

Perspectivas sobre los nuevos materiales del siglo XXI

por
Gonzalo González

Este es un capítulo separado que integra el libro

Fronteras de la Física en el Siglo XXI

Octavio Miramontes y Karen Volke (Editores)

CopIt-arXives, 2013

México, D.F.

ISBN: 978-1-938128-03-5

©CopIt-arXives

<http://scifunam.fisica.unam.mx/mir/copit/TS0011ES/TS0011ES.html>

Índice general

| | | |
|------------------|--|----------|
| Gonzalo González | Perspectivas sobre los nuevos materiales del siglo XXI | 1 |
| 1. | Introducción | 1 |
| 2. | Materiales para la captura de CO ₂ | 1 |
| | Uso de los cerámicos alcalinos para la captura de CO ₂ | 3 |
| 3. | Materiales para su uso en las energías alternativas | 4 |
| 4. | Nanocompuestos <i>in situ</i> en procesos de solidificación rápida | 7 |
| 5. | Materiales nanoestructurados en base a SPD | 10 |
| 6. | Reflexiones finales | 13 |
| 7. | Referencias | 15 |

Perspectivas sobre los nuevos materiales del siglo XXI

Gonzalo González, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México

1. Introducción

Los materiales están tan ligados a la actividad del hombre que algunas etapas de la humanidad se han descrito en términos del manejo técnico que se tenía de alguno de ellos: pasamos entonces por la era de piedra, del bronce, del hierro, del silicio y actualmente por la era de los nanomateriales¹, esto último por las nuevas aplicaciones que dichos materiales empiezan a tener. Sea cual fuere el nombre del material preponderante que tendrá el siglo XXI, lo cierto es que dichos materiales tendrán que ver con las respuestas a los enormes desafíos científicos que impone este siglo como son: el ahorro de energía y búsqueda de fuentes de energías renovables, la búsqueda de materiales reciclables y amigables con el medio ambiente, la mejora de las propiedades de los materiales en base a un diseño a escala nanométrica del mismo. Para este fin se están desarrollando materiales nanoestructurados, algunos de ellos con características de reacción espontánea hacia estímulos externos y en donde el uso concreto de la nanotecnología esta siendo la llave para encontrar estos nuevos materiales. Por otro lado estos desafíos son tan complejos, que solo una respuesta interdisciplinaria tiene oportunidad de conseguir el objetivo. Las siguientes líneas en este capítulo intentan abundar en algunos de estos temas y, a través de algunos ejemplos, se explicará el estado actual del conocimiento, pero sobre todo se analizarán los retos que tenemos que vencer en estos campos. A lo largo de este capítulo se hará énfasis en una descripción a escala nanométrica de los fenómenos para explicar la problemática particular de cada uno de estos nuevos materiales.

2. Materiales para la captura de CO₂.

Existe una gran preocupación por los cambios climáticos que tienen su origen en la emisión de gases como el CO₂, productos en gran medida de nuestra actividad industrial

¹Véase el capítulo "Física a la escala nanométrica" de Cecilia Noguez, en este mismo volumen.

y que son señalados como los responsables del calentamiento global del planeta. No obstante a corto y mediano plazo, no parece sencillo que las sociedades industriales controlen sus emisiones de CO_2 ; más aún, existe el riesgo de que esta situación se empeore, pues el uso de los hidrocarburos como vector de energía sigue siendo demasiado preponderante.

La figura 1 muestra las reservas mundiales de gas petróleo y carbón, de acuerdo a la Asociación Mundial del Carbón (WCA). Las reservas probadas de carbón durarían al ritmo de producción actual más de 112 años, mientras que las de petróleo y gas tardarían sólo 50 años más en agotarse [1].

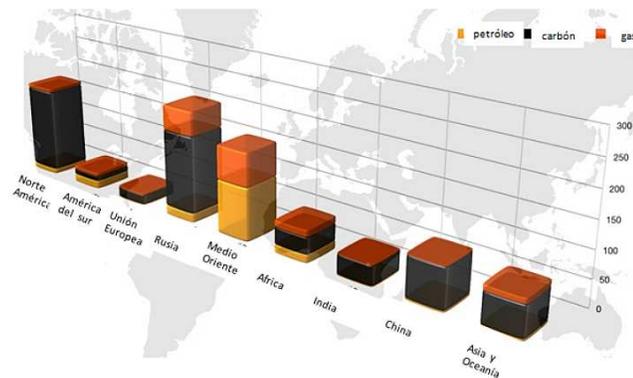


Figura 1: Reservas de petróleo, carbón y gas en el mundo (10^9 toneladas).

Al analizar la figura 1, es factible pensar que la solución energética de finales del siglo XXI, una vez terminado el petróleo, pase por el carbón, lo cual se vería facilitado por el hecho que muchos de los países industrializados poseen grandes reservas de este mineral. De hecho, si se observa la tendencia de utilización del carbón como vector de energía (figura 2), nos percatamos que el carbón es actualmente una solución energética seria para muchos países, en particular para China, quien con su crecimiento económico acelerado ha disparado el consumo del carbón, ya que está muy ligado a la producción de electricidad. También en los Estados Unidos, el consumo está creciendo, entre 2009 y 2010 el consumo total de carbón se incrementó en un 5.1 % en este país [2].

Si se confirmara la opción del carbón como vector energético después del petróleo, con el predecible aumento en la emisiones de CO_2 y de CH_4 , la ciencia de materiales debe enfocarse en buscar soluciones para capturar el CO_2 antes de que éste se emita a la atmósfera; y una vez capturado el CO_2 , el qué hacer con él es un problema abierto, actualmente se plantea la idea de reintroducir el CO_2 capturado en cavidades subterráneas para su almacenamiento.

