Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Fabricación y análisis de las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz aluminio reforzadas con grafeno

Autor: Sixto Sánchez Moreno

Tutores: Juan G. Lozano Suárez

Cristina M. Arévalo Mora

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Sevilla, 2021

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Fabricación y análisis de las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz aluminio reforzadas con grafeno

Autor:
Sixto Sánchez Moreno

Tutor:
Juan G. Lozano Suárez
Profesor Ayudante Doctor
Cristina M. Arévalo Mora
Profesora Titular de Universidad

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2021

Trabajo Fin de Grado: Formato de Publicación de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla

Autor: Sixto Sánchez Moreno

Tutores: Juan G. Lozano Suárez
Cristina M. Arévalo Mora

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

A mis tutores, Juan G. Lozano y Cristina M. Arévalo, por su constante trabajo, paciencia, consejos y guía durante todos estos meses.

A la profesora Eva María Pérez, por prestarme su ayuda siempre que la he necesitado.

A la doctora Rosalía Poyato, por sus enseñanzas y su colaboración, y a todo el grupo de investigación de Propiedades Mecánicas de Sólidos de la Facultad de Física, por abrirme las puertas de su lugar de trabajo.

A los técnicos de laboratorio de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

A mis profesores, por todos los conocimientos y consejos.

A mis amigos, por acompañarme durante tantos años haciendo la vida mucho más fácil y divertida.

A Marta, por transmitirme paz y alegría y acompañarme en el camino.

Por último, a mi familia, mis padres y mi hermana, por creer en mí siempre, y por su apoyo incondicional, ya que, sin él, no estaría donde estoy hoy.

Resumen

En la actualidad, es cada vez más importante la optimización y aplicación de los materiales estructurales a todos los sectores. Es por esto que existe una continua búsqueda de mejora en los materiales que usamos en diversas aplicaciones como las industriales, deportivas, automovilísticas, etc.

Parte de esta búsqueda pasa por la unión de las soluciones ya existentes con soluciones novedosas que permitan avanzar y desarrollar nuevas propiedades de dichos materiales. Estas uniones han dado lugar al avance científico de los materiales compuestos, los cuales permiten aunar en un solo material las propiedades de los materiales que completan este compuesto.

El objetivo principal de este trabajo ha sido la fabricación en laboratorio de un material compuesto de matriz aluminio reforzada con nanoplaquetas de grafeno. Además, se han caracterizado sus propiedades mecánicas y la microestructura de la probeta fabricada. Para obtener esta caracterización se han llevado a cabo distintas metodologías y procedimientos experimentales que han sido desarrollados en este mismo documento.

Para la matriz del material compuesto se ha usado aluminio. Este tipo de metal es muy usado actualmente en multitud de ámbitos como fuselaje de aviones tanto comerciales como militares, tuberías, barcos, camiones, etc. El aluminio es un material que no destaca por sus propiedades mecánicas, siendo un metal blando y poco resistente, por lo que es de gran importancia mejorar estas propiedades con refuerzos o aleaciones.

Para mejorar las propiedades mecánicas del aluminio, en este trabajo se ha usado como refuerzo del material compuesto una de las formas alotrópicas de carbono más conocidas actualmente, el grafeno.

Con este material compuesto de Al-GNPs se ha buscado mejorar las propiedades mecánicas del metal debido a la acción del refuerzo, con el fin de poder usarlo de forma más amplia y efectiva en sectores como automoción, aviación, o sectores industriales. Para ello, se ha estudiado su comportamiento frente a los distintos ensayos mecánicos más representativos, dando lugar a un informe sobre sus posibles mejoras en las prestaciones mecánicas respecto al material de aluminio puro. Además, se ha estudiado la microestructura presentada por el material compuesto, a fin de poder comprender y mejorar su comportamiento.

Abstract

Nowadays, the optimization and application of structural materials in all sectors is increasingly important. That is why there is a continuous search to improve the materials which we use in various applications such as industrial, sports, automotive, etc.

Part of this search involves the union of existing solutions with novel solutions that allow us to advance and develop new properties of these materials. These unions have led to the scientific advancement of composite materials, which allow the properties of the materials that make up this composite to be combined in a single material.

The main objective of this work has been the manufacture of an aluminum matrix composite material reinforced with graphene nanoplates. Furthermore, its mechanical properties and the microstructure of the manufactured specimen have been characterized. To obtain this characterization, different methodologies and experimental procedures have been carried out, which have been developed in this same document.

Aluminum has been used for the matrix of the composite material. This type of metal is currently widely used in many areas such as the fuselage of both commercial and military aircraft, pipes, ships, trucks, etc. Aluminum is a material that does not stand out for its mechanical properties, being a soft and not very resistant metal. Thus, it is of great importance to improve these properties with reinforcements or alloys.

To improve the mechanical properties of aluminum, in this work one of the currently best-known allotropic forms of carbon, graphene, has been used as reinforcement of the composite material.

With this Al-GNPs composite material, it has been sought to improve the mechanical, thermal and electrical properties of the metal due to the action of the reinforcement, in order to be able to use it more widely and effectively in sectors such as automotive, aviation, or industrial sectors. For this, the behavior has been studied with the most representative mechanical tests, giving rise to a report on its possible improvements in mechanical performance with respect to pure aluminum material. In addition, the microstructure presented by the composite material has been carefully studied in order to understand and improve the behavior of the composite.

Índice

Agradecimientos **4**

Resumen **5**

Abstract **6**

Índice **7**

Índice de Tablas **9**

Índice de Figuras **10**

1 Introducción **12**
Aluminio *12*
1.1.1 Propiedades del aluminio 13
1.2 Grafeno *14*
1.2.1 Propiedades del grafeno 15
1.3 Materiales compuestos *15*
1.3.1 Materiales compuestos de matriz metálica 17
1.4 Métodos de fabricación *18*

2 Estado del arte **20**
2.1 Implementación actual del material compuesto Al-GNPs en el mercado actual *23*

3 Objetivos **25**

4 Materiales **27**
4.1 Aluminio *27*
4.2 Grafeno *27*

5 Procedimiento experimental **11**
5.1 Procesado de polvos *11*
5.1.1 Sonda de ultrasonidos 11
5.1.2 Evaporación del medio líquido mediante agitación continua 12
5.1.3 Molienda planetaria 12
5.2 Fabricación de las probetas *13*
5.2.1 Prensado uniaxial 13
5.2.2 Sinterización 14
5.3 Medida de densidad *15*
5.3.1 Método de Arquímedes 15
5.3.2 Densidad geométrica 16
5.4 Preparación de muestras *16*
5.4.1 Microscopía óptica 18
5.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) 19
5.4.3 Espectroscopia Raman 19
5.4.4 Analisis de imagen 19
5.5 Ensayos y caracterización mecánica *19*
5.5.1 Ensayo de dureza 20

6 Resultados y discusión **21**
6.1 Caracterización microestructural *21*
6.1.1 Caracterización de polvos de Al 21

6.1.2 Microscopía óptica 22
6.1.3 Microscopía SEM de probetas de material compuesto Al-GNPs 31
6.1.4 Espectroscopia Raman 34
6.1.5 Análisis de imagen 34
6.2 Ensayo de dureza 37
6.3 Densidad 40

7 Conclusiones 42

8 Trabajo futuro 43

Referencias 44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del aluminio 13
Tabla 2. Aleaciones de aluminio 14
Tabla 3. Propiedades del grafeno 15
Tabla 4. Resistencia a tracción y límite elástico de Al-GNPs mediante pulvimetalurgia [15] 21
Tabla 5. Propiedades mecánicas del compusto Al-GNPs 1% mediante sinterización SPS 22
Tabla 6. Densidad teórica Al-GNPs para cada % de refuerzo 15
Tabla 7. Valores de dureza (HV) aluminio puro 37
Tabla 8. Valores de dureza (HV) Al-GNPs 0.3% 38
Tabla 9. Valores de dureza (HV) Al-GNPs 0.5% 39
Tabla 10. Valores de dureza (HV) Al-GNPs 1% 40
Tabla 11. Densidad teórica Al-GNPs según % refuerzo 41
Tabla 12. Densidad por método de Arquímedes Al-GNPs según % refuerzo 41
Tabla 13. Densidad geométrica Al-GNPs según % refeurzo 41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Bauxita 12
Figura 2. Consumo mundial de aluminio 12
Figura 3. Estructura de un material compuesto reforzado con fibras 16
Figura 4. Tipo de refuerzo de material compuesto 17
Figura 5. Polvos metálicos y probetas obtenidas mediante pulvimetalurgia 18
Figura 6. Polvos de aluminio 27
Figura 7. Polvos de grafeno 27
Figura 8. Sonda de ultrasonidos 11
Figura 9. Placa calefactora con agitación 12
Figura 10. Prensa uniaxial 13
Figura 11. Horno de sinterizado 14
Figura 12. Probetas sinterizadas 15
Figura 13. Balanza de precisión para el método de Arquímedes 16
Figura 14. Empastilladora CitoPress-10 17
Figura 15. Equipo de lija manual Knuth Rotor 3 17
Figura 16. Equipo de pulido manual Struers 18
Figura 17. Microscopio óptico Nikon Eclipse MA100N 18
Figura 18. Microindentador y huella característica 20
Figura 19. Microindentador Shimadzu HMV-G 20
Figura 20. Imágenes de polvos de Al en microscopía SEM 21
Figura 21. Espectro de EDS correspondiente Spot 1 21
Figura 22. Composición Spot 1 22
Figura 23. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 5X 22
Figura 24. Panorámica 0.3% GNPs 5X 23
Figura 25. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 5X 23
Figura 26. Panorámica 0.5% GNPs 5X 23
Figura 27. a), b) Imágenes 1% GNPs 5X 24
Figura 28. Panorámica 1% GNPs 5X 24
Figura 29. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 10X 25
Figura 30. Panorámica 0.3% GNPs 10X 25

Figura 31. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 10X 25
Figura 32. Panorámica 0.5% GNPs 10X 26
Figura 33. a), b) Imágenes 1% GNPs 10X 26
Figura 34. Panorámica 1% GNPs 10X 26
Figura 35. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 20X 27
Figura 36. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 20X 27
Figura 37. a), b) Imágenes 1% GNPs 20X 28
Figura 38. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 50X 28
Figura 39. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 50X 29
Figura 40. a), b) Imágenes 1% GNPs 50X. 29
Figura 41. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 100X 30
Figura 42. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 100X 30
Figura 43. a), b) Imágenes 1% GNPs 100X 30
Figura 44. Espectro de EDS de diferentes Spots 31
Figura 45. Espectro de EDS correspondiente Spot 1 32
Figura 46. Composición Spot 1 32
Figura 47. Espectro de EDS correspondiente al Spot 2 33
Figura 48. Composición Spot 2 33
Figura 49. Imágenes de la topografía muestra 0.5% GNPs en microscopía SEM 33
Figura 50. Microscopía SEM muestra 0.5% GNPs 34
Figura 51. Analisis de imagen: Diámetro medio - Frecuencia en número 35
Figura 52. Analisis de imagen: Diámetro medio - Frecuencia en volumen 35
Figura 53. Factor de forma 36
Figura 54. Factor de elongación 36
Figura 55. Ejemplo de microindentaciones 37

1 INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se va a realizar un estudio en profundidad de la fabricación del material compuesto de matriz aluminio reforzado con nanoplaquetas de grafeno, a fin de estudiar sus propiedades mecánicas y su microestructura. A continuación, se ha hablado en profundidad del marco teórico de los materiales usados en este trabajo y de sus propiedades.

Aluminio

El aluminio es uno de los metales más comunes en la naturaleza y más usados en la actualidad. Atendiendo a su uso en todos los sectores (industrial, infraestructura, aeronáutico, automovilismo, etc.) es el metal más utilizado después de los metales ferrosos [1]. Este metal se encuentra en la naturaleza en forma de roca sedimentaria llamada bauxita, la cual está compuesta por un 60 % de hidróxido de aluminio y un 30 % de óxidos de hierro y de silicio. Las principales zonas de producción de bauxita son Australia, Brasil y el continente africano.

Figura 1. Bauxita

Hoy día, el consumo mundial anual de aluminio está en torno a 63 millones de toneladas métricas. Desde el año 2010, el consumo mundial de aluminio ha subido un 58% llegando a sus valores máximos históricos en 2018 con 63700 millones de toneladas métricas [2].

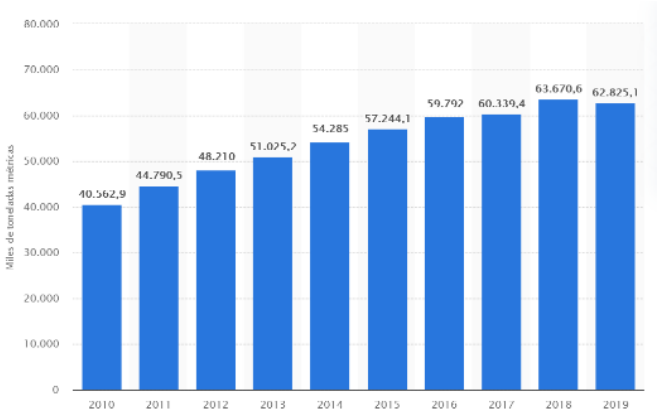

Figura 2. Consumo mundial de aluminio

Esta inmensa cantidad de aluminio se destina a numerosos sectores como industria, transporte, comunicaciones, aviación, automovilismo, etc. Esto uso masivo del metal ha provocado que sea una de las principales matrices elegidas a la hora de crear nuevos materiales compuestos. En la actualidad, hay gran tendencia al estudio de materiales compuestos de matriz metálica, con el fin de poder seguir mejorado sus propiedades mecánicas.

Para obtener aluminio metálico listo para uso industrial se deben realizar dos pasos previos. Primero se hace la transformación de la bauxita en alúmina mediante el proceso Bayer y posteriormente se obtiene aluminio metálico mediante el proceso Hall-Heroult [1].

1.1.1 Propiedades del aluminio

El aluminio es un metal brillante, ligero (con una densidad de 2.7 g/cm^3), dúctil y con una resistencia baja, la cual puede mejorarse cambiando la composición del aluminio mediante aleación con otros metales.

Este metal puede formar una capa estable de oxido, denominada alúmina(Al_3O_2), la cual le confiere una gran resistencia a la corrosión.

Este metal tiene una excelente conductividad tanto eléctrica como térmica, lo que le otorga un puesto principal en el sector energético (junto al Cu) como material muy demandado. Además, una de las mayores ventajas de este metal es que posee la característica de ser 100 % reciclable, lo que confiere la posibilidad de tener una vida completamente circular, donde solo se necesita un 5 % de la energía total que se usó para su obtención y procesado [3].

Este metal es completamente impermeable incluso cuando su laminación es del orden de la micra. Esto, unido a sus propiedades inodoras y no tóxicas, hacen que sea un metal muy usado en la industria alimenticia y sanitaria [3].

A continuación, se han mostrado las principales propiedades físico-químicas del aluminio: [4]

Tabla 1. Propiedades del aluminio

Módulo de Young	70 GPa
Dureza Vickers	167 MPa
Peso molecular	26.98 g/mol
Conductividad térmica	237 W/m*K
Conductividad eléctrica	$37.7 \cdot 10^6$ S/m
Densidad	2.7 g/cm^3
Coeficiente de Poisson	0.33
Punto de fusión	660.37 °C
Módulo de cizalladura	26 GPa

A pesar de la gran cantidad de propiedades beneficiosas que posee el aluminio, posee dos inconvenientes que limitan en gran medida su uso a nivel estructural. Este metal es un material muy blando y que tiene pobre

resistencia a la tracción comparado con otros metales.

En la búsqueda de mejorar estas dos propiedades del aluminio, se han creado las aleaciones de aluminio, las cuales se dividen en 8 grupos según el tipo de elemento de aleación que posean. Las 8 familias de aleaciones de aluminio con sus respectivos aleantes son:

Tabla 2. Aleaciones de aluminio

1xxx	99% Al puro
2xxx	Cobre
3xxx	Manganeso
4xxx	Silicio
5xxx	Magnesio
6xxx	Magnesio y silicio
7xxx	Zinc
8xxx	Otros metales

Con estas aleaciones de aluminio se consigue aumentar tanto la dureza como la resistencia a tracción de dicho metal. En cambio, a costa de mejorar dichas propiedades, se está aumentando su densidad con muchos de estos elementos de aleación a valores mayores a la del aluminio puro, la cual era una de sus ventajas principales a la hora de implantar este metal a nivel estructural.

Por esta razón, se debe buscar una opción distinta a las aleaciones de aluminio antes comentadas y conformar desde el punto inicial un material compuesto de matriz aluminio y un refuerzo que consiga aumentar su dureza y su resistencia a tracción, pero sin aumentar su densidad.

Se llega a la conclusión de que el carbono, en su forma alotrópica de grafeno, es el más indicado para dicha tarea, ya que además de mejorar en un amplio rango sus propiedades mecánicas, va a disminuir la densidad del aluminio, proporcionando una doble mejora del metal.

1.2 Grafeno

La alotropía es la propiedad que poseen determinados elementos químicos de presentarse bajo estructuras moleculares diferentes, como puede ser el caso del oxígeno y el carbono.

Una de las formas alotrópicas más conocidas del carbono es el grafeno (junto al grafito y el diamante). El grafeno es un material bidimensional, el cual tiene un espesor de solo una capa de átomos de carbono, que posee una estructura atómica hexagonal, unida mediante enlaces que presentan hibridación sp2.

Fue descubierto por los doctores Konstantin Novoselov y Andre Geim en la Universidad de Manchester. Ambos investigadores descubrieron una forma de separar y aislar una única capa de grafito (grafeno). Ambos fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en el año 2010 [5].

El desarrollo actual de grafeno se da en su gran mayoría en países asiáticos como Corea del Sur, Japón y China, lideres absolutos en número de estudios y producción de grafeno. Es también de gran importancia el desarrollo que está teniendo el grafeno en países como España (donde lideran el mercado las empresas Graphenea, Graphenano y GrapheneTech) Y Reino Unido en el mercado europeo. EE. UU también lidera el ranking de países con mayor número de estudios en este material [6].

1.2.1 Propiedades del grafeno

El grafeno es el material más resistente que se conoce en la naturaleza aun teniendo un espesor de tamaño atómico (200 veces más resistente que una hipotética lámina de acero del mismo espesor). Además, es elástico, muy flexible y posee una dureza mayor a todos los materiales conocidos en la actualidad.

