

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO Y
ÓXIDOS DE GRAFENO TERMORREDUCIDOS (PVA-TRGOS) PARA SU
POTENCIAL USO COMO VEHÍCULO DE INCLUSIÓN EN NANOCOMPUESTOS
DE MATRIZ METÁLICA OBTENIDOS POR LA TÉCNICA TIPO SÁNDWICH

ANDRES FELIPE PAVA CANO

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
FACULTAD DE INGENIERÍA AERONÁUTICA
INGENIERÍA AERONÁUTICA
MEDELLÍN-COLOMBIA

2020

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO Y
ÓXIDOS DE GRAFENO TERMORREDUCIDOS (PVA-TRGOS) PARA SU
POTENCIAL USO COMO VEHÍCULO DE INCLUSIÓN EN NANOCOMPUESTOS
DE MATRIZ METÁLICA OBTENIDOS POR LA TÉCNICA TIPO SÁNDWICH

ANDRES FELIPE PAVA CANO

Trabajo de grado para optar por el título de ingeniero aeronáutico

Asesor

CESAR AUGUSTO ISAZA MERINO

PhD. en Ingeniería

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
FACULTAD DE INGENIERÍA AERONÁUTICA
INGENIERÍA AERONÁUTICA
MEDELLÍN-COLOMBIA

2020

Noviembre 2020

Andres Felipe Pava Cano

“Declaro que este trabajo de grado no ha sido presentado con anterioridad para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o en cualquiera otra universidad”. Art. 92, párrafo, Régimen Estudiantil de Formación Avanzada.

A la memoria de...

La familia Pava Cano, símbolo de tenacidad y berraquera

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a mi familia por ser el soporte durante todo el proceso, a mi madre por sus sacrificios y a mi padre por sus consejos, a mis hermanos por ser ejemplo de motivación. Abro los espacios de agradecimiento a todas las personas que hicieron parte de toda mi formación antes y durante el pregrado. A Angela Maria Álzate por su acompañamiento y guía consejera, a Carlos Botero por brindarme su apoyo en los momentos difíciles, a Andrea Flórez por todo su acompañamiento y a Nicolas Rodríguez por todo el soporte en estas etapas de mi vida.

Agradezco también al docente Cesar Isaza por ser guía durante este proceso de formación investigativa, a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por prestar sus espacios de investigación para la realización de pruebas, a la Institución Universitaria Pascual Bravo por brindar los espacios para la realización de este proyecto, al centro de investigación en materiales avanzados (CIMAV) de la ciudad de Chihuahua México por su apoyo con la infraestructura para el desarrollo de esta investigación, a la docente Sara Natalia Herrera Penagos por hacer parte de este proyecto y todo el conocimiento aportado.

*“Si consigo ver más lejos es porque he conseguido auparme a hombros de gigantes”
Isaac Newton*

TABLA DE CONTENIDO

1.	LOS MATERIALES EN EL CONTEXTO AEROESPACIAL	3
2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	Materiales compuestos de matriz polimérica (PMCs)	8
2.2	Refuerzos usados en PMCs.....	9
2.4	Matrices usadas en PMCs.....	11
2.5	Anisotropía de los PMCs	13
2.6	Materiales compuestos de matriz cerámica (CMCs)	14
2.7	Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)	16
2.8	Refuerzos usados en MMCs	17
2.9	Matrices usadas en MMCs	20
2.10	Procesos de manufactura en MMCs	21
2.11	Materiales nanocompuestos	32
2.12	Nanocompuestos de matriz polimérica:.....	33
2.13	Nanocompuestos de matriz metálica:	34
3.	ESTADO DEL ARTE: USO DE NANO-REFUERZOS GRAFÉNICOS EN PMCS Y MMCS.....	37
4.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	43
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
5.1	Características de las materias primas	52
5.2	Resultados TGA (Análisis Termogravimétrico)	53
5.3	Cuantificación de la dispersión de los rGO por medio de pruebas nano- mecánicas.....	54
5.4	Ensayos de tensión.....	58
5.5	Ensayos DMA.....	59
5.6	Resultados de evaluación de la matriz metálica.....	60
6.	CONCLUSIONES.....	63
	REFERENCIAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Gráfico 1. Alcance del proyecto.....	2
Gráfico 2. Distribución de Materiales Boeing 737. Tomada de:[22].....	4
Gráfico 3. Distribución de Materiales en el Boeing 787. Tomada de: [22].....	5
Gráfico 4 Generalidades de los materiales compuestos	8
Gráfico 5. Variación de las propiedades de un laminado respecto a la orientación de la carga (construcción propia).....	15
Gráfico 6. Infiltración Espontanea. Tomada de: [79].....	23
Gráfico 7. Procesos de Infiltración con presión. Tomada de: [79].....	24
Gráfico 8. Proceso de infiltración en vacío. Tomada de: [79].....	26
Gráfico 9. Esquema general del Stir Casting. Tomada de: [94].....	27
Gráfico 10. Esquema general del Rheocasting. (a) Pendiente de enfriamiento. (b) Molde precalentando. Tomado de: [95]	28
Gráfico 11. Esquema de proceso de PM. Tomada de:[79]	30
Gráfico 12. Unión por Difusión. (a) Aluminio y fibras. (b) Encapsulado y eliminación de gases. (c) Compactado en caliente. (d) Compuesto final Tomada de: [78].....	31
Gráfico 13. Estructuras Alotrópicas del Carbono. Tomada de:[106].....	32
Gráfico 14. Técnicas de fabricación de MMCs nano-reforzados.....	39
Gráfico 15. Metodología experimental.....	44
Gráfico 16. Proceso de obtención de rGOs.	45
Gráfico 17. Fabricación de compuestos tipo PVA-rGOs.....	46
Gráfico 18 Representación gráfica de las variables medidas en el ensayo de nanoindentación. (Curva carga-desplazamiento, p-h). Tomada de :[151].....	48
Gráfico 19. Ensayo a Tensión de las probetas. (A) Probeta de ensayo (B) Ensayo de tensión.....	49
Gráfico 20. Preparación del molde. (A) Película de grafito en el molde. (B) Recubrimiento de grafito en el Aluminio.....	51
Gráfico 21. Equipo de Compactado. (A) Horno. (B) Compactador	51
Gráfico 22 rGOs. (A,B) Imágenes de SEM. (C,D) Imágenes de TEM	52
Gráfico 23. TGA-DTG del PVA-rGO	54
Gráfico 24. Mapeo de Rigidez para concentración de 0.25% de rGOs	55
Gráfico 25. Mapeo de Rigidez para concentración de 0.5% de rGOs	56
Gráfico 26. (A) Dispersión PVA-rGO 0.25%. (B) Dispersión PVA-rGO 0.5%... ..	57
Gráfico 27. Resultados de Nanoindentación. (A) Modulo de Young. (B) Dureza	58
Gráfico 28. Resultados a Tensión. A) Límite elástico del PMC. B) Esfuerzo último del PMC	59
Gráfico 29. Resultados DMA a Tensión. (A) Curvas esfuerzo vs deformación. (B) Valores de esfuerzo último.....	60
Gráfico 30. Vista transversal del MMC	60
Gráfico 31. Curvas de perfil de las propiedades de Al/rGO. (A) Perfiles de Módulo elástico. (B) Perfiles de Dureza.	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de Fibras más usadas en PMCs. Datos de: [15,27].....	12
Tabla 2 Propiedades de algunos polímeros. Datos de: [40]	13
Tabla 3 Propiedades de algunos CMCs. Tomado de: [11,32]	16
Tabla 4. Refuerzos comunes en Matrices Metálicas. Tomada de: [50]	17
Tabla 5. Propiedades de algunos refuerzos usados en MMCs. Datos tomados de: [51]	20
Tabla 6 Resultados obtenidos por medio del modelo D_0.1	57

GLOSARIO

ANGULO DE CONTACTO: “De forma general, se define el ángulo de contacto como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida” [1]

ANISOTROPIA: “Propiedad de la materia según la cual determinadas propiedades físicas (p. ejemplo: temperatura, elasticidad, conductividad, etc.) varían según la dirección en que son examinadas” [2]

AUTOCLAVE: “Un autoclave es una máquina que utiliza la combinación de alta presión y vapor con el fin de transferir el calor a los artículos colocados dentro de él” [3]

CARGA PAGA: “El peso de pasajeros, equipaje y la carga que produce ingreso” [4]

COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA: La relación entre dos mediciones de temperatura y longitud de un material. [5]

COMPACTACIÓN. Extraer el aire existe en su interior y compactar el apilamiento de materiales compuestos que constituye un determinado componente.

CREEP (Termofluencia) : “Deformación dependiente del tiempo de un material, a tensión constante y temperatura elevada” [6]

CURADO: Llevar a cabo un cambio de propiedades en una resina termoestable por medio de reacción química. El curado puede realizarse por adición de agentes de curado, y con o sin calor y presión.

DEGRADACIÓN. Una reducción progresiva de la estructura química, propiedades físicas o apariencia de un plástico.

DENDRITAS: “Cristal que tiene una configuración de tipo arborescente, más evidente en metales fundidos y lentamente enfriados a través del intervalo de solidificación” [7]

DUREZA: La dureza es la oposición que ofrecen los materiales a alteraciones físicas como la penetración, la abrasión y el rayado.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL: “ Capacidad de un material de retener su forma y tamaño en condiciones de uso” [8]

ESTRUCTURA ALOTROPICA: Proveniente de alotropía. “Propiedad que poseen determinados elementos químicos de presentarse bajo estructuras moleculares diferentes, como el oxígeno, que puede presentarse como oxígeno atmosférico (O₂) y como ozono (O₃), o con características físicas distintas, como el fósforo, que se presenta como fósforo rojo y fósforo blanco (P₄), o el carbono, que lo hace como grafito, diamante y fullereno” [9]

FIBRA DE VIDRIO TIPO E: “Este tipo de fibra posee buenas propiedades dieléctricas, además de sus excelentes propiedades frente al fuego” [10]

FIBRA DE VIDRIO TIPO S: “Formulación de alta resistencia de uso cuando la resistencia a la tracción es la propiedad más importante” [10]

LÁMINA: Unidad mínima fundamental de un laminado. Formada por fibras que están distribuidas en un plano o superficie en diversas direcciones y configuraciones (mat, tejido, unidireccional,) y unidas por un elemento aglutinante o matriz.

LAMINADO: Es el conjunto que forman varias láminas apiladas entre sí sobre el mismo plano. Las características finales del laminado dependen de las aportadas por cada una de las láminas constituyentes. El espesor del laminado se puede considerar como la suma de los espesores de cada lámina.

MAT: Configuración particular, en donde las fibras en la lámina están desordenadas en la superficie o plano de la misma, confiriendo en todas las direcciones del plano las mismas propiedades del compuesto.

MOJABILIDAD:” La mojabilidad es la capacidad de los sólidos para formar interfases con los líquidos. La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido depende de la mojabilidad de un determinado sólido por un líquido. Propiedad física de los materiales que establece la capacidad de absorción de fluidos por parte de estos, viene determinada por el ángulo de contacto θ ” [1]

PREIMPREGNACIÓN: Proceso por el que se produce la impregnación de la resina en las fibras en la proporción ajustada al diseño establecido a priori. La preimpregnación requiere de unas condiciones ambientales adecuadas y de unas

condiciones de proceso muy ajustadas, que den lugar a los porcentajes de participación de cada componente en la medida deseada.

PREPEG: Producto que se obtiene en el proceso de preimpregnación. Esta lámina, posee unos porcentajes de fibra y matriz perfectamente controlados. Esta lámina obtenida en el proceso de preimpregnación todavía no ha sufrido el proceso de curado.

SEGREGACIÓN: “La segregación central es un fenómeno asociado a la solidificación de metales y aleaciones, consistente en una no uniformidad de la composición química”[11]

TEMPERATURA DE LIQUIDUS: “Temperatura a la cual el líquido empieza a solidificarse bajo condiciones de equilibrio”[12]

TEMPERATURA DE SOLIDUS: “Temperatura durante la solidificación de una aleación a la cual la última parte de la fase líquida se solidifica” [12]

TERMOESTABLE: Material que mediante la aplicación de calor y/o aditivos químicos cura, y se transforma en un material infusible e insoluble.

TERMOPLÁSTICO: Material que puede ser ablandado mediante la aplicación de calor y endurecido mediante su enfriamiento.

WHISKER: Fibra corta de cristal o filamento utilizado para reforzar una matriz.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se fabricaron películas de un material compuesto de matriz polimérica (PMC) tipo PVA-rGOs (óxidos de grafeno reducidos), cuya matriz se usó como vehículo de inclusión de los nanorefuerzos en una matriz metálica. Para su análisis se emplearon diferentes técnicas de caracterización como nano-indentación, análisis dinámico mecánico (DMA) y tensión con el fin de cualificar la dispersión del nanorefuerzo en la matriz polimérica. Adicionalmente, se realizaron mapeos de rigidez por medio de un nanoindentador con el fin de cuantificar la dispersión de los nanorefuerzos en la matriz polimérica, para esto se usó un modelo estadístico de distribución cuyo análisis evidenció una buena dispersión del nanorefuerzo en la matriz y cuya dispersión se mantendría durante el proceso de fabricación del nanocompuesto metálico. Finalmente, se realizó un análisis termogravimétrico con el fin de identificar la tasa de degradación térmica del polímero y así controlar el proceso de manufactura del nanocompuesto de matriz metálica. El compuesto polimérico que mejor respuesta obtuvo en cuanto a la dispersión y sus propiedades mecánicas fue empleado como vehículo de inclusión de nano-refuerzos en materiales compuesto de matriz metálica (MMCs) fabricados con la técnica tipo sándwich y posteriormente estos MMCs fueron evaluados de manera preliminar por medio de técnicas de nanoindentación para identificar la influencia de los nanorefuerzos sobre las propiedades mecánicas del compuesto metálico final procesado por la técnica tipo sándwich.

PALABRAS CLAVE: MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA (PMCS), MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (MMCS), NANO-REFUERZOS, ÓXIDOS DE GRAFENO REDUCIDOS rGOs), DISPERSIÓN, PROPIEDADES MECÁNICAS.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo de grado se realizó la evaluación de compuestos nanoreforzados y su posterior uso como vehículo de inclusión en una matriz metálica. Los materiales compuestos son materiales que han ido aumentando su uso en el mercado aeroespacial, principalmente materiales compuestos de matriz polimérica y en menor medida los compuestos de matriz metálica. Los compuestos de matriz metálica nanoreforzados han mostrado resultados prometedores cuando de eficiencia estructural, peso, mantenimiento y procesamiento se trata, pero se ha visto que las técnicas de procesamiento comunes no son del todo adecuadas para una correcta dispersión y una posterior mejora de las propiedades mecánicas cuando el refuerzo tiene dimensiones nanométricas. La investigación de esta problemática se realizó por el interés de evaluar técnicas alternativas para la fabricación de compuestos de matriz metálica que permitan un incremento de las propiedades mecánicas y ofrezcan una alternativa sobre los compuestos de matriz polimérica, esto debido a algunas problemáticas que pueden presentar (Anisotropía, baja reciclabilidad, costo, mantenimiento, etc.).

Para el desarrollo de este trabajo se realizó una revisión en las bases de datos de acceso científico más comunes, para comparar y revisar técnicas existentes, sus ventajas, desventajas y las oportunidades. Posteriormente se realizaron diferentes pruebas experimentales con el fin de caracterizar mecánica y térmicamente la matriz que se usará como vehículo de inclusión para fabricar el compuesto de matriz metálica por medio de la técnica tipo sándwich. Finalmente, lo que se busca en este trabajo es establecer una metodología para la fabricación de compuestos laminares PVA-rGOs (Alcohol polivinílico – óxidos de grafeno termoreducidos) y posteriormente desarrollar un compuesto de matriz metálica por la técnica alternativa tipo sándwich.

El trabajo está distribuido de la siguiente manera: Se realiza un contexto de los materiales en el campo aeroespacial, se analizan las técnicas existentes para el proceso de compuestos de interés en esta investigación, se muestran las técnicas utilizadas para lograr los objetivos planteados, se evalúan los resultados obtenidos en las diferentes pruebas experimentales y finalmente se concluye y recomienda sobre lo encontrado en el trabajo. El **Gráfico 1** da cuenta del alcance del trabajo realizado.

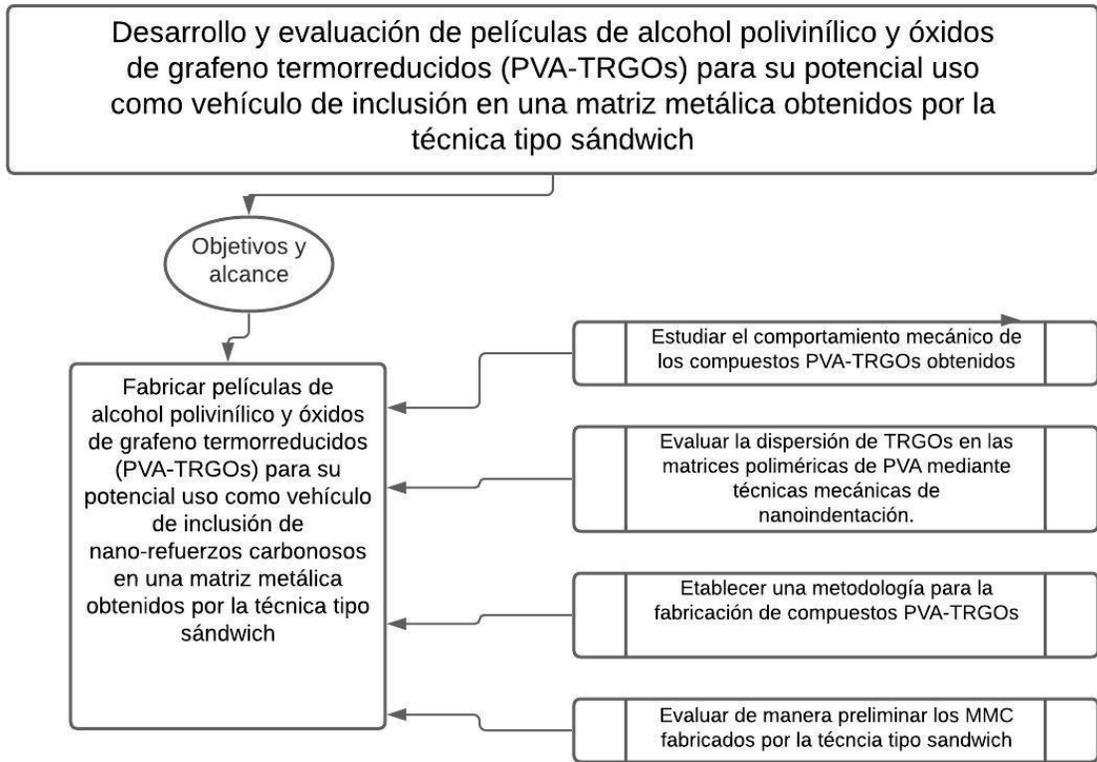


Gráfico 1. Alcance del proyecto

1. LOS MATERIALES EN EL CONTEXTO AEROESPACIAL

La industria aérea se caracteriza por ser una de las más dinámicas, innovadoras y con mayor crecimiento a escala mundial. En un periodo de 100 años, dicha industria evolucionó y pasó de ofrecer vuelos con recorridos de 34 kilómetros a alcanzar cerca de 46 billones de kilómetros anuales (datos de 2017) [13]. Colombia se ha convertido en uno de los principales mercados aéreos en la región latinoamericana debido a su buena ubicación geográfica, la cual conecta a América del sur con Centro y Norteamérica. En el año 2019 fue catalogado por el Consejo Internacional de Aeropuertos (ACI) como “el cuarto país del mundo con más potencial aéreo de crecer”, con proyección para los próximos 20 años [14]. Antes de la actual crisis generada por la pandemia del virus SARS-CoV-2 (Covid-19), Colombia presentaba cifras récord en el transporte aéreo de pasajeros domésticos con un 12% de crecimiento anual [15].

La evolución de los materiales aeroespaciales ha tenido un gran impacto en el desarrollo de aeronaves con tecnología de punta, operación en ambientes críticos, vuelos a altas velocidades, entre otras condiciones de operación. Desde el primer vuelo controlado realizado por los hermanos Wright el 17 de Diciembre de 1903 [16], se ha visto la necesidad de implementar materiales que permitan aliviar las estructuras manteniendo la integridad de los componentes. El peso de componentes y estructuras de las aeronaves tanto de transporte aéreo comercial, civil y militar es un factor de alta relevancia, se ha estimado que las aeronaves modernas que operan bajo regímenes subsónicos tienen un 80% de su peso distribuido en carga de combustible y peso muerto, cuyo 20% restante equivale a la carga paga [17], por lo que incrementar la capacidad de carga paga en proporción a la disminución en peso estructural de las aeronaves permitiría generar ganancias significativas. En este sentido, la disminución en el peso de las aeronaves depende principalmente de los materiales que se utilizan, ya que un ahorro en peso del 1% en la estructura, puede incrementar hasta en un 15% la capacidad de carga paga [18]. Por lo anterior, el uso de materiales livianos con una alta relación resistencia/peso permiten diseñar componentes de máquinas estructurales para las aeronaves con menores dimensiones. Estos desarrollos también se han visto en componentes de motores de aviación donde los materiales están expuestos tanto a esfuerzo mecánicos como a altas temperaturas [19], por lo tanto, se requieren materiales con altas prestaciones mecánicas y térmicas que garanticen su uso a través de los procesos que conforman la seguridad en el transporte aéreo. En concordancia con los lineamientos de dicho sector se busca aminorar costos, reducir las emisiones de contaminantes y optimizar el consumo energético. En este

contexto, es de gran relevancia investigar sobre el desarrollo y la aplicación de nuevos componentes tecnológicamente avanzados que sean más ligeros y resistentes.

El diseño y producción de las diferentes aeronaves conlleva consigo diferentes requerimientos de estructuras, potencia, entre otras variables para poder aumentar su capacidad en carga paga; si se comparan los materiales utilizados en dos tipos diferentes de aeronaves con lanzamientos en diferentes épocas puede ser notoria la variación en la clase de materiales utilizados para suplir estas necesidades. En el **Gráfico 2** se muestra el porcentaje de materiales utilizados en el avión Boeing 737 lanzado al mercado el 9 de abril de 1967 para 130 pasajeros, aproximadamente, el cual ha pasado por varias transformaciones hasta su versión actual el 737-MAX con una capacidad de 200 pasajeros [20], siendo esta serie de aviones construida mayoritariamente en aleaciones de aluminio. Por el contrario, en el **Gráfico 3** es posible visualizar la distribución de materiales para el avión Boeing-787 lanzado en el 2004 y realizando su primer vuelo en el 2009, cuya aeronave cuenta con 50% de sus estructuras fabricadas en materiales compuestos, los cuales han permitido entre otros beneficios una reducción en el 20% de consumo de combustible, para su lanzamiento presentaba una capacidad de entre 210-250 pasajeros y que en su última versión 787-10 *Dreamliner* alcanzó una capacidad de 330 pasajeros [21].

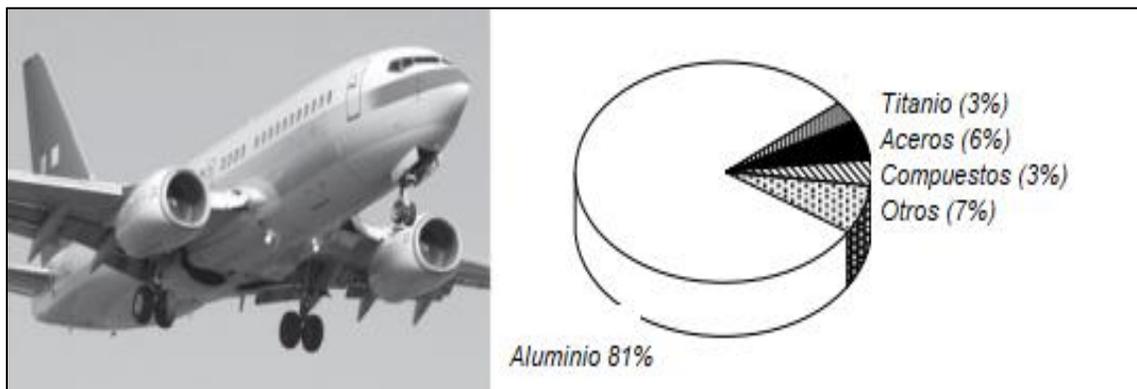


Gráfico 2. Distribución de Materiales Boeing 737. Tomada de:[22]

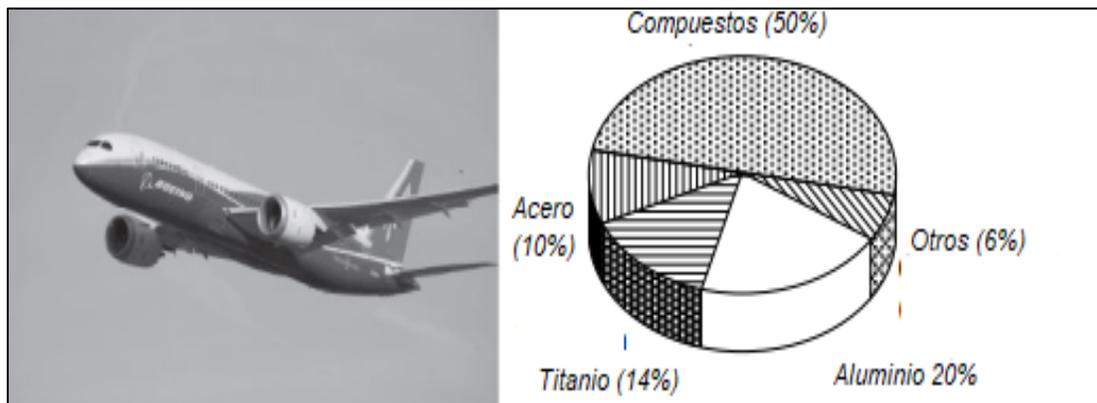


Gráfico 3. Distribución de Materiales en el Boeing 787. Tomada de: [22]

Como se evidencia en los gráficos, los materiales compuestos se han convertido en uno de los elementos innovadores más importantes en la industria de la aviación ya que permite satisfacer necesidades de diseño y, sobre todo, la necesidad de bajo peso y alta resistencia mecánica. Actualmente, los compuestos de matriz polimérica (PMCs, por sus siglas en inglés para Polymer Matrix Composites) son los más usados en esta industria. Los PMCs de matriz epóxicas reforzadas con fibra continua de carbono poseen algunas ventajas con respecto al aluminio, como los son: su bajo peso, buena eficiencia estructural, alta resistencia a la fatiga y a la corrosión, valores de módulo de elasticidad moderados, y excelentes prestaciones mecánicas, entre otras. No obstante, dichos compuestos tienen limitaciones que pueden afectar el desempeño de las piezas fabricadas, ya que presentan anisotropía en sus propiedades para algunas configuraciones, su manufactura en grandes volúmenes es lenta, y exhiben baja resistencia al impacto; sumado a esto, las temperaturas de operación son restringidas, al igual que su conductividad eléctrica y térmicas [23]. El uso de PMCs ha permitido obtener altas relaciones de resistencia/peso, pero en contraparte, sin embargo, para su fabricación se emplean polímeros termofijos cuya posibilidad de reciclaje es inviable, dejando a la vista una problemática ambiental, y a esto sumando las actividades propias del transporte aéreo que también tienen repercusión sobre el cambio climático debido a la cantidad de gases de efecto invernadero que se liberan a grandes alturas, y otros fenómenos de contaminación como los acústicos, entre otros [24]. Una acción que permite solventar parte de estos impactos ambientales es el desarrollo de nuevos materiales que satisfagan los requisitos específicos de operación.