Otro gran problema ligado al carbón ocurre durante su extracción, pues ahí se genera una cantidad importante de metano, que es un gas de efecto invernadero y que a masa igual, es 23 veces más “eficaz” que el mismo CO_2 para calentar la atmósfera, y que por

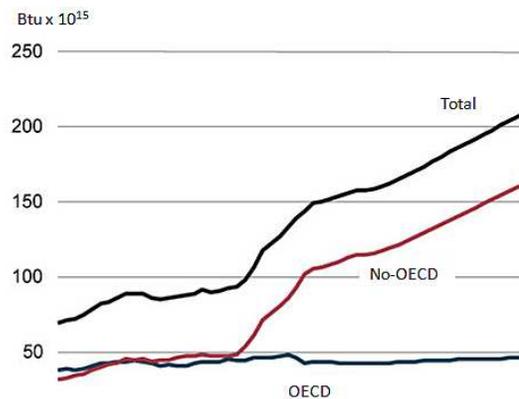


Figura 2: Consumo mundial de carbón por región (BTU $\times 10^{15}$). OECD es la agrupación de países desarrollados, del inglés 'Organisation for Economic Co-operation and Development' [2].

lo mismo es necesario capturarlo o cuando menos quemarlo como combustible antes de liberación ingreso a la atmósfera.

Uso de los cerámicos alcalinos para la captura de CO₂

Las investigaciones sobre de captura del CO₂ se basan en un proceso de adsorción superficial sobre el material captor. La adsorción puede ser física, en donde el CO₂ sigue existiendo como tal, o química, en donde el CO₂ se integra en una estructura, reaccionando y perdiendo su identidad como CO₂ (figura 3). La adsorción física ocurre a baja temperatura y se da en algunas zeolitas, perovskitas, hidrotalcitas así como en ciertas membranas poliméricas [3–5] y la adsorción química ocurre a alta temperatura (> 400°C) y se da en algunos cerámicos alcalinos. El candidato ideal debe ser un material que tenga una alta selectividad en la adsorción de CO₂ y su capacidad para la desorción debe ser igualmente buena. Por lo anterior, es de vital importancia, poder realizar configuraciones que maximicen el área de contacto. La nanotecnología es de gran ayuda para maximizar el área, pues se pueden proponer arreglos de nanotubos o nanopartículas que debidamente compactados, tengan una gran superficie reactiva. Ya se han logrado por ejemplo, construir "enramados" de nanotubos del compuesto ZrO₂ sobre el cual cristalizará el compuesto Li₂ZrO₃ [6](conocido por su capacidad de capturar al CO₂), se espera que dichos materiales tengan un comportamiento mejor que el mismo material micro-poroso. En la figura 4 se muestra la microestructura de algunos cúmulos del compuesto Li₂ZrO₃ obtenidos en el IIM-UNAM antes y después de la adsorción de CO₂.

En el futuro, dado el interés que la captura del CO₂ suscita, es de esperarse que los procesos para aumentar la superficie efectiva mejoren. La tendencia indica que cada vez se obtendrán materiales de sección más pequeña y la búsqueda de nuevos materiales captores está abierta. Se ha encontrado muy recientemente que dopar uno de los compuestos

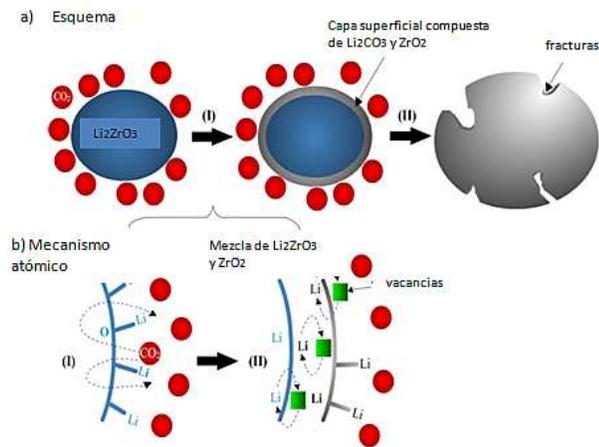


Figura 3: Esquema representativo del mecanismo de reacción correspondiente a la captura química de CO_2 en materiales cerámicos alcalinos. Fuente: Imagen cortesía de Heriberto Pfeiffer Perea (IIM-UNAM).

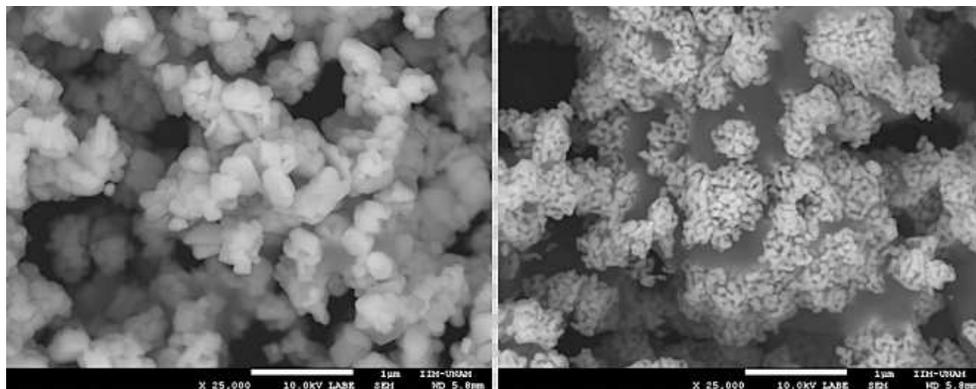


Figura 4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de zirconato de sodio (Na_2ZrO_3), antes (izq) y después (der) del proceso de captura química de CO_2 . Fuente: Imágenes cortesía de Heriberto Pfeiffer Perea (IIM-UNAM).

más prometedores, que es el Li_2ZrO_3 , con potasio puede aumentar la capacidad del material para captar CO_2 [5–7].

3. Materiales para su uso en las energías alternativas

El reto de conseguir un sustituto del petróleo y sus derivados como vector de energía parece muy difícil de conseguir aún a mediano y largo plazo; más plausible parece el

escenario donde no una, sino múltiples opciones energéticas se abrirán para solucionar lo que ahora solo resuelve el petróleo. Posiblemente, todas estas “pequeñas” opciones se irán consolidando y ubicándose en nichos de mercado adaptados a ellas, pero lo que parece muy probable es que ninguna podrá, por si sola, ser la solución energética del planeta.

Desde el punto de vista científico, es necesario encontrar soluciones que sean sostenibles a largo plazo, por ello es de vital importancia definir cuáles son los materiales que prometen ser una respuesta a los problemas energéticos que afrontamos y cuál es su real avance y sus perspectivas en el siglo XXI.