Posee una gran conductividad térmica y eléctrica, lo que le permite disipar el calor con gran efectividad, conducir la corriente eléctrica con gran facilidad y soportar dichas intensas corrientes sin apenas calentarse.

Es un material extremadamente ligero, con una densidad de 0.77 mg/m2. Este nanomaterial es además transparente, hidrófobo (repele el agua) y tiene una alta resistencia a la corrosión ya que es inerte al oxigeno atmosférico.

Tiene la capacidad de ser autorreparable, ya que puede provocar la atracción de sus propios átomos para rellenar posibles roturas de su red atómica.

Además, tiene la capacidad de generar electricidad y calor cuando es alcanzado por luz tanto solar como artificial. Esto le abre las puertas a la industria médica ya que puede usarse como nanodron para provocar ataques selectivos a células dañinas de forma individual [7].

El grafeno tiene muy buenas propiedades tanto mecánicas como electrónicas, magnéticas y ópticas que lo han llevado a ser uno de los materiales más estudiados actualmente para su futuro desarrollo e implementación en muchos sectores industriales [7].

Tabla 3. Propiedades del grafeno

Conductividad eléctrica	$0.96 \cdot 10^{8}\ (\Omega \cdot m)^{-1}$
Conductividad térmica	5.000 W/(m·K)
Módulo de Young tridimensional	1 TPa
Tensión de rotura tridimensional	130 GPa
Resiliencia	205 N/m
Coeficiente de Poisson	0.165
Densidad	0.77 mg/m^2
Peso molecular	12.0107 g/mol

1.3 Materiales compuestos

Actualmente existen limitaciones a la hora de implementar materiales convencionales a diversos sectores debido a que sus propiedades no cumplen con los requisititos y exigencias del producto. Parte de la solución pasa por la unión de las soluciones ya existentes con soluciones novedosas que permitan avanzar y desarrollar nuevas propiedades de dichos materiales. Estas uniones han dado lugar al avance científico de los materiales compuestos, los cuales han permitido aunar en un solo material las propiedades de los materiales que completan este compuesto.

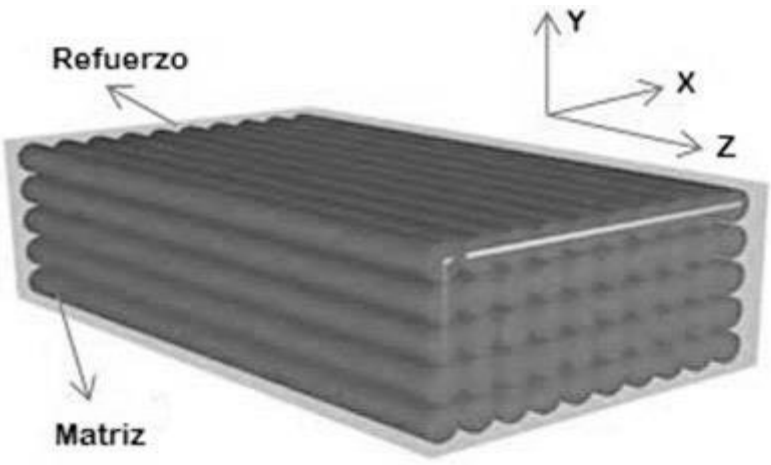

Figura 3. Estructura de un material compuesto reforzado con fibras

En general, el objetivo que se busca con los materiales compuestos es obtener otro material cuyas propiedades sean mejores que las propiedades que poseen sus constituyentes actuando por separado.

Los materiales compuestos se pueden dividir en dos fases o componentes principales:

- Matriz: Fase continua y generalmente poco rígida.

- Refuerzo: Fase continua o discontinua, más rígida que la matriz.

Hay distintos tipos de materiales compuestos dependiendo del refuerzo que se use. En función a esto tenemos:

• Material compuesto con fibras: Estos materiales usan fibras, tanto continuas como discontinuas, para su refuerzo. Un claro ejemplo de ellos es la fibra de carbono

• Material compuesto estructural: Estos materiales están formados por materiales compuestos y por materiales convencionales y sus propiedades dependen de la geometría y del diseño. Ejemplo de esto son los paneles sándwich.

• Materiales compuestos con partículas: Estos materiales usan partículas, normalmente de tamaño muy pequeño, para reforzar la matriz. Como es el caso de este trabajo, un ejemplo sería matrices de aluminio reforzadas con nanopartículas de grafeno.

Algunas de las características que se buscan con el uso de materiales compuestos son:

- Alta resistencia específica

- Elevada rigidez.

- Alta resistencia a la fatiga.

- Excelentes propiedades mecánicas.

El uso de este tipo de materiales también tiene desventajas. La gran mayoría de ellas están relacionadas con el ámbito económico, ya que en multitud de ocasiones este material se crea artificialmente, lo que conlleva un procesado con precios elevados. Esto limita en muchas ocasiones los usos reales del material en la industria debido a que puede no ser rentable económicamente.

Hay sectores en los que esta barrera no existe, ya que hay un amplio presupuesto para poder obtener propiedades únicas y excelentes. Claro ejemplo de ello es el sector aeronáutico, armamentístico y automovilismo de competición, donde los materiales compuestos lideran el ranking de uso e implementación respecto a los materiales convencionales.

Estos materiales también se pueden clasificar en 3 tipos dependiendo del material que se use para la matriz:

- Materiales compuestos de matriz metálica (*Metal matrix composite*, MMC)
- Materiales compuestos de matriz polimérica (*Polymer matrix composite*, PMC)
- Materiales compuestos de matriz cerámica (*Ceramic matrix composite*, CMC)

Este trabajo se centra en los materiales compuestos de matriz metálicas o MMC.

1.3.1 Materiales compuestos de matriz metálica

Los MMC son uno de los materiales compuestos más estudiados actualmente. Normalmente se usan como sustitutos en algunas aplicaciones de las matrices poliméricas debido a que proporcionan una elevada resistencia mecánica, elevada resistencia térmica y una buena conductividad térmica y eléctrica [8].

En este tipo de material compuesto puede reforzarse como se observó anteriormente con fibras, tanto continuas como discontinuas, y con partículas.

Para el caso de fibras continuas, actualmente se ha avanzado mucho en el refuerzo de fibras de material cerámico como Al_2O_3 y SiC. Este uso de material cerámico en contraposición al uso de fibras metálicas se debe a que estas últimas podían sufrir ataque químico por parte de la matriz, posibles cambios estructurales con la temperatura y su facilidad de oxidación. Además, las fibras cerámicas ofrecen resistencia a altas temperaturas, alto módulo de elástico, tienen baja densidad y tienen resistencia a la corrosión. Si se quiere abaratar el coste del refuerzo se pueden usar fibras discontinuas, pero esto conlleva tener unas propiedades inferiores que las fibras continuas. Los whiskers tienen diámetros menores a 1 mm y pueden tener una longitud de hasta 100 mm, por lo que se pueden considerar como refuerzos discontinuos. Los principales tipos de whiskers usados en la actualidad son los de SiC y Si_3N_4. Si, por otra parte, se quiere conseguir mayor isotropía en nuestro material compuesto y reducir los costes de fabricación, se usan partículas de pequeño tamaño para nuestro refuerzo. Actualmente, las más usadas son los carburos TiC y B_4C y los óxidos SiO_2, TiO_2, ZrO_2 y MgO [9].

Los MMC poseen unas propiedades mecánicas que son consideradas superiores con respecto a los materiales que los componen de manera individual. Dicha mejora de las propiedades depende de la morfología, la fracción en volumen de matriz y refuerzo, el tamaño y la distribución del refuerzo en la aleación base.

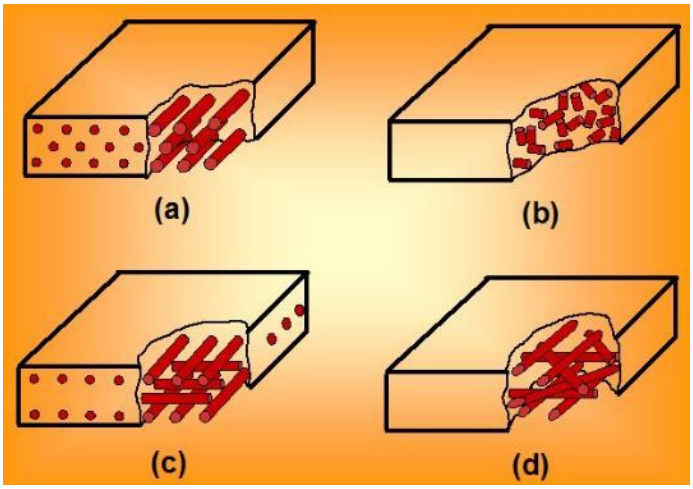

Figura 4. Tipo de refuerzo de material compuesto

1.4 Métodos de fabricación

La fabricación de materiales compuestos de matriz metálica, en este caso Al-GNPs, se puede hacer mediante varios métodos. Los dos métodos más utilizados son mediante pulvimetalurgia (la cual se profundiza más adelante) y sinterización SPS (Spark Plasma Sintering).

Por último, se han investigado otras líneas más novedosas, pero menos usadas de producción de este compuesto, como serían la producción de Al-GNPs mediante impresión 3D y mediante sinterización FSA.

En este trabajo se va a usar en concreto el método de fabricación basado en pulvimetalurgia, debido a las ventajas económicas de este proceso y a los buenos resultados que ofrece, mediante una técnica sencilla de desarrollar.

Los pasos desarrollados durante el proceso de pulvimetalurgia son los siguientes (en el capítulo 5 de este trabajo se desarrollará con mayor detalle estos procesos):

- Procesado de polvos
- Dispersión de polvos
- Prensado de probetas
- Sinterización

La pulvimetalurgia o metalurgia de polvos es un proceso productivo basado en la compactación y sinterización de polvos metálicos para producir piezas de alta calidad con formas complejas, tolerancias muy ajustadas y de una manera relativamente económica. Las piezas son producidas en dos fases. Primeramente, se prensan los polvos metálicos introduciéndolos en una matriz de tamaño adecuado para nuestra futura probeta. Tras verter los polvos y cerrar la matriz con las sufrideras y el punzón, la prensa une físicamente las partículas de los polvos aplicando altas presiones unidireccionales que consiguen que los polvos adquieran la forma de la cavidad formada por la matriz. Una vez extraída, la pieza prensada se lleva a un horno de sinterización donde adquiere las características físicas requeridas [10].

Figura 5. Polvos metálicos y probetas obtenidas mediante pulvimetalurgia

Se va a analizar a continuación que ventajas ofrece la pulvimetalurgia respecto a otros procesos de conformado de metales.

• Se pueden conseguir formas únicas y formas muy complejas, que no podrían ser posible con otras metodologías.

• No se tienen apenas perdidas de material, ya que no existen virutas ni rebabas.

• Se puede controlar la porosidad final de la pieza en un amplio margen de % debido a que la porosidad depende de la presión que se elija.

• Permite la mezcla de materiales insolubles entre sí o difícilmente aleables.

• Se pueden obtener precios bajos y procedimientos con tiempos de fabricación cortos.

Mediante esta técnica es posible fabricar numerosos materiales convencionales o compuestos muy conocidos y muy usados en la actualidad, como pueden ser las cerámicas para corte (polvos de Ti y carburo de Wolframio),

Cermets (material compuesto de cerámicas y metales) o, por último, cojinetes de fricción donde controlar la porosidad de nuestra pieza final [11].

Para poder llevar a cabo un proceso de pulvimetalurgia en unas condiciones óptimas se deben controlar distintos aspectos de los polvos. La primera de las propiedades que hay que controlar es la distribución de la granulometría de las partículas, ya que es importante en el empaquetamiento del polvo y tendrá repercusiones en su comportamiento futuro durante el prensado y el sinterizado. En general, se va a preferir un polvo más fino antes que un polvo más grueso, ya que los polvos finos tienen menores tamaños de poros y mayores áreas de contacto superficial, lo que conlleva la mejora de sus propiedades.

El carácter de la superficie del polvo tendrá influencia en las fuerzas de fricción, lo cual es importante cuando se deposita durante el prensado. Este carácter superficial puede ir desde más fino a más áspero, según el acabado que se busque en la pieza [12].

2 ESTADO DEL ARTE

Este trabajo se centra en los materiales compuestos de matriz Al y refuerzo de GNPs. De este tipo de material compuesto hay relativamente poca información actual debido a que es un compuesto muy reciente, el cual no ha sido procesado y ensayado de manera masiva, por lo que existen pocos estudios que avalen fielmente sus propiedades.

Estos estudios sobre la fabricación y ensayo del composite Al-GNPs han revelado ventajas muy significativas en el área de las propiedades tanto mecánicas, como térmicas y eléctricas, totalmente aplicables a las demandas actuales de los materiales ingenieriles.

En la actualidad, los materiales compuestos de matriz polimérica son los más usados a nivel industrial. Esto se debe a las buenas propiedades que puede ofrecer el material polimérico con respecto a resistencia a la humedad y a la corrosión y su bajo coste de fabricación. Sin embargo, estos compuestos ofrecen una baja o nula conductividad eléctrica y baja resistencia ante ataques químicos.

Para solventar este problema de los PMC, se usan en el mercado actual los materiales compuestos de matriz metálica. Estos materiales compuestos ofrecen una alta resistencia, alta rigidez, alta resistencia a flexión, buena tenacidad a fractura y buena ductilidad. Estos MMC pueden ser reforzados con materiales metálicos o materiales cerámicos, dependiendo de las condiciones y propiedades que se busquen para el material final

Los refuerzos de estos MMC suelen ser de materiales que logren aumentar aún más las propiedades mecánicas de la matriz usada. Para ello se usan materiales como pueden ser Al_2O_3, SiC o TiC. Estos refuerzos pueden variar su funcionalidad dependiendo de que morfología presenten, ya sean fibras continuas, discontinuas, whiskers o partículas, aportando cada una de ellas propiedades distintas. El refuerzo con fibra continua ofrece un refuerzo más eficaz, mientras que el refuerzo con partículas proporciona unas más rentables e isotrópicas [13].

Por contraposición a las ventajas que ofrecían estos compuestos, los MMC presentan una alta densidad, que limita en muchas ocasiones su uso debido a que se buscan piezas con buenas propiedades mecánicas que deben tener un peso reducido. Es por esto que se han buscado refuerzos que aumenten las propiedades mecánicas de los MMC sin aumentar el peso o incluso pudiendo reducirlo.

Para esta tarea, se está investigando el refuerzo con carbono, el cual podría aumentar las propiedades mecánicas sin aumentar el peso del material final. El carbono ofrece un cambio en las propiedades mecánicas de la pieza final, pero este cambio está íntimamente ligado al % C que se añade a la matriz metálica, a la unión refuerzo-matriz y la dispersión del C en la matriz metálica.

Con la adición de carbono como refuerzo a los MMC se busca conseguir: [13]

- Mejora resistencia al desgaste.
- Materiales ligeros y con buena resistencia.
- Mejora de propiedades térmicas.
- Mejora de propiedades mecánicas.
- Mejora de la resistencia a fatiga.
- Mejora de las propiedades tribológicas.

El refuerzo de carbono se puede implementar de diversas maneras, atendiendo a la morfología y composición del carbono. Las MMC pueden incorporar carbono mediante la utilización de algunas de sus formas alotrópicas más conocidas, como pueden ser las nanoplaquetas de grafeno (GNPs) o bien mediante nanotubos de carbono (CNTs). La aplicación de estas dos formas alotrópicas de carbono influye en las propiedades del material de forma parecida pero no similar, pero siempre en busca de la mejora de sus propiedades mecánicas. En la actualidad, la forma alotrópica más usada es el grafeno. Esto en parte es debido a que según estudios de Consejo de Investigación Médica de Gran Bretaña, la toxicidad de los CNTs es muy elevada, siendo superior a la del propio grafeno [14].

Para este trabajo, la matriz escogida es Al debido a su extendido uso a nivel mundial en diversos sectores y a propiedades que resultan interesantes a la hora de su aplicabilidad.

Actualmente, hay varias líneas de investigación abierta y en desarrollo sobre este material compuesto Al-GNPs, la cual está siendo desarrollada por diversos grupos de investigación tanto públicos como privados. Dicho compuesto varía sus propiedades finales principalmente por dos motivos, su porcentaje de refuerzo y su método de fabricación.

La forma principal de conseguir este material compuesto es mediante pulvimetalurgia ya que es el procedimiento más económico y simple de desarrollar. Antes de la sinterización, se han estudiado una serie de pasos previos de pretratamiento para conseguir un material más homogéneo y con unas propiedades más óptimas ya que mantener una correcta integridad estructural del grafeno es esencial. Para conseguir esto, se puede llevar a cabo una dispersión de ambos polvos en solventes como etanol, para homogeneizar la mezcla y asegurar una correcta dispersión del refuerzo en la matriz. Esta dispersión se lleva a cabo mediante técnicas de agitación de ultrasonidos o magnética [15]. Si se quiere obtener el mismo efecto de dispersión, se puede hacer una molienda de bolas en un molino planetario. Esto homogeniza los polvos de Al-GNPs y es una técnica simple y escalable, lo que le hace ser una técnica ampliamente elegida para este fin [16].

Algunos investigadores han explicado que la integridad estructural de los GNPs puede sufrir daños debido a alta energía de las bolas, pudiendo provocar además reacciones superficiales debido a las altas temperaturas, lo que provocaría la perdida de propiedades [17] [18].

Según Yue et al. [19], mediante el control del tiempo de molienda, la velocidad de rotación y el tamaño de las bolas, se puede reducir el daño estructural provocado a los GNPs, ayudando así a tener unas propiedades finales óptimas. Se estima que el tiempo óptimo de molienda es aproximadamente 4 horas.

Otra metodología usada actualmente para la dispersión de GNPs en la matriz metálica es la exfoliación por cizallamiento [20]. Según Wang et al. [20] este procedimiento exfolia las GNPs en un menor número de capas de grafeno, influyendo de forma positiva de la homogeneización dentro de la matriz de Al, comprobándose en TEM que las nanolaminas de grafeno eran de un menor tamaño (un 30% menores) al obtenido por metodologías que no usaban este procedimiento.

Tras los preprocesos de dispersión y homogeneización de polvos, se lleva a cabo la sinterización de la probeta, para provocar la unión de las partículas y obtener las propiedades mecánicas buscadas.