Con el ánimo de subsanar las limitaciones mencionadas, y considerando la necesidad de materiales más livianos y resistentes, los compuestos de matriz metálica (MMCs, por sus siglas en inglés para Metal Matrix Composites) se han

convertido en candidatos idóneos a ser empleados en pieles de aeronaves comerciales, puertas de aeronaves militares, actuadores de control de toberas, puntales o *struts*, entre otras [25]. Además, los MMCs permiten alcanzar mejores prestaciones mecánicas (altos módulos de elasticidad y resistencia) y térmicas en comparación con los PMCs, son buenos conductores de la electricidad y del calor, y no son inflamables[26].

Está claro que, al tener componentes más livianos en la estructura de los aviones, estos consumirán menos combustible y podrán contar con una mayor capacidad de transporte de carga, haciéndolos más eficientes (la potencia o empuje requerido será menor). Para los motores, la respuesta será similar puesto que, si se integran materiales livianos con mejores prestaciones térmicas, la eficiencia térmica y la relación empuje/peso aumentarán considerablemente.

Por último, cabe resaltar que la industria de la aviación debe estar en constante innovación y reinvención, planteando estrategias que le permitan continuar operando de forma adaptativa a las necesidades y requisitos que presenta la sociedad en la actualidad; es aquí donde el papel de los nuevos materiales se hace relevante.

Con el ánimo de buscar alternativas que permitan solventar algunos problemas que presentan los PMCs y además de las bajas tasas de dispersión presentes en algunas técnicas comunes de procesado de materiales compuestos de matriz metálica, se ha decidido realizar esta investigación con el fin de proponer alternativas enfocadas en la reducción de peso de los elementos estructurales utilizando metodologías de procesado novedosas para nuevos materiales compuestos reforzados con nanopartículas y/o nanofibras.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los composites, también conocidos como materiales compuestos, son materiales hechos por la combinación de dos o más elementos, naturales o artificiales, que son más resistentes de manera conjunta que individual. Son diseñados particularmente para mejorar propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas [27]. Los materiales compuestos poseen dos fases que pueden ser identificadas individualmente. La primera fase es la matriz, que es el medio continuo donde la fase de refuerzo se encuentra uniformemente dispersa [28]. Generalmente, la matriz sirve como protección al refuerzo y posibilita la transferencia de las cargas externas hacia este. La segunda fase se denomina refuerzo; esta se encuentra dispersa al interior de la matriz en formas discretas como fibras o partículas, y normalmente posee mejores prestaciones mecánicas que la matriz [29], es allí, en los refuerzos, donde recaen los esfuerzos mecánicos a los que está sometida una pieza o un elemento en particular. Diferentes refuerzos se han utilizado para el desarrollo de estos materiales y en la actualidad, los reforzantes más utilizados son las partículas y las fibras, las cuales son dispersas en las matrices para así aumentar sus propiedades. Las fibras de vidrio y de carbono, y las partículas de carburo de silicio (SiC) y de carburo de boro (B₄C), son algunos de los ejemplos de materiales comúnmente utilizados como refuerzo [22]. El **Gráfico 4**, muestra algunas generalidades de los materiales compuestos más usados en aplicaciones aeroespaciales.

Los materiales compuestos se clasifican según su tipo de matriz en compuestos de matriz metálica (MMCs, por sus siglas en inglés para Metal Matrix Composites), compuestos de matriz polimérica (PMCs, por sus siglas en inglés para Polymeric Matrix Composites) y compuestos de matriz cerámica (CMCs, por sus siglas en inglés para Ceramic Matrix Composites) [30], siendo más usados los PMCs gracias a la relativa facilidad de los procesos de manufactura y por tener una buena relación resistencia/peso [31], sin embargo, una de las grandes problemáticas que se ha encontrado es su alta anisotropía para algunas configuraciones y tejidos usados [23]. De cara a solventar dicha desventaja, se han logrado mejoras en los procesos de manufactura y se ha optado para algunas aplicaciones por el uso de refuerzos particulados y fibras cortas. En el caso de los MMCs, las matrices metálicas más usadas son las aleaciones de aluminio, titanio y magnesio por su baja densidad (2.7, 4.5 y 1.7 g/cm³, respectivamente). Adicionalmente se ha encontrado que los MMCs tienen mucho potencial para aplicaciones aeronáuticas (ver **Gráfico 4**) [25], debido a que poseen una mayor isotropía, mejor estabilidad dimensional, valores de resistencia a la tensión altos, buena ductilidad y resistencia a la fractura [11,21].

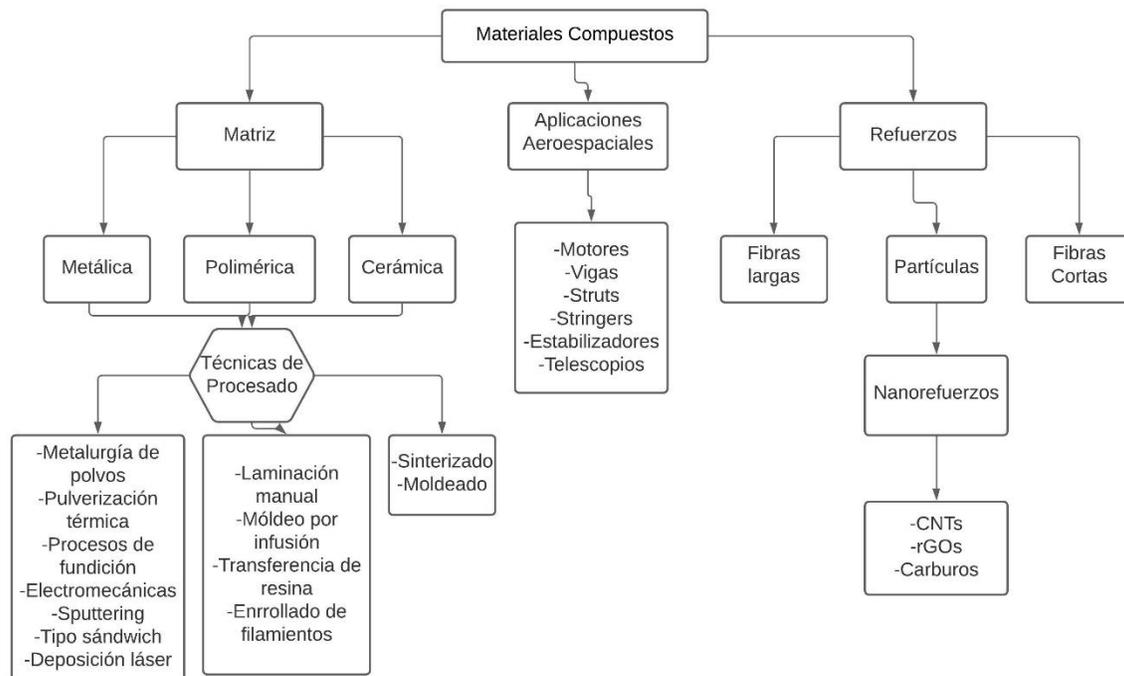


Gráfico 4 Generalidades de los materiales compuestos

Desde hace algunos años se ha evidenciado un avance importante en la fabricación de PMCs y MMCs gracias a la incorporación de nanoreforzos como: alúmina (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), y carburo de tungsteno (WC), entre otros [33], y más recientemente, nanoestructuras de carbono como CNTs y rGOs (óxido de grafeno reducidos) [23,24]. Se ha encontrado que el reforzamiento es más efectivo cuando menor tamaño tienen las partículas y más homogéneamente distribuidas están en la matriz. Según diferentes Modelos analíticos las propiedades de los compuestos guardan relación directa con el porcentaje (%) en peso de los reforzantes [36].

2.1 Materiales compuestos de matriz polimérica (PMCs)

En las aplicaciones aeronáuticas se ha extendido el uso de compuestos laminados de matriz polimérica reforzados con fibras continuas, en esta sección se abarcarán las generalidades de los PMCs, y un enfoque especial a la fabricación de películas delgadas reforzadas.

Los compuestos de matriz polimérica se seleccionan bajo criterios que permitan dar solución a las necesidades ingenieriles que se presenten respecto al componente final que se pretende fabricar y como se ha mencionado en secciones anteriores las propiedades finales de un compuesto dependen de las propiedades de sus

materiales base (matriz y refuerzo), adicionalmente, la orientación de las fibras en el compuesto cumple un rol importante para optimizar las propiedades en una dirección específica, es por esto que también se hará una descripción superficial de la macro-mecánica de laminados, debido a que de esta manera es posible dar claridad a uno de las más grandes problemáticas de los PMCs que es su alta anisotropía.

2.2 Refuerzos usados en PMCs

Para aplicaciones estructurales se hace necesario el uso de fibras largas y continuas [37], es por esto que el enfoque se hará únicamente para este tipo de fibras. Algunos autores coinciden en que las fibras más utilizadas en la industria aeroespacial incluyen: Fibras de carbono de alto modulo, fibras de carbono de alta resistencia, fibras de vidrio, fibras de Boro y fibras de Aramida. Otros reforzantes incluyen nanofibras y nanopartículas.

- **Fibras de vidrio:** Las fibras de vidrio se encuentran clasificadas en dos tipos *E-Glass* y *S-Glass*, siendo de mayor uso las fibras tipo E las cuales poseen un módulo bajo comparado con otro tipo de fibras, por otro lado, su resistencia a tensión es bastante buena además de que su precio es normalmente bajo comparado con las fibras tipo S. Las fibras de vidrio poseen bajas propiedades de conductividad térmica y eléctricas haciéndolas óptimas para aplicaciones donde el aislamiento de calor y electricidad sea un requerimiento. Algunos inconvenientes con su uso incluyen acumulaciones de estática, y adicionalmente pueden llegar a ser abrasivas con las herramientas de corte [38].
- **Fibras de carbono:** Las fibras de carbono han sido uno de los reforzantes continuos más utilizados en la industria aeroespacial. La obtención de las fibras de carbono (contenido aproximado de 92% de carbono) se hace por procesos de pirolisis y carbonización a altas temperaturas de materiales precursores, de esta manera las fibras de carbono se clasifican de manera general en tipo PITCH (brea de petróleo como material precursor) y fibras tipo PAN (poliacrilonitrilo como material precursor) [39]. La forma de procesado del material precursor permite obtener diferentes microestructuras de las fibras que a su vez tienen una influencia directa en las propiedades finales de la fibra. Algunas propiedades de las fibras de carbono incluyen un alta conductividad eléctrica y térmica que en algunos casos puede alcanzar valores cercanos a algunos metales, además de un bajo coeficiente de

expansión térmica [40], su módulo de rigidez orientado en la dirección del eje principal alcanza valores más altos que algunos metales de uso ingenieril al igual que su esfuerzo a tensión, adicionalmente una densidad relativamente baja.

- **Fibras de aramida:** las fibras de aramida o de poliamida aromática (PPTA), son fibras de alto desempeño mecánico, que a nivel molecular poseen cadenas poliméricas relativamente rígidas unidas con grupos hidrogenados permitiéndole una transferencia de carga relativamente fácil [41]. Poseen una de las relaciones resistencia a tensión/densidad más altas de las fibras. Algunos problemas que se han encontrado en su uso incluyen: baja resistencia en aplicaciones de compresión, baja estabilidad térmica a altas temperaturas [38], adicionalmente, Chen et al [42]. presentó que este tipo de fibras incluyen una baja adhesión entre la matriz polimérica debilitando las propiedades del compuesto final.
- **Nanofibras:** Las nanofibras utilizadas en compuestos de matriz poliméricas son generalmente obtenidas de precursores como el poliacrilonitrilo, este tipo de nano-fibras presentan propiedades similares a los nanotubos de carbono [43]. Las nano-fibras de carbono se consideran refuerzos de tipo discontinuo, pueden ser dispersadas de diferentes maneras y le dan al compuesto final propiedades de isotropía o anisotropía según convenga o según su proceso de manufactura, tienen altas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Son compatibles con gran variedad de materiales entre los que se incluyen los polímeros termofijos y polímeros termoestables, pueden alcanzar módulos de elasticidad de casi 600 GPa. Cuando se encuentran reforzando matrices poliméricas este tipo de refuerzo confiere mejora en comportamientos del compuesto que incluyen: Aumento del esfuerzo a tensión, aumento de la resistencia a compresión, mejora la resistencia a esfuerzos cortantes interlaminares, una tenacidad a la fractura aumentada, entre otras propiedades [44].

En la **Tabla 1**, se muestran algunas propiedades de algunas fibras mencionadas anteriormente por lo que es posible identificar su atractivo para aplicaciones estructurales.

2.3 Formas de las fibras

Cuando se desean utilizar este tipo de fibras para realizar materiales compuestos de matriz polimérica se deben seleccionar los tipos de tejidos o formas comerciales

en los que se pueden encontrar este tipo de materiales, a continuación, se mencionaran las formas más conocidas y utilizadas para aplicaciones aeroespaciales.

- **Prepregs o pre-impregnados:** El *Prepreg* es un sistema compuesto de fibra más resina (generalmente epoxi) en el cual se encuentran incluidos los catalizadores, debido a esto, únicamente se requiere el molde para realizar el componente y posteriormente someterlos a postprocesos de temperatura y presión, entre sus ventajas se destacan un menor contenido de resina, uniformidad y repetibilidad, ahorro en cantidad de material, menores tiempos de curado, pero también posee algunas desventajas importantes como los son: requiere de refrigeración en todo su proceso de uso para evitar un curado por temperatura, y el uso de autoclaves es necesario para el curado adecuado del compuesto [45]. Generalmente este tipo de fibras son utilizados para orientaciones unidireccionales [46].
- **Woven fabrics O telas tejidas:** Este tipo de tejidos es útil cuando se necesiten una respuesta del tejido en dos direcciones (generalmente 0° y 90°). Estos a su vez pueden ser apilados en varios patrones, (o la forma de intercalar las fibras en el tejido) estos incluyen: Tipo *plain*, tipo *twill*, tipo *satín* y tipo *leno* [34,35].
- **Tipo mat:** Este tipo de tejido se utiliza generalmente para aplicaciones no estructurales [48]. Sus principales características son la unión de las fibras por medio de un agente químico y a su vez estas fibras se encuentran orientadas de manera aleatoria permitiendo un comportamiento “isotrópico” y además se puede encontrar en tejidos con fibras cortas y en tejidos con fibras largas, también tiene un costo relativamente bajo comparado con otros tipos de tejidos [49].

Otros tipos de tejidos que se pueden encontrar incluyen los tipo *roving*, utilizados generalmente para fibras de vidrio y laminados manuales de bajos costo, algunos híbridos y otros tejidos en formas 3D para técnicas más avanzadas de manufactura que incluyen procesos apoyados por medios computacionales [46].

2.4 Matrices usadas en PMCs

Las matrices de los PMCs son el medio continuo donde reposan los refuerzos, generalmente los polímeros son acompañados de otros componentes auxiliares que

facilitan el procesado de los compuestos entre los que se encuentran diluyentes y catalizadores, algunas propiedades de los composites se ven afectadas, o en ciertos casos, limitadas por el tipo de matriz que se seleccione, estos incluyen resistencia a la temperatura, resistencia a la corrosión, flamabilidad, absorción de humedad, e inclusive los procesos de formado de los componentes tienen dependencia directa en la matriz del composite [51].

Tabla 1.

Propiedades de Fibras más usadas en PMCs. Datos de: [15,27]

Fibras	Modulo a Tensión (GPa)	Esfuerzo a tensión ultimo (Mpa)	Densidad (g/cm ³)
Carbono (IM-7)	282,6	5033.17	1,79
Carbono (AS4)	227,5	3654.22	1,8
S-Glass (Vidrio)	86,8	4481.59	2,54
E-Glass(Vidrio)	75,8	3447.38	2,49
Aramida (Kevlar 49)	112	3620	1,44
Boro	399	3585.27	2,58

Las matrices de los materiales compuestos de matriz polimérica deben entre otras funciones [31]:

- Transferir las cargas hacia las fibras
- Mantener separadas las fibras unas de otras
- Proteger las fibras de daño por el ambiente de operación

Entre los materiales más utilizados para matrices poliméricas se encuentran [28,29]: Polímeros termoplásticos, entre los que se encuentran el polipropileno (PP), poliamida (PA) , polieteretercetona (PEEK) , etc. Una ventaja importante de estos polímeros es su capacidad de reproceso. Polímeros termofijos, entre los que se encuentran las resinas poliéster, fenólicas y epóxicas. siendo esta última las más utilizadas en aplicaciones aeroespaciales estructurales, sin embargo, una desventaja es que estos polímeros una vez alcanzan su polimerización no se pueden volver a fundir y si se calientan sobre su temperatura de fusión generarán un efecto de combustión. En la **Tabla 2** se muestran las propiedades físicas de algunos polímeros usado en la industria de los materiales compuestos.

Los polímeros termofijos o termoestables son preferidos para aplicaciones de ingeniería ya que a manera general poseen mejores propiedades que los

termoplásticos, salvo algunas excepciones como el *PEEK*, el cual es un terpolímero con alta especificación mecánica y buena resistencia a la temperatura [53]. Algunas características de los polímeros termoestables para aplicaciones de ingeniería incluyen [54]:

- Estabilidad térmica buena, lo que se traduce en regímenes de operación mayores
- Alta rigidez, comparado con elastómeros y polímeros termoplásticos
- Estabilidad dimensional
- Buena resistencia al *creep* o termofluencia y buena resistencia a las deformaciones bajo carga
- Bajo peso
- Propiedades de aislamiento térmico y eléctrico altas.

Tabla 2

Propiedades de algunos polímeros. Datos de: [52]

Fibras	Modulo a Tensión (GPa)	Esfuerzo a tensión ultimo (Mpa)	Densidad (g/cm ³)
Epoxie	4,5	130	1,2
PEEK	4	90	1,3
Fenolicas	3	70	1,3
Poliester	4	80	1,2
Polimida	[4-19]	70	1,4
Polipropileno	1,2	30	1,3

2.5 Anisotropía de los PMCs

Como punto de partida para la comprensión de la respuesta a las cargas de un material compuesto de matriz polimérica laminado se deben conocer algunos conceptos que son de vital importancia para analizar su respuesta mecánica.

Un laminado se encuentra conformado por dos o más laminas, la lámina por otro lado se puede definir como un arreglo plano direccionado de fibras sobre una matriz [27], es decir entiéndase como la unidad base de un laminado.

Para el estudio del comportamiento de los PMCs laminados, se ha optado por diferentes modelos, siendo el más aceptado la teoría clásica de laminación. En términos generales se generaliza la ley de Hooke de manera matricial, se estudian las deformaciones y esfuerzos a los que se ve sometido una lámina y un laminado en diferentes direcciones [27]. Adicionalmente, la respuesta a la carga de un laminado está relacionada con: tipo de fibra, tipo de material matriz, orientación de las cargas respecto a la orientación de la lámina, tipo de laminado (simétrico, asimétrico, balanceado, *cross-ply*, etc.)

Para ilustrar la variación de propiedades que puede tener un laminado compuesto, se realizó un a prueba en OCTAVE un software libre y gratuito [55]; allí se muestra como varían las propiedades de una lámina, y se identifican las variaciones de las propiedades de un laminado según la orientación de la carga a la que se ve sometido, como se muestra en el **Gráfico 5** [56], se puede evidenciar de manera general las propiedades de un laminado cualquiera (con propiedades E_x , E_y & G_{xy}) al variar su orientación respecto a las cargas, esto revela la anisotropía que pueden llegar a tener los PMCs laminados, mayoritariamente utilizados en las aplicaciones aeroespaciales, este fenómeno genera incertidumbre respecto al comportamiento en operación de los componentes, haciendo necesario incrementar los factores de seguridad que conlleva un aumento de peso, reduciendo de esta manera la ventaja principal de los composites respecto a las aleaciones de aluminio convencional. Otra gran problemática con este tipo de materiales es la falta de un criterio de falla robusto que abarque los diferentes modos de fallo de compuestos, dando lugar a un avance lento y sin consenso para el diseño bajo algún límite de falla que se puedan utilizar para los PMCs laminados [57] generando en muchos casos aumentar espesores y factores de reserva. Es aquí donde la búsqueda de otras alternativas como los MMCs con refuerzos particulados se hacen relevantes.

2.6 Materiales compuestos de matriz cerámica (CMCs)

Los CMCs son usados en aplicaciones aeroespaciales principalmente debido a su buena resistencia a la temperatura, que permiten mantener una estabilidad dimensional bajo regímenes de operación extremos [22]. Algunas características importantes se mencionan a continuación de manera general ya que la investigación está enfocada en MMCs y PMCs principalmente.

- Temperaturas de fusión elevadas respecto a las aleaciones de metales típicas
- Conductividad térmica baja

- Alto módulo de elasticidad
- Resistencia al *creep*

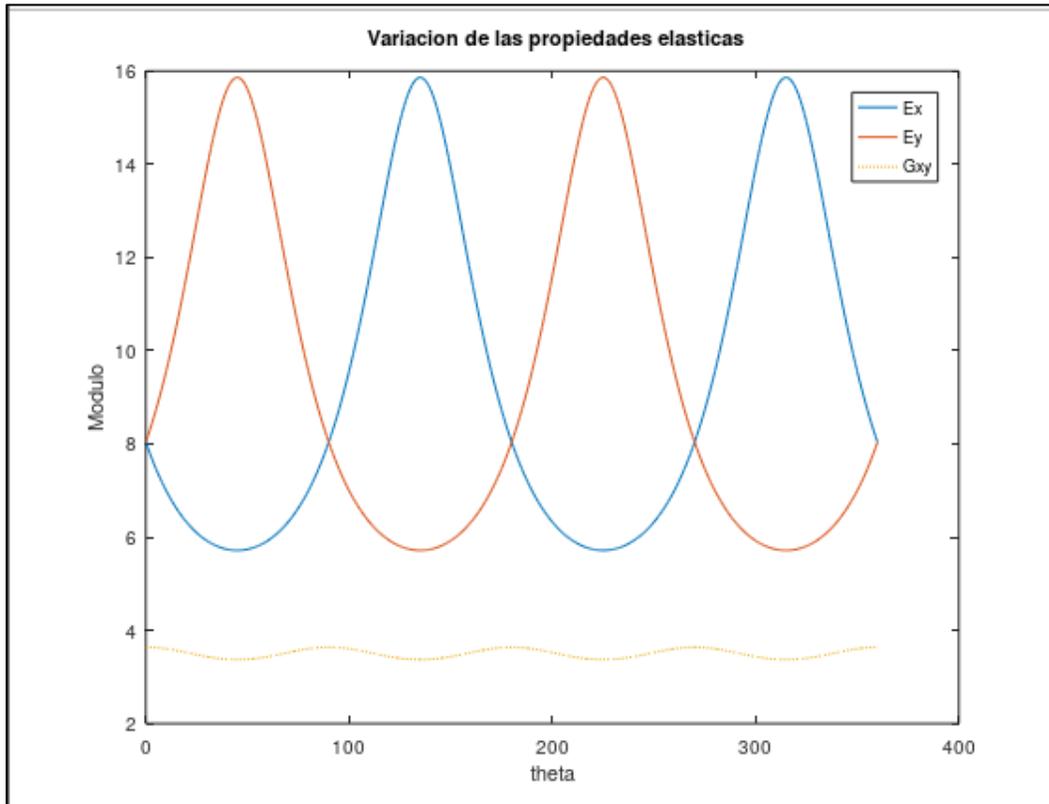


Gráfico 5. Variación de las propiedades de un laminado respecto a la orientación de la carga (construcción propia)

Normalmente los CMCs se procesan por Metalurgia de polvos, también se utilizan técnicas como deposición de vapores, sinterizado, entre otras [58].

Los CMCs más utilizados en la industria aeroespacial incluyen principalmente [22]:

- Carburo de Silicio-Carburo de Silicio (SiC-SiC).
- Compuestos de Vitrocerámicas.
- Compuestos Carbono-Carbono.

Los CMCs son utilizados con el fin de incrementar la tenacidad de los cerámicos monolíticos, manteniendo sus propiedades como alta dureza, alto módulo, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, es por esto por lo que comúnmente los CMCs son reforzados con partículas y/o fibras cortas de otros cerámicos ya que raramente el objetivo es incrementar la resistencia a tensión de estos materiales y en general los valores de módulo de matriz y refuerzo son muy cercanos [59]. En la **Tabla 3** se muestran las algunas propiedades de los cerámicos monolíticos y como es su comportamiento cuando esta reforzado.