Existen diferentes opciones de fuentes de energía alternativa, tales como la eólica, la solar, la biomasa, las celdas de combustible por mencionar algunas. Todas ellas reunidas representan en nuestros días un porcentaje muy bajo de nuestro consumo energético. La figura 5 representa la generación mundial de electricidad, desglosado por tipo de combustible para producirla, las energías renovables, producen menos del 5% de la electricidad actual, es por lo tanto, un enorme reto lograr que estas energías se vuelvan preponderantes en tan solo 50 años.

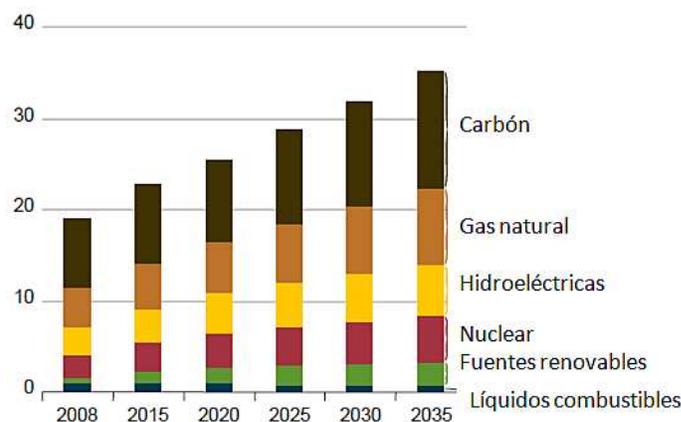


Figura 5: Generación mundial de electricidad desglosada por tipo de combustible para producirla (escala 10^{12} kWh) [2]. InternationalEnergy Outlook 2011, U.S. Energy Information Administration DOE/EIA-0484 (2011)

Entre todas las energías alternativas que se están considerando, se destaca la propuesta de las celdas de combustible, debido a que usan hidrógeno como vector energético y el tipo de residuo que produce es simplemente agua. La figura 6 muestra un esquema de una celda de combustible alimentada por hidrógeno. El hidrógeno ingresa por el lado del ánodo y se disocia entonces en protones y electrones, donde ambos siguen trayectorias distintas, por un lado los protones atraviesan una membrana hasta el cátodo y los electrones reaccionan con el oxígeno, el residuo de esta reacción es agua, entre el ánodo y el cátodo se forma una diferencia de potencial que será utilizada como la energía útil

del sistema, (típicamente varias celdas se agrupan en serie o en paralelo para aumentar la tensión).

La tecnología de las celdas de combustible es muy diversa y su gama de temperaturas de operación va de los 60 a los 1000°C. La tabla 1 muestra los diferentes tipos de celdas de combustible que actualmente existen y algunas de sus características más importantes [8, 9]. Todos los modelos presentan ventajas y desventajas, lo que hace evidente la necesidad de optimizar algunos parámetros. En la gama de bajas temperaturas, la pila alcalina (AFC), presenta la ventaja de no necesitar ningún metal precioso como ánodo, pero se contamina con la presencia del CO y CO₂ y su electrolito es sumamente corrosivo, las pilas de membrana polimérica (PEFC) funcionan a temperaturas cercanas de 100°C, necesitan de un ánodo de Pt y desgraciadamente éste último se contamina con el CO. La pila de metanol (DMFC), tiene la ventaja de usar este compuesto orgánico, es la pila que funciona a temperaturas más bajas, pero desgraciadamente algunos de sus componentes son altamente neurotóxicos, la pila de ácido fosfórico (PAFC) tolera bien el CO y el CO₂ pero su electrolito es altamente corrosivo y su rendimiento es bajo. Para temperaturas más elevadas, las pilas de carbonatos fundidos (MCFC), son las que dominan, a sus temperaturas de funcionamiento, el CO se vuelve un combustible y no un contaminante, también el metano podría usarse como carburante, otra ventaja es que ya no sería necesaria la utilización de un ánodo de Pt. Actualmente se está investigando de que manera bajar la temperatura de funcionamiento de estas celdas y como aumentar su tolerancia a los combustibles carbonados.

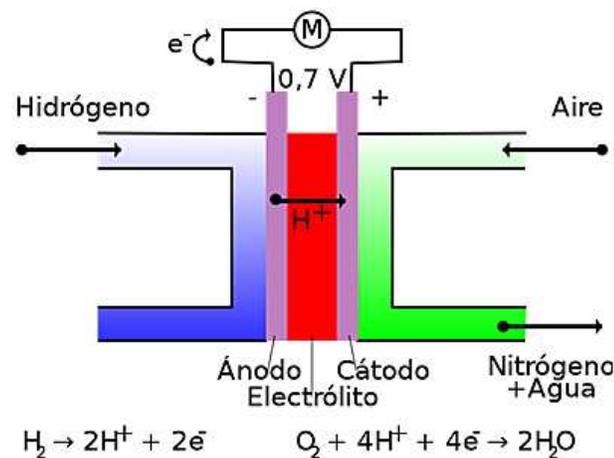


Figura 6: Esquema de una celda de combustible alimentada por Hidrógeno.

Tabla 1: Principales características y tipos de celdas de combustible.

| Tipo | T(°C) | ánodo | Electrolito | Combustible | Ión | Rend. |
|------|----------|---------------------|--|------------------------------------|--------------------|---------|
| AFC | 60-90 | Metal o C | NaOH-KOH | H ₂ | OH- | 60 % |
| PEFC | 80-110 | Pt sobre C | memb. polimérica | H ₂ | H+ | 60 % |
| DMFC | 80-110 | Pt sobre C | memb. polimérica | CH ₃ OH | H+ | 60 % |
| PAFC | 160-200 | Pt sobre C | H ₃ PO ₄ | H ₂ | H+ | 55 % |
| MCFC | 600-800 | Ni+Cr | LiCO ₃ -K ₂ CO ₃ | H ₂ -CO | CO ₂ 2- | 55-65 % |
| SOFC | 800-1000 | Ni-ZrO ₂ | ZrO ₂ con Y ₂ O ₃ | H ₂ ,C0,CH ₄ | O 2- | 60-65 % |

Datos extraídos de la referencias [7, 8]

En resumen, podemos decir que la tecnología de la pilas de combustible a baja temperatura son la base de la tecnología que usa al hidrógeno como vector energético. Como otro punto positivo, esta tecnología es muy flexible y también puede usar hidrocarburos ligeros como carburantes. En lo que se refiere a la tecnología de la pilas de combustible a alta temperatura, su interés es mayor debido a que ya no requiere de los ánodos de Pt y puede en principio usar como carburante hidrocarburos más pesados.