El método más habitual es pulvimetalurgia y sinterización en horno de vacío. Este método de producción confiere un material con unas propiedades mecánicas muy buenas. Como cabría esperar, las propiedades dependen del % de GNP que contenga nuestra probeta. Según Hansang Kwon et al. [21] las propiedades del material compuesto producido mediante este procedimiento se muestran en una tabla comparativa de su resistencia a la tracción y su límite elástico.

Tabla 4. Resistencia a tracción y límite elástico de Al-GNPs mediante pulvimetalurgia [21]

	Aluminio 2009	Al – GNP (0.3%)	Al – GNP (1%)
Resistencia a tracción	354 MPa	454 MPa	514 MPa
Límite elástico	203 MPa	322 MPa	398 MPa

Según Hansang Kwon et al. [21] también se destaca, en el mismo estudio, un aumento del doble de la dureza del material compuesto respecto al aluminio sin GNP (siendo la dureza longitudinal > dureza transversal).

Ha habido una mejora de la misma manera en las propiedades térmicas, aumentando la conductividad un 25% y provocando que baje el punto de fusión y la difusividad.

Yolshina et al. [22] han estudiado la resistencia a corrosión, demostrando que la adición de GNP rompe la capa protectora del aluminio y provoca que baje su resistencia a la corrosión. Sin embargo, este autor sugirió que el aumento de la velocidad de corrosión de 0.0016 g/m^2h a 0.0048 g/m^2h para Al puro y 2% en peso de compuesto

Al-GNPs, respectivamente, es despreciable, por lo que el compuesto todavía se puede clasificar como material resistente a la corrosión [22].

Otra técnica de sinterización usada actualmente es mediante SPS (Spark Plasma Sintering). Según un estudio de Yolshina et al. [23] esta metodología permita variar las propiedades del material final respecto al Al puro consiguiendo las mejoras siguientes en una probeta de Al-GNPs (1%):

Tabla 5. Propiedades mecánicas del compuesto Al-GNPs 1% mediante sinterización SPS

Resistencia a tracción	540 MPa
Dureza	200 HV
Resistencia a flexión	800 MPa

Con respecto a sus propiedades térmicas, la conductividad térmica aumenta un 17% respecto al Al puro. [23]

Por último, se han investigado otras líneas más novedosas, pero menos usadas de producción de este compuesto. Una de ellas es producción de Al-GNPs mediante impresión 3D. Este método está poco implantado actualmente ya que forma grandes cantidades de carburo, lo que perjudica en exceso las propiedades del material final, y por la necesidad de un equipo más complejo y más costoso. Fu et al. [24] han llevado a cabo estudios mediante impresión 3D y han sugerido que de entre todas las propiedades mecánicas, la que más se optimiza es la dureza mediante este procedimiento. La impresión 3D ofrece un aumento de la dureza del 75% respecto al Al convencional [25].

Es de gran importancia en el comportamiento del material compuesto en estudio la morfología de GNPs y la precipitación de segundas fases.

La cantidad de grafeno usado para el refuerzo del composite es un punto clave a la hora de analizar sus propiedades. Cuando se aumenta la cantidad de grafeno en la matriz, aumenta de forma proporcional la cantidad de carburos de aluminio (Al_4C_3) hasta 0.5% volumen de grafeno. A partir de dicho porcentaje, la acumulación de carburos y de grafeno en forma de aglomerados aumenta de forma exponencial, formándose carburos en mayor cantidad que la progresión anterior. Este carburo se forma debido a las altas temperaturas a las que se somete en la sinterización o debido a desordenes estructurales en el propio grafeno. Según Yang et al. [26] la cantidad de carburo precipitado como segunda fase se puede controlar de forma efectiva controlando la velocidad de reacción.

Según Ghasali et al. [27], la cantidad de carburo formado influye de forma positiva o negativa, dependiendo la cantidad existente, en las propiedades del material final. Algunos estudios sugieren que esta precipitación de carburos es perjudicial para las propiedades mecánicas del material. Por el contrario, algunos investigadores muestran ensayos donde un aumento de carburos conlleva un aumento de la dureza, pero a la vez, una mayor fragilidad del material de estudio [28].

La adición de grafeno como refuerzo tiene influencia también en las propiedades térmicas y eléctricas del material compuesto.

Según Yolshina et al. [22], el punto de fusión del material compuesto disminuye conforme se aumenta la cantidad de GNPs introducidos. También se ha observado el aumento aproximadamente de un 20% de la conductividad térmica, pasando de 48.5 W/ (K.m) a 58.5 W/ (K.m) para un compuesto Al-GNPs 0.5%V. Al seguir aumentando progresivamente el contenido de GNPs, la conductividad térmica disminuye debido a que la aglomeración del grafeno en la matriz provoca defectos tales como porosidad y huecos.

En cuanto a las propiedades eléctricas, existe cierto desacuerdo en referencia a cómo afecta la adición de GNPs a la conductividad del metal base. Según Li et al [29], la conductividad eléctrica disminuye al aumentar la cantidad de grafeno en la matriz, pero lo hace de forma trivial, disminuyendo solo un 0.7%. Otros estudios demuestran que la excelente conductividad de los metales puede llegar a aumentar conforme se aumenta la

cantidad de GNPs, solo en contadas ocasiones, como en el material compuesto Cu-GNPs, no siendo el caso de la matriz de aluminio [26].

Tras esto, se hace previsible el rápido intento de implementación del material compuesto Al-GNPs en el mercado actual, dando lugar a diversas y numerosas patentes, aun por desarrollar la mayoría, para mejorar en varios aspectos los productos fabricados en aluminio.

2.1 Implementación actual del material compuesto Al-GNPs en el mercado actual

El sector automovilístico está implementando este material de forma progresiva, en la estructura del mismo. Este año 2021, el equipo del Dakar Vehilsxtrem ha incorporado, de la mano de la empresa española Graphenano, múltiples piezas de este material compuesto de Al-Gr en partes de sus coches. Esta implementación busca por un lado aumentar la resistencia y la durabilidad, y por otro lado reducir el peso de forma considerable en los componentes de este coche en una de las pruebas más exigentes del mundo.

En este caso, se ha utilizado este material en 3 zonas del coche. En primer lugar, el cubre cárter del motor está hecho con este material, el cual permite aumentar su dureza y su resistencia a impactos y bajar considerablemente el peso con respecto a la pieza de acero original. En segundo lugar, el blindaje que recubre la bolsa del depósito de combustible también está reforzada con este material. Esto aumenta su resistencia a impactos y ofrece mayor seguridad al piloto. Por último, el salpicadero también usa este material para reducir su espesor, y por tanto su peso, y poder seguir soportando el peso de todo el equipo electrónico. Con estas implementaciones, se ha logrado bajar el peso del vehículo 40 kg en una competición donde cada kg de peso extra se traduce en menor rendimiento [30].

Se busca implementar este material actualmente de igual forma en partes de automóviles más concretas, como son los neumáticos. Con esta adición se consigue aumentar la resistencia al desgaste de neumáticos de coches de alta gama, lo que aumenta su vida útil. Este refuerzo en forma de GNPs trae consigo un aumento considerable del precio final del producto por lo que aún no es un producto integrado en el mercado actual de forma efectiva.

Como se puede observar, la linea de investigación es actualmente muy amplia debido a las grandes prestaciones que nos puede ofrecer este material compuesto.

3 OBJETIVOS

Los objetivos principales de este trabajo se han centrado en la fabricación mediante técnicas de pulvimetalurgia avanzadas de muestras del material compuesto de Al-GNPs, con una cantidad de 0.3%, 0.5% y 1% de grafeno, y la caracterización de sus propiedades mecánicas mediante ensayos mecánicos y el posterior estudio de su microestructura.

Para este trabajo se han usado muestras de distintos porcentajes de grafeno reforzando la matriz de aluminio a fin de evaluar:

- Las propiedades mecánicas que ofrece este material compuesto y sus posibles mejoras respecto al aluminio convencional en térmicos de propiedades mecánicas.
- Grado de dispersión del refuerzo GNPs dentro de la matriz de aluminio.
- Microestructura de GNPs dentro de la matriz de aluminio

Como objetivos particulares tenemos:

● Buscar la máxima optimización de los parámetros de fabricación:

- Tipo de molino a usar y control de los parámetros críticos de molienda como son la velocidad de giro, relación polvo-bola, masa y material de las bolas, numero de ciclos a realizar y numero de inversiones,

- Tipo de compactación tras molienda para evitar la oxidación de la matriz de aluminio y así la formación de alúmina. Se han buscado los parámetros óptimos de prensado en prensa uniaxial, como han sido, carga de presión, tiempo de prensado y tipo de molde para conformado de la probeta.

- Tipo de sinterizado en horno convencional. Con esto se ha buscado controlar condiciones tales como la temperatura, tiempo de sinterizado, atmósfera de sinterización, rampa de calentamiento y la velocidad de enfriamiento.

● Estudiar y entender cómo es la posible formación y dispersión de carburos secundarios, como es el caso del Al_4C_3, en la matriz del material compuesto.

● Estudiar la caracterización física de las 3 probetas fabricadas

- Estudio de su dureza Vickers para poder comprobar la influencia del refuerzo de grafeno en aluminio.

- Medida de la densidad por distintos métodos para obtener una medida empírica de la densidad de la pieza fabricada. La medida de la densidad se ha hecho mediante distintos métodos:

  - Densidad por el método de Arquímedes.

  - Densidad geométrica, la cual conlleva la medición directa de las dimensiones de la probeta.

  - Densidad teórica, haciendo uso de la composición en % en masa y/o volumen.

● Caracterización microestructural en función del contenido de grafeno.

- Técnica SEM para el estudio detallado de la microestructura de la probeta.

- Técnicas de microscopía óptica para el estudio de la porosidad y precipitación de segundas fases como carburos.

4 MATERIALES

Para la realización de este trabajo se han usado principalmente dos materias primas como son polvos de Al y nanoplaquetas de grafeno, GNPs. A continuación, se muestran las especificaciones más relevantes acerca de estos dos materiales.

4.1 Aluminio

El polvo de aluminio usado en este trabajo se ha adquirido a la empresa Ecka Granules (Ranshofen, Austria). Este polvo tiene un tamaño medio de partícula de 79.433 µm (medido y testado en un equipo de granulometría Mastersizer 2000) y una densidad de 2.70 g/cm^3.

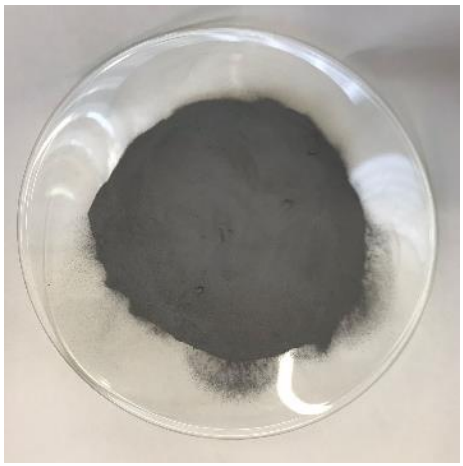

Figura 6. Polvos de aluminio

4.2 Grafeno

El grafeno usado para este trabajo se ha comprado a la empresa comercial de grafeno Angstrong Materials (Dayton, Ohio, EEUU). La caracterización de este grafeno es la siguiente:

- GNPs (Graphene nano-platelets): Más de 100 capas de grafeno con un espesor de capa aproximado de entre 50 - 100 nm y un diámetro planar ≤ 5 µm. [31]

La densidad del GNPs usado es de 2.2 g/cm^3 y posee un color negro mate característico de este material.

Figura 7. Polvos de grafeno

5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los procedimientos seguidos para llevar a cabo la fabricación y el estudio del material compuesto Al-GNPs mediante técnicas de pulvimetalurgia. En primer lugar, se deben procesar los polvos para su correcta dispersión y tras eso, formar nuestra probeta mediante sinterización, para poder en último lugar estudiar y caracterizar su microestructura y sus propiedades mecánicas.

5.1 Procesado de polvos

Para obtener una buena dispersión del refuerzo en la matriz del material compuesto, ambos materiales deben ser lo más similares posibles. En este caso, el Al y el grafeno no tienen afinidad debido a que el grafeno forma dentro de la matriz aglomerados (debido a las fuerzas de Van der Waals) que fragilizan en exceso la probeta y dañan las propiedades mecánicas. Además, el grafeno tiene una alta energía superficial, lo que también dificulta su correcta dispersión. Para corregir este comportamiento, se han hecho dos procedimientos previos como son la mezcla en la sonda de ultrasonidos y el mezclado en un molino planetario.

5.1.1 Sonda de ultrasonidos

Para la correcta dispersión y mezcla del polvo de Al y GNPs se ha utilizado una sonda de ultrasonidos KT-600 (Kontes, Inc., Vineland, NJ), la cual trabaja a 20 kHz y una amplitud del 90 %. Para facilitar la dispersión de los GNP en los polvos de aluminio, se ha usado un medio liquido, que en este caso es etanol (C_2H_6O).

Para este primer paso, se ha colocado en un vaso de precipitado 80 ml de etanol para posteriormente añadir la cantidad de grafeno exacta para cada porcentaje.

La metodología seguida ha sido la aplicación de una serie de 3 ciclos de 5 minutos de ultrasonidos, a la disolución Etanol-GNPs, para no recalentar en exceso la disolución y así dañar las nanoplaquetas. Tras cada ciclo hay que comprobar siempre que no se superan los 30 ºC (en caso contrario habría que refrigerar la disolución con un baño frio de forma externa).

Una vez realizado estos tres ciclos de ultrasonidos, se añadieron los polvos de Al y se ha vuelto a proceder con un último ciclo de ultrasonidos, con los mismos parámetros que anteriormente, para asegurar una buena dispersión de la solución.

Figura 8. Sonda de ultrasonidos

5.1.2 Evaporación del medio líquido mediante agitación continua

Una vez la disolución ha sido correctamente mezclada, se ha procedido a colocarla en una placa calefactora (Hotplate Stirrers, Stuart) a una temperatura cercana a 80ºC (temperatura a la cual evapora el etanol), con agitación continua de un vástago de metal que gira dentro de nuestra disolución con velocidad de giro media.

Tras un periodo de 3-5 horas, los polvos están completamente secos y correctamente mezclados, listos para el proceso de moliendo y posterior fabricación de la probeta.

Figura 9. Placa calefactora con agitación

5.1.3 Molienda planetaria

Para una mayor optimización en la dispersión de los GNPs dentro de la matriz se les ha realizado a los polvos una molienda planetaria. La vasija de molienda, en este caso de acero, se coloca de forma excéntrica sobre la rueda principal de giro del molino. Para provocar la correcta dispersión de los polvos, la rueda principal gira en sentido opuesto a la vasija, provocando un movimiento relativo entre ambas ruedas. La velocidad de giro ha sido un parámetro importante en las propiedades finales del polvo, debido a que una excesiva velocidad hace que los polvos se peguen a las paredes por efecto de la fuerza centrífuga, y una baja velocidad hace que se provoquen pocos choques entre bola-polvo. En el caso de la dispersión de Al-GNPs la velocidad óptima ha sido aproximadamente 350 rpm.

Las bolas, de acero inoxidable, tienen un peso de 3.50 g y junto al polvo forman una relación de tamaño bola-polvo de 10-1. Para este trabajo, se han usado 31 g de bolas y 3.10 g de polvo.

La molienda se ha realizado en una atmósfera de gas inerte, en este caso argón, durante un periodo de tiempo de 30 minutos, buscando así homogeneizar los polvos.

5.2 Fabricación de las probetas

Una vez el polvo del compuesto estuvo en condiciones óptimas de dispersión, tamaño y composición para la compactación, se procedió a fabricar las probetas del material para poder facilitar su ensayo mecánico y su caracterización microestrucutral. Para la fabricación de las probetas, se ha llevado a cabo el proceso de prensado de polvos en un molde y su posterior sinterización para tener una unión sólida de las partículas.

5.2.1 Prensado uniaxial

El prensado de los polvos se ha llevado a cabo en una prensa uniaxial. Este método de prensado de polvos realiza la presión en una sola dirección, vertical en este caso. Esta metodología tiene algunos inconvenientes tales como la imposibilidad de conseguir densidades muy próximas a la teórica o la necesidad de cumplir una relación altura-diámetro de L/D < 2 para evitar grandes diferencias en la densidad de la probeta. A favor de esta metodología está la posibilidad de hacer una alta producción en serie, lo que abarata el coste de producción hasta hacerlo un método muy económico [32].

Para este prensado, se han introducido los polvos en un matriz de tamaño 12 cm ø x 10 cm de altura. Esta matriz ha sido previamente lubricada con una disolución de acetona y cera, con una proporción 50 ml - 5g, para evitar la excesiva fricción con las paredes de la matriz. Una vez se han introducido los polvos en la matriz, se colocaron las 2 sufrideras, tanto superiores como inferiores, las cuales transmitirán al polvo la presión que transmite la prensa.

Esta compactación se ha llevado a cabo con una carga vertical de 850 MPa y una velocidad de 588 N/s, que se mantuvo durante 2 minutos. Con este valor de presión, se ha buscado eliminar la mayor cantidad poros posibles ya que pueden repercutir en las propiedades mecánicas

Para la extracción de la probeta de la matriz, se ha recurrido a otra prensa uniaxial, con la cual se punciona la probeta con una sufridera superior hasta que la probeta salga de la matriz.

Figura 10. Prensa uniaxial

5.2.2 Sinterización

La sinterización es un proceso térmico que consistente en calentar la pieza compactada durante un tiempo determinado a una temperatura muy próxima, pero inferior, al punto de fusión de dicho metal. Las elevadas temperaturas provocan la unión de las partículas de polvo entre sí, y la difusión de los elementos aleantes, mediante un mecanismo de difusión en estado sólido [33].

La sinterización se ha realizado en hornos continuos, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento controlada mediante rampas térmicas, y en atmósfera de composición química conocida.

El resultado de sinterización ha sido una pieza metálica con una cierta porosidad, de elevada precisión dimensional, y completamente operativa si las características obtenidas tras este proceso cumplen con los requisitos esperados [33].

El sinterizado de las probetas compactadas en verde se ha realizado en un horno de alto vacío de la empresa Lindberg. Antes de introducir las probetas en el horno, se le ha hecho el vacío al horno mediante una máquina de alto vacío, para controlar que no haya contaminación con la atmosfera presente durante la sinterización.