Tabla 3

Propiedades de algunos CMCs. Tomado de: [11,32]

Material	Resistencia a Flexión (MPa)	Tenacidad a la Fractura (Mpa * m ^{-1/2})
SiC	500	3
SiC/SiC	760	18
Al ₂ O ₃	550	4
Al ₂ O ₃ /SiC	790	8
Si ₃ N ₄	470	3
Si ₃ N ₄ /SiC	830	41
SiCw/Al ₂ O ₃ + t-ZrO ₂	700	14
SiC/LAS Vidrio Ceramica	830	17

2.7 Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)

Los materiales compuestos de matriz metálica son compuestos que poseen una matriz metálica que comúnmente puede ser aluminio, magnesio, cobre o hierro con una fase dispersa generalmente cerámica (óxidos y carburos) y también refuerzos metálicos (plomo, tungsteno, molibdeno) [60].

Los MMCs muestran algunas ventajas con respecto a los materiales no reforzados, las cuales los hacen muy atractivos para algunas aplicaciones [22].

- Mayor ahorro en peso, debido a que los MMCs poseen menores valores de relación resistencia/peso.
- Excelente estabilidad dimensional.
- Buena estabilidad a altas temperaturas (resistencia al *creep*)
- Mejora significativa en la resistencia a la fatiga.

De igual forma, algunas características hacen de los MMCs materiales más atractivos con respecto a los PMCs [61].

- Mayor resistencia y rigidez.
- Servicio a altas temperaturas.
- Mayor conductividad eléctrica y térmica.
- Mejora en las características de unión.
- Resistencia a la radiación.
- Bajo impacto ambiental.

2.8 Refuerzos usados en MMCs

Los materiales utilizados para reforzar matrices metálicas se utilizan en diferentes formas según la necesidad del compuesto final, entre estos se incluyen fibras continuas, partículas, fibras cortas y whiskers. Algunos de los refuerzos más utilizados en los compuestos metálicos se presentan en la **Tabla 4**.

Tabla 4

Refuerzos comunes en Matrices Metálicas. Tomada de: [62]

<i>Fibras continuas</i>	Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, B, C, SiC, Si_3N_4 , Nb-Ti, Nb_3Sn
<i>Fibras Discontinuas</i>	
(a) <i>Whiskers</i>	SiC, TiB_2 , Al_2O_3
(b) <i>Fibras cortas</i>	Al_2O_3 , SiC, $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$,
<i>Partículas</i>	SiC, Al_2O_3 , TiC, B_4C , WC

Los refuerzos utilizados en matrices metálicas se seleccionan en pro de los requerimientos que se tengan respecto a las funciones del componente final y además otros factores que incluyen: interfase de la matriz-refuerzo, costo, capacidad de soportar esfuerzos en la operación. Las fibras continuas proveen mayor eficiencia estructural de los compuestos en una dirección específica, mientras que los compuestos particulados permiten obtener compuestos con alta isotropía además de una menor relación de costos respecto a los compuestos reforzados con fibras continuas [63].

A continuación, se mencionarán los tipos de refuerzos más utilizados en compuestos de matriz metálica:

- **Fibras de carbono:** Las fibras de carbono como se mencionó en la página 9 son un excelente material que es utilizado para reforzar los PMCs, se ha encontrado también que estas fibras aportan excelentes propiedades a los MMCs, al igual que para la fabricación de PMCs con este tipo de fibra, es necesario hacer una funcionalización superficial con el fin de generar un buen anclaje entre la matriz y el refuerzo. Algunos procesos de tratamiento superficial son aplicados a las fibras antes de realizar el compuesto, estos procesos involucran: procesos oxidativos de la superficie y procesos no oxidativos de la superficie [63]. Estos tratamientos permiten mejorar la interacción entre matriz y las fibras de carbono.
- **Fibras de boro:** Las fibras de boro son producidas por medio de técnicas de deposición química de vapores (CVD por sus siglas en inglés para *Chemical Vapor Deposition*), normalmente en estos procesos se fabrican las fibras haciendo la deposición en sustratos de tungsteno o algunas ocasiones sustratos de carbono [62]. Sus propiedades únicas han permitido que se haya utilizado como refuerzo de matrices poliméricas y matrices metálicas. Una de sus mejores características es su buena resistencia a la compresión a diferencia de otras fibras utilizadas en materiales compuestos. El Boro es además la única fibra con un coeficiente de expansión térmica positivo y en algunas ocasiones se ha utilizado en compuestos híbridos de carbono Hy-Bor de boro-carbono aumentando la resistencia a compresión del compuesto de fibras de carbono entre 100-200% [64]. Algunas desventajas que presenta este tipo de fibras es su reacción con los metales a temperaturas cercanas a los 500°C degradando las fibras y perdiendo sus buenas propiedades, una posible solución ha sido hacer recubrimientos de las fibras con nitratos [65].
- **Fibras de carburos de silicio (SiC):** Las fibras de carburo de silicio también han sido utilizadas como reforzantes de matrices metálicas. Puede ser obtenida también por medio de CVD. Entre sus principales características se encuentran: buena resistencia a la oxidación cuando se encuentra sometida a altas temperaturas, alta dureza, alta resistencia a la tensión, baja densidad, estabilidad térmica. Estas propiedades logran que las matrices metálicas reforzadas con estas fibras tengan buenos comportamientos en situaciones extremas de operación. Las propiedades que se ven mejoradas incluyen: mejora en la resistencia específica, mejora en los valores de rigidez

específica, coeficientes de expansión térmica y resistencia a la abrasión además comparada con las fibras de Boro su producción resulta menos costosa [66].

- **Oxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3):** Los óxidos de aluminio en forma de partículas son un cerámico que ha sido utilizado para reforzar matrices metálicas de manera individual pero también en híbridos con otro tipo de refuerzos particulados. Posee un desempeño mecánico bueno a altas temperaturas contando con un punto de fusión cercano a los $2072^{\circ}C$, además de que posee propiedades de alta dureza, bajo coeficiente de expansión térmico y además buenas propiedades de aislamiento eléctrico [67]. Se ha encontrado que la alúmina mejora considerablemente la dureza y la resistencia a la tensión de los compuestos de matriz metálica de aluminio alcanzado alrededor del 58% más de dureza comparado con el material monolítico sin reforzar [68].
- **Carburos de titanio (TiC):** Los carburos de titanio se forman como una reacción de fases, a diferencia del titanio los carburos de titanio presentan mayor dureza y fragilidad, y un alto punto de fusión [69]. Este tipo de refuerzos particulados se han incluido en matrices metálicas como los hizo Priyaranjan et al [70], los cuales evaluaron los efectos de los carburos de titanio en una aleación de aluminio y encontraron un aumento considerable en la dureza de la matriz metálica (32%) y una mejora significativa en las propiedades a tensión del compuesto final (74%). También se ha estudiado el efecto de los carburos de titanio en la solidificación de matrices metálicas de aluminio encontrándose que la adición de estas partículas disminuye considerablemente los tiempos de solidificación y a su vez aumenta la dureza del compuesto final [71].
- **Carburos de silicio (SiC):** Los carburos de silicio poseen una alta dureza cercana al diamante, sus propiedades frente a la abrasión lo hacen útil para herramientas de corte y otras herramientas de desbaste, también posee buenas propiedades inclusive en temperaturas de operación extremas [72]. Se han encontrado el uso de los carburos de silicio en aleaciones metálicas de aluminio y otros metales. Algunas reportan el refuerzo únicamente con carburos de silicio, pero también algunos investigadores han experimentado con la mezcla de otros materiales particulados como los carburos de boro (B_4C). Singla et al [73] estudiaron las propiedades de una matriz metálica de aluminio reforzada con carburos de silicio usando un proceso de estado

líquido y una agitación manual, en los resultados de la experimentación se encontraron mejoras en la resistencia al impacto y la dureza del compuesto de matriz metálica, se logró también una dispersión homogénea haciendo uso de la agitación manual y también técnicas de *Stir casting*.

- **Carburos de boro (B4C):** Los carburos de boro son un compuesto formado de boro y carbono, es conocido por ser uno de los materiales sintéticos más duros, se producen debido a la reducción de óxidos de boro con carbono a altas temperaturas con presencia de electricidad [74]. Kummari y Paramesh [75] caracterizaron una matriz metálica de aluminio reforzada con carburos de boro por métodos de fundición y lograron obtener una dispersión homogénea de los refuerzos mostrando además un aumento en la dureza del material, también con mayores porcentajes de B4C se logró aumentar el esfuerzo último a compresión del compuesto. Por otro lado se ha evidenciado que los carburos de boro no mejoran la resistencia al desgaste de las matrices metálicas en las que se adiciona [76].

Algunas propiedades de los refuerzos utilizados en matrices metálicas se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5

Propiedades de algunos refuerzos usados en MMCs. Datos tomados de: [63]

Material	Densidad (g/cm ³)	Esfuerzo Ultimo (MPa)	Modulo de Young (GPa)
Fibras de Boro (recubiertas)	2,7	3100	400
Alumina Alpha	3,95	1380	379
Alumina Gamma	3,25	1800	210
Fibras de SiC	3,5	2550	400
Carburos de Silicio (SiC)	3,2	2700	324 (1090°C)
TiC	4,93	55 (1090°C)	269 (24°C)
B4C	2,52	2759 (24°C)	448 (24°C)
ZrC	6,73	90	359 (24°C)
MgO	2,7-3,6	41 (1090°C)	317 (1090°C)
TiB2	4,5	-	414 (1090°C)
Grafito	1,6-2,2	-	-

2.9 Matrices usadas en MMCs

Una amplia gama de metales pueden ser utilizados como matrices para elaborar MMCs, la elección de dicha matriz se basa en las necesidades que se requieran para el compuesto final, algunos criterios de elección deben incluir: densidad, conductividad eléctrica y térmica, estabilidad dimensional a altas temperaturas, desempeño a altas temperaturas, reacciones químicas con los refuerzos, facilidad

del procesado según el compuesto, maquinabilidad, resistencia a la tensión, tenacidad a la fractura, etc. Algunos de los materiales más comunes incluyen el Aluminio, titanio, cobre, hierro, plata, magnesio, y sus aleaciones.

- Aluminio: Las aleaciones de aluminio son usadas principalmente debido a su baja densidad y sus buenas propiedades mecánicas específicas. Su uso se ha extendido en aplicaciones de mecánica automotriz y en el campo aeroespacial [62]. El aluminio puro y sus aleaciones son los candidatos más estudiados para MMCs, sus buenas características lo hacen óptimo para aplicaciones estructurales [76].
- Titanio: El titanio es un material de densidad media, comparado con el aluminio y el hierro. Sus buenas propiedades como alto módulo y resistencia al impacto han permitido utilizarlo en amplias aplicaciones de ingeniería y sobre todo en el sector de la aviación. Una de sus propiedades a destacar es el buen comportamiento a temperaturas de operación elevadas por lo que su uso se ha extendido a motores jet de aviación, componentes de aeronaves que deban soportar cargas altas como los *wingbox*, *costillas*, etc. [22]. Uno de sus principales inconvenientes es su alto costo de producción.
- Magnesio: Uno de los metales más livianos, el magnesio ha sido utilizado en diferentes aplicaciones aeroespaciales. Se ha usado principalmente en aplicaciones de cajas de accesorios o de reducción en motores [62]. Uno de sus principales inconvenientes es su baja resistencia a la corrosión.
- Cobre: Debido a sus buenas propiedades de conductividad térmica y eléctrica, el cobre ha sido usado en matrices metálicas que requieran de estas propiedades, haciéndolo un candidato ideal para MMCs que tengan como objetivo hacer parte de aplicaciones de sectores como la microelectrónica.

Para la fabricación de MMCs se han empleado técnicas convencionales como la metalurgia de polvos, fundición, pulverización térmica, técnicas mecánicas, y procesos de infiltración, entre otras [26]. Estas técnicas presentan limitaciones como la aglomeración de los refuerzos; especialmente para nanorefuerzos, posibilidad de la contaminación de la matriz, y la disminución de la calidad de los refuerzos [77].

2.10 Procesos de manufactura en MMCs

El procesado de materiales compuestos de matriz metálica está clasificado de manera general en: procesos de estado líquido, procesos en estado sólido,

procesos en estado gaseoso y procesamiento *in situ* [35,36]. Estos procesos son los más comunes y se consideran técnicas convencionales.

2.10.1 Procesos en estado líquido

Los procesos en estado líquido tienen como ventaja principal su bajo costo, respecto a otras técnicas de procesado, sin embargo algunas reacciones químicas entre las fases de los componentes del sistema de MMC pueden disminuir las respuestas mecánicas del compuesto final [79]. Shorowordi et al [80] hicieron un estudio comparativo de varios tipos de reforzantes particulados en una matriz de aluminio, estos refuerzos fueron Al-SiC, Al-B₄C y Al-Al₂O₃, sus resultados evidenciaron reacciones entre la matriz y el refuerzo de SiC, mientras que para los otros dos compuestos no se evidenció reacción además de que se obtuvo una mejor interacción interfacial entre la matriz y el refuerzo para los últimos dos compuestos respectivamente. La aparición de constituyentes de Al₄C₃ por la reacción de matriz y el refuerzo en los compuestos de Al-SiC mostraron un detrimento en las propiedades del compuesto final.

A. Procesos de Infiltración sin presión

Estos procesos no requieren de la aplicación de presión de fuentes externas y se usa la acción de la gravedad para que el metal fundido entre en un preforma conformada por los refuerzos. Esta técnica tiene una alta dependencia en la mojabilidad de los refuerzos [79] la cual está determinada por el ángulo de contacto que existe entre la superficie del refuerzo y la matriz líquida, bajos ángulos de contacto indican una buena mojabilidad [81]. Cramer et al [82] utilizó este tipo de metodología para fabricar MMCs reforzadas con Níquel en preformas porosas de carburo de wolframio (WC) y hierro, una vez consolidadas las preformas se logró la infiltración adecuada del níquel obteniendo como resultado un compuesto mucho más económico y con mayor contenido de metal comparado con sistemas WC-Co.

- **Infiltración espontánea**

Este tipo de infiltración se da con facilidad cuando la mojabilidad de los refuerzos es buena, cuando no se presentan las condiciones de mojabilidad óptimas (generalmente al reforzar metales con cerámicos), estos refuerzos generalmente se deben recubrir con películas protectoras para llevar a cabo el procesado [83]. El **Gráfico 6** representa esquemáticamente la infiltración espontánea. Los Materiales comúnmente usados como refuerzos en estos procesos incluyen carburos de titanio (TiC) y carburos de silicio (SiC) reforzando matrices de aleaciones de aluminio y magnesio [79].

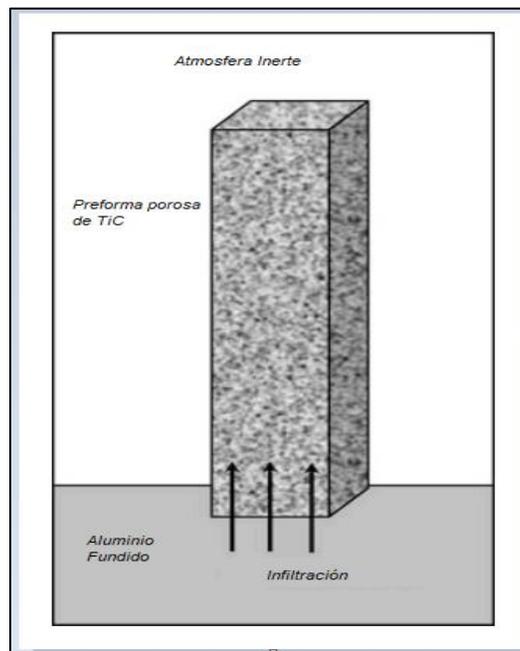


Gráfico 6. Infiltración Espontanea. Tomada de: [79]

- **Infiltración Reactiva**

Este proceso consta de la adición de dos elementos que reaccionarán al mezclarse, dando lugar a otras fases cerámicas termodinámicamente estables [84] que pueden servir de películas protectoras, la técnica funciona bien para mezclado de compuestos metálicos reforzados con metales, cuando se trata de reforzamientos cerámicos la mojabilidad es un factor crítico haciendo que el proceso deba ser asistido por fuerzas externas. Estos procesos se hacen más complejos puesto que requieren un análisis exhaustivo de variables que afectan la metodología, estas variables incluyen entre otras: mojabilidad, viscosidad, gravedad, efectos de la temperatura, ángulos de contacto variables (dados en dependencia de la velocidad de infiltración) [85]. Esta técnica ha sido utilizado para la formación de compuestos de Ni-Al y Al-Ni-Cu y los autores encontraron que el aluminio y el níquel generan una reacción exotérmica dando lugar a compuestos libres de poros y con una buena resistencia al *creep* [79].

B. Procesos de Infiltración con presión asistida

Estas metodologías se utilizan generalmente cuando hay una pobre mojabilidad en los materiales que formarán el compuesto, en este caso se hace necesario aplicar una fuerza externa para lograr la infiltración en la preforma porosa [79]. El **Gráfico 7** muestra un esquema de los procesos de infiltración con presión. Esta técnica ha sido utilizada en diferentes investigaciones para fabricar compuestos de matriz metálica. Zifan et al [86] utilizaron la técnica de infiltración asistida por presión para

la fabricación de compuestos de aluminio con partículas de diamante recubiertas con películas de titanio, encontraron que estos recubrimientos reaccionan con la matriz en los procesos de infiltración además estudiaron el comportamiento de la película de titanio a lo largo de todo el proceso de fabricación del MMC.

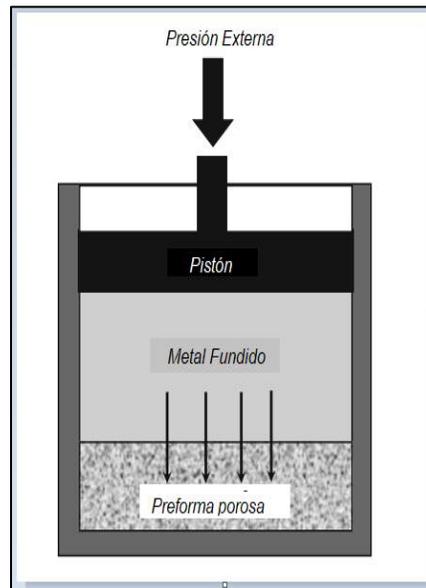


Gráfico 7. Procesos de Infiltración con presión. Tomada de: [79]

- **Squeeze Casting (SC)**

El proceso de manufactura de *Squeeze casting* (SC) se refiere de manera general a la técnica en la que se promueve la solidificación del metal bajo altas presiones en un molde reutilizable, la fuerza externa generalmente se aplica de manera mecánica a diferencia de las técnicas de infiltración con presión de gases y las técnicas de vacío. En general este tipo de técnicas permiten la obtención de componentes con menores defectos comparada a otras metodologías de procesamiento de MMCs [87].

Los refuerzos más comunes usados para esta técnica incluyen [79]: carburos, óxidos, nitratos, carbono, grafito.

De manera extendida se refuerzan metales como aluminio, cobre, magnesio y plata [35,36]. El proceso normalmente se da siguiendo la secuencia que se muestra a continuación [87]:

- Se ubica una cantidad determinada de metal fundido en la parte inferior de la prensa hidráulica

- La prensa que se ubica cercana a la cavidad de entrada del contenedor o dado es activada para presurizar el metal, esto ocurre de manera muy rápida.
- Se aplica la presión en el metal fundido hasta que se completa la solidificación, esto permite aumentar el flujo de calor y además evita la formación de porosidades por rechupes.
- Finalmente, la prensa se retira y el componente formado es expulsado

- **Infiltración por presión de gases (PIC)**

En los procesos de infiltración por presión de gases (PIC) se usa la presión de un gas inerte, el cual es utilizado para forzar la infiltración del metal líquido en arreglos de fibras o partículas, esto con el fin de evitar la baja mojabilidad que se presenta en este tipo de compuestos. Se ha encontrado que esta clase de compuestos no se infiltran de manera total, algunos inconvenientes incluyen la reacción de la matriz con la fibra, además la presencia de rechupes, porosidades y otros defectos que se pueden encontrar en los componentes finales fabricados por esta técnica [88]. A diferencia de otras técnicas, el PIC permite la producción de piezas de gran volumen y con espesores bajos, además de formas complejas. Tiene como ventaja además el control de la presurización a través de un sistema de control de la presión dinámica. En general los procesos PIC se clasifican en [89]:

- Infiltración de relleno superior, en este caso el metal es forzado hacia abajo por la prensa hacia la preforma porosa.
- Infiltración de relleno inferior, en el cual el metal es empujado hacia arriba por a través de un tubo hasta la preforma. El gas moldea el metal actuando sobre su superficie
- Infiltración de vertido superior, en la que el metal se vierte en la parte superior de un molde y luego se presuriza.

- **Infiltración por presión en vacío**

La técnica consiste en crear un diferencial de presiones negativo sobre el refuerzo, ocasionando de esta manera que el metal fundido fluya a través de la preforma porosa, venciendo las fuerzas de tensión superficial, viscosidad y gravedad. Generalmente este método se utiliza con otras técnicas que permitan mejorar la mojabilidad [79]. En el **Gráfico 8** se visualiza el esquema general del proceso. Li et al [90] estudiaron el comportamiento de las grietas de un MMC de magnesio reforzado con fibras 2D de carbono recubiertas con PyC (Carbón Piroclítico),

combinaron procesos de extrusión con infiltración por presión en vacío, una vez fabricada la preforma se agregó el metal fundido y se mantuvo el vacío en el molde en condiciones de 0.01-0.05 MPa, cuando el metal fundido alcanzó una temperatura óptima, se realizó la infiltración a la preforma con una presión aproximada de 30 MPa. Durante el proceso se formaron fases de aluminio, que mejoraron la infiltración del proceso ya que mejoró la mojabilidad de las fibras.

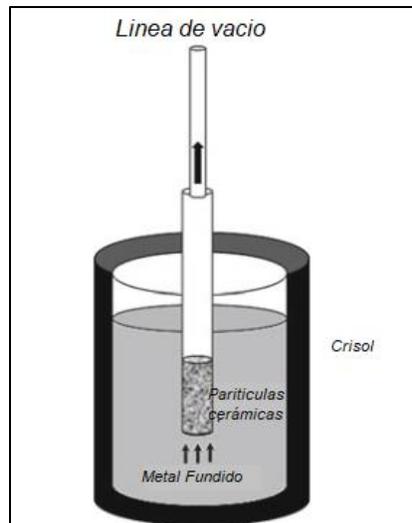


Gráfico 8. Proceso de infiltración en vacío. Tomada de: [79]

C. Procesos de dispersión

- **Stir casting**

El método de *Stir casting* se ha usado principalmente en el procesado de materiales compuesto de matriz metálica que involucren refuerzos particulados como carburo de silicio, alúmina, carburo de tungsteno, entre otros, [91]. Este proceso es comercialmente utilizado para la fabricación de MMCs cuyas ventajas incluyen entre otras, simplicidad en la fabricación, flexibilidad, fabricación a gran escala y costo relativamente bajo [92]. En el **Gráfico 9** se observa el esquema general del proceso de *Stir casting* el cual se inicia realizando una fundición de la matriz metálica que se desea para el compuesto, posteriormente se adicionan las partículas y se dispersan haciendo uso de agitación mecánica. Una vez se han dispersado las partículas, se requiere que el metal se solidifique con las partículas suspendidas en la matriz, esto con el fin lograr la dispersión de las partículas [93].

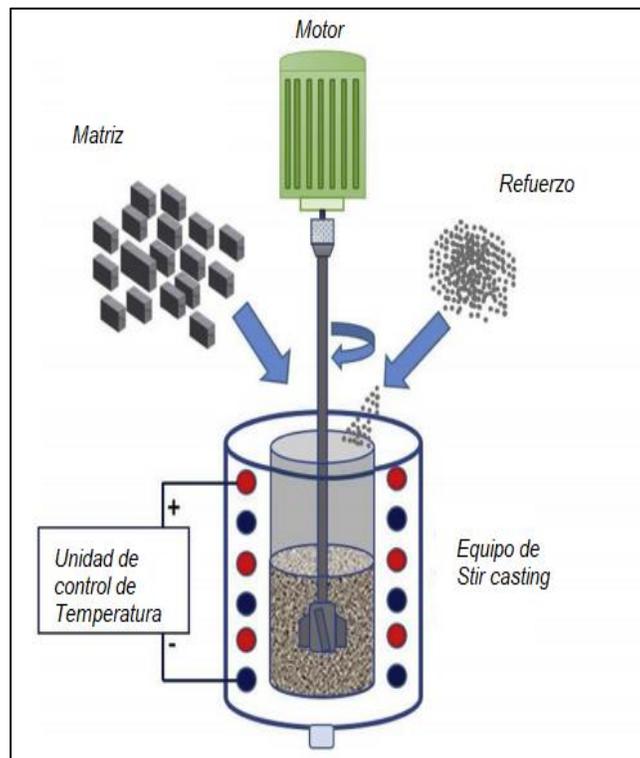


Gráfico 9. Esquema general del Stir Casting. Tomada de: [94]

Algunas características y consideraciones que se deben tener en cuenta para hacer uso de esta técnica son:[43,44]:

- El proceso de distribución de los refuerzos en el metal fundido resulta ser complicado, en algunos casos se presentan aglomeraciones de los refuerzos.
- La mojabilidad de los constituyentes del material compuesto resulta de vital importancia para la transmisión de cargas entre la matriz y el refuerzo.
- Porosidad final en los componentes obtenidos por esta técnica.
- Reacciones químicas entre los constituyentes del compuesto a elaborarse por esta ruta.
- La densidad, forma, tamaño y fracción volumétrica de la partícula afectará directamente la aglomeración de los refuerzos.
- El comportamiento reológico del metal se verá afectado por la reacción que se presente al adicionar las partículas a la matriz metálica fundida.

- Si ocurre atrapamiento de gases durante el proceso, generará una distribución pobre de las partículas en el metal fundido, incrementando además la porosidad del componente final.
- Los parámetros de mezclados deben ser los adecuados para que la distribución de las partículas se realice de manera uniforme en el eje longitudinal y en el eje axial.

- **Compocasting**

El proceso de *Compocasting* está basado en la técnica de *Rheocasting*, la cual es una técnica utilizada para el procesado de MMCs y consiste en aprovechar los estados semisólidos de un metal fundido, esto ocurre cuando el metal se encuentra entre su temperatura de *solidus* y su temperatura de *liquidus*. Una vez el material se someta a una fuerte agitación, las dendritas formadas por este estado semisólido se romperán y tomarán forma de partículas redondas generando de esta manera un aumento considerable en la fluidez del metal líquido [78]. Se han utilizado dos tipos de procesos de *Rheocasting*, el esquema general se observa en el **Gráfico 10**.