4. Nanocompuestos *in situ* en procesos de solidificación rápida

Se puede definir esquemáticamente un material compuesto como un material formado por dos o más fases, cuya sinergia es tal, que el nuevo material hereda parte de la propiedades de las fases primarias. El producto resultante posee una mezcla de propiedades que se consideran ventajosas respecto a cualquiera de los materiales base.

Los materiales compuestos de matriz metálica (CMM) son una clase de materiales, en donde un refuerzo cerámico es incorporado en una matriz metálica, con el fin de modificar sus propiedades. Estos CMMs son capaces de proveer límites de operación a temperaturas más altas que los materiales convencionales y mejorar algunas de sus características tales como el módulo de rigidez, la resistencia a la tracción y cedencia, la resistencia al desgaste y la estabilidad dimensional. Las características sobresalientes de los metales como matrices se manifiestan de diferentes maneras; en particular, una matriz de metal, le da al compuesto una naturaleza metálica en términos de conductividad térmica y eléctrica, y mejores operaciones de manufactura e interacción con el medio ambiente. La combinación de peso ligero, resistencia al ambiente y propiedades mecánicas útiles, han hecho que la mayoría del trabajo comercial en compuestos de matriz metálica, se haya enfocado principalmente en el aluminio. El aluminio como matriz metálica puede aceptar diferentes tipos de agentes reforzantes, entre ellos: fibras de boro (B), oxido de aluminio (Al₂O₃), carburo de silicio (SiC), carburo de boro (B₄C), y grafito en forma de partículas.

De manera general, los materiales que son usados como refuerzo en los materiales compuestos pueden ser de tres tipos: los reforzados con fibras continuas, los reforzados con fibras discontinuas y los reforzados con partículas, cada uno de ellos presenta ventajas

y desventajas. Los compuestos reforzados con fibras continuas presentan las siguientes características, aunque su elaboración aún es costosa:

- Una resistencia a la ruptura elevada y un alto módulo de elasticidad que depende de la dirección de las fibras (formación unidireccional).
- Una baja densidad.
- Una gran estabilidad química y una compatibilidad química y física con la matriz (mojado y reacción química de la interfase).

Por su parte, los refuerzos con fibras discontinuas (llamadas así por que su longitud es menor a la de las fibras continuas), ofrecen propiedades similares, a excepción de que el proceso de fabricación es de carácter más comercial. Las fibras discontinuas más utilizadas para la elaboración de compuestos son los whiskers y las fibras cortas, las propiedades alcanzadas por este tipo de compuestos son inferiores a las alcanzadas por los compuestos de fibras largas.

El otro tipo de compuesto es el reforzado por medio de partículas; en el cual dichas partículas tienen por objetivo distribuir la carga aplicada con la matriz, esto quiere decir que se logra un incremento en el límite de cedencia, y esto depende en buena medida de dos aspectos fundamentales que son el tamaño y el volumen fraccionario de partículas aplicadas para la elaboración del material.

Desde el punto de vista de su impacto tecnológico, los compuestos de matriz metálica tienen una aplicación muy importante en la industria aeroespacial, y más recientemente en la industria automotriz, entre otras cosas porque pueden utilizarse materiales más ligeros (como aluminio y magnesio); que pueden fácilmente sustituir a los materiales convencionales (como por ejemplo el acero, aleaciones ferrosas (sobre todo hierro colado), y algunas aleaciones de Cu (latones y bronce)), dando propiedades equivalentes, pero con un peso casi tres veces inferior.

Sin embargo, quedan algunos problemas metalúrgicos sin resolver para los compuestos con refuerzo de partículas, entre los cuales uno de los más importantes es la relación de la interfase matriz-cerámico con las propiedades mecánicas del compuesto. La formación de fases indeseables en la interfase, la mala distribución de las partículas en la matriz, y el mal mojado entre partículas-matriz, son solo algunos ejemplos de los principales responsables del no siempre tan buen comportamiento mecánico de estos materiales.

Recientemente han surgido nuevas técnicas de procesamiento de los materiales compuestos de matriz metálica basados en la producción *in situ* [10]. Las técnicas *in situ*, involucran una reacción química, resultado de la formación de una fase reforzante muy fina y termodinámicamente estable, dentro de una matriz metálica. Esto provee una interfase matriz-partícula más limpia y estable, las superficies reforzantes están libres de contaminación, lo cual resulta en una unión interfacial más fuerte. Algunas de estas nuevas tecnologías incluyen los procesos: DIMOX, XD, PRIMEX, infiltración de gas reactivo, síntesis

autopropagante a alta temperatura (SHS), reacciones líquido-líquido, o sólido-gas-líquido y MMCs *in situ* por plasma [11].

La técnica de procesamiento de nanocomposites MMCs *in situ* por medio de un enfriamiento rápido tiene como objetivo lograr microestructuras más favorables e isotrópicas a los ensayos mecánicos. Estas técnicas serían de particular interés en aleaciones cuyas compuestos intermetálicos, fueran un impedimento para lograr tasas de deformación útiles para las aplicaciones.

Por ejemplo, en el caso de las aleaciones Al-Ni, sus aplicaciones mecánicas se ven restringidas a composiciones con no más de 10 % en peso de contenido de Ni [12, 13], la razón de ello, es la formación de agujas del compuesto intermetálico Al_3Ni y su efecto sobre la concentración de esfuerzos. Sin embargo se intuye que a mayores concentraciones de níquel, podrían haber efectos muy interesantes. Algunos autores han encontrado [13] que la dureza Vickers se incrementa con el contenido de Ni, hasta alcanzar valores tan altos como 320 Hv con un contenido aproximado de 20 % at Ni y concluyen que tanto el refinamiento del tamaño de grano como el reforzamiento por dispersión de la fase intermetálica Al_3Ni contribuyen a alcanzar la alta dureza Vickers obtenida en esas nanoestructuras. Se ha encontrado que compuestos de aluminio con presencia del intermetálico Al_3Ni , han elevado la resistencia al desgaste en anillos para pistón de uso automotriz [14], siendo necesario mejorar aún más las propiedades de las interfaces entre el intermetálico y el aluminio, para ampliar las aplicaciones de estas aleaciones. De manera general, los aluminuros de níquel están siendo investigados para usarlos como materiales estructurales para alta temperatura [15].