Figura 11. Horno de sinterizado

Para dicho proceso se ha utilizado una rampa térmica que controla el ascenso de la temperatura. En la primera etapa del sinterizado, se aumenta su temperatura de forma constante a un ritmo de 10ºC/min hasta alcanzar los 600ºC. Una vez llegados a este punto, el ritmo de subida de temperatura hasta los 645ºC se hace a 5ºC/min. Para finalizar hasta llegar a 650ºC, el ritmo final es de 1ºC/min, para así controlar de forma precisa la temperatura de sinterizado final. La temperatura de sinterizado es 650 ºC debido a que la temperatura de fusión del metal base, en este caso Al, es de 660 ºC. La duración del proceso de sinterizado ha sido de 60 minutos (a 650ºC) y tras este periodo, se ha procedido a dejar enfriar la pieza dentro del horno durante 4 horas aproximadamente.

Tras este periodo de calentamiento, mantenimiento y enfriamiento, se ha procedido a extraer la pieza del horno para proceder a su estudio mecánico y microestructural.

Figura 12. Probetas sinterizadas

5.3 Medida de densidad

La medida de la densidad nos da información acerca de la cantidad de porosidad que se tiene en la probeta y que se ha introducido en la pieza en la fase de compactación. La porosidad se calcula entonces como la relación entre la densidad real y la densidad teórica.

En el procesado de polvos, se ha calculado la masa concreta de polvos del compuesto que hay que usar para la fabricación de cada probeta. Este cálculo se ha hecho basándose en las densidades del Al y del GNPs.

Para ello se procede mediante la regla de mezclas conocido el % masa de cada componente. Con este procedimiento se ha llegado a calcular la densidad teórica de cada componente en función del % de GNPs que refuerza la matriz.

Para cada porcentaje se muestra la densidad teórica del compuesto a fabricar:

Tabla 6. Densidad teórica Al-GNPs para cada % de refuerzo

0.3% GNPs	$\rho = 2.698$ g/cm^3
0.5 % GNPs	$\rho = 2.697$ g/cm^3
1 % GNPs	$\rho = 2.694$ g/cm^3

Para realizar la comprobación de la densidad real de cada muestra se han usado dos procedimientos de cálculo de densidades, el método de Arquímedes y el cálculo de la densidad geométrica

5.3.1 Método de Arquímedes

El método de Arquímedes es un método de medición de densidad muy preciso que se basa en el principio de Arquímedes. Para su realización se necesita una balanza de precisión, un soporte para la probeta acoplado a la balanza, un vaso de precipitado, y un líquido, que normalmente es agua destilada o etanol. Este método se usa para calcular la densidad de la parte sólida la probeta.

Se ha usado la balanza de precisión para medir, en primer lugar, la masa de la muestra seca y posteriormente, la masa de la muestra sumergida en agua destilada o etanol. Para terminar, se ha medido la masa de la muestra fuera del líquido (debidamente secada), la cual llamaremos masa saturada. Una vez conocidos estos datos de masas anteriores y la densidad del líquido usado, se ha calculado la densidad por el método de Arquímedes siguiendo la fórmula: [31]

$$\rho\ (\text{probeta}) = \frac{masa\ seca}{masa\ saturada - masa\ sumergida}\ x\ \rho\ (\text{liquido})$$

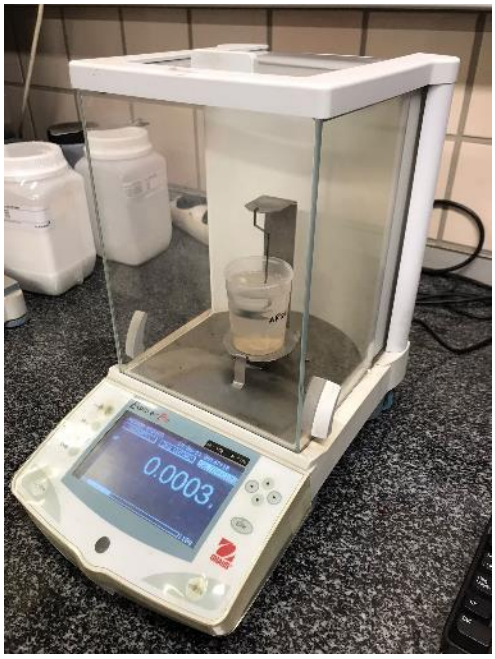

Figura 13. Balanza de precisión para el método de Arquímedes

5.3.2 Densidad geométrica

La medida de densidad geométrica es un método de medida menos preciso que el método anterior, debido a las fluctuaciones de geometría y de forma que puede tener la pieza. Este método se basa en la medición de las dimensiones de la probeta mediante un calibre o pie de rey, usando las formulas analíticas de volumen de formas geométricas conocidas. Este método se usa para calcular la densidad teniendo en cuenta la porosidad existente en la probeta.

La menor precisión y menor uso de este método se debe en su mayoría a la necesidad de que la probeta que se esté utilizando debe tener forma geométrica regular y precisa.

En el caso de las probetas cilíndricas, la densidad geométrica se ha calculado, una vez se han medido las cotas geométricas y su peso en la balanza de precisión, con la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{masa\ probeta}{volumen\ probeta}$$

Siendo el volumen de la probeta: $V = \pi\, r^2\, h$

5.4 Preparación de muestras

Para facilitar el proceso de caracterización microestructural se han empastillado las probetas. Este procedimiento se hace usando un equipo Struers CitoPress-10, una empastilladora que envuelve la probeta en una resina cilíndrica con un tamaño efectivo mayor, lo que le otorga mayor facilidad y manejo al operario a la hora de pulir y desbastar la probeta, sin alterar sus propiedades.

Figura 14. Empastilladora CitoPress-10

Se ha colocado la probeta en el plato de prensa dejando de forma vertical su sección transversal, ya que es la sección que queda para estudio. Se ha añadido al plato de prensa baquelita para formar la pastilla exterior que recubre la probeta. Esta baquelita necesita 8 minutos para fundirse y endurecerse alrededor de la probeta de Al-GNPs. [34]

Tras esto, se ha necesitado desbastar la probeta usando una maquina desbastadora giratoria, la cual es refrigerada por agua. Este equipo funciona con una velocidad predeterminada y unas lijas móviles, encima de las cuales el operario debe sujetar la probeta.

Para el desbaste se han usado de forma continuada lijas de grosor de grano de 250, 500, 1000 y 2500. Para hacer un correcto desbaste, se debe girar 90º la probeta cada vez que se pasa de un paño mayor a otro menor, para así eliminar las rayas del desbaste anterior.

Figura 15. Equipo de lija manual Knuth Rotor 3

El siguiente paso de preparación de la probeta ha sido el pulido. El pulido de la probeta busca pulir la superficie dejándola libre de arañazos e imperfecciones. Para este procedimiento, se ha usado una pulidora manual refrigerada por agua, que permite la regulación de la velocidad de giro.

Para el pulido, se debe colocar la probeta encima del paño y hacer círculos en sentido contrario al giro del paño durante el tiempo estimado para que no queden imperfecciones superficiales. Para el pulido, se ha usado una disolución de partículas de diamante en suspensión acuosa DiaDuo de $1\mu m$ de tamaño.

Figura 16. Equipo de pulido manual Struers

Para conseguir un perfecto estado superficial, se ha hecho pasar la probeta durante 10 minutos, de forma suave y circular sobre un paño de fibras con una solución de agua y MagoMet, para ayudar a eliminar los últimos defectos y surcos superficiales.

Una vez la probeta ha quedado pulida, se ha procedido a hacer una limpieza en un equipo de ultrasonidos. Se ha colocado la probeta en un vaso de precipitado con etanol, y se hace pasar por un baño de ultrasonidos durante 5-8 minutos para eliminar cualquier tipo de suciedad que haya quedado en la probeta tras su manipulación.

Una vez concluido este paso, se ha secado con aire caliente y la probeta quedó lista para llevar al microscopio óptico para su posterior caracterización óptica.

5.4.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica permite estudiar y caracterizar la microestructura de probetas mediante la interacción con un haz de luz. Esta técnica se basa en el uso de un microscopio óptico y de como este, mediante un juego de lentes y luz, logra aumentar en distintos aumentos la imagen de la superficie del material de estudio. En este trabajo se ha utilizado un microscopio Nikon Eclipse MA100N que junto al software NIS-Elements BR nos ha permitido ver y obtener imágenes de los distintos aumentos de la superficie, para posteriormente realizar el análisis de imagen del material a estudiar.

Figura 17. Microscopio óptico Nikon Eclipse MA100N

5.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica se basa en barrer un haz de electrones sobre la muestra, los cuales interaccionan con la superficie dando lugar a diferentes señales que son recogidas por detectores, que producen una imagen de alta resolución de la muestra. Esta técnica permite obtener características químicas, morfológicas y estructurales de las muestras que se estudian. [35]

La microscopia SEM ofrece dos tipologías de imágenes distintas. En primer lugar, SEM muestra imágenes de la topografía, las cuales se consiguen mediante la detección de electrones secundarios. En segundo lugar, podemos obtener imágenes donde es posible identificar diferencias en la composición, mediante la detección de electrones retrodispersados. Esta imagen muestra distintas composiciones mediante distintas tonalidades. La distinta tonalidad se debe a los tamaños de partículas, los cuales influyen en la retrodispersión de los electrones.

El uso de la microscopía SEM respecto a otros tipos de microscopía se basa en que es una técnica muy útil en la caracterización de materiales ya que se necesita muy poca cantidad de muestra y es una técnica no destructiva. Si el material no fuera conductor, se le depositaria mediante deposición química una capa nanométrica de material conductor para poder llevar a cabo dicha microscopía. [35]

5.4.3 Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que se basa en los fenómenos de dispersión inelástica de un haz de luz monocromático, por norma general un láser en el espectro visible. El proceso se basa en medir la desviación de la frecuencia original al interactuar los fotones del láser con las excitaciones del sistema.

Esta espectroscopia permite identificar el material irradiado ya que la desviación de la frecuencia es única de cada material.

Para realizar esta técnica se ha recurrido a un equipo Raman Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, usando una lente óptica con óptica Olympus BX 41. [31]

5.4.4 Analisis de imagen

El análisis de imagen estudia la morfología y la cantidad de porosidad presente en el material analizado. En este tipo de estudios, se busca realizar el análisis del mayor número de imágenes posibles, ya que estas fotos son representativas de toda la superficie estudiada. Por esta razón, el número mínimo de imágenes a estudiadas en este trabajo es nueve.
Esta técnica usa un programa informático capaz de analizar los colores presentes en las imágenes. El programa permite al usuario elegir mediante un mapa de contraste de color la elección de lo que se considera porosidad y partir de ahí, se calcula el % de porosidad de una muestra.

Los parámetros que se analizan son principalmente área, diámetro, perímetro y longitud, pero a parte de estos parámetros, se pueden añadir gran cantidad de parámetros físicos sobre la porosidad.

5.5 Ensayos y caracterización mecánica

Para caracterizar las probetas de este material compuesto, se ha procedido a calcular la dureza mediante el ensayo de dureza Vickers y la medida de su densidad.

5.5.1 Ensayo de dureza

La dureza es la medida de la resistencia a la penetración que tiene un material, en este caso concreto el composite de Al-GNPs. Este ensayo ha mostrado, mediante el valor de la dureza, la influencia del refuerzo de GNPs y sus fases secundarias a la matriz de Al.

En este trabajo, el ensayo de dureza que se ha llevado a cabo es el ensayo Vickers. El ensayo Vickers consiste en penetrar la probeta utilizando un indentador con una punta de diamante, la cual tiene forma piramidal y un ángulo de 136° entre sus caras opuestas. La fórmula teórica de cálculo de la dureza Vickers es: [34]

$$HV = \frac{2sin68°F}{d^2} \approx \frac{1.8544F}{d^2}$$

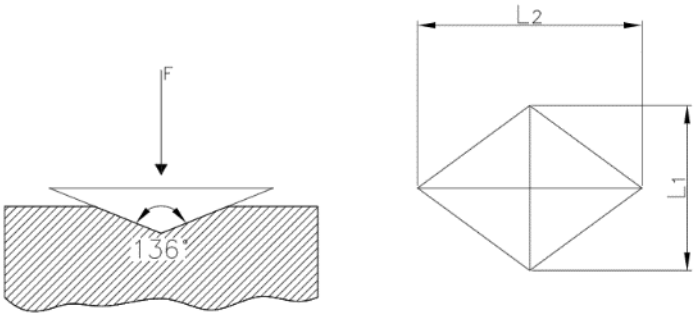

Figura 18. Microindentador y huella característica

En este caso, se ha utilizado un equipo Shimadzu HMV-G. Se trata de un microindentador, el cual permite hacer microindentaciones con mayor precisión que un durómetro convencional. Esta técnica, es menos invasiva que las convencionales debido a que se puede indentar de manera múltiple sin dañar el material de forma macroscópica, siempre y cuando haya la suficiente distancia entre indentaciones.

En este ensayo, se han realizado un total de 12 indentaciones para cada probeta, durante un tiempo de 10 segundos, usando una carga de HV 0.5 (4.903 N).

Figura 19. Microindentador Shimadzu HMV-G

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados de cada una de las técnicas de medición que se han realizado y se ha aportado una explicación de los resultados obtenidos.

6.1 Caracterización microestructural

En este apartado se discuten y analizan los resultados de las pruebas y técnicas necesarias para dar a conocer la microestructura del material de estudio.

6.1.1 Caracterización de polvos de Al

Antes de estudiar las probetas fabricadas, se ha llevado a microscopía SEM los polvos de aluminio que conforman la matriz del compuesto usado en el proceso para poder estudiar su composición.

Tras observar los polvos, se han obtenido los siguientes resultados:

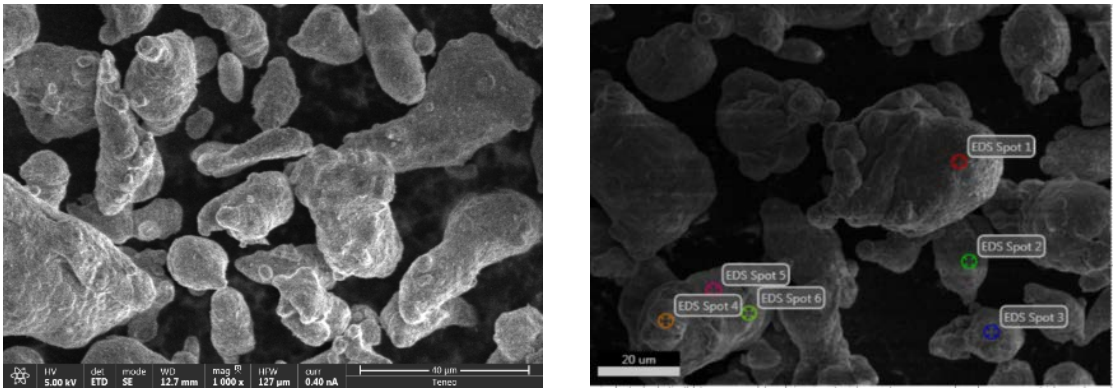

Figura 20. Imágenes de polvos de Al en microscopía SEM

Espectro de EDS correspondiente Spot 1

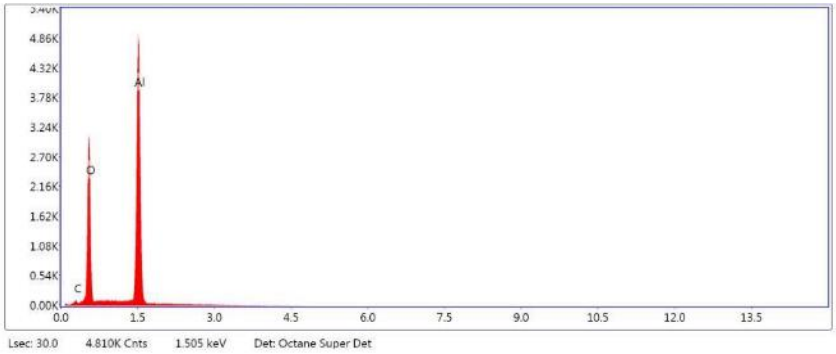

Figura 21. Espectro de EDS correspondiente Spot 1

Element	Weight %	Atomic %
C K	1.64	3.07
O K	26.51	37.18
AlK	71.85	59.75

Figura 22. Composición Spot 1

En concreto, se ha estudiado el espectro EDS del Spot 1, para observar la composición concreta del polvo (Figura 22). Se ha observado que un 26.51% de los polvos de aluminio es O, lo que vislumbra la idea de una gran capa de óxido que se ha formado en los polvos base del compuesto.

6.1.2 Microscopía óptica

Para el estudio de la microscopía óptica, se ha utilizado el microscopio óptico usando los siguientes aumentos: 5X, 10X, 20X, 50X, 100X.

Para cada aumento se han hecho varias fotos de los puntos más representativos de la probeta, a fin de que se puedan apreciar distintas zonas de la misma y sus características. Además, se han hecho fotos panorámicas de la probeta, para poder abarcar una zona mucho más amplia del espectro de estudio.

Se han representado en este apartado las fotos para los distintos porcentajes de refuerzo para cada tipo de aumento.

6.1.2.1 5X

Se muestran a continuación las imágenes de microscopía óptica referentes a un aumento de 5X para cada % de refuerzo de GNPs

0.3% GNPs

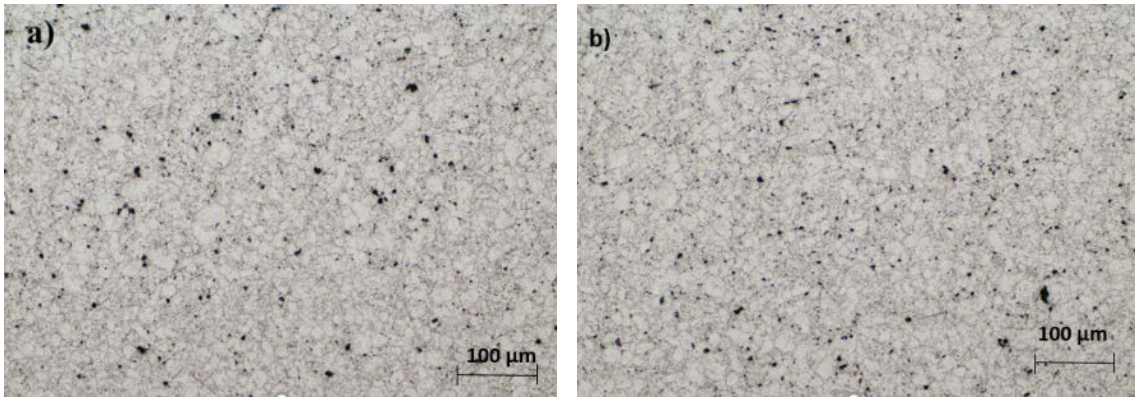

Figura 23. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 5X

Figura 24. Panorámica 0.3% GNPs 5X

Se puede apreciar la existencia de una alta porosidad repartida por toda la superficie de la probeta, en forma de poros de pequeño tamaño. Se observa, además, una segunda fase de color negro en los límites de grano.