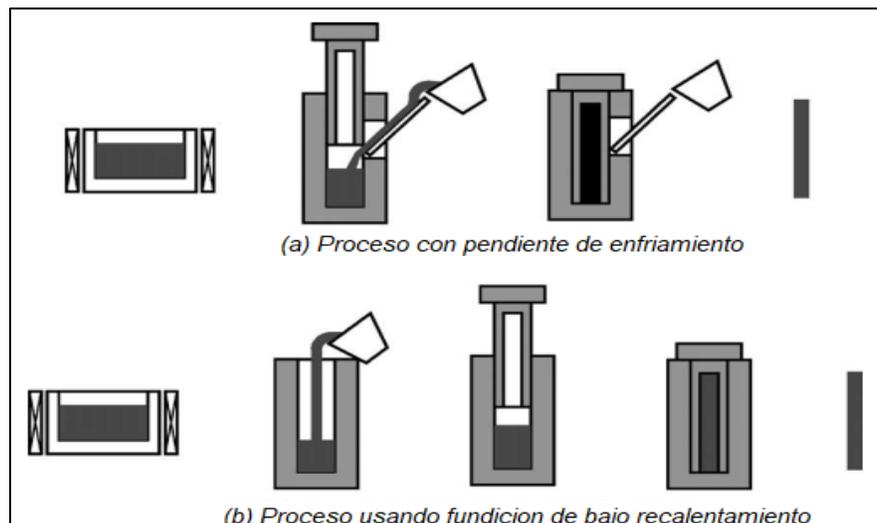


Gráfico 10. Esquema general del *Rheocasting*. (a) Pendiente de enfriamiento. (b) Molde precalentando. Tomado de: [95]

El proceso de *Compocasting* o *Rheocasting* para la fabricación de MMCs posee las siguientes características [35,45]:

- Al estar en un estado semisólido, la viscosidad del material metálico se ve incrementada haciendo que sea posible dispersar las partículas reforzantes de manera relativamente sencilla.

- Para la dispersión se pueden utilizar fuerzas mecánicas que actúan directamente sobre la mezcla haciendo uso de un agitador, o también de manera externa haciendo uso de fuerzas magnéticas.
- Se obtiene una estructura de grano más homogénea y se reduce la macro segregación.
- En el proceso (a) del **Gráfico 10** el metal se vuelve semisólido en la rampa de enfriamiento antes de llegar al molde, una vez allí se agregan las partículas y se procede a realizar la agitación.
- En el proceso (b) del **Gráfico 10** el molde se encuentra precalentado generando una nucleación en la parte inferior del molde, esto permite un crecimiento de granos esféricos primarios. En general es un proceso más simple que utilizar rampas de enfriamiento.

2.10.2 Procesos en estado sólido

A. Metalurgia de polvos:

El proceso de PM (Por sus siglas en inglés para *Powder Metallurgy*) es una técnica de procesamiento convencional y que se ha usado para la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica. Esta técnica facilita la consolidación de compuestos particulados y se podrían obtener propiedades más homogéneas (comparadas con refuerzos continuos como fibras), generalmente sus costos de procesamiento son más económicos que otros procesos. Adicionalmente, el uso de refuerzos particulados permite que los compuestos sean procesados posteriormente por técnicas complementarias como: rolado en caliente, forja en caliente, extrusión en caliente y maquinado, adicionalmente, la técnica de fabricación reduce la probabilidad de reacciones entre los constituyentes debido a que las temperaturas del proceso son inferiores al punto de fusión del material matriz.[46,47]. El proceso de PM se vuelve atractivo debido a que presenta algunas características mejoradas respecto a otras técnicas de procesamiento de compuestos de matriz metálica, a continuación se mencionan algunas de ellas [98]:

- Versátil para el uso de diferentes matrices metálicas para la fabricación del MMCs.
- Se pueden utilizar diferentes tipos de refuerzos, ya que se evita la segregación que se produce en las rutas metodológicas como el procesamiento

en estado líquido.

- Algunas aleaciones que presentan estados de no equilibrio pueden ser usadas debido a la rápida solidificación del material.
- Se pueden utilizar grandes fracciones volumétricas del refuerzo, lo que aumenta considerablemente el módulo de elasticidad del compuesto y adicionalmente reduce los coeficientes de expansión térmica que se pueden encontrar en algunas aleaciones metálicas usadas como matrices.

La representación esquemática del proceso se muestra en el **Gráfico 11**, el cual posee la siguiente ruta experimental [36,49]:

- Mezclado de polvos (Matriz y refuerzo), este mezclado se puede dar en una suspensión en seco o una suspensión líquida ya que lograr una mezcla homogénea resulta ser un factor crítico para el buen desempeño del compuesto.
- Consolidación (Prensado y sinterizado). La preforma previamente consolidada se calienta a temperaturas por debajo de su punto de fusión para permitir los procesos difusivos, esto se conoce como sinterizado. Como recomendación se debe evitar sobrepasar la temperatura de solidus de la matriz para lograr una mejor mojabilidad entre matriz y refuerzo.
- Procesado secundario (Extrusión, rolado, y en general procesos convencionales utilizados en aleaciones metálicas)

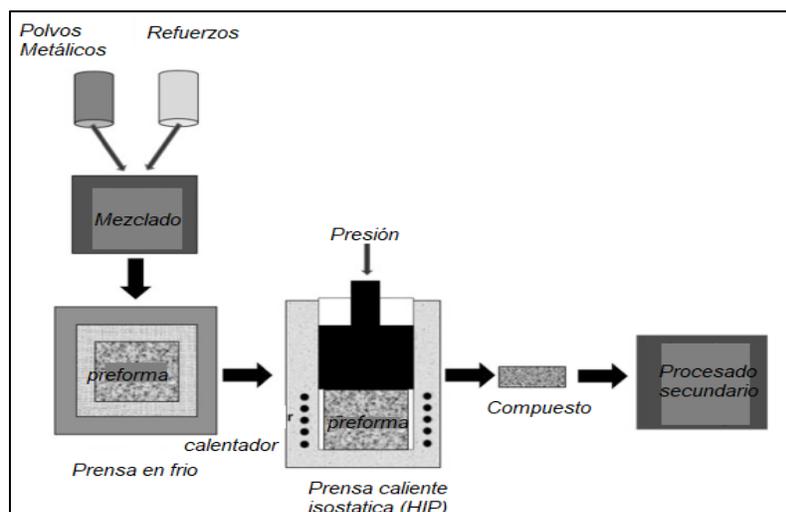


Gráfico 11. Esquema de proceso de PM. Tomada de:[79]

Algunos problemas que puede tener el procesamiento por PM incluyen la aglomeración severa de los refuerzos, especialmente con el uso nano-refuerzos, esto se debe principalmente a la diferencia de tamaños que existen entre los refuerzos y las matrices. Para lograr una correcta y homogénea dispersión de las partículas, es necesario que ambos materiales tengan una diferencia en tamaños relativamente pequeña, lo cual generalmente no sucede y que no permite la obtención de una mezcla de buenas prestaciones para su posterior procesado [99]. A pesar de las ventajas, también se ha encontrado que los polvos que se utilizan para la formación de compuestos vía PM pueden ser altamente reactivos y potencialmente explosivos, limitando de esta manera el proceso de fabricación [98].

B. Técnica de unión por difusión o *Diffusion Bonding*

Esta técnica de procesamiento de materiales compuestos de matriz metálica se usa generalmente para el reforzamiento de matrices con fibras continuas unidireccionales. Las fibras son colocadas entre laminas del metal, esta secuencia es repetida hasta que se forme un apilamiento del material, posteriormente se aplica un proceso de eliminación de gases, para finalmente ser sinterizadas y formar el compuesto, como se puede ver esquemáticamente en el **Gráfico 12** [78]. Esta técnica también se ha utilizado para la consolidación de compuestos metálicos con refuerzos discontinuos (fibras cortas, whiskers, partículas), sin embargo, se han encontrado problemas sobre todo en el procesamiento de matrices metálicas de aluminio debido a las capas de óxido o alúmina que pueden formarse durante el proceso, dificultando la unión de la matriz metálica con los refuerzos [50–52].

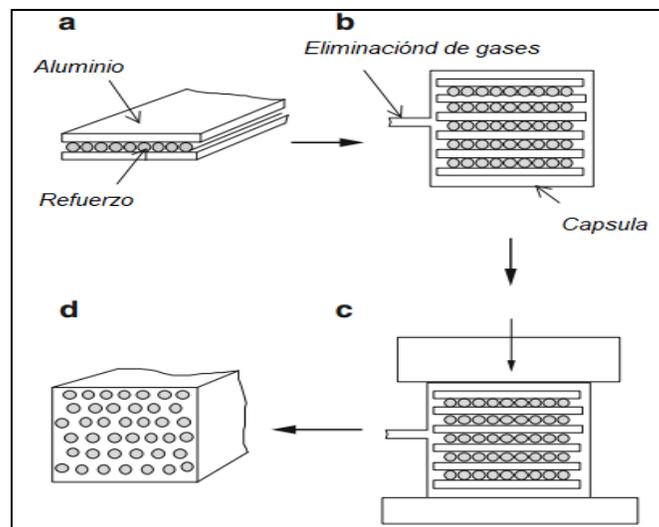


Gráfico 12. Unión por Difusión. (a) Aluminio y fibras. (b) Encapsulado y eliminación de gases. (c) Compactado en caliente. (d) Compuesto final
Tomada de: [78]

2.11 Materiales nanocompuestos

En esta sección se relacionarán algunas de las generalidades de los nano-refuerzos de interés en este trabajo de grado, haciendo un especial énfasis en CNTs y rGO, los procesos de producción de nanocompuestos de matriz polimérica y los procesos de nanocompuestos de matriz metálica.

2.11.1 Los nanotubos de carbono (CNTs):

Los CNTs son estructuras alotrópicas del carbono y algunas de ellas se observan en el **Gráfico 13**, la cual se forman por el enrollado de una lámina de grafito sobre sí misma. Los nanotubos se clasifican en dos categorías principales: de pared simple (SWCNTs por sus siglas en inglés para *Single Wall*) y también nanotubos de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés para *Multi Wall*). Poseen buenas propiedades que permiten utilizarlos en diversas aplicaciones, algunas de ellas incluyen: Baja densidad, alta resistencia, alto modulo, buena conductividad, etc. [91,92]. Pero también una de sus principales desventajas es la alta aglomeración que a fin de cuentas representa baja dispersión y una disminución de las propiedades cuando estos son usados como refuerzos en los compuestos. Con el fin de disminuir la aglomeración en los compuestos se ha usado la funcionalización de los CNTs la cual ayuda a mejorar considerablemente este factor crítico [105].

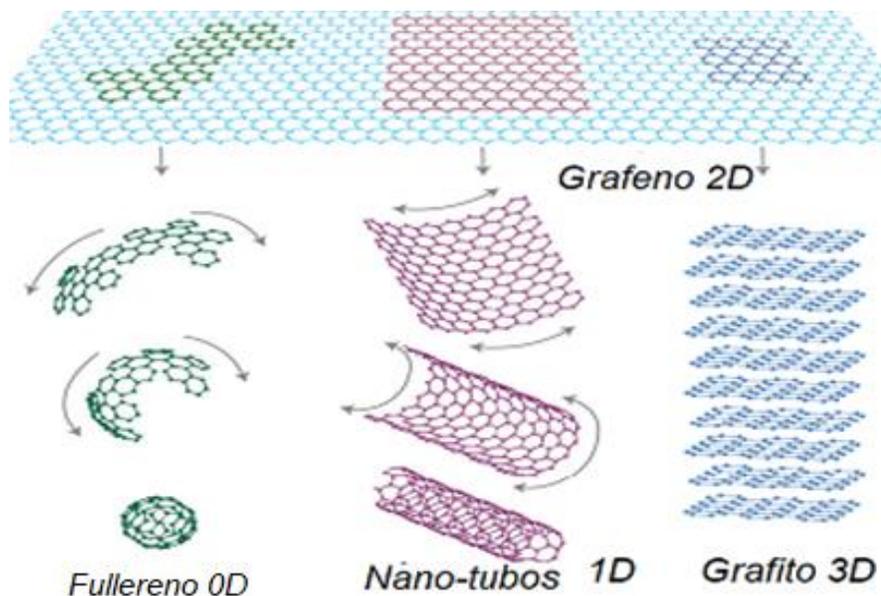


Gráfico 13. Estructuras Alotrópicas del Carbono. Tomada de:[106]

Los CNTs se producen y sintetizan por medio de diferentes técnicas que además

permiten en algunos casos añadir elementos sustitucionales que actúan como “dopantes” o estabilizadores de los CNTs, brindándoles propiedades mejoradas y haciendo que sean aptos para diferentes aplicaciones. Entre las técnicas más comunes de producción es posible encontrar: Método de arco eléctrico, ablación láser, CVD asistida por plasma y deposición química de vapores (CVD) [107].

2.11.2 Los óxidos de grafeno reducidos (rGO):

El grafeno puede ser definido como una capa de átomos de carbono organizados de forma hexagonal y tal como se observa en el **Gráfico 13** puede ser utilizado como la base de construcción de otras estructuras carbonosas, como las estructuras de los fullerenos, de los CNTs o para la formación de estructuras del grafito [35]. Algunas otras características del grafeno incluyen: material bidimensional, mayor flexibilidad que las fibras de carbono, es hidrofóbico, inerte (no reacciona con el oxígeno del ambiente), posee una conductividad térmica y eléctrica altas; inclusive mayor que el cobre o la plata [108]. El grafeno es un material que puede alcanzar módulos de Young cercanos a los 1TPa, pero a diferencia de los CNTs su producción es económica y también se puede funcionalizar químicamente, sin embargo, algunas de estas propiedades mencionadas anteriormente solo han sido alcanzadas con algunas técnicas de producción (exfoliación mecánica) y no se ha visto una total equivalencia en otras técnicas de producción [109], limitando de esta manera su uso extensivo en aplicaciones industriales. Algunas de estas técnicas de obtención de grafenos utilizadas incluyen [58-60]:

- Exfoliación mecánica
- Crecimiento epitaxial
- Exfoliación de fases líquidas del grafeno
- Deposición química de vapores (CVD)
- Reducción química o térmica de los óxidos (rGO)

El método más utilizado y considerado uno de los más rápidos para la obtención del grafeno es la reducción de los óxidos de grafeno (rGO) y es una de las soluciones para procesamiento de grafeno de manera extensiva. Este proceso involucra dos pasos principales que se detallará más adelante. Sin embargo a modo de resumen inicialmente se obtienen los óxidos de grafito usando la técnica metodológica denominada *Hummers*, seguidamente los óxidos de grafito se exfolian en óxidos de grafeno [110] y posteriormente se reducen térmicamente.

2.12 Nanocompuestos de matriz polimérica:

Para el interés de este trabajo se hace necesario realizar una revisión de las

diferentes técnicas de producción de compuestos delgados reforzados con CNTs y rGO en matrices polímeros, este tipo de compuestos servirán como vehículo de inclusión en la matriz metálica. En el caso de los CNTs algunos autores [100–103] coinciden que se requieren procesos adicionales como la alineación para una mejor respuesta mecánica del refuerzo en el compuesto ya que los nanotubos tienen mejores propiedades en su dirección axial [103], este tipo de metodologías no se incluirán puesto que el objeto de estudio principal está focalizado en los rGO, que debido a su naturaleza bidimensional no requieren una alineación. Existen dos métodos para preparar nanocompuestos PMCs reforzados con grafeno o afines como la polimerización *in situ*, y la mezcla de soluciones (*solution mixing*) [116].

2.12.1 Mezclado de soluciones o *solution mixing*

La técnica de *solution mixing* ha sido utilizada para el procesamiento de diferentes materiales nanocompuestos de matriz polimérica, generalmente películas delgadas de plásticos con diferentes tipos de refuerzos [105-107]. Esta técnica es considerada una de las técnicas más económicas y sencillas de realizar comparada con técnicas como la polimerización *In situ* [120], sin embargo, una de sus principales desventajas es la alta aglomeración de sus refuerzos en la matriz debido a los dimensiones nanométricas de los refuerzos, esta problemática se ve sopesada con el uso de un cosolvente y posterior mezclado de ambos constituyentes lo cual mejora considerablemente la dispersión, en todo caso esto, solo aplica a los polímeros que se puedan disolver [121]. Debido a la estructura química de los rGO y la presencia de grupos hidrofílicos se ha encontrado una buena dispersión de los rGO cuando son añadidos con el polímero en un medio acuoso, mejorando la interacción entre polímero y refuerzo de manera significativa [122].

2.12.2 Polimerización *in situ*

Esta técnica es generalmente utilizada en polímeros termoendurecibles [123], la técnica consta de los pasos que se menciona a continuación: Dispersión de los refuerzos en un precursor de la matriz también conocido como monómero. Luego bajo ciertas condiciones y en el momento adecuado, se añade un catalizador consiguiendo la polimerización. Algunas ventajas de este procedimiento incluyen la dispersión directa de las nanopartículas, evitando las aglomeraciones y mejorando el comportamiento interfacial entre matriz y refuerzo [124].

2.13 Nanocompuestos de matriz metálica:

En esta sección se abarcarán algunas de las técnicas de procesamiento de materiales nanocompuestos de matriz metálica que se han reportado para rGO, Está claro que el avance e investigación en la fabricación de compuestos metálicos reforzados con

rGO se encuentra en una etapa muy temprana, algunas técnicas usadas para Metales-CNT podrían replicarse en compuestos metálicos de rGO, como el proceso tipo *Sándwich* que es de interés especial para el desarrollo de este trabajo.

2.13.1 Metalurgia de polvos

Se ha encontrado que una de las técnicas más utilizadas para la fabricación de compuestos de Al-rGO es la metalurgia de polvos [125]. Los procesos de PM varían únicamente su técnica previa de dispersión de los polvos de rGO de la cual la más usada es la dispersión por medio de molino de bolas.

2.13.2 Semi-metalurgia de polvos

Esta técnica consiste en un proceso de metalurgia de polvos, pero con un factor diferenciador fundamental el cual es utilizar un medio solvente para predispersar los rGO y después se adicionan los polvos del metal a reforzar, para lograr un adecuado proceso de sinterizado el solvente y los surfactantes son filtrados. Una vez realizado este proceso los constituyentes se pueden consolidar con sinterizado convencional, prensado en caliente, sinterizado por *spark plasma*, extrusión en caliente, etc. Esta técnica muestra bastante mejoría en la dispersión e interacción de los grafenos con las partículas del metal [126].

2.13.3 Mezclado a nivel molecular o *Molecular mixing*

Los procesos en estado sólido como el PM presentan grandes retos debido a la baja mojabilidad de los refuerzos de rGO con el metal, por lo cual, técnicas como mezclado a nivel molecular se ha convertido en una opción para estos casos como lo es para el caso de compuestos de cobre-grafeno, y que finalmente se hace postproceso de sinterizado vía *spark plasma* [127]. Esta técnica consiste en unir grupos funcionales en las láminas de grafeno para posteriormente crear enlaces químicos con la matriz metálica. Como paso siguiente que se debe hacer es el SPS (por sus siglas en inglés *spark plasma sinterizing*) que haciendo uso del calentamiento local consolida los polvos de manera rápida. Este método mejora además la dispersión de los nanorefuerzos.

2.13.4 Fabricación *in situ*

Esta técnica de procesamiento consiste en hacer crecer las láminas de grafeno sobre el metal, evitando de esta manera procesos posteriores de dispersión, esto permite entre otras cosas una correcta distribución de los reforzantes y una conservación de las estructuras del grafeno. Finalmente se hace un proceso de consolidación haciendo uso de las técnicas comunes [126].

2.13.5 Procesos en estado líquido

Como se estudió anteriormente, algunas técnicas de procesado en estado líquido han sido utilizadas para reforzar compuestos metálicos con grafenos, siendo la más popular la técnica de *stir casting*. Sin embargo, una de las dificultades que se han encontrado es la tendencia a flotar de los grafenos, esto debido a su baja densidad. También es común una alta tendencia a las aglomeraciones de los reforzantes y a los daños en la estructura del grafeno debido a las altas temperaturas usadas en el proceso para la fabricación de MMCs [125].

2.13.6 Electrodeposición

Esta técnica ha sido utilizada con el fin de fabricar compuestos para aplicaciones superficiales, generalmente películas como recubrimientos [116,117]. Dado a la naturaleza hidrofílica de los rGO se ha logrado una buena dispersión con las técnicas de baño comunes de electrodeposición. Algunos estudios han conseguido un aumento considerable en la resistencia a la corrosión de las películas reforzadas con los grafenos [130].

2.13.7 Procesado tipo *Sándwich*

La técnica de tipo *sándwich* es sencilla y de fácil replicación, consiste en realizar un apilado de láminas intercaladas de metal con un polímero en el cual se han previamente dispersado los nanorefuerzos. Posteriormente se aplica un proceso de compactado en caliente que evapora el polímero y gracias a la difusión se incorporan los refuerzos en la matriz metálica. La técnica ha sido utilizada de manera exitosa en compuestos metálicos de Mg-CNT y Al-CNT como se describe en mayor detalle en el estado del arte [21,111,117]. Aún no se han visto reportes del uso de esta técnica en compuestos metálicos reforzados con rGO.

3. ESTADO DEL ARTE: USO DE NANO-REFUERZOS GRAFÉNICOS EN PMCS Y MMCS

En los últimos años, la adición de nano-refuerzos carbonosos en PMCs ha abierto un área interesante en la ciencia de los materiales. Estos compuestos muestran una mejora considerable en las propiedades que normalmente no se pueden lograr utilizando materiales convencionales. La obtención de mejoras en las propiedades se correlaciona fuertemente con la microestructura del nanocompuesto, que depende significativamente de la afinidad entre las fases que los componen y de los adecuados procesos de manufactura [116]. Lograr la buena dispersión de nano-refuerzos como los rGOs, permite obtener incrementos significativos en las propiedades mecánicas del compuesto final. Se debe tener presente que, cuando las fracciones volumétricas de los nano-refuerzos no son las adecuadas, se pueden presentar problemas de dispersión como la presencia de aglomerados, que disminuyen considerablemente la respuesta mecánica del compuesto por ser puntos de concentración de esfuerzos [132].

Isaza C. et al., 2018 [133] evaluaron la incidencia del grado de dispersión y la alineación de CNTs sobre las propiedades mecánicas de matrices PVA reforzadas. La agitación asistida por ultrasonido resultó ser efectiva para el logro de la buena dispersión de los CNTs en soluciones de PVA. Los autores reportaron un aumento considerable de las propiedades mecánicas de las películas de PVA-CNTs. Se obtuvo una dispersión homogénea de los CNTs (0.5 % en peso con relación al PVA en polvo) cuya orientación fue lograda mediante la aplicación de tensión mecánica. La incorporación de los CNTs permitió incrementar el módulo de elasticidad pasando de 1 a casi 8 GPa. La dispersión del nano-refuerzo fue evaluada mediante técnicas de microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés para *transmission electron microscopy*) y distribuciones estadísticas de la medición de las distancias entre los nano-refuerzos. Por su parte, Bagotia et al., 2018, emplearon esta técnica para reforzar policarbonato (PC). Con la adición de 1 % en peso de rGOs funcionalizados y lograron un incremento en el módulo de elasticidad del 73 %, respecto al PC no reforzado [134].

Por otro lado, en la investigación realizada por Wu et al. en 2019 [135] estudiaron la respuesta en las propiedades mecánicas de películas de almidón y PVA reforzadas con rGOs. Para este estudio se empleó el método de la mezcla de soluciones con concentraciones de 1, 2, 3, y 4 mg ml⁻¹. Se evidenció un aumento en la resistencia a la tensión para las concentraciones de 1 a 3 mg*ml⁻¹ pasando de 18.40 MPa a 23.13, 25.28 y 20.78 MPa, respectivamente. De igual manera, hubo mejoras en la

estabilidad térmica de los PMCs obtenidos.

En otros estudios relacionados con la fabricación y evaluación de compuestos PVA-rGOs se han encontrado posibles aplicaciones como componentes de electrodos flexibles de supercondensadores [136], Aero-geles para la inmovilización de enzimas [137], y películas protectoras de sensores de fibra óptica, entre otras. [138] Paralelamente, también se han fabricado películas PVA-CNTs mediante diferentes técnicas como mezclado de soluciones (*solution mixing*) las cuales, también han sido implementadas para la investigación en compuestos PVA-rGOs [139].

Qi et al. [140] evaluaron el tiempo de dispersión por ultrasonido y como este afecta la estructura y los componentes de un compuesto tipo PVA/GO (Óxidos de grafeno) encontrando que el punto crítico para cambios en la estructura de los grafenos es aproximadamente una hora y adicionalmente mayores tiempos a este punto crítico ocasionan un reapiamiento de las láminas de los óxidos de grafeno, por lo que la dispersión se puede ver directamente afectada por los parámetros de la sonicación.

Debido a las altas propiedades de las estructuras nanométricas mencionadas, éstas también se han incorporado en MMCs. En la actualidad varios refuerzos como carburos y algunos óxidos [33] son usados para reforzar materiales metálicos, enfrentando algunos inconvenientes como la dispersión, alineación y un buen anclaje interfacial entre éstos y las matrices metálicas. La evolución en las técnicas de procesamiento del compuesto ha ido arrojando buenos resultados en cuanto al incremento de las propiedades mecánicas del compuesto final. Técnicas como la metalurgia de polvos y fusión y solidificación para la fabricación de nanocompuestos presentan problemas de dispersión [141]. En algunos casos y bajo condiciones de manufactura controladas se ha logrado aumentar la dispersión del nanoreforzo. Técnicas de reforzamiento superficial como deposiciones electroquímicas y aspersion térmica han tenido buenos resultados, sin embargo, no refuerzan el material a nivel volumétrico y se restringe a aplicaciones tribológicas y funcionales superficiales [34]. Algunas técnicas alternativas como la de tipo sándwich han dado buenos resultados, y esta será la técnica seleccionada en un estudio posterior para la obtención de MMCs. En el **Gráfico 14** se muestra en términos generales las técnicas de fabricación de MMCs nano-reforzados.

