



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Estudio del efecto del tamaño de grano sobre la dureza
del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

José Alberto CASTAÑEDA VÍA

ASESOR

Dr. Carlos Vladimir LANDAURO SÁENZ

Lima, Perú

2019



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Castañeda, J. (2019). *Estudio del efecto del tamaño de grano sobre la dureza del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$* . Tesis para optar el título de Licenciado en Física. Escuela Profesional de Física, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

Código ORCID del autor	https://orcid.org/0000-0002-5199-475X
DNI del autor	71821060
Código ORCID del asesor	https://orcid.org/0000-0002-1361-7355
DNI del asesor	09613168
Grupo de investigación	Grupo de Investigación de Sistemas Complejos Funcionalizados
Agencia financiadora	País de la agencia financiadora: Perú . Nombre y siglas de la agencia financiadora: Universidad Nacional Mayor de San Marcos (VRI-UNMSM) . Nombre del programa financiero: Proyecto Multidisciplinario “Estudio de las propiedades bactericidas de las aleaciones nanoestructuradas Al-Cu-Fe para su aplicación en procesos industriales” . Número de contrato: Código PMI2014L01 (RR-02366-R-14)
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Lugar: Perú, Lima, Lima, Lima . Coordenadas geográficas: Latitud: -12.059858 Longitud: -77.081747
Año o rango de años que la investigación abarcó	2018-2019
Disciplinas OCDE	Física de la materia condensada http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Siendo las 15:00 horas del lunes 13 de mayo del 2019, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Justiniano Quispe Marcatoma (Presidente), Dr. Felipe Américo Reyes Navarro (Miembro), Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz (Asesor) y, la Mg. María Luisa Cerón Loayza (Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller:

CASTAÑEDA VÍA, JOSÉ ALBERTO

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller Castañeda Vía, José Alberto a realizar una exposición de Trabajo de Tesis titulada: "Estudio del efecto del tamaño de grano sobre la dureza del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ ".

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

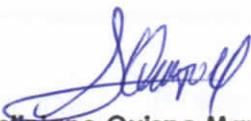
Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Justiniano Quispe Marcatoma, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:

Muy bueno
.....
(MENCIÓN)

18
.....
(NÚMERO)

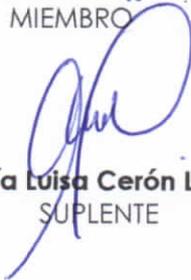
Dieciocho
.....
(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Castañeda Vía, José Alberto. Siendo las.....*16:45*..... Horas, se levanta la Sesión.


