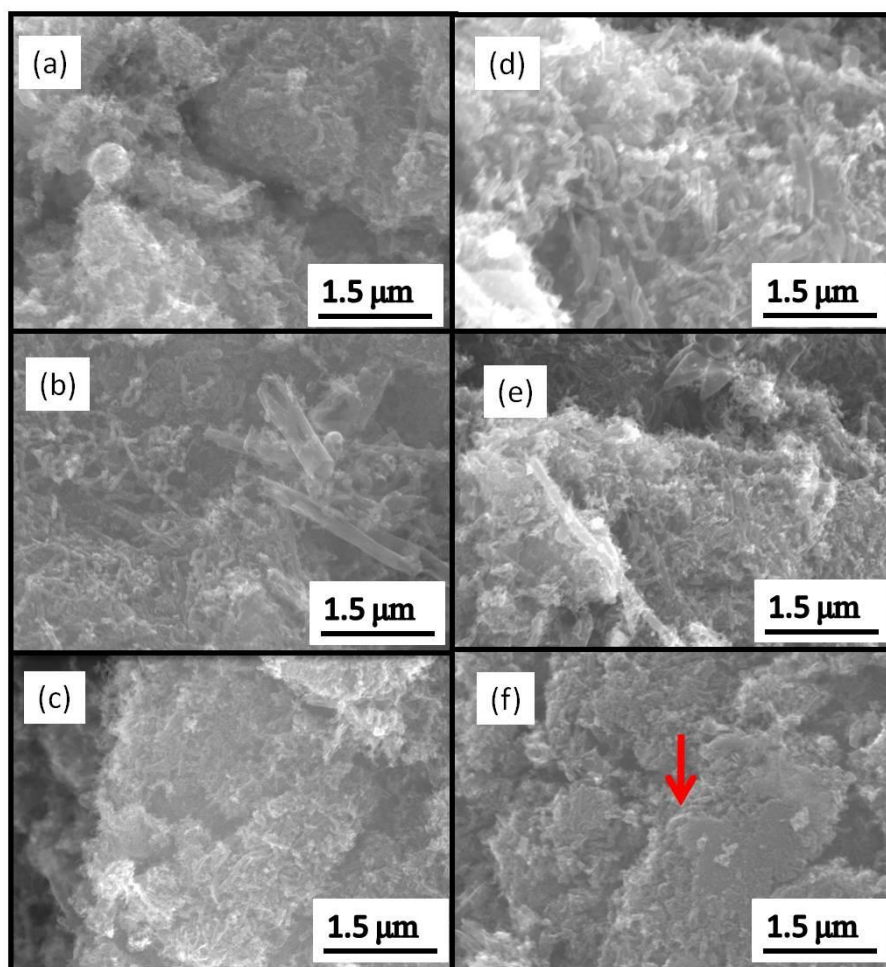


Figura 4.7. Micrografías FESEM de NFCs tras el tratamiento con microondas en medio básico durante 10 minutos a potencias de 37, 70 y 150W (a, b, c, respectivamente), y durante 30 minutos a potencias de 37, 70 y 150W (d, e, f, respectivamente).

En cuanto al comportamiento cuando se utiliza un **medio neutro** (agua desionizada y sin materia orgánica) (Figura 4.8), que se consideró como un medio control, se ha visto que, tal y como sucedía en los casos anteriores (medios ácido y básico), tiempos de 10 minutos de irradiación por microondas no han supuesto cambios aparentes a nivel de aglomeración o estructura de las NFC (Figura 4.8a-c). Tampoco se aprecian cambios significativos para tiempos de irradiación de 30 minutos (Figura 4.8d-f). En las muestras correspondientes a 37 y 70W, se observan simplemente aglomerados de gran tamaño, mientras en la muestra a 150W se observan varias aperturas en la NFC señalada con una flecha.

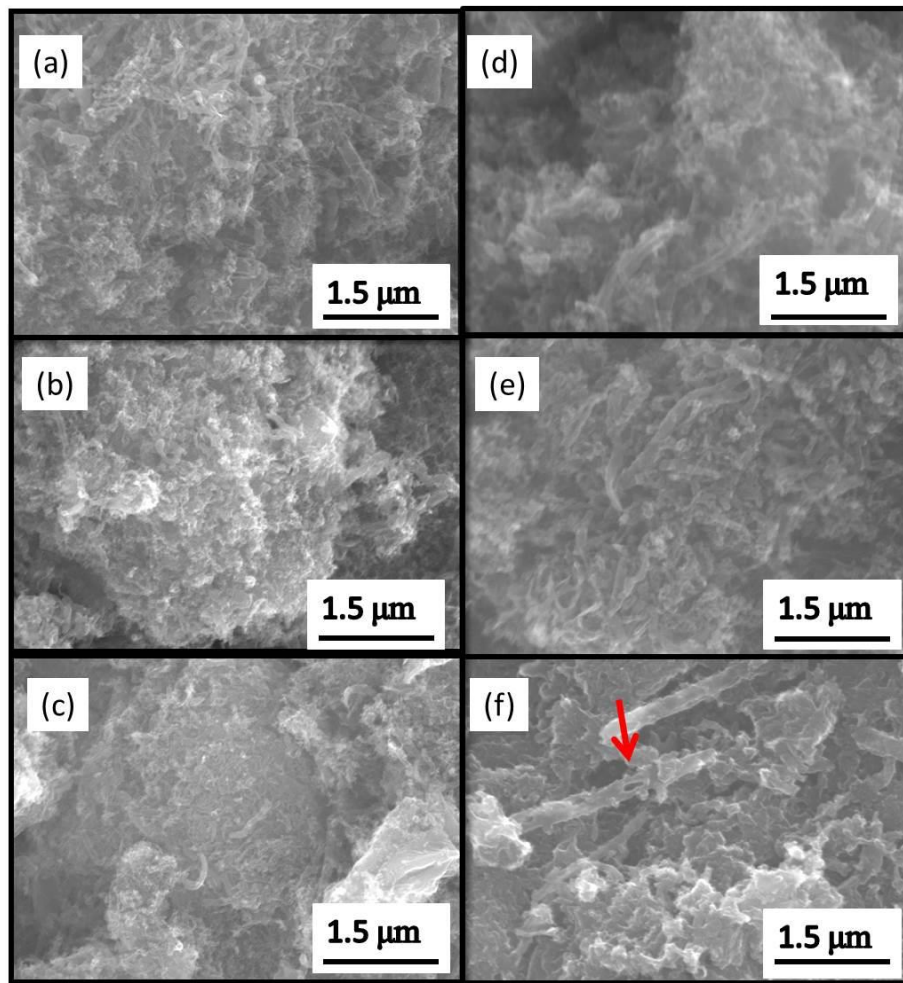


Figura 4.8. Micrografías FESEM de NFC tras el tratamiento con microondas en medio neutro durante 10 minutos a potencias de 37, 70 y 150W (a, b, c, respectivamente), y durante 30 minutos a potencias de 37, 70 y 150W (d, e, f, respectivamente).

4.1.1.2.2. Superficie específica y distribución de la porosidad

Partiendo de estos datos, se pasó a valorar la superficie específica (Figura 4.9) y distribución de la porosidad (Figura 4.10). Estos valores van a ser contrastados con los datos obtenidos de las micrografías anteriores.

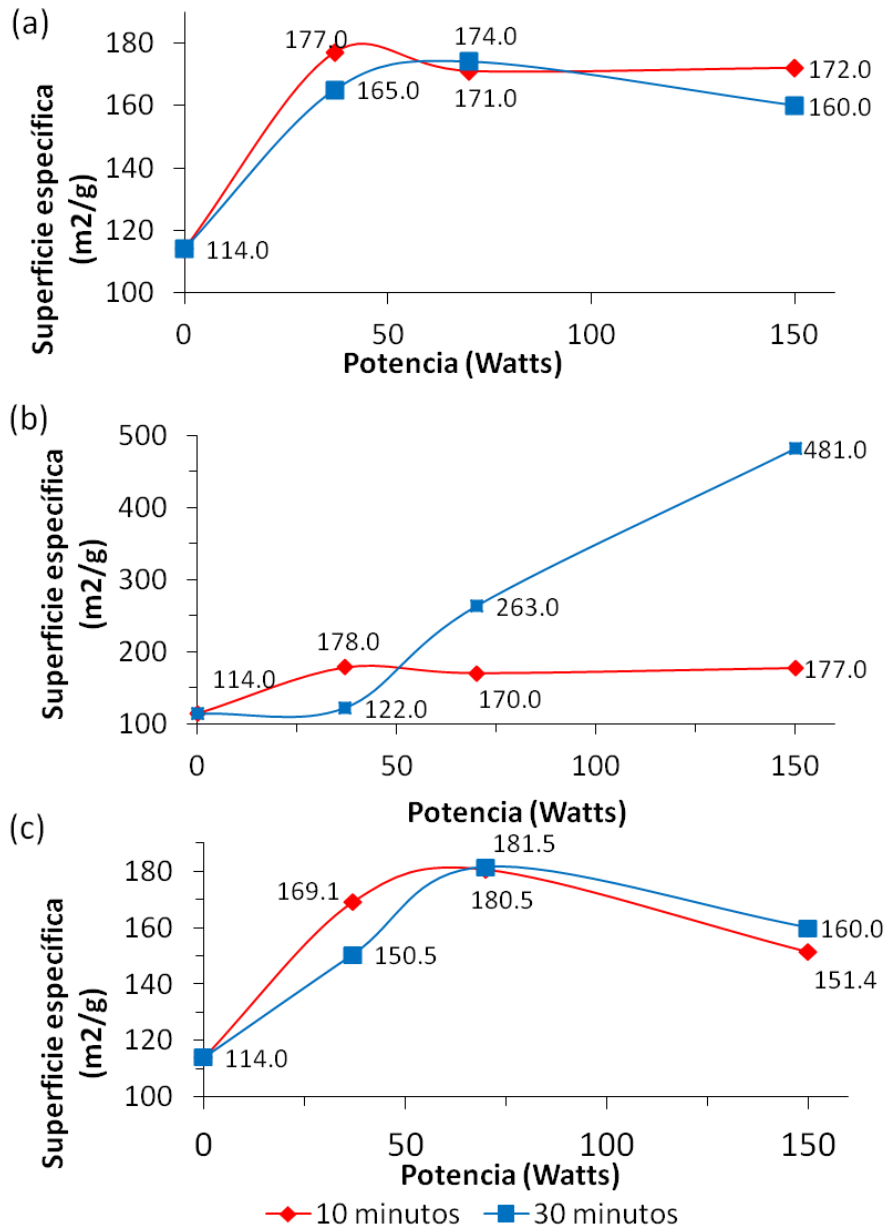


Figura 4.9. Superficie específica de las NFC tras el tratamiento con microondas a potencias de 37, 70 y 150W durante 10 minutos (rojo) y 30 minutos (azul) en medio ácido (a), básico (b) y neutro (c).

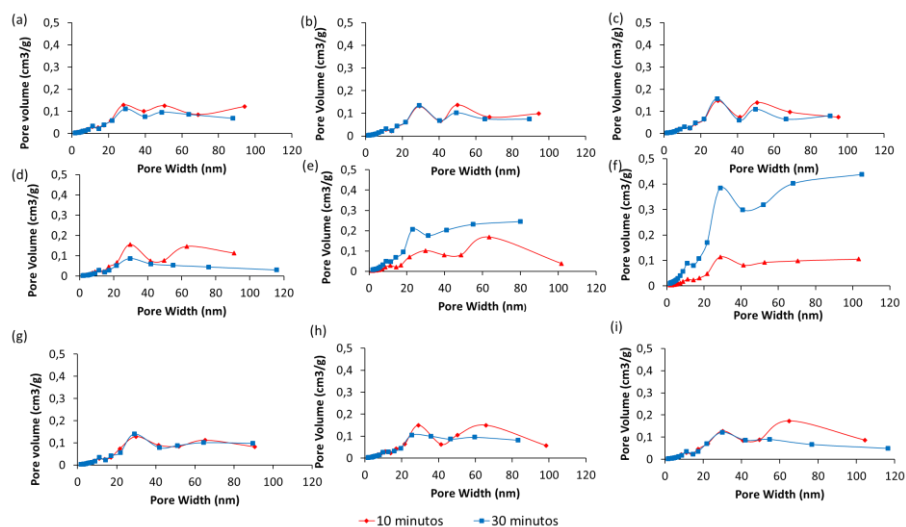


Figura 4.10. Porosimetrías de las NFC tras el tratamiento con microondas durante 10 minutos (rojo) y 30 minutos (azul) en medio ácido a potencias de 37, 70 y 150W (a, b, c, respectivamente), en medio básico a potencias de 37, 70 y 150W (d, e, f, respectivamente), y en medio neutro a potencias de 37, 70 y 150W (g, h, i, respectivamente).

Como se puede observar en la Figura 4.9.a, donde se muestran los valores de superficie específica para los experimentos realizados en **medio ácido**, se produce en todos los casos, independientemente de la potencia de radiofrecuencia utilizada, el mismo efecto de desaglomeración y aumento de superficie específica. Tanto a tiempos cortos como a tiempos largos los valores son parecidos, generándose un aumento promedio de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$ respecto a la superficie específica de las NFC sin activar (que alcanza un valor de $114 \text{ m}^2/\text{g}$, como se señaló en el Apartado 4.1.1.1.2). Este efecto, considerando las microfotografías presentadas en la Figura 4.5, está más asociado a la desaglomeración de los ovillos de nanofibras de carbono que no a cambios superficiales. En cuanto a su porosidad (Figura 4.10.a-c), se observa un aumento sustancial de la formación de poros de 30 y 50 nm al comparar con la distribución de porosidad de las nanofibras originales (Figura 4.2). El porcentaje en el volumen de poro para estas fracciones pasa de $0.02\text{-}0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ en las nanofibras sin tratar a $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ en las nanofibras tratadas. Además, a medida que aumentamos la potencia de la radiofrecuencia aplicada, se observa la formación de poros a un tamaño de 90 nm, lo que constituye un aspecto característico del uso de microondas en este medio ácido.

Los cambios más drásticos en la superficie de las nanofibras, como ya se observó en las micrografías de la Figura 4.7, ocurren cuando se utiliza un **medio básico** de hidróxido de sodio. El comportamiento en este medio está claramente asociado con el tiempo de tratamiento, lo que significa que tiene lugar una interacción física real con las nanofibras de carbono, no sólo un efecto de desaglomeración o interacción superficial. En el caso de tiempos cortos, el uso de diferentes potencias de radiofrecuencia conduce a valores similares de superficie específica, como se puede observar en la Figura 4.9.b., y que son además del mismo orden que los obtenidos en el caso del tratamiento ácido. En cambio, al aumentar el tiempo de interacción, el aumento de potencia se traduce claramente en un aumento casi lineal de la superficie específica. A medida que se aumenta la potencia aplicada, la superficie específica aumenta, hasta el punto de que a 150W alcanza un valor de $481 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que está asociado con la destrucción total o “burn-out” de las nanofibras de carbono, como se puede observar en la Figura 4.7.f. En cuanto a la porosidad, el tratamiento durante 10 minutos conduce a una distribución similar a la obtenida en el caso del tratamiento ácido, aunque con aumento de poros a 60 nm en lugar de a 50 nm. Sin embargo, con el tratamiento durante 30 minutos, la formación de poros a 30 nm crece a medida que aumenta la potencia, pasando de un volumen relativo total de $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En el caso de utilizar **medio neutro**, los resultados de superficie específica obtenidos a 10 y 30 minutos de tratamiento son muy similares (Figura 4.9.c), y del mismo orden que los alcanzados en el caso del tratamiento ácido (a 10 y 30 minutos) y en el caso del tratamiento básico (a 10 minutos). Considerando además las micrografías de la Figura 4.8, se puede considerar que el aumento de la superficie específica respecto a la superficie específica de las NFC sin activar se encuentra asociado a la desaglomeración de los ovillos de nanofibras de carbono. Respecto a la distribución de porosidad, es similar a la obtenida en el caso del tratamiento ácido, aunque con aumento de poros de 50 nm a 60 nm, como ocurría con el tratamiento básico, si bien estos últimos disminuyen con el tratamiento durante 30 minutos.

Los resultados obtenidos en la activación de las NFC con los distintos tratamientos por microondas hacen pensar que el proceso de desaglomeración y apertura o destrucción total de las nanofibras podría tener lugar en dos etapas. En una **primera etapa**, que es

independiente del medio (ácido, neutro o básico) y de la potencia de irradiación, y que tendría lugar a tiempos de ataque cortos, predominaría el mecanismo de rotación dipolar, lo que genera una desaglomeración de los ovillos de NFC y una reorientación de las mismas, sin cambios superficiales. En una **segunda etapa**, que tendría lugar a tiempos de ataque largos y que ocurriría sólo en los ataques ácidos y básicos (por la presencia de iones Cl^- y H_3O^+ , en un caso, y Na^+ y OH^- , en otro), el proceso estaría dominado por el mecanismo de conducción iónica, y sería fuertemente dependiente de la potencia de microondas; este mecanismo sería irrelevante a potencias bajas (37 W); a potencias medias (70 W), se produciría el máximo de activación superficial de las NFC, es decir, la formación de grupos activos en su superficie, generando mayor carga superficial; y a potencias altas (150 W), tendría lugar la apertura de las NFC o su destrucción.

Una vez determinadas las propiedades físicas y de aspecto, como son la morfología, la superficie específica o la porosidad asociada a cada tratamiento, el siguiente paso ha sido analizar los cambios superficiales asociados a los diferentes tratamientos, y por tanto la activación de las nanofibras. Para la determinación de las especies superficiales se hicieron diferentes pruebas, que dan información sobre el porcentaje de grupos funcionales en forma de enlaces carbono-oxígeno (análisis por XPS), las especies superficiales y grafitización (análisis por difracción de rayos X y Raman) y los cambios en la carga superficial (medidas de potencial zeta). Considerando, como se acaba de señalar, que los mejores resultados se han obtenido con los tratamientos a 70W a tiempos largos (30 min).

4.1.1.2.3. Grupos funcionales superficiales

La presencia de grupos funcionales se ha establecido a partir de la presencia de oxígeno en la superficie de las nanofibras (determinada por XPS). En la Figura 4.11 se muestran los espectros XPS asociados a los enlaces C-C (Figura 4.11.a) y C-O (4.11.b) de las NFC sin activar, y tratadas en medio ácido (HCl 0.1M), neutro (agua Milli-Q) y básico (NaOH 0.1M) a 70W de potencia de radiofrecuencia durante 30 minutos.

Como se puede observar en la Figura 4.11a, el contenido en carbono de las nanofibras iniciales es más elevado que en el resto de los casos (99% en volumen superficial). Este contenido en carbono disminuye hasta un 96% después de los tratamientos con radiofrecuencia, lo que se encuentra unido a un ligero aumento del 3,3% en superficie ocupada por enlaces C-O (Tabla I). Un hecho remarcable es el desplazamiento de la energía de enlace, que en los tratamientos con HCl 0.1M es de 0.1 eV a energías más bajas (lo que indica enlaces menos fuertes), mientras que en los tratamientos con NaOH 0.1M es de 0.1 eV a energías de enlace más elevadas (lo que indica enlaces más fuertes). En los tratamientos en medio neutro, el desplazamiento a energías de enlace más elevadas alcanza los 0.4 eV.

En el caso de los enlaces C-O se observa un comportamiento similar, con una energía de enlace menor en el caso de los tratamientos con HCl 0.1M, y una energía de enlace mayor en el caso de los tratamientos con NaOH 0.1M, aunque en ambos casos ese desplazamiento alcanza una magnitud mayor (0.7 eV). Sin embargo, los tratamientos en medios neutros no conllevan ninguna variación en la energía de enlace. Dados los diferentes tipos de enlaces C-O, los espectros en este caso presentan bandas anchas, y puesto que la población es baja, la señal está muy afectada por el ruido de fondo.

Los resultados anteriores se encuentran resumidos en la Tabla I.

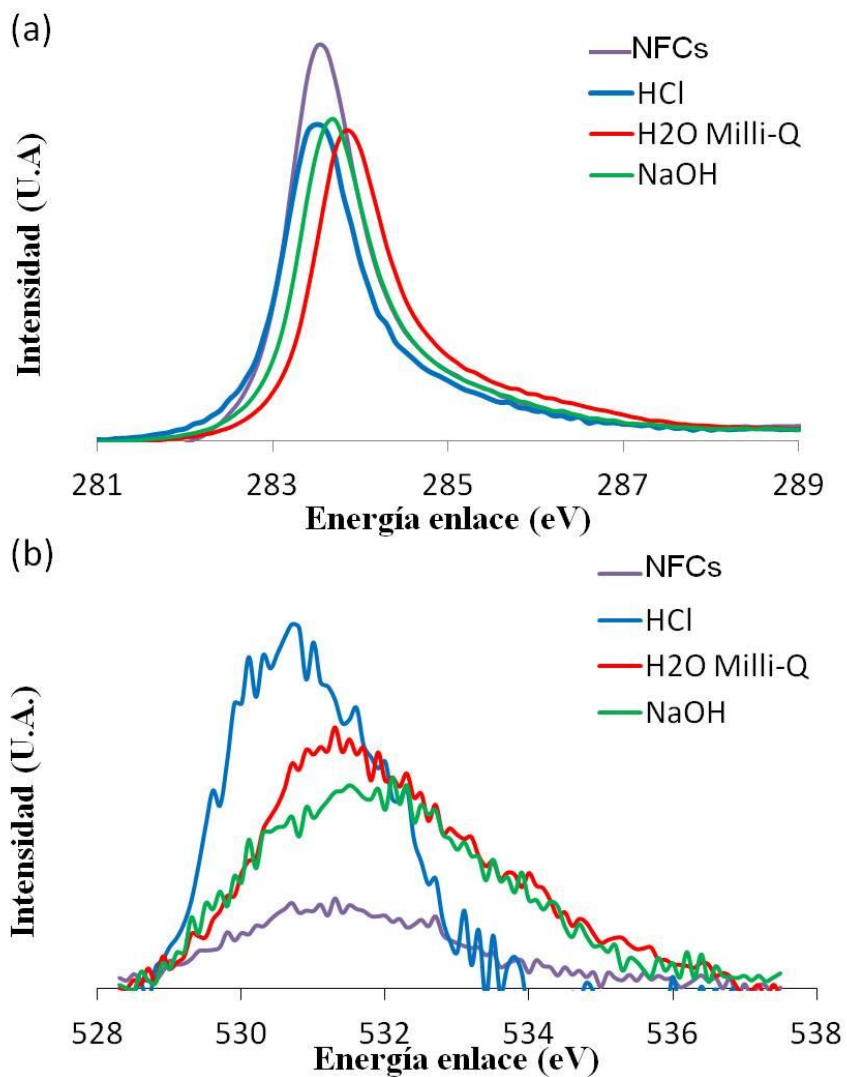


Fig.4.11. Espectros XPS para a) orbital C_{1s} y b) orbital O_{1s} de las NFC sin activar, y tratadas con HCl 0.1M, agua Milli-Q y NaOH 0.1M a 70W de potencia de radiofrecuencia durante 30 minutos.

Tabla I. Variación de la energía de los enlaces C-C y C-O, y porcentaje en volumen de O_{1s} asociado a enlaces C-O de las NFC tratadas con HCl 0.1M, agua Milli-Q y NaOH 0.1M a 70W de potencia de radiofrecuencia durante 30 minutos.

<i>Medio</i>	<i>Energía del enlace C-C (eV)</i>	<i>Energía del enlace C-O (eV)</i>	<i>Porcentaje en volumen de O_{1s}</i>
HCl 0.1M	- 0.1	- 0.7	3.5
Milli-Q water	+ 0.4	0	3.3
NaOH 0.1M	+ 0.1	+ 0.7	3.3

4.1.1.2.4. Especies superficiales y grafitización

Otra prueba que ha permitido determinar las especies superficiales que se encuentran tras los tratamientos ha sido la difracción de rayos X. Los diferentes difractogramas que se presentan en la Figura 4.12 indican cómo la estructura de las nanofibras de carbono se mantiene tras todos los tratamientos, siendo los picos más representativos el que se halla a 26° , asociado al plano cristalino (002) del grafito y el que se encuentra a 43° , asociado con el plano (110). Aparte de carbono, podemos encontrar la presencia de níquel en las nanofibras antes de su tratamiento con radiofrecuencia, representado principalmente por su pico más intenso a 45° .

Tanto al aplicar el tratamiento con HCl 0.1M como cuando se utiliza tan sólo agua Milli-Q, se obtienen resultados similares, determinándose la presencia de gaspeita ($NiCO_3$) en la estructura de las nanofibras, y picos poco intensos asociados a óxido de níquel (NiO). Estos resultados son consecuentes con los obtenidos de desaglomeración indicando la presencia de compuestos superficiales cargados. (Figura 4.5) y los resultados de XPS (Figura 4.11).

Es en el caso de utilizar un medio básico, se producen efectos de hidroxilación que dan lugar a la formación de bunsita ($Ni(OH)_2$) en la superficie de las nanofibras. Aún así, este medio no llega a hidroxilar todo el níquel de la superficie, y en caso de producirse

efectos de burn-out o apertura de las nanofibras, no parecen conllevar asociada una carbonatación de las nanofibras. Este tratamiento demuestra ser menos agresivo que los anteriores, aunque sigue generando activación superficial.

El espaciado del plano (002) también permite determinar el grado de grafitización de las nanofibras de carbono antes y después de los tratamientos con microondas. Como se puede ver en la tabla II, donde se muestran las distancias interplanos, el índice de grafitización y la relación entre las bandas D y G por Raman, en todos los casos se ha reducido el contenido en carbono negro alrededor de un 6%, pasando de un 56% de carbono negro a un 50%. No se observan cambios relevantes entre los diferentes métodos de funcionalización de las nanofibras en lo que se refiere a la grafitización.

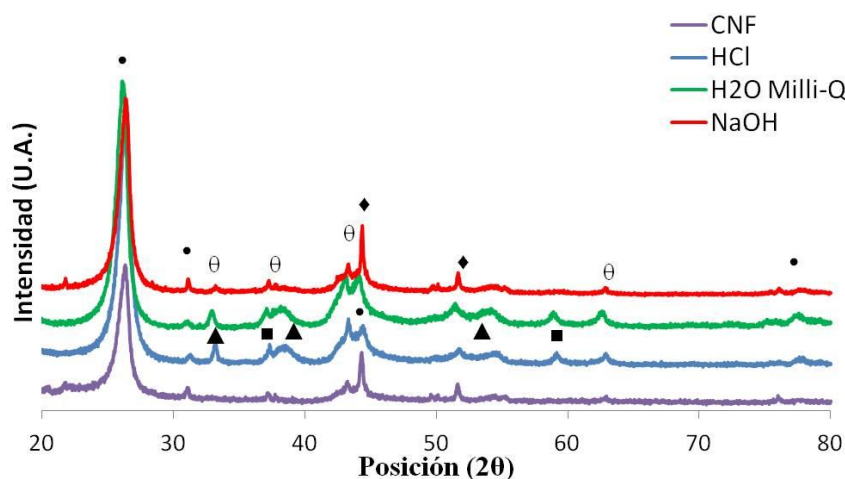


Figura 4.12. Diffractogramas de las NFC sin activar, y tratadas con HCl 0.1M, agua Milli-Q y NaOH 0.1M a 70W de potencia de radiofrecuencia durante 30 minutos. Fases: (•) Grafito 2/ITH/RG, Grafito (Patrón PDF 00-041-1487). (♦) Níquel cúbico centrado en las caras, Níquel (Patrón PDF 03-065-0380), (▲) Carbonato de níquel romboédrico, Gaspeita (⊕) (Patrón PDF 01-078-0210), (⊖) Hidróxido de níquel romboédrico, Bunsita (Patrón PDF 01-089-3080) (■) Óxido de níquel romboédrico, Óxido de níquel (Patrón PDF 00-044-1159).

La Figura 4.13 muestra los espectros Raman de las nanofibras tanto antes como después del tratamiento asistido por microondas. En todos los casos se pueden observar dos bandas primarias aproximadamente a 1337 y 1580 cm^{-1} . La primera banda, a 1337 cm^{-1} , corresponde a la banda D, asociada con los defectos en la estructura sp^2 planar de las nanofibras de carbono. La segunda banda, a 1580 cm^{-1} , corresponde a la banda gráfica, asociada con el orden en la estructura. Aparte de estas dos bandas, la banda G presenta

un sobretono conocido como banda D', indicativa de defectos en la estructura gráfica.¹⁷¹ En contra de lo que sucede en los procesos de grafitización por temperatura, en los ensayos llevados a cabo no hay una disminución en la banda D, sino un aumento en su contribución.

Se observa una inversión de la intensidad de las bandas D y G tras los tratamientos llevados a cabo, teniendo una mayor intensidad en estos casos la banda D, asociada con el desorden en la estructura, alcanzando su máximo valor para los tratamientos llevados a cabo en medio ácido. La banda D se asocia con cambios en la estructura planar sp^2 y, como ha visto en los análisis de XRD, los tratamientos en medio ácido conducen a la formación de carbonato de níquel. En este caso, el carbono presenta una hibridación sp^3 para el carbonato de níquel, lo cual se traduce en este aumento en la intensidad de los defectos en la estructura sp^2 .

En cuanto a los tratamientos en agua Milli-Q, presentan una relación entre bandas similar a la observada en los casos en medio ácido (Tabla II), lo que se asocia también con esta presencia de carbonato de níquel.

En cuanto al valor más bajo de relación entre bandas, y por tanto valor más bajo de la banda D, se observó en los tratamientos básicos, donde tampoco se observó ningún compuesto oxidado de carbono. En este último caso, donde los valores de la banda D siguen siendo mayores que en las nanofibras sin tratar, esta generación de defectos en la estructura sp^2 planar de las nanofibras se argumenta mediante la presencia de iones Na^+ . Los iones Na^+ se introducen en la estructura en las zonas de mayor densidad, generando un cambio en el momento dipolar y la hibridación de la estructura, lo que se traduce en esta generación de defectos.

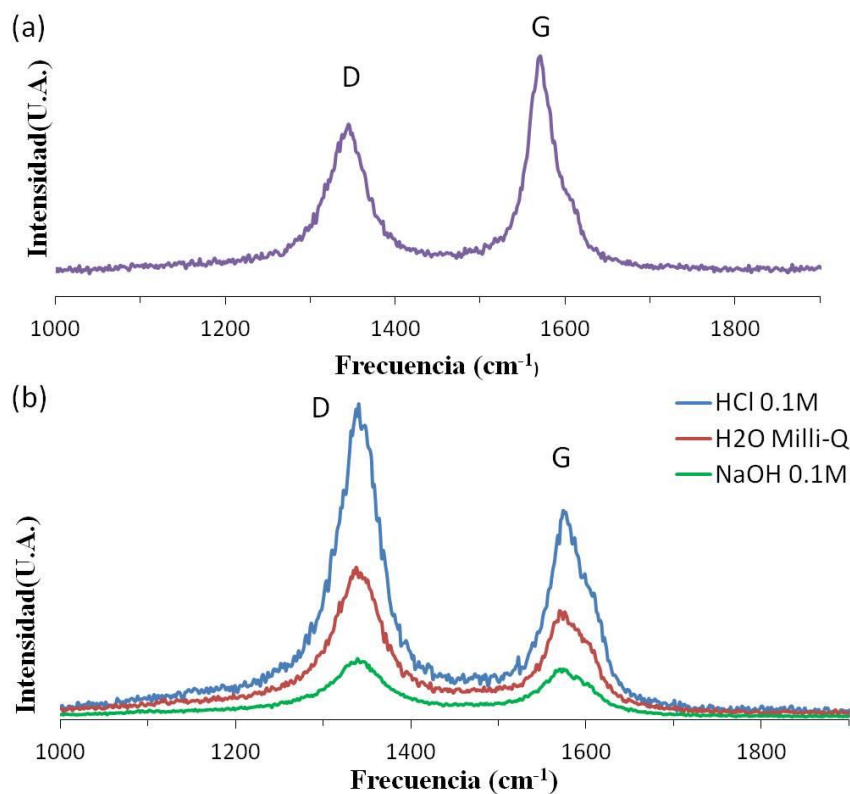


Figura 4.13. Espectros Raman de las NFC a) sin activar, y b) tratadas con HCl 0.1M, agua Milli-Q y NaOH 0.1M a 70W de potencia de radiofrecuencia durante 30 minutos.

Tabla II. Resultados de Difracción de Rayos X y Raman para las NFC sin activar, y tratadas con HCl 0.1M, agua Milli-Q y NaOH 0.1M a 70W de potencia de radiofrecuencia durante 30 minutos.

Muestra	Espaciado d_{002} (nm)	Índice grafitización (%)	$R=I_D/I_G$
NFC	0.3392	56	0.95
HCl 0.1M	0.3397	50	1.59
H ₂ O Milli-Q	0.3397	50	1.48
NaOH 0.1M	0.3397	50	1.31

4.1.1.2.5. Cargas superficiales

La medición de potencial Z ha permitido entender el comportamiento de las nanofibras de carbono tras los tratamientos en los diferentes medios. Como se puede comprobar de los resultados presentados en la Figura 4.14, todos los tratamientos suponen un cambio sustancial en el potencial Z de las nanofibras, pasando de un potencial inicial de -3.1 mV para las NFC sin activar a un potencial de -4.5 mV en el caso de HCl 0.1M, 0.6 mV para H₂O Milli-Q y de 4.5 mV para las nanofibras tratadas con NaOH 0.1M. Este comportamiento se acentúa con el tiempo, y pasadas 24 horas en suspensión, todas las suspensiones presentan valores negativos. Tras estas 24 horas en suspensión, el mayor cambio en la carga superficial se produce en las nanofibras sin tratar y cuando estas son tratadas con NaOH 0.1M. Los cambios cuando son tratadas con HCl 0.1M son despreciables y asumibles como desviación, mientras que un tímido cambio de 5 mV se produce en el caso de haber irradiado las nanofibras de carbono en un medio acuoso.

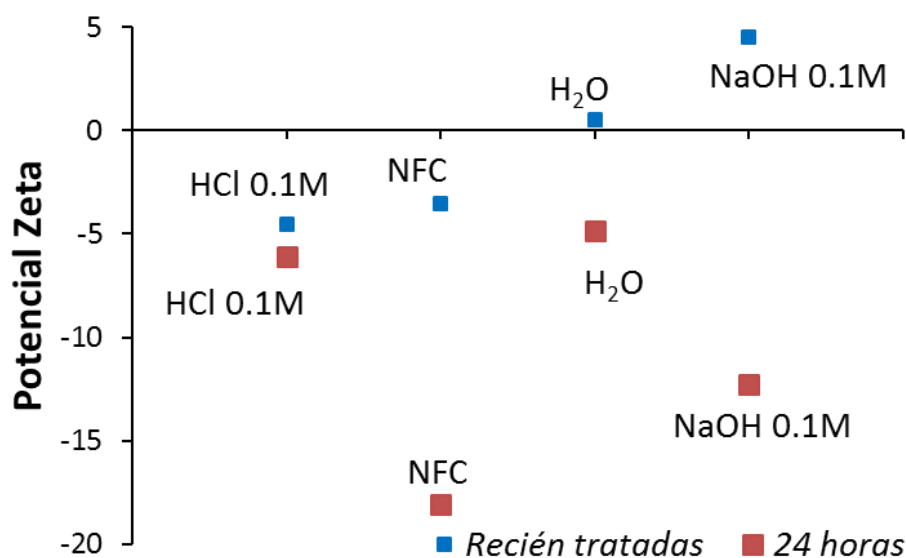


Fig.4.14. Potencial zeta de las NFC sin activar, e inmediatamente después de ser tratadas con HCl 0.1M, agua Milli-Q y NaOH 0.1M a 70W de potencia de radiofrecuencia durante 30 minutos (azul) y tras 24 horas en suspensión (rojo).

Del estudio llevado a cabo con las técnicas de XPS, XRD, Raman y potencial Z, se puede afirmar que el tratamiento en medio básico conduce a un mayor grado de activación de las NFC, debido a la mayor energía de los enlaces C-O de los grupos

funcionales formados en su superficie, la presencia de compuestos hidroxilados que originan defectos en la estructura sp^2 planar de las NFC y la más elevada carga superficial (en términos absolutos) de las NFC en suspensión.

4.1.2. Funcionalización de nanofibras de carbono mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas

El objetivo de esta parte de la Tesis Doctoral consiste en la funcionalización de las NFC mediante la obtención de recubrimientos de mullita obtenidos “in situ” por síntesis sol-gel hidrotermal asistida por microondas. Para conseguir este objetivo, se ha considerado como más adecuado estudiar primero la síntesis por este método de sílice y alúmina, para luego generar recubrimientos combinados sílice-alúmina y por último el recubrimiento final de mullita.

Estos resultados se van a relatar siguiendo este orden, es decir, primero recubrimientos de sílice, luego de alúmina y por último combinados de sílice y alúmina.

4.1.2.1. Recubrimientos de sílice

En el caso de los recubrimientos de sílice, y dado el factor de forma complejo que presentan las NFC, se ha considerado que la manera óptima para depositar una capa fina de sílice sobre las nanofibras era a partir de un precursor de este óxido. De esta manera, las NFC podrían actuar como núcleos de cristalización, o, en el caso concreto del reactivo utilizado (TEOS), como núcleos de polimerización. En cuanto a la elección del medio de reacción, dada la tendencia de las NFC a aglomerarse en agua, se decidió utilizar etanol como medio de reacción. Para estas investigaciones, se valoraron tres relaciones diferentes de peso entre NFC y sílice teórica formada (1:1, 1:2 y 1:3). Aparte de este ensayo, se realizó un ensayo de síntesis de sílice a partir de TEOS en etanol sin NFC. Este ensayo, no condujo a la formación de sólido.

En la Figura 4.15 se presentan micrografías TEM de los diferentes tratamientos. Como se puede observar en la Figura 4.15.a, con una relación 1:1 sílice:NFC, no se llega a detectar formación de sílice sobre las NFC. A medida que se reduce el contenido relativo en NFC (Figura 4.15.b,c), vemos cómo aumenta la sílice formada sobre las nanofibras, hasta poder observar una capa fina de hasta 100 nm de sílice sobre las NFC en el caso de la relación NFC:SiO₂ 1:1 (Figura 4.15.c, marcada con flechas).

La ratificación de la presencia de sílice en mayor medida en los tratamientos en proporción teórica NFC:SiO₂ 1:3 se puede observar en la Figura 4.16, donde se han representado los diferentes difractogramas con los diferentes relaciones de sílice. Dada la baja emisión en rayos X por parte de la sílice amorfa comparativamente con las NFC, no es hasta mayores cantidades de sílice teórica formada que no se observa la formación de sílice amorfa por una serie de picos solapados entre 20° y 25°.

Estas primeras observaciones hacen pensar ya en la necesidad de una cantidad mínima de precursor de sílice para que la reacción se lleve a cabo. Por otro lado, las NFC también actúan como núcleos de polimerización de la sílice, como demuestra el hecho que se observe formación de sílice solo en presencia de NFC.

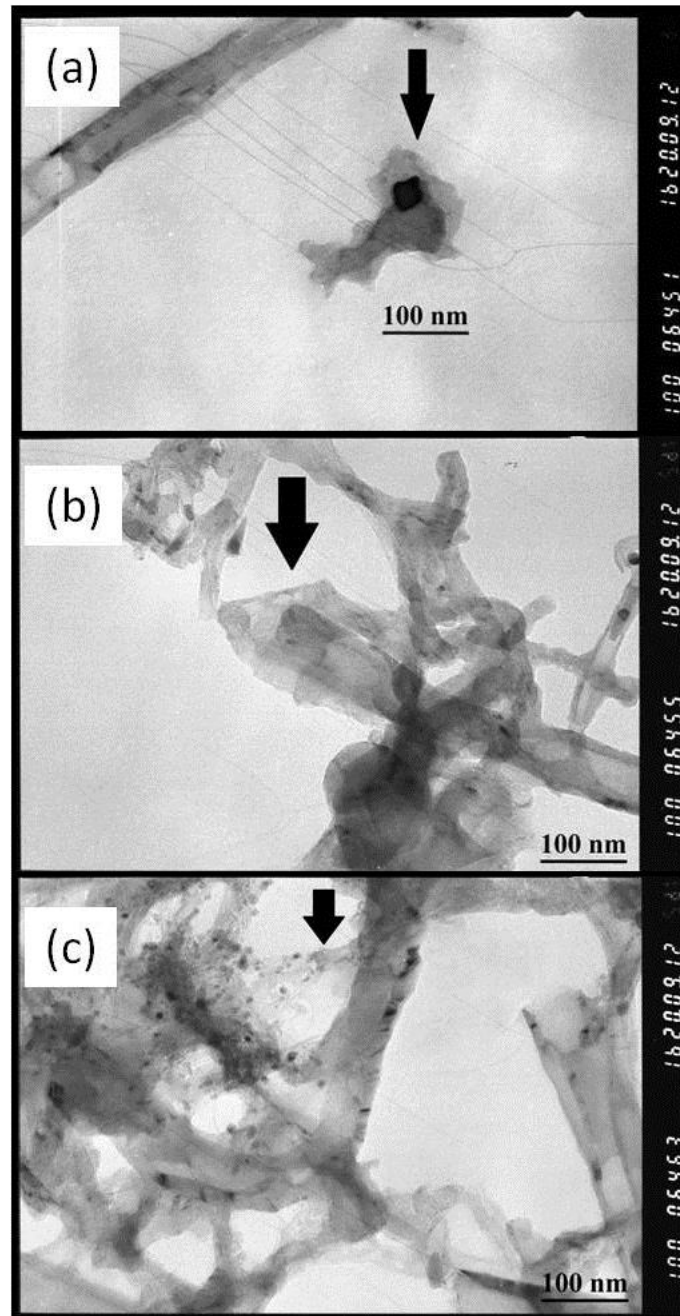


Fig.4.15. Micrografías TEM de recubrimientos de sílice sobre nanofibras de carbono para relaciones NFC:SiO₂ en peso a) 1:1, b) 1:2 y c) 1:3. Presencia sílice marcada con flechas.

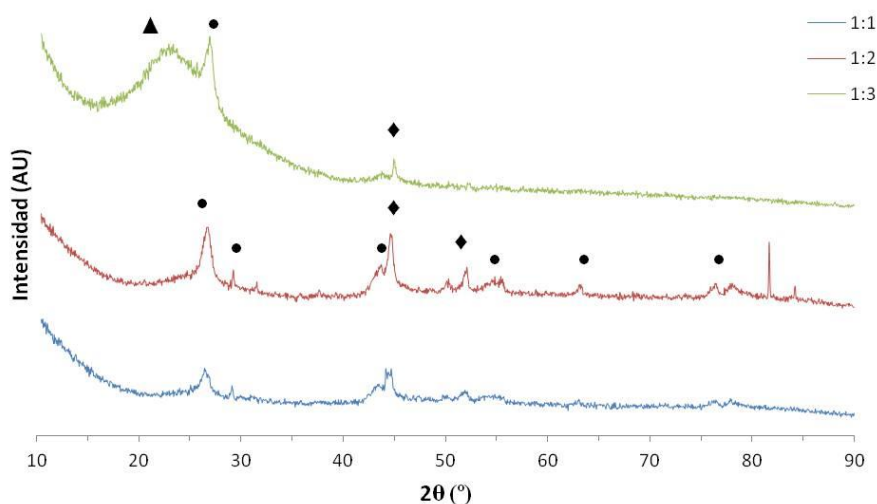


Figura 4.16. Difractogramas de recubrimientos de sílice sobre NFC para relaciones NFC:SiO₂ en peso 1:1, 1:2 y 1:3. Fases: (•) Grafito hexagonal (Patrón PDF 00-041-1487). (♦) Niquel cúbico centrada en las caras (Patrón PDF 03-065-0380) (▲) Óxido de silicio (Patrón PDF 00-005-0490).

En cuanto a los resultados de los análisis de emisión Raman (Figura 4.17), en todos los casos se ha podido ratificar la presencia de NFC con una relación entre la banda D y la banda G que oscila entre 1.33, para la proporción NFC:SiO₂ 1:3 y, 1.51 para la proporción NFC:SiO₂ 1:1. El aumento de la generación de defectos se asocia a efectos de carbonatación, los cuales se producen en medios ácidos y llevan a la presencia de NiCO₃ en las NFC. Estos valores indican un proceso de burn-out de las zonas de carbono negro, tal y como ya se había observado ante tratamientos con diferente pH y electrolitos en la sección 4.1.1.2.