En cuanto al uso de CNTs y rGOs en MMCs, diferentes publicaciones hacen referencia a las técnicas de fabricación más empleadas. Un ejemplo de esta es el GO mezclado con el metal en presencia de agentes químicos. Una vez formada la estructura del MMC, los GOs se reducen *in situ*, esta técnica también ha sido

utilizada para el procesamiento de nanocompuestos de oro, platino y paladio. También se han explorado técnicas de mezclado mecánico que no involucran reacciones químicas, y técnicas de electrodeposición que son utilizadas en obtención de películas delgadas [35].

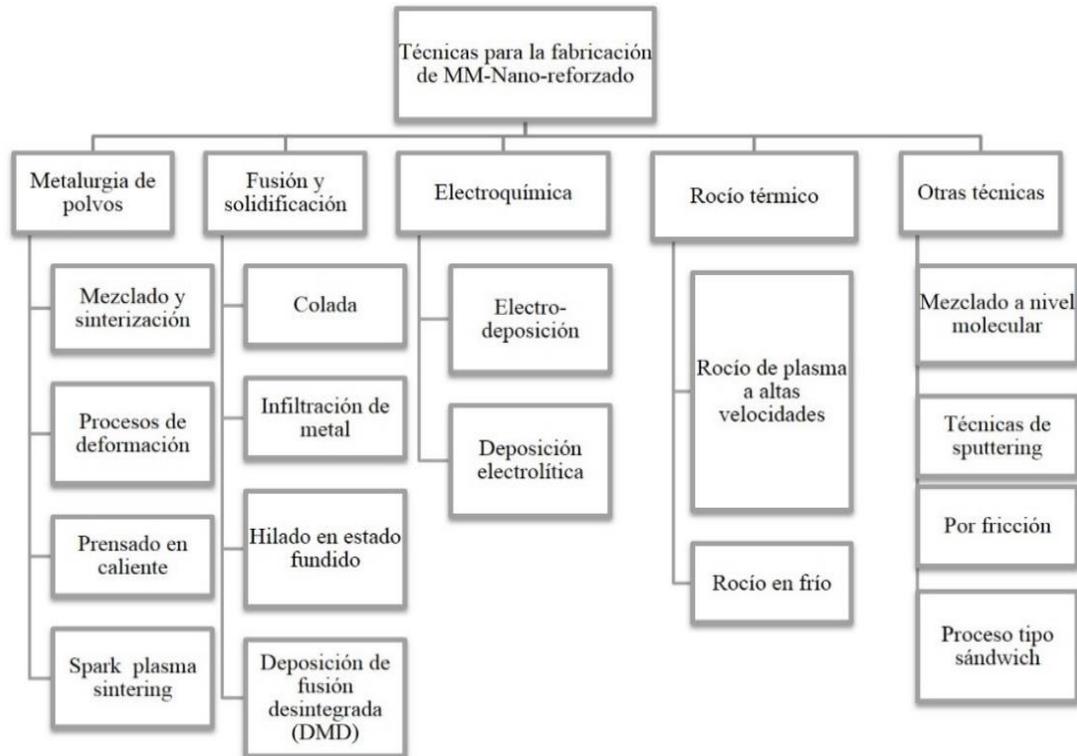


Gráfico 14. Técnicas de fabricación de MMCs nano-reforzados.

Otros autores han propuesto técnicas de metalizado para los CNTs en aras de mejorar su dispersión en aluminio fundido. En dicho proceso los CNTs se cubren con una película metálica de cobre para posteriormente ser añadidos a la colada de aluminio. Con ello, se mejora sustancialmente la dispersión de los nanorefuerzos, sin embargo, la implementación de este proceso resulta bastante costoso y de difícil replicación [77]

En otros casos, para el procesamiento de MMCs reforzados con CNTs, se ha optado por el uso de técnicas tanto convencionales como no convencionales presentando sus ventajas y desventajas. Las técnicas por metalurgia de polvos aún generan grandes retos puesto que su uso no permite una buena dispersión y, además, se pueden ocasionar daños a la estructura de los CNTs y rGOs cuando se aplican altas presiones y temperaturas [142]. En otras técnicas como la deposición electroquímica (para aplicaciones no estructurales), se conserva la integridad de la estructura del nanorefuerzo, no obstante, se sigue presentando una dispersión

pobre.

En otras técnicas novedosas como la pulverización catódica o *sputtering* se dispersan nanopartículas metálicas sobre los CNTs con el fin de incrementar la mojabilidad de los CNTs con las matrices metálicas. Por su parte, en la técnica tipo sándwich en frío, se rocían CNTs dispersados en acetona sobre capas alternadas de cobre o aluminio, que posteriormente se rolan en frío para ser recocidas a altas temperaturas. Aplicando dicha metodología se logra una buena dispersión y el aumento en la densidad de dislocaciones o defectos en la red cristalina de los metales, que resulta en un aumento de las propiedades mecánicas [34].

Lal et al. [143] fabricaron compuestos de matriz metálica de cobre reforzados con CNTs haciendo uso de técnicas de mezclado a nivel molecular combinada con molinos de bolas, posteriormente la mezcla fue procesada vía metalurgia de polvos. Se evidenció una buena dispersión de los CNTs en la matriz metálica por técnicas de microscopía. Se variaron las concentraciones de CNTs en 0, 0.5, 1 y 1.5 % de porcentaje en peso, logrando esfuerzos de compresión 275,350, 521 y 633 MPa respectivamente. También una mejoría considerable en el esfuerzo a flexión del material reforzado comparado con el cobre sin reforzar.

Sahraei et al. [144] prepararon compuestos de matriz metálica de cobre haciendo uso de mezclado por molino de bolas y posteriormente un compactado en caliente, previo al proceso de molino de bolas los autores realizaron una dispersión previa en una mezcla de acetona y la sometieron a un proceso de ultrasonido por alrededor de 15 minutos, después por procesos de goteo y evaporando la acetona se adicionaron los CNTs al molino con los polvos de cobre. Con porcentajes de 1% de MWCN se obtuvieron mejoras en la microdureza del material de 1,7 a 2,1 % más que el cobre sin reforzar.

Bustamante et al. [145] fabricaron MMCs de matriz de aluminio con CNTs como refuerzo haciendo uso de técnicas de fundición o molienda mecánica (*Mechanical milling*), variando los tiempos de la mezcla se encontró que el tamaño mínimo de partículas se logra con 20h de mezclado, y que a mayor concentración, el tiempo del proceso debe ser mayor alcanzado 30h para porcentajes de 5% de peso de CNTs. Los autores observaron una buena interfase entre la matriz y el refuerzo, pero también se evidenció aglomeraciones en algunos puntos y adicionalmente, concluyeron que se pueden presentar daños en los reforzantes cuando los tiempos del proceso son demasiado largos.

Procesos más cercanos al foco de investigación de este proyecto incluyen los reportados en publicaciones como la de Wang et al., 2012. En dicho trabajo se empleó una metodología denominada *flake route* o técnica de hojuelas, (semi metalurgia de polvos) donde los rGOs fueron inicialmente dispersados en el agua, de manera paralela se incorporaron hojuelas de aluminio en una solución de PVA. Los rGOs fueron incorporados en esta solución de PVA mediante goteo; una vez completada la mezcla con la asistencia de agitación magnética, la muestra se calentó a 550 °C para degradar térmicamente el PVA y así obtener las hojuelas Al-rGOs. Finalmente, las hojuelas fueron compactadas para obtener el material compuesto. Con la adición de 0.3% en peso de rGOs se logró incrementar el esfuerzo a tensión de 150 a 250 MPa [146].

Li et al. [147] realizaron compuestos de matriz metálica de cobre reforzados con rGO obtenidos por medio del proceso *Hummers*, inicialmente se dispersaron los grafenos en agua destilada por medio de ultrasonido, posteriormente se añadieron polvos de cobre y se sometieron a ultrasonido. Después los polvos se secaron en horno a temperatura controlada para finalmente ser sinterizados vía *spark plasma*. El compuesto de aproximadamente 0,6% en peso de grafenos mostró una mejoría en el esfuerzo último (47,7%) y en el límite elástico (75,6%) respecto al material sin reforzar. Algunos defectos en la superficie de los grafenos se encontraron debido al proceso de sinterizado.

Chu y Chengchang [148] investigaron los cambios en las propiedades mecánicas de un compuesto metálico de cobre reforzado con grafenos haciendo uso de metalurgia de polvos previa dispersión y mezclado por *mechanical milling*. Los autores lograron obtener mejoras del esfuerzo a tensión y módulo de Young de 114 y 37 % respectivamente con un 8 % en peso de reforzantes. Algunas aglomeraciones se presentaron en el compuesto final induciendo la aparición de porosidades debilitando de esta manera la respuesta mecánica del compuesto final. Otros inconvenientes incluyeron: baja mojabilidad que se traduce en baja relación interfacial.

Bustamante et al. [149] realizaron un compuesto de matriz metálica reforzado con nanohojuelas de grafeno vía molienda mecánica para posteriormente ser sinterizados por procesos de compactación. Los autores lograron obtener mejoras en la dureza *vickers* del material aumentando los tiempos del proceso, como consecuencia del aumento del tiempo del proceso se formaron compuestos amorfos en los refuerzos y adicionalmente encontraron la formación de carburos de aluminio

debido a la reacción del grafeno con la matriz de aluminio.

Finalmente, se ha evidenciado que mediante la implementación de la técnica tipo *sándwich* modificada se logran mejoras significativas sobre las propiedades mecánicas de los MMCs desarrollados. En la investigación llevada a cabo por Isaza se obtuvieron compuestos tipo Al-CNTs, donde los autores dividieron el proceso de fabricación en dos etapas: la dispersión previa del nano-refuerzo en una matriz polimérica, y la subsecuente compactación en caliente de las láminas poliméricas y metálicas. Se encontraron mejoras considerables en la resistencia, presentando incrementos del 18 y 52 % para concentraciones en peso de CNTs de 0.5 y 2 %, respectivamente. Asimismo, se evidenció un aumento en el límite de fluencia de 65 y 130 %, y límites elásticos de 27 y 66%, respectivamente comparado con aluminio sin reforzar [123]. En un trabajo más reciente, Duarte M. et al. [131], emplearon la técnica tipo *sándwich* para la obtención de aleaciones de magnesio reforzadas con CNTs. Se evidenció mejoras en el módulo elástico de 100, 110 y 130 % para concentraciones CNTs en peso del 0.25, 0,5 y 1 %, respectivamente.

En este proyecto se definió una ruta metodológica para la fabricación de nanocompuestos tipo PVA-rGOs para su uso como vehículo de inclusión de nano-refuerzos carbonosos en MMCs obtenidos por la técnica tipo *sándwich*. Para la obtención de los PVA-rGOs se usó la técnica *solution mixing* asistida con ultrasonido, y sobre el compuesto polimérico reforzado se realizaron diferentes pruebas y ensayos con el fin de evidenciar el grado de dispersión de los nanorefuertos en la matriz. Finalmente, con el compuesto polimérico que mejor respuesta obtuvo se fabricó de forma preliminar un compuesto metálico por medio de la técnica tipo *sándwich*.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se emplearon principalmente la base de datos científica *Science Direct*. Así mismo, se usaron otras plataformas tales como *Scopus* y *Google scholar*, revistas de divulgación científica digitalizadas, artículos publicados por departamentos de distintas universidades, tesis doctorales sobre la materia de estudio, entre otras fuentes. Las palabras clave para la búsqueda fueron: Materiales Compuestos de Matriz Polimérica (PMCs), Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMCs), Nano-refuerzos de carbono, Óxidos de Grafeno reducidos (rGOs), Desempeño Mecánico. Se estableció como punto de partida que la información a manejar fuera de libre acceso y que, en lo posible, no contaran con una antigüedad superior a 10 años salvo algunas excepciones. En el **Gráfico 15** muestra el esquema general de la metodología experimental realizada.

La metodología experimental propuesta se dividió en tres etapas: (i) Síntesis de rGOs y fabricación de compuestos tipo PVA-rGOs. (ii) Cuantificación y análisis del grado de dispersión de los rGOs en las matrices PVA y caracterización mecánica de los laminados PVA-rGOs obtenidos. (iii) Estudio preliminar de la incidencia de la incorporación de nanorefuerzos de carbono en MMCs sobre las características finales de dichos composites.

ETAPA 1: síntesis de rGOs y fabricación de compuestos tipo PVA-rGOs

Oxidación química de grafito: método de Hummers modificado:

Se utilizó un matraz de vidrio con capacidad de 2 L, el cual posee una tapa de tres bocas para adaptar un sistema de condensación, un embudo de decantación y un agitador mecánico de paletas con recubrimiento en teflón. En este método se emplearon cantidades adicionales de los reactivos para oxidar grafito comercial (presentación en polvo, con tamaño de partícula $d < 20 \mu\text{m}$, marca *Aldrich*), el cual sirvió como precursor de carbono.

Inicialmente, se introdujo en el matraz 7.5 g de grafito sintético, 7.5 g de nitrato de sodio (NaNO_3) y 360 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A esta mezcla, se le añadió muy lentamente 45.0 g de permanganato de potasio (KMnO_4), manteniendo la agitación mecánica (250 rpm) a temperatura ambiente. La reacción se mantuvo por 3 h. Posterior a ello, se adicionó muy lentamente 1.5 L de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3 % en relación de volumen. La mezcla se agitó por 2 h, controlando que la temperatura no excediera los 50 °C. Todo el proceso requirió el uso de campana de extracción y baño de agua para refrigerar el matraz durante la ocurrencia de las

reacciones de oxidación exotérmicas. Como resultado de la oxidación de grafito se obtuvieron lodos de óxido de grafito (GrO), los cuales fueron lavados con agua destilada hasta obtenerse un pH neutro.

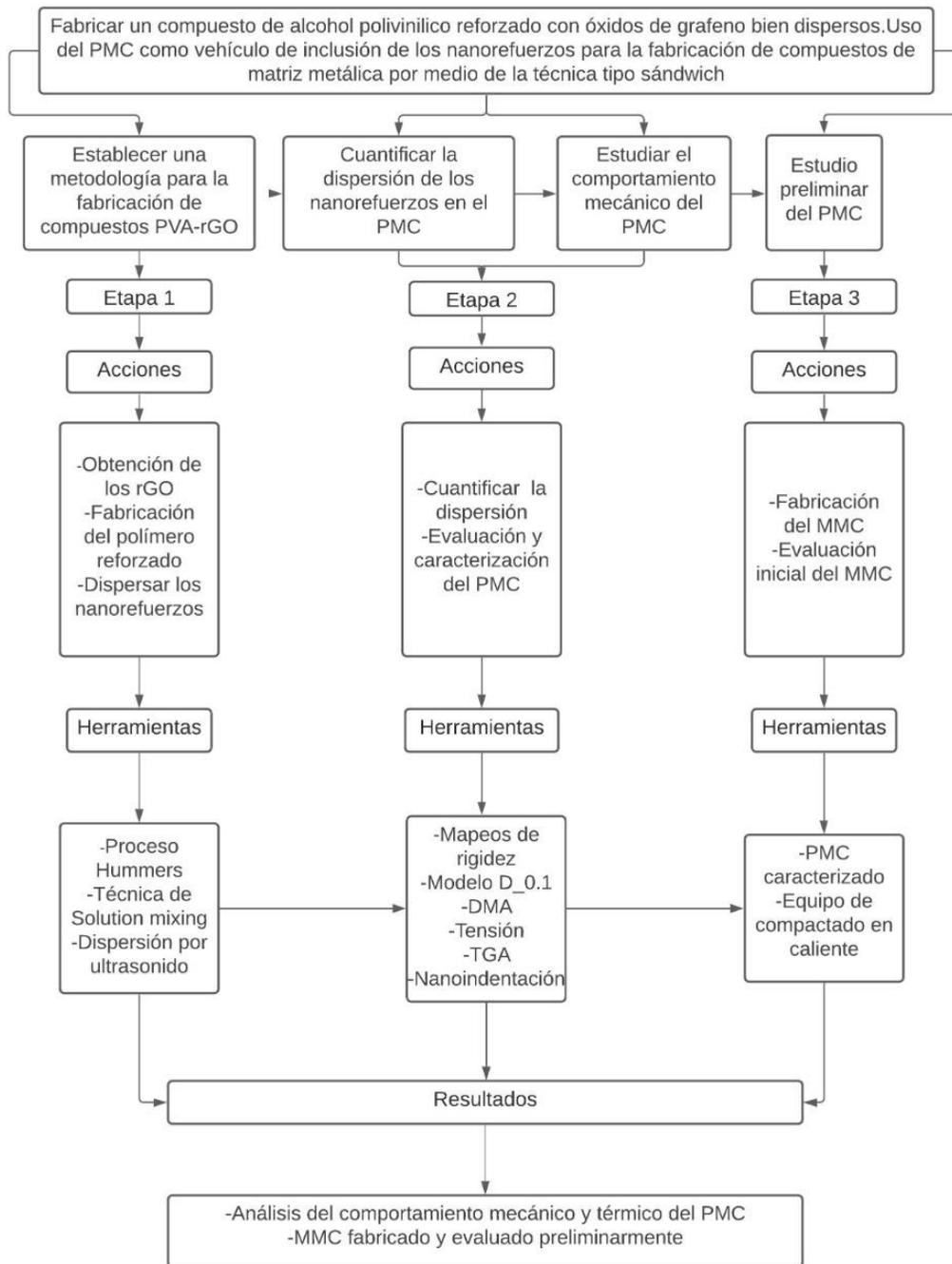


Gráfico 15. Metodología experimental

Lavado de lodos de GrO:

Con el fin de eliminar las sales generadas en el proceso Hummers se centrifugó los lodos a 4000 rpm por 15 minutos. Una vez centrifugadas las muestras se descartó el sobrenadante y se recuperó el precipitado. Seguido a ello, se lavó la muestra con agua desionizada, y se repitió el proceso de centrifugación y separación del sobrenadante. Esto se realizó 6 veces hasta alcanzar un pH ≈ 6.0 . Una vez se alcanzó dicho pH, se realizaron dos lavados más con agua destilada y desionizada. Posteriormente, el GrO se secó en rotavapor 125 rpm, 40 mbar y 60 °C. Finalmente, el GrO se molió en mortero y se tamizó hasta alcanzar un tamaño de grano inferior a 40 μm .

Exfoliación - reducción térmica de GrO para la obtención de rGOs:

Se realizó la exfoliación-reducción térmica del GrO en un reactor de cuarzo que está acoplado a un horno vertical con control de temperatura. La muestra de GrO fue tratada a 400 °C, manteniendo en todo momento un flujo de N_2 a razón de 100 mL min^{-1} hasta alcanzar la temperatura deseada ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$), a una velocidad de calentamiento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$. Una vez alcanzada la temperatura, esta se mantuvo por 1 h. Posteriormente, el reactor se dejó enfriar por convección natural hasta alcanzar la temperatura ambiente. Todos los pasos realizados se presentan en el **Gráfico 16**.

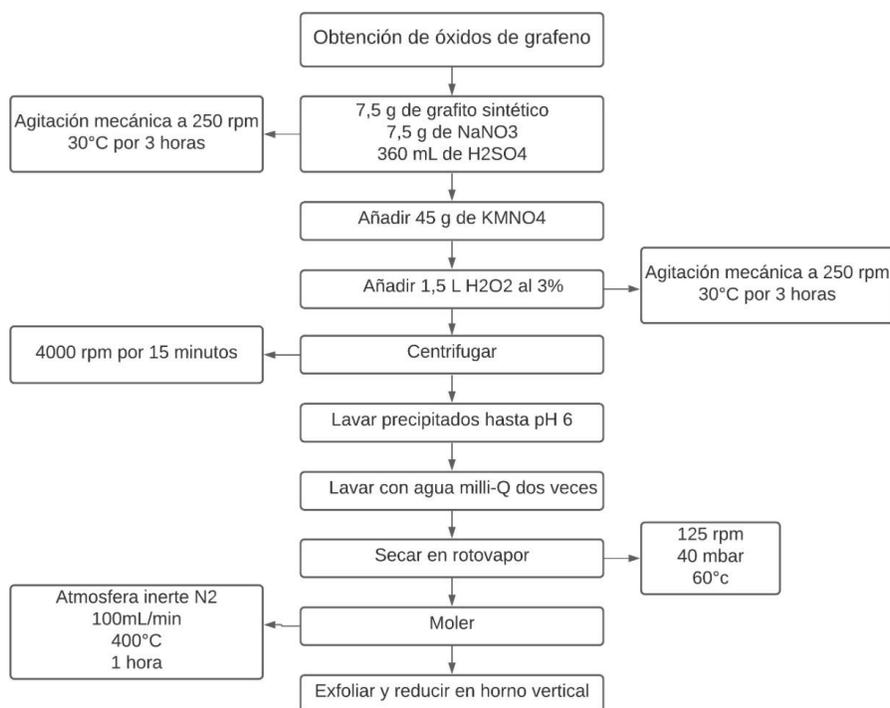


Gráfico 16. Proceso de obtención de rGOs.

Fabricación de compuestos tipo PVA-rGOs:

Cada uno de los pasos para el desarrollo del material compuesto se describe a continuación y se muestra en el **Gráfico 17**.

Dilución de PVA: en un beaker con capacidad de 100 mL se preparó una solución acuosa de alcohol polivinílico (PVA) al 4 % en peso. Se empleó agitación magnética para homogenizar, y un baño María para calentar la mezcla agua-PVA de manera lenta y uniforme a temperaturas que pueden oscilar entre 70 y 80 °C. Este proceso se llevó a cabo hasta alcanzar la viscosidad adecuada del PVA y una apariencia visiblemente transparente (30 a 40 minutos aproximadamente).

Adición de rGOs y dispersión: una vez preparada la solución de PVA, a continuación, se le agregaron lentamente los rGOs manteniendo la agitación magnética. Seguido a esto, la mezcla PVA + rGOs se sometió a una agitación severa empleando una lanza ultrasónica de alta frecuencia. Los rangos de operación de la lanza ultrasónica se mantuvieron al 40% de la potencia. Se añadieron rGOs en 0.25 y 0.5% de contenido en peso con tiempos de ultrasonido de 2.5, y 3 horas, respectivamente.

Obtención de PMCs tipo PVA-rGOs: la solución PVA-rGOs obtenida fue vertida en un molde acrílico, y se dejó curar y secar a temperatura ambiente por un periodo de 7 días.



Gráfico 17. Fabricación de compuestos tipo PVA-rGOs.
(A)Dilución del PVA por agitación magnética. **(B)** Sonicación en lanza ultrasónica. **(C)** Vaciado de la mezcla en moldes acrílicos

ETAPA 2: cuantificación y análisis del grado de dispersión de los rGOs en las matrices PVA y caracterización mecánica de los laminados PVA-rGOs obtenidos.

Cuantificación del grado de dispersión de los rGOs en la matriz PVA:

Se realizaron mapeos del módulo de elasticidad (módulo de Young) mediante la técnica de nanoindentación. Con dichos valores se pudo conocer cómo cambia puntualmente esta propiedad en un área delimitada ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$, con nanoindentaciones cada 250 nm, bajo cargas muy bajas). Además, se pudo identificar la separación existente entre los rGOs y para ello, las imágenes del mapeo se dividieron en líneas verticales y horizontales, se midió como cambia la propiedad entre las líneas demarcadas y finalmente se usó el modelo de distribución estadística. A continuación, la Ecuación 1, representa la distribución en el medio continuo o *free path* [150]:

$$f(x) = \frac{1}{xn\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-1}{2}\left(\frac{\ln x - m}{n}\right)^2\right] \text{ para } x > 0 \quad (1)$$

$$f(x) = 0 \text{ para } x \leq 0$$

Donde $m = \ln \frac{\mu^2}{\sqrt{\mu^2 + \sigma^2}}$ y $n = \sqrt{\ln \frac{\mu^2 + \sigma^2}{\mu^2}}$, x es la distancia del *free path*, μ es el promedio de la dispersión y σ es la desviación estándar para la distancia del *free path* medido.

Generalmente, estas distribuciones presentan comportamientos log-normales. El parámetro de dispersión $D_{0.1}$ representa la probabilidad de distribución espacial de los nano-refuerzos independientemente de la magnitud de la distancia entre estos, el parámetro $D_{0.1}$ [150] está dado por :

$$D_{0.1} = 1.1539 * 10^{-2} + 7.5933 * 10^{-2} * \left(\frac{\mu}{\sigma}\right) + 6.6838 * 10^{-4} * \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^2 - 1.9169 * 10^{-4} * \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^3 + 3.9201 * 10^{-6} * \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^4 \quad (2)$$

Valores bajos de $D_{0.1}$ indican una mayor variabilidad en el espaciamiento de los nano-refuerzos, relativo a un valor promedio. Dispersiones con valores del 100 %, indican que todos los refuerzos se encuentran igualmente espaciados [133].

Pruebas nanomecánicas de los compuestos tipo PMCs-rGOs:

La nanoindentación es una técnica de caracterización de vanguardia muy particular debido a su capacidad para determinar propiedades mecánicas de los materiales a escala submicrométrica. Con esta técnica es posible determinar el módulo elástico y la dureza de los materiales, entre otras características. En dicho ensayo, se utiliza como indentador o sensor de fuerza una punta de diamante, la cual penetra la superficie de la película. La profundidad de la indentación se requiere para calcular el área de la punta que estuvo en contacto con el material; esta área se utiliza para estimar la dureza del material [151]. Las propiedades se calculan típicamente haciendo uso de la curva p - h o carga vs desplazamiento de la cual posteriormente se extraen los valores de interés. Los parámetros de este ensayo mecánico y la curva típica p - h se muestran en el **Gráfico 18**.