Los estudios de las aleaciones Al-Ni *in situ* en condiciones de enfriamiento rápido, muestran cambios muy notables en la microestructura del material, pasando de una morfología del intermetálico en forma de agujas a una de tipo globular [16], sumamente fina y dispersa como pocas veces se puede obtener en un nanocompuesto. En la figura 7 puede apreciarse la microestructura de una aleación Al_4Ni (%at.) en condiciones de colada y la misma aleación bajo condiciones de enfriamiento muy rápido; se aprecia claramente en las imágenes los cambios morfológicos entre los dos procesos.

Para lograr el enfriamiento rápido de los metales, un método muy usual es el llamado "melt spinning". Este método consiste en inyectar un chorro fundido de metal sobre la superficie de una rueda metálica suficientemente masiva, adicionalmente la rueda también puede ser enfriada con agua o con algún líquido criogénico. La rueda debe de girar a alta velocidad, de modo que el líquido se pueda solidificar de forma extremadamente rápida, se estima que la velocidad típica de enfriamiento con este método es de 10^4 a 10^7 kelvins por segundo.

En resumen, mediante técnicas de enfriamiento rápido, se puede modificar radicalmente la morfología de las fases intermetálicas y con ello ampliar el campo de aplicación de múltiples sistemas metálicos, que hasta el día de hoy tienen una ductilidad muy reducida. No obstante, es importante aclarar, que es necesario encontrar la forma de llegar a este tipo de microestructuras en muestras volumétricas, y no solo en cintas, lo que en

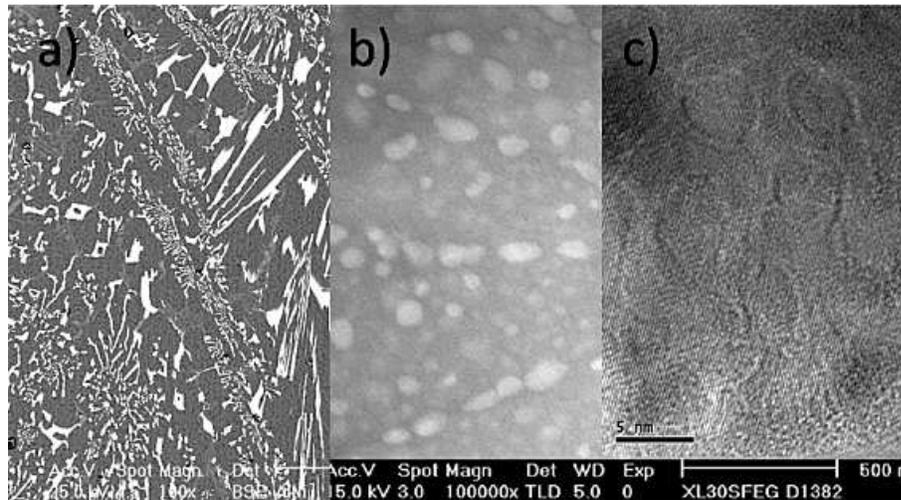


Figura 7: Microestructura de una aleación Al_4Ni (%at), a) imagen MEB de la aleación después de colada, b) imagen MEB de la aleación después del enfriamiento rápido, c) imagen TEM de una zona de b).

sí mismo es un reto tecnológico.

5. Materiales nanoestructurados en base a SPD

Es bien sabido que en metalurgia, una aleación incrementa su resistencia mecánica, si disminuye su tamaño de grano. No obstante, los métodos tradicionales para refinar el grano, con frecuencia no consiguen alcanzar niveles de grano manométrico. Los métodos de solidificación rápida, como el descrito anteriormente, consiguen este objetivo pero en muestras que son muy delgadas, son cintas metálicas de solamente algunas micras de espesor. Lograr por lo tanto la obtención de granos manométricos sobre muestras masivas parecía imposible. Fue hasta el término de la guerra fría, cuando algunas investigaciones rusas son reveladas al occidente y se conocen los métodos para la obtención de granos finos, en muestras masivas, a partir de procesos de deformación plástica severa o SPD por sus siglas en inglés. [17]

La disminución del tamaño de grano y por ende el aumento del límite de cedencia, no era la única sorpresa de estos procesos, sino que también la ductilidad se vería beneficiada [18]. Es decir, se rompía el paradigma, de que era imposible obtener a la vez incrementos en el límite de cedencia y en ductilidad mediante procesos de deformación. Es por ello, que en los últimos tiempos, se ha incrementado el interés científico y tecnológico en los procesos para obtener aleaciones, con una microestructura de granos ultrafinos, (del orden de 10 a 100 nm), por procesos de deformación plástica. La existencia de tales granos,

daría lugar a un material con mayor dureza y límite de cedencia, tal y como predicen las relaciones de Hall Petch. Por otro lado, el fenómeno de plasticidad en el material dejaría de producirse por un mecanismo de deslizamiento de dislocaciones, para producirse por un fenómeno de “deslizamiento” de granos, similar a lo que ocurre en un flujo granular, lo que explicaría el aumento inesperado de la ductilidad [19].

En los procesos de deformación plástica severa (a diferencia de otros procesos de deformación, tales como la laminación [20], en donde se observa el aumento del límite de cedencia del material, por incremento de dislocaciones, pero con gran pérdida de ductilidad.) se logra un incremento significativo de la dureza y del límite de cedencia del material y prácticamente no hay pérdida de ductilidad después de un número grande de pasos [21, 22], lo cual es sumamente interesante tanto desde el punto de vista científico como del tecnológico.

Existen diversos procesos de SPD capaces de refinar el grano, uno de ellos es el proceso ECAP (por las siglas del inglés, Equal-Channel Angular Pressing). El ECAP es un proceso que consiste en el paso forzado de una barra metálica por un pistón a través de un canal en forma de codo, cuyo ángulo oscila entre 90 y 120 grados. Los dispositivos para lograr estas deformaciones necesitan de prensas hidráulicas y de un diseño que logre soportar las presiones a la que estará sometido tanto la muestra como el molde. La figura 8a, muestra un esquema del molde de ECAP, en él se advierten dos placas intercambiables, lo que permite eventualmente cambiar el ángulo de salida usando el mismo molde, también son frecuentes los diseños en 2 piezas (figura 8b).