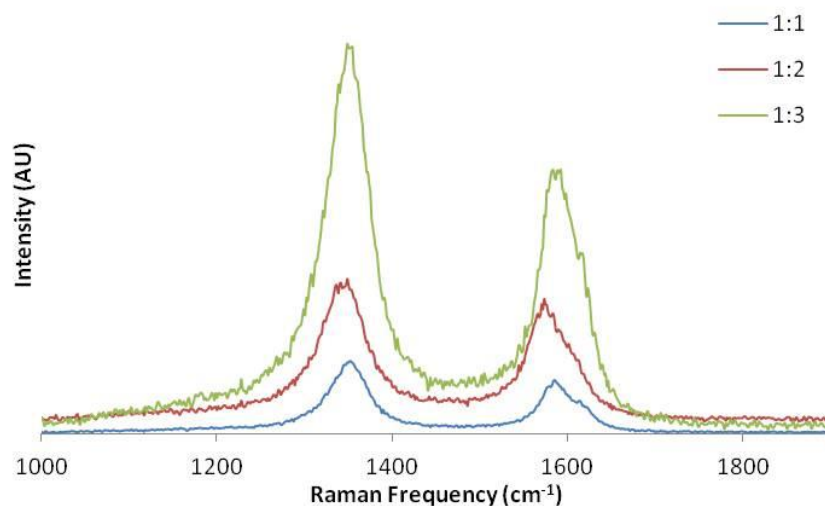


Figura 4.17. Espectros Raman de recubrimientos de sílice sobre NFC para relaciones NFC:SiO₂ en peso 1:1, 1:2 y 1:3.

En el caso de las pruebas correspondientes a la relación NFC:SiO₂ 1:3, que es donde se han conseguido los mejores resultados, como se acaba de señalar, se realizó el estudio de su carga superficial con el cambio de pH, obteniéndose la curva que se muestra en la Figura 4.18. En ésta, se puede observar cómo a pH menor a 4 el comportamiento de los productos obtenidos es similar al esperado para nanopartículas de sílice, presentando un potencial Z con valores cercanos a 0, como ya han estudiado otros autores.^{172,173} A partir de pH 4 hay un punto de inflexión donde la tendencia parece estabilizarse para finalmente seguir el comportamiento esperado para un compuesto de sílice nanométrica, disminuyendo a partir de pH 5.5 y alcanzar valores absolutos de 60 mV.

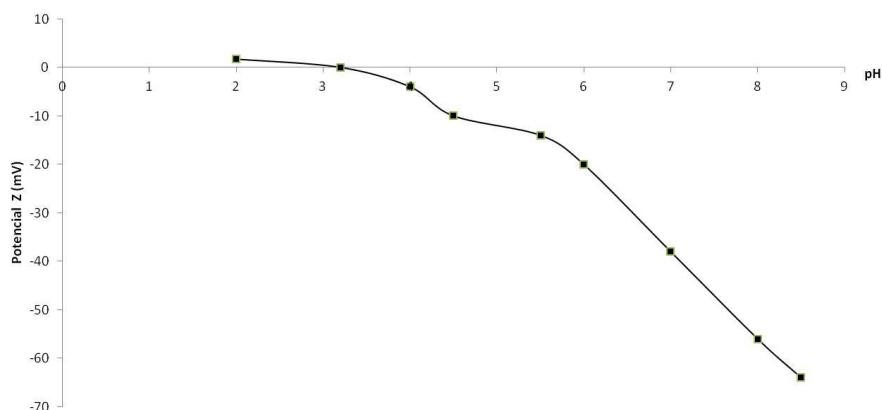


Figura 4.18. Variación del potencial Z con el pH de recubrimientos de sílice sobre NFC para relaciones NFC:SiO₂ en peso 1:3.

4.1.2.2. Recubrimientos de alúmina

Para realizar los recubrimientos de alúmina, se partió de un reactivo inorgánico, nitrato de aluminio nohidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Este reactivo, al ser soluble en agua, ha permitido estudiar el efecto del pH (concretamente los valores de 4, 6 y 10) en la formación del óxido de aluminio sobre las NFC. En cuanto a la decisión de la cantidad de precursor utilizado, se ha partido de los ensayos con sílice y de la relación estequiométrica entre alúmina y sílice en la mullita (relación 3:2) para determinar este punto.

Como se puede observar en la Figura 4.19, donde se muestran micrografías TEM de NFC recubiertas mediante síntesis llevadas a cabo a los tres pH, estas diferencias en el medio son relevantes para la formación de óxido de aluminio. Cuando se trabaja a un pH básico de 10, no se observa formación de recubrimientos sobre las NFC, mientras que a pH 4 y 6 se puede apreciar la formación de nanofibras de oxohidróxido de aluminio sobre las NFC, indicadas mediante flechas en la Figura 4.19.

Estas diferencias en comportamiento también son observables cuando se comparan los diferentes difractogramas (Figura 4.20). A pH 10 se observa un patrón asociado tan sólo a las NFC, mientras que al bajar el pH sí se aprecian fases de oxohidróxido de aluminio

(AlOOH). Este producto no era el esperado, e indica una oxidación parcial del precursor de aluminio. Los picos de difracción de rayos X asociados a este óxido de aluminio parecen más intensos en el caso de pH 4, indicando mayor cristalinidad, aunque, tal y como se apreciaba en las micrografías TEM, la mayor formación de cristales se produce a pH 6, revelando una mayor formación, pero menor cristalinidad que en los otros dos pH utilizados.

Estos resultados encajan con la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ en la solución, dado que, como recogen las curvas de estabilidad de las especies hidroxiladas de Al^{3+} , a pH 6 tenemos el máximo de estabilidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mientras a pH 4 tenemos un equilibrio entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, y a pH 10 un equilibrio entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, desplazado hacia esta última especie.

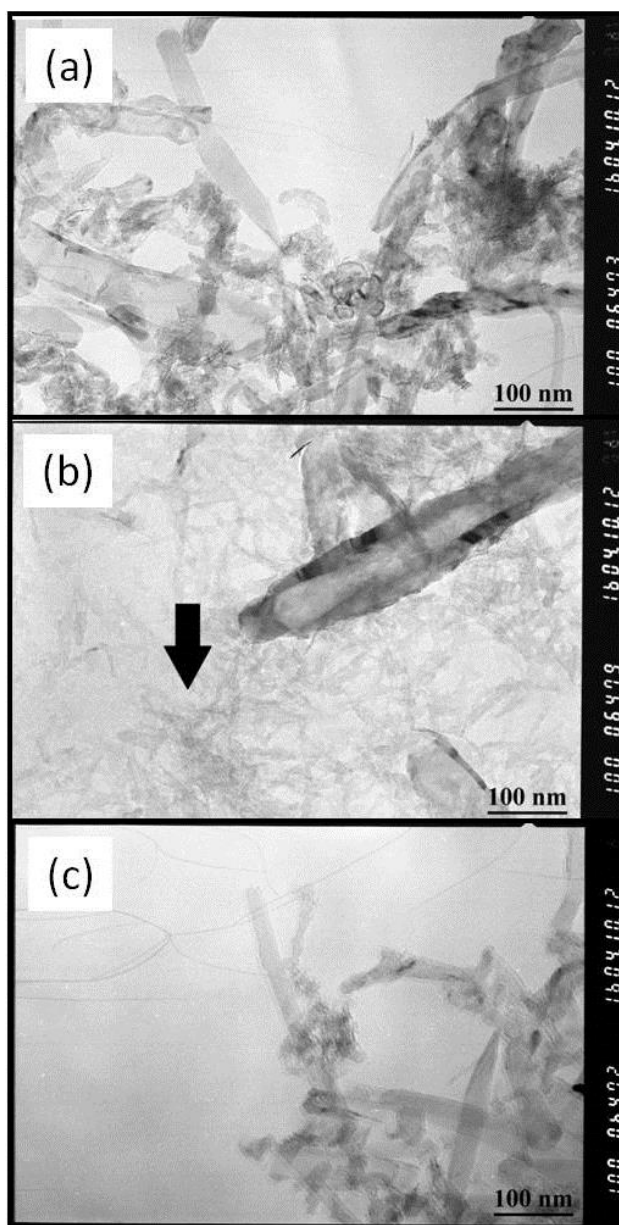


Figura 4.19. Micrografías TEM de recubrimientos de óxido de aluminio sobre NFC obtenidos a pH de a) 4, b) 6 y c) 10.

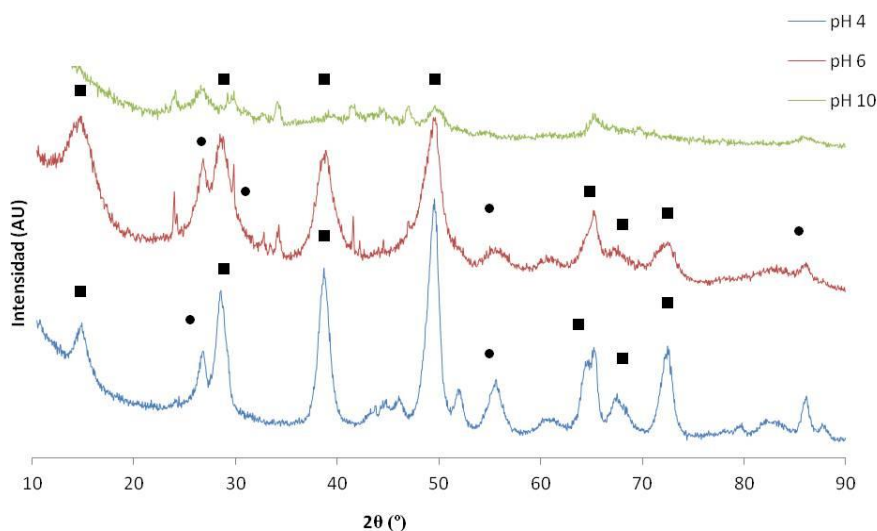


Figura 4.20. Difractogramas de recubrimientos de óxido de aluminio sobre NFC obtenidos a pH 4, 6 y 10. Fases: (●) Grafito hexagonal (Patrón PDF 00-041-1487). (■) Oxohidróxido de aluminio (Patrón PDF)

Los resultados de espectroscopía Raman (Figura 4.21) muestran, tal y como se observó en los tratamientos para formar sílice, la presencia de NFC con un cierto grado de activación, observándose valores de relación entre las bandas D y G de entre 1.20 y 1.35. Estos valores son concordantes con los valores esperados en el medio de reacción, donde se introduce una alta concentración de grupos hidróxido para la formación de oxohidróxido de aluminio (véase apartado 4.1.1.2.4). Estos hidróxidos, a medida que la reacción avanza, van liberándose en el medio, pudiendo actuar haciendo un efecto de burn-out en las NFC.

Al estudiar la variación del potencial zeta con el pH (Figura 4.22) para estas nanofibras de carbono recubiertas con nanotubos de oxohidróxido de aluminio mediante síntesis a pH 6, podemos observar un comportamiento parecido al esperado para nanopartículas de alúmina, aunque los valores difieren hacia valores más negativos de los encontrados para estas partículas.¹⁷⁴

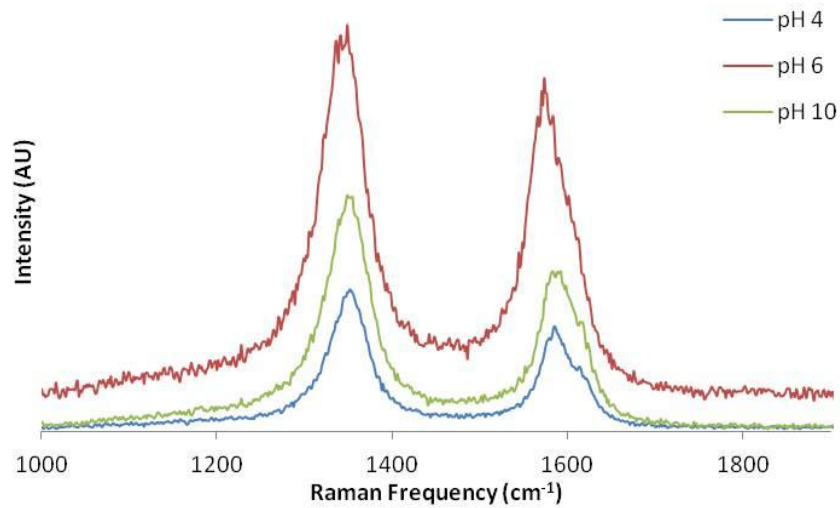


Figura 4.21. Espectros Raman de recubrimientos de óxido de aluminio sobre NFC obtenidos a pH 4, 6 y 10.

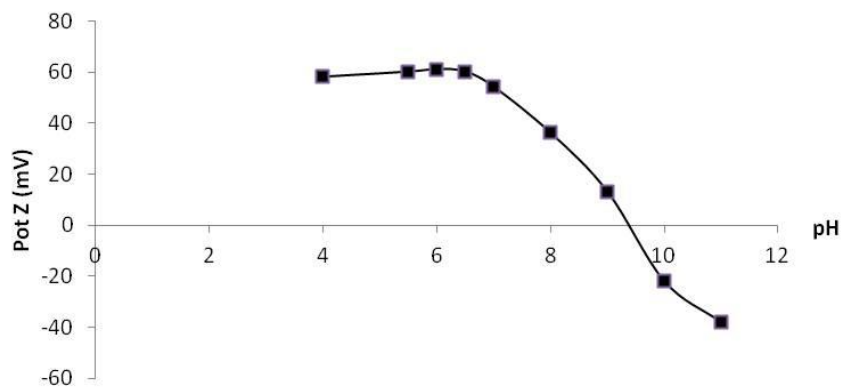


Figura 4.22. Variación del potencial Z con el pH de recubrimientos de óxido de aluminio sobre NFC obtenidos a pH 6.

4.1.2.3. Recubrimientos combinados óxido de silicio y óxido de aluminio

Tras realizar recubrimientos independientes de sílice y alúmina sobre NFC, se pasó a estudiar la posibilidad de generar recubrimientos combinados de óxido de aluminio y óxido de silicio. Se partió de las condiciones donde se obtuvieron mejores resultados de síntesis de óxido de aluminio (pH=6) y silicio (relación NFC:SiO₂ 1:3) para generar los recubrimientos combinados. En este caso, se quiso valorar también la resistencia térmica de las NFC tras el proceso de síntesis hidrotérmica, por lo que se realizó un tratamiento térmico mediante DTA-TGA desde temperatura ambiente hasta 1100 °C, con una rampa de 10 °C/min y enfriamiento en atmósfera de nitrógeno, monitorizando los cambios de fases y analizando las muestras tras este tratamiento térmico en los mismos términos que se han estudiado el resto de muestras. Aparte de los tratamientos de recubrimiento sobre NFC (sílice sobre NFC, y de AlOOH sobre este recubrimiento, por un lado, y AlOOH sobre NFC, y de sílice sobre este recubrimiento, por otro lado), y para un mejor entendimiento de los resultados, se realizaron pruebas de síntesis hidrotérmica asistida por microondas sin presencia de NFC de óxido de silicio y posterior recubrimiento con óxido de aluminio por el mismo sistema, y viceversa, primero óxido de aluminio y luego de silicio. Las pruebas en que primero se sintetizó óxido de silicio no condujeron a ningún producto, y sólo las pruebas en que primero se formó óxido de aluminio, condujeron a los resultados que van a ser presentados a continuación.

Los resultados obtenidos por TEM de los diferentes tratamientos antes de aplicar un tratamiento térmico se pueden observar en la Figura 4.23. Para determinar la composición de cada zona, se hicieron análisis puntuales en las zonas mediante espectroscopia de dispersión de energías de rayos X. En los tratamientos de deposición de sílice sobre las nanofibras, y seguidamente deposición de oxohidróxido de aluminio (Figura 4.23.a), se puede observar cómo se ha formado una capa fina de sílice sobre las NFC, representadas en dicha Figura con una (d) e indicativas de una zona más oscura. Como se puede ver, éste es un recubrimiento denso alrededor de las nanofibras, mientras que la formación de oxohidróxido de aluminio, representado con una (b) en la Figura 4.23, nos muestra recubrimientos más gruesos y heterogéneos, formados por nanotubos y nanofibras de oxohidróxido de aluminio. El mecanismo de formación no parece ser el mismo que en el caso de depositar el oxohidróxido de aluminio

directamente sobre las NFC y posteriormente la sílice (Figura 4.23.b). En este caso el oxohidróxido de aluminio se observa ligado a las NFC, envolviéndolas, como se puede observar en esta Figura, 4.23.b, en la zona marcada con una (b), mientras que el recubrimiento de sílice parece encontrarse más repartido de manera heterogénea en la muestra, no cubriendo la totalidad del compuesto NFC-AlOOH. En el caso de síntesis sin NFC, no se obtuvieron resultados al tratar de sintetizar óxido de silicio inicialmente, mientras que, en el caso de sintetizarse primero óxido de aluminio, como se puede observar en la Figura 4.23.c, se forman nanofibras de oxohidróxido de aluminio, sobre los cuales se forman zonas con recubrimientos de sílice. Estas zonas de recubrimiento de sílice se pueden observar en la Figura 4.23.c marcadas con una (d), mientras las zonas claras, correspondientes a nanofibras de oxohidróxido de aluminio, se encuentran marcadas con una (b).

Si se comparan los diferentes difractogramas (Figura 4.24.a), se puede determinar que en el caso en que se sintetizó primero sílice y luego oxohidróxido de aluminio, tan sólo se aprecian picos asociados a las NFC y al oxohidróxido, hecho normal dado que la capa más externa es de oxohidróxido y comparativamente la sílice da una señal mucho más baja que las NFC. En el caso inverso, donde se sintetizó primero oxohidróxido de aluminio y luego óxido de silicio, el efecto es contrario, observándose solo picos asociados a la sílice a valores de 2θ inferiores a 20° y picos de muy baja intensidad asociados a oxohidróxido de aluminio en las posiciones 38° , 47° y 66° . En el caso de la síntesis sin presencia de NFC, se puede observar un difractograma con alto peso por parte del oxohidróxido de aluminio, con picos a 29° , 38° , 47° y 66° , junto con picos estrechos coincidentes con 24° , 29° , 32° , 34° y 41° que asocio con la presencia de sílice en el producto final.

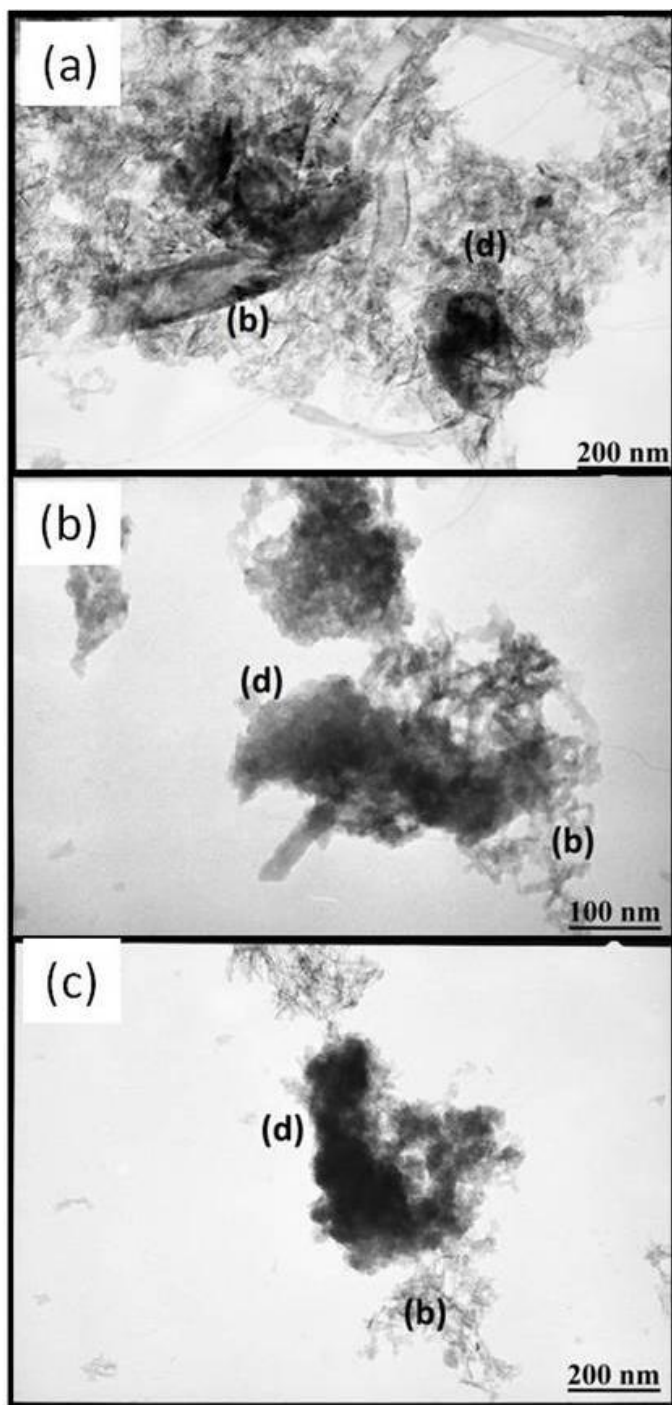


Figura 4.23. Micrografías TEM de a) Recubrimiento de oxihidróxido de aluminio sobre sílice-NFC b) Recubrimiento de sílice sobre oxihidróxido de aluminio-NFC, c) Recubrimiento de sílice sobre oxihidróxido de aluminio en ausencia de NFC.

Para ver el significado de las letras (b) y (d), véase el texto.

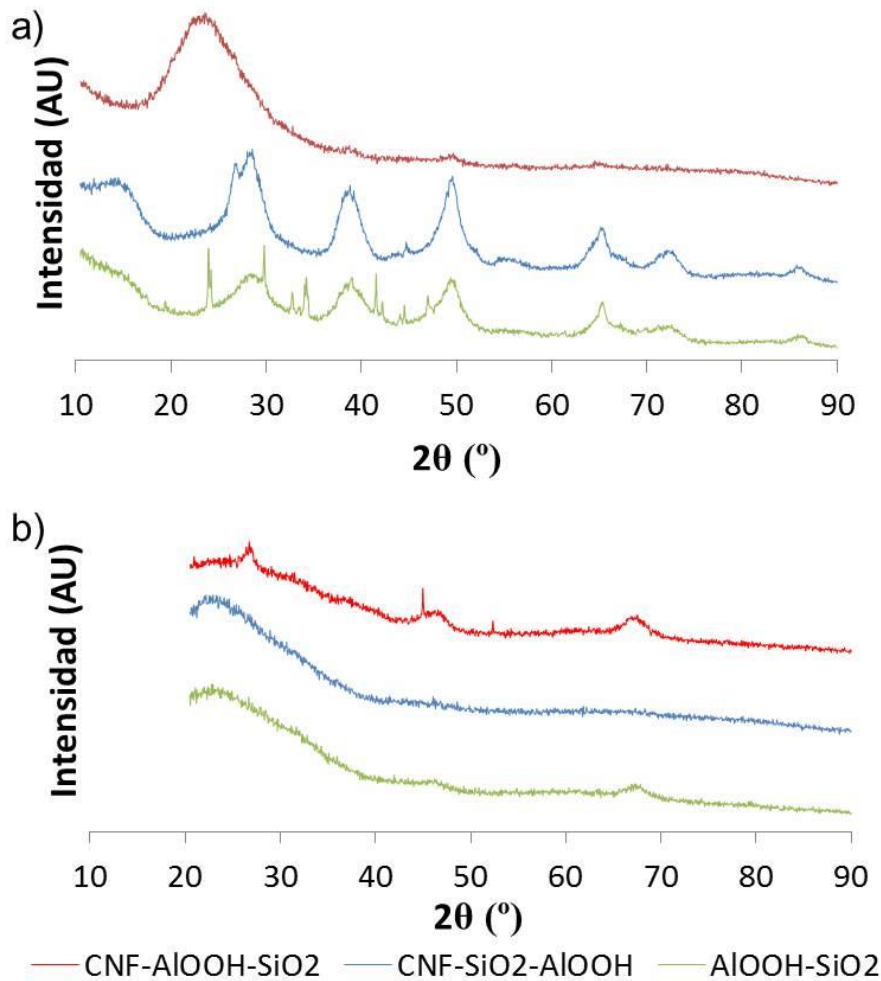


Figura 4.24. Difractogramas de recubrimientos de oxohidróxido de aluminio sobre sílice-NFC, recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio-NFC y recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio en ausencia de NFC, antes (a) y después (b) de tratamiento térmico. Fases: (•) Grafito hexagonal (Patrón PDF 00-041-1487). (▲) Óxido de silicio (Patrón PDF 00-005-0490). (■) Oxohidróxido de aluminio (Patrón PDF 00-017-0940) (θ) Óxido de aluminio cúbico (Patrón PDF 00-001-1303)

Tras los tratamientos térmicos, en los dos casos en que se sintetizaron recubrimientos sobre las NFC, se pudo observar que estas NFC se conservaban tras el tratamiento térmico a 1100°C, conservando su estructura, como se verá a continuación por los análisis de difracción de rayos X y Raman. Se puede observar por las micrografías TEM (Figura 4.25) un cambio morfológico en los recubrimientos, pudiéndose determinar que el mayor cambio estructural se ha producido en las zonas marcadas con una (b), correspondientes a zonas con presencia de nanofibras de oxohidróxido de aluminio.

Como puede verse en los difractogramas presentados en la Figura 4.24.b, tras este tratamiento térmico las nanofibras de oxohidróxido de aluminio sufren una oxidación total, pasando a obtenerse nanotubos de alúmina. Este hecho coincide con la pérdida de peso observada en las curvas de TGA a 620°C (Figura 4.26.a), la cual coincide, con la temperatura de formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de AlOOH .¹⁷⁵ En cuanto a la sílice, que se puede observar en las micrografías TEM de la Figura 4.25 marcada con una (d), no se aprecian cambios en su estructura; su presencia sólo se ha podido determinar en el caso de los recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio (Figura 4.24.b). Por otro lado, sólo en el caso en que se recubrieron primero las NFC con sílice y después con oxohidróxido de aluminio, se puede ver (Figura 4.24.b) un pico a 26° asociado con las NFC, y que confirma, aparte de las micrografías de TEM, la presencia de NFC.

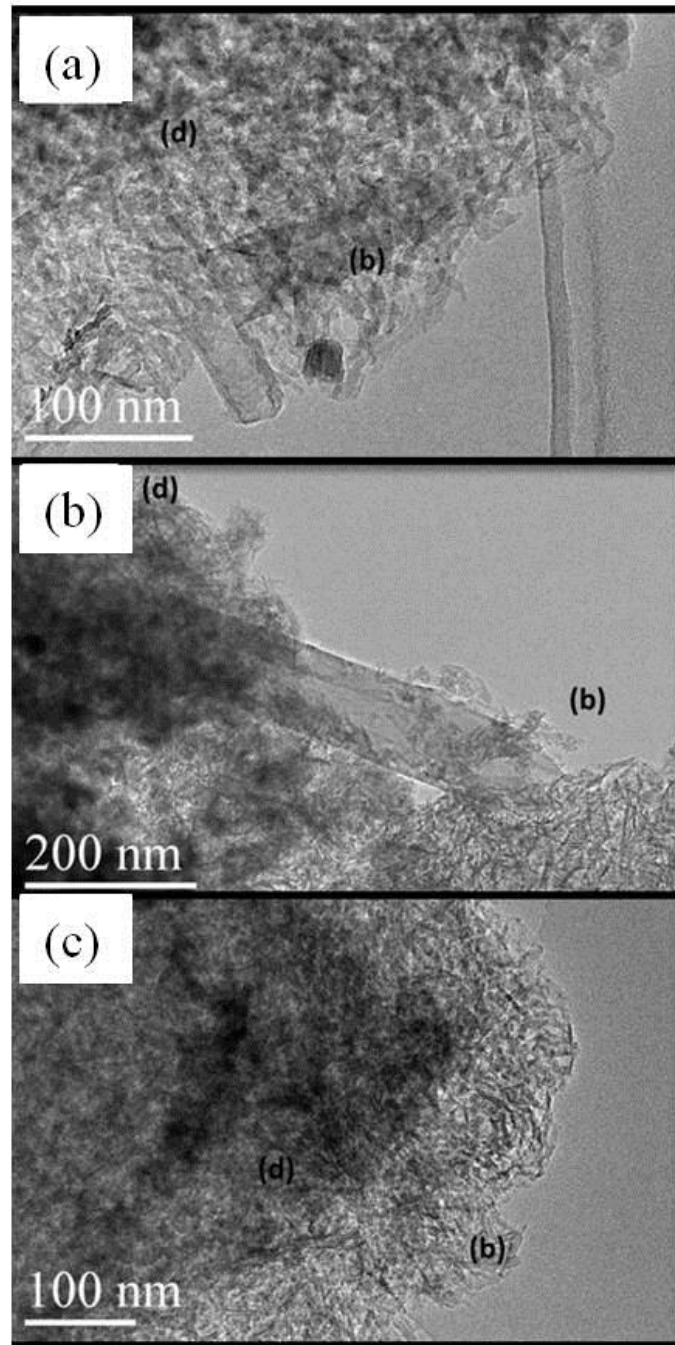


Figura 4.25. Micrografías TEM tras tratamiento térmico de a) Recubrimiento de oxohidróxido de aluminio sobre sílice-NFC b) Recubrimiento de sílice sobre oxohidróxido de aluminio-NFC, c) Recubrimiento de sílice sobre oxohidróxido de aluminio en ausencia de NFC. Para ver el significado de las letras (b) y (d), véase el texto.

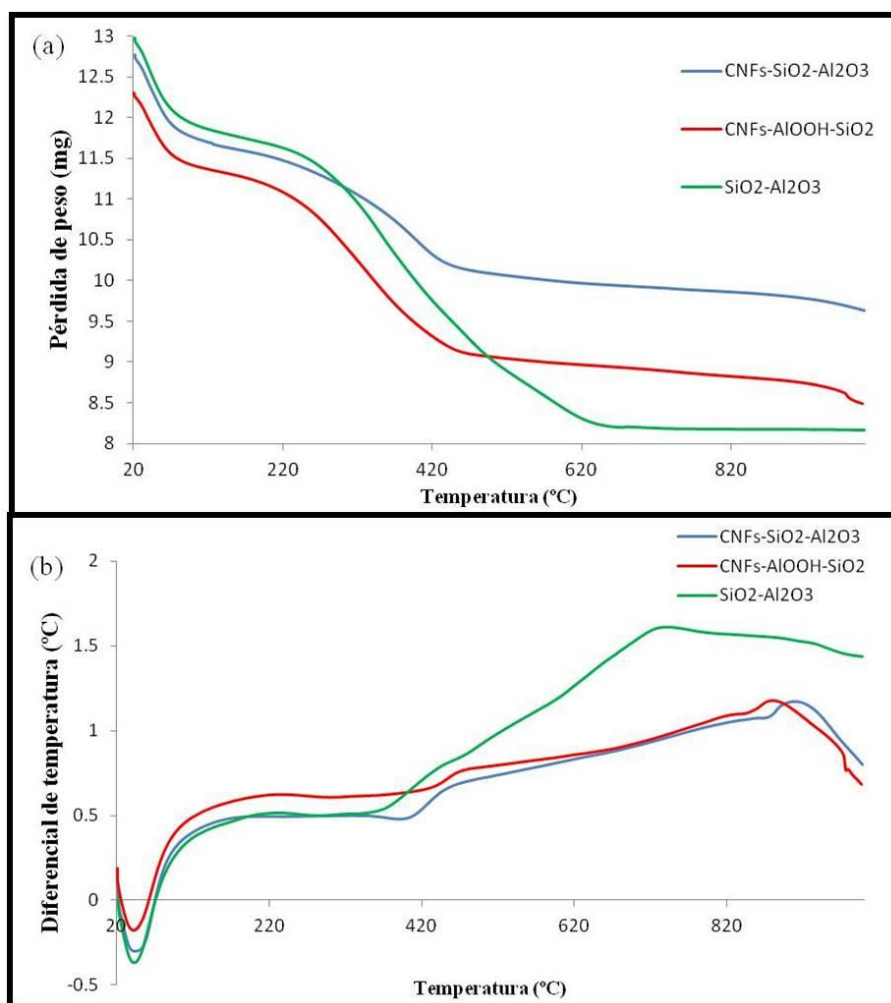


Figura 4.26. Curvas de TGA (a) y DTA (b) de los recubrimientos de oxohidróxido de aluminio sobre sílice-NFC, recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio-NFC, y recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio en ausencia de NFC.

Dado que en los casos donde se sintetizó oxohidróxido de aluminio sobre las NFC no se pudo determinar la presencia de NFC ni antes ni después de los tratamientos térmicos (Figura 4.24), los resultados de espectroscopía Raman son muy relevantes para determinar la presencia de NFC y su estado. Como se puede ver en la Figura 4.27 y en la Tabla III, la presencia de NFC se confirma en todos los casos, pudiéndose apreciar cómo tras los tratamientos térmicos hay una disminución en el valor de la relación entre la intensidad de las bandas D y G (Tabla III). Esta disminución en la relación entre bandas es indicativa de que, aunque la pérdida es pequeña, tras el proceso térmico a 1100°C hay un aumento en la grafitización de las NFC, el cual sólo ha podido ser

determinado en los casos en que primero se han recubierto las nanofibras con sílice, y se ha podido estudiar el espaciado intercapa del plano 002. Este hecho aporta también indicios de un buen comportamiento de este producto (NFC recubiertas) como materia prima en técnicas de proyección térmica donde las NFC normalmente se degradan debido a las altas temperaturas de proceso. Los recubrimientos obtenidos por síntesis hidrotérmal asistida por microondas parecen proteger las NFC. A raíz de estos resultados, se demuestra la posibilidad de proteger las NFC mediante un recubrimiento cerámico de menos de 1 μm , primer objetivo de la realización de este trabajo doctoral.

En la Figura 4.28 se recoge la variación del potencial zeta con el pH de las dos muestras (recubrimientos de oxohidróxido de aluminio sobre sílice-NFC y recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio-NFC) antes del tratamiento térmico. El comportamiento de las muestras viene determinado por la última capa sintetizada. En el caso de sintetizarse en último término el recubrimiento de sílice, su comportamiento, como sucedía en la Figura 4.18, se asemeja al de la sílice coloidal. Análogamente, cuando se genera en último término el oxohidróxido de aluminio, su comportamiento es similar al obtenido para la alúmina (Figura 4.22), aunque los valores absolutos son más bajos.

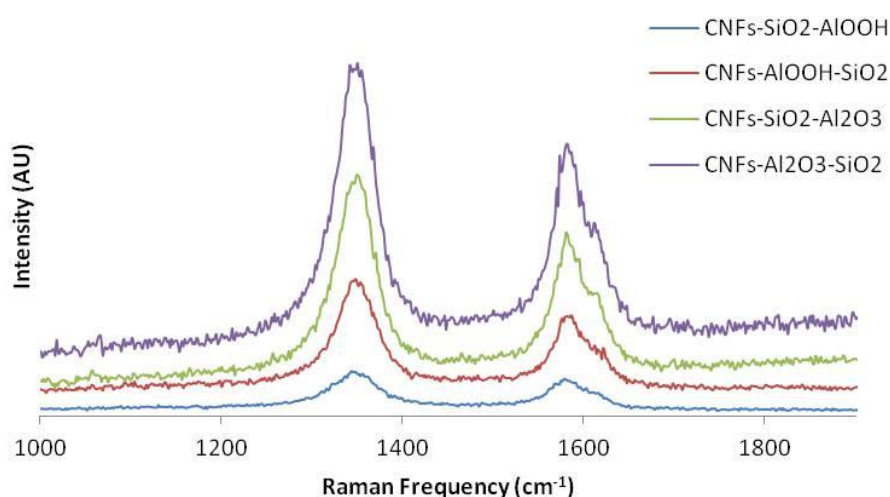


Figura 4.27. Espectros Raman de los recubrimientos de oxohidróxido de aluminio sobre sílice-NFC y de los recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio-NFC, antes y después del tratamiento térmico.

Tabla III. Resultados de Difracción de Rayos X y Raman de todas las muestras estudiadas.

Muestra	Espaciado d_{002} (nm)	Índice grafitización (%)	$R=I_D/I_G$
NFC	0.3392	56	0.95
NFC-SiO ₂	0.3389	58	1.51
NFC-AlOOH	0.3389	58	1.23
NFC-SiO ₂ -AlOOH	0.3389	58	1.23
NFC-AlOOH-SiO ₂	0.3389	58	1.19
NFC-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.3376	74	1.09
NFC-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0.3376	74	1.06

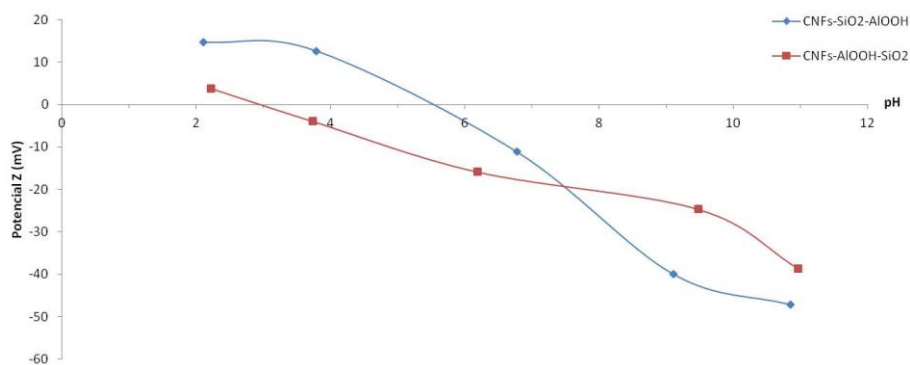


Figura 4.28. Variación del potencial Z con el pH para los recubrimientos de oxohidróxido de aluminio sobre sílice-NFC y los recubrimientos de sílice sobre oxohidróxido de aluminio-NF, antes del tratamiento térmico.

Del estudio llevado a cabo, se considera que el recubrimiento de oxohidróxido de aluminio sobre NFC recubiertas previamente de sílice, obtenidos “in situ” correlativamente por síntesis sol-gel hidrotérmal asistida por microondas, conduce a la funcionalización más adecuada de las NFC. Por ello, las NFC con este tipo de recubrimiento (que se abreviarán como NFC_R) serán las que se utilicen en ensayos posteriores.

4.2. Materiales compuestos NFC/mullita

La preparación de materiales compuestos cerámicos con fases dispersas de NFC es un tema que ha sido de gran interés en los últimos 10 años, dadas las propiedades eléctricas y mecánicas que pueden llegar a conferir las NFC a una matriz cerámica. Para obtener estos materiales, las técnicas utilizadas son varias, como se comentó en la Introducción, pasando por las técnicas de PVD y CVD en el caso de querer obtener capas finas, o métodos de síntesis como el sol-gel para obtener bulks de material con fases dispersas de NFC.

En la presente Tesis, se hizo una valoración previa de la mejor manera de obtener este tipo de materiales, de forma que fueran aptos para la proyección térmica, valorándose la posibilidad de realizar bulks de material mediante sol-gel, y luego mediante un proceso de molienda y clasificación, escoger la granulometría más adecuada para proyectar. Este camino fue desestimado dada la irregularidad del polvo obtenido y los bajos resultados de adherencia observados en las pruebas previas. En su lugar, se optó por el acondicionamiento de un polvo comercial cerámico de mullita para la generación de suspensiones mullita y mullita-NFC, para, una vez determinado el comportamiento de las suspensiones, generar aglomerados mediante atomización, los cuales presentan unas características de forma y dispersión de las NFC en la matriz de manera adecuada para ser utilizados en proyección térmica.

4.2.1. Caracterización de materias primas

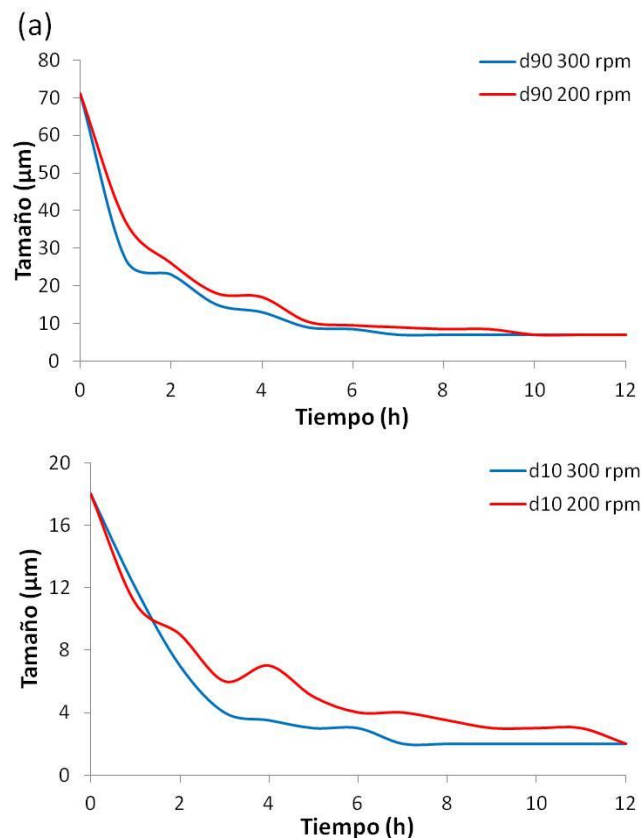
Para obtener las suspensiones con las que se prepararán los aglomerados, es necesario entender el comportamiento de las materias primas utilizadas para generar estas suspensiones. En este apartado se presenta el estudio del comportamiento de la mullita comercial descrita en el Apartado 3.1.2. y de las NFC (sin activación ni funcionalización) descritas en el Apartado 3.1.1. Estas materias primas cerámicas han sido tratadas para su utilización en la formación de suspensiones y aglomerados. En el caso de la mullita, ha sido sometida a molienda para reducir su tamaño a nivel submicrónico. En el caso de las NFC, han sido dispersadas mediante ultrasonicación. Tras este estudio, se abordará la generación de suspensiones de mullita y NFC. Estas suspensiones serán estudiadas a nivel reológico, para determinar su estabilidad y viscosidad. Estos parámetros serán muy importantes luego, en el momento en que se deban preparar los aglomerados, dado que la viscosidad y estabilidad de las suspensiones nos permitirá obtener aglomerados de tamaño y composición homogénea mediante la técnica de spray drying, elegida para formar el polvo de proyección.

4.2.1.1. Mullita

4.2.1.1.1. Molienda

Para utilizar el polvo de mullita comercial en la preparación de suspensiones, se ha tenido que realizar un tratamiento mecánico para disminuir el tamaño de partícula por debajo de la micra. Para realizar este tratamiento, se utilizó la técnica de molienda por atrición, según se describe en el Apartado 3.1.2. Se utilizó un recipiente de alúmina, eje de alúmina y bolas de alúmina con un tamaño de 5 mm, utilizando una relación bolas:polvo 10:1 en peso. Para conseguir una mayor interacción entre bolas y polvo, se realizó molienda en húmedo, utilizando agua como medio, introduciendo 200 mL de

agua. Para conseguir el mejor rendimiento posible, se hizo un estudio previo a las condiciones definitivas de molienda, donde se analizó tanto el tiempo como la velocidad de molienda. Se hicieron estudios de la distribución de tamaños de partícula para moliendas a dos velocidades de rotación (200 y 300 rpm) durante 0 a 12h. Se determinó que se alcanzaba la máxima reducción de tamaño de partícula ($d_{90} < 7.4 \mu\text{m}$) tras 6 horas de molienda, con una velocidad de 300 rpm (Figura 4.29.a). Tras 6 horas de molienda, se separaron bolas y polvo, el polvo fue secado y suspendido en 200 mL de agua, para una molienda con bolas de circona estabilizada con itria de 1 mm de diámetro, haciéndose el mismo estudio que para las bolas de 5 mm, concluyendo que en un tiempo de 4 horas y con la misma relación entre polvo y bolas se obtenía la mayor disminución de tamaño ($d_{90} < 0.5 \mu\text{m}$) (Figura 4.29.b). Tras estos procesos, se secó el polvo a 200°C durante 24 horas.