0.5% GNP

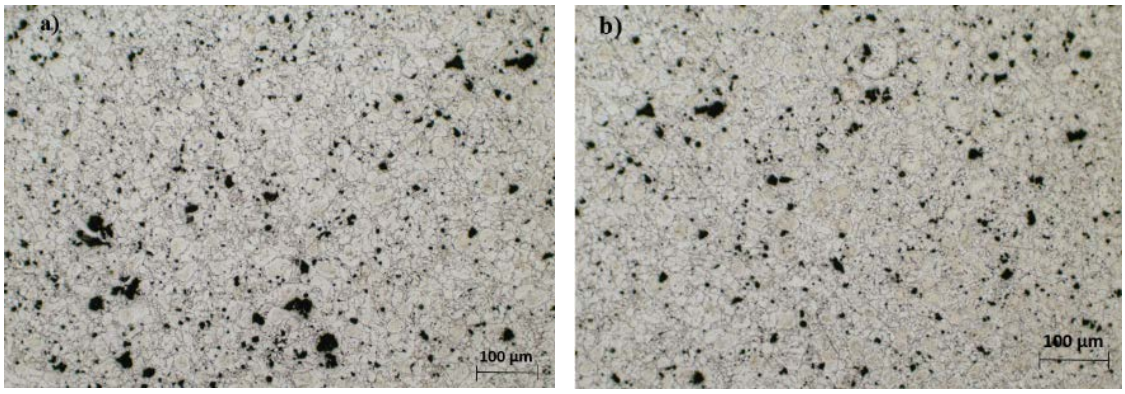

Figura 25. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 5X

Figura 26. Panorámica 0.5% GNPs 5X

De igual forma, se aprecia una alta porosidad superficial, pero en esta ocasión, los poros son de un tamaño mucho mayor al caso anterior (0.3%).

1% GNP

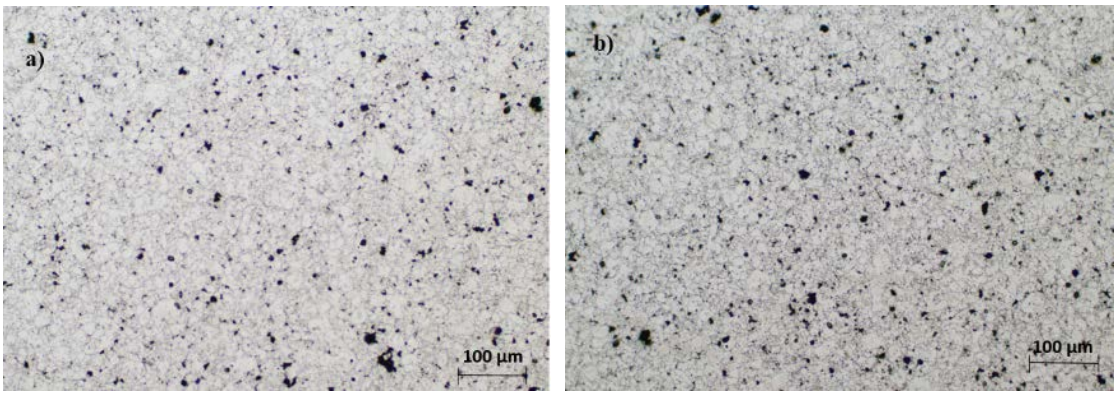

Figura 27. a), b) Imágenes 1% GNPs 5X

Figura 28. Panorámica 1% GNPs 5X

En esta ocasión, la porosidad tiene un menor tamaño que el caso anterior (0.5%), pero mayor que en el caso de 0.3%. Además, esta segunda fase está presente como se puede apreciar, en los límites de grano de las tres probetas de estudio.

Se ha podido apreciar en las imágenes a 5X la cantidad de porosidad (manchas negras) existentes en las probetas. Se ha deducido que, a parte de la existencia de porosidad, lo que se ha apreciado es arranque de material de la superficie donde se le había realizado el pulido y desbaste. Esto ha tenido lugar debido a la incorrecta sinterización del material compuesto Al-GNPs debido a la presencia en los límites de grano de una segunda fase, motivo que se ha explicado con mayor profundidad más adelante.

En adelante, se ha expuesto de igual manera, para los siguientes aumentos, fotos individuales de zonas características de la probeta y fotos panorámicas, para aumentar el campo de visión.

6.1.2.2 10X

Se muestran a continuación las imágenes de microscopía óptica referentes a un aumento de 10X para cada % de refuerzo de GNPs

0.3%

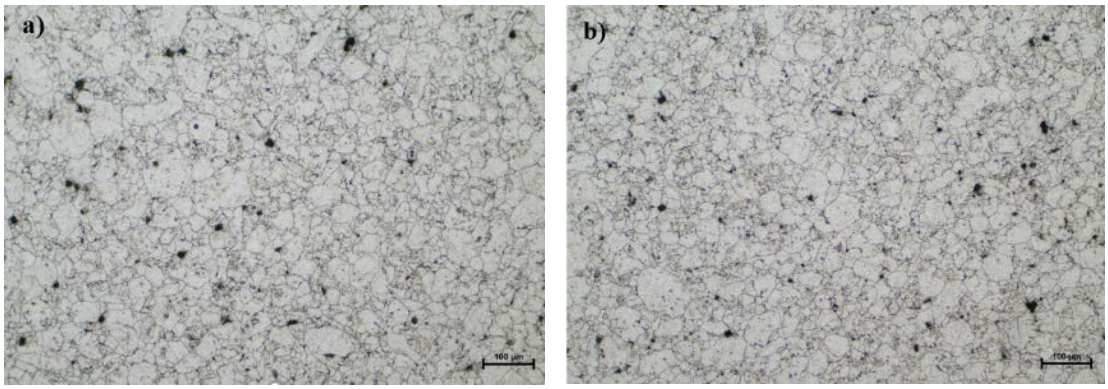

Figura 29. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 10X

Figura 30. Panorámica 0.3% GNPs 10X

Se observa de nuevo la existencia de una alta porosidad repartida por toda la superficie de la probeta, en forma de poros de pequeño tamaño.

0.5%

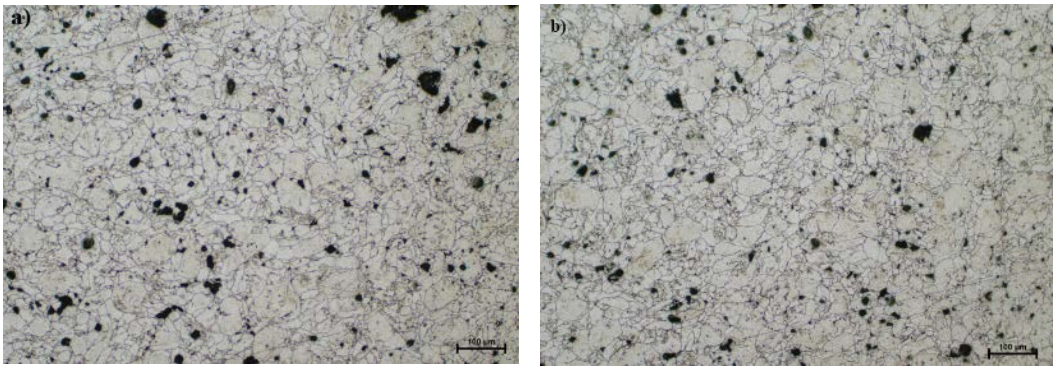

Figura 31. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 10X

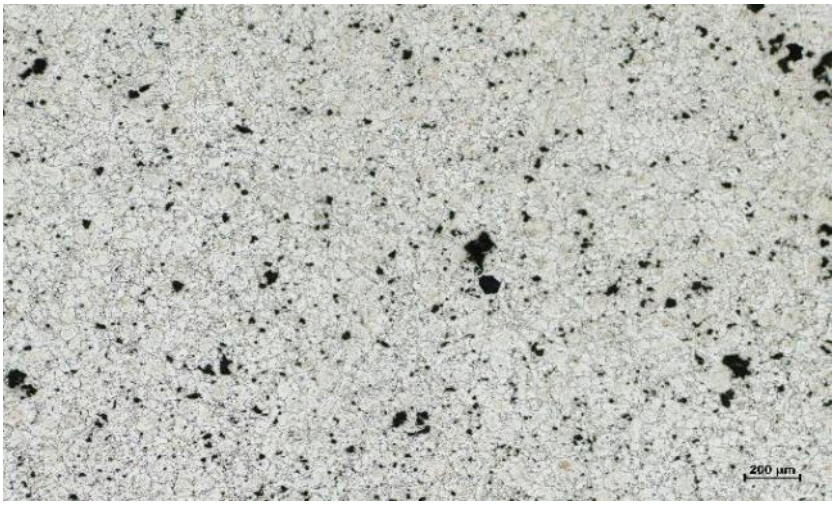

Figura 32. Panorámica 0.5% GNPs 10X

De forma similar a la imagen de 5X, se aprecia una alta porosidad superficial con un tamaño mucho mayor al caso anterior (0.3%).

1%

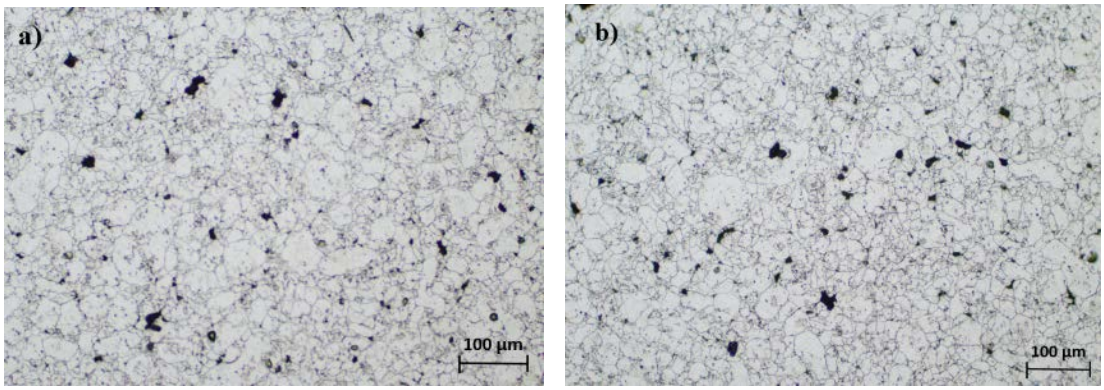

Figura 33. a), b) Imágenes 1% GNPs 10X

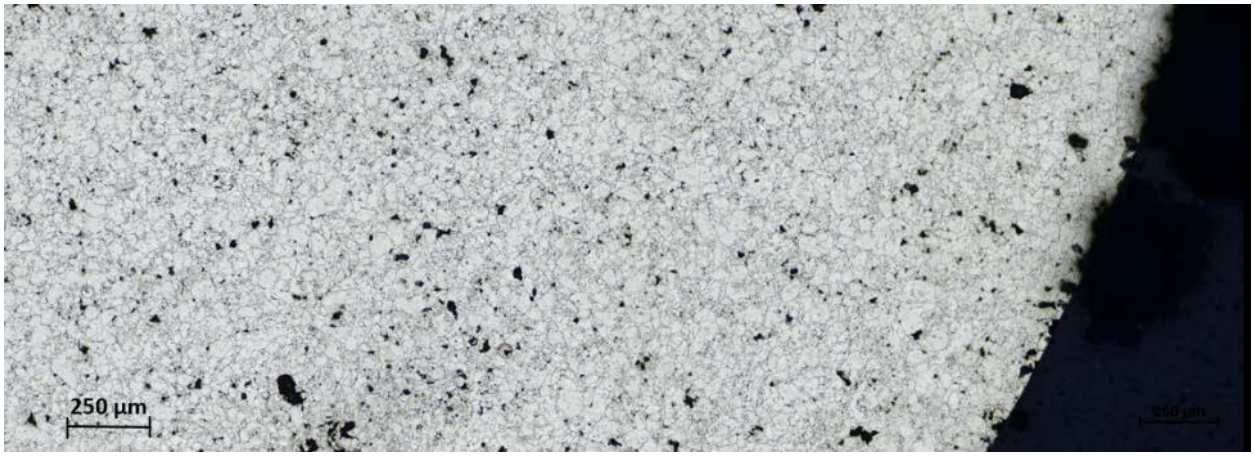

Figura 34. Panorámica 1% GNPs 10X

Para este caso, se puede comprobar de nuevo, la existencia de porosidad de mayor tamaño que en el refuerzo de 0.3% pero de menor tamaño que en el caso de 0.5%

6.1.2.3 20X

Se muestran a continuación las imágenes de microscopía óptica referentes a un aumento de 20X para cada % de refuerzo de GNPs

0.3%

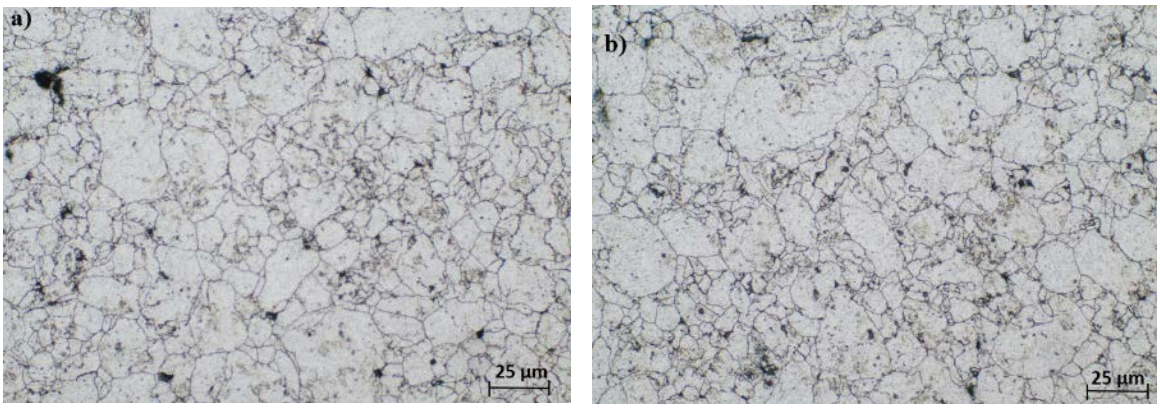

Figura 35. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 20X

A grandes aumentos, se ha empezado a ver con mayor claridad esa segunda fase aparecida en los límites de grano que ha estado provocando un mal sinterizado de las probetas.

0.5%

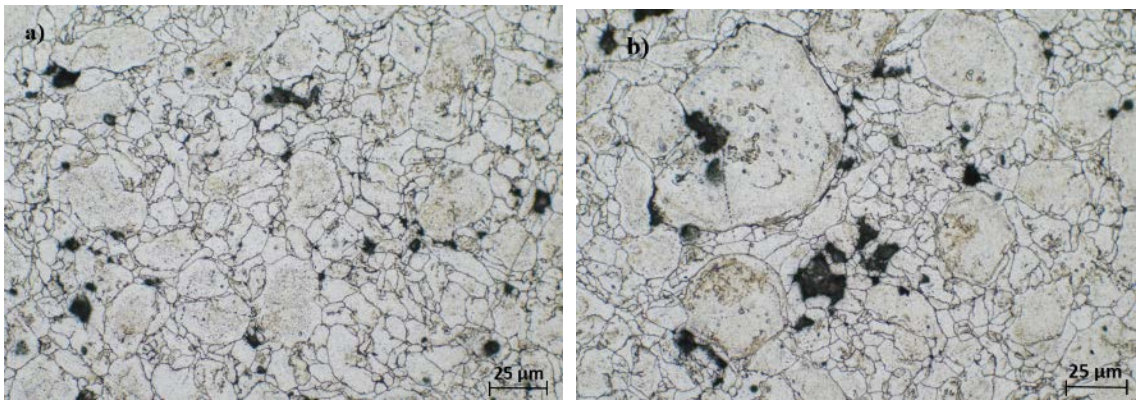

Figura 36. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 20X

De forma similar a a la muestra anterior, se ve de nuevo la segunda fase aparecida en los límites de grano y un tamaño de poros bastante elevado.

1%

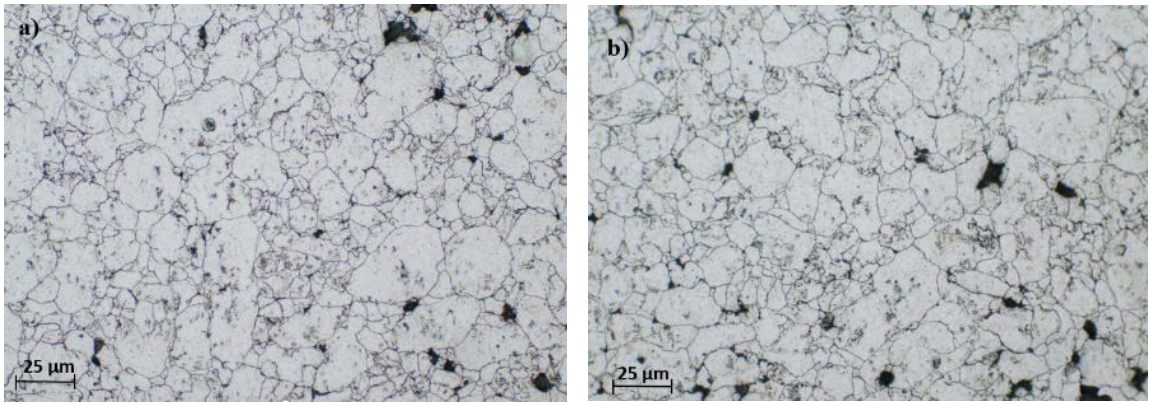

Figura 37. a), b) Imágenes 1% GNPs 20X

Se puede observar también la aparición de precipitados dentro de los granos del material compuesto, de un color morado. En capítulos posteriores se dará más información sobre estos precipitados

6.1.2.4 50X

Se muestran a continuación las imágenes de microscopía óptica referentes a un aumento de 50X para cada % de refuerzo de GNPs

0.3%

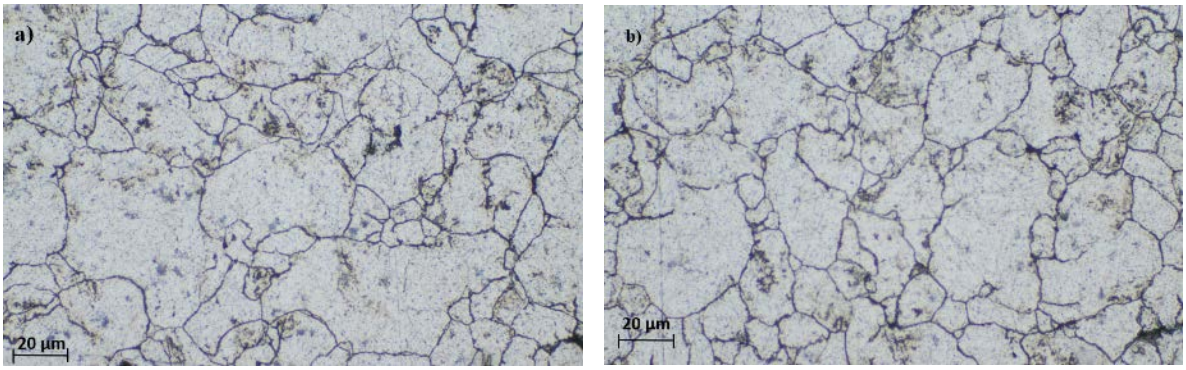

Figura 38. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 50X

A 50X puede observarse con mayor claridad la aparición de precipitados en los granos, junto a manchas negras difusas, que podrían implicar algún tipo de suciedad o impureza adherida a la pieza durante el proceso de desbaste y pulido.