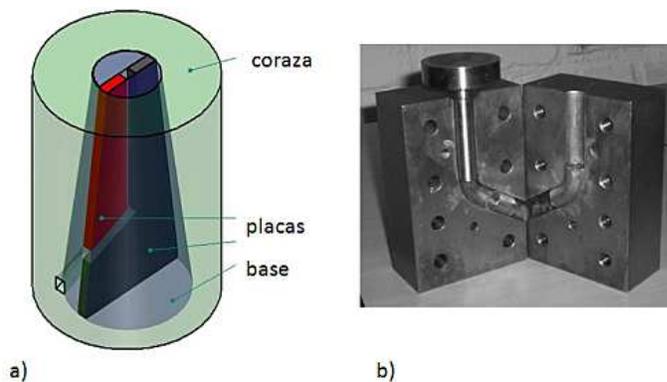


Figura 8: a) Dibujo de un molde de ECAP de placas intercambiables, b) molde de ECAP de 2 piezas.

Como es de esperarse, el proceso ECAP confiere una deformación muy importante de corte al material, por otro lado, debido a que la deformación se hace en frío, (abajo de la temperatura de recristalización del material), la aleación debe ser lo suficientemente dúctil, como para soportar la repetición de este proceso un número suficientemente elevado de veces. Como un parámetro adicional, existe la opción de distintas rutas de proceso,

que se manifiestan aplicando rotaciones en torno al eje de extrusión entre pasos sucesivos.

Se tiene referencia de algunos estudios con aleaciones muy dúctiles (de cobre ó aluminio) por ECAP, con resultados muy interesantes, que dieron lugar a incrementos del 400 % en su límite de fluencia, lo cual es excepcional, todo ello sin pérdida apreciable de ductilidad. Actualmente muchas investigaciones están en proceso, tratando de comprender como funcionaría este proceso en aleaciones cuya microestructura tuviera precipitados, por ejemplo en las aleaciones Al-Cu de amplio uso e interés industrial [23–25]. Estos proyectos son de gran interés ingenieril por las posibilidades y bondades que proporcionarían estos resultados para la industria del aluminio. El reto consiste en evitar que la formación de precipitados y la generación de zonas de alta concentración de esfuerzos alrededor de ellos, no fragilicen el material demasiado e impidan su extrusión angular.

En varias etapas del proceso ECAP, es fundamental evaluar la microestructura y la evolución de la textura, a través de técnicas de difracción de rayos X (textura cristalográfica), de microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido y la técnica EBSD, pues permiten inferir los fenómenos y cambios que experimentan los granos que constituyen el material, el nivel de esfuerzos residuales, que se aporta en cada pase o ensayo de ECAP, y que a la postre explicarán los mecanismos de endurecimiento, ductilidad y conducta a nivel nanométrico [26–28]. En la figura 9, podemos apreciar como el análisis multiescala, permite apreciar claramente la evolución en la microestructura de una aleación procesada por ECAP [29], la figura 9a muestra la zona global de interés, en la figura 9b se muestra el lugar donde es extraída una muestra de 10x10 micras, la misma que después será observada por microscopía electrónica en transmisión, (figura 9c), en esta última podemos apreciar la formación de subgranos producto del proceso ECAP y presencia de la segunda fase (Sn en este caso).

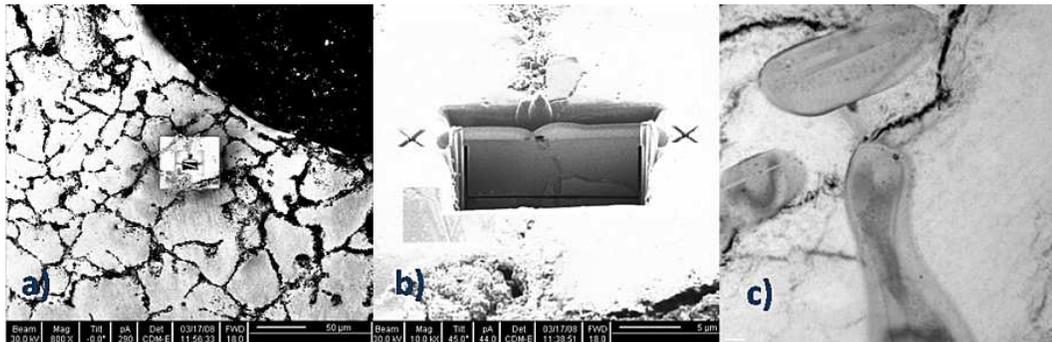


Figura 9: Análisis multiescala de una aleación Al-8Sn (wt. %) sometida a un paso de ECAP.

De la misma manera, en la figura 10a podemos comprender el efecto que el proceso ECAP puede tener sobre la dureza del material, es notable que se pueda duplicar la dureza, al mismo tiempo es importante seguir cual es la orientación preferencial de los granos

(textura cristalográfica) después de aplicado el proceso (figura 10b), esta textura determina en mucho la facilidad o dificultad para realizar los pasos subsiguientes de ECAP.

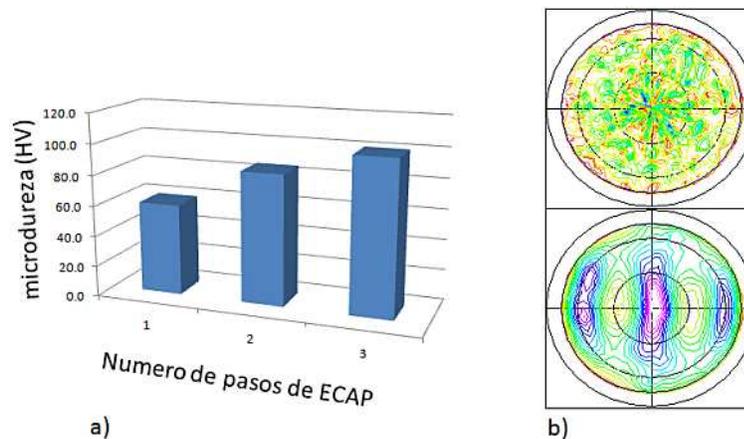


Figura 10: a) Evolución de la microdureza en función del número de pasos de ECAP, aleación Al-Sn, b) figura de polos del plano (111) de la misma aleación.