Dr. Justiniano Quispe Marcatoma
PRESIDENTE


Dr. Felipe Américo Reyes Navarro
MIEMBRO


Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz
ASESOR


Mg. María Luisa Cerón Loayza
SUPLENTE

ÍNDICE GENERAL

Resumen

Abstract

1. Introducción.....	1
2. Materiales complejos	4
2.1. Materiales aperiódicos.....	4
2.1.1. Red unidimensional aperiódica: Serie de Fibonacci.....	6
2.1.2. Red bidimensional aperiódica: Teselado de Penrose.....	8
2.1.3. Red tridimensional aperiódica: Cuasicristal icosaedra.....	8
2.2. Sistema cuasicristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$	12
3. Procedimiento experimental.....	16
3.1. Síntesis y nanoestructuración del cuasicristal.....	16
3.2. Técnicas de caracterización.....	20
3.2.1. Análisis estructural: Difracción de rayos X.....	20
3.2.2. Análisis morfológico: Microscopía electrónica de barrido.....	21
3.2.3. Análisis elemental: Fluorescencia de rayos X.....	22
3.2.4. Análisis mecánico: Ensayo de dureza Vickers.....	24
4. Resultados y discusión.....	29
5. Conclusiones.....	41
Referencias.....	44
Agradecimientos.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.	Método de corte y proyección en una hiperved bidimensional.....	6
2.2.	Izq.: Estructura unidimensional con aperiodicidad química. Der.: Estructura unidimensional con aperiodicidad estructural.	7
2.3.	Izq.: Estructura bidimensional con aperiodicidad estructural (secuencia Octonacci). Der.: Teselado de Penrose rómbico.....	8
2.4.	Estructura cúbica simple de una hiperved 6-dimensional.....	9
2.5.	Patrón de difracción de electrones de la aleación cuasicristalina $Al_{86}Mn_{14}$ con simetría icosaedra.	12
2.6.	Diagrama de fase del sistema Al-Cu-Fe para 700°C. Se logra distinguir la pequeña región de existencia de la fase <i>i</i>	13
2.7.	Curvas de compresión tensión vs deformación para una aleación de aluminio 6061 y su compuesto con refuerzo de 20% de cuasicristal $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$	14
3.1.	Arreglo experimental del horno de arco.	16
3.2.	a) Elementos precursores, b) balanza analítica, c) muestra de cuasicristal recién sintetizada y d) horno de arco.	17
3.3.	Arreglo experimental del sistema de encapsulado.....	18
3.4.	a) Sistema de encapsulado, b) horno tubular y c) condiciones de tratamiento térmico.....	18
3.5.	a) Esquema de la preparación del contenedor con la muestra cuasicristalina y las billas para la nanoestructuración y b) molino vibratorio SPEX SPX8000M.	19
3.6.	a) Prensa hidráulica, b) horno tubular con las probetas y c) condiciones de sinterizado térmico.....	19
3.7.	Esquema que representa la condición de difracción para un material cristalino.....	20
3.8.	Difractómetro de rayos X BRUKER AXS modelo D8 Focus (UNMSM)....	21
3.9.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	22
3.10.	Microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650 (PUCP).....	23
3.11.	Transiciones características de los niveles electrónicos.....	23

3.12.	Espectrómetro de fluorescencia de rayos X BRUKER AXS modelo S2 Picofox (UNMSM).	24
3.13.	Esquema del indentador de diamante.	26
3.14.	Durómetro Vickers ZWICK-ROELL modelo ZHV (PUCP).	26
4.1.	Difractogramas de las muestras cuasicristalinas nanoestructuradas para cada tiempo de molienda. Se observa el aumento en el ancho a media altura de los picos de difracción, lo cual refleja la reducción del tamaño de grano.	29
4.2.	Gráfica de tamaño de grano versus tiempo de molienda. Los tamaños de grano fueron calculados usando la fórmula de Scherrer en el pico de $\sim 42^\circ$ de los difractogramas de la Figura 4.1. El gráfico interno muestra los mismos datos en escala logarítmica.	30
4.3.	Tamaños de grano de cuasicristal en función del tiempo de molienda. Se muestran los valores para las muestras antes (negro) y después (rojo) del sinterizado, notándose un punto invariante alrededor de 55 nm.	31
4.4.	Difractogramas de las muestras cuasicristalinas nanoestructuradas y sinterizadas. Se indica con una viñeta el pico principal de la fase β .	32
4.5	Micrografías MEB del cuasicristal sólido sintetizado. Se distinguen los granos dodecaedrales (a) y su crecimiento en forma de racimos (b).	33
4.6.	A la izquierda: Espectro EDS del cuasicristal sintetizado. A la derecha: Tabla con el porcentaje de abundancia de cada elemento químico. La estequiometría del material está en concordancia con las referencias.	33
4.7.	Micrografía MEB del cuasicristal nanoestructurado durante 5 horas. En ella se observa la ruptura de los granos sin poder distinguirse caras pentagonales a x800 aumentos.	34
4.8.	A la izquierda: Espectro EDS del cuasicristal nanoestructurado durante 5 horas. A la derecha: Tabla con el porcentaje de abundancia de cada elemento químico. La estequiometría del material está en concordancia con las referencias a pesar de contener una considerable cantidad de oxígeno.	34
4.9	Gráfica de dureza versus tamaño de grano. El gráfico interno muestra una ampliación de la zona demarcada con guiones rojos (la línea punteada en negro sirve de guía visual para el lector).	36
4.10.	Esquema del endurecimiento por frontera de grano, debido al cambio de dirección del movimiento de las dislocaciones.	37
4.11.	Esquema del ablandamiento en el régimen Hall-Petch inverso. FG: frontera de grano; FT: fronteras <i>twins</i> .	37

4.12.	Dislocación en una red Penrose.....	38
4.13.	Dureza Vickers de cuasicristal Al-Cu-Fe nanoestructurado versus tamaño de grano. Las muestras fueron sometidas a molienda mecánica de baja energía en un molino planetario.....	39