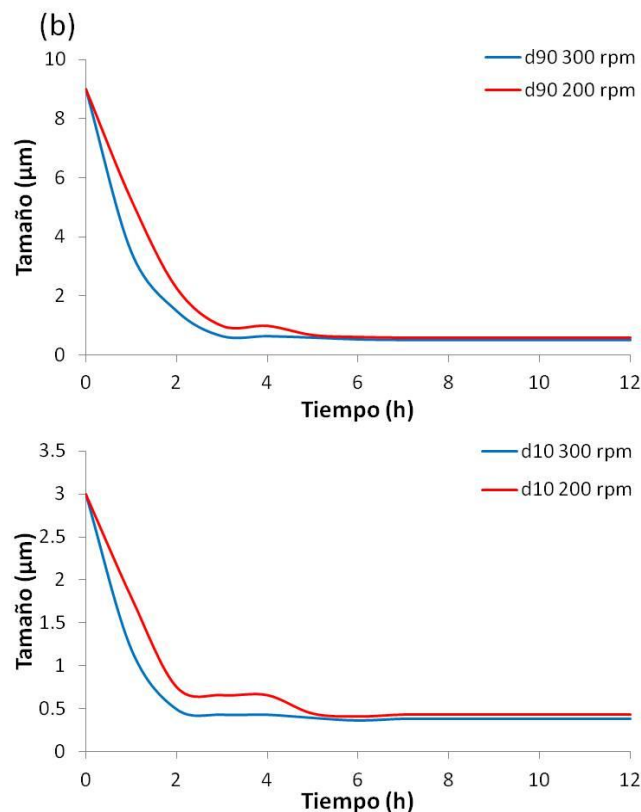


Figura 4.29. Evolución del tamaño de partícula (90 y 10 % en volumen de partículas) del polvo de mullita con el tiempo de molienda a velocidades de rotación de 200 y 300 rpm y empleando bolas de a) 5 mm y b) 1 mm..

4.2.1.1.2. Morfología

En la Figura 4.30 se puede observar el polvo de mullita antes y después de la molienda con bolas de 1 mm. Como puede observarse, antes del proceso de molienda (Figura 4.30.a) el polvo está formado por partículas de aspecto muy heterogéneo, muchas de ellas con formas angulosas, con un tamaño que oscila entre unas pocas micras y valores que superan las 60 micras. Tras el proceso de molienda (Figura 4.30.b) el tamaño de partícula disminuye drásticamente. Ahora las partículas presentan un tamaño más homogéneo, por debajo de una micra de tamaño en la mayoría de los casos, con formas más redondeadas, como producto de los procesos de molienda, donde las partículas han sido fragmentadas y pulidas en sus bordes.

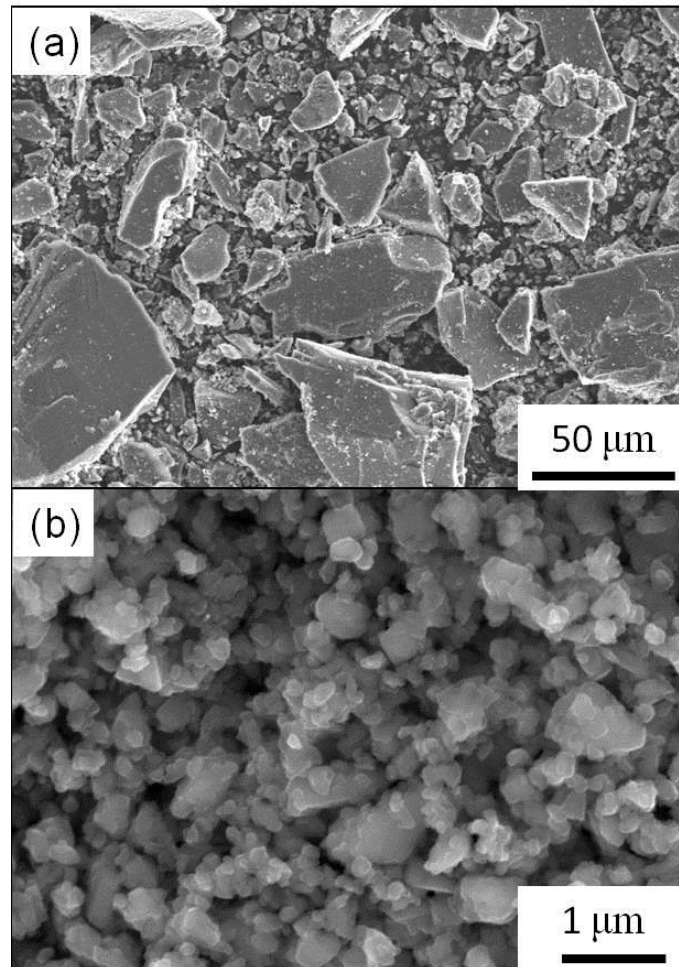


Figura 4.30. Micrografías FESEM de polvo de mullita a) antes del proceso de molienda y b) después del proceso de molienda.

4.2.1.1.3. Superficie específica

Las diferencias morfológicas que se acaban de comentar son más apreciables en el caso de los análisis de superficie específica, donde se pasa de un valor de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ antes de la molienda a $53 \text{ m}^2/\text{g}$ después de la molienda.

4.2.1.1.4. Tamaño de partícula

En la Figura 4.31 se puede observar claramente el cambio en la distribución de tamaños, pasando de una distribución muy ancha a una distribución gaussiana estrecha tras la

molienda. Antes de la molienda se observa cómo el tamaño medio de las partículas se encuentra alrededor de 40 micras, mientras que tras el proceso de molienda este valor baja a 0.4 micras. En el caso de los análisis de granulometría se utilizó como dispersante PAA, el mismo que luego se ha utilizado en la preparación de suspensiones para su estudio y siguiente formación de gránulos para proyección térmica. La utilización de este dispersante tiene utilidad tanto para tener una apreciación más clara de la distribución de tamaños de partícula como para ver cómo se comportarán luego las partículas molidas en un medio acuoso y presencia de dispersante.

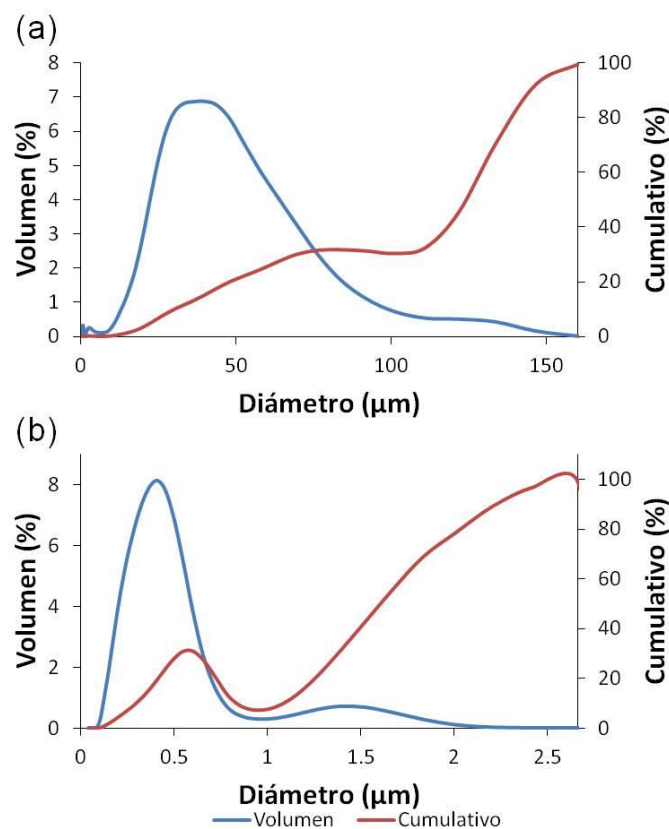


Figura 4.31. Granulometría del polvo de mullita a) antes del proceso de molienda y b) después del proceso de molienda.

4.2.1.1.5. Carga superficial

El comportamiento de la carga superficial de la mullita submicrónica en suspensión acuosa en función tanto del pH como del contenido de dispersante (Figura 4.32) se ha estudiado en profundidad. Para realizar los análisis de comportamiento frente al pH se han utilizado soluciones de HCl 0.1M y KOH 0.1M para alcanzar los pH adecuados para el estudio.

Como se observa en la Figura 4.32.a, el comportamiento de la mullita presenta la curva típica asociada a potencial Z, alcanzando mayores valores absolutos a partir de pH 5, momento en que hay una inflexión en la curva y los valores de potencial Z empiezan a estabilizarse. El punto isoeléctrico de la mullita submicrónica se encuentra a pH 3.3. Este valor se encuentra por debajo del valor típico encontrado para otras mullitas debido al exceso de sílice, producto remanente del proceso de fusión en arco eléctrico del cual se obtiene la mullita.¹⁷⁶⁻¹⁸⁰

Tras 24 horas en suspensión, los valores de potencial Z sufren una variación a partir del punto isoeléctrico. Para pH inferior a 3, los valores son similares (presentan una pequeña variación que se puede asociar a las imprecisiones del aparato de medida), pero a valores de pH superiores a 3, la tendencia es diferente, viéndose una estabilización de los valores en la zona entre pH 3 y 4, para luego producirse un leve aumento en el valor absoluto de la carga superficial de las partículas submicrónicas de mullita, volviéndose a estabilizar a pH 6.

En cuanto al comportamiento de las partículas submicrónicas de mullita con la adición de defloculante (Figura 4.32.b) se puede observar elevados valores absolutos desde antes de la adición de PAA. Con la disolución de un 0.8% en peso respecto a la cantidad añadida de mullita en el medio, se produce un aumento superior a 20 unidades en el valor absoluto de la carga superficial. A partir de este punto se produce un ligero aumento con el aumento al 1% en peso de PAA, momento a partir del cual el sistema ya es estable, indicando de esta manera que se ha llegado al máximo valor de adsorción superficial del defloculante por parte de las partículas de mullita.

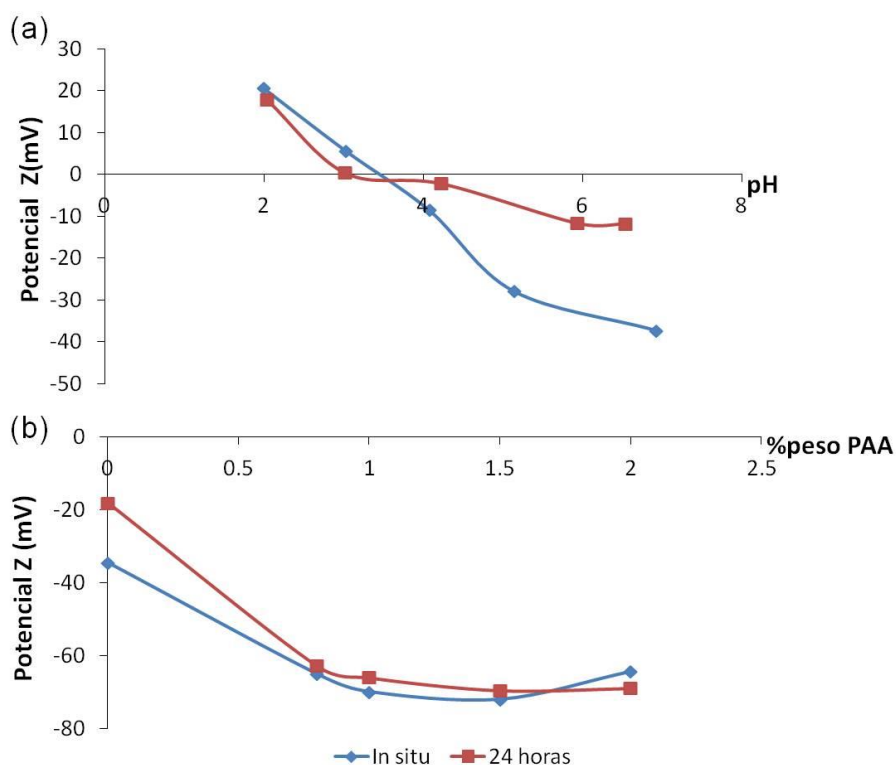


Figura 4.32. Variación del potencial Z con a) pH y b) contenido de PAA, de la mullita submicrónica en el momento de preparación de la suspensión y tras 24 horas

4.2.1.1.6. Fases cristalinas

Los difractogramas del polvo de mullita antes y después del proceso de molienda se recogen en la Figura 4.33. Los análisis de difracción de rayos X han demostrado que no se producen cambios estructurales apreciables tras el proceso de molienda, aunque no se ha podido determinar si se produce nanoestructuración tras el proceso, como sería posible según reseñaron diversos autores.¹⁸¹⁻¹⁸³ La fase principal encontrada ha sido mullita ortorrómbica, definida por un pico centrado en 26.2° y correspondiente al plano cristalino (210). Este pico define el rendimiento de la formación de mullita, siendo el más intenso en caso de no haber presencia de andalucita.¹⁸⁴ Aparte de mullita, como ya se apuntó en el Apartado anterior a partir de las pruebas de potencial Z, por el desplazamiento de la carga superficial a pH más bajos de los esperados, se determina la

presencia de sílice tetragonal. Como se demuestra por la baja intensidad de sus picos principales a 23° , 76° y $80^\circ 2\theta$, la presencia de sílice en el polvo molido es baja.

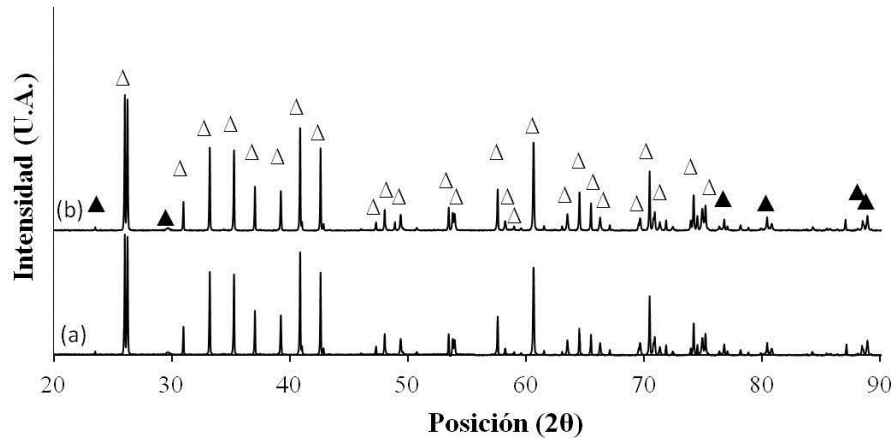


Figura 4.33. Difractogramas del polvo de mullita a) antes del proceso de molienda y b) después del proceso de molienda. Fases: (Δ) Mullita ortorrómbica (PDF 01-073-1253) (\blacktriangle) Sílice tetragonal (PDF 00-045-1374).

4.2.1.2. Nanofibras de carbono

Al igual que se hizo con la mullita, antes de poder realizar mezclas entre mullita y NFC, se estudió la morfología, tamaño de partícula, potencial zeta y fases presentes en las NFC (sin activación ni funcionalización). En esta sección, se referenciarán resultados ya presentados en la sección 4.1. Se ha considerado necesario para una mejor comprensión de los resultados.

4.2.1.2.1. Morfología

Como se puede ver en las micrografías FESEM (Figura 4.34), las NFC del tipo “stacked-cup” o tazas apiladas, presentan un enrollamiento que facilita la formación de enmarañados (Figura 4.34.a). El aspecto inicial de las NFC está definido por grandes

aglomerados de éstas, que superan las dos micras de tamaño, mientras que su tamaño unitario no parece exceder las 1.5 μm de longitud, con un diámetro de entre 100 y 200 nm (Figura 4.34.b). Estos aglomerados de nanofibras son explicables por el factor de forma de las NFC.

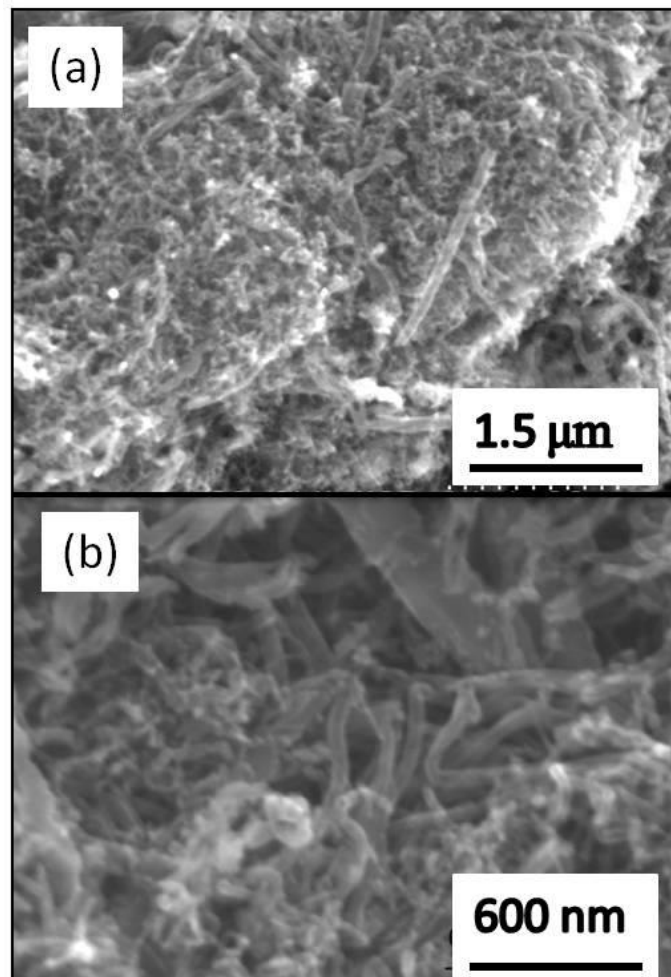


Figura 4.34. Micrografías FESEM de NFC.

4.2.1.2.2. Tamaño de partícula

Debido al enrollamiento y formación de enmarañados que presentan las NFC, como se acaba de reseñar, para su análisis de tamaño se utilizó una microsonda de ultrasonidos con el objetivo de conseguir la separación entre estas nanofibras. Como se puede observar en la Figura 4.35, el tamaño de las NFC se encuentra centrado en 0.6 μm . Los valores observados en la representación de la granulometría muestran que realmente el

tamaño mínimo de las NFC se encuentra entre los 100 y 200 nm, pudiendo asociar este tamaño con el diámetro externo de las nanofibras, y el máximo valor de 1.2 μm asociado a la máxima longitud deducible para las NFC.

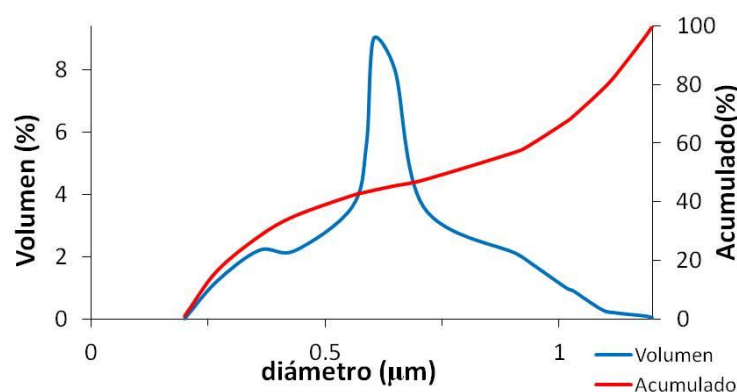


Figura 4.35. Granulometría de NFC.

4.2.1.2.3. Carga superficial

El estudio de la carga superficial de las NFC con respecto a las variaciones de pH y contenido de defloculante se muestra en la Figura 4.36. Como puede observarse, el punto isoeléctrico se encuentra situado alrededor de pH 3.5, muy cercano al de la mullita submicrónica (Figura 4.32.a), mientras que se adquieren valores absolutos de carga superficial altos a partir de pH 7. El comportamiento de las NFC con el pH presenta una tendencia anómala alrededor de pH 6. Esta bajada en el valor absoluto de la carga superficial, que se da tanto en las medidas in situ como pasadas 24 horas, es debida a la presencia de níquel superficial, el cual se hidroxila en este rango de pH.¹⁸⁵ Como se puede ver en la Figura 4.36.a, transcurridas 24 horas hay una acentuación de esta anomalía en la tendencia de la carga superficial con el pH, aunque los valores de carga parecen mantenerse estables.

Esta misma estabilidad observada con el pH, se ha presentado cuando se ha estudiado el efecto del defloculante PAA sobre las NFC. En este caso, se ha partido de valores de carga negativos antes de la adición de defloculante, y se ha podido constatar que

pequeñas adiciones de éste dan lugar a una bajada sustancial de la carga superficial, llegando al máximo de adsorción cuando se emplea entre 0.8 y 1 % en peso de defloculante. Tras este punto, la carga superficial se estabiliza, observándose una ligera bajada al añadir un 2% en peso de defloculante. Esta pequeña bajada puede ser debida a un ligero aumento en la desaglomeración, permitiendo adsorber una pequeña cantidad más de defloculante. En todo caso, la subida se encuentra dentro de la desviación asociada a las medidas con el potenciómetro utilizado.

El mismo comportamiento asociado a las NFC se observa en las NFC funcionalizadas, presentando un máximo en su carga superficial con un 1% en peso de defloculante. En este caso, se hicieron mediciones de potencial Z con el pH, viéndose que el punto isoeléctrico se encuentra alrededor de pH 3.5 y como el mismo comportamiento anómalo a pH 6 se observa en este caso. Este comportamiento se asoció en este caso a la presencia de Ni en las zonas terminales de las NFC.

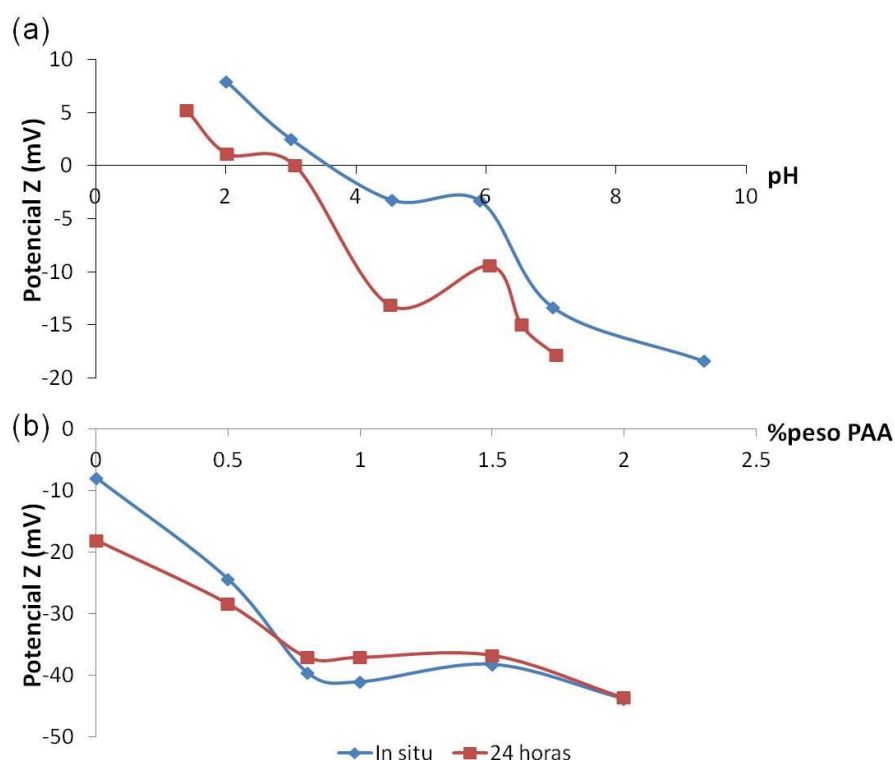


Figura 4.36. Variación del potencial Z con a) pH y b) contenido de PAA, de NFC en el momento de preparación de la suspensión y tras 24 horas.

4.2.1.2.4. Fases cristalinas

En cuanto a la determinación de las estructuras cristalinas presentes, los análisis de difracción de rayos X (Figura 4.37) han revelado la presencia de carbono en forma de grafito con estructura hexagonal. Su pico principal, centrado en 26.1° y determinante del plano cristalino (002), se halla desplazado alrededor de 2° respecto al pico característico de carbono grafito. Este desplazamiento es debido a la estructura particular de NFC, y será importante para la determinación de la presencia de NFC en secciones posteriores tras los procesos de proyección térmica. A su vez, se observan picos de baja intensidad a 55° y 78° . Estos picos se encuentran asociados a la presencia de ovillos de NFC.¹⁸⁶ La presencia de níquel con estructura cúbica centrada en las caras se confirma por los picos observados a 44° , 51.5° y 76° .

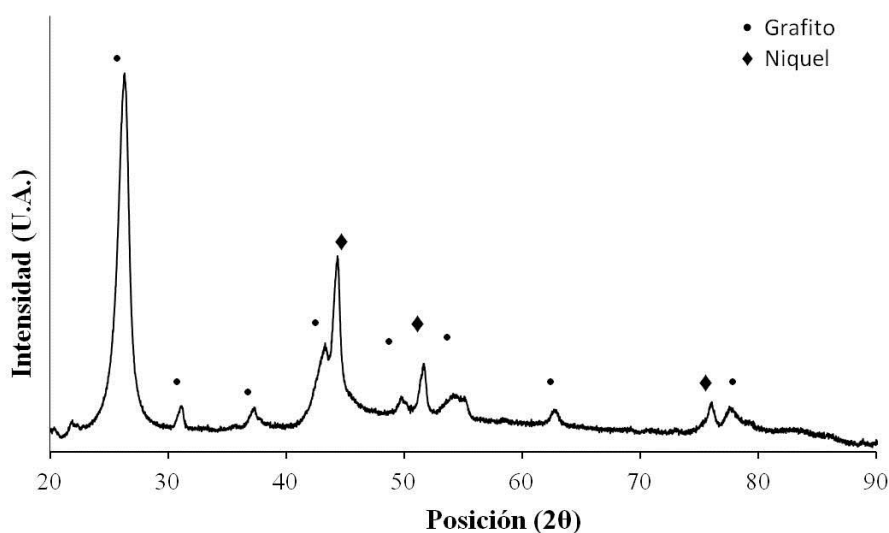


Figura 4.37. Difractograma de las NFC. Fases: (•) Grafito hexagonal (PDF 00-001-0646) y (◆) níquel con estructura cúbica centrada en las caras (PDF 00-001-1258)

4.2.2. Reología de suspensiones

El estudio reológico de las suspensiones en agua de mullita y de mullita-NFC se realizó a pH 7, ya que a este pH los valores de potencial zeta alcanzan los valores absolutos

más elevados tanto para la mullita submicrónica (Figura 4.32.a) como para las NFC (Figura 4.36.a). En cuanto a la carga en sólidos, se decidió estudiar cargas en peso de 30, 40 y 50% para la mullita, y a partir de estos valores, se estudió el efecto de añadir un 1 y 2% en peso de NFC sobre una carga de sólidos de 30 y 40% en peso de mullita. Aparte de los efectos reológicos de la carga en sólidos, se estudió el efecto de cantidades de defloculante de 0.8, 1 y 1.5% en peso de las suspensiones de mullita-NFC.

4.2.2.1. Suspensiones de mullita

En la Figura 4.38 se recogen los resultados del estudio reológico para las suspensiones de un 30%, 40% y 50% en peso de mullita.

4.2.2.1.1. Suspensiones con 30% de mullita

Como se puede observar en la Figura 4.38.a, las suspensiones con un 30% en peso de mullita presentan una baja viscosidad, cercana a la del agua, y un comportamiento pseudo-Newtoniano, debido a la baja concentración de partículas en el medio. El comportamiento fluidificante a bajas y altas velocidades de cizalla presenta notables diferencias, observándose una primera región con un comportamiento Newtoniano a velocidades de cizalla baja, para seguidamente cambiar a partir de un cambio de pendiente alrededor de una velocidad de cizalla de 500 s^{-1} . Este cambio de comportamiento puede ser debido al direccionamiento de las partículas para velocidades inferiores a 500 s^{-1} en el sentido del flujo lineal, mientras que a velocidades mayores se produce un flujo turbulento, aumentando las interacciones entre partículas.¹⁸⁷ En estas suspensiones se observa cómo la mínima viscosidad del sistema se consigue con un 1.5% en peso de defloculante, un 12% más bajo que su valor máximo, para un 0.8% en peso de defloculante.

4.2.2.1.2. Suspensiones con 40% de mullita

Al aumentar a un 40% en peso el contenido en mullita (Figura 4.38.b), se ve cómo hay un ligero cambio en el comportamiento de las suspensiones. En este caso la viscosidad presenta un comportamiento levemente no-Newtoniano, con una desviación ligeramente plástica. Como sucedía en el caso anterior, no se observa tixotropía. El cambio más importante que se observa al aumentar el contenido en sólidos es en la cantidad de defloculante necesaria para conseguir la mínima viscosidad del sistema. A diferencia de lo que sucedía para la mínima cantidad estudiada de sólidos, para un 40% en peso de sólidos se observa que la mínima viscosidad se obtiene con un 1% en peso de defloculante. Como se puede observar en la Figura 4.38.b, al aumentar al 40% el contenido en mullita, el uso de un 1% en peso de defloculante en lugar de un 0.8% en peso conlleva una bajada de 14 a 10 mPa en la viscosidad a velocidad de cizalla máxima.

4.2.2.1.3. Suspensiones con 50% de mullita

En el caso de suspensiones con un 50% en peso de mullita (Figura 4.38.c), se observa un comportamiento similar al de las suspensiones con un 40% en peso de mullita. La viscosidad mínima sigue encontrándose para un 1% en peso de defloculante. La diferencia en la viscosidad a velocidad de cizalla máxima cuando se usa un 1% en peso de PAA en lugar de un 0.8% se acentúa en valores absolutos respecto al caso anterior, pasando de 124 a 97 mPa. Igualmente, se vuelve a observar un comportamiento ligeramente plástico, con una más acentuada tixotropía para un 1% en peso de defloculante.

Los ensayos anteriores muestran un considerable aumento de la viscosidad de las suspensiones de mullita en agua a medida que aumenta el contenido en sólidos. Dada la alta viscosidad obtenida en las suspensiones a un 50% en peso de mullita, se ha determinado que la cantidad de sólidos para las pruebas con NFC será de un 30% y 40% en peso de mullita.

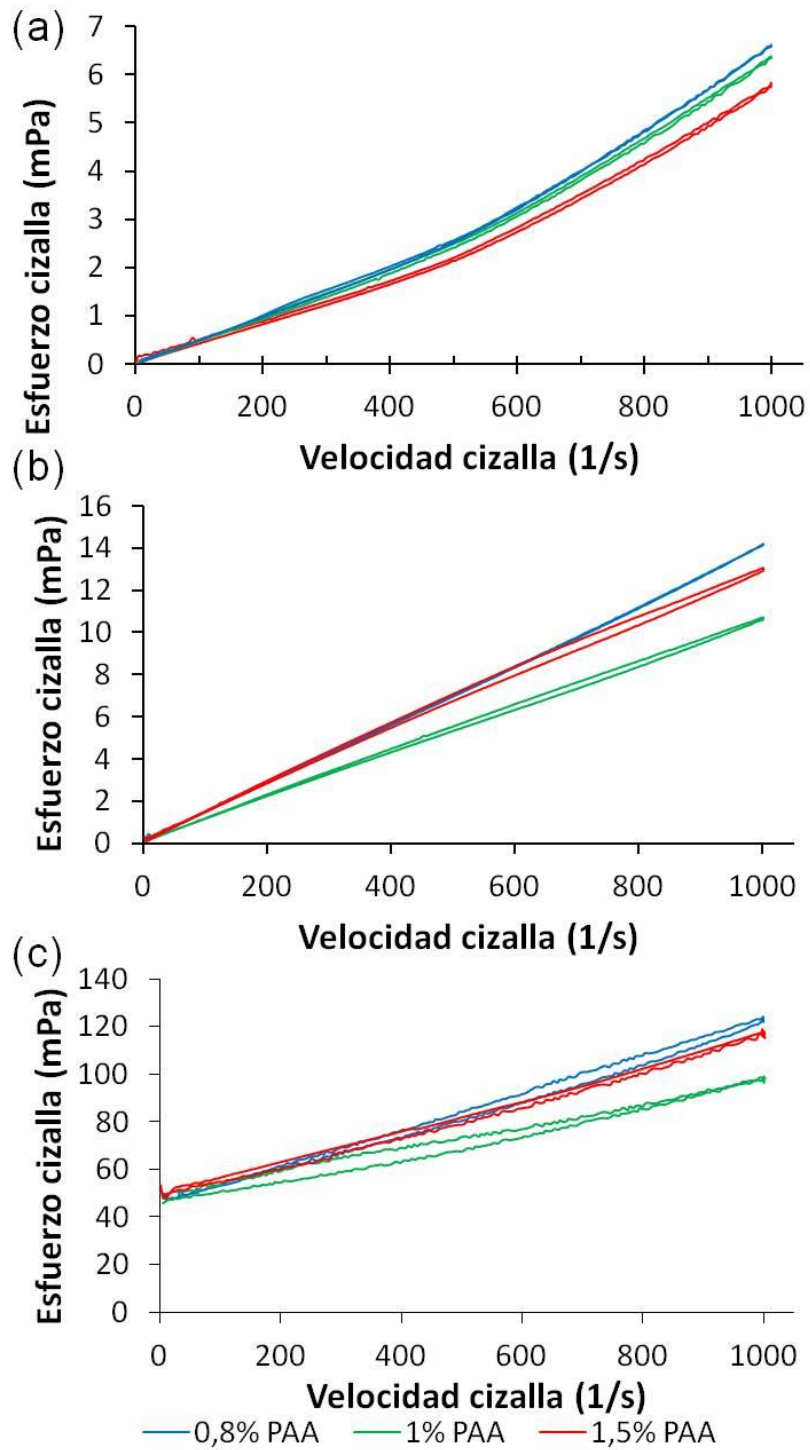


Figura 4.38. Curvas de flujo para suspensiones de mullita con un contenido de sólidos (% en peso) de a) 30, b) 40 y c) 50, y adiciones de 0.8, 1 y 1.5% de PAA.

4.2.2.2. Suspensiones de NFC/mullita

4.2.2.2.1. Suspensiones con 30% de mullita y 1-2% de NFC

En la Figura 4.39 se muestran las curvas de flujo para suspensiones con un 30% en peso de mullita con un 1% en peso de NFC (Figura 4.39.a) y un 2% en peso de NFC (Figura 4.39.b) respecto el contenido de mullita. En cuanto a la cantidad de defloculante, se adicionó 0.8, 1 y 1.5% en peso de defloculante respecto el total de sólidos añadidos.

Como se puede observar en la Figura 4.39.a, la adición de un 1% en peso de NFC sobre un 30% en peso de mullita no afecta a la reología de la suspensión, pues su comportamiento es muy similar al de la suspensión de mullita en ausencia de NFC (Figura 4.38.a). Sin embargo, la mínima viscosidad del sistema se obtiene con un 1% en peso de defloculante, presentando las curvas el mismo comportamiento Newtoniano que se observaba para las suspensiones de mullita, con un cambio de comportamiento a velocidades más altas.

Este comportamiento sufre un cambio cuando se aumenta la cantidad de NFC a un 2% en peso (Figura 4.39.b). En este caso se produce un aumento de la viscosidad en todas las pruebas realizadas. Este aumento en la viscosidad viene acompañado de un aumento en la tixotropía, y como se puede ver en el caso de añadir un 0.8% y 1% en peso de defloculante, también se encuentra acompañado de una bajada de estabilidad del sistema. En estos dos casos, y a una velocidad de aproximadamente 190 s^{-1} se pueden ver fluctuaciones en el esfuerzo de cizalla, lo que es indicativo de que se produce sedimentación de partículas. En estas pruebas realizadas, se ha observado cómo la viscosidad es muy similar en los tres casos, estudiados (adición de 0.8, 1 y 1.5% en peso de defloculante). Esta diferencia de comportamiento con la adición de un 2% en peso de NFC es indicativa de la considerable influencia que tienen las NFC en la viscosidad.

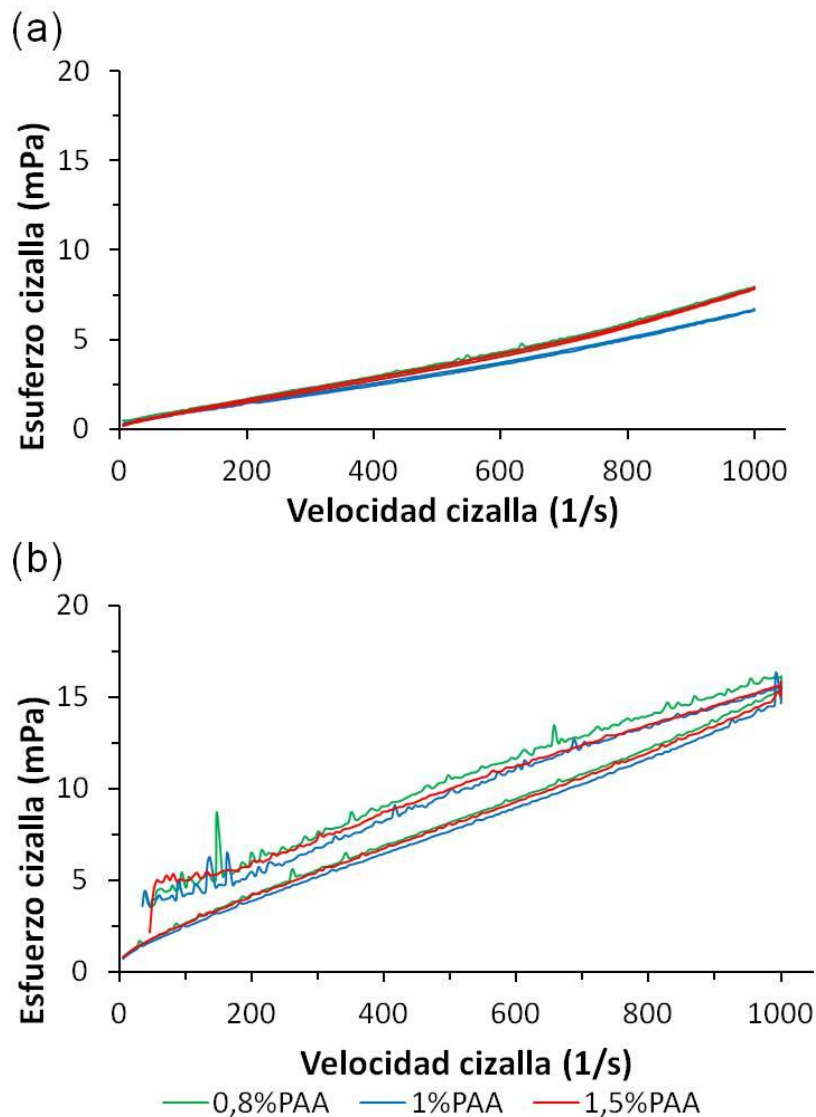


Figura 4.39. Curvas de flujo para suspensiones con un contenido de sólidos del 30% en peso de mullita y de a) 1% en peso y b) 2% en peso de NFC, y adiciones de 0.8, 1 y 1.5% de PAA.

4.2.2.2.2. Suspensiones con 40% de mullita y 1-2% de NFC

Los cambios más importantes en la viscosidad de las suspensiones se producen cuando se aumenta a un 40% en peso la cantidad de mullita (Figura 4.40). En estos casos la tixotropía de las suspensiones se presenta en todos los casos, aumentando con la cantidad de sólidos de un 1% en peso de NFC a un 2% en peso.

En el caso de estudiar suspensiones a un 40% en peso de mullita y un 1% en peso de NFC (Figura 4.40.a), se observan fluctuaciones en el valor de esfuerzo de cizalla a velocidades de cizalla alrededor de 100 s^{-1} . Estas fluctuaciones son debidas a partículas aglomeradas que precipitan al disminuir la velocidad de cizalla. En las pruebas realizadas con un 1% en peso de NFC sobre un contenido de sólidos de un 40% en peso de mullita, se observa que los valores de esfuerzo de cizalla para un 0.8% en peso de defloculante son de alrededor de $26 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$. Estos valores son algo superiores (alrededor de $28 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$) cuando se añade un 1% en peso de defloculante. Para suspensiones con un 1.5% en peso de defloculante, se observan igualmente unos valores ligeramente más altos, de $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$. Esta tendencia es indicativa de que el efecto del defloculante sobre la viscosidad de las suspensiones es muy inferior al efecto de la adición de NFC.

A pesar del aumento de la tixotropía observado, las suspensiones al 40% en peso de mullita mejoran su estabilidad al añadir un 2% en peso de NFC (Figura 4.40.b). En este caso, los valores de esfuerzo de cizalla son unas 20 unidades superiores y no han aparecido fluctuaciones en los valores de la curva, a diferencia de lo que sucedía para un 1% en peso de NFC. En las suspensiones con esta carga de sólidos se observa cómo el mínimo valor de esfuerzo de cizalla es de $40 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, valor obtenido para un 1.5% en peso de defloculante. En este caso los valores para un 0.8% y 1% en peso de defloculante son similares, presentando unos esfuerzos de cizalla máximos alrededor de $46 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ en ambos casos.

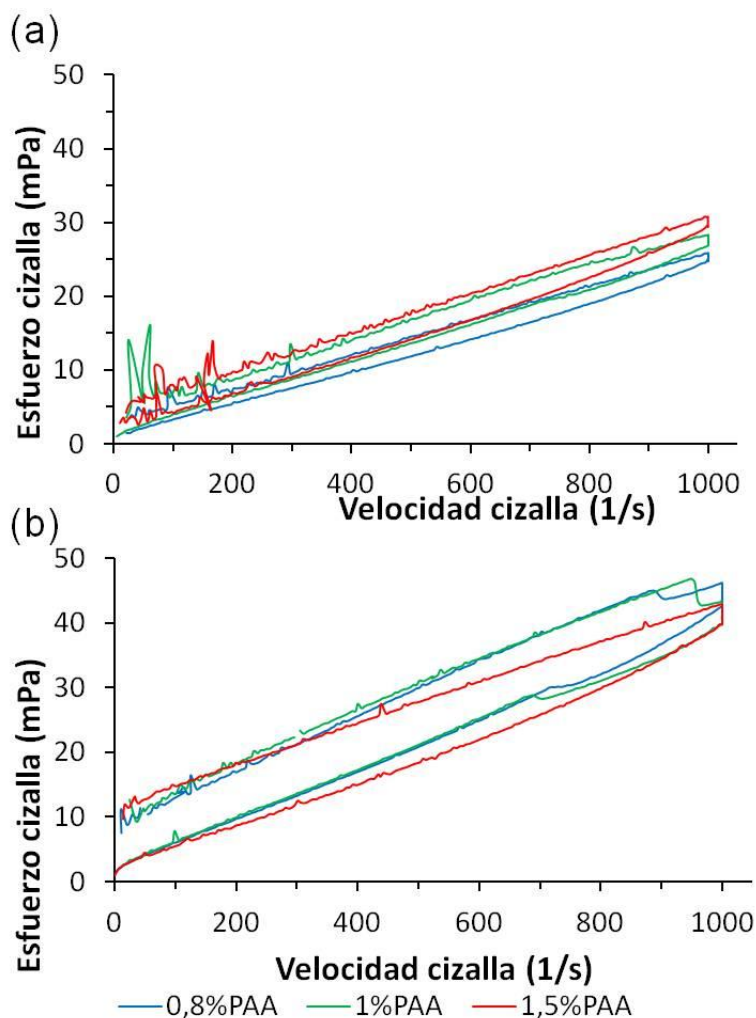


Figura 4.40. Curvas de flujo para suspensiones con un contenido de sólidos del 40% en peso de mullita y de a) 1% en peso y b) 2% en peso de NFC, y adiciones de 0.8, 1 y 1.5% de PAA.

Tomando todos los datos obtenidos de las curvas de esfuerzo de cizalla, se puede concluir que el efecto de las NFC en las suspensiones es mucho mayor que el efecto de las partículas submicrónicas de mullita. Esto puede ser debido a dos hechos. Por un lado, considerando tamaños de partícula similares entre partículas de mullita y NFC, el factor de forma es muy importante en la viscosidad final. Como demuestran varios estudios, la desviación de la esfericidad supone aumentos en la viscosidad para una misma concentración en volumen. Por otro lado, considerando el efecto de la distribución de tamaño, se puede determinar que una suspensión con partículas en una fracción de tamaños ancha, genera un aumento de la viscosidad^{188,189}. Este hecho está

de acuerdo con la distribución de tamaños de las NFC, las cuales presentan tendencia a formar ovillos.

Tras los estudios reológicos realizados con las suspensiones de mullita y NFC/mullita, se ha demostrado que las suspensiones más estables y homogéneas se obtienen con un contenido de 40% en peso de mullita y 2% de NFC en presencia de 1.5 de PAA como defloculante. Sin embargo, la viscosidad de estas suspensiones no permite realizar ensayos de pulverización, por lo cual se han elegido las suspensiones de un 30% en peso de mullita y 2% de NFC.

4.2.3. Aglomerados por atomización mediante secado por pulverización

4.2.3.1. Mullita-Nanofibras de carbono

El siguiente paso ha sido la formación de gránulos de polvo micrométricos de NFC/mullita. Para este fin se optó por la atomización mediante secado por pulverización (spray drying) de suspensiones como método de formación de gránulos. Se ha empleado la suspensión de NFC/mullita de mayor estabilidad y homogeneidad seleccionada en el Apartado anterior, es decir, con un 30% en peso de mullita y un 2% en peso de NFC, para mejorar la fluidez en el atomizador, con el objetivo de obtener gránulos susceptibles de ser proyectados térmicamente.