Hemos visto que, para comprender los mecanismos a la escala a veces nanométrica, que tienen lugar en el material, es necesario caracterizar el material a través de técnicas de análisis microestructural. Es necesario identificar cuales parámetros son los que intervienen y afectan a la recrystalización y que ocurren durante el proceso ECAP. Hasta el momento, solo sabemos que la energía introducida en el material por conducto del ECAP es transformada en una recrystalización dinámica continua, lo que hace que las dislocaciones se arreglen en células de dislocaciones, lo que da lugar a nuevos y pequeños granos. Sin embargo, se ignora el rol de las interacciones entre grano y grano durante el proceso o como el sistema pudiera evolucionar ante, por ejemplo, un calentamiento del material.

En conclusión, las técnicas SPD abren la puerta a la mejora sustancial de propiedades mecánicas de muchas aleaciones, quedando por entender aún los mecanismos precisos que ocurren durante el proceso de deformación, lo que nos permitiría ampliar nuestra gama de posibilidades al usar estos materiales.

6. Reflexiones finales

Hemos visto, a través del estudio de cuatro casos, como la ciencia de materiales puede dar algunas soluciones técnicas a ciertos de los problemas más apremiantes de nuestra sociedad.

Tratamos en primera instancia, el final de la era del petróleo como el vector energético de nuestra actividad industrial. Vimos como poco a poco se ha llegado al convencimiento, de que tanto el crecimiento de la demanda, como la explotación de los pozos actuales

hacen poco factible que el petróleo, o lo que quede de él, tuviera un precio razonable para finales de 2050. Esto significa, que a menos de modificarse drásticamente nuestro consumo, estaremos obligados, como países y como individuos a cambiar radicalmente nuestra forma de vivir y de producir los bienes que ahora nos parecen comunes. De alguna forma las sociedades se volverán, por la fuerza de las circunstancias, más racionales en sus consumos energéticos. La ciencia de materiales propone soluciones a la captura del CO_2 , disminuyendo con ello el efecto del calentamiento global del planeta, y también ofrece soluciones, más limpias, como el caso de las celdas de combustible, para transitar hacia una era energética más sustentable.

Vimos también como, gracias a la comprensión de la estructura de los materiales a nivel nanométrico, podemos generar nuevos materiales partiendo de los ya existentes, es así que se puede lograr modificar una aleación Al-Ni aparentemente ya estudiada y lograr mejorar su ductilidad, o cambiar drásticamente el comportamiento mecánico de una aleación de Al-Sn en base a un proceso de deformación plástica severa.

Inmersos en la problemática de los nuevos materiales, no podemos olvidar el desarrollo espectacular de ciertas técnicas de caracterización, ellas son indispensables para entender mejor los mecanismos a la escala nanométrica de los cuales estamos hablando. Los progresos científicos en el área de la nanotecnología van muy ligados con nuestra capacidad de “ver” y analizar las estructuras manométricas. Como ejemplo de lo anterior, los actuales microscopios electrónicos de transmisión tienen resoluciones de menos de 0.1 nm, tales resoluciones eran inimaginables hace solo 10 años. Las capacidades de análisis se han incrementado, actualmente es posible tener contrastes químicos diferenciados a nivel de columnas atómicas. Esto es, entre dos columnas atómicas distanciadas de menos de 0.2 nm, podemos evaluar el número atómico de cada una de dichas columnas. Sin embargo, aún y cuando esto nos parezca impresionante, este progreso es insuficiente para, por ejemplo, detectar la presencia directa del CO_2 , sobre un material que lo haya capturado o realizar determinaciones directas de posición atómica o de composición sobre elementos muy ligeros, por ejemplo el Li no puede ser detectado, su factor de dispersión es demasiado pequeño, su influencia sobre la intensidad de los picos de difracción de electrones o de RX es muy marginal y por lo tanto su posición en una estructura solamente puede ser supuesta.

En la incorporación de los nuevos materiales en nuestra sociedad, comienza a permear la idea de integrar los materiales dentro de ciclos de producción, donde un desecho se vuelva la materia prima del siguiente proceso. En ese caso, por ejemplo, el CO_2 que es considerado como uno de los culpables del calentamiento global, una vez capturado, podría ser incorporado a un ciclo en donde el CO_2 sería la materia prima para otro proceso, por ejemplo, podría ser el sustituto del N como el gas de inyección en los pozos petroleros o utilizarlo para carbonatar las bebidas ó en la obtención de alcaloides, etcétera. Sin embargo, estas son solo propuestas hacia el futuro.

Desde el punto de vista de los materiales ecológicos, empieza a haber una reflexión seria sobre nuestra forma de administrar los recursos del planeta y de tomar en cuenta los

residuos que generamos, la sociedad industrializada moderna ha producido más desperdicios en solo un siglo, que en toda la historia de la humanidad, muchos recursos se están agotando y el planeta ya no puede regenerar tanta destrucción. El punto positivo, es que al hacer el balance, la sociedad esta llegando a un replanteamiento de lo que significa vivir en este planeta responsablemente y esto esta impactando fuertemente la investigación de nuevos materiales. Los recursos que las países están invirtiendo en ciencia de materiales, están siendo dirigidos hacia áreas sustentables, por ello la esperanza en que la búsqueda de materiales para generar energías alternativas fructifique a pesar del retardo que se tiene.

En lo que resta de este siglo, veremos como muchos otros materiales, con características ecológicas, de baja energía o simplemente más eficientes, se integran en nuestras sociedades, ya han hecho su aparición los llamados materiales inteligentes, así nombrados, por su capacidad de adaptarse, "por sí solos", a un cambio exterior. Dentro de esta familia, encontramos materiales que responden a la temperatura, a la luz o al campo magnético cambiando su forma, que son capaces de repararse, que reaccionan al pH, cambiando su color o su volumen, líquidos que cambian su viscosidad en presencia de un campo magnético, textiles que se adaptan a las condiciones climáticas para absorber o emitir calor etcétera. Los materiales inteligentes representan una generación de materiales que se enmarcan bien dentro de lo que la sociedad del siglo XXI esta esperando.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea y al Dr. José Chavez Carvayar del IIM-UNAM, por las imágenes, que ilustraron las secciones de captura de CO₂ y energías alternativas de este capítulo.