0.5%

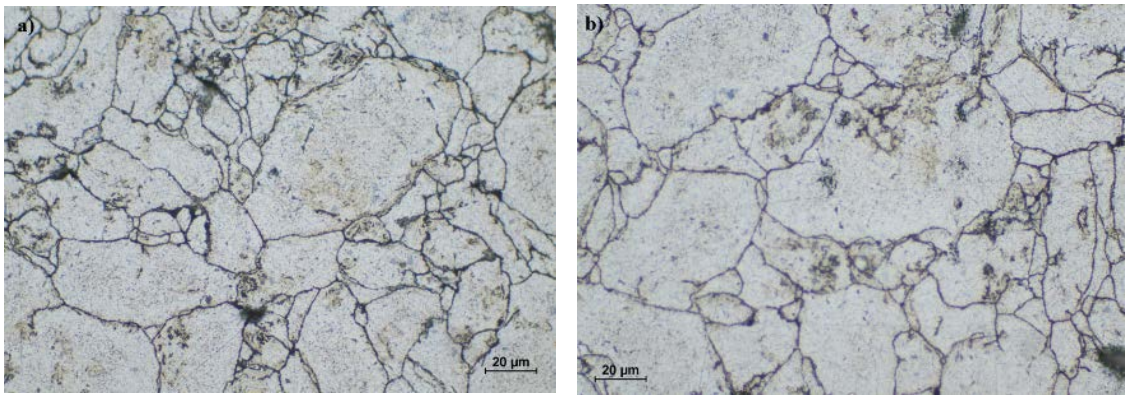

Figura 39. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 50X

De forma similar a la muestra anterior, se empieza a observar de forma más clara los granos y sus impurezas y dejan de observarse con tanta facilidad los poros existentes.

1%

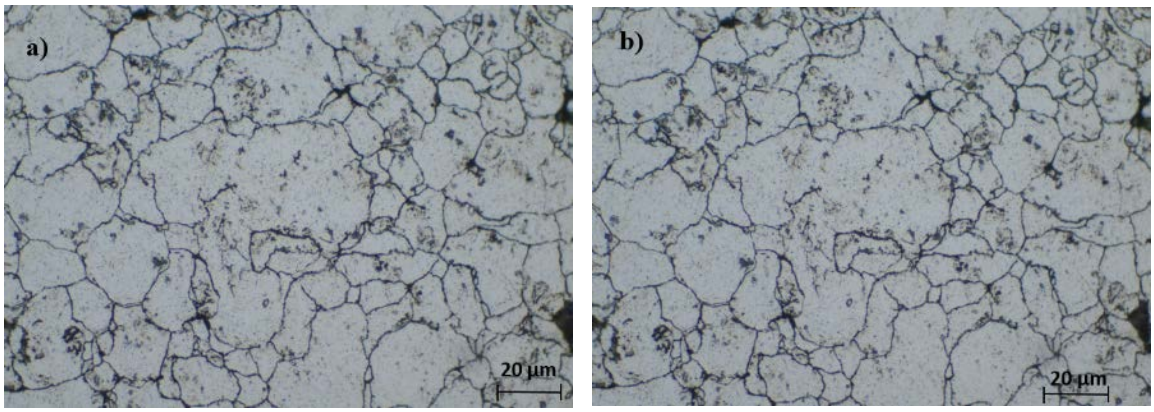

Figura 40. a), b) Imágenes 1% GNPs 50X.

Se denota respecto a muestras anteriores que a mayores % de carbono, la aparición de precipitados es mayor en los granos del material.

6.1.2.5 100X

Se muestran a continuación las imágenes de microscopía óptica referentes a un aumento de 100X para cada % de refuerzo de GNPs

0.3%

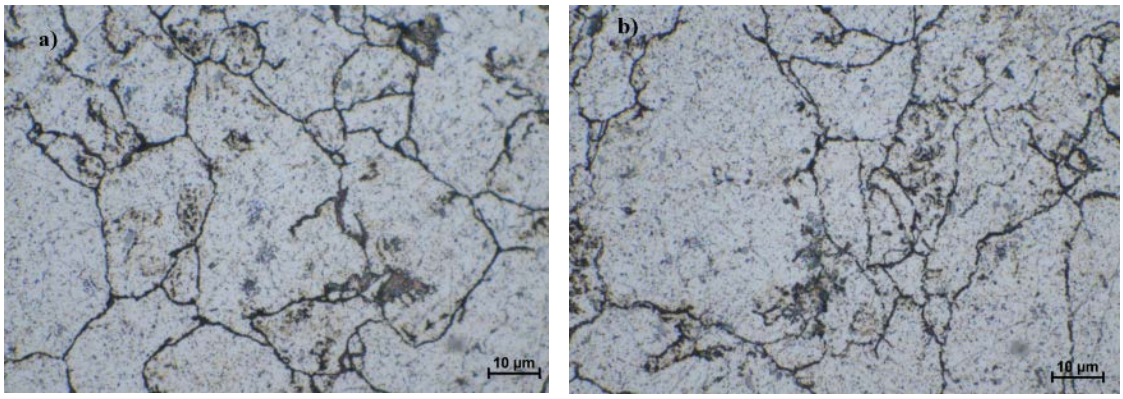

Figura 41. a), b) Imágenes 0.3% GNPs 100X

A 100X se puede observar que dichos precipitados tienen una composición tal que de forma interna son de un color morado, mientras que sus bordes son de otro color más claro.

0.5%

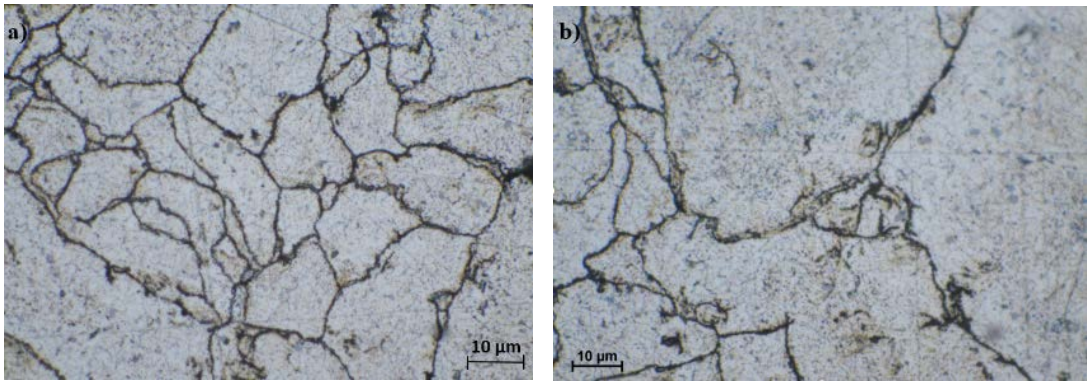

Figura 42. a), b) Imágenes 0.5% GNPs 100X

De forma similar al caso anterior, se observa la dualidad de color en los precipitados y se vuelve a observar manchas negras difusas como anteriormente se ha comentado.

1%

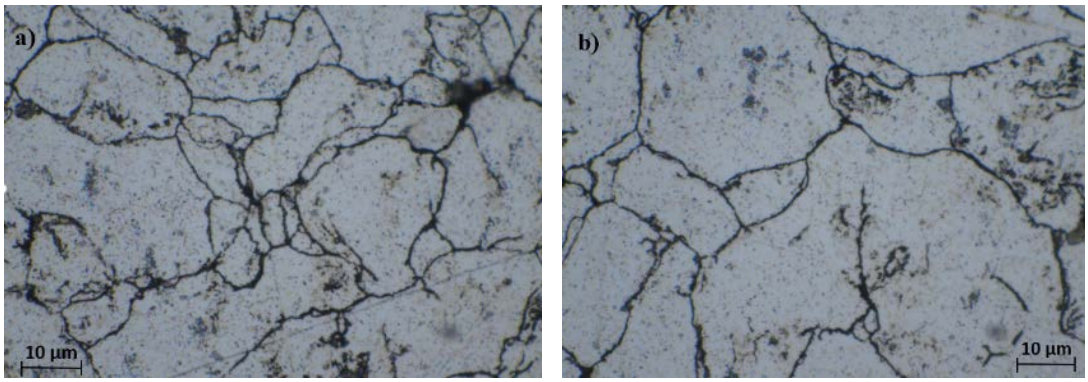

Figura 43. a), b) Imágenes 1% GNPs 100X

Mediante análisis de imágenes de microscopía óptica se han conseguido hacer varias deducciones acerca de la microestructura:

- Se observa una alta porosidad en todas las probetas estudiadas. Esta porosidad tan elevada es debido a una incorrecta sinterización entre las partículas debido a una segunda fase existente en los límites de grano, la cual impide la unión entre ellas. Esta falta de unión provoca de igual manera el arranque de materia al llevar a cabo los procesos de desbaste y pulido, lo que conlleva de nuevo que crezcan en tamaños poros superficiales ya existentes. Hay una cantidad de poros similar en las probetas de 0.3% y 1% y una cantidad mucho mayor en el refuerzo de 0.5%. En puntos posteriores, se estudiará el motivo de este fenómeno y que elemento lo origina.
- Para aumentos mayores a 20X, se han conseguido apreciar contrastes de color en la matriz del compuesto, característicos por un color morado. Se ha observado que estos contrastes han aumentado en cantidad cuanto mayor es la cantidad de GNPs que se ha añadido a la muestra de estudio. Podría ser que esos contrastes de color morado sean en realidad carburos precipitados por la reacción del carbono con el aluminio, formando Al_4C_3, que podría tener influencia en el comportamiento mecánico del compuesto.

Para conocer la composición exacta de nuestra probeta, y, por tanto, los elementos desconocidos que podrían estar aportando porosidad y precipitados, se ha recurrido a la microscopía SEM.

6.1.3 Microscopía SEM de probetas de material compuesto Al-GNPs

A continuación, se han mostrado los resultados de la microscopía SEM de la probeta reforzada con 0.5% GNPs, para comprobar la composición de las segundas fases y los demás componentes mediante el análisis de los distintos espectros de EDS.

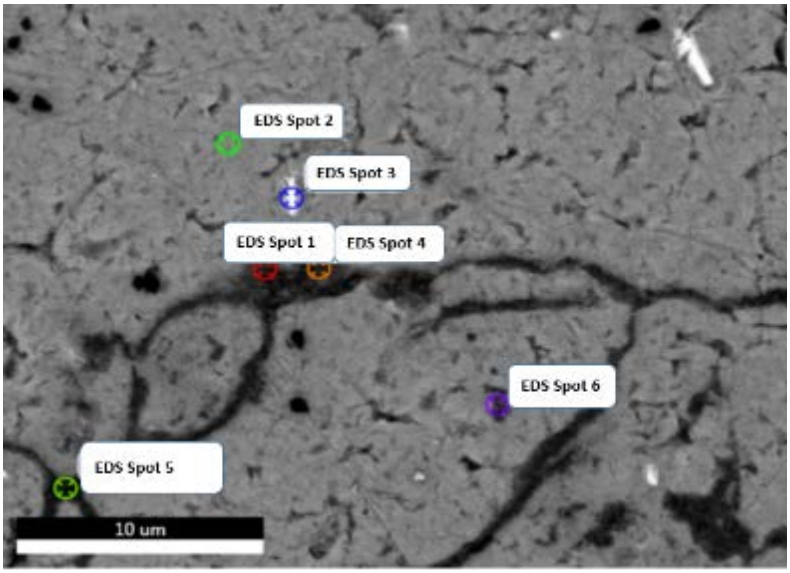

Figura 44. Espectro de EDS de diferentes Spots

Se han analizado los espectros más representativos y que más información pueden aportar a la hora de interpretar los resultados.

Espectro de EDS correspondiente Spot 1 (Límite de grano, rojo):

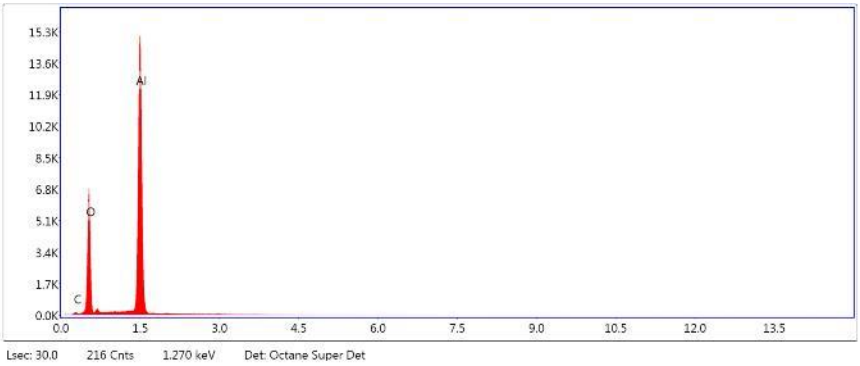

Figura 45. Espectro de EDS correspondiente Spot 1

Element	Weight %	Atomic %
C K	2.45	4.34
O K	34.42	45.82
AlK	63.13	49.84

Figura 46. Composición Spot 1

Se ha podido apreciar en los resultados, la presencia de una cantidad significativa de oxígeno en los límites de grano de la probeta. Esto se debe a la gran cantidad de óxido de aluminio formado. Además, se ha apreciado una pequeña cantidad de carbono, que representa la presencia de carburos de aluminio (Al_4C_3) y/o GNPs.

Como se ha comentado anteriormente, en dichas probetas existe un problema de sinterizado debido a la presencia de algún compuesto en los límites de grano. Tras observar en SEM la composición de la probeta, se ha llegado a la conclusión de que existe una gran capa de alúmina (Al_2O_3) la cual no permite el correcto sinterizado de la probeta. Esto se ha debido a que el punto de fusión de la alúmina es aproximadamente 2072 ºC, mientras que la del aluminio puro es 660 ºC. Debido a esta enorme diferencia, al sinterizar las probetas en horno a 650 ºC, la alúmina ha impedido la fusión parcial de las partículas que llevan a cabo la unión de los granos, provocando una excesiva porosidad y una pérdida de propiedades mecánicas que se ha reflejado más adelante.

El aluminio en contacto con el oxígeno del aire tiende a formar esta capa de oxido estable muy rápidamente. En el caso de este trabajo, esta capa de alúmina ha sido de un tamaño bastante mayor a lo habitual ya que de forma natural, la capa de alúmina tiene un espesor de unos pocos nanómetros.

Se comprueba que, en la matriz del compuesto, el óxido de aluminio no aparece, ya que este está en los límites de grano. Para visualizarlo de mejor forma, se ha mostrado el espectro correspondiente al spot 2, el cual está ubicado en la matriz.

Espectro de EDS correspondiente al Spot 2 (Matriz):

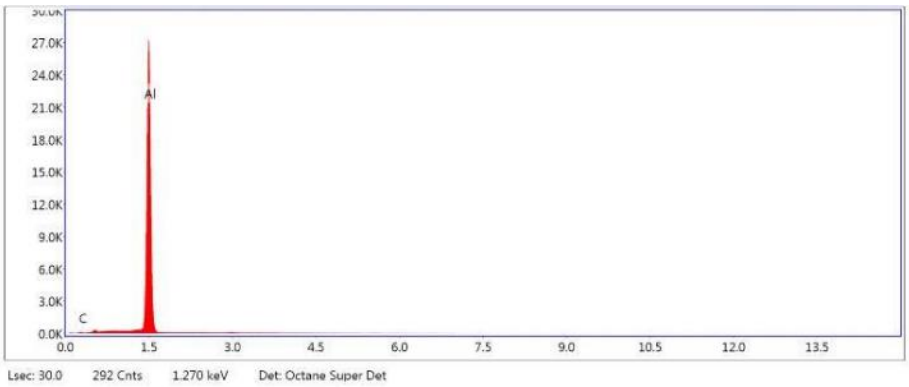

Figura 47. Espectro de EDS correspondiente al Spot 2

Element	Weight %	Atomic %
C K	1.55	3.41
AlK	98.45	96.59

Figura 48. Composición Spot 2

Se confirma mediante la composición del Spot 2 la no aparición de óxido en los granos del compuesto, estando solo presente en los límites de grano.

Para intentar solucionar esta problemática se ha llevado a cabo una molienda de los polvos en un molino planetario, con la idea de conseguir romper esta capa de óxido, y formar una nueva capa, más estable y más pequeña.

Tras llevar a cabo la molienda, se ha observado que de nuevo aparece óxido en los límites de grano, provocando una alta porosidad y un arranque de material a la hora de la preparación de la probeta.

Se ha dejado para futuros trabajos la optimización de los polvos de aluminio y la formación de su capa de oxido para conseguir una correcta sinterización.

Mediante la detección de los electrones secundarios se han conseguido imágenes de la topografía de las probetas del material compuesto Al-GNPs con 0.5% GNPs de refuerzo a distintos aumentos, las cuales se han mostrado a continuación, observándose zonas a distintos niveles de altura.