Una de las principales características del método de aglomeración por “spray drying” utilizado es que permite formar gránulos esféricos. La Figura 4.41 muestra micrografías obtenidas por FESEM del polvo aglomerado, pudiéndose observar tan sólo las partículas de mullita, no detectándose en la superficie la presencia de NFC. Aunque mayoritariamente este proceso produjo gránulos esféricos, en la Figura 4.41.a se puede observar cómo ciertas partículas presentan factores de forma más complejos. Por ejemplo, en la parte superior de la Figura 4.41.a se pueden apreciar partículas con formas más angulosas, o en la parte inferior izquierda, partículas esféricas partidas. Aparte de este hecho, también se puede predecir una distribución de tamaños de gránulo

ancha, dado que se observan partículas de tamaños dispares. Este hecho es ratificado en la representación de la distribución de tamaños que se muestra en la Figura 4.42. En esta representación se puede ver que la mayor parte de las partículas se encuentran entre las 10 y 50 micras de diámetro, aunque aparecen partículas por debajo del primer valor, presentando un tamaño medio de partícula de 25 μm .

Cuando se observa más en detalle uno de los gránulos formados, se puede ver cómo esta forma esférica se encuentra achatada en sus bordes, a la vez que las partículas presentan porosidad, como producto de estar formadas por partículas submicrónicas con factores de forma complejos, lo que favorece este hecho. Aparte de esta porosidad previsible por el tipo de partículas utilizadas y la técnica propia para la formación de los gránulos, se observa una pequeña oquedad en el centro de algunas de las partículas, como se muestra en la Figura 4.41.b.

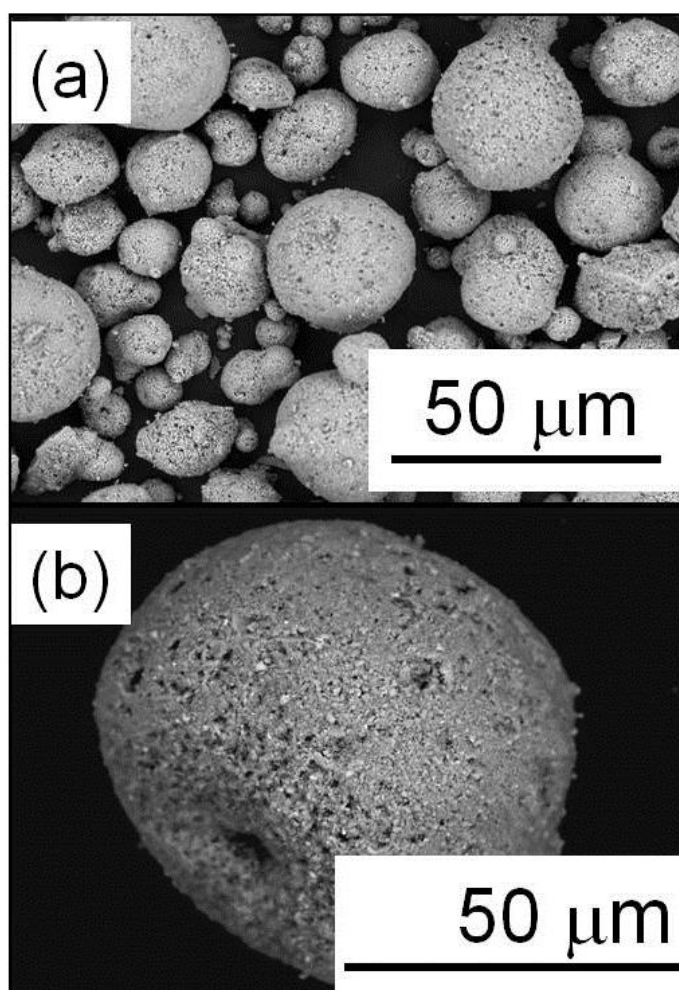


Figura 4.41. Micrografía FESEM de gránulos de mullita-NFC tras el proceso de aglomeración.

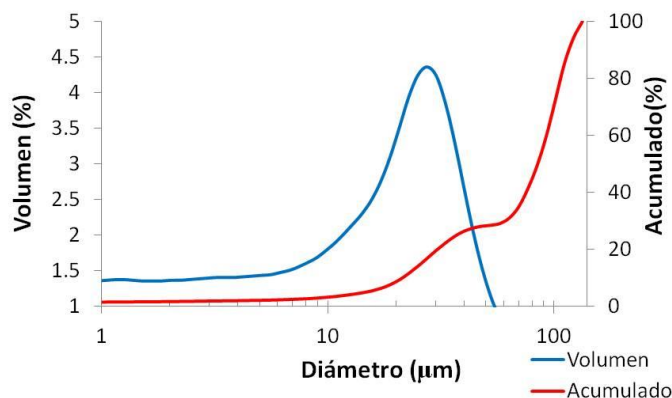


Figura 4.42. Granulometría de granulos de mullita-NFC.

Estos aglomerados han demostrado una buena fluencia, como se observa por un índice Haussner de 1.03. Este índice, producto de dividir la densidad aparente (1.06 g/cm^3) con la densidad vibrada (1.03 g/cm^3), es un método rápido de tener una idea de la fluencia, indicando que índices Haussner entre 1 y 1.25 están asociados a una buena fluencia para proyección térmica.¹⁹⁰

El factor más importante a considerar en los granulos obtenidos es la presencia de NFC, su estado, y porcentaje. Como se muestra en la Figura 4.43, el difractograma del polvo revela la presencia de NFC con estructura grafitica, observándose la misma estructura que se observaba en la Figura 4.37, donde se representaba la estructura de las NFC sin tratar. En 26.1° se observa el pico característico asociado a las NFC, desplazado 2 grados respecto su posición en el grafito común. Este pico nos permite determinar una grafitización de un 55% en las NFC dentro de estos granulos, mediante cálculo del espaciado atómico. A su vez, se aprecia el pico a 54° , asociado con la presencia de ovillos de NFC.

En cuanto a la mullita, tal y como sucedía antes del proceso de aglomeración, se observa la presencia de mullita ortorómbica, con su pico más intenso a 26.2° , y sílice tetragonal remanente del proceso de síntesis del polvo comercial.

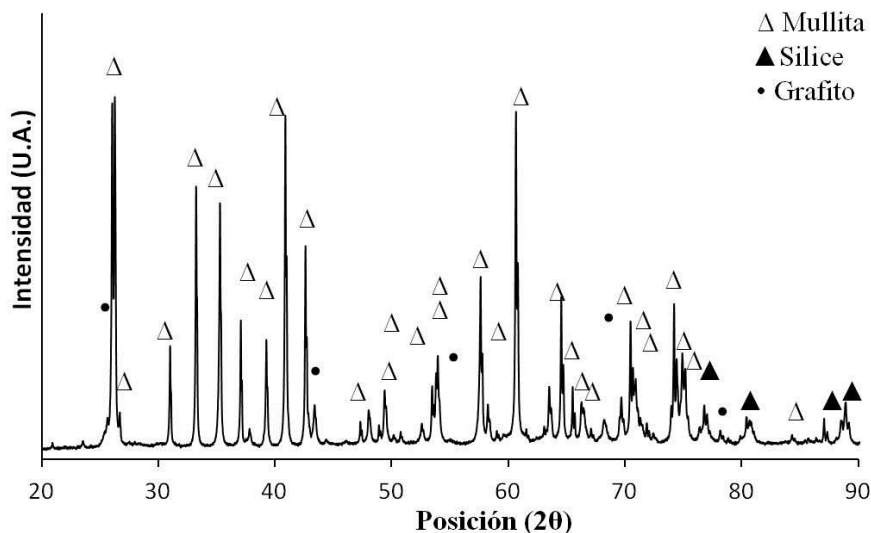


Figura 4.43. Difractograma de granulos de mullita-NFC. Fases: (•) Grafito hexagonal, Grafito (PDF 00-001-0646), (Δ) Mullita ortorómbica, Mullita (PDF 01-073-1253) y (▲) Silice tetragonal, Silice (PDF 00-045-1374).

La espectroscopia Raman (Figura 4.44) de los granulos permite valorar las variaciones de la estructura. Como sucedía en las NFC originales (Figura 4.13.a), el área de la banda graffítica centrada a 1580 cm^{-1} es mayor que la banda D, centrada a 1337 cm^{-1} y asociada con el desorden estructural. En este caso, estas dos bandas presentan una relación de 0.97 entre ellas. Este valor es similar al observado en las NFC originales, que presentaban un valor de 0.95.

Además de estas pruebas para determinar la estructura en que se encuentran las NFC en los granulos formados, mediante análisis elemental de carbono se ha medido la cantidad de carbono, determinándose un 1.91% en peso de carbono en los granulos, valor cercano al 2% inicial de las suspensiones utilizadas.

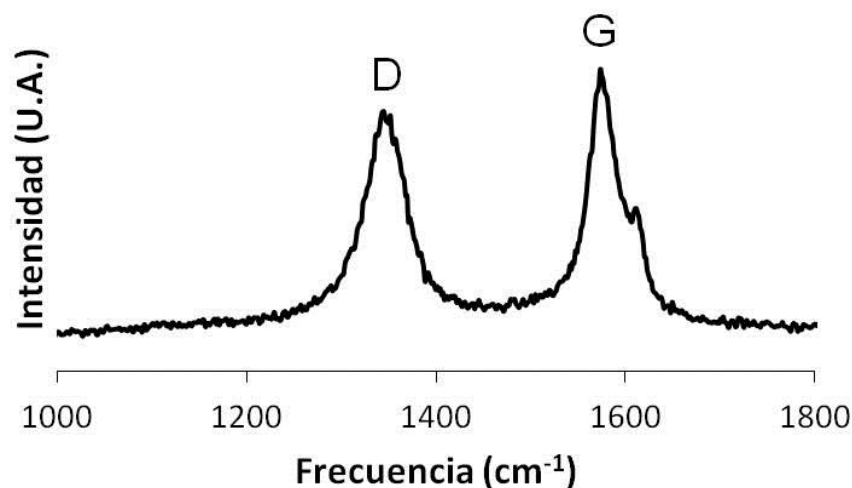


Figura 4.44. Espectro Raman de gránulos de mullita-NFC.

Con estos resultados, se puede asegurar que las NFC mantienen un contenido en peso muy similar al inicialmente incorporado a la suspensión y no sufren cambios estructurales tras el proceso de formación de aglomerados, lo que demuestra una baja pérdida de NFC durante la formación de gránulos y una buena dispersión de las NFC.

4.2.3.2. Mullita-Nanofibras de Carbono funcionalizadas

Una vez alcanzados resultados con suspensiones de NFC/mullita, se pasó a realizar ensayos para generar aglomerados de mullita submicrónica con las nanofibras de carbono funcionalizadas, es decir, recubiertas con una capa nanométrica de alúmina y sílice (NFC_R), cuya síntesis se detalló en el Apartado 3.2.4.3, y cuyas características se discutieron en el Apartado 4.1.2.3 y de las cuales se concluye la carga de las NFC recubiertas presenta un potencial Z similar a las NFC sin recubrir (Figura 4.28). Estos ensayos se realizaron empleando suspensiones idénticas a las del Apartado anterior, pero en las que se han sustituido las NFC (sin activación ni funcionalización) por las NFC funcionalizadas, es decir, suspensiones con un contenido de 30% en peso de mullita y 2% de NFC_R en presencia de 1% en peso de PAA como defloculante.

Las micrografías FESEM (Figura 4.45) muestran una mayor dispersión en el tamaño de los aglomerados, pudiéndose observar diversas partículas fragmentadas. Como muestra la micrografía 4.45.b, los aglomerados formados presentan una forma esférica, en forma de un gran número de partículas de mullita submicrónica unidas por el aglomerante. No se observan NFC_R en la superficie de los gránulos, y éstos presentan un aspecto denso, a pesar de no estar densificados. Estos gránulos presentan una densidad vibrada de 0.956 g/cm^3 , con un índice Hausner de 1.06, indicando una fluencia apropiada para su utilización en proyección térmica mediante Plasma Atmosférico. En las micrografías se observan partículas partidas. Esto es indicativo de un mayor tiempo de secado, lo que, como señala Oakley,¹⁹¹ supone mayor tiempo a la estructura para deformar y colapsar. Un aumento en el tiempo de secado es lógico dado que ahora las NFC se hayan recubiertas de una estructura nanométrica de nanohilos de óxido de aluminio, aumentando las oquedades donde puede quedar atrapada agua y dificultando el secado.

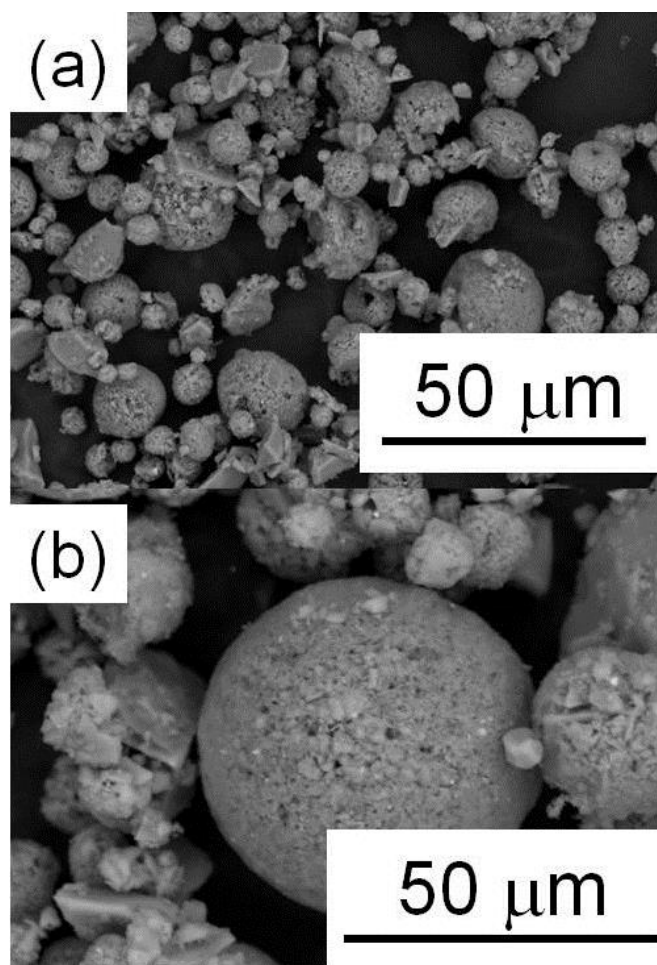


Figura 4.45. Micrografías FESEM de gránulos de mullita- NFC_R tras el proceso de aglomeración.

En consonancia con lo que se observa en las micrográficas FESEM, los análisis granulométricos (Figura 4.46) muestran una distribución ancha del tamaño de partícula. En este caso tenemos un 10% de las partículas por debajo de la micra, con un tamaño medio de partícula de $37.3 \pm 0.7 \mu\text{m}$. Esta distribución más ancha de los tamaños de partícula, es indicativa de un mayor tiempo de secado y una bajada de temperatura dentro del reactor respecto a la generación de aglomerados de mullita-NFC.¹⁹²

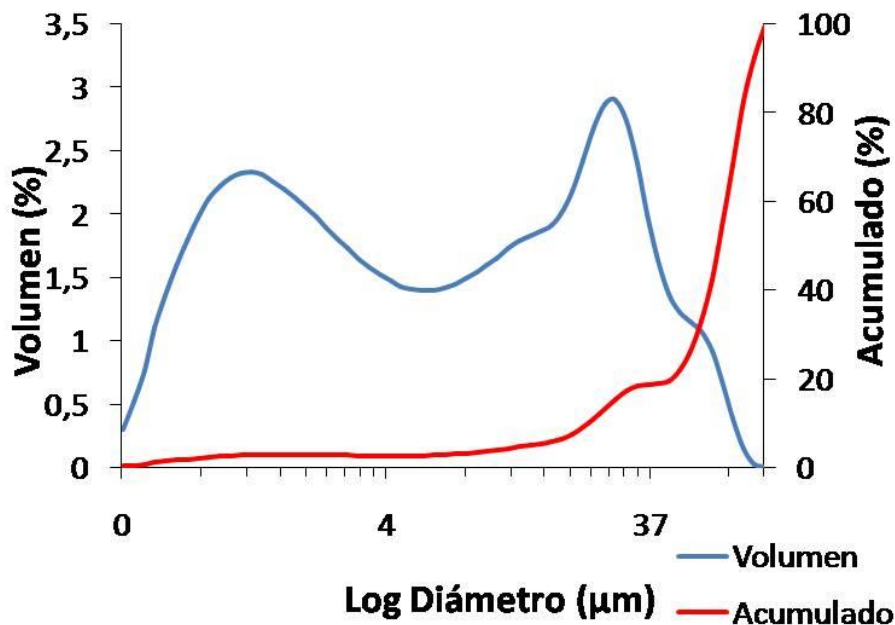


Figura 4.46. Granulometría de granulos de mullita-NFC_R

El análisis de fases cristalinas por XRD (Figura 4.47) mostró la presencia principal de mullita en los granulos formados, a la par que de sílice, remanente de proceso de formación del polvo de mullita utilizado en esta investigación. Tal como sucedía en el caso de utilizar NFC sin recubrir en la formación de los granulos (Figura 4.43), se observan los picos principales asociados a las NFC. En la figura 4.47 puede verse el pico asociado al plano (002) de las nanofibras de carbono, centrado alrededor de 26.2° , junto a los picos centrados en 74° y 77° , asociados a la presencia de nanofibras de carbono entrelazadas entre sí.

A partir del espaciado atómico del plano (002) de las NFC, se ha podido determinar una grafitización del 59%, un valor muy similar al 58.4% observado en las NFC tras su recubrimiento con sílice-alúmina mediante síntesis hidrotérmal asistida por microondas.

Esto permite afirmar que el proceso de formación de aglomerados no supone un choque térmico suficiente para las nanofibras como para aumentar la grafitización de éstas.

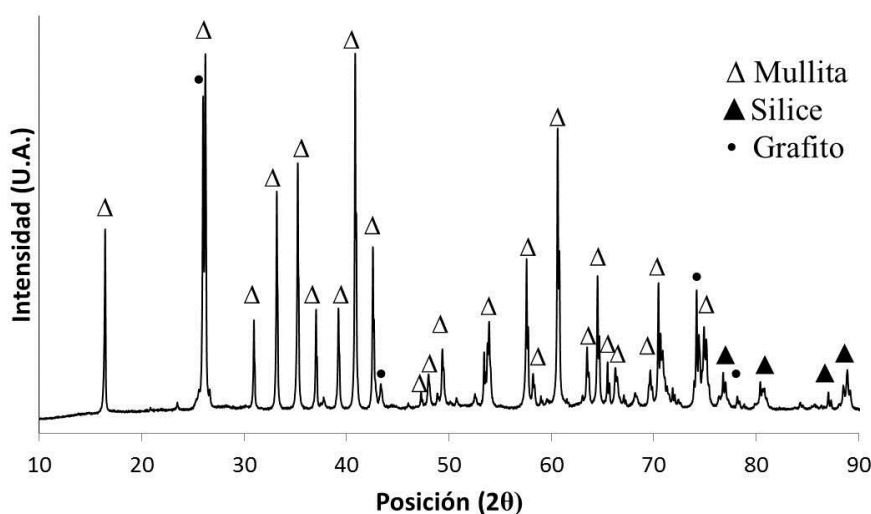


Figura 4.47. Difractograma de granulos de mullita-NFC_R. Fases: (•) Grafito hexagonal, Grafito (PDF 00-001-0646), (Δ) Mullita ortorómbica, Mullita (PDF 01-073-1253) y (▲) Sílice tetragonal, Sílice (PDF 00-045-1374).

Como se puede ver en los resultados de espectroscopia Raman (Figura 4.48), hay una inversión en el valor de la relación entre la intensidad de las bandas D y G. Este aumento en el número de defectos, como ya se indicó en el Apartado 4.1, es indicativa de la formación de grupos activos en la superficie de las nanofibras, generando una deformación de la estructura sp^2 planar de las nanofibras de carbono. El valor de $R=I_D/I_G$ es de 1.24 en estos aglomerados, conservándose el valor calculado para las NFC_R en el capítulo anterior (Apartado 4.1.2.3).

En cuanto a los análisis de carbono, demostraron la presencia de un 1.93% en peso de carbono en los granulos, demostrando una pérdida muy pequeña en el contenido de carbono.

Con estos resultados, se puede concluir que, mediante el método de secado por pulverización, se forman granulos de mullita-NFC_R con una fluencia, estructura y composición adecuadas, aptos para poder ser usados en ensayos de proyección térmica mediante Plasma Atmosférico.

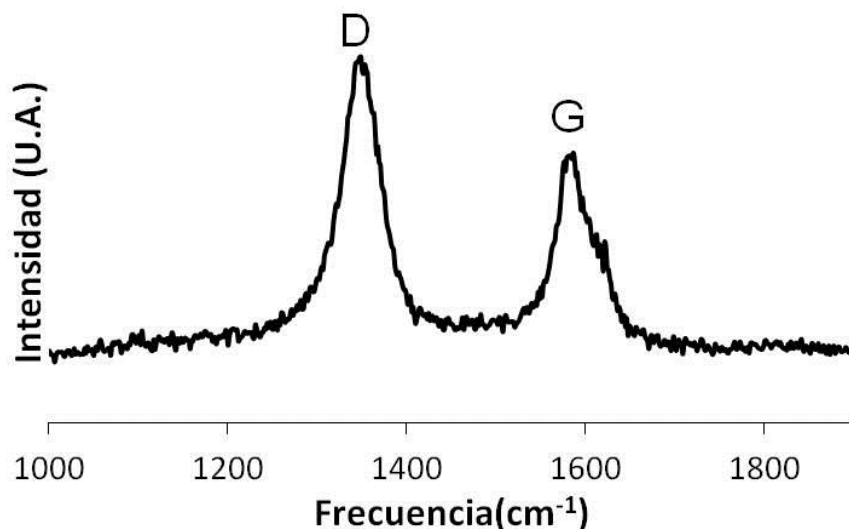


Figura 4.48. Espectro Raman de gránulos de mullita-NFC_R.

4.2.4. Recubrimientos de NFC/mullita mediante proyección térmica por plasma atmosférico

El objeto de emplear materiales compuestos NFC/mullita se halla en la obtención de recubrimientos de materiales metálicos donde se mejoren propiedades como la adherencia, resistencia al desgaste o microdureza. Los resultados que se muestran a continuación son la prueba de que los polvos aglomerados son factibles de ser utilizados en proyección térmica mediante APS.

La obtención de recubrimientos cerámicos sobre aceros se ha llevado a cabo utilizando los polvos aglomerados de NFC y mullita submicrónica preparados según se detalla en la sección 4.2.3.1. Los aglomerados no serán densificados, ya que es objetivo de esta tesis demostrar la viabilidad de generar estos recubrimientos, y se plantea para estudios futuros la densificación y optimización de aglomerados y recubrimientos.

Para la realización de estos recubrimientos se utilizó la técnica de proyección térmica por Plasma Atmosférico. Se empleó una relación entre H₂ y Ar de 1:3, de manera que el plasma alcanzara una temperatura de alrededor de 11000°C. Se realizaron proyecciones de 5 capas, enfriando los recubrimientos por tres medios, mediante aire, N₂ y CO₂.

Para poder comparar el efecto de la incorporación a la mullita de NFC en las propiedades mecánicas de los recubrimientos, se realizaron proyecciones con las mismas condiciones de un polvo comercial de mullita de la casa Sultzer Metco (Sultzer Metco, EEUU) con referencia Sultzer Metco 5241.

4.2.4.1. Microestructura de los recubrimientos obtenidos por APS

La primera aproximación a las características del recubrimiento es la valoración de la microestructura, en términos de su aspecto, espesor, porosidad, fases y cohesión. Para valorar estas propiedades, se utilizó la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido.

La primera aproximación al aspecto de los recubrimientos se realizó mediante microscopía óptica, tomándose micrografías de campo claro para los recubrimientos de mullita y de mullita-NFC. Para estos segundos recubrimientos, se tomaron micrografías de campo oscuro para tener mayor información.

4.2.4.1.1. Recubrimientos enfriados mediante aire

Como se puede observar en los recubrimientos enfriados con corriente de aire (Figura 4.49), se lograron recubrimientos de bajo espesor en el caso de utilizar mullita comercial, éstos fueron densos y con zonas donde la cohesión entre recubrimiento y sustrato era baja, como en el caso de la zona izquierda de la Figura 4.49.a. Al utilizar mullita con NFC se obtuvieron espesores mayores en los recubrimientos, con aspecto denso y baja porosidad en las observaciones en campo claro. En estas micrografías se observó la presencia de puntos representativos de una fase diferente a la principal, y que será determinada en la posterior caracterización mediante Difracción de Rayos X. Cuando se observan estos recubrimientos de mullita/NFC mediante microscopía óptica de campo oscuro (Figura 4.50), se puede determinar una mayor cantidad de porosidad en el recubrimiento, aunque no se pudo determinar por este método la presencia de fases

secundarias en el recubrimiento. La determinación del porcentaje de porosidad se realizará junto a las imágenes de microscopía electrónica, las cuales se han utilizado para su determinación.

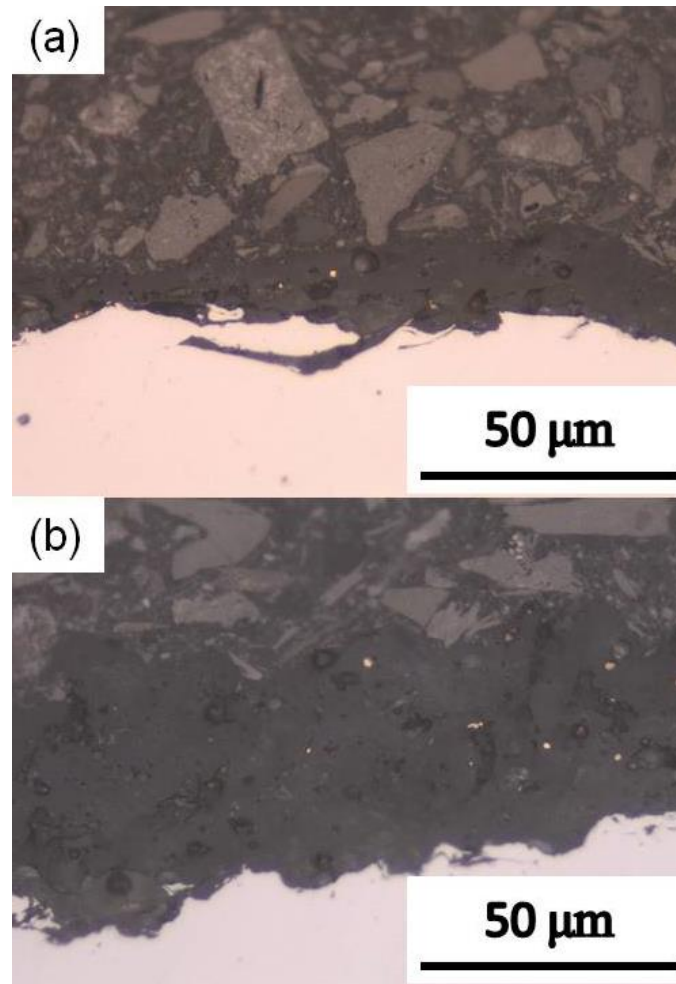


Figura 4.49. Micrografías de microscopía óptica en campo claro de recubrimiento enfriado con aire de a) polvo comercial de mullita y b) polvo aglomerado mullita-NFC.

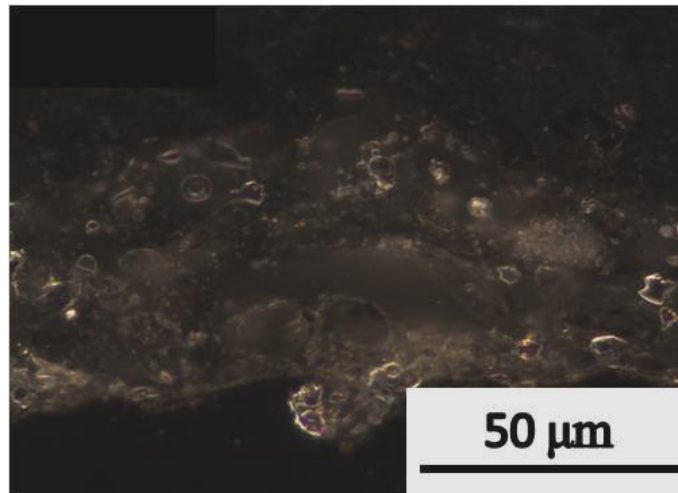


Figura 4.50. Micrografía de microscopía óptica en campo oscuro de recubrimiento enfriado con aire de polvo aglomerado mullita-NFC.

La microscopía electrónica de barrido permite analizar con mayor profundidad la estructura de los recubrimientos, pudiéndose valorar la porosidad y la cohesión con el sustrato, a la vez que el espesor con mayor precisión.

En la Figura 4.51.a se puede observar cómo los recubrimientos de mullita comercial enfriados con aire presentan un bajo pero homogéneo espesor, con valores de 32 ± 10 μm . Estos recubrimientos presentan poros de tamaño pequeño, un aspecto denso, típico de una estructura laminar con fracturas entre las diferentes capas. Estos poros pequeños representan un 6 ± 1 % del área observada. En cuanto a la adherencia, ya se puede estimar que será baja por el aspecto de la interfase recubrimiento-sustrato, que viene confirmada por los valores de los ensayos de tracción, donde se determinan valores de 33 ± 1 MPa.

Si observamos la Figura 4.51.b, donde se presenta un recubrimiento realizado con el polvo aglomerado de mullita submicrónica-NFC, se puede determinar un espesor del recubrimiento de 46 ± 12 μm . En este caso, se puede observar una microestructura en forma de “splats” con la presencia de grietas tanto verticales como horizontales. En cuanto a la porosidad, aumenta a valores de 12 ± 2 %. La adherencia mejora notablemente con la introducción de NFC, puesto que los valores de adherencia aumentan a 64 ± 4 MPa, casi doblando la adherencia observada para los recubrimientos de mullita comercial.

Aún y así, partículas sin fundir se muestran en la Figura 4.52 mediante SEM. Una fracción significativa de partículas llegan sin fundir al sustrato y al impactar con este, se traduce en un mal contacto entre las capas del recubrimiento, aumentando el espesor, y formando áreas más gruesas donde se mantiene la microestructura inicial del polvo. La cohesión entre sustrato y recubrimiento también se ve afectada por este hecho, observándose zonas con una cierta descohesión en la interfase.

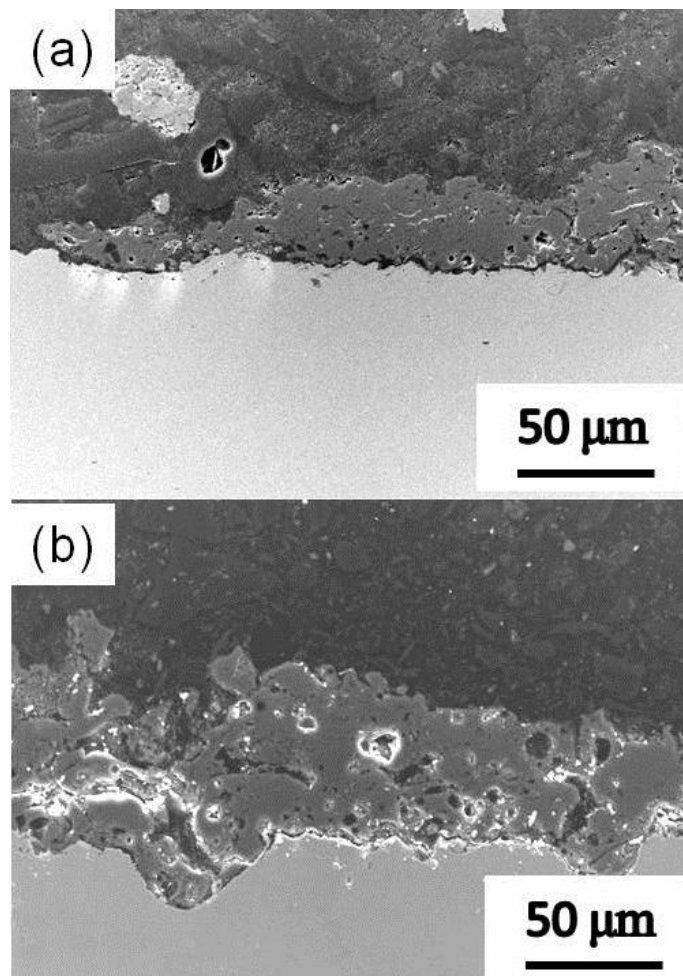


Figura 4.51. Micrografías SEM de recubrimiento enfriado con aire de a) polvo comercial de mullita y b) polvo aglomerado mullita-NFC.

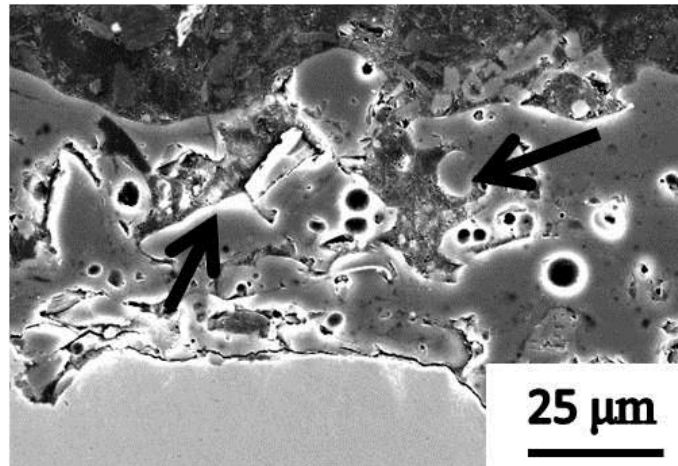


Figura 4.52. Micrografía SEM de recubrimiento enfriado con aire de polvo aglomerado mullita-NFC donde se observan (señaladas con flechas) partículas sin fundir

4.2.4.1.2. Recubrimientos enfriados mediante N_2

En el caso de utilizarse una corriente de N_2 para enfriar los recubrimientos, se observa (Figura 4.53) un aumento tanto de la porosidad como de la aparente cohesión entre recubrimiento y sustrato. Tal como sucedía en el caso anterior, se observa un mayor espesor cuando se utilizan gránulos de mullita-NFC que cuando se utiliza mullita comercial. Las micrografías de campo oscuro (Figura 4.54) permiten observar cómo la descohesión entre sustrato y recubrimiento parece superficial y más asociada a la porosidad. En cuanto al aspecto superficial de los recubrimientos, con esta técnica no se aprecian cambios en cuanto a la heterogeneidad del espesor en el caso de utilizar mullita comercial o aglomerados de mullita-NFC. A diferencia del caso anterior, se puede apreciar una fase continua, sin haber partículas discretas de una fase diferente en el recubrimiento.

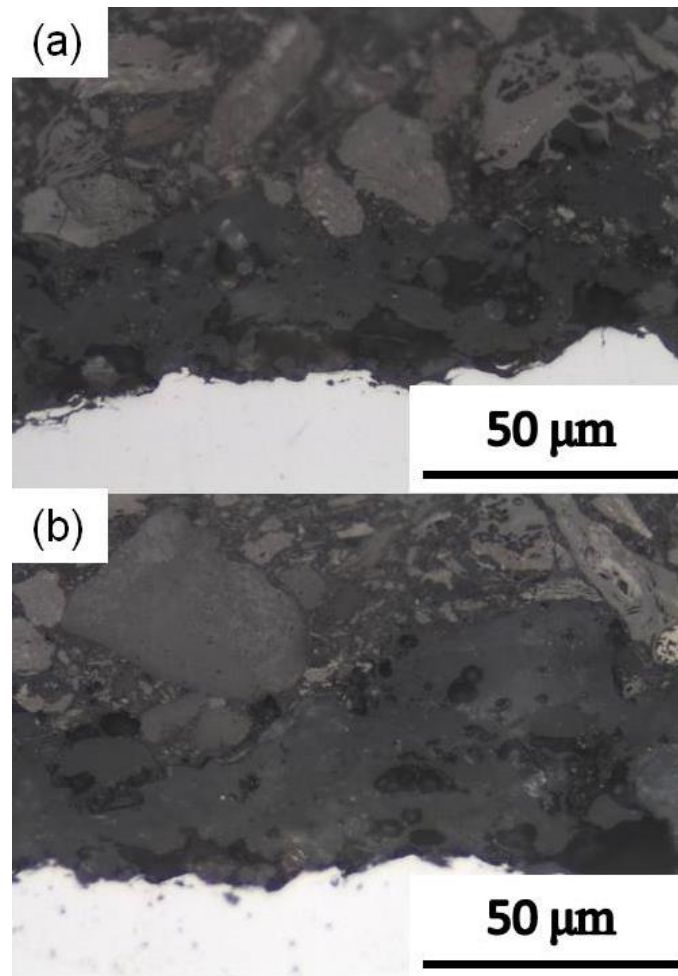


Figura 4.53. Micrografías de microscopía óptica en campo claro de recubrimiento enfriado con N_2 de a) polvo comercial de mullita y b) polvo aglomerado mullita-NFC.

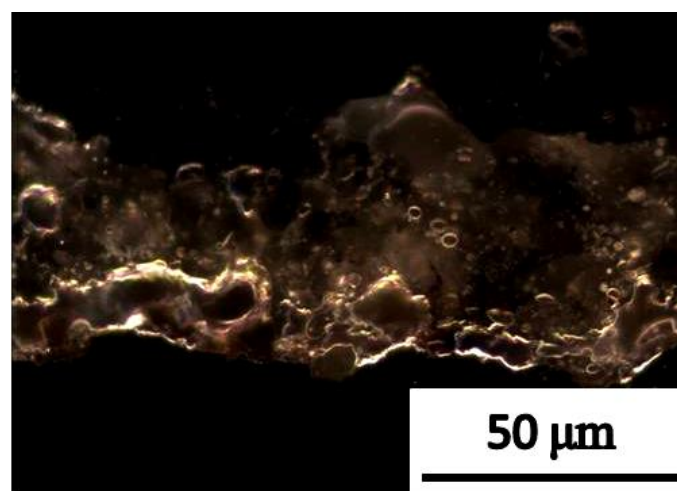


Figura 4.54. Micrografía de microscopía óptica en campo oscuro de recubrimiento enfriado con N_2 de polvo aglomerado mullita-NFC.

La Figura 4.55 muestra micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos enfriados mediante N_2 . Se confirma que dichos recubrimientos son densos y homogéneos en el caso de utilizar mullita comercial, con un espesor de $96 \pm 5 \mu\text{m}$ y con presencia de partículas sin fundir de manera puntual, como se puede observar en el centro de la micrografía de la Figura 4.55.a. En este caso, el proceso de enfriado mediante N_2 , mejora la adherencia del recubrimiento y el aspecto de la interfase, no observándose la descohesión de los recubrimientos. Los valores de adherencia son de $41 \pm 1 \text{ MPa}$ y la porosidad aumenta a valores de $15 \pm 3 \%$.

En cuanto a los recubrimientos obtenidos con polvo aglomerado de mullita-NFC (Figura 4.55.b), presentan un espesor heterogéneo de $71 \pm 15 \mu\text{m}$, con una microestructura bimodal. En este caso coexisten zonas donde la fusión es completa y zonas con partículas semifundidas, como se puede observar en la parte derecha de la micrografía de la figura 4.55.b Con respecto a su porosidad, presenta valores similares al polvo comercial, de un $17 \pm 5 \%$. Por otro lado, la adherencia de estos recubrimientos es mejor que la observada en los recubrimientos de mullita comercial, como se puede determinar por los valores obtenidos de adherencia, los cuales se hallan en $60 \pm 3 \text{ MPa}$. Una importante característica de estos recubrimientos es el hecho de que no se han observado fracturas en su superficie. Esta falta de fracturas junto a una porosidad de diámetro pequeño repartida de manera homogénea, augura buenos resultados como barrera térmica. Aún así, no se ha podido determinar si la porosidad se encontraba interconectada en profundidad. Serían necesarios ensayos de permeabilidad con fluidos para determinar este hecho de manera sencilla.

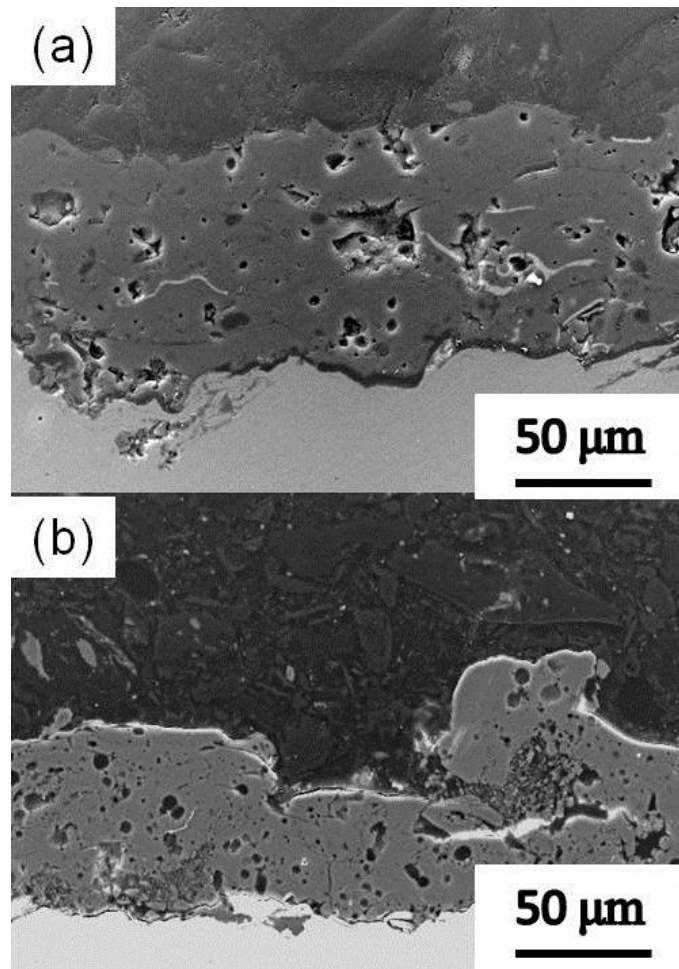


Figura 4.55. Micrografías SEM de recubrimientos enfriados con N_2 de a) polvo comercial de mullita y b) polvo aglomerado mullita-NFC.

Sobre estos recubrimientos de mullita-NFC se analizó la superficie a fractura. La observación mediante SEM de la superficie de rotura puso de manifiesto la presencia de nanofibras dentro de la matriz cerámica tras la proyección (Figura 4.56). En esta micrografía se puede observar la presencia de nanofibras dispersas en la matriz formada por partículas submicrónicas de mullita. Estas nanofibras se encuentran recubiertas por mullita fundida en sus extremos (como se observa en el centro de la Figura 4.56), no pudiéndose determinar si estos extremos se encuentran fundidos, pero no observándose signos de deterioro en el resto de su superficie. En cuanto a la matriz de mullita, se aprecia una fase continua de gránulos de mullita fundidos junto a partículas submicrónicas procedentes de gránulos semifundidos.

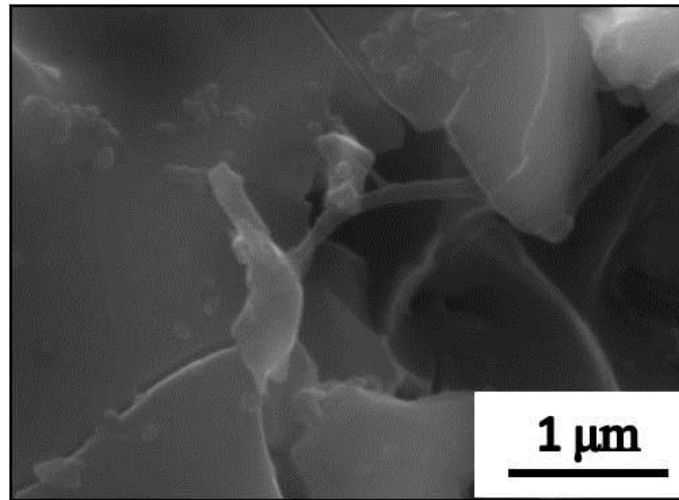


Figura 4.56. Micrografía SEM de NFC en matriz de mullita en recubrimiento obtenido con enfriamiento de corriente de N_2 y rotura por cizalla de la probeta.