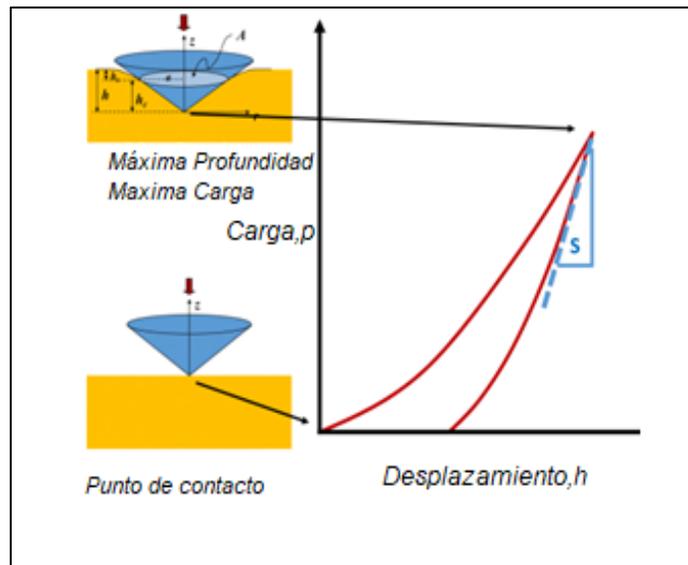


Gráfico 18 Representación gráfica de las variables medidas en el ensayo de nanoindentación. (Curva carga-desplazamiento, p - h). Tomada de :[151]

Las propiedades se obtuvieron haciendo uso de las siguientes ecuaciones [152]:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3)$$

Donde H es la dureza del material, P_{max} es la carga máxima que se aplica en el material y A_c es el área proyectada de contacto (que en situaciones ideales se establece como función de h_c , definida como la profundidad del contacto) dada por $A_c = 24.5h_c^2$.

La profundidad de contacto h_c esta dada por:

$$h_c = h_{max} - w \frac{P_{max}}{S} \quad (4)$$

Donde h_{max} es el punto h de la curva donde se alcanza P_{max} , w es un parámetro geométrico que se establece según la forma de la punta y S es la pendiente inicial de la curva de zona sin carga.

Finalmente, el módulo de elasticidad E se encuentra dado por [152]:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (5)$$

Se utilizó un nanoindentador *IBIS Authority* con una punta *Berkovich*. Para medir el módulo y la dureza del material, se realizó por cada probeta un promedio de 10 indentaciones con una carga máxima de 5mN.

Tensión: este ensayo permite la cuantificación de las propiedades mecánicas de un material y también es posible evaluar mecanismos de deformación plástica [153]. El ensayo se realizó siguiendo los estándares internacionales *ASTM Compass* en su norma D882, que establece la metodología para los métodos de evaluación de las propiedades a tensión de películas delgadas de plásticos [154]. Para parámetros del ensayo, como se muestra en el **Gráfico 19** (A) las probetas fueron puestas en un marco para permitir un agarre sencillo de las mordazas. En la parte (B) se observa el ensayo con mordazas neumáticas en la máquina *instron* para ensayos de tensión. La velocidad de testeo fue de 10mm/min.

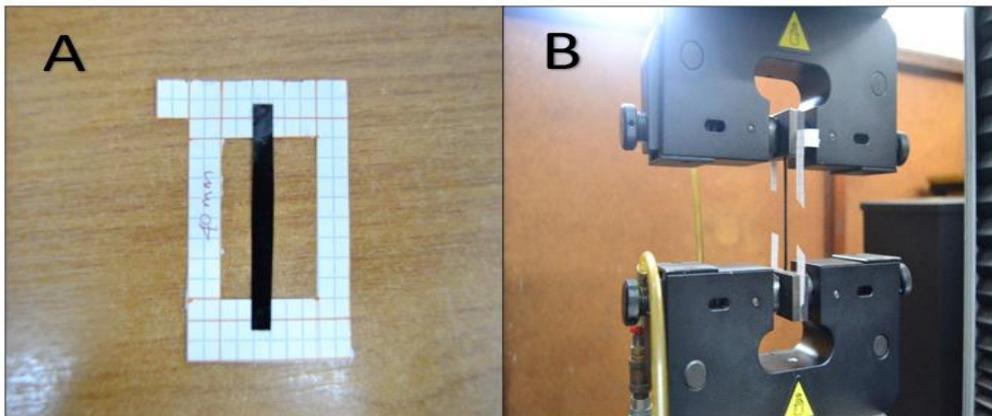


Gráfico 19. Ensayo a Tensión de las probetas. (A) Probeta de ensayo (B) Ensayo de tensión

Análisis Dinámico Mecánico (DMA): se utiliza para el estudio viscoelástico de los materiales poliméricos sometiéndolos a una carga dinámica. En síntesis, se evalúa la respuesta de los materiales a cargas cíclicas, estas respuestas se reportan en tres diferentes tipos de variables: módulo de almacenamiento (que se asocia como medida del comportamiento elástico de la muestra, rigidez), módulo de pérdida (que se describe como la disipación de energía de un material que se encuentra sometido a cargas cíclicas) y el coeficiente de amortiguación (que es una relación entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida). En este estudio se usó el DMA en modo de micro-tensión (Esfuerzo vs Deformación) con el fin de validar los ensayos de tensión realizados con los instrumentos *instron* [155]. La metodología del DMA se realizará siguiendo los estándares internacionales de las normas ASTM D4065, D4440 usados para la determinación de las propiedades reológicas respectivamente [156]. Para este análisis se utilizó un equipo DMA RSA3 de instrumentos TA a temperatura ambiente con una velocidad de testeo de 0.005 mm s^{-1} .

ETAPA 3: estudio preliminar de la incidencia de la incorporación de nano-refuerzos de carbono (rGOs) en MMCs sobre las características finales de dichos composites.

Fabricación de MMCs:

Se utilizarán láminas de aluminio comercial AA1100 (al 99%) con espesores de 0.3 mm y las películas de PVA-rGOs previamente caracterizadas. Para la fabricación del MMC (Al-rGOs) se empleó la metodología tipo sándwich la cual consta de un compactado en caliente para permitir la difusión entre las láminas metálicas. Las membranas de PVA-rGOs se ubican intercaladamente con las láminas de aluminio que son sometidas a un proceso de compactado en caliente el cual tiene como función evaporar el PVA y permitir la unión entre las láminas de aluminio por difusión [123]. El proceso se divide en preparación del molde como se observa en el **Grafico 20**, allí se agrega grafito en la parte inferior y superior del aluminio para no ocurra unión entre el molde y el MMC durante el proceso manufactura.

El proceso de compactado en caliente de las láminas de aluminio y las películas de PVA-rGOs se realizó en un banco de pruebas que se encuentra compuesto por un horno con controles de atmósfera, temperatura y una matriz de compactado, como se observa en el **Grafico 21**. El compactado se realizó con una presión de 30 MPa y una temperatura de 645°C con rampas de calentamiento y sostenimiento definidos por ensayos previos de termogravimetría del PVA, que indicaron los parámetros de evaporación de este [123].

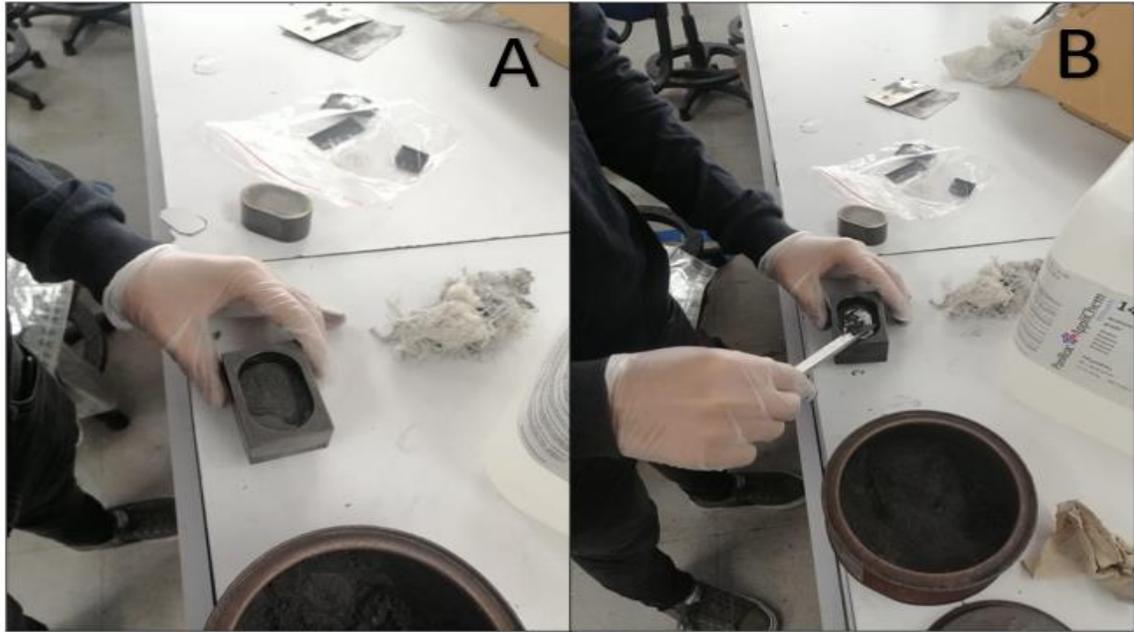


Gráfico 20. Preparación del molde. (A) Película de grafito en el molde. (B) Recubrimiento de grafito en el Aluminio.

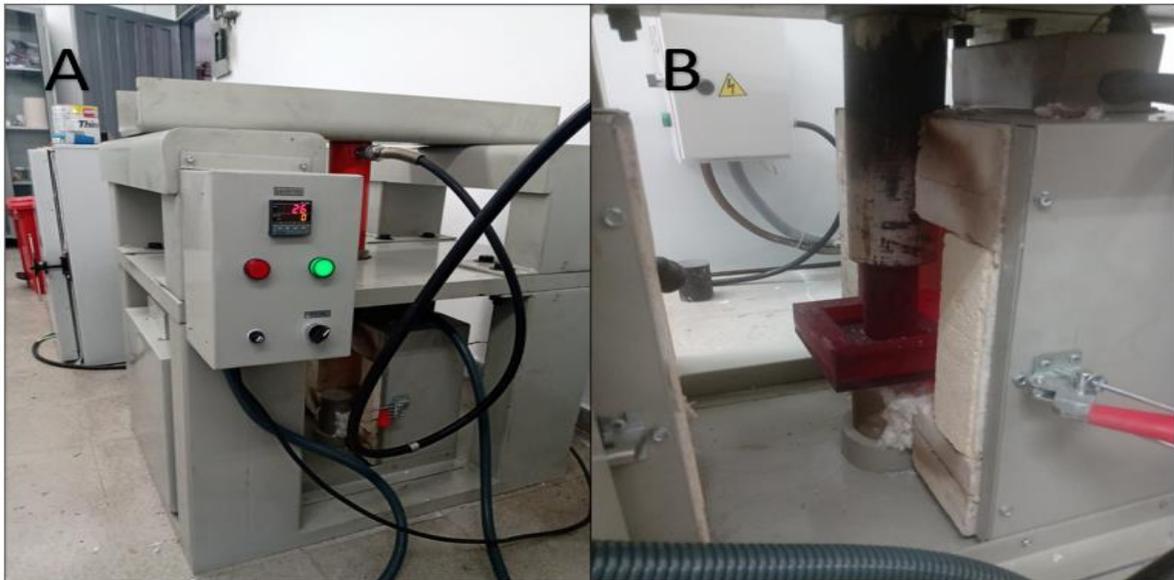


Gráfico 21. Equipo de Compactado. (A) Horno. (B) Compactador

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Características de las materias primas

- **PVA:**

El alcohol polivinílico es un polímero sintético soluble en agua el cual posee buenas propiedades de flexibilidad y de resistencia, sin embargo, estas propiedades son dependientes de la humedad presente en el polímero. El agua actúa como un plastificante que reduce la resistencia a la tracción del material dependiendo del porcentaje en peso, adicionalmente la presencia de agua permite aumentar la elongación y resistencia al desgarro del material. El material se puede descomponer rápidamente después de los 200 °C debido a su bajo punto de fusión, siendo esto conveniente para el proceso de manufactura tipo sándwich que se realizó en esta investigación.

- **rGO**

En las imágenes de la **Gráfico 22** se muestra los resultados de observación por medio de SEM (Scanning Electron Microscopy) y TEM (Transmisión Electron Microscopy) para los rGO sintetizados.

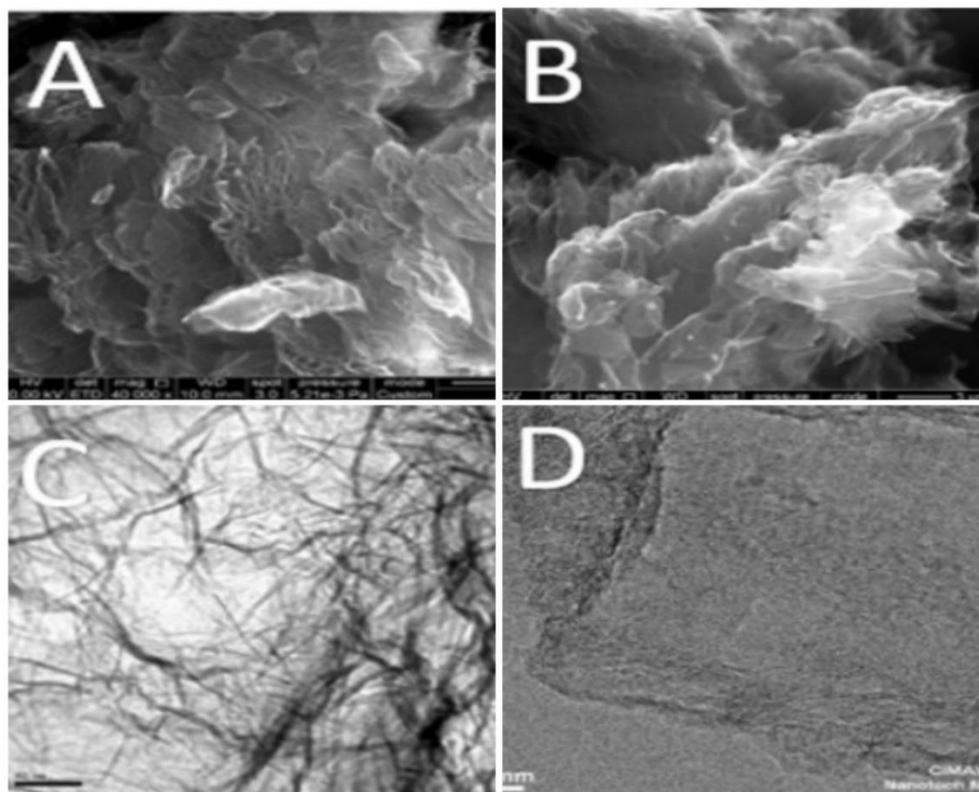


Gráfico 22 rGOs. (A,B) Imágenes de SEM. (C,D) Imágenes de TEM

En las imágenes del **Gráfico 22(A) y 22(B)** se observa la calidad morfológica de los rGOs obtenidos, en especial, sobre la organización de las capas grafénicas y el grado de exfoliación, dichos materiales se observaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Quanta FEG 650. Las muestras no requirieron preparación especial, éstas se dispusieron directamente sobre un soporte de acero inoxidable en cinta adhesiva de carbono.

En las imágenes del **Gráfico 22(C) y 22(D)** se pudo detectar de manera global, ciertas alteraciones o cambios morfológicos como el grado de apilamiento y/o rugosidad de las láminas, en función de su temperatura de reducción. Las medidas se realizaron en un microscopio JEOL 2000 Ex-II, con un voltaje de 160 kV. Como preparación de las muestras, los rGOs se dispersaron con ayuda de ultrasonido en una solución DMF/H₂O (Dimetilformamida/agua), en relación (1:1) v/v. Estas características son relevantes durante la fabricación del MMCs porque además de un anclaje químico se podría tener un anclaje mecánico debido a esta morfología.

5.2 Resultados TGA (Análisis Termogravimétrico)

Debido a que el compuesto PVA-rGO servirá como un vehículo de inclusión en la matriz metálica, el polímero debe ser degradado térmicamente y así dejar los refuerzos en la matriz metálica, por lo que las rampas de calentamiento y sostenimiento deben ser controladas durante el procesado tipo sándwich. Con el fin de conocer la razón de la pérdida de masa del polímero se realizó un análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) como se observa en el **Gráfico 23**. Los tres materiales analizados (PVA, PVA-0,25 wt% y PVA-0,5 wt% de rGO) inician su degradación cerca a los 100°C y esto se debe a la presencia del agua en el PVA diluido [157], las curvas coinciden debido a la conservación de las proporciones de porcentaje en peso del agua en los tres compuestos fabricados. Una vez se inicia el proceso de pérdida de masa todos los compuestos alcanzan la temperatura de transición vítrea (*nótese la pendiente después de los 100°C*), esto coincide con la investigación hecha por Medina et al [157], en la cual evaluaron el comportamiento térmico y mecánico de un compuesto tipo PVA reforzado con nanotubos de carbono. Una vez se alcanzan los 280°C, la pérdida de masa de los tres compuestos se ve acelerada, mostrando una pendiente más marcada en el PVA con 0% de contenido en rGO, cuyo rango de inicio de degradación térmica varían entre 280-320 °C. Para las muestras que contienen el refuerzo la degradación inicia a una temperatura mayor, siendo coherente con resultados de otras investigaciones como las de Wadhwa et al. [158], cuyos autores evaluaron los comportamientos térmicos de compuestos tipo PVA-rGO fabricados *in-situ*. En este trabajo los autores

encontraron que las pérdidas de masa en los compuestos tenían rangos de temperatura mayores y cuyas pérdidas de masa eran más lentas con la adición de los refuerzos rGO en la matriz polimérica, adicionalmente, para los rGO las pérdidas sustanciales de masa se presentan a los 550°C (degradación del nanorefuerto). El análisis DTG (Termogravimetría derivada por sus siglas en inglés), ubicado en la parte inferior del **Gráfico 23**, permite analizar los puntos de inflexión del análisis térmico, para este caso se encuentra que la descomposición es similar hasta los 280°C. También es posible asegurar la influencia del grafeno en el compuesto como se había determinado anteriormente, ya que los picos de reacción exotérmica se ven reducidos a mayor porcentaje en peso de rGO en el material compuesto.

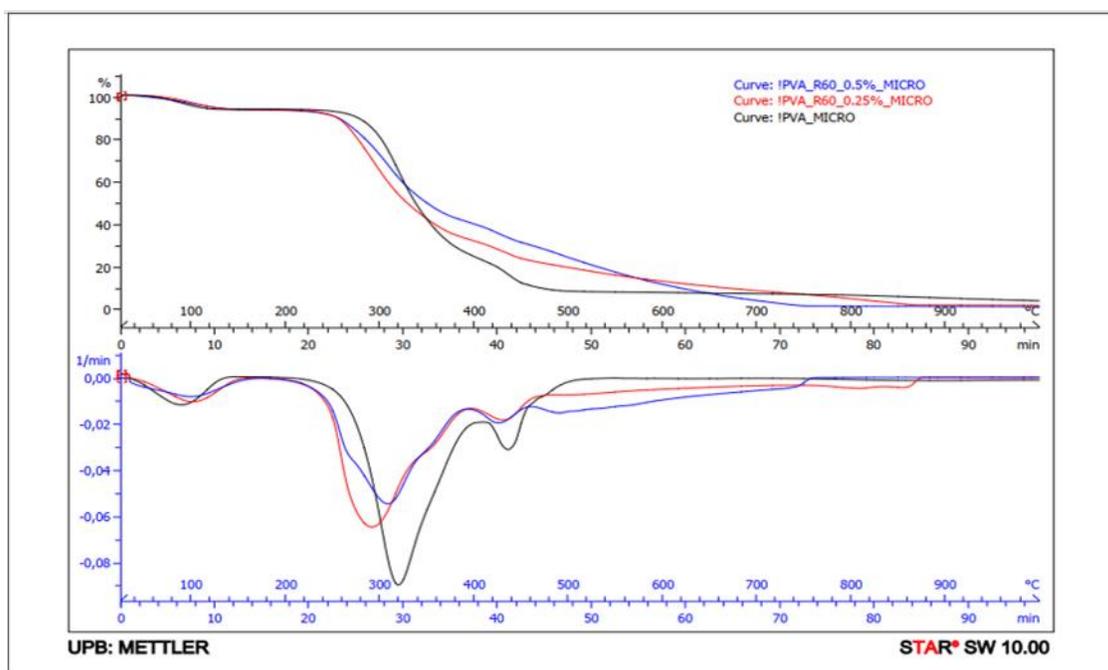


Gráfico 23. TGA-DTG del PVA-rGO

5.3 Cuantificación de la dispersión de los rGO por medio de pruebas nanomecánicas

Se realizaron mapeos del módulo de elasticidad de los polímeros nanoreforzados con el fin de identificar el cambio en las propiedades mecánicas en un área determinada, cuyos resultados fueron la herramienta de cuantificación del grado de dispersión de los nanoreforzados en la matriz de PVA. Adicionalmente se realizaron pruebas de nanoindentación tradicional para determinar la dureza y el módulo de elasticidad del compuesto.

- **Mapeos de Rigidez**

En el **Gráfico 24** y el **Gráfico 25** se muestran los mapeos del módulo de elasticidad para los dos compuestos fabricados y se observa como varia la propiedad en el área estudiada. Las zonas más rojas y oscuras indican un valor menor de la propiedad, es decir se midió la propiedad en una zona que no está afectada por el nanorefuerzo, por otro lado, las zonas más anaranjadas y claras revelan la posible presencia de un reforzante o parte de este (debido al tamaño de los rGO). Los valores reportados del módulo de elasticidad son similares para ambos compuestos (0.25% y 0.5% de contenido de rGO), sin embargo, el mapeo del módulo de elasticidad para el compuesto reforzado con 0.5% de rGO presenta mayores zonas claras, lo cual es coherente, puesto que hay una mayor concentración de reforzantes y la probabilidad de encontrar un rGO o parte de este se incrementa. Hay que destacar, que en las imágenes de los gráficos la propiedad se ve homogéneamente distribuida, lo que evidencia indirectamente una buena dispersión del nanorefuerzos en la matriz polimérica.

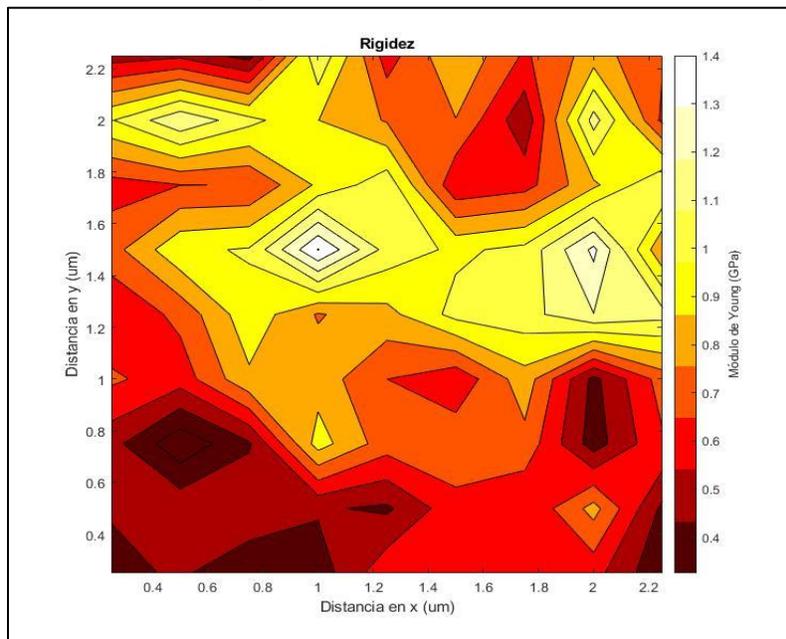


Gráfico 24. Mapeo de Rigidez para concentración de 0.25% de rGOs

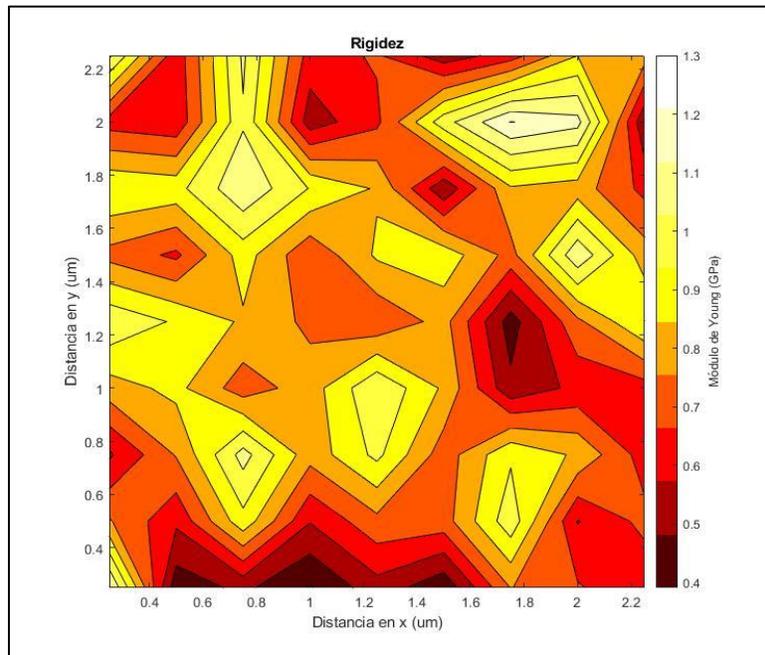


Gráfico 25. Mapeo de Rigidez para concentración de 0.5% de rGOs

Finalmente, estos mapeos permiten identificar las dispersiones de los nanorefuerzos, al menos de manera aproximada, haciendo uso del modelo estadístico descrito anteriormente. Para ello, las imágenes de los mapeos de la propiedad fueron divididas en líneas horizontales y verticales para finalmente medir las distancias entre los cambios de la propiedad y así definir algunos parámetros estadísticos que nos dan información de la dispersión de los nanorefuerzos en la matriz polimérica. Mapas similares fueron realizados en la investigación de Duarte et al [131], en la cual caracterizaron un MMC de magnesio y evaluaron la incidencia de los CNTs procesados mediante la técnica tipo sándwich.

- **Cálculo de la dispersión**

El modelo de distribución estadística ha sido usado por varios autores [124,126] con el fin de cuantificar la dispersión de los nanorefuerzos en una matriz específica. Para hacerlo es necesario graficar la función de frecuencia, que en la mayoría de los casos estudiados por otros autores da una distribución log-normal, esto debido a la naturaleza de la distribución de los refuerzos en la matriz. A partir de la gráfica de frecuencias, el grado de dispersión se cuantifica para el parámetro $D_{0.1}$, el cual nos da información de las distancias que tienen los nanorefuerzos en la zona cercana a la media, en otras palabras, el parámetro $D_{0.1}$ cuantifica el porcentaje de dispersión en donde se encuentran la mayor cantidad de datos o medidas entre los nanorefuerzos.