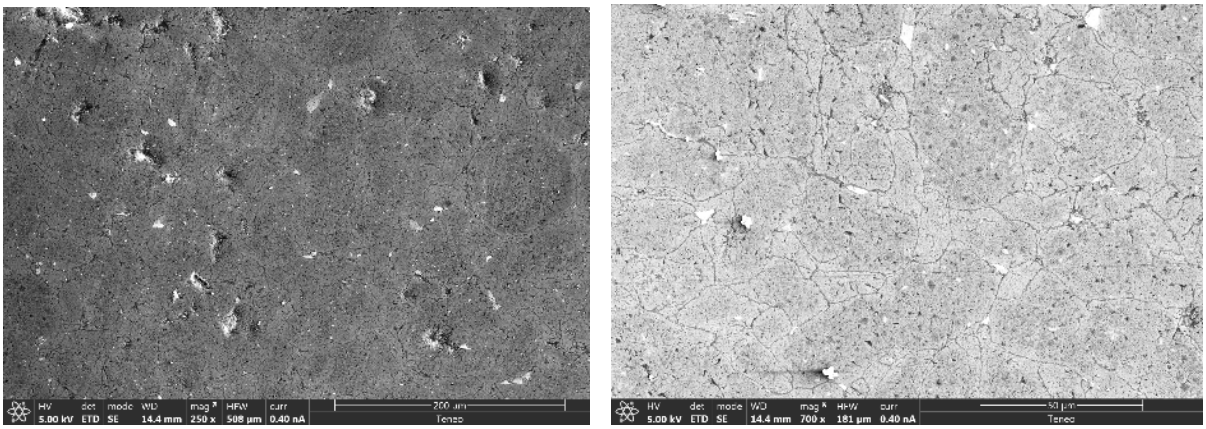

Figura 49. Imágenes de la topografía muestra 0.5% GNPs en microscopía SEM

Estos distintos niveles de altura en la superficie de la probeta indican la existencia de zonas con mayor dureza que otras, lo que conlleva un mayor desbaste en zonas blandas en dicho proceso. Además, esta topografía indica

la presencia de porosidad en la probeta y de impurezas que se han adherido a la superficie, quedándose pegadas a ella.

Mediante el estudio de la variación de los electrones retrodispersados se han conseguido imágenes de la distinta composición de las probetas del material compuesto Al-GNPs con 0.5% GNPs de refuerzo a distintos aumentos, las cuales se han mostrado a continuación.

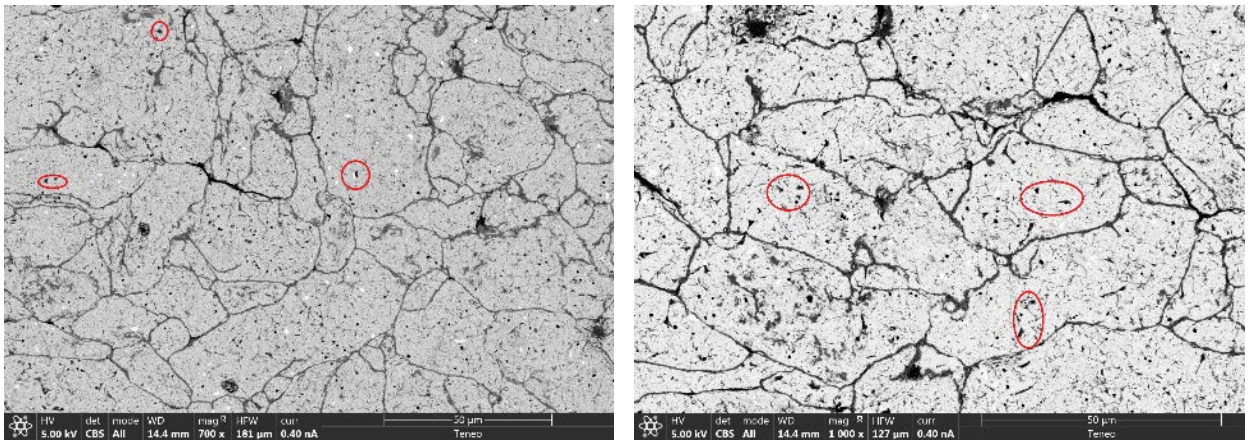

Figura 50. Microscopía SEM muestra 0.5% GNPs

Se observa en las dos micrografías anteriores la presencia de contrastes oscuros en la muestra (círculos rojos). Teniendo en cuenta que en los resultados anteriores aparecía un % de carbono, se puede afirmar la presencia de carbono en forma de carburos precipitados y/o GNPs, los cuales se han distinguido de la matriz debido a su color negro, fruto de la mayor retrodispersión que han sufrido los electrones del carbono.

Para poder conocer si el carbono encontrado en la microscopía SEM se corresponde con los GNPs o con los carburos de aluminio, se ha recurrido a la espectroscopia Raman.

6.1.4 Espectroscopia Raman

Tras llevar a cabo la espectroscopia Raman en varias zonas de la misma superficie anteriormente estudiada y en otras zonas de la cara opuesta, se ha podido comprobar que no hay indicios de GNPs en la matriz del compuesto.

Tras estudiar las gráficas resultantes que aporta la espectroscopia Raman, se ha observado que no aparecen los picos habituales que salen a 1350, 1590 y 2700 cm^{-1} que se asocian a la aparición de grafeno en la muestra. Tras estos resultados, se ha podido concluir que no hay existencia de nanoplaquetas de grafeno en las zonas observadas debido a la poca cantidad de refuerzo introducido. También es posible que los GNPs estén en una proporción muy baja y no sean detectados por dicha técnica.

La difusión del grafeno por la matriz es otra posible explicación de la ausencia de este refuerzo. Tras analizar la composición en SEM y comprobar la existencia de carbono en la matriz, la solución alternativa que se plantea debe ser que el carbono de las nanoplaquetas ha reaccionado con el aluminio y ha provocado la aparición de carburos precipitados (Al_4C_3).

6.1.5 Análisis de imagen

Mediante la técnica de análisis de imagen, se calcula la morfología y la porosidad de las 3 muestras fabricadas. Los resultados obtenidos son:

Diámetro medio - Frecuencia en número

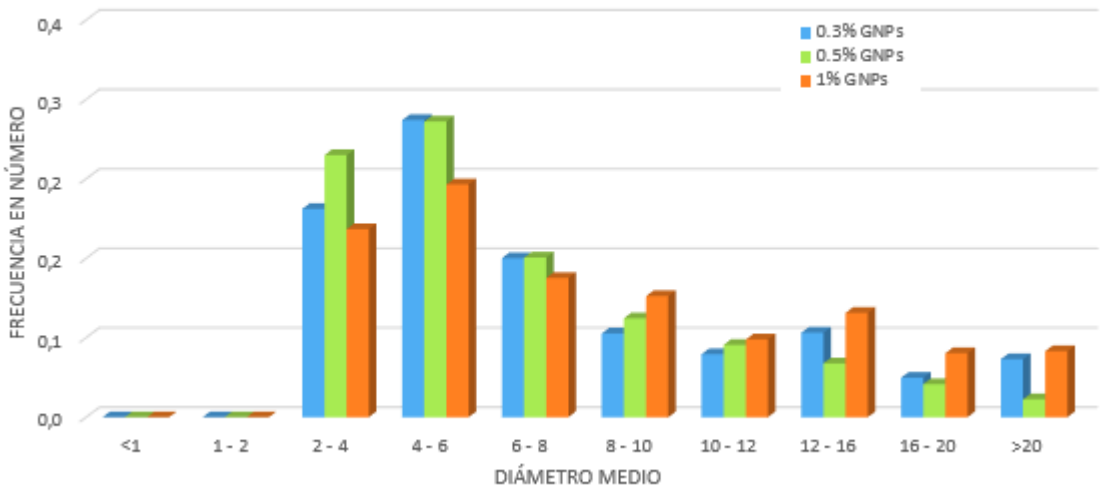

Figura 51. Analisis de imagen: Diámetro medio - Frecuencia en número

Como se puede apreciar en la figura anterior, la mayor parte de los poros existentes en las probetas tiene un diámetro medio entre 2-6 μm. Además, se puede observar que la probeta de 0.5% GNPs tiene la mayor cantidad de poros en ese mismo rango, seguida de la probeta de 0.3% GNPs. La probeta de 1% GNPs tiene mayor relevancia en número de poros en diámetros mayores.

Diámetro medio - Frecuencia en volumen

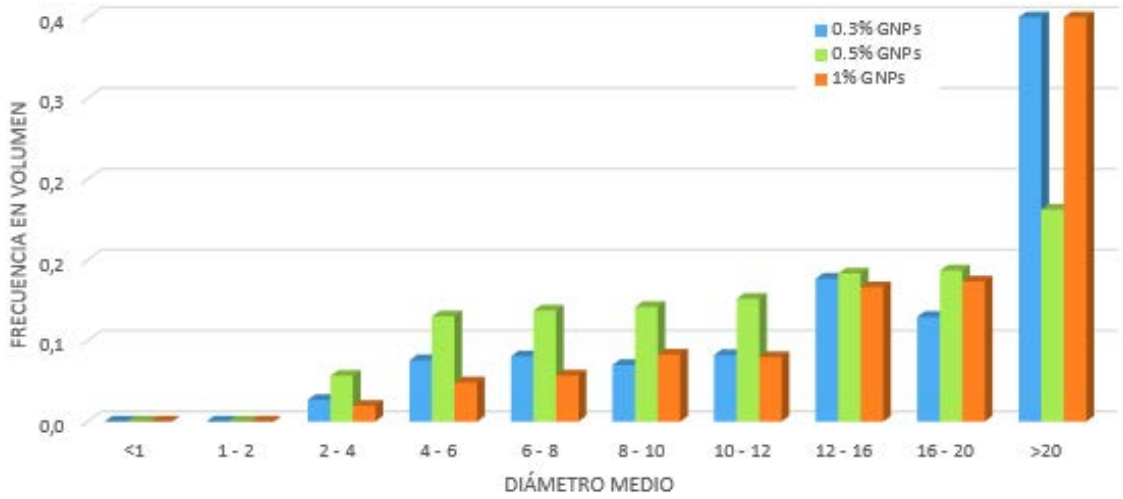

Figura 52. Analisis de imagen: Diámetro medio - Frecuencia en volumen

Como se puede observar, los poros de las probetas con refuerzo 0.3% y 1% con un diámetro medio mayor de 20 μm son, por una amplia diferencia, los que mayor frecuencia en volumen tienen.

Esta gráfica, junto a la anterior, indica que la mayoría de poros están en el rango porosidad pequeña (diámetro medio 2-6 μm), pero que la mayor parte del volumen ocupado por la porosidad, está ocupado por poros mayores de 20 μm.

Factor de forma

Representa una medida de la redondez de los poros y sus valores pueden ir desde cero hasta uno, siendo cero la máxima irregularidad y uno poros totalmente redondos.

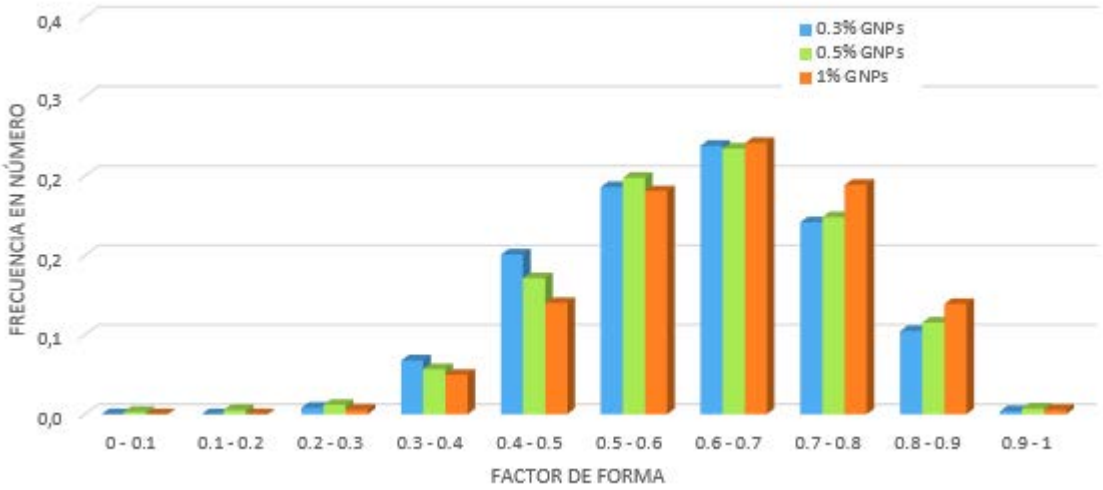

Figura 53. Factor de forma

Como se puede apreciar, el factor de forma medio está entre 0.5 – 0.8, siendo el intervalo 0.6 – 0.7 el más adoptado por la porosidad existente. Se puede concluir que la porosidad en las probetas tiende a ser ligeramente esférica, alejándose de una porosidad muy irregular.

Factor de elongación

El factor de elongación es la relación entre el eje mayor y el eje menor de la elipse equivalente al poro.

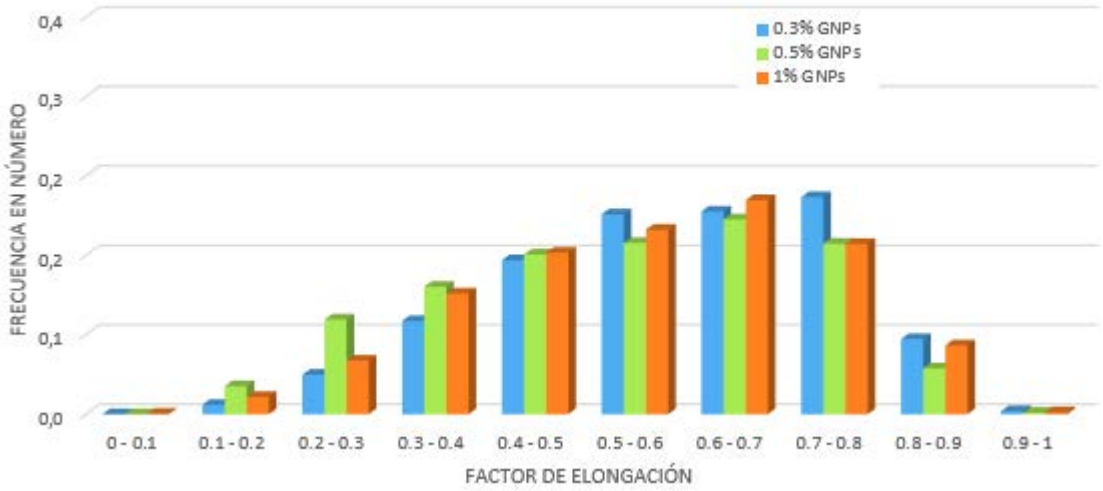

Figura 54. Factor de elongación

Como se observa en la Figura 54, hay una gran cantidad de poros con valores de elongación entre 0.5 – 0.8, significando esto que la porosidad tiene tendencia de nuevo, como en el apartado anterior, a ser ligeramente más esférica que laminar.

6.2 Ensayo de dureza

En esta sección se discuten y analizan los resultados de las pruebas y técnicas necesarias para dar a conocer la caracterización mecánica del material de estudio. En este caso, se ha estudiado la dureza Vickers del material compuesto y su densidad final, medida mediante dos métodos.

En este capítulo se ha discutido sobre los valores obtenidos en el ensayo de dureza de cada una de las 3 probetas de ensayo y cómo afecta a estos valores la cantidad de grafeno añadida a la matriz de aluminio. Para ello, se han llevado a cabo 12 microindentaciones en la cara superficial de cada probeta, en zonas diferenciadas de puntos representativos de la probeta, para obtener una cantidad representativa de datos y poder calcular una dureza media correcta.

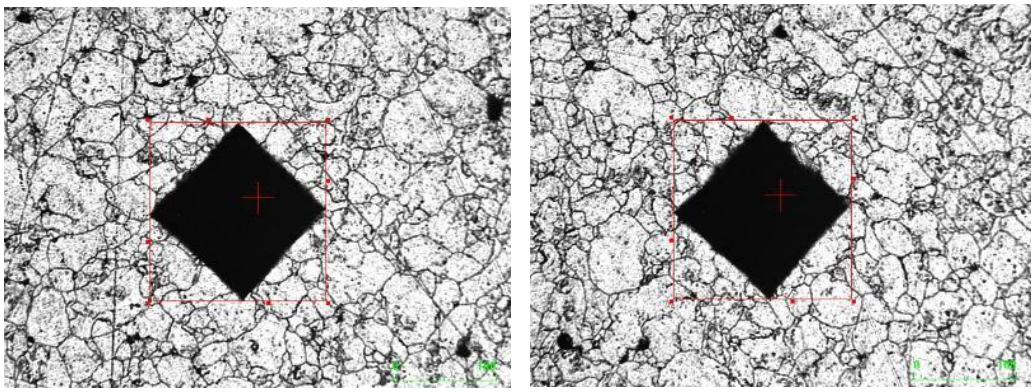

Figura 55. Ejemplo de microindentaciones

A continuación, se muestra tabulado el valor de las durezas para cada probeta ensayada en función del % GNP añadido y finalmente la dureza media de cada probeta.

6.2.1.1 Dureza probeta Al puro

Para la probeta Al puro sin refuerzo de GNPs se han obtenido los valores de dureza siguientes:

Tabla 7. Valores de dureza (HV) aluminio puro

Número de indentación	Dureza (HV)
1	45.7 ± 1.7
2	41.1 ± 2.0
3	41.8 ± 1.9
4	45.7 ± 1.7
5	45.9 ± 1.7
6	44.7 ± 1.7

7	45.2 ± 1.7
8	45.2 ± 1.7
9	44.5 ± 1.7
10	47.2 ± 1.7
11	45.7 ± 1.8
12	47.1 ± 1.7

Se observa una dureza media para el aluminio puro de 45 HV.

A continuación, se estudian los valores de dureza para las probetas reforzadas con GNPs para poder entender la influencia del grafeno en la dureza del material.