4.2.4.1.3. Recubrimientos enfriados mediante CO_2

Al enfriar los recubrimientos con una corriente de CO_2 (Figuras 4.57 y 4.58), en ambos casos se han obtenido recubrimientos de superficie similar que cuando se ha empleado aire o N_2 , con un espesor similar al obtenido en el caso de enfriar con corriente de N_2 . La aparente cohesión con el sustrato en estos ensayos no se diferencia de la determinada por microscopía óptica en el resto de recubrimientos, mientras la porosidad parece de pequeño tamaño y distribuida de manera homogénea en todo el recubrimiento. Este último hecho contrasta con las conclusiones que se derivan de las micrografías obtenidas por SEM, y que vienen apoyadas por los resultados de adherencia.

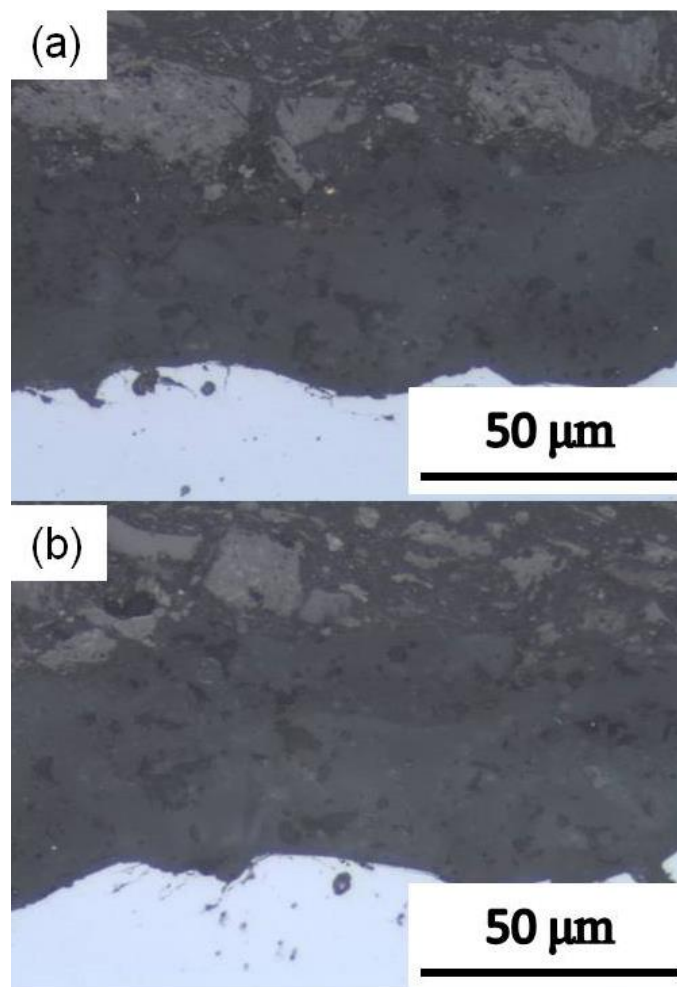


Figura 4.57. Micrografías de microscopía óptica en campo claro de recubrimiento enfriado con CO₂ de a) polvo comercial de mullita y b) polvo aglomerado de mullita-NFC.

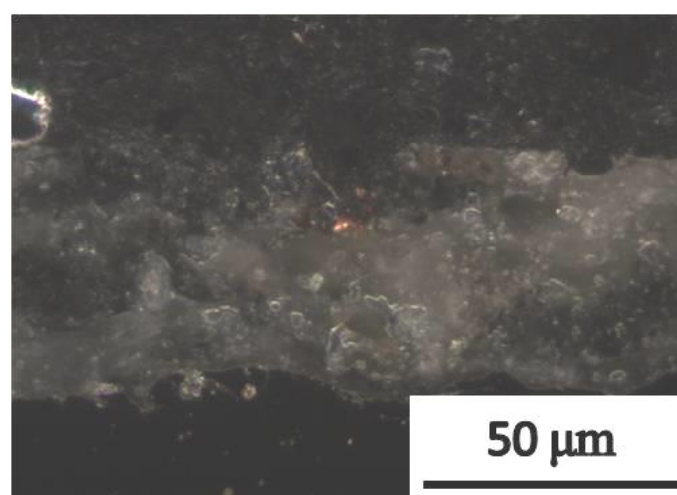


Figura 4.58. Micrografía de microscopía óptica en campo oscuro de recubrimiento enfriado con CO₂ de polvo aglomerado de mullita-NFC.

Como se aprecia en las micrografías SEM (Figura 4.59), el aspecto superficial de estos recubrimientos es más irregular que el obtenido en el resto de experimentos, como se ha comentado a partir de las micrografías de microscopía óptica. En este caso, con la mullita comercial, se observa un recubrimiento poco denso, lo que se traduce en una porosidad de $15 \pm 2 \%$ y un espesor heterogéneo de $43 \pm 15 \mu\text{m}$. Aparte de la baja adherencia de las partículas fundidas sobre el sustrato, también se observan problemas de cohesión provocados por la presencia de fracturas, como la fractura horizontal que atraviesa prácticamente toda la interfase en la Figura 4.59.a. En el caso de utilizar un polvo aglomerado de mullita-NFC la adherencia de partículas sobre el sustrato mejora, obteniéndose un espesor también heterogéneo de $73 \pm 17 \mu\text{m}$, con un recubrimiento denso con zonas porosas y fracturas en las zonas porosas, lo que lleva a valores del $12 \pm 7 \%$ de porosidad. Estas fracturas permiten la observación de partículas semifundidas en el recubrimiento. En cuanto a la cohesión con el sustrato, ésta mejora respecto a los experimentos en las mismas condiciones con mullita comercial, pasando de unos valores de adherencia de $12 \pm 1 \text{ MPa}$ para recubrimientos de mullita a unos valores de $33 \pm 1 \text{ MPa}$ para recubrimientos de mullita-NFC. Estos valores siguen siendo bajos comparados con los valores obtenidos mediante enfriamiento con aire o N_2 .

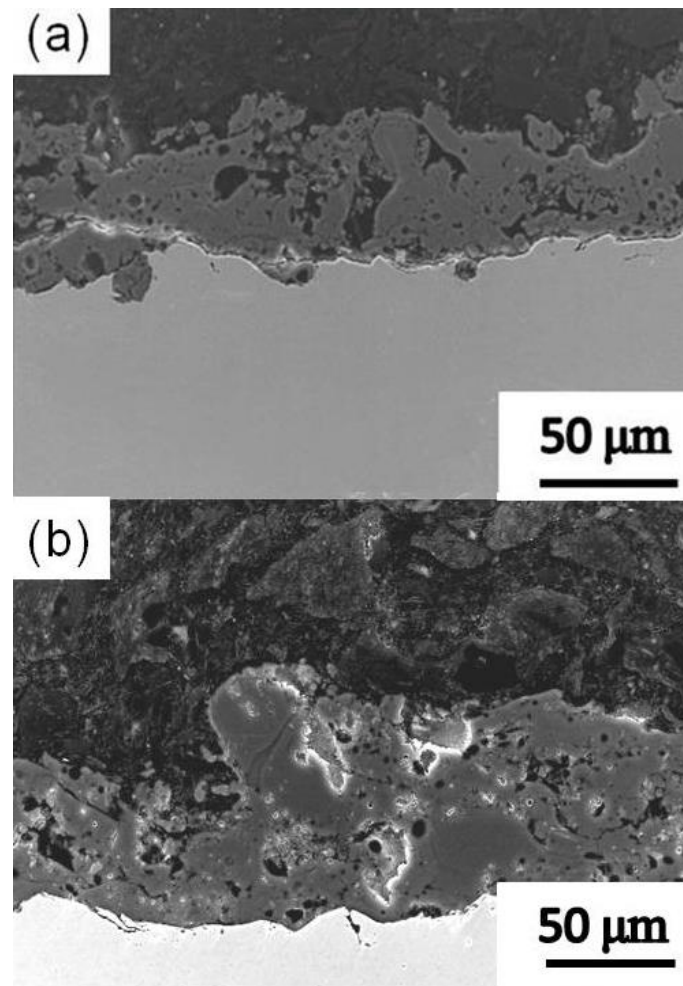


Figura 4.59. Micrografías SEM de recubrimientos enfriados con corriente de CO_2 de a) polvo comercial de mullita y b) polvo aglomerado de mullita-NFC.

Los valores de espesor, porosidad y fuerza de tracción aplicada hasta rotura en los recubrimientos de mullita y mullita-NFC obtenidos por APS con las distintas corrientes de enfriado se hallan resumidos en la Tabla IV. Los espesores de los recubrimientos oscilan entre 32 y 96 μm para los recubrimientos de mullita y entre 46 y 73 μm para los recubrimientos de mullita-NFC. Los valores más elevados en los dos recubrimientos se obtienen cuando se emplea N_2 como corriente de enfriamiento. La porosidad es muy similar en todos los casos, fluctuando entre 6 y 15% para los recubrimientos de mullita y entre 12 y 17% para los recubrimientos de mullita-NFC. Los valores más bajos en los dos recubrimientos se obtienen cuando se emplea aire como corriente de enfriamiento. Los valores más elevados de tracción, y por tanto con mejor adherencia del recubrimiento, se obtienen para los dos recubrimientos cuando se emplean tanto aire

como N₂ como corriente de enfriamiento. En los recubrimientos de mullita, la mayor adherencia se consigue cuando se usa N₂ como corriente de enfriamiento, lo que se puede explicar por el mayor espesor de los recubrimientos, por un lado, y por la nanoestructuración del recubrimiento, por otro. Esta nanoestructuración no ha podido ser comprobada mediante técnicas como la microscopía electrónica de transmisión, pero es objeto de interés para futuras investigaciones del grupo. La incorporación de NFC en los recubrimientos conlleva una considerable mejora de los valores de tracción respecto a los recubrimientos de mullita, de hasta el doble en el caso de enfriamiento con corriente de aire. Estos valores de tracción en los recubrimientos de mullita-NFC son prácticamente iguales cuando se emplea aire o N₂ como corriente de enfriamiento.

Tabla IV. Valores de espesor, porosidad y fuerza de tracción aplicada hasta rotura en los recubrimientos de mullita y mullita-NFC obtenidos por APS con distintas corrientes de enfriado

		Espesor (μm)			Porosidad (%)			$F_{\text{tracción}}$ (MPa)		
		Aire	N ₂	CO ₂	Aire	N ₂	CO ₂	Aire	N ₂	CO ₂
Recubrimiento	Corriente de enfriado									
	Mullita	32±10	96±5	43±15	6±1	15±3	15±2	33±1	41±1	12±1
	Mullita-NFC	46±12	71±15	73±17	12±2	17±5	12±7	64±4	60±3	33±1

Comparando los recubrimientos obtenidos por los tres métodos de enfriamiento planteados, se puede concluir que los recubrimientos con mejor adherencia se consiguen mediante enfriamiento con corriente de aire o N₂, por lo cual, los estudios de caracterización y determinación de propiedades mecánicas se realizaron con recubrimientos generados exclusivamente por estos dos métodos.

4.2.4.2. Fases cristalinas

En la Figura 4.60 se muestran los difractogramas de los gránulos de mullita-NFC y de los recubrimientos de mullita-NFC enfriados mediante una corriente de aire. En ambos casos aparecen los picos a 26.1° y 45° , característicos de las NFC, junto con el pico a 68° , asociado con la presencia de ovillos de nanofibras; además, se observa cómo la fase mayoritaria presente es la mullita ortorrómbica.

Después del proceso de proyección térmica, no se observa la presencia de sílice, mientras se detecta una fase de alúmina romboédrica, representada por los picos en 53° , asociado con el plano [113], y 82° , asociado con el plano [220]. La presencia de esta fase de alúmina romboédrica se asocia con un proceso de pérdida de sílice por volatilización en el tiempo de vuelo, lo que lleva a partículas ricas en esta fase de alúmina. Este hecho, ya fue predicho por otros autores¹⁹²⁻¹⁹⁵, que indican la formación de fases amorfas en la proyección térmica de mullita.

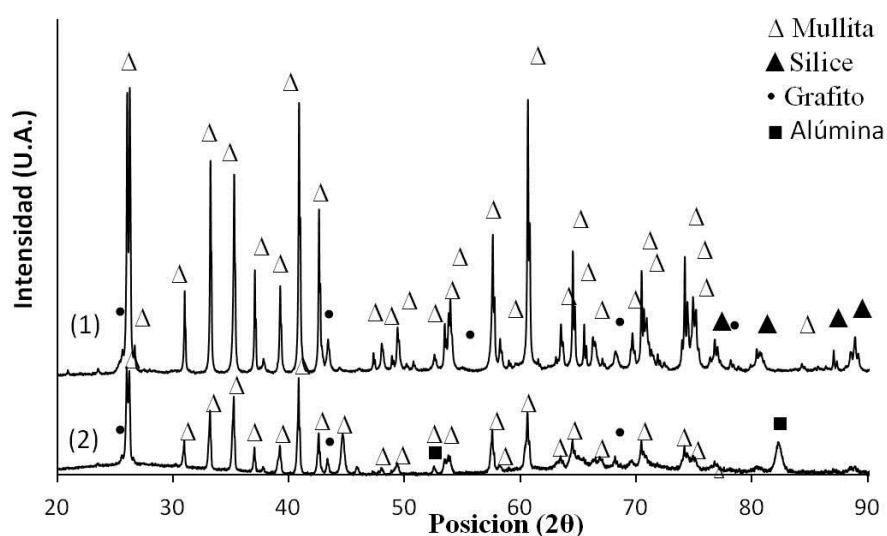


Figura 4.60. Difractogramas de (1) gránulos de mullita-NFC y (2) recubrimientos de mullita-NFC enfriados con corriente de aire. Fases: (\bullet) Grafito hexagonal, Grafito (PDF 00-001-0646), (Δ) Mullita ortorrómbica, Mullita (PDF 01-073-1253), (\blacktriangle) Silice tetragonal, Silice (PDF 00-045-1374) y (\blacksquare) Alúmina romboédrica, Óxido de aluminio (PDF 01-075-1862).

En cuanto a los recubrimientos de mullita-NFC enfriados mediante una corriente de N_2 , su difractograma, junto al de las partículas aglomeradas, se recoge en la Figura 4.61. Tal y como sucedía en el caso anterior, encontramos que tras el proceso de proyección térmica la fase mayoritaria presente sigue siendo la mullita ortorrómbica, mientras se siguen observando los picos característicos asociados a las NFC y a la presencia de ovillos de éstas¹⁹⁶. Del mismo modo, no se observa la presencia de sílice, a la vez que sí se observa alúmina romboédrica, esta vez con una intensidad relativa menor respecto a la fase mayoritaria de mullita. Esto induce a pensar que parte de la pérdida de sílice se encuentra asociada al proceso de enfriamiento, pudiéndose minimizar con un enfriamiento rápido.

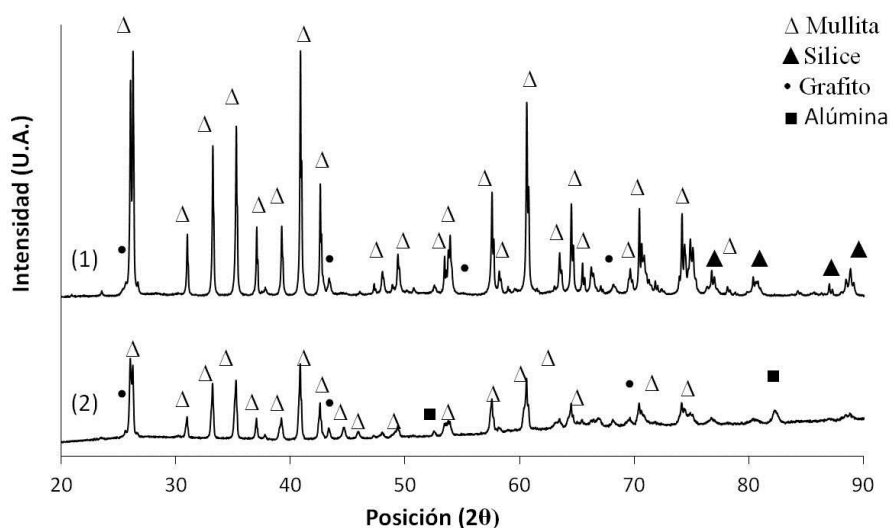


Figura 4.61. Difractogramas de (1) gránulos de mullita-NFC y (2) recubrimientos de mullita-NFC enfriados con corriente de N_2 . Fases: (•) Grafito hexagonal, Grafito (PDF 00-001-0646), (Δ) Mullita ortorrómbica, Mullita (PDF 01-073-1253), (\blacktriangle) Sílice tetragonal, Sílice (PDF 00-045-1374) y (\blacksquare) Alúmina romboédrica, Óxido de aluminio (PDF 01-075-1862).

4.2.4.3. Estructura cristalina de las NFC

Tras el proceso de proyección térmica, es necesario valorar, además de la presencia de NFC, su porcentaje, índice de grafitización y estructura.

Como se puede observar en la Tabla V, tras el proceso de proyección térmica la grafitización observada aumenta a un 62% en el caso de enfriar mediante una corriente de aire, indicativo de un proceso de destrucción parcial de las NFC durante el proceso de proyección térmica, mientras que se mantiene estable en un 56% en el caso de enfriar mediante una corriente de N_2 . Este hecho es indicativo de la importancia del proceso de enfriamiento en la conservación de las NFC durante la proyección térmica, como se indicó en el Apartado anterior.

La estructura de las NFC, tras el proceso de proyección, se ha determinado mediante espectroscopia Raman. Como se puede observar en los espectros de Raman de los recubrimientos de mullita-NFC enfriados con corriente de aire y con corriente de N_2 (Figura 4.62), tras el proceso de proyección térmica hay un aumento de la grafitización de las NFC, representado por un aumento del peso de la banda G en el espectro. En el caso de enfriar mediante una corriente de aire, y consecuentemente con los resultados de grafitización comentados en el párrafo anterior, se aprecia la presencia de una banda centrada alrededor de 1900 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de carbono en forma de grafito. Esta banda, indicativa de un proceso de destrucción parcial de las NFC, no se observa en el caso del enfriamiento mediante N_2 . En cuanto a la relación de intensidades entre la banda G y la banda D, presenta un valor de 0.66 en ambos tipos de enfriamiento (Tabla V), indicando el proceso de grafitización de las nanofibras.¹⁹⁷ Considerando que tras el proceso las nanofibras presentan una relación entre fase gráfitica y desorden igual en ambos casos, y que sólo se observa la banda asociada a una destrucción de parte de las NFC en el caso de enfriar con aire, se puede concluir que durante el tiempo de vuelo se produce la destrucción parcial de las nanofibras, pero que el proceso de destrucción total de éstas se ve catalizado por la atmósfera oxidante a la que se ve sometido al enfriarse con aire.

Tabla V. Resultados de Difracción de Rayos X y Raman para los recubrimientos de mullita-NFC enfriados con corriente de aire y con corriente de N_2 . A efectos comparativos, se muestran también los resultados correspondientes a las γ NFC iniciales y a los polvos de mullita-NFC y mullita-NFC_R.

Muestra	Espaciado d_{002} (nm)	Índice grafítización (%)	$R=I_D/I_G$
NFC	0.3392	56	0.95
Polvo mullita-NFC	0.3392	56	0.97
Polvo mullita-NFC _R	0.3389	59	1.24
Recubrimiento Mullita-NFC Aire	0.3387	62	0.66
Recubrimiento Mullita-NFC N_2	0.3390	56	0.66

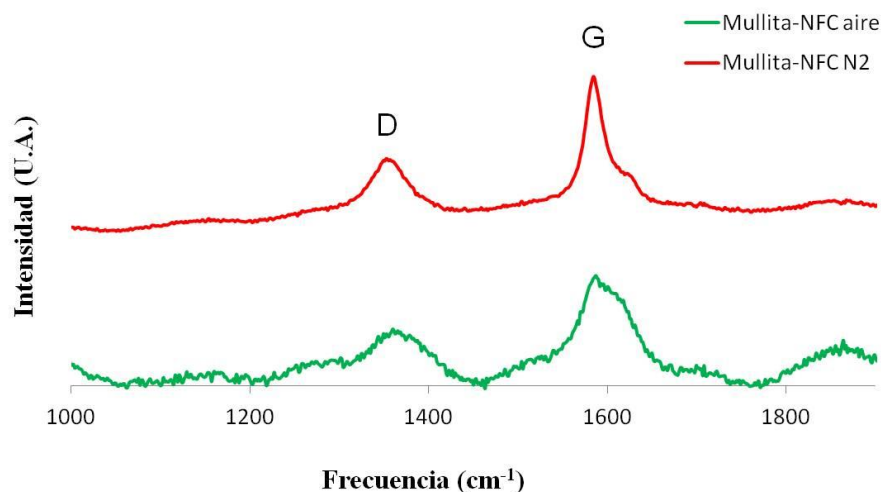


Figura 4.62. Espectros Raman de los recubrimientos de mullita-NFC enfriados con corriente de aire y con corriente de N_2 .

4.2.4.4. Propiedades tribológicas y mecánicas

4.2.4.4.1. Propiedades tribológicas: Resistencia al desgaste

La determinación de la resistencia al desgaste es de gran importancia en componentes que van a sufrir abrasión cíclica, tales como sistemas de frenado o turbinas. Dentro de estos compuestos, los aditivos de fricción son componentes añadidos a los materiales de fricción con el fin de modificar tanto el coeficiente de fricción como la tasa de desgaste. Se dividen en *lubricantes*, los cuales ayudan a disminuir la tasa de desgaste y coeficiente de fricción, y *abrasivos*, que actúan incrementando estos dos factores. Dependiendo de la aplicación, se busca un compromiso diferente entre estos dos factores. En el presente trabajo, la utilización de NFC pretende ejercer un efecto lubricante, disminuyendo el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste del material.

Se estudió el comportamiento tribológico de estos materiales compuestos de mullita y NFC a partir de los ensayos de fricción y desgaste. El parámetro básico que se define es el coeficiente de fricción (μ). Para obtener una evaluación del comportamiento tribológico de los compuestos mullita-NFC, se realizaron experimentos de fricción y resistencia al desgaste con un tribómetro de tipo “ball-on-disk”. La bola de nitruro de silicio, que actúa como pin, no mostró ningún tipo de desgaste apreciable al final de cada ensayo.

El estudio tribológico se realizó sobre los recubrimientos de mullita y mullita-NFC obtenidos por APS, enfriados mediante corriente de aire y mediante corriente de N_2 . La preparación superficial de cada recubrimiento para el ensayo tribológico se llevó a cabo con un pulido fino utilizando una pulidora Struers y obteniendo una rugosidad por debajo de las 0.2 micras. Se comprobó mediante un rugosímetro que la rugosidad superficial se encontraba por debajo de dicho valor.

En las Figuras 4.63 y 4.64, aparecen representados los valores del coeficiente de fricción de los diferentes recubrimientos de mullita y mullita-NFC, respectivamente, frente a la distancia recorrida por el pin, cuando la fuerza aplicada sobre la muestra es de 10 N.

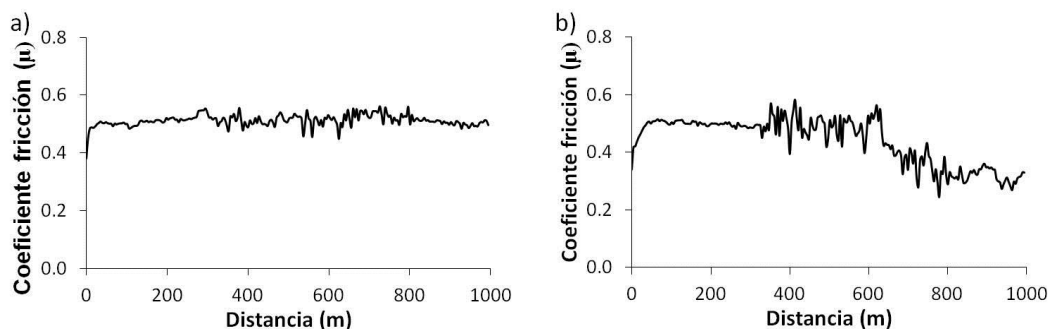


Figura 4.63. Coeficientes de fricción para recubrimientos de mullita. a) Enfriado con aire y b) enfriado con N_2 .

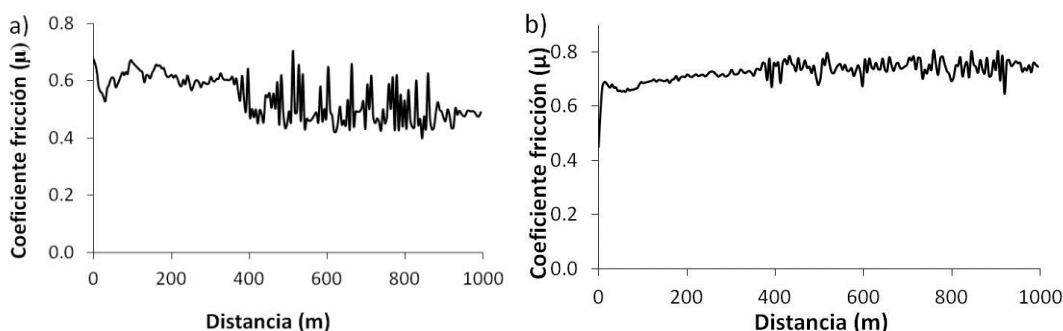


Figura 4.64. Coeficientes de fricción para recubrimientos de mullita-NFC. a) Enfriado con aire y b) enfriado con N_2 .

En dos casos, cuando se ha enfriado con nitrógeno el recubrimiento de mullita comercial (Figura 4.63.b) y con aire el de mullita-NFC, se observa una primera región del ensayo donde el coeficiente de fricción es menor que en la parte final del experimento. Este comportamiento, debido al pulido y desgaste de las capas superficiales, es más acusado en el caso de la mullita comercial y puede explicarse por el aspecto poco cohesionado que presentaba el recubrimiento en las micrografías (imagen 4.51). En la siguiente región, cuando se produce una cierta estabilización del valor del coeficiente de fricción, éste oscila con una variación dependiente del material de estudio. En el caso de los recubrimientos de mullita, el valor del coeficiente de fricción presenta una variación de ± 0.1 . En el caso de los recubrimientos de mullita-NFC, esta variación se rebaja a ± 0.03 .

La estabilidad del coeficiente de fricción en la segunda zona para los recubrimientos de mullita-NFC enfriados con N_2 sugiere un único mecanismo de desgaste. Este comportamiento se puede argumentar en el hecho de que cambios en los procesos de desgaste suelen ir acompañados de cambios apreciables en el coeficiente de fricción. No es sino en los últimos 150 metros que se observa un cambio en el coeficiente de fricción en el caso de los recubrimientos enfriados con aire. En estos últimos 150 metros se observa para estos recubrimientos un coeficiente de fricción muy similar al observado para las NFC puras, que presentan un valor medio de μ de 0.35.

En cuanto a los recubrimientos de mullita comercial, presentan un comportamiento diferente al observado en los recubrimientos de mullita-NFC. En el caso de los recubrimientos de mullita los valores de los coeficientes de fricción son más elevados que en el caso de haber NFC, acercándose al valor del material monolítico, de μ de 0.65.

De acuerdo con las curvas descritas, se ha elegido como valor de μ el correspondiente al valor medio de los últimos 200 metros y son presentados en la Tabla VI.

Tabla VI. Valor medio del coeficiente de fricción (μ) para los últimos 200 metros de recorrido correspondiente a los recubrimientos de mullita y mullita-NFC enfriados con corriente de aire y con corriente de N_2 .

<i>Recubrimiento</i>	<i>Coeficiente de fricción (μ)</i>
Mullita aire	0.50 ± 0.04
Mullita N_2	0.28 ± 0.02
Mullita-NFC aire	0.49 ± 0.09
Mullita-NFC N_2	0.75 ± 0.08

4.2.4.4.2. Propiedades mecánicas: Microdureza

Para conocer el efecto tanto de la dispersión de NFC en la matriz cerámica como de la utilización para el enfriamiento de una corriente de aire o N_2 , se realizaron estudios de

la microdureza. Los valores obtenidos de microdureza para los recubrimientos de mullita y mullita-NFC enfriados por aire y por N₂ se presentan en la tabla VII.

Los valores de dureza para los recubrimientos de mullita enfriados con una corriente de aire se hallan por debajo de los valores encontrados en la literatura (678 ± 54 HV), mientras que se obtienen valores similares a los reportados en la bibliografía para los recubrimientos de mullita enfriados con una corriente de N₂.¹⁹⁸

En el caso de los recubrimientos de mullita-NFC, los valores obtenidos de dureza son notablemente inferiores a los obtenidos con un polvo comercial, presentando unos valores de 259 ± 62 HV en el caso de enfriarse con una corriente de aire y de 326 ± 58 HV en el caso de enfriarse con una corriente de N₂. Estos valores son coherentes con la presencia de partículas sin fundir en los recubrimientos obtenidos a partir de los aglomerados de mullita-NFC y con la presencia de NFC. Varios autores^{199,200} han demostrado que, para un contenido en nanocompuestos de carbono superior al 6% en volumen, la dureza disminuye a la mitad. Para obtener resultados mejores en cuanto a dureza, habría que densificar antes el polvo, lo cual se ha planteado para futuros trabajos.

Tabla VII. Dureza de los recubrimientos de mullita y mullita-NFC enfriados con corriente de aire y con corriente de N₂.

<i>Recubrimiento</i>	<i>Dureza (HV)</i>
Mullita aire	551 ± 69
Mullita N ₂	640 ± 129
Mullita-NFC aire	259 ± 62
Mullita-NFC N ₂	326 ± 58

Del estudio de propiedades tribológicas y mecánicas se puede concluir que, en general, el enfriamiento de los recubrimientos con corriente de N₂ da lugar a materiales con un

menor coeficiente de fricción y mayor dureza. Al comparar los recubrimientos de mullita con los de mullita-NFC, se observa que, de acuerdo a la bibliografía, estos últimos disminuyen su dureza a la mitad.

4.3. Materiales compuestos NFC/Al₁₂Si

4.3.1. Polvos de NFC/Al₁₂Si

El sistema metálico Al₁₂Si supuso un nuevo reto para la integración de nanofibras de carbono con el objetivo de obtener polvos adecuados para proyección térmica. Debido al comportamiento deformable de la aleación de aluminio Al₁₂Si, la opción de preparar un polvo submicrónico para luego obtener el compuesto con nanofibras de carbono a partir de suspensiones no es factible. Por ello, se optó por introducir las nanofibras de carbono dentro de partículas de aluminio-silicio durante el proceso de aleación, lo que se llevó a cabo mediante atrición mecánica.

La caracterización de los polvos obtenidos en el procedimiento de atrición mecánica a temperatura ambiente y a temperatura criogénica se presenta a continuación. Se ha llevado a cabo por FESEM para comprobar su morfología, análisis granulométrico para conocer la distribución de tamaño de partícula y predecir la integración de las NFC en la matriz, XRD para determinar la composición y las fases del composite, análisis de carbono elemental para determinar el contenido de carbono y espectroscopia Raman para determinar cambios estructurales en las NFC tras el proceso. Las muestras se han preparado manteniendo constante la relación entre Al₁₂Si:NFC (96% en peso de Al₁₂Si y 4% en peso de NFC, que equivale a 54% en volumen de Al-12Si y a 46% en volumen de NFC, como se indicó en el Apartado 3.3) y la relación de peso entre las bolas y el polvo (10:1 peso:peso). Se han realizado experimentos a temperatura ambiente con bolas de 3 mm (energía baja), 5 mm (energía media) y 10 mm de diámetro (energía alta). Esta clasificación en energía baja, media y alta se ha empleado para clarificar la notación. Aparte de estas tres gradaciones, se han usado dos valores de rotación, 200 y 300 rpm, que se han denominado velocidad baja y alta y que corresponden a

velocidades a las que, según recoge la bibliografía, se han logrado bajas y altas integraciones.^{201,202} El uso de estas dos velocidades y tres tamaños de bola responde a la necesidad de trabajar con el mayor rango de intensidades de molienda posibles.

Los resultados presentados en la presente sección corresponden ~~para~~ a las primeras 5 horas de atrición y a 12 horas, tomando este último valor como tiempo infinito, dada la deformación que se produce para estas partículas, la forma irregular y la presencia de fracturas en las partículas. Se han utilizado las pruebas a temperatura ambiente para valorar los experimentos a realizar a temperatura criogénica.

Tras estos ensayos se valorará el mejor método para generar polvo de Al₁₂Si-NFC apto para proyección térmica. Este polvo final, será analizado en términos de fluencia, densidad, contenido de carbono, grafitización y estructura de las nanofibras.

4.3.1.1. Caracterización de la mezcla inicial de NFC/Al₁₂Si

4.3.1.1.1. Morfología

La morfología de la mezcla inicial de Al₁₂Si con nanofibras se recoge en las micrografías FESEM de la Figura 4.65, donde se observa que las partículas metálicas presentan un factor de forma esférico y que entre ellas se observan aglomerados de NFC. Las partículas de Al₁₂Si tienen una distribución de tamaños heterogénea, presentando partículas cercanas a la micra junto a otras cercanas a las 50 micras. Esta diferencia de tamaños se traduce en la adhesión de las partículas finas sobre las gruesas. Por otro lado, las NFC, las cuales se pueden observar en la Figura 4.65.b, se hallan en forma de aglomerados depositados entre las partículas de Al₁₂Si.

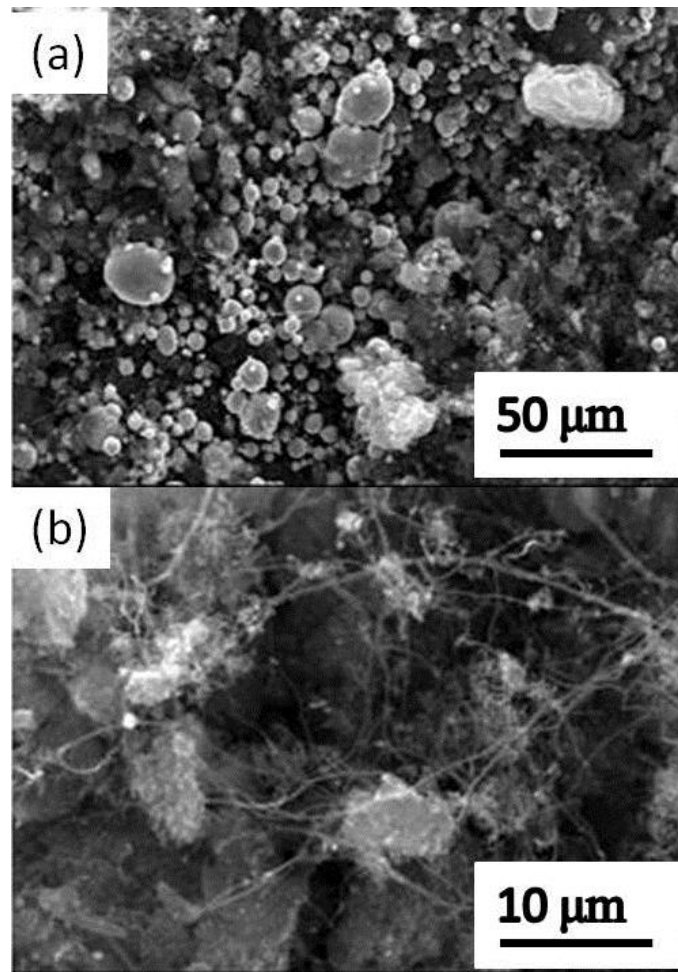


Figura 4.65. Micrografías FESEM de a) Mezcla inicial del polvo Al₁₂Si-NFC y b) detalle de NFC entre partículas de Al₁₂Si.

4.3.1.1.2. Composición elemental

Previamente al inicio de la molienda, se ha comprobado la composición elemental de las partículas mediante EDX. Los datos obtenidos confirman la presencia de aluminio, silicio y carbono (Figura 4.66). Como se puede ver en la imagen ampliada, las NFC se encuentran repartidas por toda la superficie de las partículas de Al₁₂Si, las cuales que tienen adheridas partículas de Al₁₂Si de pequeño tamaño, las cuales parecen tener mayor contenido en aluminio. Este hecho se puede explicar por la volatilización parcial de silicio, dada la corriente de gas a 900°C en la cual se pulveriza la mezcla de aluminio y silicio para formar el polvo.²⁰³

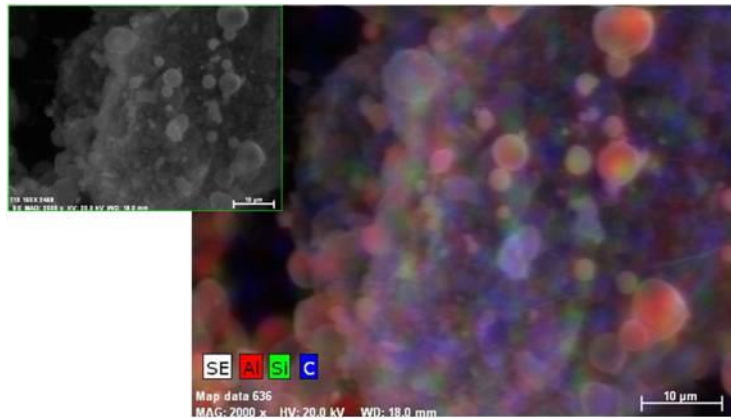


Figura 4.66. Micrografía FESEM y determinación de elementos por EDX de la mezcla inicial de Al12Si-NFC.

4.3.1.1.3. Tamaño de partícula

Cuando se analiza la distribución de tamaños de partícula de la mezcla Al12Si-NFC, se observa un comportamiento heterogéneo, tal y como se podía esperar al ver las micrografías de la Figura 4.65. Si se compara la distribución de partículas del polvo comercial de Al12Si (Figura 4.67.a) con la mezcla Al12Si-NFC (Figura 4.67.b), se pueden ver claras diferencias. Por un lado, se observa que el 10% de las partículas se encuentran por debajo de las 25 micras en ambos casos. Sin embargo, el 50% de las partículas están por debajo de las 50 micras en el polvo Al12Si y por debajo de las 70 micras en la mezcla Al12Si-NFC, en tanto que el 90% de las partículas son inferiores a 70 micras en el primer caso y a 130 micras en el segundo, lo que está relacionado con la presencia de partículas finas y aglomerados de NFC. En cuanto al tamaño medio de las partículas, es del orden de las 35 micras en los dos casos, si bien la mezcla Al12Si-NFC presenta un comportamiento bimodal con partículas de tamaño medio del orden de las 15 micras. Estos datos nos demuestran cómo las NFC tienen un efecto de aglomeración junto a las partículas de Al12Si.

Estas tres medidas de partículas finas (d_{10}), tamaño medio (d_{50}) y partículas gruesas (d_{90}) serán importantes puesto que en las próximas medidas de tamaño de partícula tras el proceso de atrición mecánica se utilizarán para valorar los cambios en la distribución del tamaño de partícula y ayudar a entender los procesos que han tenido lugar.

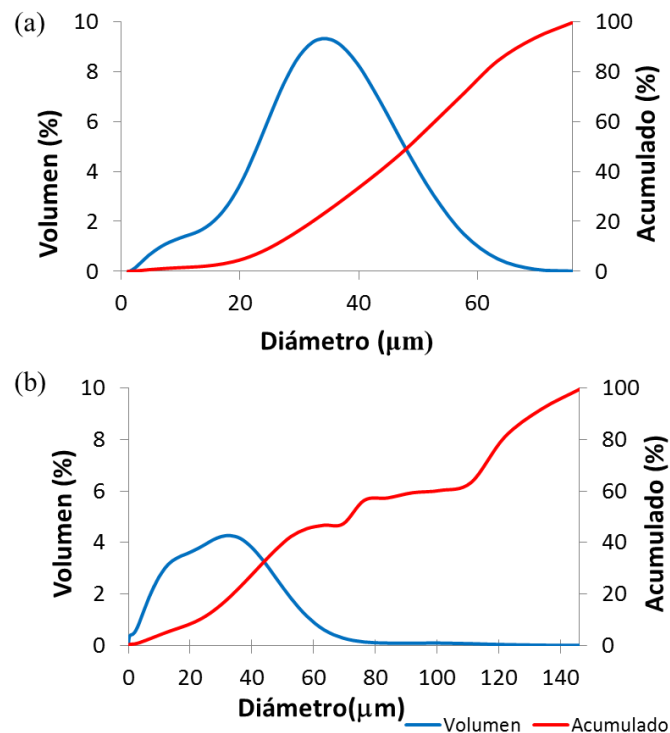


Figura .4.67. Granulometría de a) Polvo inicial $Al_{12}Si$ y b) Mezcla inicial del polvo $Al_{12}Si-NFC$.

4.3.1.2. Formación de composites NFC/ $Al_{12}Si$ mediante atrición mecánica

Una vez caracterizado el polvo inicial, se llevó a cabo el estudio de la formación de composites $Al_{12}Si-NFC$ mediante atrición mecánica, tanto a temperatura ambiente como a temperatura criogénica.

4.3.1.2.1. Atrición mecánica a temperatura ambiente

La Tabla VIII resume los Ensayos (1 a 6) llevados a cabo para la formación de composites $NFC/Al_{12}Si$ mediante molienda por atrición mecánica a temperatura ambiente en condiciones de energía “baja”, “media” y “alta” (diámetro de bolas de 3, 5

y 10 mm, respectivamente) y a velocidades de molienda baja (200 rpm) y alta (300 rpm).

Tabla VIII. Ensayos realizados para la formación de composites NFC/Al₁₂Si mediante molienda por atrición mecánica a temperatura ambiente en condiciones de energía “baja”, “media” y “alta” (diámetro de bolas de 3, 5 y 10 mm, respectivamente) y a velocidades de molienda baja (200 rpm) y alta (300 rpm).

<i>Condiciones de energía</i>	<i>ENSAYO</i>	<i>Diámetro de bolas (mm)</i>	<i>Velocidad de molienda (rpm)</i>
“Baja”	1	3	200
	2	3	300
“Media”	3	5	200
	4	5	300
“Alta”	5	10	200
	6	10	300

ENSAYO 1

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía y velocidad bajas se muestran en las Figuras 4.68 y 4.69, respectivamente. Como puede observarse, proceso tiene lugar una apreciable bajada en el tamaño de las partículas—que puede atribuirse a la desaglomeración de las partículas. Si comparamos el aspecto de las partículas antes y después de 1 hora de molienda, no se observan cambios morfológicos en éstas. Tras este punto, y durante las primeras cuatro horas se puede apreciar cómo las partículas se encuentran ligeramente aglomeradas, tal como sucedía en la mezcla inicial de polvos. Las partículas no empiezan a deformar hasta pasadas cuatro horas de

proceso, y esta deformación va aumentando por encima de las 4 horas de manera ligera, no observándose el aleado entre las partículas de Al_12Si , como se puede ver en la Figura 4.68.f, donde, tras doce horas de proceso, se aprecian las partículas totalmente aplanadas en forma de copos, pero con una distribución de tamaños heterogénea, como se observaba en las horas anteriores.

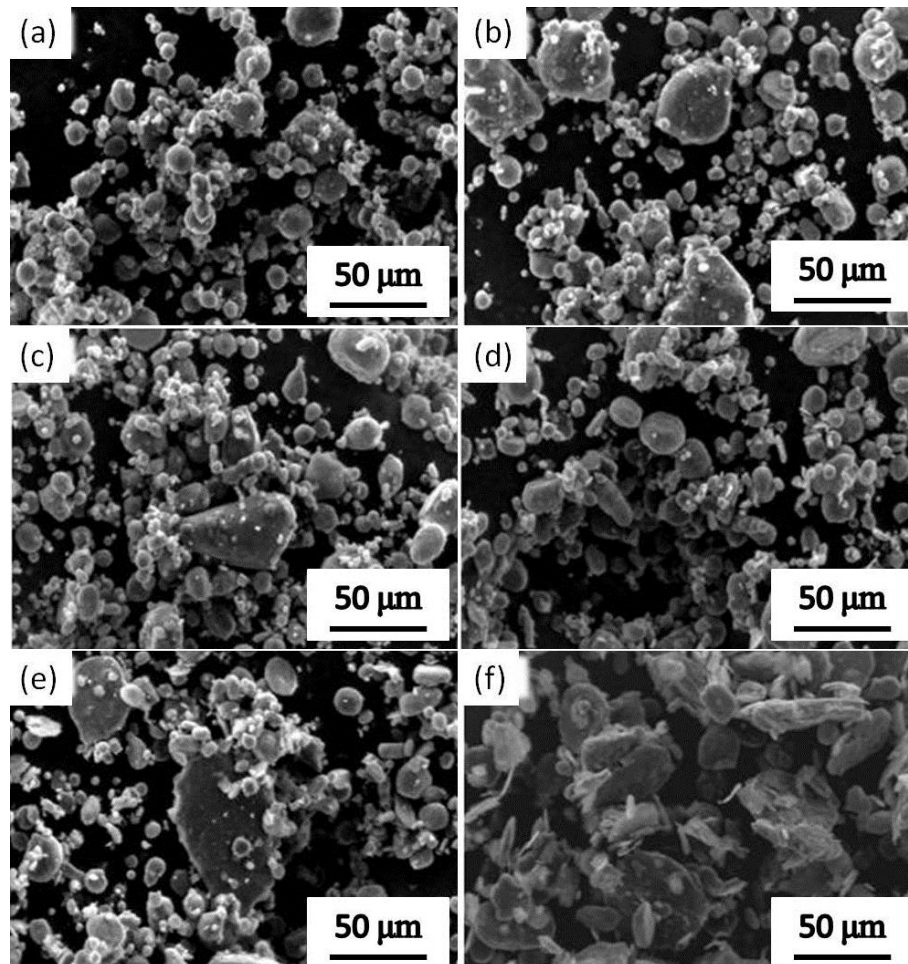


Figura 4.68. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos $Al_{12}Si$ -NFC tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de baja energía y baja velocidad (Ensayo 1).