Usando este modelo estadístico y los mapeos de rigidez discutidos en la sección anterior, se pudo determinar la dispersión de los nanorefuerzos en la matriz polimérica. En el **Gráfico 26 (A)** se observa la distribución de frecuencias del modelo de dispersión para el compuesto reforzado con 0.25wt% de rGO y en el **Gráfico 26 (B)** se observa la distribución de frecuencias para el compuesto reforzado con 0.5wt% de rGO. Para el compuesto reforzado con 0.25wt% de rGO se encontró una distancia promedio de 0.423 micrómetros y una dispersión del 11,25%, sin embargo, la mayor cantidad de datos tomados se encuentran en un valor cercano de distancia de 0,2 micrómetros, de igual forma, para el compuesto reforzado con 0.5wt% de rGO se encontró una distancia promedio de 0.270 micrómetros y una dispersión del 8.09% y la mayor cantidad de distancias tomadas se encuentran en un valor cercano a 0,09 micrómetros, cuyos resultados son coherentes debido a que a mayor cantidad de nanorefuerzos estos estarán más cercanos en la matriz. Estos resultados se muestran de manera resumida en la **Tabla 6**.

Los valores de dispersión encontrados son prometedores comparados con otros autores que han alcanzado porcentajes de dispersión de 3 a 5% y esto se ve en el aumento en las propiedades mecánicas del compuesto medidas por nanoindentación.

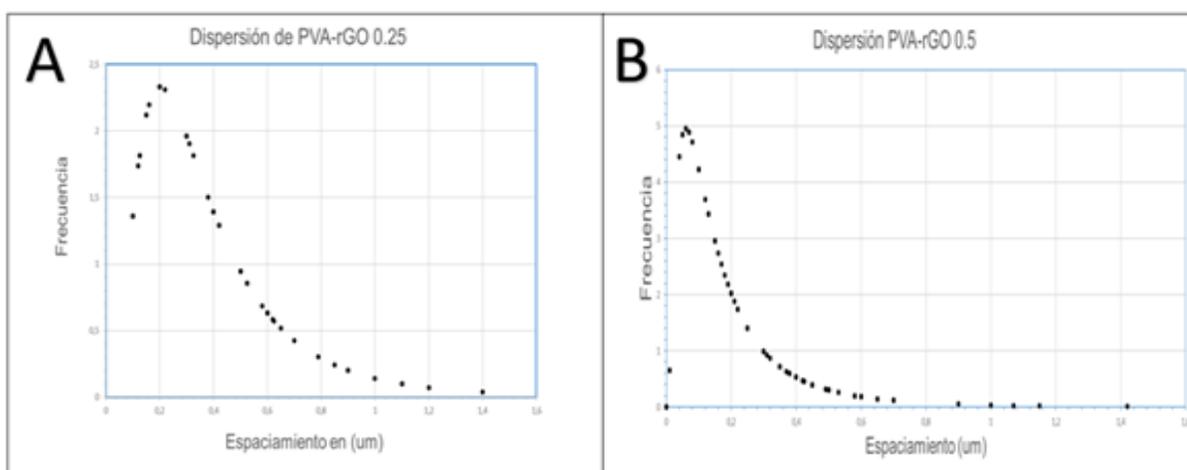


Gráfico 26. (A) Dispersión PVA-rGO 0.25%. (B) Dispersión PVA-rGO 0.5%

Tabla 6

Resultados obtenidos por medio del modelo D_0.1

Concentración	Media	Desviación	Promedio	D_0.1	%Dispersión
0,25%	0,400	0,304	0,423	0,113	11,25
0,50%	0,200	0,221	0,270	0,08	8,09

- **Caracterización nanomecánicas por medio de nanoindentación**

Adicional a los mapeos de rigidez, se realizaron nanoindentaciones aleatorias para las muestras con 0, 0.25 y 0.5wt% de rGO con el fin de identificar el módulo de elasticidad y la dureza de los compuestos, cuyos resultados se muestran en el **Gráfico 27**. En los gráficos se evidencia un aumento para ambas propiedades con respecto a la carga de refuerzo en la matriz polimérica. El módulo de elasticidad reporta un incremento significativo de 136% y 162% para los compuestos reforzadas con 0.25 y 0.5wt% de rGO, respectivamente, y la dureza reporta un incremento de 56% y 39% para los compuestos reforzadas con 0.25 y 0.5wt% de rGO, respectivamente. Indirectamente, los resultados mostrados evidencian que las condiciones de dispersión son buenas al lograr que las propiedades mecánicas incrementen, al menos para un volumen de control pequeño.

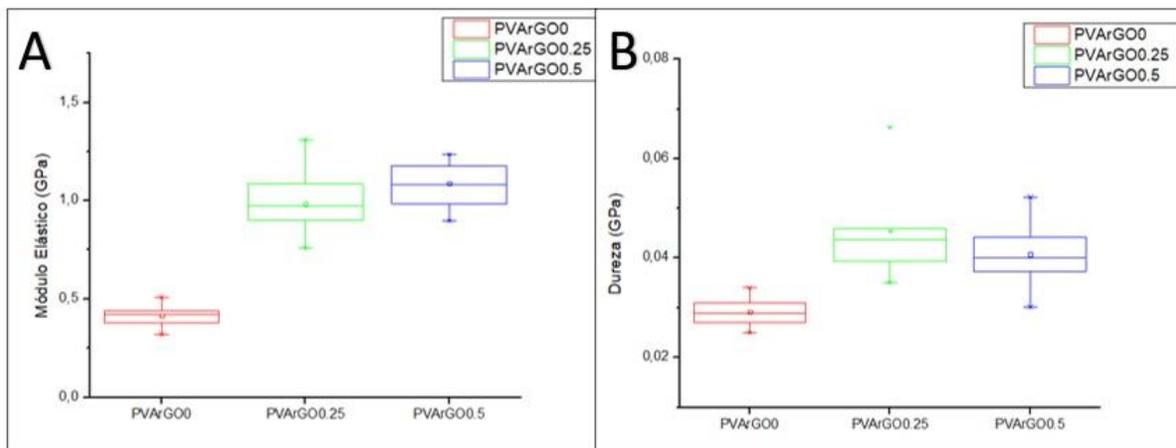


Gráfico 27. Resultados de Nanoindentación. (A) Modulo de Young. (B) Dureza

5.4 Ensayos de tensión

Los ensayos de micro tensión permitieron obtener de manera experimental el límite fluencia del material o límite elástico y adicionalmente el esfuerzo último a tensión del PMC fabricados. El **Gráfico 28** (A) muestra el límite elástico para el compuesto PVA-rGO con diferentes concentraciones de reforzante (0%, 0.25% y 0.5%wt de rGO en la matriz polimérica). De los resultados obtenidos se evidencia un incremento del 49% del valor del límite elástico con la adición de 0,25%wt de rGO, sin embargo, decrece cuando se adiciona un mayor contenido de reforzante (0,5%wt de rGO en la matriz polimérica). Un comportamiento similar se puede evidenciar en los resultados del esfuerzo último a tensión ilustrados en **Gráfico 28** (B). Para este caso los valores de esfuerzo fueron de 9,025 MPa, 13,87 MPa y 7.05 MPa, para contenidos en peso del 0%,0.25% y 0.5%wt del reforzo,

respectivamente. En otras palabras, se obtuvo un incremento del 54% para concentración de 0.25% wt. de rGO, y esta se ve reducida también al incrementar el porcentaje de reforzantes en la matriz (0,5%wt de rGO en la matriz polimérica). Estos resultados son coherentes con los mostrados por Wu et al. [135], cuyos autores muestran un incremento de las propiedades para los compuestos tipo PVA-rGO, pero cuando se adicionan mayores concentraciones se evidencian decrecimientos en las propiedades mecánicas, esto puede deberse a una baja dispersión de los nano-refuerzos. Este comportamiento también se observa en PVA reforzado con CNTs, donde Isaza M et al. [133] evidenciaron un aumento en las propiedades para concentraciones de 0.5% de contenido en peso de reforzantes, sin embargo, al aumentar las concentraciones de nanotubos de carbono se evidencia un decrecimiento de las propiedades. Adicional a esto, es probable que durante el proceso de dispersión de los nanoreforzados cambien las proporciones de PVA, esto debido al tiempo de sonicación que hace que la muestra se caliente y evapore agua durante el proceso lo que finalmente afectaría la respuesta mecánica del compuesto. Estos resultados fueron corroborados por medio de ensayos de análisis mecánico dinámico.

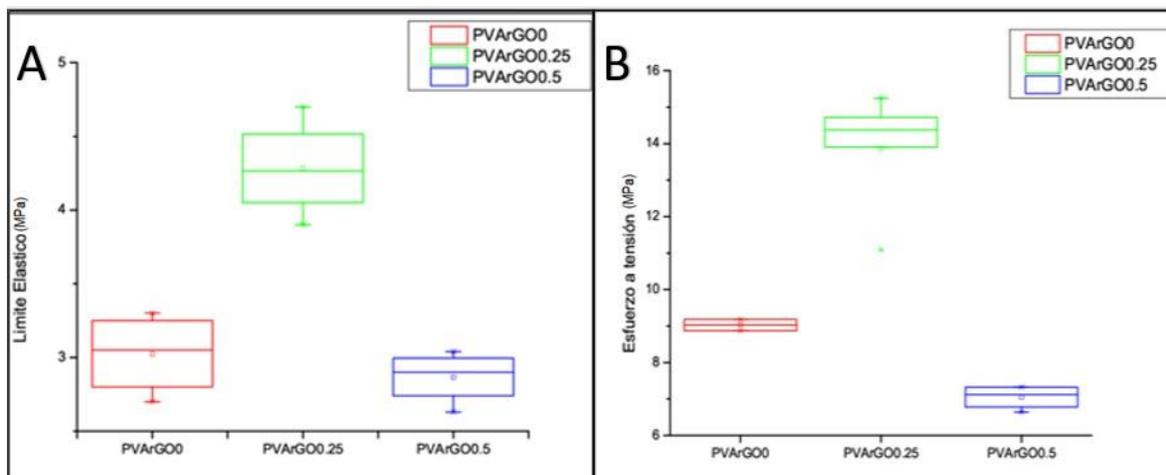


Gráfico 28. Resultados a Tensión. A) Límite elástico del PMC. B) Esfuerzo último del PMC

5.5 Ensayos DMA

El ensayo de DMA se realizó en modo de micro-tensión a 25°C con el fin de validar los resultados que se obtuvieron por medio de ensayo de tensión. De manera general se puede visualizar en el **Gráfico 29** que la tendencia de los PMCs es similar a los obtenidos en los ensayos de tensión. En este caso, los picos máximos de tensión son mayores que en los ensayos realizados con la máquina *instron* y

esto es debido a la precisión de las pruebas y los volúmenes tan pequeños que se utilizaron, aquí se observan que los picos alcanzan los 67 MPa para concentraciones de 0.25%wt de rGOs, después se ve un decrecimiento de las propiedades cuando se evalúan concentraciones de 0.5%wt de rGOs, siendo más marcado en algunas muestras.

5.6 Resultados de evaluación de la matriz metálica

Se realizó una evaluación de manera preliminar del MMC fabricado usando como vehículo de inclusión las muestras de PVA con 0.25%wt de rGO, para esto se realizaron ensayos de nanoindentación en la zona de difusión como se muestra en la imagen del **Gráfico 30**, cuyos ensayos fueron perfiles de nanoindentación a través de la zona de difusión con el fin de identificar como varía la propiedad desde el material base pasando por la zona reforzado.

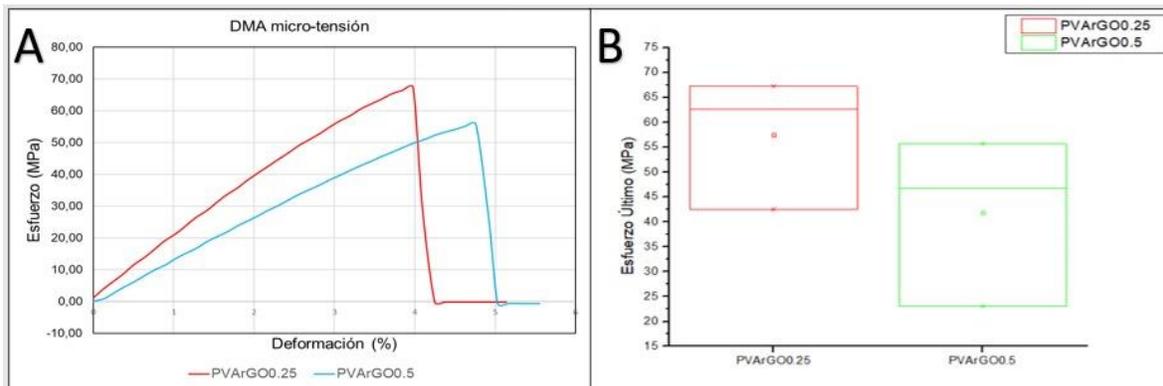


Gráfico 29. Resultados DMA a Tensión. (A) Curvas esfuerzo vs deformación. (B) Valores de esfuerzo último.

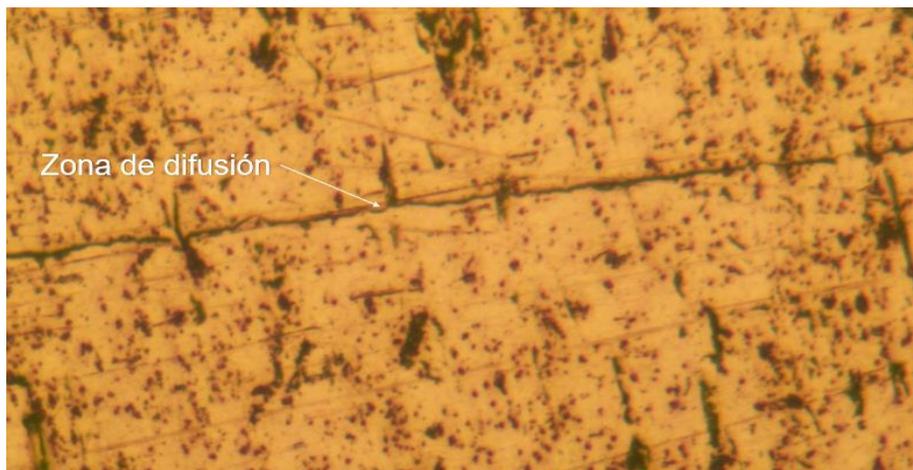


Gráfico 30. Vista transversal del MMC

Las curvas del perfil de nanoindentación muestran como varían las propiedades mecánicas en el compuesto de Al-rGO y son mostradas en el **Gráfico 31**. Los resultados evidencian un aumento de las propiedades en la zona de difusión, alcanzando valores para el módulo de elasticidad de hasta 140 GPa (comparado con un módulo base de 70GPa para aluminio 1100) y de dureza de hasta 0,7GPa (comparado con la dureza base de 0,4GPa para aluminio 1100), cuyo comportamiento es similar para ambas propiedades, es decir, la propiedad aumenta considerablemente en la zona de difusión. Adicionalmente, los perfiles realizados nos dan indicios del proceso difusivo, es decir, nos da información del espesor de difusión durante el proceso de manufactura y que el aumento de las propiedades se debe a la incidencia de los rGO, sin embargo, se deberán realizar estudios detallados en la zona de difusión.

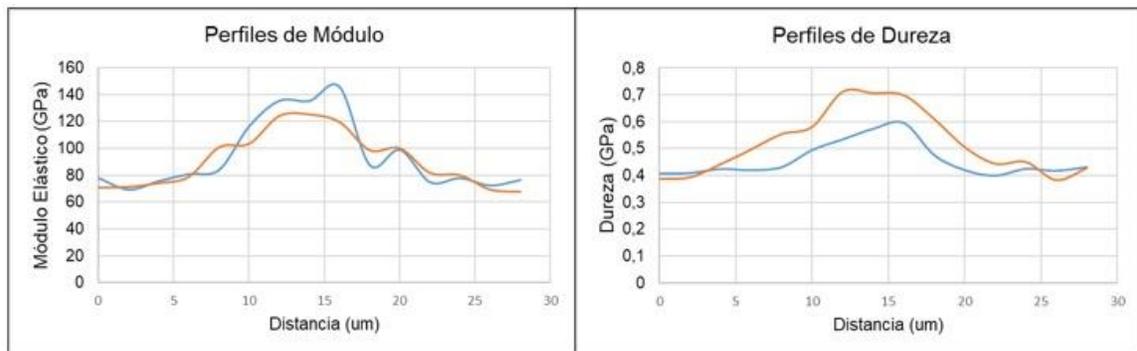


Gráfico 31. Curvas de perfil de las propiedades de Al/rGO. (A) Perfiles de Módulo elástico. (B) Perfiles de Dureza.

Resumiendo, en este trabajo se evidenció el efecto de los rGO sobre el PVA el cual mostró un incremento en las propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad, dureza, resistencia a la fluencia y resistencia última a la tensión, sin embargo, para porcentajes de adición mayores se encontró una disminución en las propiedades mecánicas. Estos comportamientos han sido reportados por varios autores y se atribuye a varias razones: Aglomeraciones de los nano-refuerzos en la matriz polimérica, concentradores de esfuerzos que se generan durante el proceso de fabricación como poros y/o defectos en el proceso de moldeo, problemas que requieren cuidado durante el proceso de manufactura para así obtener los compuestos óptimos. Aun así, se ha encontrado muy prometedor la fabricación de este tipo de compuestos para aplicaciones estructurales debido a las bondades que el nanorefuerto puede aportar a las matrices poliméricas.

De acuerdo con lo anterior y con el fin de fabricar un compuesto metálico nanoreforzado, este trabajo tenía como objetivo usar el polímero nanoreforzado

como vehículo de inclusión en un matriz de aluminio. Durante el proceso de fabricación se usó la técnica tipo sándwich la cual consta de un apilamiento intercalado de láminas de polímero nanoreforzado con láminas metálicas. De los resultados se evidenció que las propiedades mecánicas aumentan considerablemente con la adición de 0,25wt% de rGO en la matriz, cuyos aumentos se deben a las características interfaciales entre la matriz y el nanorefuerzo, a la posible recristalización en la zona cercana del nanorefuerzo y la matriz metálica, y finalmente a las interacciones cristalinas que pueden haber entre la matriz y el refuerzo, es decir, que la transmisión de carga entre la matriz y el nanorefuerzo se de forma satisfactoria. Finalmente, este resultado es muy prometedor para la fabricación de este tipo de compuestos para aplicaciones estructurales.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró estudiar satisfactoriamente las películas de PVA reforzados con rGO que posteriormente fueron usadas como vehículo de inclusión en la matriz metálica encontrando un efecto significativo del nanorefuerzo sobre el polímero usado.

De la caracterización de las películas de PVA reforzado con rGO se evidencia una influencia directa de las variables del proceso en la respuesta mecánica de los PMCs, cuyas variables más sensibles son la cantidad de rGo añadidos y los tiempos de dispersión en la solución acuosa.

En cuanto a la dispersión, se evidenció que al aumentar las concentraciones de los rGOs se nota una reducción en las propiedades mecánicas, esto se puede deber fenómenos de aglomeración y/o bajas energías de dispersión que no permiten una buena distribución de los rGOs en las matrices poliméricas. Un diseño experimental más robusto se debe llevar a cabo para identificar el efecto en las variables como: tiempo de dispersión, energía de dispersión, entre otras.

Se encontró que durante la fabricación de los PMCs hay variables muy sensibles que en este trabajo no se controlaron, por ejemplo, el proceso de curado, el cual pudo afectar la reproducibilidad de los ensayos, ya que al curar el compuesto a temperatura ambiente no se garantizó humedad ni temperatura de curado.

Finalmente, el MMC obtenido por la técnica tipo sándwich muestra un aumento en las propiedades de módulo y dureza gracias a la presencia de los rGO, indicando una incidencia positiva del refuerzo sobre las propiedades del Aluminio. La técnica permitió obtener una mejoría en las propiedades mecánicas. Sin embargo, un estudio de la dispersión en este MMC obtenido permitiría evaluar la efectividad de la distribución previa de los refuerzos en el PMC, aunque una buena dispersión en el PMC usado como vehículo de inclusión determinará en cierto grado la dispersión posterior en el MMC y adicionalmente el aumento de las propiedades.

REFERENCIAS

- [1] Á. R. García-Cebadera, «Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales.», p. 114.
- [2] «Anisotropía | Construpedia, enciclopedia construcción». <https://www.construmatica.com/construpedia/Anisotrop%C3%ADa> (accedido nov. 19, 2020).
- [3] «¿Qué es un Autoclave? | Tuttnauer». <https://tuttnauer.com/blog/esterilizacion-por-autoclave/que-es-un-autoclave> (accedido nov. 20, 2020).
- [4] «CAPITULO XIV v2.p4.pdf». Accedido: nov. 19, 2020. [En línea]. Disponible en: <http://www.aerocivil.gov.co/autoridad-de-la-aviacion-civil/vigilancia/Gua%20Inspector%20Aeronavegabilidad/CAPITULO%20XIV%20v2.p4.pdf>.
- [5] C. S. Fernández, «Qué es el Coeficiente de Dilatación Térmica», *Construcción Patología Rehabilitación*, sep. 02, 2013. <https://www.patologiasconstruccion.net/2013/09/coeficiente-de-dilatacion-termica/> (accedido nov. 22, 2020).
- [6] «¿Qué es la Termofluencia o Creep?», *Arveng Training & Engineering*, ene. 23, 2019. <https://arvengtraining.com/termofluencia-fluencia-creep/> (accedido nov. 22, 2020).
- [7] «glosario.pdf». Accedido: nov. 22, 2020. [En línea]. Disponible en: https://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/libros/2011/vetter_plateros/glosario.pdf.
- [8] boletinagrario.com, «ESTABILIDAD DIMENSIONAL - ¿Qué es estabilidad dimensional? - significado, definición, traducción y sinónimos para estabilidad dimensional», *boletinagrario.com*, nov. 20, 2020. [ap-6,estabilidad-dimensional,2444.html](http://ap-6.estabilidad-dimensional,2444.html) (accedido nov. 19, 2020).
- [9] «Alotropía - EcuRed». <https://www.ecured.cu/Alotrop%C3%ADa> (accedido nov. 22, 2020).
- [10] Mariano, «Fibra de vidrio | Tecnología de los Plásticos», *Fibra de vidrio | Tecnología de los Plásticos*, dic. 06, 2011. <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/12/fibra-de-vidrio.html> (accedido nov. 19, 2020).
- [11] A. M. D. Fernandez, «Modelado de la segregación central en desbastes de acero mediante técnicas de aprendizaje automático», <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universidad de Oviedo, 2007.
- [12] «36. Defina las curvas de Liquidus, Solidus y Solvus.» <http://cienciaymateriales.blogspot.com/2013/04/36-defina-las-curvas-de-liquidus.html> (accedido nov. 22, 2020).
- [13] «La aviación civil en cifras», p. 66, 2017.
- [14] «Colombia, cuarto país del mundo con más potencial aéreo de crecer», *Noticias de turismo REPORTUR*, ene. 07, 2019. <https://www.reportur.com/aerolineas/2019/01/07/aerocivil-colombia-mayor-proyeccion-sector-aereo/> (accedido jun. 25, 2020).
- [15] P. F. Carbone, «En 2020 el negocio aéreo en América latina se reducirá a la mitad», *Trade News*, abr. 19, 2020. <https://tradenews.com.ar/en-2020-negocio-aereo-en-latam-se-reducira-a-la-mitad/> (accedido jun. 25, 2020).
- [16] Redacción, «La hazaña de los hermanos Wright: los dueños de una tienda de bicicletas que cambiaron el mundo con el primer avión que voló», *BBC News Mundo*, dic. 22, 2018.
- [17] Michael chun-yung Niu, *Airframe Structural Design - Practical Design Information*

- and *Data on Aircraft Structures*, 2.^a ed. Hong Kong Conmilit press LTD, 1999.
- [18] «Materiales de alto rendimiento para el sector más exigente», *Interempresas*. <https://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/101083-Materiales-de-alto-rendimiento-para-el-sector-mas-exigente.html> (accedido jun. 25, 2020).
- [19] «Cienciaes.com: Nuevos materiales para la aviación. Hablamos con Uriel Santoro. | Podcasts de Ciencia». <https://cienciaes.com/entrevistas/2020/03/14/aviacion-cmc/> (accedido jun. 25, 2020).
- [20] A. I. R. G. W. a Y. S ®, «La evolución del legendario Boeing 737», jun. 15, 2016. <https://airways.com/2016/06/15/la-evolucion-del-legendario-boeing-737/> (accedido ago. 09, 2020).
- [21] «Boeing: Boeing España - 787 Dreamliner». <https://www.boeing.es/productos-y-servicios/commercial-airplanes/787.page> (accedido ago. 09, 2020).
- [22] A. P. Mouritz, «Introduction to Aerospace Materials», p. 636, 2012.
- [23] «Fibre–polymer composites for aerospace structures and engines», en *Introduction to Aerospace Materials*, Elsevier, 2012, pp. 338-393.
- [24] G. A. Rodrigo, «EL IMPACTO AMBIENTAL DEL TRANSPORTE AÉREO Y LAS MEDIDAS PARA MITIGARLO», p. 15.
- [25] N. Chawla y K. K. Chawla, «Applications», en *Metal Matrix Composites*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 325-355.
- [26] *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Elsevier, 2006.
- [27] R. M. Jones, «Materials Science & Engineering Series-Mechanics of Composite Materials». Taylor & Francis, 1999.
- [28] K. H. Searles, «Composites, Survey», en *Encyclopedia of Smart Materials*, M. Schwartz, Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002, p. esm019.
- [29] A. Mortensen, Ed., *Concise encyclopedia of composite materials*, 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2007.
- [30] M. M. Dawoud y H. M. Saleh, «Introductory Chapter: Background on Composite Materials Criteria, testing and industrial applications.», *Characterizations of Some Composite Materials*, nov. 2018, doi: 10.5772/intechopen.80960.
- [31] S. Dutton, D. Kelly, y A. Baker, *Composite Materials for Aircraft Structures, Second Edition*. Reston ,VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004.
- [32] C. T. Lynch y J. P. Kershaw, *Metal matrix composites*. 2018.
- [33] J. M. Herrera Ramirez, R. Perez Bustamante, C. A. Isaza Merino, y A. M. Arizmendi Morquecho, *Unconventional Techniques for the Production of Light Alloys and Composites*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [34] A. Agarwal, S. R. Bakshi, y D. Lahiri, «Carbon Nanotubes», *Nanomaterials and Their Applications*, p. 306.
- [35] Wonbong Choi, «[Nanomaterials and their Applications volume 3] - Graphene_ Synthesis and Applications». CRC press, 2011.
- [36] C. Morhain, «MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS DE POLIPROPILENO CON HIDRÓXIDO DE MAGNESIO Y ALUMINIO MOLDEADOS POR INYECCIÓN», p. 14.
- [37] *POLYMER MATRIX COMPOSITES MATERIALS USAGE, DESIGN, AND ANALYSIS*, vol. 3, 5 vols. 2002.
- [38] P. K. Mallick, «Processing of Polymer Matrix Composites», p. 356.
- [39] M. Mlnus y S. Kumar, «The processing, properties, and structure of carbon fibers», *JOM*, vol. 57, n.º 2, pp. 52-58, feb. 2005, doi: 10.1007/s11837-005-0217-8.
- [40] X. Huang, «Fabrication and Properties of Carbon Fibers», *Materials*, vol. 2, n.º 4, pp. 2369-2403, dic. 2009, doi: 10.3390/ma2042369.