6.2.1.2 Dureza probeta 0.3%

Para la probeta de 0.3% GNP se han obtenido los valores de dureza siguientes:

Tabla 8. Valores de dureza (HV) Al-GNPs 0.3%

Número de indentación	Dureza (HV)
1	32.5 ± 1.0
2	32.4 ± 1.0
3	32.8 ± 1.0
4	33.7 ± 1.1
5	32.5 ± 1.0
6	32.1 ± 1.0
7	31.5 ± 1.0
8	32.4 ± 1.0
9	32.5 ± 1.0
10	29.5 ± 1.3
11	32.1 ± 1.0
12	32.5 ± 1.0

Como se ha podido observar, no se aprecia una desviación significativa del valor de HV entre los puntos donde

se ha microindentado, obteniéndose así valores de dureza regulares en toda la superficie.

Se ha obtenido una dureza media para un refuerzo de 0.3% de 32.2 HV

6.2.1.3 Dureza probeta 0.5%

Para la probeta de 0.5% GNP se han obtenido los valores de dureza siguientes:

Tabla 9. Valores de dureza (HV) Al-GNPs 0.5%

Número de indentación	Dureza (HV)
1	35.9 ± 1.1
2	36.2 ± 1.1
3	35.3 ± 1.2
4	36.3 ± 1.1
5	35.3 ± 1.2
6	37.1 ± 1.1
7	36.6 ± 1.1
8	37.4 ± 1.1
9	37.6 ± 1.3
10	38.8 ± 1.1
11	37.3 ± 1.1
12	37.1 ± 1.1

Se ha obtenido así una dureza media para un refuerzo de 1% de 36.7 HV

De igual forma, no se aprecia una desviación significativa del valor de HV entre los puntos donde se ha microindentado, obteniéndose así valores de dureza regulares en toda la superficie.

6.2.1.4 Dureza probeta 1%

Para la probeta de 1% GNPs se han obtenido los valores de dureza siguientes:

Tabla 10. Valores de dureza (HV) Al-GNPs 1%

Número de indentación	Dureza (HV)
1	32.2 ± 1.0
2	33.1 ± 1.0
3	32.4 ± 1.0
4	32.8 ± 1.0
5	31.9 ± 1.0
6	30.8 ± 1.1
7	31.8 ± 1.0
8	31.5 ± 1.0
9	33.9 ± 1.1
10	33.4 ± 1.0
11	34.0 ± 1.1
12	32.4 ± 1.0

Se ha obtenido así una dureza media para un refuerzo de 1% de 32.5 HV.

Tras la realización del ensayo de dureza se puede observar que la dureza de las probetas que contienen GNPs es menor que la probeta de Al puro. Este resultado es debido a que las probetas que contienen GNPs han tenido un incorrecto sinterizado como se vio con anterioridad. Al tener mucha porosidad y arranque de material, la dureza de las mismas se ha visto afectada. Además, se observa que la dureza del refuerzo 0.5% es aproximadamente un 13 % mayor que el refuerzo 0.3% y 1%. El refuerzo de 1% implica la adición de una cantidad de GNPs tal que provoca una mayor aglomeración de las nanoplaquetas, lo que conlleva una menor dureza debido a que estos aglomerados aumentan la fragilidad. En cambio, la probeta de 0.3% también exhibe una menor dureza ya que se está introduciendo menos grafeno que en 0.5%, lo que implica menos material de refuerzo. Se puede confirmar que, dentro del rango usado en este trabajo, el refuerzo de 0.5% es el porcentaje óptimo de refuerzo en cuanto a términos de dureza.

6.3 Densidad

En la fabricación de probetas, un paso de importancia ha sido el cálculo de la densidad de cada una de las probetas.

Una vez se ha calculado la densidad teórica, mediante la regla de mezclas, de cada probeta en función de su % GNPs, se ha procedido al cálculo de la densidad experimental, mediante Arquímedes y densidad geométrica para conocer la desviación entre densidad teórica y experimental.

El valor de las densidades teóricas de cada muestra se ha mostrado en la Tabla 11:

Tabla 11. Densidad teórica Al-GNPs según % refuerzo

0.3% GNPs	ρ = 2.698 g/cm^3
0.5 % GNPs	ρ = 2.697 g/cm^3
1 % GNPs	ρ = 2.694 g/cm^3

Como se puede observar, la variación de la densidad entre probetas es prácticamente nula. Esto se ha debido a que la cantidad de grafeno añadido en cada probeta siguiente es muy pequeña, por lo que la aportación a la densidad del grafeno ha sido muy poco significativa. También se observa, como cabría esperar, que las densidades disminuyen conforme aumenta el % de GNPs

A continuación, se ha mostrado la densidad experimental de cada probeta el método de Arquímedes:

Tabla 12. Densidad por método de Arquímedes Al-GNPs según % refuerzo

0.3% GNPs	ρ = 2.609 g/cm^3 ± 0.019
0.5 % GNPs	ρ = 2.622 g/cm^3 ± 0.018
1 % GNPs	ρ = 2.646 g/cm^3 ± 0.018

Como se puede apreciar, la densidad experimental en este caso ha sido menor que la densidad teórica. Estos resultados se deben a faltas de precisión en la toma de medidas experimentales, ya que se han usado valores muy exactos a la hora de calcular los porcentajes en el laboratorio, por lo que cualquier variación, puede acarrear diferencias en las densidades teóricas y experimentales.

Densidad geométrica de las probetas:

Tabla 13. Densidad geométrica Al-GNPs según % refuerzo

0.3% GNPs	ρ = 2.537 g/cm^3 ± 0.010
0.5 % GNPs	ρ = 2.534 g/cm^3 ± 0.010
1 % GNPs	ρ = 2.553 g/cm^3 ± 0.010

Como era de esperar, la densidad geométrica tiene un valor menor a la densidad por el método de Arquímedes. Esto se debe a que, como se ha comentado anteriormente, la densidad de Arquímedes solo tiene en cuenta la parte sólida de la pieza, mientras que la densidad geométrica tiene en cuenta tanto la pieza como los poros internos. Esto hace que la densidad geométrica tenga un valor menor ya que añade huecos vacíos dentro de la propia estructura.

Se observa que la densidad en ambos casos experimentales no disminuye su valor conforme aumenta el % GNPs. Esto puede se puede deber a errores experimentales de medición a la hora de medir las densidades, o a pérdidas de material en la mezcla y dispersión de polvos, donde siempre hay un margen de masa de polvos que se pierde en el procedimiento de secado y extracción de polvos.

7 CONCLUSIONES

La intención de este trabajo ha sido la de conseguir mejorar las propiedades mecánicas del aluminio puro mediante la creación de un material compuesto de matriz aluminio y refuerzo de GNPs, para su desarrollo y uso en distintos sectores industriales.

Una vez finalizado el estudio que se ha presentado, obtenemos las siguientes conclusiones principales:

● Mediante pulvimetalurgia se ha podido llevar a cabo el conformado desde 0 del material compuesto de estudio. Se ha conseguido llevar a cabo la sinterización del material compuesto Al-GNPs mediante horno convencional en vacío.

● La dureza del material compuesto Al-GNPs ha disminuido con la adición de grafeno. El resultado esperado era el aumento de la dureza del compuesto respecto al material puro, pero debido a los problemas de sinterizado, este resultado ha sido distinto al resultado previsto. Por otra parte, se concluye que el refuerzo óptimo de GNPs en términos de dureza es 0.5% ya que aumenta un 13-14% con respecto a 0.3% y 1%.

● La densidad del material compuesto ha sido menor que la densidad del aluminio puro. Esto es debido al uso del grafeno como refuerzo, el cual tiene una densidad menor. Como refuerzo de una MMC es una buena opción ya que se gana ligereza en la pieza final, un requisito muy ventajoso en los materiales estructurales, como es el caso de este estudio.

● Se ha podido concluir tras la espectroscopia Raman que las nanoplaquetas de grafeno han sufrido daños y han migrado hacia diferentes partes del material. No se puede concluir con certeza cuál ha sido el detonante de esta falla en la dispersión de los GNPs, pero si se puede asegurar la no existencia de las mismas en las zonas donde se ha estudiado. Mediante el estudio de la microscopía SEM se puede asegurar la existencia de carbono en la probeta, pero no su morfología (GNPs o Al_4C_3).

● Los GNPs forman aglomerados conforme aumenta la cantidad de grafeno en la muestra. Este aumento de grafeno trae consigo de igual forma el incremento de la cantidad de segundas fases en forma de carburos (Al_4C_3) que precipitan en la matriz. Estos aglomerados tienen influencia en las propiedades mecánicas de la probeta final, llegando en algunos casos a mermar las propiedades mecánicas del material compuesto.

● En este estudio, ha existido un problema de sinterizado debido a la acumulación de una gran cantidad de óxido de aluminio (Al_2O_3) en los límites de grano. Esto ha propiciado un incorrecto sinterizado de la probeta debido a las grandes diferencias en las temperaturas de fusión del aluminio y de su óxido. Se concluye que la capa de óxido formada por este polvo de aluminio es excesivamente grande en comparación con la capa estable y nanométrica de oxido que se buscaba. Esto ha propiciado que no se hayan podido llevar a cabo ensayos y técnicas que desde primer momento estaban previstas.

8 TRABAJO FUTURO

Tras finalizar este trabajo y teniendo en cuenta las conclusiones alcanzadas, las líneas de investigación que se proponen para un trabajo futuro son:

● Antes de fabricar las muestras:

- Estudio previo de los polvos a usar, para obtener información el estado real y proceder según este.
- Molienda con distintos parámetros a los usados en este trabajo, a fin de poder optimizar el proceso de eliminación parcial de óxido que interrumpe el proceso de sinterización

● Después de fabricar las muestras:

- Fabricación de una red de muestras con distintos y mayores tipos de porcentajes, a fin de entender cómo funciona el compuesto con grandes % de refuerzo de GNPs
- Evaluación de los ensayos no llevados a cabo en este trabajo por la problemática presentada, más concretamente los ensayos de tribología.
- Caracterización mecánica de la probeta mediante ensayos destructivos como flexión o tracción para la obtención de constantes como el Módulo de Young o la resistencia a tracción.
- Llevar a cabo de nuevo la espectroscopia Raman, a fin de ver el correcto funcionamiento del GNPs en la matriz
- Estudiar mediante TEM las probetas de Al-GNPs para efectuar un estudio más cercano de su microestructura.

REFERENCIAS

1. MIPSA. ¿Qué es el aluminio? [Internet]. 2019 [cited 2021 Jun 30]. p. 1. Available from: https://es.materials4me.com/conocimiento-ideas/guia-de-materiales/que-es-el-aluminio/

2. Díaz A. Aluminio: producción mundial en refinerías 2006-2019 [Internet]. Statista. 2020 [cited 2021 Jun 30]. Available from: https://es.statista.com/estadisticas/600190/produccion-mundial-de-aluminio-en-refinerias/

3. Asociacion española del aluminio y tratamientos de superficie. Propiedades del aluminio [Internet]. 2013. [cited 2021 Jun 30]. Available from: https://www.asoc-aluminio.es/el-aluminio/propiedades-del-aluminio

4. Aluminio - Aluminium [Internet]. [cited 2021 Jun 30]. Available from: https://pt.kle.cz/es_ES/aluminio.html /

5. Graphenano. Grafeno - qué es el grafeno | Graphenano Nanotechnologies [Internet]. 2015 [cited 2021 Jun 30]. p. 1. Available from: https://www.graphenano.com/que-es-el-grafeno/

6. Press E. "España es uno de los países que más está apostando por el grafeno." Portaltic [Internet]. 2015 [cited 2021 Jun 30]; Available from: https://www.europapress.es/portaltic/sector/noticia-espana-paises-mas-apostando-grafeno-20150430085935.html

7. Ingemecánica. Propiedades y Aplicaciones del Grafeno [Internet]. [cited 2021 Jun 30]. Available from: https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn119.html

8. Álvarez R, Mª S, Fernández N, Diego Z, Aguilera M, Navarro R, et al. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA Fundamentos de tecnología de materiales.

9. Fernandez P, Martinez V, Valencia M, Cruz J. Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz metálica en el sector eléctrico y electrónico. Dyna [Internet]. 2006 [cited 2021 Jun 30];73(149):134–40. Available from :http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-73532006000200011

10. TEMSA. Pulvimetalurgia [Internet]. [cited 2021 Jun 30]. Available from: https://www.temsa.cat/pulvimetalurgia/

11. Oposinet. Tema 42 - Pulvimetalurgia. Aplicaciones. La metalurgia de los polvos: características. La sinterización. Procedimientos operativos. Posibles defectos y modos de evitarlos. [Internet]. [cited 2021 Jun 30]. Available from: https://www.oposinet.com/temario-de-fabricacion-mecanica-secundaria/temario-1-fabricacion-mecanica/tema-42-pulvimetalurgia-aplicaciones-la-metalurgia-de-los-polvos-caractersticas-la-sinterizacin-procedimientos-operativos-posibles-defectos-y-modos-de-evitarlos/

12. Díaz Becerro S. Diferentes aspectos de la metalurgia de los polvos. 2009 [cited 2021 Jun 30];1–7. Available from: https://www.feandalucia.ccoo.es/docu/p5sd5104.pdf

13. Ruiz Tobón CM. Cambios en las propiedades electrónicas y magnéticas de materiales a base de carbono: Nanotubos y Grafeno. 2013 [cited 2021 Jul 1];1–134. Available from:

https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/handle/11185/833

14. Pulmonary toxicity of carbon nanotubes and asbestos - Similarities and differences. July 2013 Advanced Drug Delivery Reviews

15. Rashad, M., F. Pan, Z. Yu, M. Asif, H. Lin, and R. Pan. Investigation on microstructural, mechanical and electrochemical properties of aluminum composites reinforced with graphene nanoplatelets. Progress in Natural Science: Materials International, Vol. 25, 2015, pp. 460-470.

16. Pérez-Bustamante, R., D. Bolaños-Morales, J. Bonilla-Martínez, I. Estrada-Guel, and R. Martínez-Sánchez. Microstructural and hardness behavior of Graphene nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 615, Supplement 1, 2014, pp. S578–S582.

17. Gao, X., H. Yue, E. Guo, H. Zhang, X. Lin, L. Yao, and B. Wang. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene reinforced copper matrix composites. Powder Technology, Vol. 301, 2016, pp. 601–607

18. Gao, X., H. Yue, E. Guo, H. Zhang, X. Lin, L. Yao, and B. Wang. Preparation and tensile properties of homogeneously dispersed graphene reinforced aluminum matrix composites. Materials & Design, Vol. 94, 2016, pp. 54–60.

19. Yue, H., L. Yao, X. Gao, S. Zhang, E. Guo, H. Zhang, X. Lin, and B. Wang. Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 691, 2017, pp. 755–762

20. Wang, L., Y. Cui, S. Yang, B. Li, Y. Liu, P. Dong, J. Bellah, G. Fan, R. Vajtai, and W. Fei. Microstructure and properties of carbon nanosheet/copper composites processed by particle-assisted shear exfoliation. RSC Advances, Vol. 5, 2015, pp. 19321-19328.distintos porcentajes de grafeno: efecto del tipo de grafeno en su microestructura y propiedades. 2017;

21. Kwon H, Mondal J, AloGab K, Sammelselg V, Takamichi M, Kawaski A, et al. Graphene oxide-reinforced aluminum alloy matrix composite materials fabricated by powder metallurgy. J Alloys Compd. 2017;698:807–13

22. Yolshina, L. A., R. V. Muradymov, I. V. Korsun, G. A. Yakovlev, and S. V. Smirnov. Novel aluminum-graphene and aluminumgraphite metallic composite materials: Synthesis and properties. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 663, 2016, pp. 449–459

23. Yolshina LA, Muradymov R V., Korsun I V., Yakovlev GA, Smirnov S V. Novel aluminum-graphene and aluminum-graphite metallic composite materials: Synthesis and properties. J Alloys Compd [Internet]. 2016;663:449–59. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.084

24. Fu, K., X. Zhang, C. Shi, E. Liu, F. He, J. Li, N. Zhao, and C. He. An approach for fabricating Ni@graphene reinforced nickel matrix composites with enhanced mechanical properties. Materials Science and Engineering A, Vol. 715, 2018, pp. 108–116.

25. García G. Las baterías de iones de aluminio y grafeno superan a las de litio en casi todo [Internet]. Híbridos y Eléctricos. 2021 [cited 2021 Jun 30]. Available from: https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/baterias-iones-aluminio-grafeno-superan-litio-casi-todo/20210521160836045335.html

26. Yang, W., Q. Zhao, L. Xin, J. Qiao, J. Zou, P. Shao, Z. Yu, Q. Zhang, and G. Wu. Microstructure and mechanical properties of graphene nanoplates reinforced pure Al matrix composites prepared by pressure infiltration method. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 732, 2018, pp. 748–758.

27. Fu, K., X. Zhang, C. Shi, E. Liu, F. He, J. Li, N. Zhao, and C. He. An approach for fabricating Ni@graphene reinforced nickel matrix composites with enhanced mechanical properties. Materials Science and Engineering A, Vol. 715, 2018, pp. 108–116

28. Ahmad SI, Hamoudi H, Abdala A, Ghouri ZK, Youssef KM. Graphene-Reinforced Bulk Metal Matrix Composites: Synthesis, Microstructure, and Properties. Rev Adv Mater Sci. 2020;59(1):67–114.

29. Li, M., H. Gao, J. Liang, S. Gu, W. You, D. Shu, J. Wang, and B. Sun. Microstructure evolution and properties of graphene nanoplatelets reinforced aluminum matrix composites. Materials Characterization, Vol. 140, 2018, pp. 172–178

30. Muñoz Ferreiro C. Compuestos de 3YTZP con distintos porcentajes de grafeno: efecto del tipo de grafeno en su microestructura y propiedades. 2017;

31. Madrid. DC e I de materiales e ing. química de la universidad C lll de M. Principales métodos de obtención de polvos. Uc3M. :1–30

32. AMES. Proceso de fabricación básico del sinterizado [Internet]. [cited 2021 Jul 1]. Available from: https://www.ames-sintering.com/es/proceso-de-sinterizado/

33. Morales Aroca A, Arévalo Mora CM. Caracterización Microestructural de TMCs reforzados con Carburo de Boro, fabricados mediante compactación en caliente. 2019;

34. ATRIA. Microscopía electrónica de barrido (SEM), ¿para qué me sirve? [Internet]. 2020 [cited 2021 Jul 1]. Available from: https://www.atriainnovation.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/#¿Que_es_la_microscopia_electronica_de_barrido_o_SEM

35. Shirvanimoghaddam K, Hamim SU, Karbalaei Akbari M, Fakhrhoseini SM, Khayyam H, Pakseresht AH, et al. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties. Compos Part A Appl Sci Manuf [Internet]. 2017;92:70–96. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.032