Las observaciones hechas a partir de la Figura 4.68, donde se determinaba la disminución de tamaño en las primeras horas para luego aumentar con la deformación, se ratifican en la Figura 4.69. En ésta podemos ver cómo el mayor crecimiento se produce en la d_{90} , de manera consecuente con un aplanamiento de las partículas, que se traduce en la observación de partículas de gran tamaño por el equipo cuando el haz láser incide de manera perpendicular a la partícula aplanada en su cara de mayor superficie.

Aparte de este hecho, la observación de un 10% en volumen de las partículas por debajo de las 3 micras en el momento en que la distribución es más estrecha (a las 5 horas) hace pensar en la baja integración de las NFC dentro de las partículas de Al₁₂Si.

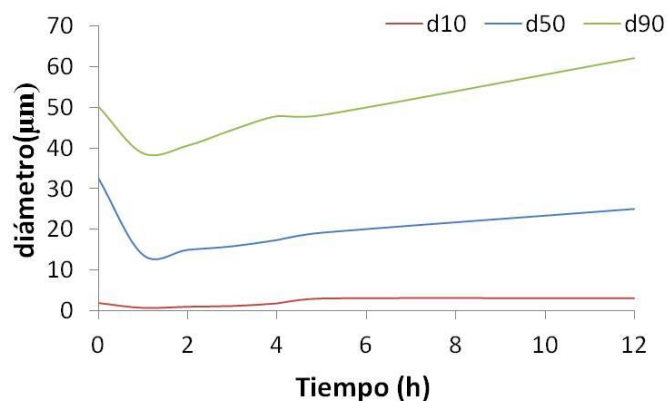


Figura 4.69. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC correspondientes al 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de baja energía y baja velocidad (Ensayo 1).

ENSAYO 2

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía baja y velocidad alta se muestran en las Figuras 4.70 y 4.71, respectivamente. Como puede observarse, tras la primera hora de atrición no se aprecian diferencias a nivel de forma de las partículas, comparando estas éstas (Figura 4.70.a) con las mostradas para baja energía (Figura 4.68.a). Las partículas no presentan deformación, pero sí una buena dispersión en la muestra, lo que hace pensar en un efecto de desaglomeración.

El mayor cambio se produce a medida que aumentan los tiempos de atrición. Tras dos horas de proceso ya se pueden observar las primeras partículas deformadas, con un aspecto totalmente aplanado, principalmente en el caso de las partículas de mayor tamaño (Figura 4.70.b). Este proceso se va acentuando en las partículas de menor tamaño, que ya presentan una clara deformación tras 5 horas de proceso (Figura 4.70.e).

Tras 12 horas de proceso, las partículas presentan una forma de copo y una aparente distribución de tamaños más estrecha, indicativo de unión entre partículas.

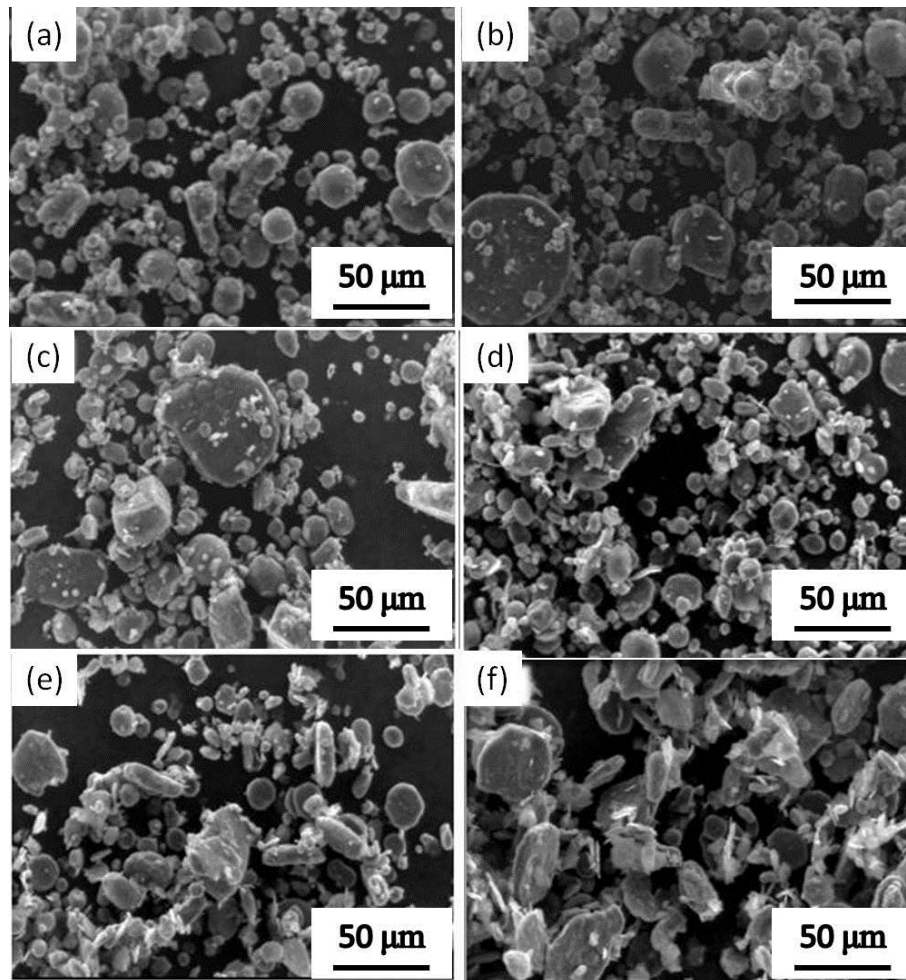


Figura 4.70. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de baja energía y alta velocidad (Ensayo 2).

El aumento en la deformación de las partículas se acentúa al aumentar la velocidad de atrición. Este hecho se puede comprobar por el aumento en el tamaño máximo de las partículas (Figura 4.71), representado en este caso por la d_{90} . Tras este proceso a alta velocidad, tiene lugar un aumento de este valor desde las 34 a las 48 micras. En cuanto al valor medio de tamaño de partícula, sufre un ligero aumento desde la primera hora del proceso, pasando de un valor de 13 micras a 18 micras a las 5 horas. A partir de los resultados obtenidos de distribución de partículas junto a las micrografías FESEM

(Figura 4.70), y teniendo en cuenta la gran cantidad de partículas que se encuentran por debajo de una micra, con valores muy similares con el tiempo tras la primera hora, donde se produce la desaglomeración, se puede concluir que, aunque se produce una gran deformación de las partículas, no se obtienen procesos de introducción de las NFC.

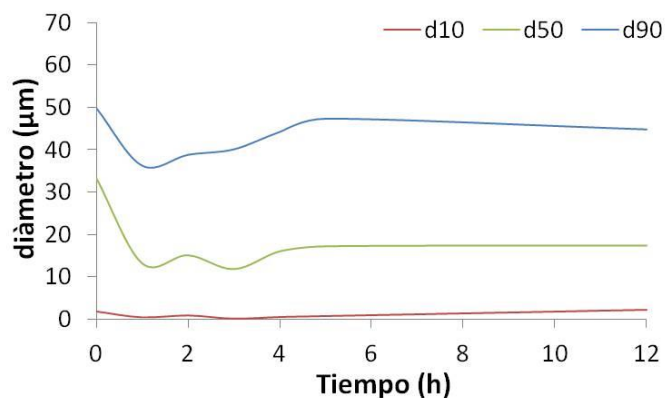


Figura 4.71. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC correspondientes a 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente y condiciones de baja energía y alta velocidad (Ensayo 2).

ENSAYO 3

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía media y velocidad baja se muestran en las Figuras 4.72 y 4.73, respectivamente. La utilización de bolas de 5 mm a baja velocidad no ha generado cambios a nivel morfológico en las partículas de Al₁₂Si en las primeras 5 horas de molienda (Figura 4.72). Este hecho se puede observar también en la Figura 4.73, donde se muestra la distribución de tamaños de partícula de 0 a 12 horas. Sólo a tiempos largos, por encima de las 6 horas, se aprecian cambios en el tamaño de partícula máximo (Figura 4.72.f), observándose partículas muy aplanadas de gran tamaño, que parecen estar formadas por el sinterizado local de varias partículas de menor tamaño. En este caso no se ven partículas finas. Estos resultados demuestran cómo la cinética de deformación a esta velocidad sufre una desaceleración, aunque el proceso muestra ser efectivo para generar partículas deformadas de gran tamaño. A su vez, aunque no se observan NFC entre las partículas de Al₁₂Si, la falta de variación en

el tamaño de las partículas finas es indicativa de una baja integración de las NFC en la matriz metálica.

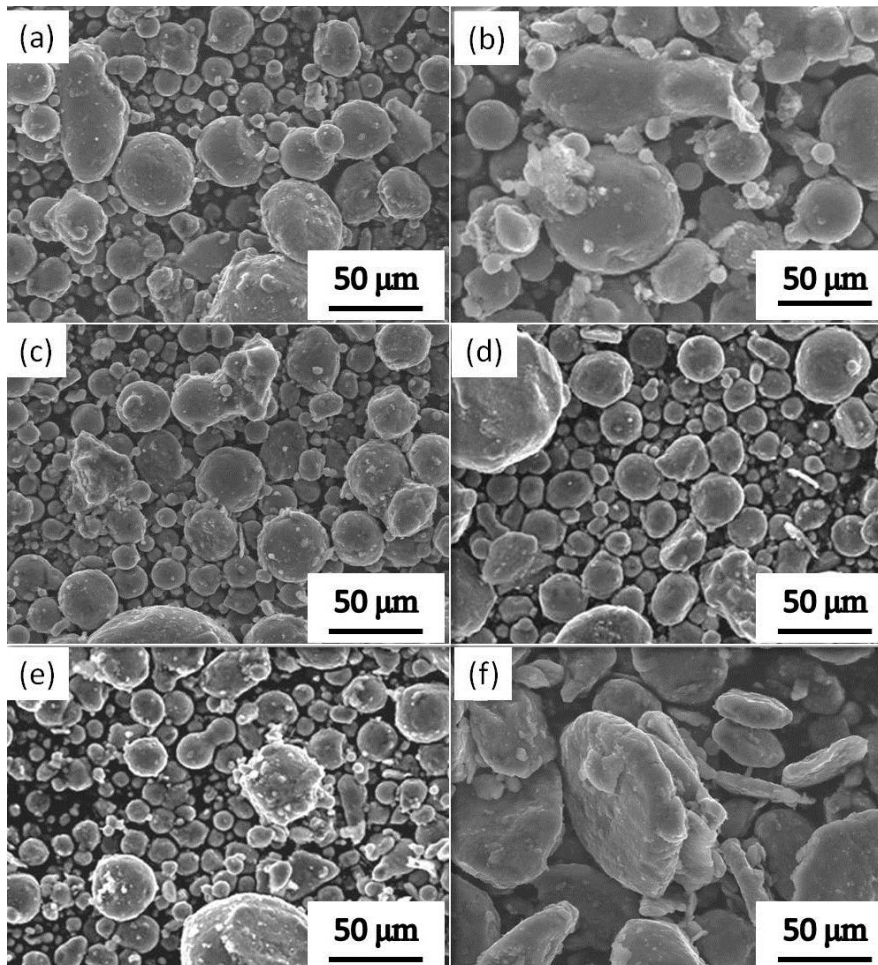


Figura 4.72. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de media energía y baja velocidad (Ensayo 3).

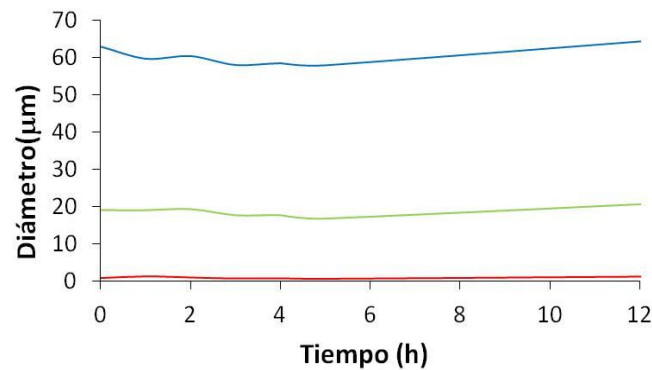


Figura 4.73. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al12Si-NFC correspondientes a 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente y condiciones de media energía y baja velocidad (Ensayo 3).

ENSAYO 4

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al12Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía media y velocidad alta se muestran en las Figuras 4.74 y 4.75, respectivamente. A diferencia de lo que sucedía a baja velocidad (Ensayo 3), a alta velocidad se observa deformación de las partículas desde la primera hora de molienda (Figura 4.74). A diferencia del caso anterior, las partículas finas se deforman en este caso, como se puede ver en las Figuras 4.74.c y 4.74.d. Aparte del aumento en la deformación, se puede apreciar cómo las partículas deformadas se aglomeran entre sí tras 4 horas de molienda. Este hecho se observa más claramente en la Figura 4.74.e, correspondiente al proceso tras 5 horas. Aún así, no se observa sinterizado entre partículas de Al12Si, pudiéndose apreciar partículas deformadas de pequeño tamaño tras 12 horas de proceso. (Figura 4.74.f). Este hecho demuestra cómo menores velocidades de molienda producen una mejor sinterización entre las partículas, siendo contraproducente en la unión entre partículas un exceso de energía cinética en el sistema.

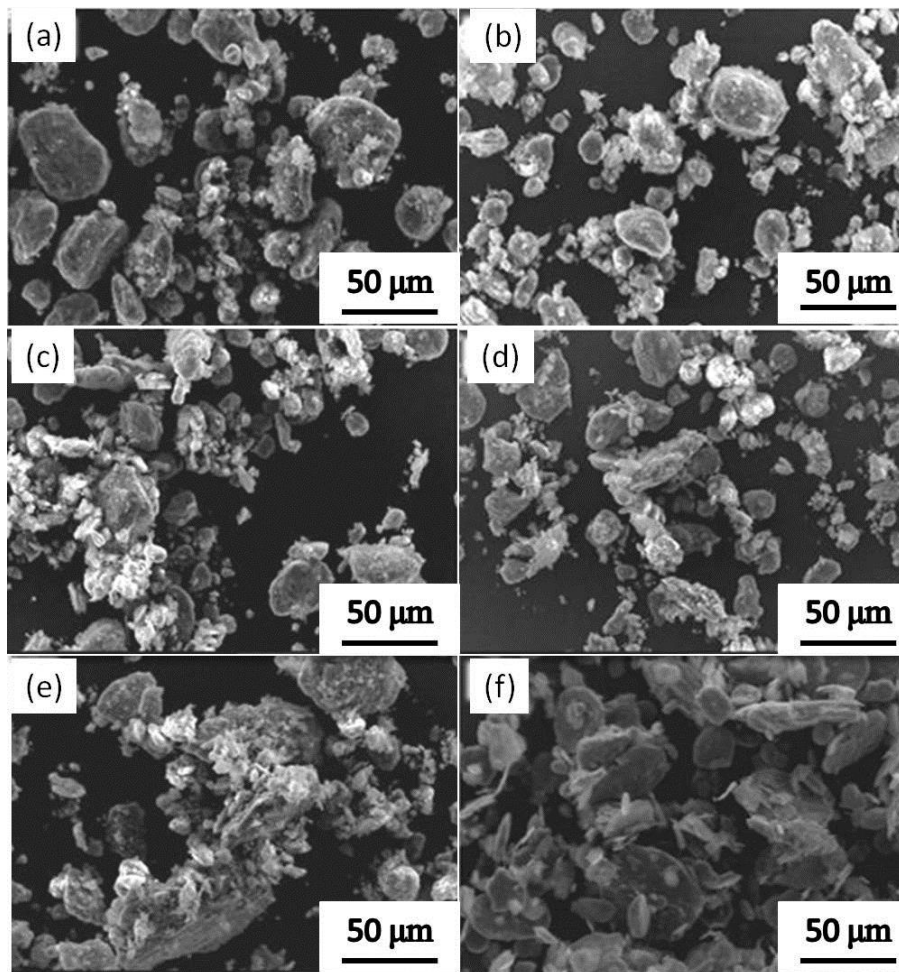


Figura 4.74. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de media energía y alta velocidad (Ensayo 4).

Si se observa la distribución de tamaños de partícula (Figura 4.75), se puede concluir que la deformación de las partículas e integración de las NFC en la matriz metálica se producen en la primera hora del proceso. Pasada esta hora, hay una estabilización en el tamaño mínimo de partícula, produciéndose un ligero aumento coincidiendo con las 4 horas de molienda, que es el punto, según se ha comprobado en la Figura 4.74.d, donde se produce la máxima deformación de partículas y éstas empiezan a aglomerarse.

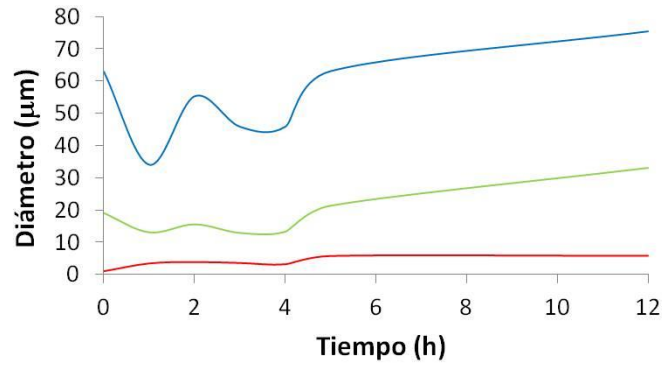


Figura 4.75. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al12Si-NFC correspondientes a 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente y condiciones de media energía y alta velocidad (Ensayo 4).

ENSAYO 5

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al12Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía alta y velocidad baja se muestran en las Figuras 4.76 y 4.77, respectivamente. En el caso de utilizar bolas de 10 mm, se puede observar (Figura 4.76) cómo las partículas de mayor tamaño sufren una deformación desde la primera hora de molienda. Esta deformación se acentúa a medida que aumenta el tiempo de molienda, mientras que en las partículas de menor tamaño no se aprecia deformación hasta pasadas 5 horas de proceso. Aparte de este hecho, como sucedía en casos anteriores, estas partículas deformadas tienen tendencia a aglomerarse. Un ejemplo claro de estos aglomerados de partículas se observa en la Figura 4.76.f, donde se aprecia cómo las partículas deformadas se encuentran altamente aglomeradas.

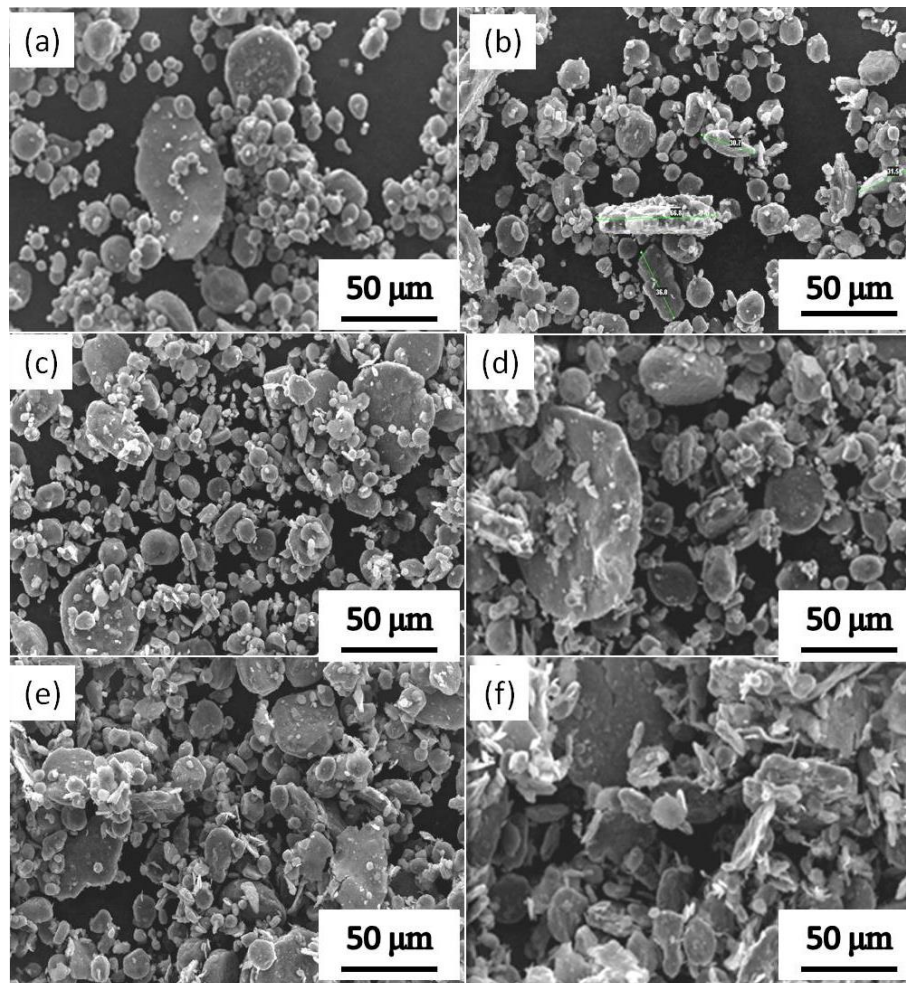


Figura 4.76. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de alta energía y baja velocidad (Ensayo 5).

Esta deformación de las partículas de mayor tamaño se puede ver también en la representación de tamaños de partícula (Figura 4.77). En esta representación se observa cómo pasadas dos horas hay un aumento del tamaño máximo, llegando a valores un 100% más elevados a las 12 horas. Este aumento del tamaño de partícula está asociado al proceso de deformación de las partículas finas, como se demuestra por el aumento de sus valores en la Figura 4.77, así como a la unión entre partículas. Un ejemplo claro de estos aglomerados de partículas se observa en la Figura 4.76.f.

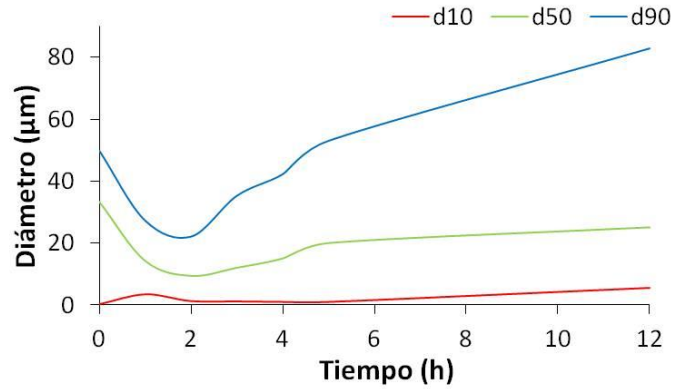


Figura 4.77. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC correspondientes al 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de alta energía y baja velocidad (Ensayo 5).

ENSAYO 6

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía y velocidad altas se muestran en las Figuras 4.78 y 4.79, respectivamente. Cuando se aumenta la velocidad de molienda, se observa cómo se repite el mismo proceso de deformación en la primera hora, observándose las partículas de mayor tamaño tras dos horas (Figura 4.78). Tras estas dos horas de proceso, se produce una estabilización de la deformación, tanto de las partículas de gran tamaño como de las finas. Esta deformación se mantiene constante, aunque se observa a medida que aumenta el tiempo de molienda cómo la aglomeración entre partículas también aumenta.

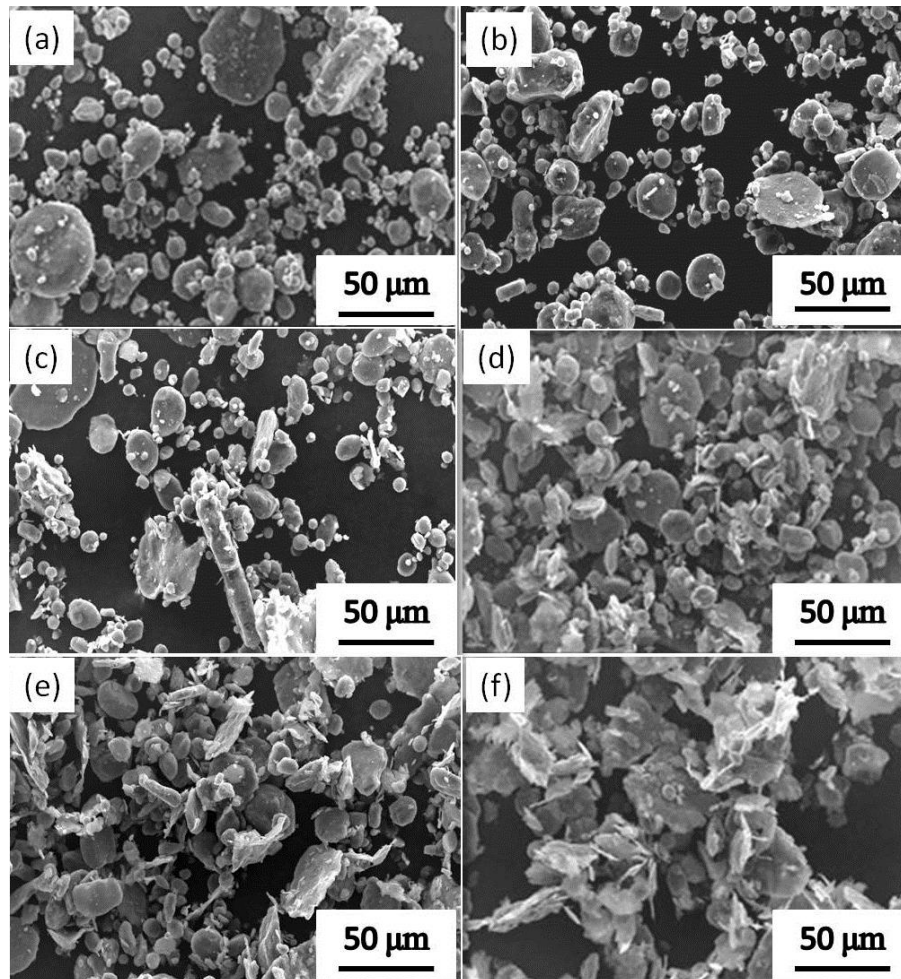


Figura 4.78. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de alta energía y alta velocidad (Ensayo 6).

Este proceso a mayor velocidad ha demostrado una menor integración de la NFC en la matriz metálica, como se demuestra en el hecho de que el valor de partículas finas no sufre casi variaciones en las doce horas de proceso (Figura 4.79). A la vez que no sufre variaciones el tamaño de partículas finas, el tamaño máximo de las partículas dobla su valor entre la primera y segunda hora, lo que conlleva una distribución de tamaños de partícula ancha, además de observarse gran número de partículas deformadas y aplanadas. Este factor de forma obtenido en tan sólo dos horas, complica su utilización para proyección térmica. Tras estas dos horas de proceso se produce una ligera bajada del tamaño máximo de partícula de 90 micras a 80 micras, seguida de una estabilización

del tamaño máximo. Este mismo comportamiento es apreciable en el tamaño medio de las partículas y en menor medida en el tamaño mínimo.

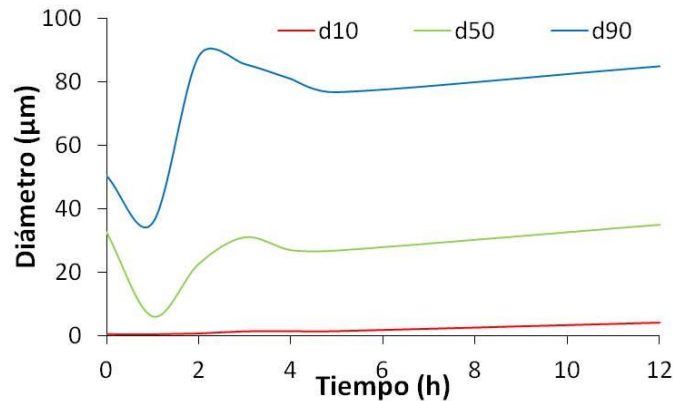


Figura 4.79. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC correspondientes al 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura ambiente en condiciones de alta energía y alta velocidad (Ensayo 6).

Del estudio llevado a cabo en este Apartado se deduce que la integración de las NFC depende fuertemente de la energía suministrada al sistema. Esta energía es producto de la energía cinética suministrada y de la energía mecánica en forma de choques. Un aumento en la energía cinética supone una mayor velocidad de deformación de las partículas, sin producirse una sinterización local entre ellas. Esto se traduce en que aumentos de velocidad generan con mayor rapidez partículas en forma de copos con una distribución de tamaños más ancha que en el caso de velocidades menores. En el caso de velocidades menores, hay una mejora en la sinterización. Al ir aumentando el tamaño de bolas se pasa por diferentes estadios. Con bolas de menor tamaño se producen los valores más bajos de deformación y dispersión, y a medida que aumenta el tamaño de bolas, a la par que aumenta la deformación, aumenta la sinterización local entre partículas metálicas de mayor tamaño.

4.3.1.2.2. Atrición mecánica a temperatura criogénica

Tras realizar los ensayos a temperatura ambiente, se puede concluir que los mejores resultados en cuanto a distribuciones de partícula aparente, con distribuciones más estrechas y baja deformación de las partículas, se obtienen cuando se utilizan bolas de 5 mm. Por ello, los ensayos a temperatura criogénica se han llevado a cabo exclusivamente con estas bolas. En cuanto a la temperatura del sistema, se utilizó una temperatura de -170°C , cercana a la temperatura de transición dúctil-frágil del aluminio. La Tabla IX resume los Ensayos (7 y 8) llevados a cabo para la formación de composites NFC/Al₁₂Si mediante molienda por atrición mecánica a temperatura criogénica (-170°C) en condiciones de energía “media” (diámetro de bolas de 5 mm) y a velocidades de molienda baja (200 rpm) y alta (300 rpm).

Tabla IX. Ensayos realizados para la formación de composites NFC/Al₁₂Si mediante molienda por atrición mecánica a temperatura criogénica (-170°C) en condiciones de energía “media” (diámetro de bolas de 5 mm) y a velocidades de molienda baja (200 rpm) y alta (300 rpm).

<i>Condiciones de energía</i>	<i>ENSAYO</i>	<i>Diámetro de bolas (mm)</i>	<i>Velocidad de molienda (rpm)</i>
“Media”	7	5	200
	8	5	300

ENSAYO 7

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía media y velocidad baja se muestran en las Figuras 4.80 y 4.81, respectivamente. Las micrografías FESEM (Figura 4.80) muestran que el proceso de deformación se produce ya tras la primera

hora de molienda, según se distingue en la Figura 4.80.a, donde puede verse en el centro de la micrografía una partícula perfectamente aplanada. Este proceso de deformación sigue una cinética de deformación lenta que conduce, a diferencia de los casos anteriores a temperatura ambiente, a partículas de forma esferoidal con sus bordes aplanados tras 3 horas de molienda. Estas partículas, según se puede observar en la Figura 4.80.c, tienden a sinterizarse entre sí. Esta sinterización es seguida de una completa deformación de las partículas, las cuales adquieren una forma aplanada tras 5 horas de proceso (Figura 4.80.e). Tras este punto, pasadas 12 horas (Figura 4.80.f), no se aprecian cambios en la morfología y distribución de las partículas. A este tiempo de molienda se pueden observar las partículas deformadas y sinterizadas entre sí, mientras las partículas de menor tamaño con forma esférica, que están en pequeña proporción, se encuentran distribuidas entre las partículas anteriores.

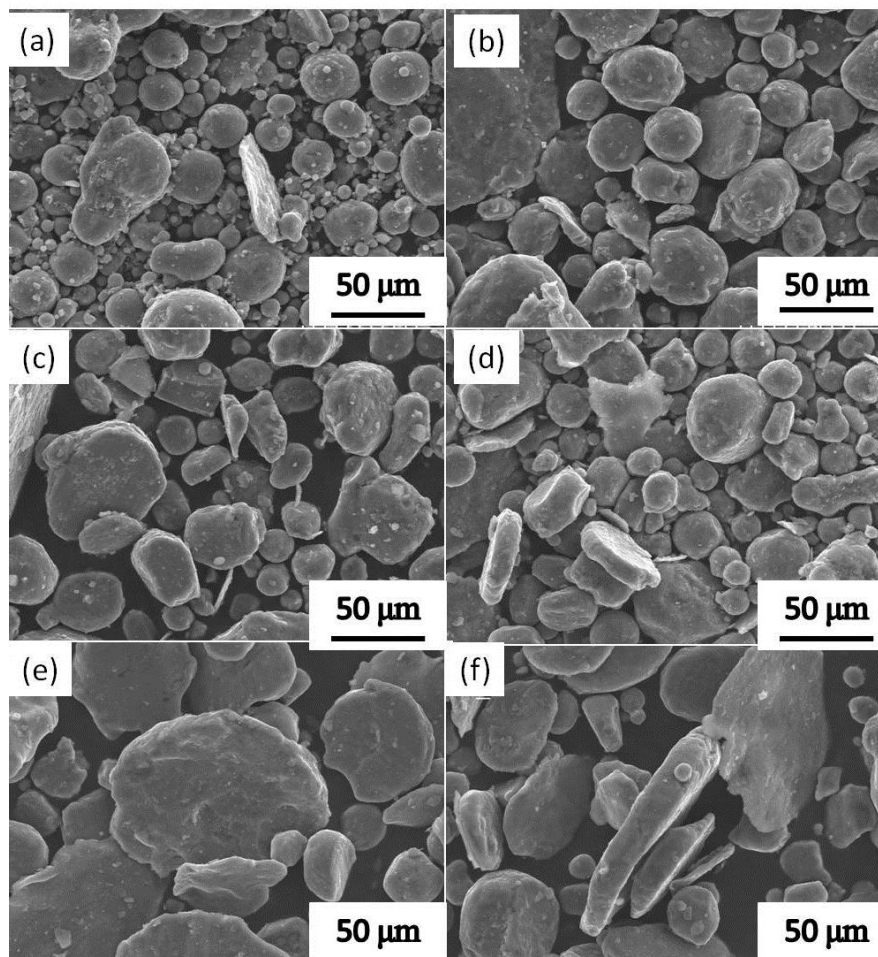


Figura 4.80. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos $Al_{12}Si-NFC$ tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y baja velocidad (Ensayo 7).

El efecto descrito en el párrafo anterior se puede observar en la distribución de tamaños de partícula (Figura 4.81), donde se puede ver una estabilización en los valores de tamaño máximo de partícula hasta las 4 horas de proceso, produciéndose un aumento del tamaño de partícula entre las 4 y 5 horas de proceso de manera muy rápida. En cuanto a los valores de tamaño de partículas finas, éstos sufren un aumento en las 5 primeras horas, pasando de un valor inicial de 0.5 a 3.6 micras tras la primera hora de proceso. Este valor crece lentamente desde este punto, hasta un valor de 12 micras tras 5 horas. Pasadas 12 horas, este valor ha variado levemente a 14 micras. Este hecho es indicativo de que se produce una rápida integración de las nanofibras de carbono en las primeras 4 horas de proceso, seguido por una deformación en las partículas en la siguiente hora, para estabilizarse la deformación y el tamaño lentamente a partir de este punto.

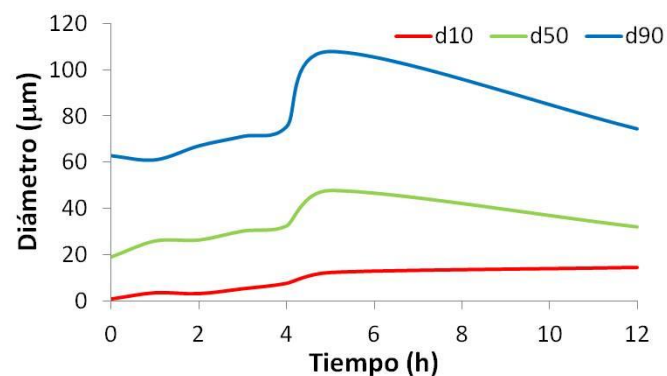


Figura 4.81. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC correspondientes al 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y baja velocidad (Ensayo 7).

ENSAYO 8

La morfología y el tamaño de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras diversos tiempos de molienda por atrición en condiciones de energía media y velocidad alta se muestran en las Figuras 4.82 y 4.83, respectivamente. Al aumentar la velocidad del proceso, tiene lugar una aceleración del proceso de deformación. Como se observa

en la Figura 4.82.a, las partículas ya presentan deformación transcurrida 1 hora de proceso. En este caso se observan partículas sinterizadas a la derecha de la micrografía. Esta sinterización se acentúa con el paso del tiempo, pudiéndose observar en la Figura 4.82.c varias partículas sinterizadas, a la par que partículas de menor tamaño sin deformación. Tras este punto, se observa cómo las partículas de menor tamaño empiezan a deformarse, hasta obtener pasadas 12 horas partículas totalmente deformadas y de superficies de aspecto liso.

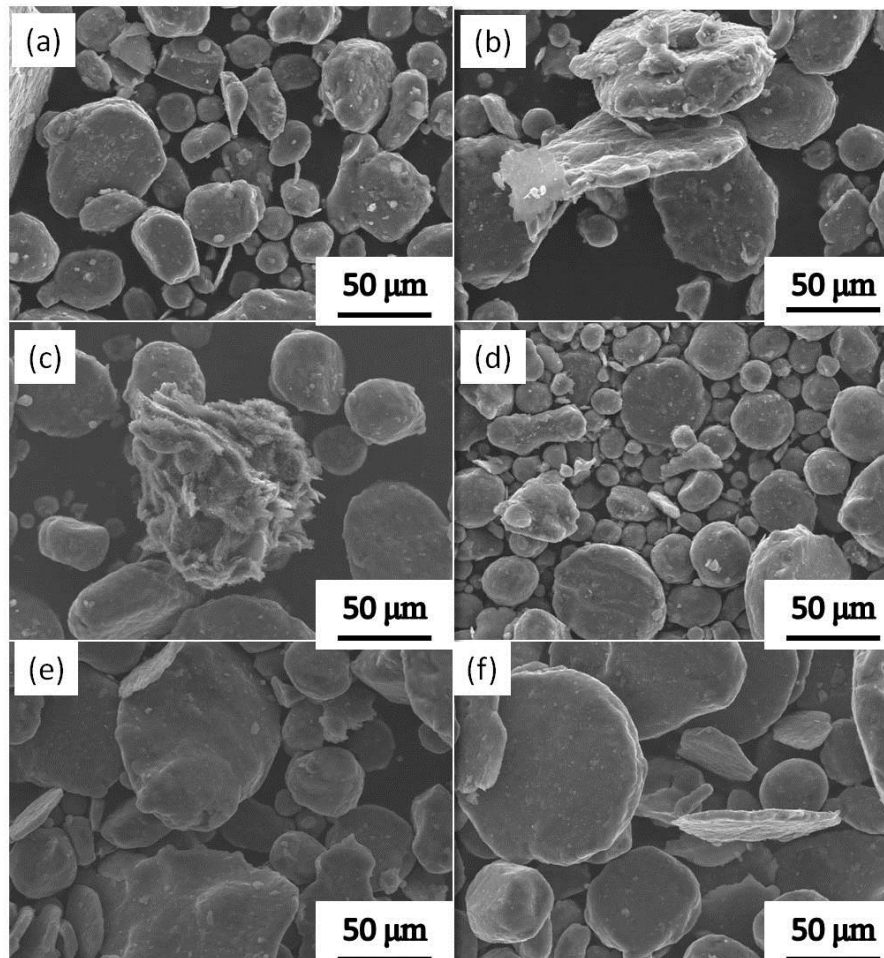


Figura 4.82. Micrografías FESEM de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC tras a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas, d) 4 horas, e) 5 horas y f) 12 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y alta velocidad (Ensayo 8).

El aumento de la deformación tras 1 hora de molienda se traduce en una bajada súbita del tamaño máximo y medio de las partículas, como se aprecia en la Figura 4.83. El máximo valor de partículas se observa transcurridas 4 horas, coincidiendo con el

momento en que la mayoría de las partículas se encuentran ya totalmente deformadas (Figura 4.82.d). Tras este punto, tanto la deformación como el tamaño se estabilizan. En cuanto a las partículas finas, al aumentar la velocidad del proceso, se obtienen valores más bajos de finos, produciéndose un aumento de la mitad del valor observado a velocidad baja (Figura 4.81). Los valores de finos no adquieren valores similares a los alcanzados a velocidad baja hasta las 12 horas de proceso, lo que indica una disminución en la integración.

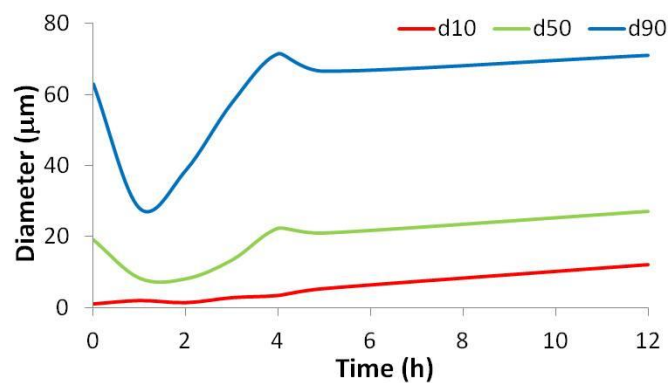


Figura 4.83. Evolución de los tamaños de partícula de la mezcla de polvos Al₁₂Si-NFC correspondientes al 10% en volumen (d_{10}), 50% en volumen (d_{50}) y 90% en volumen (d_{90}) para tiempos de 0 a 12 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y alta velocidad (Ensayo 8).

Los resultados de los experimentos realizados a **temperatura** criogénica han demostrado que temperaturas del orden de -170°C permiten desaglomerar e introducir las NFC en la matriz de Al₁₂Si con facilidad. Esta misma bajada de temperatura, cercana a la DBTT de la matriz, ha servido para reducir los efectos de deformación en las partículas metálicas. De los estudios realizados a temperatura criogénica, se concluye que las NFC actúan como agente de control del proceso, evitando la soldadura entre partículas de Al₁₂Si. El proceso de integración pasa por tres estadios. Un primer estadio en el cual las NFC se dispersan y adhieren a la superficie de las partículas de Al₁₂Si; un segundo estadio, donde hay un mecanismo competitivo entre la introducción y dispersión de las NFC en la matriz frente al efecto lubricante de las NFC al formar una capa de grafito sobre la superficie de las partículas de Al₁₂Si; y un tercer estadio

que se produce cuando las NFC han sido dispersadas en la matriz y las partículas de Al₁₂Si empiezan a deformar con la molienda.

4.3.1.3. Polvo de NFC/Al₁₂Si para proyección térmica por plasma atmosférico

Tras la realización de los 8 ensayos del Apartado anterior, se llega a la conclusión de que los mejores resultados en cuanto a integración de NFC, por el factor de forma de las partículas y por los resultados de distribución de tamaños de partícula, se obtienen para la molienda realizada durante 4 horas a temperatura criogénica, con velocidad alta y bolas de 5 mm, es decir, en las condiciones del Ensayo 8. Este polvo será utilizado para la realización de recubrimientos mediante proyección térmica por plasma atmosférico en el siguiente Apartado.

El polvo aglomerado por este sistema se molió durante 4 horas según las condiciones antes expuestas de temperatura criogénica y velocidad alta. Tras el proceso de molienda, se clasificó por tamaños utilizando un clasificador de aire formado por dos ciclones en paralelo, fabricado por nuestro Grupo de Trabajo.

Antes de su utilización para proyección térmica por plasma atmosférico, el polvo ha sido estudiado para determinar los cambios estructurales en la matriz de Al₁₂Si mediante FESEM para valorar el factor de forma, la distribución de tamaños de partícula, las fases cristalinas por XRD, y, finalmente, tanto la estructura de las NFC como el porcentaje de éstas tras el proceso de molienda.

4.3.1.3.1. Morfología

Como se puede observar en la figura 4.84, tras el proceso de molienda y clasificación se obtiene una distribución de partículas con factores de forma muy diferenciados. Por un lado, se aprecia la presencia de partículas de forma esférica o esferoidal con tamaños de alrededor de las 20 micras. En el otro extremo, se distinguen partículas de mayor

tamaño, de alrededor de las 50 micras, y forma aplanada. También, tras esta clasificación mediante aire se pueden observar partículas sinterizadas entre sí, como en el caso que aparece en la parte superior derecha de la Figura 4.84.