- [41] «What is aramid?», *Teijin Aramid*.
<https://www.teijinaramid.com/en/technology/what-is-aramid/> (accedido oct. 11, 2020).
- [42] J. Chen, Y. Zhu, Q. Ni, Y. Fu, y X. Fu, «Surface modification and characterization of aramid fibers with hybrid coating», *Applied Surface Science*, vol. 321, pp. 103-108, dic. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.09.196.
- [43] M. Gopiraman y I. S. Kim, «Preparation, Characterization, and Applications of Electrospun Carbon Nanofibers and Its Composites», *Electrospinning and Electrospinning - Techniques and Applications*, jul. 2019, doi: 10.5772/intechopen.88317.
- [44] «Carbon Nanofiber Applications & Properties», *Sigma-Aldrich*.
<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/carbon-nanofibers.html> (accedido oct. 11, 2020).
- [45] «Learning Center - About Prepregs», *Fibre Glast*.
<https://www.fibreglast.com/product/about-prepregs> (accedido oct. 11, 2020).
- [46] Terry L price, George Dalley, Patrick C. McCullough, y Lee Choquette, «handbook manufacturing advanced composites components for airframes», Federal Aviation Administration, Washington DC, HandBook DOT/FAA/AR-96/75, abr. 1997.
- [47] «Woven Fabrics», *NetComposites*.
<https://netcomposites.com/guide/reinforcements/woven-fabrics/> (accedido oct. 11, 2020).
- [48] «Fiberglass Mat for Composites | Fibre Glast».
https://www.fibreglast.com/category/Fiberglass_Mat (accedido oct. 11, 2020).
- [49] «Fiber reinforcement forms». <https://www.compositesworld.com/articles/fiber-reinforcement-forms> (accedido oct. 11, 2020).
- [50] «Online Materials Information Resource - MatWeb». <http://www.matweb.com/> (accedido sep. 07, 2020).
- [51] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, y Y.-P. Zheng, *Polymer matrix composites and technology*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [52] D. Gay, S. V. Hoa, y S. W. Tsai, *Composite materials: design and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.
- [53] «PEEK Plastic & Material Properties | High Temp, Chemical Resistance | Curbell Plastics». <https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Materials/PEEK> (accedido oct. 11, 2020).
- [54] «Unidad 15. Materiales Poliméricos y Compuestos».
http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_6.html (accedido sep. 07, 2020).
- [55] «GNU Octave». <https://www.gnu.org/software/octave/index> (accedido oct. 11, 2020).
- [56] NASA, «Basic Mechanics of a composited laminate plate». oct. 1994.
- [57] Paul Robinson, Emile Greenhalgh, y Silvestre Pinho, Eds., *Failure mechanisms in polymer matrix composites*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [58] S. T. Mileiko, *Metal and ceramic based composites*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1997.
- [59] K. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*. Boston, MA: Springer US, 1993.
- [60] N. Natarajan, V. Krishnaraj, y J. P. Davim, *Metal Matrix Composites*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [61] N. Chawla y K. K. Chawla, *Metal matrix composites*. New York: Springer, 2006.
- [62] N. Chawla y K. K. Chawla, *Metal Matrix Composites*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [63] K. Shirvanimoghaddam *et al.*, «Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 92, pp. 70-96, ene. 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.10.032.

- [64] «Boron fiber: The original high-performance fiber». <https://www.compositesworld.com/articles/boron-fiber-the-original-high-performance-fiber> (accedido oct. 12, 2020).
- [65] B. Jacob, R. Bourdeau, y F. Galasso, «Nitrated boron fibers», *Fibre Science and Technology*, vol. 1, n.º 3, pp. 243-249, ene. 1969, doi: 10.1016/0015-0568(69)90021-9.
- [66] «Silicon Carbide Fibers Used in Composite Material Reinforcement». <https://www.samaterials.com/content/320-silicon-carbide-fibers-used-in-composite-material-reinforcement> (accedido oct. 12, 2020).
- [67] admin, «Alúmina-Cerámica (óxido de aluminio): Materiales cerámicos», *CarboSystem*, feb. 13, 2013. <https://carbosystem.com/alumina-ceramica-oxido-aluminio/> (accedido oct. 12, 2020).
- [68] A. Kumar, S. Lal, y S. Kumar, «Fabrication and characterization of A359/Al₂O₃ metal matrix composite using electromagnetic stir casting method», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, n.º 3, pp. 250-254, jul. 2013, doi: 10.1016/j.jmrt.2013.03.015.
- [69] E. Restrepo Parra, P. J. Arango Arango, y S. Casanova Trujillo, «SOME CONCEPTS ABOUT TITANIUM NITRIDE AND TITANIUM CARBIDE», *DYNA*, vol. 76, n.º 157, pp. 213-224, jun. 2009, Accedido: oct. 12, 2020. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0012-73532009000100021&lng=en&nrm=iso&tlng=es.
- [70] P. Samal, P. R. Vundavilli, A. Meher, y M. Mohan Mahapatra, «Fabrication And Mechanical Properties Of Titanium Carbide Reinforced Aluminium Composites», *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 2649-2655, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.125.
- [71] N. Fatchurrohman, S. Sulaiman, y M. K. A. Ariffin, «SOLIDIFICATION CHARACTERISTIC OF TITANIUM CARBIDE PARTICULATE REINFORCED ALUMINIUM ALLOY MATRIX COMPOSITES», vol. 7, p. 10, 2012.
- [72] «Silicon carbide | chemical compound», *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/silicon-carbide> (accedido oct. 12, 2020).
- [73] M. Singla, D. D. Dwivedi, L. Singh, y V. Chawla, «Development of Aluminium Based Silicon Carbide Particulate Metal Matrix Composite», *JMMCE*, vol. 08, n.º 06, pp. 455-467, 2009, doi: 10.4236/jmmce.2009.86040.
- [74] «Boron carbide | chemical compound», *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/boron-carbide> (accedido oct. 12, 2020).
- [75] N. Kummari y M. Paramesh, «Mechanical characterization of aluminum reinforced with boron carbide metal matrix composites», Telangana, India, 2019, p. 020002, doi: 10.1063/1.5141172.
- [76] «Metal Matrix Nanocomposites (MMCs): A Review of their Physical and Mechanical Properties». <https://biocoreopen.org/ijnme/Metal-Matrix-Nanocomposites-MMCs-A-Review-of-their-Physical-and-Mechanical-Properties.php> (accedido oct. 12, 2020).
- [77] T. S. Srivatsan, Y. Zhang, y W. C. Harrigan, Eds., *Metal-Matrix Composites Innovations, Advances and Applications: An SMD Symposium in Honor of William C. Harrigan, Jr.* Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [78] Y. Nishida, *Introduction to Metal Matrix Composites*. Tokyo: Springer Japan, 2013.
- [79] A. Contreras Cuevas, E. Bedolla Becerril, M. S. Martínez, y J. Lemus Ruiz, *Metal Matrix Composites: Wetting and Infiltration*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [80] K. M. Shorowordi, T. Laoui, A. S. M. A. Haseeb, J. P. Celis, y L. Froyen, «Microstructure and interface characteristics of B₄C, SiC and Al₂O₃ reinforced Al matrix composites: a comparative study», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 142,

n.º 3, pp. 738-743, dic. 2003, doi: 10.1016/S0924-0136(03)00815-X.

[81] K. U. Kainer, Ed., *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*, 1.^a ed. Wiley, 2006.

[82] C. L. Cramer, A. D. Preston, A. M. Elliott, y R. A. Lowden, «Highly dense, inexpensive composites via melt infiltration of Ni into WC/Fe preforms», *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 82, pp. 255-258, ago. 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.04.019.

[83] M. Aizenshtein, N. Froumin, O. Nafman, y N. Frage, «Wetting and spontaneous infiltration: the case study of TaC/(Au, Al and Cu) compared to TiC/Cu», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 133, p. 012020, jun. 2016, doi: 10.1088/1757-899X/133/1/012020.

[84] V. E. Shtessel y M. J. Koczak, «The Production of Metal Matrix Composites by Reactive Processes», *Materials Technology*, vol. 9, n.º 7-8, pp. 154-158, jul. 1994, doi: 10.1080/10667857.1994.11785055.

[85] E. Louis, J. A. Miralles, y J. M. Molina, «Reactive infiltration: identifying the role of chemical reactions, capillarity, viscosity and gravity», *J Mater Sci*, vol. 52, n.º 12, pp. 7530-7538, jun. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-0985-x.

[86] Z. Che *et al.*, «Interfacial structure evolution of Ti-coated diamond particle reinforced Al matrix composite produced by gas pressure infiltration», *Composites Part B: Engineering*, vol. 113, pp. 285-290, mar. 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.01.047.

[87] M. R. Ghomashchi y A. Vikhrov, «Squeeze casting: an overview», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 101, n.º 1-3, pp. 1-9, abr. 2000, doi: 10.1016/S0924-0136(99)00291-5.

[88] R. B. Bhagat, «High pressure infiltration casting: manufacturing net shape composites with a unique interface», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 144, n.º 1-2, pp. 243-251, oct. 1991, doi: 10.1016/0921-5093(91)90231-B.

[89] A. J. Cook y P. S. Werner, «Pressure infiltration casting of metal matrix composites», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 144, n.º 1-2, pp. 189-206, oct. 1991, doi: 10.1016/0921-5093(91)90225-C.

[90] S. Li, L. Qi, T. Zhang, J. Zhou, y H. Li, «Microstructure and tensile behavior of 2D-C f /AZ91D composites fabricated by liquid–solid extrusion and vacuum pressure infiltration», *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, n.º 6, pp. 541-546, jun. 2017, doi: 10.1016/j.jmst.2016.03.026.

[91] P. Poddar, V. C. Srivastava, P. K. De, y K. L. Sahoo, «Processing and mechanical properties of SiC reinforced cast magnesium matrix composites by stir casting process», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460-461, pp. 357-364, jul. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2007.01.052.

[92] J. Hashim, L. Looney, y M. S. J. Hashmi, «Metal matrix composites: production by the stir casting method», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 92-93, pp. 1-7, ago. 1999, doi: 10.1016/S0924-0136(99)00118-1.

[93] J. Hashim, L. Looney, y M. S. J. Hashmi, «Particle distribution in cast metal matrix composites—Part I», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, n.º 2, pp. 251-257, abr. 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00098-5.

[94] A. Ramanathan, P. K. Krishnan, y R. Muraliraja, «A review on the production of metal matrix composites through stir casting – Furnace design, properties, challenges, and research opportunities», *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 42, pp. 213-245, jun. 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.04.017.

[95] T. Haga y P. Kapranos, «Simple rheocasting processes», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 130-131, pp. 594-598, dic. 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00819-1.

- [96] S. Scudino *et al.*, «Mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with Zr-based glassy particles produced by powder metallurgy», *Acta Materialia*, vol. 57, n.º 6, pp. 2029-2039, abr. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.01.010.
- [97] S. Scudino, G. Liu, M. Sakaliyska, K. B. Surreddi, y J. Eckert, «Powder metallurgy of Al-based metal matrix composites reinforced with β -Al₃Mg₂ intermetallic particles: Analysis and modeling of mechanical properties», *Acta Materialia*, vol. 57, n.º 15, pp. 4529-4538, sep. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.06.017.
- [98] D. J. Lloyd, «Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites», p. 23.
- [99] M. J. Tan y X. Zhang, «Powder metal matrix composites: selection and processing», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 244, n.º 1, pp. 80-85, mar. 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00829-0.
- [100] M. B. D. Ellis, «Joining of aluminium based metal matrix composites», *International Materials Reviews*, vol. 41, p. 18, 1996.
- [101] M. Muratođlu, O. Yilmaz, y M. Aksoy, «Investigation on diffusion bonding characteristics of aluminum metal matrix composites (Al/SiCp) with pure aluminum for different heat treatments», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 178, n.º 1-3, pp. 211-217, sep. 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.03.168.
- [102] X.-P. Zhang, L. Ye, Y.-W. Mai, G.-F. Quan, y W. Wei, «Investigation on diffusion bonding characteristics of SiC particulate reinforced aluminium metal matrix composites (Al/SiCp-MMC)», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, n.º 12, pp. 1415-1421, dic. 1999, doi: 10.1016/S1359-835X(99)00040-8.
- [103] K. S. Ibrahim, «Carbon nanotubes-properties and applications: a review», *Carbon letters*, vol. 14, n.º 3, pp. 131-144, jul. 2013, doi: 10.5714/CL.2013.14.3.131.
- [104] V. Popov, «Carbon nanotubes: properties and application», *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 43, n.º 3, pp. 61-102, ene. 2004, doi: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
- [105] M. L. Andrade Guel, L. I. López López, y A. Sáenz Galindo, «Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas», *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, vol. 43, n.º 3, pp. 9-18, sep. 2012, Accedido: sep. 12, 2020. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1870-01952012000300002&lng=es&nrm=iso&tlng=es.
- [106] jun young oh, «Nanostructure Engineering and Mechanical/Electrochemical Performances of Nanocarbon Based Composite Films». Seoul National University, 2016.
- [107] M. Terrones *et al.*, «New direction in nanotube science», *Materials Today*, vol. 7, n.º 10, pp. 30-45, oct. 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00447-X.
- [108] «Qué es el grafeno | Graphenano Nanotechnologies». <https://www.graphenano.com/que-es-el-grafeno/> (accedido sep. 13, 2020).
- [109] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, y K. Kim, «A roadmap for graphene», *Nature*, vol. 490, n.º 7419, pp. 192-200, oct. 2012, doi: 10.1038/nature11458.
- [110] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou, y Y. Cui, «Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants», *PLoS ONE*, vol. 10, n.º 12, p. e0144842, dic. 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0144842.
- [111] Y. J. Shin *et al.*, «Frictional characteristics of exfoliated and epitaxial graphene», *Carbon*, vol. 49, n.º 12, pp. 4070-4073, oct. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.046.
- [112] P. S. Goh, «Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: Contemporary approaches and future advances», p. 24, 2014.
- [113] X. Sun, T. Chen, Z. Yang, y H. Peng, «The Alignment of Carbon Nanotubes: An

- Effective Route To Extend Their Excellent Properties to Macroscopic Scale», p. 11.
- [114] K. Iakoubovskii, «Techniques of aligning carbon nanotubes», p. 10.
- [115] A. M. Amani, S. A. Hashemi, S. M. Mousavi, S. M. Abrishamifar, y A. Vojood, «Electric Field Induced Alignment of Carbon Nanotubes: Methodology and Outcomes», *Carbon Nanotubes - Recent Progress*, dic. 2017, doi: 10.5772/intechopen.70481.
- [116] E. G. Martínez, «Preparación de nuevos nanocomposites multifuncionales de matriz epoxi basados en el empleo de materiales grafénicos», p. 358.
- [117] R. F. Brandenburg *et al.*, «Influence of mixing methods on the properties of high density polyethylene nanocomposites with different carbon nanoparticles», *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 22, n.º 4, 2017, doi: 10.1590/s1517-707620170004.0222.
- [118] X.-F. Zeng *et al.*, «Effective Solution Mixing Method to Fabricate Highly Transparent and Optical Functional Organic-Inorganic Nanocomposite Film», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n.º 6, pp. 3253-3258, mar. 2011, doi: 10.1021/ie1016442.
- [119] R. Singh, A. Indolia, y M. S. Gaur, «PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER BLEND NANOCOMPOSITES», p. 3.
- [120] J. N. Ding, Y. Fan, C. X. Zhao, Y. B. Liu, C. T. Yu, y N. Y. Yuan, «Electrical conductivity of waterborne polyurethane/graphene composites prepared by solution mixing», *Journal of Composite Materials*, vol. 46, n.º 6, pp. 747-752, mar. 2012, doi: 10.1177/0021998311413835.
- [121] D. W. Chae y B. C. Kim, «Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing», *Polym. Adv. Technol.*, vol. 16, n.º 11-12, pp. 846-850, nov. 2005, doi: 10.1002/pat.673.
- [122] X. Yang, Y. Tu, L. Li, S. Shang, y X. Tao, «Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, n.º 6, pp. 1707-1713, jun. 2010, doi: 10.1021/am100222m.
- [123] C. A. I. Merino, «Estudio del cambio de las propiedades del aluminio reforzado con nanotubos de carbono», p. 122.
- [124] M. Avella, M. E. Errico, S. Martelli, y E. Martuscelli, «Preparation methodologies of polymer matrix nanocomposites», *Appl. Organometal. Chem.*, vol. 15, n.º 5, pp. 435-439, may 2001, doi: 10.1002/aoc.168.
- [125] Z. Hu *et al.*, «Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review», *Materials Science and Technology*, vol. 32, n.º 9, pp. 930-953, jun. 2016, doi: 10.1080/02670836.2015.1104018.
- [126] A. Naseer *et al.*, «A review of processing techniques for graphene-reinforced metal matrix composites», *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 34, n.º 9, pp. 957-985, jul. 2019, doi: 10.1080/10426914.2019.1615080.
- [127] J. Hwang *et al.*, «Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Copper Nanocomposites Using a Molecular-Level Mixing Process», *Adv. Mater.*, vol. 25, n.º 46, pp. 6724-6729, dic. 2013, doi: 10.1002/adma.201302495.
- [128] J. E. Henao Guzmán, M. A. Gómez Botero, y J. A. Calderón, «Electrochemical deposition of Ni-SiC composite coatings and evaluation of anticorrosive behavior», *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n.º 49, pp. 70-80, sep. 2009, Accedido: oct. 13, 2020. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0120-62302009000300007&lng=en&nrm=iso&tlng=es.
- [129] N. I. Molina, «Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos», p. 281.
- [130] M. Y. Rekha, A. Kamboj, y C. Srivastava, «Electrochemical behavior of SnNi-graphene oxide composite coatings», *Thin Solid Films*, vol. 653, pp. 82-92, may 2018, doi:

10.1016/j.tsf.2018.03.020.

[131] M. Duarte *et al.*, «Nanomechanical characterization of a metal matrix composite reinforced with carbon nanotubes», *AIMS Materials Science*, vol. 7, n.º 1, pp. 33-45, 2020, doi: 10.3934/mat.2020.1.33.

[132] L. Ceschini *et al.*, *Aluminum and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites*. Singapore: Springer Singapore, 2017.

[133] C. A. Isaza M, J. Herrera Ramírez, J. Ledezma Sillas, y J. Meza, «Dispersion and alignment quantification of carbon nanotubes in a polyvinyl alcohol matrix», *Journal of Composite Materials*, vol. 52, n.º 12, pp. 1617-1626, may 2018, doi: 10.1177/0021998317731151.

[134] N. Bagotia, V. Choudhary, y D. K. Sharma, «A review on the mechanical, electrical and EMI shielding properties of carbon nanotubes and graphene reinforced polycarbonate nanocomposites», *Polym Adv Technol*, vol. 29, n.º 6, pp. 1547-1567, jun. 2018, doi: 10.1002/pat.4277.

[135] Z. Wu *et al.*, «Physical properties and structural characterization of starch/polyvinyl alcohol/graphene oxide composite films», *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 123, pp. 569-575, feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.071.

[136] N. Theophile y H. K. Jeong, «Electrochemical properties of poly(vinyl alcohol) and graphene oxide composite for supercapacitor applications», *Chemical Physics Letters*, vol. 669, pp. 125-129, feb. 2017, doi: 10.1016/j.cplett.2016.12.029.

[137] Q. Yang, Y. Yan, X. Yang, G. Liao, D. Wang, y H. Xia, «Enzyme immobilization in cage-like 3D-network PVA-H and GO modified PVA-H (GO@PVA-H) with stable conformation and high activity», *Chemical Engineering Journal*, vol. 372, pp. 946-955, sep. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.04.216.

[138] Y. Wang, C. Shen, W. Lou, y F. Shentu, «Fiber optic humidity sensor based on the graphene oxide/PVA composite film», *Optics Communications*, vol. 372, pp. 229-234, ago. 2016, doi: 10.1016/j.optcom.2016.04.030.

[139] G. Kandhol, H. Wadhwa, S. Chand, S. Mahendia, y S. Kumar, «Study of dielectric relaxation behavior of composites of Poly (vinyl alcohol) (PVA) and Reduced graphene oxide (RGO)», *Vacuum*, vol. 160, pp. 384-393, feb. 2019, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.11.051.

[140] G.-Q. Qi *et al.*, «Tuning the structure of graphene oxide and the properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites by ultrasonication», *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n.º 9, p. 3163, 2013, doi: 10.1039/c3ta01360j.

[141] A. Khan, M. Jawaid, Inamuddin, y A. M. Asiri, Eds., *Nanocarbon and its composites: preparation, properties and applications*. Duxford, United Kingdom ; Cambridge, MA, United States of America: Woodhead Publishing, is an imprint of Elsevier, 2019.

[142] T. Shrestha, «Enhanced properties of metal matrix nanocomposites | Thermal Processing Magazine». <https://thermalprocessing.com/enhanced-properties-of-metal-matrix-nanocomposites/> (accedido jul. 01, 2020).

[143] M. Lal, S. K. Singhal, I. Sharma, y R. B. Mathur, «An alternative improved method for the homogeneous dispersion of CNTs in Cu matrix for the fabrication of Cu/CNTs composites», *Appl Nanosci*, vol. 3, n.º 1, pp. 29-35, feb. 2013, doi: 10.1007/s13204-012-0078-8.

[144] A. A. Sahraei, A. Fathi, M. K. B. Givi, S. Boroun, y M. H. Pashaei, «Enhanced hardness and electrical properties of copper nanocomposites reinforced by functionalized MWCNTs», *Journal of Composite Materials*, vol. 48, n.º 28, pp. 3485-3497, dic. 2014, doi: 10.1177/0021998313510333.

- [145] R. Pérez-Bustamante *et al.*, «Characterization of Al2024-CNTs composites produced by mechanical alloying», *Powder Technology*, vol. 212, n.º 3, pp. 390-396, oct. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.06.007.
- [146] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, y D. Zhang, «Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites», *Scripta Materialia*, vol. 66, n.º 8, pp. 594-597, abr. 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.01.012.
- [147] M.-X. Li, J. Xie, Y.-D. Li, y H.-H. Xu, «Reduced graphene oxide dispersed in copper matrix composites: Facile preparation and enhanced mechanical properties: Reduced graphene oxide dispersed in copper matrix composites», *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n.º 10, pp. 2154-2161, oct. 2015, doi: 10.1002/pssa.201532038.
- [148] K. Chu y C. Jia, «Enhanced strength in bulk graphene-copper composites: Enhanced strength in bulk graphene-copper composites», *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, n.º 1, pp. 184-190, ene. 2014, doi: 10.1002/pssa.201330051.
- [149] R. Pérez-Bustamante, D. Bolaños-Morales, J. Bonilla-Martínez, I. Estrada-Guel, y R. Martínez-Sánchez, «Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, pp. S578-S582, dic. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.225.
- [150] Z. P. Luo y J. H. Koo, «Quantifying the dispersion of mixture microstructures», *J Microsc*, vol. 225, n.º 2, pp. 118-125, feb. 2007, doi: 10.1111/j.1365-2818.2007.01722.x.
- [151] «Nanoindentation», *Nanoscience Instruments*.
<https://www.nanoscience.com/techniques/nanoindentation/> (accedido jun. 22, 2020).
- [152] U. Ramamurty y J. Jang, «Nanoindentation for probing the mechanical behavior of molecular crystals—a review of the technique and how to use it», *CrystEngComm*, vol. 16, n.º 1, pp. 12-23, 2014, doi: 10.1039/C3CE41266K.
- [153] «The Benefits of Micro-Tensile Testing vs Bulk Tensile Testing», *AZoNano.com*, jun. 05, 2019. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5228> (accedido jun. 23, 2020).
- [154] D20 Committee, «Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting», ASTM International. doi: 10.1520/D0882-18.
- [155] Mexpolimeros, «Análisis mecánico dinámico DMA», *Polimeros termoplásticos, elastómeros y aditivos*. <https://www.mexpolimeros.com/dma.html> (accedido jun. 23, 2020).
- [156] D20 Committee, «Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures», ASTM International. doi: 10.1520/D4065-12.
- [157] S. A. Medina Escobar, C. A. Isaza Merino, J. M. Meza Meza, S. A. Medina Escobar, C. A. Isaza Merino, y J. M. Meza Meza, «Mechanical and thermal behavior of polyvinyl alcohol reinforced with aligned carbon nanotubes», *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 20, n.º 3, pp. 794-802, sep. 2015, doi: 10.1590/S1517-707620150003.0085.
- [158] H. Wadhwa, G. Kandhol, U. P. Deshpande, S. Mahendia, y S. Kumar, «Thermal stability and dielectric relaxation behavior of in situ prepared poly(vinyl alcohol) (PVA)-reduced graphene oxide (RGO) composites», *Colloid Polym Sci*, vol. 298, n.º 10, pp. 1319-1333, oct. 2020, doi: 10.1007/s00396-020-04718-0.