7. Referencias

- [1] USDOE, "Annual coal report 2010. U.S. gas, and coal supply statistics," U.S. Dep. of Energy, Washington D.C., Tech. Rep., 2010.
- [2] —, "International energy outlook 2011," U.S. Dep. of Energy, Washington D.C., Tech. Rep. EIA-0484-2011, 2011.
- [3] S. Wirawan and D. Creaser, "*CO₂* adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 91, no. 1, pp. 196–205, 2006.
- [4] K. Nomura, K. Tokumistu, T. Hayakawa, and Z. Homonnay, "The influence of mechanical treatment on the absorption of *CO₂* by perovskite oxides," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 246, no. 1, pp. 69–77, 2000.

- [5] Z. Yong and A. Rodrigues, "Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide," *Energy conversion and management*, vol. 43, no. 14, pp. 1865–1876, 2002.
- [6] L. Guo, X. Wang, S. Zhang, C. Zhong, and L. Li, "Effect of alkalinity on the hydrothermal synthesis of Li_2ZrO_3 nanotube arrays," *Journal of materials science*, vol. 46, no. 21, pp. 6960–6963, 2011.
- [7] M. Veliz-Enriquez, G. Gonzalez, and H. Pfeiffer, "Synthesis and CO_2 capture evaluation of $Li_{2-x}K_xZrO_3$ solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, no. 9, pp. 2485–2492, 2007.
- [8] F. Alcaide, P. Cabot, and E. Brillas, "Fuel cells for chemicals and energy cogeneration," *Journal of Power sources*, vol. 153, no. 1, pp. 47–60, 2006.
- [9] T. Desaunay, "Approche théorique et expérimentale pour la conception de nouveaux catalyseurs a base de CeO_2 pour l'anode des piles a combustible," Ph.D. dissertation, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2012.
- [10] S. Tjong and Z. Ma, "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 29, no. 3, pp. 49–113, 2000.
- [11] C. Cui, Y. Shen, F. Meng, and S. Kang, "Review on fabrication methods of in situ metal matrix composites," *Journal of Materials Science & Technology (China)(USA)*, vol. 16, pp. 619–626, 2000.
- [12] K. S. Kumar, "Ternary intermetallics in aluminiumrefractory metal-X systems (X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)," *International Materials Reviews*, vol. 35, no. 1, pp. 293–328, 1990. [Online]: <http://dx.doi.org/10.1179/095066090790324037>
- [13] K. Kita, H. Sasaki, J. Nagahora, and A. Inoue, "Microstructure and mechanical properties of al-ni alloys fabricated by continuous electron beam evaporation." *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 47, no. 4, pp. 406–411, 2000.
- [14] S. Lee, S. Choo, and M. Rhee, "Fracture behavior of squeeze-cast aluminum-nickel composites for diesel engine piston rings," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, no. 12, pp. 2773–2780, 1997.
- [15] C. Liu, J. Stiegler, and F. Froes, "Ordered intermetallics," *ASM International, Metals Handbook, Tenth Edition.*, vol. 2, pp. 913–942, 1990.
- [16] G. Gonzalez, G. Lara-Rodriguez, A. Sandoval-Jiménez, W. Saikaly, and A. Charai, "The influence of cooling rate on the microstructure of an Al–Ni hypereutectic alloy," *Materials Characterization*, vol. 59, no. 11, pp. 1607–1612, 2008.

- [17] V. Segal, V. Reznikov, A. Drobyshevskii, and V. Kopylov, "Plastic working of metals by simple shear," *Russ. Met.*, vol. 1, pp. 99–105, 1981.
- [18] R. Valiev and T. Langdon, "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement," *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 7, pp. 881–981, 2006.
- [19] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, and E. Ma, "High tensile ductility in a nanostructured metal," *Nature*, vol. 419, no. 6910, pp. 912–915, 2002.
- [20] O. Hernández and G. Gonzalez, "Microstructural and mechanical behavior of highly deformed Al–Sn alloys," *Materials characterization*, vol. 59, no. 5, pp. 534–541, 2008.
- [21] C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, and T. Langdon, "Severe plastic deformation as a processing tool for developing superplastic metals," *Journal of alloys and compounds*, vol. 378, no. 1, pp. 27–34, 2004.
- [22] V. Segal, "Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 271, no. 1, pp. 322–333, 1999.
- [23] M. Rekik, A. Rebhi, and N. Njah, "The effect of copper addition on microstructural parameters of an aluminium alloy processed by equal channel angular pressing," *Physics Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1271–1279, 2009. [Online]: <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.091>
- [24] M. Hockauf, L. Meyer, and L. Krüger, "Combining equal-channel angular extrusion (ECAE) and heat treatment for achieving high strength and moderate ductility in an Al–Cu alloy," in *Materials Science Forum*, vol. 584. Trans Tech Publ, 2008, pp. 685–690.
- [25] M. Rekik, K. Kassis, J. Masmoudi, S. Zghal, Y. Champion, and N. Njah, "Recovery of industrial and recycled Al–Cu alloys subjected to severe plastic deformation," *Physics Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1337–1342, 2009.
- [26] R. Valiev, R. Islamgaliev, and I. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation," *Progress in Materials Science*, vol. 45, no. 2, 2000.
- [27] C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, and T. Langdon, "The evolution of homogeneity and grain refinement during equal-channel angular pressing: A model for grain refinement in ECAP," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 398, no. 1, pp. 66–76, 2005.
- [28] G. Winther and X. Huang, "Boundary characteristics in heavily deformed metals," *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation*, pp. 321–331, 2005.
- [29] G. Gonzalez, C. Braham, J. Lebrun, Y. Chastel, and S. W., "Microstructure and texture of $AlSi_{2-x}Sn$ ($x = 0, 4, 8$ mass %) alloys processed by ECAP," *Materials Transactions*, pp. 1234–1239, 2012.