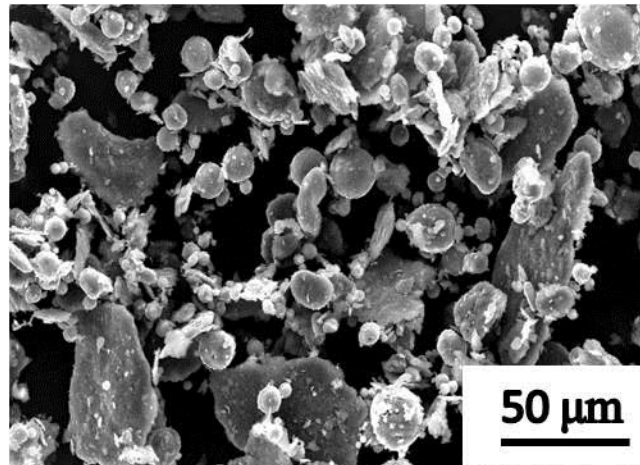


Figura 4.84. Micrografía FESEM del polvo Al₁₂Si-NFC tras 4 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y alta velocidad.

4.3.1.3.2. Tamaño de partícula

La distribución de tamaños comentada en el Apartado anterior queda confirmada mediante las pruebas de granulometría realizadas (Figura 4.85), donde se observa cómo un 90% de las partículas se encuentra entre las 10 micras y las 63 micras.

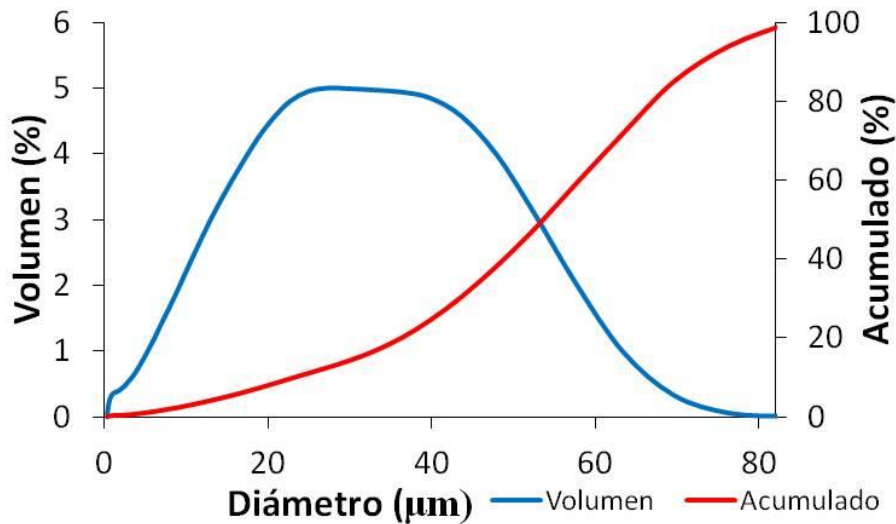


Figura 4.85. Granulometría del polvo Al₁₂Si-NFC tras 4 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y alta velocidad.

4.3.1.3.3. Fases cristalinas

En cuanto a las fases cristalinas presentes tanto en la mezcla inicial del polvo Al₁₂Si-NFC como en el polvo Al₁₂Si-NFC tras el proceso de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y alta velocidad, se puede observar cómo en los dos casos se mantiene la estructura del polvo de Al₁₂Si. Esta estructura viene caracterizada por la presencia de picos de baja intensidad de silicio, asociados con los planos [1 1 1], [2 2 0], [3 1 1], [3 3 1] y [4 2 2]. En cuanto a los picos asociados a la fase de aluminio, éstos muestran una fase altamente cristalina de aluminio cúbico, representados por los picos asociados a los planos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] y [2 2 2]. Aparte de estos picos, se puede observar en la mezcla inicial la presencia de un pico a 26.1°, correspondiente al pico más intenso de las NFC. Este pico, de muy baja intensidad en la mezcla original, debido al enmascaramiento en la señal producido por el Al₁₂Si, no se observa en las partículas tras el proceso de molienda. En cuanto a la posible formación de Al₄C₃, la cual ha sido predicha en procesos de dispersión de nanomateriales de carbono a temperatura ambiente²⁰⁰, se observan los picos característicos a 36° y 56°. También puede verse que, tras el proceso de molienda, los picos asociados a la fase de silicio tienen menor intensidad.

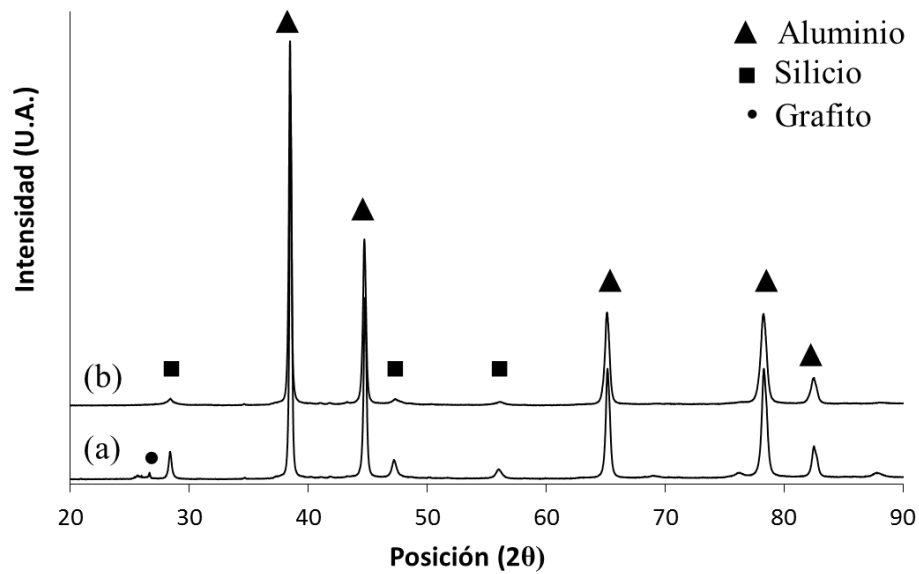


Figura 4.86. Diffractogramas de a) Mezcla inicial del polvo Al₁₂Si-NFC y b) Polvo Al₁₂Si-NFC tras 4 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y alta velocidad. Fases: (•) Grafito hexagonal, Grafito (PDF 00-001-0646), (▲) Aluminio cúbico, Aluminio (PDF 03-065-2869), (■) Silicio cúbico, Silicio (PDF 00-27-1402).

4.3.1.3.4. Estructura cristalina de las NFC

En cuanto a los análisis de espectroscopia Raman, se demuestra que, tras el proceso de dispersión de las NFC en la matriz de Al₁₂Si, se produce un cambio estructural en las NFC, con una destrucción parcial durante el proceso. Esto se traduce en valores de R de 0.88, mientras que, antes del proceso, las NFC presentaban una relación de 0.95.

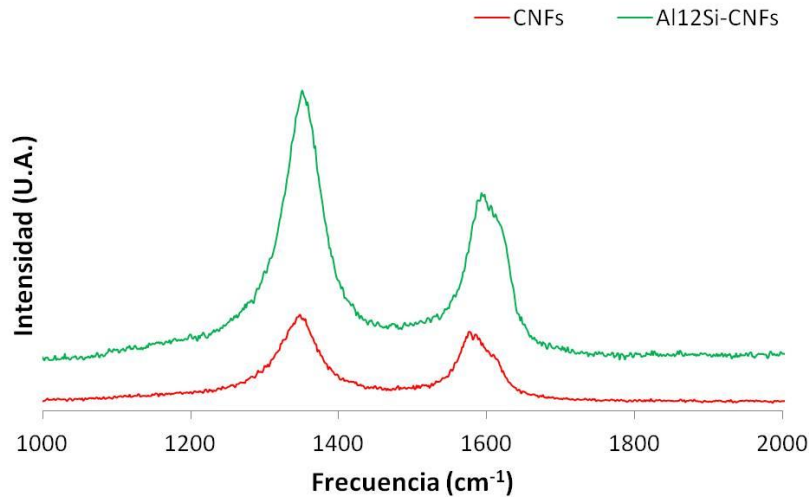


Figura 4.87. Espectros Raman de las NFC y del polvo Al12Si-NFC tras 4 horas de molienda por atrición a temperatura criogénica en condiciones de media energía y alta velocidad.

4.3.2. Recubrimientos de NFC/Al12Si mediante proyección térmica por plasma atmosférico

La generación de recubrimientos metálicos mediante la técnica de proyección térmica por Plasma Atmosférico supuso un problema añadido debido a la menor protección térmica que ejerce la matriz metálica, comparada con la matriz cerámica de mullita, sobre las nanofibras en el proceso de proyección térmica. Debido a esto, se han utilizado condiciones menos energéticas que en el caso de los recubrimientos de NFC/mullita (donde el plasma alcanzaba una temperatura de alrededor de 11000°C), realizándose las proyecciones a 8500, 9400 y 9700 °C. Para enfriar dichos recubrimientos se han utilizado una corriente de aire, CO₂ gas o N₂ gas, dependiendo del caso.

4.3.2.1. Microestructura

4.3.2.1.1. Recubrimientos proyectados a 8500°C

Las pruebas realizadas a una temperatura de 8500 °C y **enfriamiento mediante corriente de aire** demostraron una mala adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato, como se puede observar por la presencia de fracturas entre recubrimiento y sustrato en la Figura 4.88. En estos casos, las micrografías tomadas en campo oscuro permitieron también ver la presencia de porosidad y mala adherencia. En estas micrografías se pueden observar dos fases diferenciadas, la fase mayoritaria de aluminio y una minoritaria de silicio. Se observan también partículas sin fundir, marcadas con flechas en la Figura 4.88.

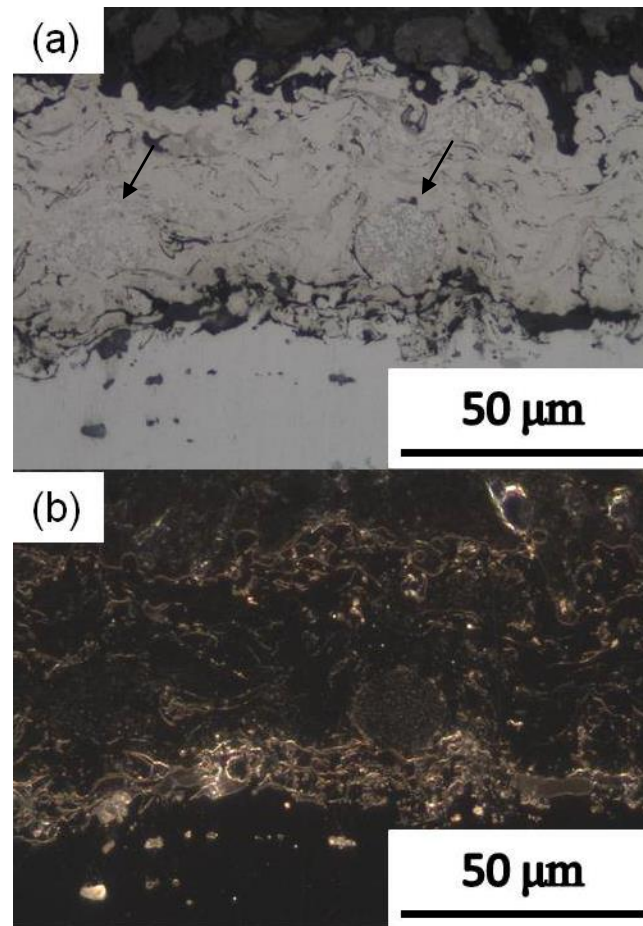


Figura 4.88. Micrografías de microscopía óptica de recubrimientos de NFC/Al12Si obtenidos a 8500°C y enfriados con corriente de aire a) campo claro y b) campo oscuro. Las flechas señalan partículas sin fundir.

Los resultados de microscopía electrónica (Figura 4.89) han permitido determinar con mayor exactitud tanto el espesor como características de aspecto de los recubrimientos de Al12Si-NFC tales como la porosidad. Como se ve en dicha Figura, tras el proceso de proyección a 8500°C, los recubrimientos obtenidos presentan un aspecto denso, pudiéndose observar porosidad sobretodo en las primeras capas depositadas, a la vez que fracturas en la zona de la interfase recubrimiento-sustrato. Estas características conducen a una porosidad del $8 \pm 1\%$. Las fracturas en la interfase se traducen en valores bajos de adherencia, como demuestran los valores de los ensayos de tracción, de 14 ± 1 MPa. En cuanto a su espesor, estos recubrimientos presentaron valores homogéneos de 44 ± 8 μm. Como sucedía en las micrografías de microscopía óptica, se pueden observar dos fases, una minoritaria más oscura correspondiente al silicio y otra clara correspondiente al aluminio.

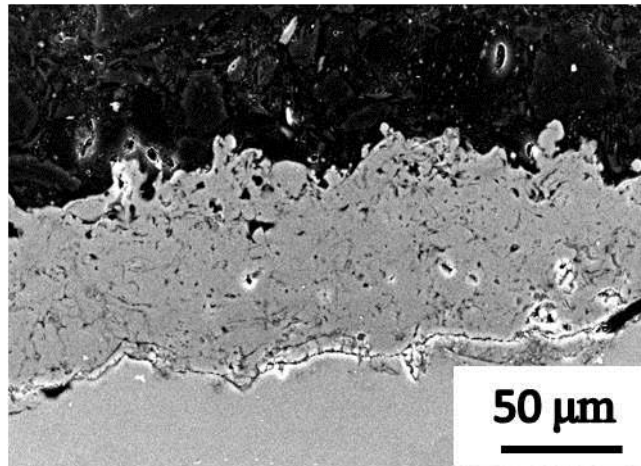


Figura 4.89. Micrografía SEM de recubrimientos de NFC/Al₁₂Si obtenidos a 8500°C y enfriados con corriente de aire.

En un intento de mejorar la densidad del recubrimiento y reducir el efecto de la temperatura sobre las NFC, se probó a llevar a cabo el **enfriamiento mediante corriente de N₂**. En este caso, los recubrimientos presentaron una clara descohesión, que ha sido confirmada tanto por las micrografías en campo claro como en campo oscuro (Figura 4.90). Aún con esta descohesión de los recubrimientos, éstos son más densos que los obtenidos mediante enfriamiento con corriente de aire. Aparte de este hecho, sólo se observan partículas semifundidas en la parte superior del recubrimiento, correspondientes a la última capa.

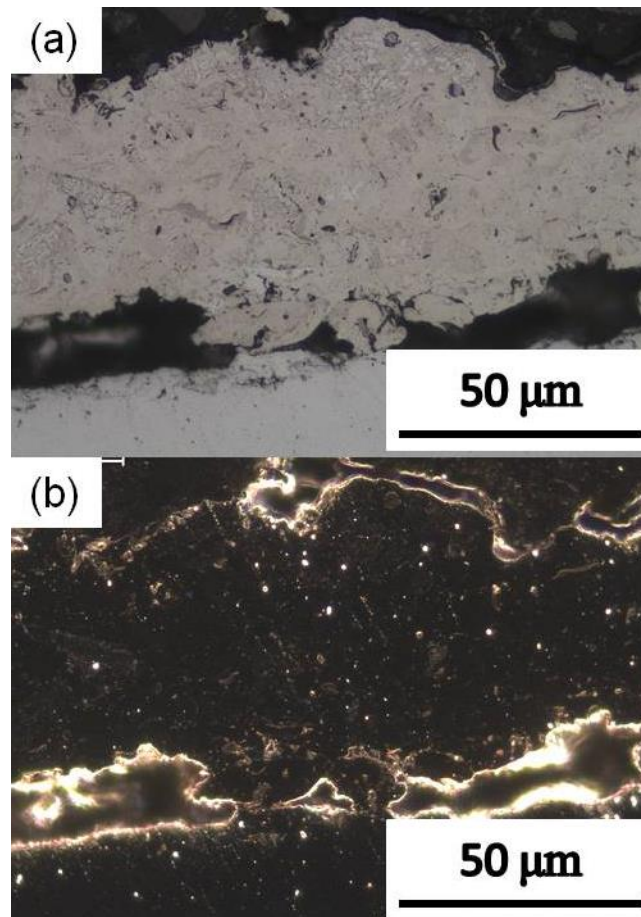


Figura 4.90. Micrografías de microscopía óptica de recubrimientos de NFC/Al12Si obtenidos a 8500°C y enfriados con corriente de N₂ a) campo claro y b) campo oscuro.

Las observaciones por microscopía electrónica (Figura 4.91) demostraron un aumento de la porosidad, hasta valores de un $14 \pm 2\%$, y heterogeneidad del recubrimiento. Este presenta una superficie muy irregular, con partículas sin fundir que se observan dentro de la porosidad. La disminución en la densidad del recubrimiento se traduce en un aumento de su espesor, que pasa a tener valores de $53 \pm 12 \mu\text{m}$, a la par que un aumento de las fracturas y la descohesión del recubrimiento, el cual presenta valores de ensayos de tracción de $10 \pm 1 \text{ MPa}$. Como se puede ver en la intercapa entre recubrimiento y sustrato, los splats que deben servir de anclaje al recubrimiento son bajos y seguramente son barridos por las siguientes pasadas del flujo de partículas, lo que se traduce en la mala cohesión que se planteaba antes.

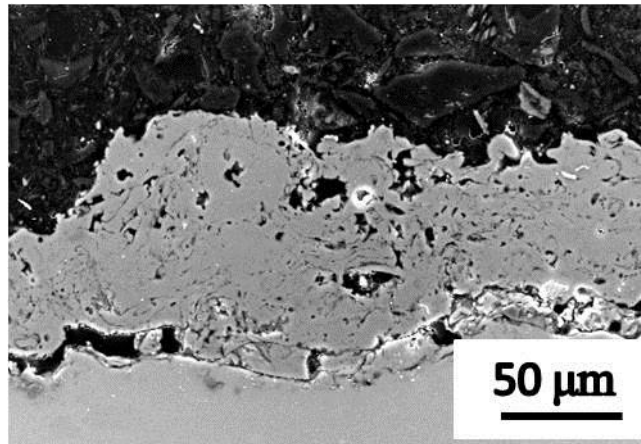


Figura 4.91. Micrografía SEM de recubrimientos de NFC/Al12Si obtenidos a 8500°C y enfriados con corriente de N₂.

4.3.2.1.2. Recubrimientos proyectados a 9400°C

Al aumentar la temperatura a 9400°C, se observa (Figura 4.92) cómo se aumenta la cohesión de los recubrimientos, mejorando el aspecto de la interfase. Por otro lado, al aumentar la temperatura de trabajo, se aprecia un aumento sustancial de la porosidad en los recubrimientos, pudiéndose ver su presencia de manera homogénea a lo largo de todo el recubrimiento. En este caso no se observan partículas semifundidas o sin fundir en el recubrimiento, a la par que se siguen observando las dos fases diferenciadas correspondientes a aluminio y silicio.

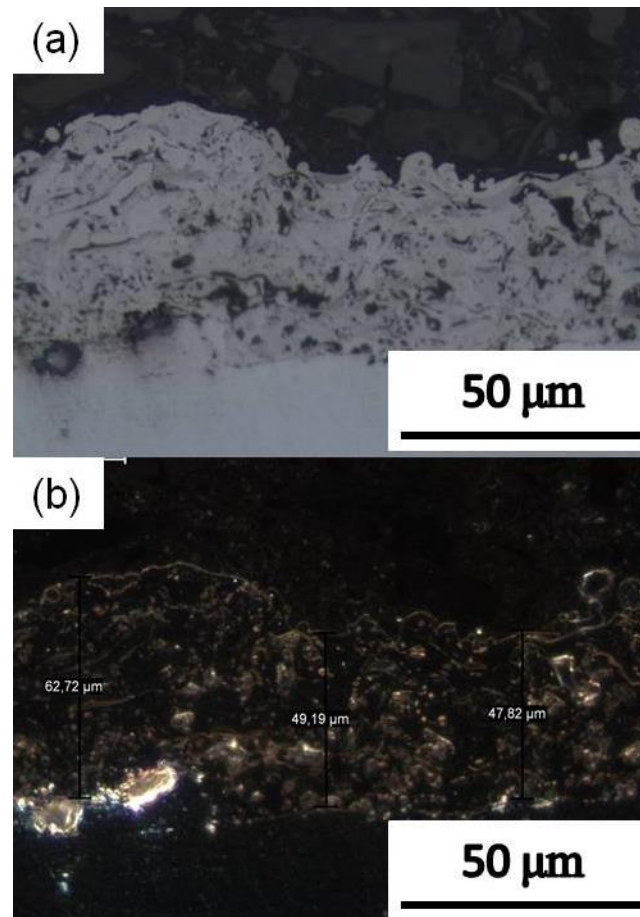


Figura 4.92. Micrografías de microscopía óptica de recubrimientos de NFC/Al12Si obtenidos a 9400°C y enfriados con corriente de aire a) campo claro y b) campo oscuro.

El aumento de temperatura a 9400°C supuso un aumento de la densidad de los recubrimientos, como se puede observar en la Figura 4.93. En este caso el recubrimiento presenta un espesor homogéneo de $44 \pm 3 \mu\text{m}$, con una clara disminución de la porosidad a valores del $2 \pm 1\%$ y las dos mismas fases diferenciadas. A pesar de la mejora del aspecto del recubrimiento, se observan (Figura 4.93.b) partículas no fundidas embebidas dentro del recubrimiento. Sin embargo, el aspecto de la interfase indica una buena cohesión entre recubrimiento y sustrato, como se demuestra en los valores de adherencia, de $40 \pm 7 \text{MPa}$.

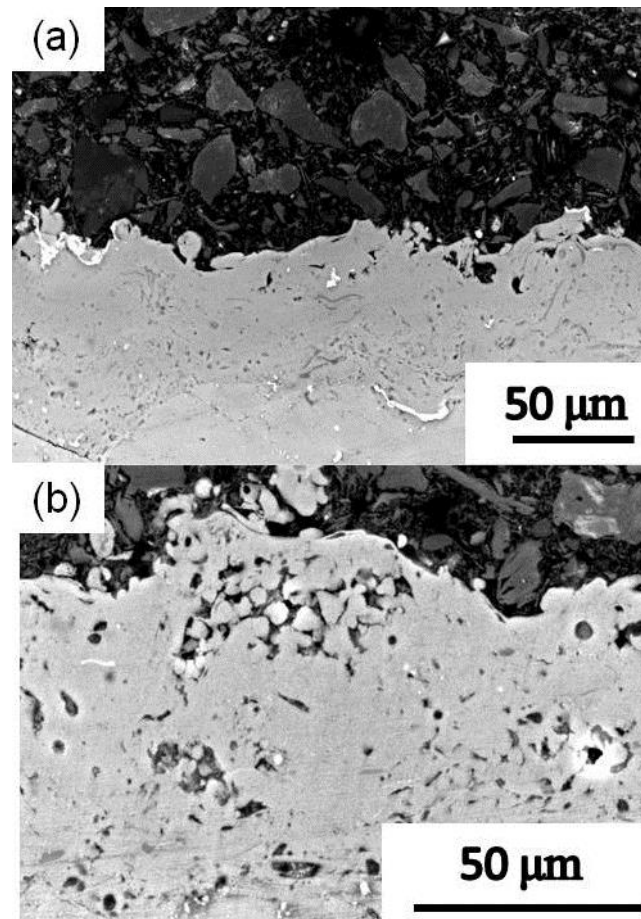


Figura 4.93. Micrografías SEM de recubrimientos de NFC/Al12Si obtenidos a 9400°C y enfriados con corriente de aire a) aspecto general y b) detalle de partículas sin fundir.

4.3.2.1.3. Recubrimientos proyectados a 9700°C

Un aumento de temperatura a 9700°C supuso un aumento en la densidad de los recubrimientos, como se puede ver en la Figura 4.94. Se aprecia una porosidad similar a la observada a 9400°C, aunque algo mayor, como demuestra el análisis gráfico, del cual se extrae una porosidad del $7 \pm 1\%$, a la par que un aumento de la cohesión del recubrimiento con el sustrato, puesto que no se observa porosidad en la capa adyacente al sustrato. En este caso se observa sólo porosidad aislada, tanto en las micrografías de campo claro como de campo oscuro (Figura 4.94). En cuanto a las fases, como sucedía en los casos anteriores, se observan dos fases diferenciadas de aluminio y silicio.

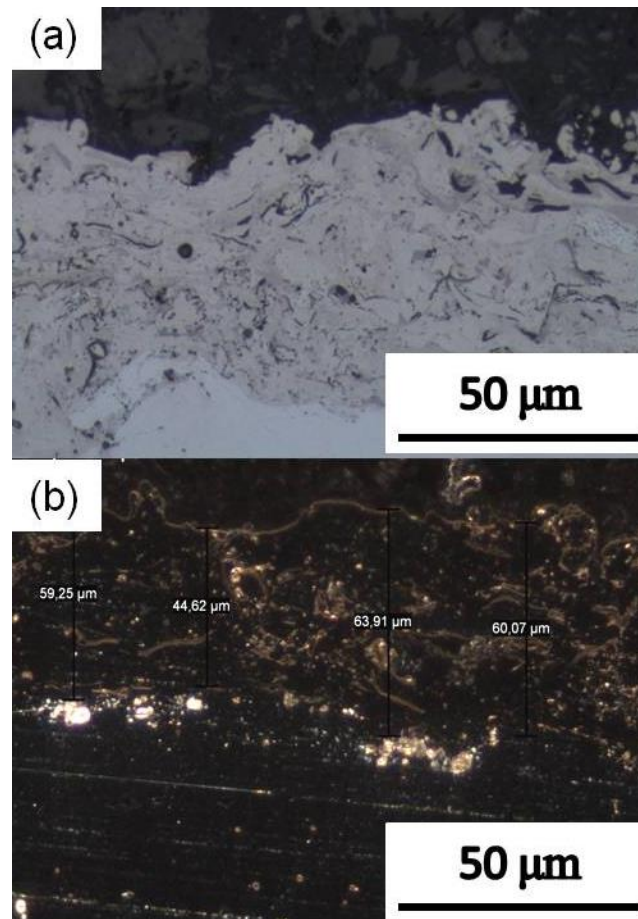


Figura 4.94. Micrografías de microscopía óptica de recubrimientos de NFC/Al12Si obtenidos a 9700°C y enfriados con corriente de aire a) campo claro y b) campo oscuro.

Como sucedía con los recubrimientos proyectados a 9400°C, donde el aumento de temperatura se traducía en una mayor densidad y cohesión, en los recubrimientos proyectados a 9700°C se observa (Figura 4.95) una porosidad ligeramente menor ($7 \pm 1\%$) en comparación a los recubrimientos proyectados a 8500°C ($8 \pm 1\%$), a la par que el espesor del recubrimiento aumenta a $54 \pm 5 \mu\text{m}$. No se han observado fracturas en el recubrimiento, y sí un buen aspecto de la interfase recubrimiento-sustrato, determinándose valores en los ensayos de tracción de $41 \pm 3 \text{ MPa}$, muy similares a los obtenidos para los recubrimientos proyectados a 9400°C y muy superiores a los alcanzados para los recubrimientos proyectados a 8500°C. Aun así, se encuentran partículas sin fundir, como las que se pueden observar en la Figura 4.95.b (en la parte baja de esta micrografía). Estas partículas sin fundir nos permiten observar mejor la

composición del polvo inicial de proyección, y cómo las partículas no fundidas en estos recubrimientos suelen ser las de menor tamaño.

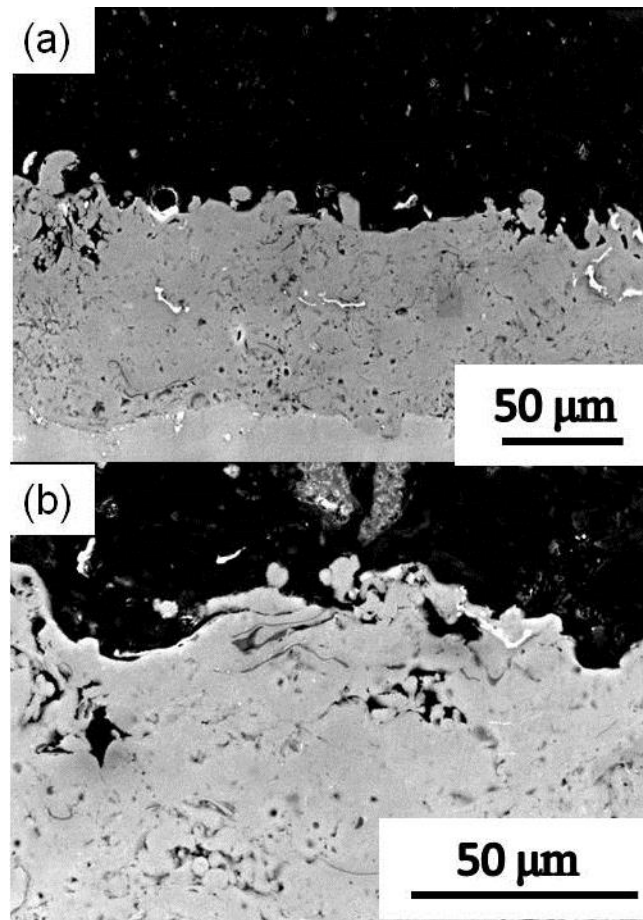


Figura 4.95. Micrografías SEM de recubrimientos de NFC/Al12Si obtenidos a 9700°C y enfriados con corriente de aire a) aspecto general y b) detalle de partículas sin fundir.

Los valores de espesor, porosidad y fuerza de tracción aplicada hasta rotura en los recubrimientos de Al12Si-NFC obtenidos por APS con las distintas temperaturas de proyección y corrientes de enfriado se hallan resumidos en la Tabla X. Los espesores de los recubrimientos son bastante similares en todos los casos, oscilando entre 44 y 54 µm. La porosidad fluctúa entre 2 y 8% para los recubrimientos enfriados con aire, aumentando hasta 14% para los recubrimientos enfriados con N₂. Los valores más elevados de tracción, y por tanto con mejor adherencia del recubrimiento, se obtienen para los dos recubrimientos proyectados a mayor temperatura.

Tabla X. Valores de espesor, porosidad y fuerza de tracción aplicada hasta rotura en los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC obtenidos por APS con distintas temperaturas de proyección y corrientes de enfriamiento

T ^a _{Proyección} (°C)	Corriente enfriamiento	Espesor (μm)	Porosidad (%)	F _{tracción} (MPa)
8500	Aire	44 ± 8	8 ± 1	14 ± 1
	N ₂	53 ± 12	14 ± 2	10 ± 1
9400	Aire	44 ± 3	2 ± 1	40 ± 7
9700	Aire	54 ± 5	7 ± 1	41 ± 3

Comparando los cuatro tipos de recubrimientos obtenidos por APS, se puede concluir que es necesaria una temperatura superior a 8500°C para lograr la adherencia de los recubrimientos, y que los recubrimientos obtenidos a 9400°C o a 9700°C con corriente de enfriamiento de aire presentan valores similares en cuanto a espesor, porosidad y adherencia, si bien el aumento de temperatura a 9700°C se traduce en un leve pero apreciable aumento de la porosidad. Por ello, los estudios de caracterización y determinación de propiedades mecánicas se realizaron con recubrimientos obtenidos exclusivamente por estas dos últimas temperaturas de proyección.

4.3.2.2. Fases cristalinas

Como sucedía en el polvo de Al₁₂Si-NFC molido por atrición a temperatura criogénica (Figura 4.86.b), en las determinaciones por XRD de los recubrimientos obtenidos tanto a 9400°C (Figura 4.96) como a 9700°C (Figura 4.97), no se ha podido determinar la presencia de NFC en los recubrimientos. Comparando los difractogramas de los

recubrimientos con el del polvo de Al₁₂Si-NFC generado para proyectar (Figura 4.86.b), no se observan diferencias estructurales en las dos fases presentes de aluminio y silicio. La fase de aluminio es representada por aluminio cúbico, con picos intensos centrados en 38°, 45°, 64°, 78° y 83° correspondientes a los planos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] y [2 2 2], respectivamente. En cuanto a la fase de silicio, tampoco se producen cambios, observándose los picos asociados con los planos [1 1 1], [2 2 0], [3 1 1], [3 3 1] y [4 2 2]. Como sucedía tras el proceso de molienda, la intensidad de los picos de silicio disminuye tras el proceso de proyección térmica. En estos casos sigue sin observarse ningún pico asociable a la presencia de una fase de Al₄C₃ o SiC, lo que indicaría una destrucción de las NFC indetectable mediante XRD.

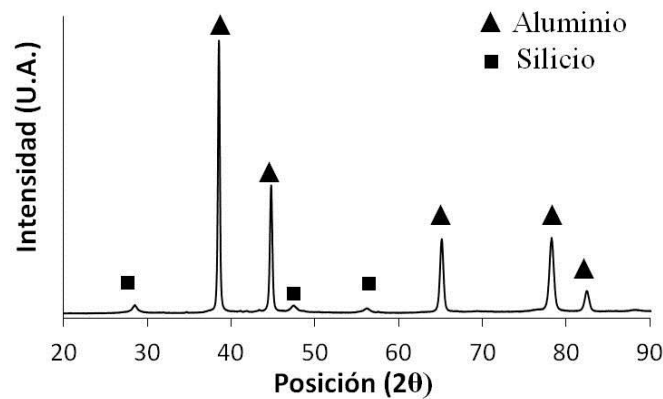


Figura 4.96. Diffractograma del recubrimiento de Al₁₂Si-NFC proyectado a 9400°C. Fases: (▲) Aluminio cúbico, Aluminio (PDF 03-065-2869), (■) Silicio cúbico, Silicio (PDF 00-27-1402).

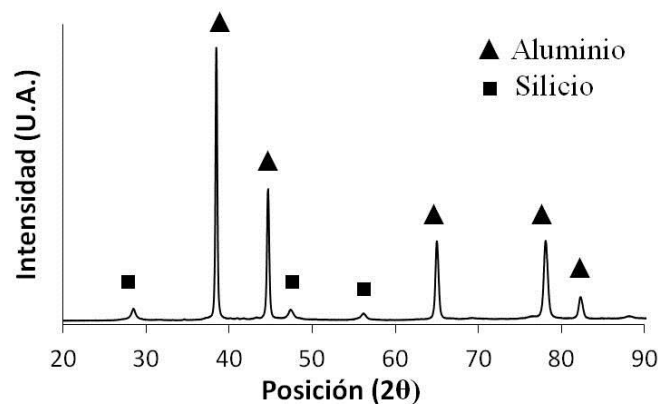


Figura 4.97. Diffractograma del recubrimiento de Al₁₂Si-NFC proyectado a 9700°C. Fases: (▲) Aluminio cúbico, Aluminio (PDF 03-065-2869), (■) Silicio cúbico, Silicio (PDF 00-27-1402).

4.3.2.3. Estructura cristalina de las NFC

Como ya sucedía en el caso de los recubrimientos de mullita con NFC, los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC han demostrado en los análisis Raman (Figura 4.98) cómo se produce una ligera grafitización de las NFC. Esto se traduce en un aumento de la intensidad relativa de la banda G, a la vez que se puede observar la banda solapada correspondiente al desorden en la estructura gráfica. En este caso, y como se puede ver en la Tabla XI, el aumento de la temperatura de proyección provoca un aumento de esta grafitización, pasando de una relación entre la banda D y G de 0.89 para recubrimientos proyectados a 9400°C a 0.79 para recubrimientos proyectados a 9700°C. Esta grafitización, al no poderse contrastar con resultados de difracción, no ha podido ser cuantificada en un valor exacto, por lo que estos valores de relación entre bandas sólo se pueden considerar orientativos. De estos resultados se puede concluir que, a pesar de la ligera grafitización observada, mediante este método de introducir las NFC en la matriz metálica se logra una protección efectiva de éstas.

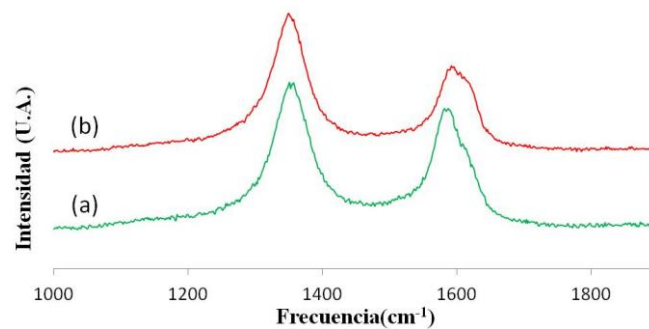


Figura 4.98. Espectros Raman de los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC proyectados a a) 9400°C y b) 9700°C.

Tabla XI. Resultados de espectroscopia Raman para los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC proyectados a 9400°C y 9700°C. A efectos comparativos, se muestran también los resultados correspondientes a las NFC iniciales y al polvo de Al₁₂Si-NFC molido por atrición a temperatura criogénica.

<i>Muestra</i>	<i>R=I_D/I_G</i>
NFC	0.95
Polvo Al ₁₂ Si-NFC molido	0.88
Recubrimiento proyectado a 9400°C	0.89
Recubrimiento proyectado a 9700°C	0.79

4.3.2.4. Propiedades tribológicas y mecánicas

4.3.2.4.1. Propiedades tribológicas: Resistencia al desgaste

Como ya se comentó en el apartado 4.2.4.4.1., la incorporación de las NFC en estos recubrimientos tiene como objetivo es actuar como lubricante y disminuir el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste.

El estudio tribológico se realizó sobre los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC obtenidos por APS proyectados a 9400°C y 9700°C. En el presente trabajo se utilizó una bola de acero, con una fuerza aplicada de 10 N, tanto para poder hacer las comparaciones con los recubrimientos encontrados en la bibliografía,²⁰⁴ como porque la dureza de éstos es menor que la de los recubrimientos de mullita. La preparación superficial de cada recubrimiento para el ensayo tribológico se realizó con un pulido fino utilizando una pulidora Struers y obteniendo una rugosidad por debajo de las 0.2 micras. Se comprobó

mediante un rugosímetro que la rugosidad superficial se encontraba por debajo de 0.2 micras.

En la Figura 4.99 aparecen representados los valores del coeficiente de fricción de los dos recubrimientos de Al₁₂Si-NFC frente a la distancia recorrida por el pin. En ambos casos hay una primera zona donde el valor del coeficiente de fricción se mantiene estable, pero pasados los 300 metros, se observa una fluctuación constante en el valor de la fricción hasta los 800 metros, en que los valores vuelven a estabilizarse.

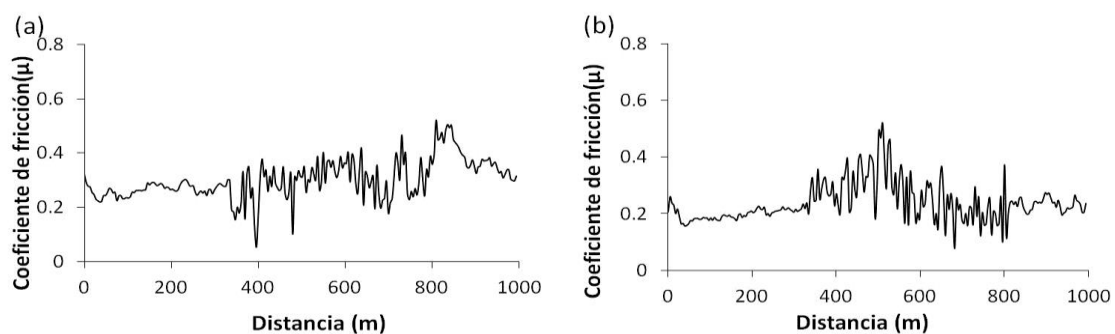


Figura 4.99. Coeficientes de fricción para recubrimientos de Al₁₂Si-NFC proyectados a a) 9400°C y b) 9700°C

El comportamiento reflejado en las dos gráficas se puede explicar a partir del aspecto que presentan en SEM los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC. En los recubrimientos proyectados a 9400°C se observan (Figura 4.93.b) partículas sin fundir de un tamaño aproximado de 5 μm. Estas partículas se encuentran fundamentalmente en las primeras capas del recubrimiento, las cuales han sufrido menor compresión y temperatura durante la proyección térmica. Este hecho genera las fluctuaciones en los valores del coeficiente de fricción. Como se observa en la Figura 4.93.b, a medida que llegamos a las capas en contacto con el sustrato, el número de partículas sin fundir disminuye, volviéndose a estabilizar el coeficiente de fricción.

Un hecho similar se produce en los recubrimientos proyectados a 9700°C en los que las fluctuaciones se vuelven menos acusadas a partir de los 600 metros, adquiriendo una tendencia más centrada en un valor medio. En este caso, si se observa la Figura 4.95.b, se ve cómo el número de partículas sin fundir es menor, aunque se produce un aumento de la porosidad. Esto explica que la tendencia esté más centrada, aunque la fluctuación

local entre puntos muy cercanos sea mayor que la observada para los recubrimientos proyectados a 9400°C.

De acuerdo con las gráficas presentadas en la Figura 4.99, se ha elegido como valor de μ el correspondiente al valor medio de los últimos 200 metros, y los resultados se resumen en la Tabla XII, donde también se incluye, a título comparativo, el valor bibliográfico de μ correspondiente a recubrimientos de Al12Si-grafito. De estos ensayos, se deduce el considerable efecto que las partículas sin fundir tienen sobre el recubrimiento, las cuales provocan una elevada irregularidad en los valores de fricción. A la vez, se puede concluir que la dispersión de NFC en la matriz de Al12Si tiene un efecto lubricante menor que la dispersión de grafito discreto. Este hecho concuerda con la estructura de las NFC y el grafito, dado que mientras el grafito se encuentra en forma de láminas discretas, las NFC se encuentran en forma de fibras o tubos, lo cual se traduce en que primero se ha de producir la destrucción estructural de las NFC para que tengan el mismo efecto lubricante. Este hecho, aplicado al efecto lubricante en la formación del polvo Al12Si-NFC, el cual permitía una buena dispersión de las partículas durante la molienda por atrición, ya ha sido explicado en el apartado 4.3.1.3.

Tabla XII. Valor medio del coeficiente de fricción (μ) para los últimos 200 metros de recorrido correspondiente a los recubrimientos de Al12Si-NFC proyectados a 9400 y 9700°C. También se incluye, a título comparativo, el valor de μ correspondiente a recubrimientos de Al12Si-grafito

<i>Recubrimiento</i>	<i>Coeficiente de fricción (μ)</i>
Al12Si-Grafito	0.13 \pm 0.07
Al12Si-NFC proyectado a 9400°C	0.37 \pm 0.07
Al12Si-NFC proyectado a 9700°C	0.22 \pm 0.04

4.3.2.4.2. *Propiedades mecánicas: Microdureza*

Para conocer el efecto tanto de la dispersión de NFC en la matriz metálica como de la temperatura de proyección, se realizaron estudios de la microdureza sobre los recubrimientos de Al12Si-NFC. Los valores obtenidos de microdureza para los recubrimientos proyectados a 9400 y 9700°C se presentan en la tabla XIII, donde también se incluye, a título comparativo, el valor correspondiente a recubrimientos de Al12Si-grafito.

Los valores de dureza para los recubrimientos de Al12Si-NFC proyectados a las dos temperaturas se hallan por encima de los valores encontrados en la literatura para un contenido similar de grafito,²⁰³ que son de alrededor de 100 HV, mientras que, como se puede ver en la Tabla XIII, los valores obtenidos han sido de 164 ± 25 HV para los recubrimientos proyectados a 9400°C y de 189 ± 4 HV para los recubrimientos proyectados a 9700°C.

Dadas las características de las NFC, éstas han demostrado tener un efecto positivo sobre la dureza de los recubrimientos. Por un lado, a 9400°C se consigue una mejora de la dureza sin pérdida de la estructura de las NFC (R es prácticamente el mismo para el polvo Al12Si-NFC molido y para el recubrimiento proyectado a 9400°C, como se ve en la Tabla XI). Por otro lado, la dureza que se alcanza a 9700°C es ligeramente superior a la que se consigue a 9400°C, si bien hay que tener en cuenta que a esa mayor temperatura tiene lugar una cierta pérdida estructural por grafitización de las NFC (R=0.79 para los recubrimiento proyectados a 9700°C frente a R=0.88 para el polvo Al12Si-NFC molido, como se recoge en la Tabla XI).

Tabla XIII. Dureza de los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC proyectados a 9400 y 9700°C. También se incluye, a título comparativo, el valor correspondiente a recubrimientos de Al₁₂Si-grafito.

Recubrimiento	Dureza (HV)
Al ₁₂ Si-Grafito	105 ± 12
Al ₁₂ Si-NFC proyectado a 9400°C	164 ± 25
Al ₁₂ Si-NFC proyectado a 9700°C	189 ± 4

Del estudio de propiedades tribológicas y mecánicas se puede concluir que los recubrimientos proyectados a 9700°C y enfriados con corriente de aire dan lugar a materiales con un menor coeficiente de fricción y mayor dureza, si bien hay que tener en cuenta que las NFC sufren una cierta pérdida estructural que, sin embargo, no tiene lugar en los recubrimientos proyectados a 9400°C.

4.4. Comparación de materiales compuestos NFC/Mullita y NFC/Al₁₂Si

Por último, se ha querido hacer una comparativa de los recubrimientos de base mullita y Al₁₂Si funcionalizados con NFC. Para esto, se han cogido los dos recubrimientos que han dado mejores resultados para uno y otro sistema (Tabla XIV). Estos son los recubrimientos de NFC/Mullita enfriados con N₂ y NFC/Al₁₂Si proyectados a 9700°C y enfriados con aire.

Como se puede observar en la tabla XIV, el espesor de los recubrimientos de mullita es mayor que en los recubrimientos de Al₁₂Si, esto va de la mano de una mayor porosidad, adherencia, medida por la fuerza de tracción que hay que aplicar para romper el recubrimiento, y mayor dureza.

Estos valores son lógicos considerando que la mullita es un cerámico y que presenta mayor dureza que el Al₁₂Si. Por otro lado, al usarse aglomerados no densificados, la cantidad de aire atrapado dentro de estos gránulos y que se traduce en porosidad, es mayor que en el caso de los gránulos de NFC/Al₁₂Si, donde el sistema de atrición lleva a partículas más compactadas.

Este hecho, que los gránulos de NFC/Al₁₂Si son más compactos que los de NFC/mullita, queda respaldado también por la relación entre intensidades de los dos principales picos asociados a NFC en Raman. Como se observa en la tabla, en el primer caso este valor es de 0.79, menor que el valor original de las NFC, de 0.95, pero mayor a su vez que el valor de 0.66 para las NFC en los recubrimientos NFC/mullita. Que la relación de intensidades en los recubrimientos NFC/Al₁₂Si sea mayor, indica que las NFC se han degradado en menor medida, lo que muy posiblemente viene dado porque estas se encuentran dentro de una matriz densa de Al₁₂Si durante la proyección, lo que apantalla el choque térmico del plasma.

Por último, la maleabilidad del Al₁₂Si durante la proyección, en comparación a la mullita, lleva a recubrimientos de menor rugosidad según las micrografías, lo que lleva a coeficientes de fricción menores que en el caso de la mullita.

Tabla XIV. Comparación recubrimientos de NFC/Mullita enfriados con N₂ y NFC/Al₁₂Si proyectados a 9700°C y enfriados con aire

	NFC/Mullita	NFC/Al ₁₂ Si
<i>Espesor (μm)</i>	71 ± 15	54 ± 5
<i>% Porosidad</i>	17 ± 5	7 ± 1
<i>F_{tracción}(MPa)</i>	60 ± 3	41 ± 3
<i>R(I_D/I_G)</i>	0.66	0.79
<i>Dureza (HV)</i>	326 ± 58	189 ± 4
<i>μ</i>	0.75 ± 0.08	0.22 ± 0.04

Capítulo 5. Conclusiones

Dada la naturaleza de este trabajo, donde se han tratado tres temáticas diferentes (activación y funcionalización de NFC, y preparación de materiales compuestos NFC/mullita, por un lado, y NFC/aluminio, por otro, para la obtención de recubrimientos mediante Proyección Térmica por Plasma Atmosférico) se considera necesario realizar unas conclusiones por apartados, donde se recojan los puntos más importantes que se extraen de los resultados obtenidos.

5.1. Nanofibras de carbono

5.1.1. Activación

Se ha demostrado que las microondas provocan la activación superficial de las NFC, esto es la generación de grupos activos en su superficie, en una extensión que depende fuertemente tanto de las condiciones de irradiación (potencia de microondas, tiempo de irradiación) como del pH del medio.

Se ha propuesto que el proceso de desaglomeración y apertura o destrucción total de las nanofibras podría tener lugar en dos etapas. Una *primera etapa*, en la que predominaría el **mecanismo de rotación dipolar**, que es independiente de la potencia y del pH del medio y que tendría lugar a tiempos de ataque cortos; generaría una desaglomeración de los ovillos de NFC y su reorientación, sin cambios superficiales. Y una *segunda etapa*, en la que el proceso estaría dominado por el **mecanismo de conducción iónica**, que tendría lugar a tiempos de ataque largos y que sería fuertemente dependiente de la potencia de microondas y que ocurriría sólo en los ataques ácidos y básicos; este mecanismo sería irrelevante a potencias bajas, a potencias medias produciría el máximo de activación superficial de las NFC (es decir, la formación de grupos activos en su superficie, generando mayor carga superficial), y a potencias altas originaría lugar la apertura de las NFC o su destrucción.

5.1.2. Funcionalización

Se ha demostrado que la síntesis sol-gel hidrotérmica asistida por microondas en presencia de nanofibras de carbono permite obtener sílice y nanotubos de oxohidróxido de aluminio (AlOOH) que actúan como recubrimientos de dichas nanofibras. Este proceso es fuertemente dependiente de la relación NFC:SiO₂, en el primer caso, y del pH, en el segundo.

La formación de recubrimientos de sílice sobre NFC recubiertas previamente de oxohidróxido de aluminio, obtenidos correlativamente, conduce a la funcionalización más adecuada de las NFC, ya que el medio básico para la formación de oxohidróxido de aluminio conduce a la formación de grupos carboxilo superficiales que mejoran la formación de este primer recubrimiento, que a la vez ha demostrado ser un buen iniciador de la nucleación de la sílice sobre el conjunto NFC-oxohidróxido de aluminio.

El tratamiento térmico a 1100°C de las NFC recubiertas con los dos compuestos (SiO₂ y AlOOH) transforma los nanotubos de oxohidróxido de aluminio en nanotubos de alúmina con fase cristalina gamma, pero no se observa la formación de mullita por reacción de la sílice y la alúmina.

Tras someter a 1100°C las NFC funcionalizadas, no se observan cambios estructurales en las mismas, lo que significa que la síntesis asistida por microondas, en presencia de nanofibras de carbono, de sílice y de oxohidróxido de aluminio de forma consecutiva origina recubrimientos de espesor suficiente para proteger las NFC y evitar su destrucción.

5.2. Materiales compuestos NFC/mullita

5.2.1. Suspensiones de NFC/mullita

El estudio pormenorizado de cargas superficiales, por un lado, y de propiedades reológicas, por otro, ha permitido la preparación de suspensiones totalmente estables y

homogéneas con contenidos de 2% en peso de NFC y hasta un 50% en peso de mullita, en presencia de un defloculante.

Se ha demostrado que la presencia de NFC tiene un importante efecto, mucho mayor que el de las partículas submicrónicas de mullita y que el del defloculante, sobre la viscosidad de las suspensiones, lo que puede ser debido a su factor de forma (muy pequeña esfericidad) y a su ancha distribución de tamaño de partícula (asociada a su tendencia a formar aglomerados).

5.2.2. Aglomerados por atomización mediante secado por pulverización

El secado por pulverización de las suspensiones preparadas permite la formación de gránulos de NFC/mullita, tanto con NFC sin activar como funcionalizadas, con las características morfológicas y de fluencia adecuadas para ser proyectados térmicamente mediante APS. Durante el proceso de atomización, las NFC no sufren pérdidas de peso ni cambios estructurales.

5.2.3. Recubrimientos de NFC/mullita mediante proyección térmica por plasma atmosférico

Se ha demostrado la viabilidad de obtener recubrimientos conteniendo NFC utilizando la técnica de proyección térmica sin producirse la degradación de las mismas. Se ha constatado que el gas empleado en el enfriamiento es un factor importante, que determina las características (espesor, porosidad y adherencia) y propiedades (tribológicas y mecánicas) de los recubrimientos tanto de mullita como de mullita-NFC obtenidos por APS, así como la conservación de las NFC.

Respecto a las características de los recubrimientos, se ha acreditado que, frente al empleo de CO₂ o aire, la utilización de N₂ conduce a recubrimientos con mayor espesor y mayor adherencia, con valores de 71±15 μm para el espesor y 60±3 MPa de valores de adherencia para los recubrimientos de NFC/mullita y 96±5 μm para el espesor y 41±1 MPa de valores de adherencia para los recubrimientos de mullita.

En cuanto a las propiedades de los recubrimientos, se ha comprobado que el enfriamiento con corriente de N_2 da lugar a materiales con un menor coeficiente de fricción (0.75 ± 0.08 frente de 0.28 ± 0.02 para recubrimientos de mullita) y mayor dureza (326 ± 58 HV frente de 640 ± 129 para los recubrimientos de mullita).

En referencia a la conservación de las NFC, se ha verificado que la utilización de N_2 como gas de enfriamiento mantiene prácticamente intacta la estructura de las NFC, mientras que el empleo de aire implica una destrucción parcial de las nanofibras.

La incorporación de las NFC como fase dispersa en la mullita conlleva un aumento de la adherencia del recubrimiento hasta prácticamente el doble, aunque también una disminución de su dureza hasta la mitad, como se indicó más arriba.

5.3. Materiales compuestos NFC/Al₁₂Si

5.3.1. Polvos de NFC/Al₁₂Si

Se ha probado que en el proceso de integración de las NFC en la aleación de Al₁₂Si mediante la molienda por atrición juegan un destacado papel la energía, tanto cinética como mecánica, suministrada al sistema, por un lado, y la temperatura del proceso, por otro.

Respecto a la energía cinética suministrada al sistema, se ha comprobado que un aumento de ésta supone una mayor velocidad de deformación de las partículas, sin producirse una sinterización local entre ellas, lo que se traduce en que aumentos de velocidad de molienda generan con mayor rapidez partículas en forma de copos con una distribución de tamaños más ancha que en el caso de velocidades menores. En cuanto a la energía mecánica suministrada en forma de choques, se ha visto que un aumento de ésta provoca un incremento de la deformación, así como un aumento de la sinterización local entre partículas metálicas de mayor tamaño.

En lo que se refiere a la temperatura del proceso, se ha demostrado que, frente a la temperatura ambiente, temperaturas criogénicas del orden de -170°C permiten desaglomerar e introducir las NFC en la matriz de Al₁₂Si con facilidad, reduciendo los efectos de deformación en las partículas metálicas. En estas condiciones, las NFC

actúan como agente de control del proceso, evitando la soldadura entre partículas de Al₁₂Si.

En cuanto al efecto del proceso de dispersión sobre las NFC, éste genera cambios estructurales en la estructura sp² planar de las NFC, si bien no sufren grandes cambios estructurales.

5.3.2. Recubrimientos de NFC/Al₁₂Si mediante proyección térmica por plasma atmosférico

Se ha demostrado que la temperatura de proyección, además del gas empleado en el enfriamiento, es el factor determinante de las características (espesor, porosidad y adherencia) y propiedades (tribológicas y mecánicas) de los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC obtenidos por APS, así como de la conservación de las NFC.

Respecto a las características de los recubrimientos, temperaturas de proyección más elevadas (9400-9700°C frente a 8500°C) utilizando aire como gas de enfriamiento conducen, en general, a recubrimientos con mayor espesor $44 \pm 3 \mu\text{m}$ y $54 \pm 5 \mu\text{m}$, menor porosidad (entre 2 y 7%) y mayor adherencia ($40 \pm 7 \text{ MPa}$ y $41 \pm 3 \text{ MPa}$)

En cuanto a las propiedades de los recubrimientos de Al₁₂Si-NFC proyectados a 9400-9700°C, se ha demostrado que la incorporación de las NFC tiene un efecto muy positivo sobre su dureza, pues alcanzan valores muy superiores a los reportados por la literatura para recubrimientos con la misma relación en peso de grafito. Sin embargo, los valores de fricción presentan una elevada irregularidad originada por la presencia de partículas finas de alrededor de $5 \mu\text{m}$ que no funden durante el proceso de proyección. Por otro lado, se ha probado que la dispersión de NFC en la matriz de Al₁₂Si tiene un efecto lubricante menor que la dispersión de grafito discreto.

En referencia a la conservación de las NFC, se ha verificado que no se producen cambios estructurales en las NFC durante el proceso de proyección hasta una temperatura superior a 9400°C, lo que asegura una buena protección de las NFC durante la proyección.

Capítulo 6. Bibliografía

1. AL-SALEH, M.H.; SUNDARARAJ, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, no 1, p. 2-22.
2. BARCENA, J., et al. Processing of carbon nanofiber reinforced ZrB₂ matrix composites for aerospace applications. *Advanced Engineering Materials*, 2010, vol. 12, no 7, p. 623-626.
3. NEUBAUER, E., et al. Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no 16, p. 2228-2236.
4. LI, W., et al. Platinum nanoparticles supported on stacked-cup carbon nanofibers as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Carbon*, 2010, vol. 48, no 4, p. 995-1003.
5. NEUBAUER, E., et al. Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no 16, p. 2228-2236.
6. HAMMEL, E., et al. Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon*, 2004, vol. 42, no 5, p. 1153-1158.
7. TOEBES, Marjolein L., et al. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon*, 2004, vol. 42, no 2, p. 307-315.
8. PUERTAS, S., et al. *Biosensors and Bioelectronics* (2012); 48: 567-579.
9. MÉVREL, R. E. M. Y. State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 1989, vol. 120, p. 13-24.
10. BRANDON, J. R.; TAYLOR, R. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys. *Surface and Coatings Technology*, 1991, vol. 46, no 1, p. 75-90.

11. JONES, R. L.; STERN, K. H. Metallurgical and ceramic protective coatings. Chapman and Hall, London, 1996, p. 194-235.
12. RICO, A., et al. Effect of laser remelting on the tribological performance of thermal barrier coatings. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2012, vol. 12, no 6, p. 4984-4990.
13. PADTURE, N.P.; GELL, M.; JORDAN, E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, vol. 296, no 5566, p. 280-284.
14. KESHRI, A.K.; AGARWAL, A. Wear behavior of plasma-sprayed carbon nanotube-reinforced aluminum oxide coating in marine and high-temperature environments. *Journal of thermal spray technology*, 2011, vol. 20, no 6, p. 1217-1230.
15. SCHELLING, P. K.; KEBLINSKI, P. Thermal expansion of carbon structures. *Physical Review B*, 2003, vol. 68, no 3, p. 035425.
16. LAI, J; MAJUMDAR, A. Concurrent thermal and electrical modeling of sub- micrometer silicon devices. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol. 79, no 9, p. 7353-7361.
17. SILVAIN, J.F., et al. Novel processing and characterization of Cu/CNF nanocomposite for high thermal conductivity applications. *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, no 14, p. 2474-2484.
18. HAMMEL, E., et al. Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon*, 2004, vol. 42, no 5, p. 1153-1158.
19. MORGAN, R., et al. Analysis of cold gas dynamically sprayed aluminium deposits. *Materials letters*, 2004, vol. 58, no 7, p. 1317-1320.
20. Harris, J.M., Thompson, G.E., Zhou, X.R., Scott, P., Zhang, X.Y., Shi, Z.C., Sun, Z.H. Novel environmentally-friendly coatings for aerospace alloys. *Mat. Sci. Forum*, 2013 vol. 765, p. 693-7.
21. LLOBET, E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, vol. 179, p. 32-45.

22. ZHANG, T., et al. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no 33, p. 332001.
23. STAR, A., et al. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no 42, p. 21014-21020.
24. AKBAR, S.; DUTTA, P.; LEE, C. High- Temperature Ceramic Gas Sensors: A Review. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2006, vol. 3, no 4, p. 302-311.
25. http://www.ipm.fraunhofer.de/fhg/ipm_en/solutions_services/process_monitoring/sensors/index.jsp. Accessed 5 Mar 2013
26. <http://www.fisinc.co.jp/en/products/basic.html>. Accessed 15 Apr 2013
27. [http://www.figarosensor.com/products/common\(1104\).pdf](http://www.figarosensor.com/products/common(1104).pdf). Accessed 15 Apr 2013
28. GARDON, M.; GUILMANY, J. M. A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, vol. 24, no 5, p. 1410-1421.
29. BORRELL, A. Nuevos materiales ultrafuncionales cerámica/nanofibras de carbono. 2010.
30. KOVACS, J.Z., et al. On the influence of nanotube properties, processing conditions and shear forces on the electrical conductivity of carbon nanotube epoxy composites. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no 15, p. 155703.
31. MENZLER, N.H., et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *Journal of materials science*, 2010, vol. 45, no 12, p. 3109-3135.
32. SOYSAL, D., et al. Thermal Plasma Spraying Applied on Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of thermal spray technology*, 2013, vol. 22, no 5, p. 588-598.
33. CENTI, G.; QUADRELLI, E.A.; PERATHONER, S. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the

- value chain of chemical industries. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, no 6, p. 1711-1731.
34. WEBSTER, T.J.; AHN, E.S. Nanostructured biomaterials for tissue engineering bone. En *Tissue Engineering II*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 275-308.
35. WEBSTER, T.J., et al. Nano-biotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants. *Nanotechnology*, 2003, vol. 15, no 1, p. 48.
36. BALANI, K., et al. Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, no 4, p. 618-624.
37. YANG, L.; ZHANG, L.; WEBSTER, T.J. Carbon nanostructures for orthopedic medical applications. *Nanomedicine*, 2011, vol. 6, no 7, p. 1231-1244.
38. DE JONG, K.P.; GEUS, J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, 2000, vol. 42, no 4, p. 481-510.
39. ROBERTSON, S. D. Graphite formation from low temperature pyrolysis of methane over some transition metal surfaces. 1969.
40. KOERTS, T., VAN SANTEN, R.A. The reaction path for recombination of surface CH_x species. *Journal of molecular catalysis*, 1991, vol. 70, no 1, p. 119-127.
41. PEREZ-CABERO, M.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor. *Journal of catalysis*, 2003, vol. 215, no 2, p. 305-316.
42. IJIMA, S., et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 1991, vol. 354, no 6348, p. 56-58.
43. EBBESEN, T.W. "Carbon Nanotubes". Preparation and Properties New York: ed. 1997, CRC Press.
44. AJAYAN, P. M. Nanotubes from carbon. *Chemical reviews*, 1999, vol. 99, no 7, p. 1787.

45. RODRIGUEZ, N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of materials research*, 1993, vol. 8, no 12, p. 3233-3250.
46. ROSTRUP-NIELSEN, J.; TRIMM, D.L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *Journal of Catalysis*, 1977, vol. 48, no 1-3, p. 155-165.
47. FIGUEIREDO, J. L. Filamentous carbon. *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 1989, vol. 42, no 7-8, p. 294-297.
48. LI, Y.; LI, D.; WANG, G. Methane decomposition to CO x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: a review. *Catalysis today*, 2011, vol. 162, no 1, p. 1-48.
49. PUXLEY, D. C., et al. The effect of preparation method upon the structures, stability and metal/support interactions in nickel/alumina catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1983, vol. 16, p. 237-271.
50. DE BOKX, P. K., et al. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: I. Thermodynamics. *Journal of catalysis*, 1985, vol. 96, no 2, p. 454-467.
51. WANG, G., et al. Isobutane Dehydrogenation over Metal (Fe, Co, and Ni) Oxide and Sulfide Catalysts: Reactivity and Reaction Mechanism. *ChemCatChem*, 2014, vol. 6, no 8, p. 2305-2314.
52. ALSTRUP, I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts. *Journal of Catalysis*, 1988, vol. 109, no 2, p. 241-251.
53. KOCK, A. J. H. M., et al. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: II. Mechanism. *Journal of catalysis*, 1985, vol. 96, no 2, p. 468-480.
54. SNOECK, J.-W.; FROMENT, G. F.; FOWLES, M. Filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth. *Journal of Catalysis*, 1997, vol. 169, no 1, p. 240-249.
55. HOOGENRAAD, M. S., et al. Metal catalysts supported on a novel carbon support. *Stud Surf Sci Catal*, 1995, vol. 91, p. 263-271.

56. RUCKENSTEIN, E.; LEE, S.H. Effect of the strong metal-support interactions on the behavior of model nickel/titania catalysts. *Journal of Catalysis*, 1987, vol. 104, no 2, p. 259-278.
57. ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ALSTRUP, I. B. Ensemble Control By Sulfur Poisoning of Nickel Catalysts for Steam Reforming. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1988, vol. 38, p. 725-732.
58. MENTZEN, B. F., et al. The crystal structures of $PbO \cdot PbXO_4$ ($X= S, Cr, Mo$) at 5k by neutron powder profile refinement. *Materials research bulletin*, 1984, vol. 19, no 5, p. 549-554.
59. MARTIN-GULLON, I., et al. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon*, 2006, vol. 44, no 8, p. 1572-1580.
60. PEARSON, J. D.; ZIKRY, M. A.; WAHL, K. Computational design of thin-film nanocomposite coatings for optimized stress and velocity accommodation response. *Wear*, 2009, vol. 267, no 5, p. 1137-1145.
61. HSIEH, C.T., et al. Electrochemical activity and durability of Pt–Sn alloys on carbon-based electrodes prepared by microwave-assisted synthesis. *international journal of hydrogen energy*, 2011, vol. 36, no 24, p. 15766-15774.
62. BELOUSOV, O.V., et al. Formation of bimetallic Au–Pd and Au–Pt nanoparticles under hydrothermal conditions and microwave irradiation. *Langmuir*, 2011, vol. 27, no 18, p. 11697-11703.
63. BRINKER, C. J., et al. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, vol. 147, p. 424-436.
64. TREWYN, B.G., et al. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol–gel process and applications in controlled release. *Accounts of Chemical Research*, 2007, vol. 40, no 9, p. 846-853.
65. XING, Z., et al. One-step hydrothermal synthesis of $ZnFe_2O_4$ nano-octahedrons as a high capacity anode material for Li-ion batteries. *Nano Research*, 2012, vol. 5, no 7, p. 477-485.

66. BRUSATIN, G., et al. Microstructural and optical properties of sol-gel silica-titania waveguides. *Journal of non-crystalline solids*, 1997, vol. 220, no 2, p. 202-209.
67. SCHMIDT, H.K.; KASEMANN, R. Coatings for mechanical and chemical protection based on. *New journal of chemistry.*, 1994, vol. 18, no 10, p. 1117-1123.
68. SANCHEZ, C., et al. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Advanced Materials*, 2003, vol. 15, no 23, p. 1969-1994.
69. DOKKO, P.C.; PASK, J.A.; MAZDIYASNI, K.S. High- Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression. *Journal of the American Ceramic Society*, 1977, vol. 60, no 3- 4, p. 150-155.
70. JAYMES, I., et al. Characterization of mono-and diphasic mullite precursor powders prepared by aqueous routes. ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy investigations. *Journal of materials science*, 1996, vol. 31, no 17, p. 4581-4589.
71. JAYMES, I., et al. Synthesis of a Mullite Precursor from Aluminum Nitrate and Tetraethoxysilane via Aqueous Homogeneous Precipitation: An ^{27}Al and ^{29}Si Liquid- and Solid- State NMR Spectroscopic Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, vol. 78, no 10, p. 2648-2654.
72. SUNDARESAN, S.; AKSAY, I.A. Mullitization of diphasic aluminosilicate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, no 10, p. 2388-2392.
73. SCHNEIDER, H., et al. *Mullite and mullite ceramics*. John Wiley & Sons, 1994.
74. AKSAY, I.A.; DABBS, D.M.; SARIKAYA, M. Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, no 10, p. 2343-2358.
75. BAN, T., et al. Characterization of low temperature mullitization. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, vol. 16, no 2, p. 127-132.

76. LIM, B.C.; JANG, H.M. Crystallization kinetics and phase transformation characteristics in seeded monophasic cordierite gel. *Journal of materials research*, 1991, vol. 6, no 11, p. 2427-2433.
77. OKADA, K.; OTSUKA, N.; SOMIYA, S.. Review of mullite synthesis routes in Japan. *American Ceramic Society Bulletin*, 1991, vol. 70, no 10, p. 1633-1640.
78. WEI, W.C.; HALLORAN, J.W. Transformation kinetics of diphasic aluminosilicate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, vol. 71, no 7, p. 581-587.
79. JAYMES, I., et al. Synthesis of a Mullite Precursor from Aluminum Nitrate and Tetraethoxysilane via Aqueous Homogeneous Precipitation: An ^{27}Al and ^{29}Si Liquid- and Solid- State NMR Spectroscopic Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, vol. 78, no 10, p. 2648-2654.
80. SUNDARESAN, S.; AKSAY, I.A. Mullitization of diphasic aluminosilicate gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, no 10, p. 2388-2392.
81. AKSAY, I.A.; DABBS, D.M.; SARIKAYA, M. Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, no 10, p. 2343-2358.
82. HONG, S.H.; MESSING, G.L. Anisotropic Grain Growth in Diphasic- Gel- Derived Titania- Doped Mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, no 5, p. 1269-1277.
83. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chemistry—A European Journal*, 2006, vol. 12, no 28, p. 7282-7302.
84. AIROLDI, C.; DE FARIAS, R.F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, 2004, vol. 27, no 1, p. 84-88.

85. ROY, R. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies. *Journal of the American Ceramic Society*, 1956, vol. 39, no 4, p. 145-146.
86. CHAKRABORTY, A.K. Aluminosilicate formation in various mixtures of tetra ethyl orthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate (ANN). *Thermochimica acta*, 2005, vol. 427, no 1, p. 109-116.
87. CHAKRAVORTY, A.K. Effect of pH on 980 C spinel phase-mullite formation of Al₂O₃-SiO₂ gels. *Journal of materials science*, 1994, vol. 29, no 6, p. 1558-1568.
88. ALEXANDER, G. B. The reaction of low molecular weight silicic acids with molybdic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, vol. 75, no 22, p. 5655-5657.
89. CAMPOS, A. L., et al. Crystallization kinetics of orthorhombic mullite from diphasic gels. *Journal of non-crystalline solids*, 2002, vol. 304, no 1, p. 19-24.
90. MIZUKAMI, F., et al. Effect of organic ligands used in sol-gel process on the formation of mullite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, vol. 8, no 1-3, p. 101-106.
91. CIVIDANES, L.S., et al. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, vol. 55, no 1, p. 111-125.
92. CIVIDANES, L.S., et al. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, vol. 55, no 1, p. 111-125.
93. HULING, J.C.; MESSING, G.L. Epitactic nucleation of spinel in aluminosilicate gels and its effect on mullite crystallization. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, no 10, p. 2374-2381.
94. ILER, R.K., et al. *The chemistry of silica*. 1979.
95. CORRIU, R.J.P.; LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996, vol. 35, no 13- 14, p. 1420-1436.

96. VIOUX, A. Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides. *Chemistry of Materials*, 1997, vol. 9, no 11, p. 2292-2299.
97. HAY, J.N.; RAVAL, H.M. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process. *Chemistry of materials*, 2001, vol. 13, no 10, p. 3396-3403.
98. INOUE, M. Glycothermal synthesis of metal oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, vol. 16, no 14, p. S1291.
99. BRINKER, C. J., et al. Sol-gel transition in simple silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, vol. 48, no 1, p. 47-64.
100. BRINKER, C. J., et al. Sol-gel transition in simple silicates II. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, vol. 63, no 1, p. 45-59.
101. ALFAYA, A.S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, 2002, vol. 25, no 5, p. 835-841.
102. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chemistry—A European Journal*, 2006, vol. 12, no 28, p. 7282-7302.
103. JAYMES, I., et al. Characterization of mono-and diphasic mullite precursor powders prepared by aqueous routes. ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy investigations. *Journal of materials science*, 1996, vol. 31, no 17, p. 4581-4589.
104. TU, J. P., et al. Synthesis and frictional properties of array film of amorphous carbon nanofibers on anodic aluminum oxide. *Carbon*, 2003, vol. 41, no 6, p. 1257-1263.
105. ROZNIECKA, E., et al. Ion transfer processes at the room temperature ionic liquid| aqueous solution interface supported by a hydrophobic carbon nanofibers–silica composite film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, vol. 587, no 1, p. 133-139.

106. KEDEM, S., et al. Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no 12, p. 5600-5604.
107. STASS, D. V., et al. Radiofrequency magnetic field effects on chemical reaction yields. *Chemical Physics Letters*, 2000, vol. 329, no 1, p. 15-22.
108. LIDSTRÖM, P., et al. Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, no 45, p. 9225-9283.
109. GEDYE, R.N.; SMITH, F.E.; WESTAWAY, K.C. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. *Canadian Journal of Chemistry*, 1988, vol. 66, no 1, p. 17-26.
110. WHITTAKER, G. Microwave chemistry. *School science review*, 2004, no 312, p. 87-94.
111. DAS, S., et al. Prospects of microwave processing: an overview. *Bulletin of Materials Science*, 2009, vol. 32, no 1, p. 1-13.
112. SONAWANE, R. S.; KALE, B. B.; DONGARE, M. K. Preparation and photo-catalytic activity of Fe TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, vol. 85, no 1, p. 52-57.
113. MIYAWAKI, J., et al. In Vivo Magnetic Resonance Imaging of Single-Walled Carbon Nanohorns by Labeling with Magnetite Nanoparticles. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, no 8, p. 1010-1014.
114. LI, Y.; LEE, E.J.; CHO, S.O. Superhydrophobic coatings on curved surfaces featuring remarkable supporting force. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no 40, p. 14813-14817.
115. PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, no 45, p. 9199-9223.
116. MORENO, R. *Reología de Suspensiones Cerámicas Consejo Superior de Investigaciones Científicas*. 2005.

117. NIESSEN, WR. Combustion and incineration processes. CRC Press (2002): 588
118. MILETIĆ, T.; IBRIĆ, S.; ĐURIĆ, Z. Combined application of experimental design and artificial neural networks in modeling and characterization of spray drying drug: Cyclodextrin complexes. *Drying Technology*, 2014, vol. 32, no 2, p. 167-179.
119. PEREIRA, A.L.F., et al. Spray-drying of probiotic cashew apple juice. *Food and bioprocess technology*, 2014, vol. 7, no 9, p. 2492-2499.
120. PEIGHAMBARDOUST, S. H.; TAFTI, A.G.; HESARI, J. Application of spray drying for preservation of lactic acid starter cultures: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 2011, vol. 22, no 5, p. 215-224.
121. LÓPEZ HERNÁNDEZ, O.D. Microencapsulación de sustancias oleosas mediante secado por aspersión. *Revista Cubana de Farmacia*, 2010, vol. 44, no 3, p. 381-389.
122. STUPKIEWICZ, S.; PICCOLROAZ, A.; BIGONI, D. Elastoplastic coupling to model cold ceramic powder compaction. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, no 11, p. 2839-2848.
123. ANDERS J.R., ANDREW C. Rheology of ceramic suspensions. *Materials and Equipment-Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 8*, 2009, no 11-12, p. 1193.
124. TJONG, S.C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2013, vol. 74, no 10, p. 281-350.
125. MITTAL, R.; SINGH, D. Dry sliding wear behaviour of spray formed ZrSiO₄ reinforced Al-Si-Sn alloy. *Adv. Mater. Lett*, 2012, vol. 3, no 1, p. 38-41.7

126. SHEN, C.H. Pre-treatment to improve the bake-hardening response in the naturally aged Al-Mg-Si alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, vol. 27, no 3, p. 205-212.
127. GARDINER, R.W., et al. Non-equilibrium synthesis of new materials. *Advanced Performance Materials*, 1996, vol. 3, no 3-4, p. 343-364.
128. FROES, F. H., et al. Synthesis of advanced lightweight metals by powder metallurgy techniques. *Powder metallurgy*, 1996, vol. 39, no 1, p. 63-65.
129. BENJAMIN, J.S. Fundamentals of mechanical alloying. En *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 1992. p. 1-18.
130. BENJAMIN, J.S. Mechanical alloying—A perspective. *Metal Powder Report*, 1990, vol. 45, no 2, p. 122-127.
131. BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E. The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, 1974, vol. 5, no 8, p. 1929-1934.
132. POLKIN, I. S.; BORZOV, A. B. New materials produced by mechanical alloying. *Advanced Performance Materials*, 1995, vol. 2, no 1, p. 99-109.
133. LU, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Diffusion in mechanical alloying. *Journal of materials processing technology*, 1997, vol. 67, no 1, p. 100-104.
134. DA COSTA, CE. Tesis Doctoral, ETSI de Minas de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, 1998
135. RUIZ-NAVAS, EM. Materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con carburos. Optimización del proceso de obtención vía aleación mecánica, Tesis Doctoral, ETSI de Minas de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, 1999
136. LU, L., LAI, M.O. *Mechanical Alloying*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1998, p. 1-64

137. RUIZ-NAVAS, E.M., et al. Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. *Revista de metalurgia*, 2000, vol. 36, no 4, p. 279-286.
138. MAURICE, D.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, vol. 26, no 9, p. 2431-2435.
139. SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. On the kinetics of mechanical alloying. *Metallurgical transactions A*, 1992, vol. 23, no 4, p. 1285-1290.
140. Bhaduri, A, Gopi, V, Ramakrishnan, R, Miodownik, AR. Microstructural changes in a mechanical alloyed Al-Zn-Mn-Cu alloy with and without SiC reinforcement. *Metall.Trans. A*. 1996, vol. 27, p. 3718-26.
141. KIM, D.G, KANEKO J, SUGATAMA, J. Measuring the mechanical properties of individual human blood cells. *Soc. Mech. Eng. Int. J. Ser.A* 1993, p.120-123
142. ZOZ, H., et al. Mechanical alloying of Ti-24Al-11Nb (at%) using the Simoloyer. *Metall-Heidelberg*, 1996, vol. 50, no 9, p. 575-579.
143. XIONG, Y., et al. Spark plasma sintering of cryomilled nanocrystalline Al alloy-Part I: microstructure evolution. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43, no 1, p. 327-339.
144. ÖVEÇOĞLU, M. L.; ÖZKAL, B.; SURYANARAYANA, C. A comparison of the sintering characteristics of ball-milled and attritor-milled W-Ni-Fe heavy alloy. *Journal of materials research*, 1996, vol. 11, no 07, p. 1673-1682.
145. MILLIGAN, J.; VINTILA, R.; BROCHU, M. Nanocrystalline eutectic Al-Si alloy produced by cryomilling. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, vol. 508, no 1, p. 43-49.
146. FU, R.D., et al. Effect of welding heat input and post-welding natural aging on hardness of stir zone for friction stir-welded 2024-T3 aluminum alloy thin-sheet. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, vol. 559, p. 319-324.

147. SRINIVASARAO, B., et al. Microstructure and mechanical properties of Al–Zr nanocomposite materials. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, vol. 518, no 1, p. 100-107.
148. MILLIGAN, J.; VINTILA, R.; BROCHU, M. Nanocrystalline eutectic Al–Si alloy produced by cryomilling. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, vol. 508, no 1, p. 43-49.
149. TOPPING, T.D., et al. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy. *Philos. Mag*, 2013, vol.93, no 8.
150. BEDOYA, J.; CINCA, N.; GUILMANY, J. M. Micro/nano structured coatings of light alloys by cold spray for surface protection and repair of high value-added components: State of the art. *Revista de Metalurgia*, 2013, vol. 49, no 3, p. 223-236.
151. PAWLOWSKI, L. The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons, 2008.
152. BORRELL TOMAAS, M.A., et al. ZrTiO₄ materials obtained by Spark Plasma Reaction Sintering. *Composites Part B: Engineering*, 2014, vol. 56, p. 330-335.
153. YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications. CRC Press, 2013.
154. PANT, B., et al. Preparation and photocatalytic activity of fly ash incorporated TiO₂ nanofibers for effective removal of organic pollutants. *Ceramics International*, 2013, vol.41, p.7029-7035
155. NARAYAN, R.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Biomaterials Science: Processing, Properties and Applications II: *Ceramic Transactions*. John Wiley & Sons, 2012.
156. CASTRO, M.L.R.P., et al. *Chem.Geology*, 1992, vol. 100 no. 3-4, p. 191-99

157. KALBAC, M. The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of Chemical Vapor-Deposition Graphene. *ACS Nano*, 2010, vol.10, p. 6055–63
158. BASKO, D. M. Boundary problems for Dirac electrons and edge-assisted Raman scattering in graphene. *Physical Review B*, 2009, vol. 79, no 20, p. 205428.
159. NAIR, R.R. Fluorographene: Two Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, 2010, vol.6, p.2877–84
160. BALANDIN, A.A., et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 2008, vol.8, p.902–7
161. BASKO, D.M., ALEINER, I.L. Interplay of Coulomb and electron-phonon interactions in graphene. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no 4, p. 041409.
162. LAZZERI, M., et al. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. *Physical Review B*, 2008, vol. 78, no 8, p. 081406.
163. TAN, P.H., et al. The shear mode of multilayer graphene. *Nature materials*, 2012, vol. 11, no 4, p. 294-300.
164. FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 2000, vol. 61, no 20, p. 14095.
165. TUINSTRA, F.; KOENIG, J.L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, vol. 53, no 3, p. 1126-1130.
166. MATTHEWS, M.J., et al, Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials, *Physical Review B*, 1999, vol.59 p.6585-88
167. KNIGHT, D.S.; WHITE, W.B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 1989, vol. 4, no 02, p. 385-393.

168. ENDO, M., et al. Microstructural changes induced in “stacked cup” carbon nanofibers by heat treatment. *Carbon*, 2003, vol. 41, no 10, p. 1941-1947
169. SIMUNKOVA, H., et al. The fundamentals of nano-and submicro-scaled ceramic particles incorporation into electrodeposited nickel layers: Zeta potential measurements. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, no 13, p. 1806-1814.
170. RASHEED, A.; HOWE, J.Y.; DADMUND, B.P.F. The efficiency of the oxidation in carbon nanofibers with various oxidizing agents. *Carbon*, 2007, vol.45, no. 5, p. 1072-80
171. LIMMER, S.J., et al. Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoresis. *Advanced Functional Materials*, 2002, vol. 12, no 1, p. 59-64.
172. ATTARD, P.; ANTELMINI, D.; LARSON, I. Comparison of the zeta potential with the diffuse layer potential from charge titration. *Langmuir*, 2000, vol. 16, no 4, p. 1542-1552.
173. BUND, A.; THIEMIG, D. Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and copper. *Journal of applied electrochemistry*, 2007, vol. 37, no 3, p. 345-351.
174. SUN, X., et al. Synthesis of Nanocrystalline α - Al₂O₃ Powders from Nanometric Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, no 8, p. 1321-1325.
175. TSAI, H. L.; TSAI, P. C. Performance of laser-glazed plasma-sprayed (ZrO₂-12wt.% Y₂O₃)/(Ni-22wt.% Cr-10wt.% Al-1wt.% Y) thermal barrier coatings in cyclic oxidation tests. *Surface and Coatings Technology*, 1995, vol. 71, no 1, p. 53-59.
176. RONCARI, E.; GALASSI, C.; BASSARELLO, C. Mullite suspensions for reticulate ceramic preparation. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, no 12, p. 2993-2998.

177. HASHI, Y., SENNA, M. Toward an improved understanding of multiphase flow in porous media. *International Journal. Multiphase Flow* 1996, vol. 22, p.142-152
178. MORENO, R, et al. Electroquímica de suspensiones cerámicas. *J. Mod. Ceram*, 1990, p.1053-1061
179. BURGOS-MONTES, O; MORENO, R. Colloidal behaviour of mullite powders produced by combustion synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, no 16, p. 4751-4757.
180. KOCH, C. C. Materials synthesis by mechanical alloying. *Annual Review of Materials Science*, 1989, vol. 19, no 1, p. 121-143.
181. MILLIGAN, J.; VINTILA, R.; BROCHU, M. Nanocrystalline eutectic Al-Si alloy produced by cryomilling. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, vol. 508, no 1, p. 43-49.
182. TOPPING, T.D., et al. *Philosophical Magazine*, 2013, vol. 93, no 8, p.43-52
183. CULLITY, B.D., STOCK, S.R.. *Elements of X-ray Diffraction*. Upper Saddle River, NJ: Prentice hall, 2001
184. XU, H; LIU, Y; TAY, J.X. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge. *Bioresource technology*, 2006, vol. 97, no 3, p. 359-363.
185. WEISENBERGER, M., et al. The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon*, 2009, vol. 47, no 9, p. 2211-2218.
186. MORENO, R. *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
187. NIESEN, W.R. *Combustion and incineration processes*. CRC Press, 2002, p.588.

188. FARRIS, R.J. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. *Transactions of the Society of Rheology*, 1968, vol. 12, p. 281-290.
189. STUER, M., ZHAO, Z., BOWEN, P. Freeze granulation: Powder processing for transparent alumina applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, no 11, p. 2899-2908.
190. OAKLEY, D.E., et al. Produce uniform particles by spray-drying. *Chemical Engineering Progress*, 1997, vol. 93, no 10, p. 48-54.
191. ALAMILLA-BELTRAN, L., et al. Description of morphological changes of particles along spray drying. *Journal of Food Engineering*, 2005, vol. 67, no 1, p. 179-184.
192. CIVIDANES, L.S., et al. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, vol. 55, no 1, p. 111-125.
193. MILLER, R.A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. *Journal of thermal spray technology*, 1997, vol. 6, no 1, p. 35-42.
194. KRÄMER, S., et al. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 89, no 10, p. 3167-3175.
195. MCPHERSON, R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1989, vol. 39, p. 173-181.
196. ENDO, M., et al. Microstructural changes induced in “stacked cup” carbon nanofibers by heat treatment. *Carbon*, 2003, vol. 41, no 10, p. 1941-1947.
197. LEIVO, J., et al. Influence of the elementary mixing scale on HVOF-sprayed coatings derived from nanostructured aluminosilicate/mullite feedstock. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 203, no 3, p. 335-344.

198. ZHAN, G.D.; MUKHERJEE, A.K. Carbon Nanotube Reinforced Alumina- Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, vol. 1, no 2, p. 161-171.
199. MAENSIRI, S., et al. Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: Fabrication and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 447, no 1, p. 44-50.
200. CHOI, H. J.; SHIN, J. H.; BAE, D. H. The effect of milling conditions on microstructures and mechanical properties of Al/MWCNT composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, vol. 43, no 7, p. 1061-1072.
201. LIU, Z. Y., et al. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, vol. 43, no 12, p. 2161-2168.
202. HEGDE, S.; PRABHU, K. N. Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys. *Journal of materials science*, 2008, vol. 43, no 9, p. 3009-3027.
203. EJIOFOR, J. U.; REDDY, R. G. Developments in the processing and properties of particulate Al-Si composites. *Jom*, 1997, vol. 49, no 11, p. 31-37.

Capítulo 8. Apéndice

8.1. Listado de publicaciones

Rodríguez, D., Cano, I. G., Fernández, J., Fariñas, J. C., Moreno, R. (2014).

Rheological behaviour of submicron mullite-carbon nanofiber suspensions for Atmospheric Plasma Spraying coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(2), 475-483.

DR Vidal, R Moreno, JC Fariñas. Obtaining ceramic coatings on carbon nanofibers by microwave synthesis. National Congress of Materials – Iberomat XII, Alicante (2012) ISBN: 978-84-695-3316-1

DR Vidal, IG Cano, J Fernández, JM Guilemany. New Al-base alloys coatings with enhanced properties obtained by CGS technologies. Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference (DVS-ASM) ISBN: 978-3-87155-268-7

8.2. Comunicaciones a congresos

- D. Rodríguez, B. Colldeforns, M. Torrell, M.Blanes, F.Ramos,A.Tarancón, Fabrication of anode supported multilayer tape casted Solid Oxide Fuel Cells: Performance and long term operation characterization, Fuel Cell Science and Technology Conference, . Glasgow, Scotland, March 2016. Oral presentation.
- D. Rodríguez, B. Colldeforns, M. Torrell, M.Blanes, F.Ramos,A.Tarancón, Characterization of the performance and long term degradation of anode supported multilayered tape cast Solid Oxide Cells, European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, July 2016. Oral presentation.
- D. Rodríguez, B. Colldeforns, M. Torrell, M.Blanes, F.Ramos,A.Tarancón, Fabrication of anode supported multilayered tape casted Solid Oxide Fuel Cells: Mechanical, electrochemical and long term characterization, World Hydrogen Energy Conference, Zaragoza, June 2016. Poster.
- D. R. Vidal, M.Torrell, B. Colldeforns, A.Tarancón, F.Ramos. CuO based anodes in anode supported solid oxide fuel cells. 14th International Conference European Ceramic Society Toledo 21-25 June of 2015. Oral presentation.

DR Vidal, IG Cano, J Fernández, JM Guilemany, New Method for Carbon Nanofibers-Metal Powder Formation and Their Use in Thermal Spray Coatings. Thermal Spray 2013: Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ASM International)