ÍNDICE DE TABLAS

3.1.	Diferentes ensayos de dureza y sus principales características.....	25
4.1.	Valores calculados de los tamaños de grano de cuasicristal a partir de sus difractogramas a diferentes tiempos de molienda antes y después del sinterizado.....	31
4.2.	Valores de concentración de contaminante de cromo durante el proceso de molienda obtenidos por FRX. La concentración máxima después de 5 horas de molienda está por debajo de 0.1%.....	35
4.3.	Valores de dureza Vickers de todas las muestras de cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ nanoestructuradas y sinterizadas con sus respectivos tamaños de grano.....	35

RESUMEN

Los cuasicristales son materiales con propiedades interesantes y anómalas, como baja conductividad térmica, alta resistividad eléctrica, bajo coeficiente de fricción, buena resistencia a la corrosión y baja densidad. Estas propiedades se atribuyen a su estructura aperiódica sin simetría de traslación.

En esta tesis se estudia la influencia del proceso de nanoestructuración sobre la dureza del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. La aleación se sintetizó mediante horno de arco y el proceso de nanoestructuración se llevó a cabo mediante molienda mecánica de alta energía (razón de carga de 7:1). Las probetas de nanocuasicristal se prensaron por extrusión en frío a 25 MPa y se sinterizaron a 500° C. La caracterización estructural, morfológica, elemental y mecánica se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), fluorescencia de rayos X (FRX) y ensayos de dureza Vickers (HV), respectivamente.

EL resultado más relevante de este trabajo es que la fase cuasicristalina redujo su tamaño de grano de 270 nm a 13 nm después de 5 horas de molienda. Además, mediante el proceso de sinterizado se modificó el tamaño de grano del cuasicristal, formándose a la vez una fase cúbica β tipo CsCl por activación térmica. La dureza aumentó de acuerdo con la relación Hall-Petch hasta 2.57 GPa a un tamaño de grano crítico de ~ 41 nm. Por debajo de este tamaño, el material se comporta según un modelo de ablandamiento por frontera *twin* que reduce su dureza.

ABSTRACT

Quasicrystals are materials with interesting and anomalous properties such as low thermal conductivity, high electrical resistivity, low coefficient of friction, good corrosion resistance and low density. This is due to their aperiodic structure; i.e., structural order without translational symmetry.

The main goal of this thesis is the study of the influence of the nanostructuring procedure on the hardness of the $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ quasicrystal. The alloy was synthesized by arc furnace and the nanostructuring procedure was carried out by high-energy ball milling (charge ratio of 7:1). Test tubes were sintered by cold-extrusion at 25 MPa and annealed at 500° C. The structural, morphological, elemental and mechanical characterization was carried out by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF) and Vickers hardness test (HV), respectively.

The main result of this thesis is that the quasicrystalline phase reduces its grain size from 270 nm to 13 nm after 5 hours of milling. In addition, the grain size of the quasicrystal was modified by the sintering process: the formation of a CsCl-type β cubic phase by thermal activation has been observed. The hardness increased according to the Hall-Petch relationship up to 2.57 GPa with a critical grain size of ~ 41 nm. Below this size, the material behaves according to a softening by twin boundaries model reducing its hardness.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Existen muchos materiales con potenciales aplicaciones en diversas áreas como los son los materiales porosos en la limpieza de aguas residuales, partículas magnéticas en el transporte de fármacos localizados o sensores ópticos de diferentes longitudes de onda para el estudio de imágenes satelitales, entre otros. Particularmente en la industria metalúrgica, el desarrollo del acero a partir de la Revolución Industrial en el siglo XVIII lo posicionó como uno de los materiales más usados en dicho rubro [1]. No obstante, otras alternativas de aleaciones con propiedades exóticas han sido desarrolladas en las últimas décadas. En este contexto, surgen en 1984 los cuasicristales [2], materiales con estructura cristalina aperiódica, ubicándose como un estado intermedio entre los materiales cristalinos y los materiales amorfos. Dicho descubrimiento le valió el Premio Nobel de Química a Dan Shechtman en el 2011 [3].

Entre los cuasicristales más conocidos destaca el sistema Al-Cu-Fe como uno de los más estables termodinámicamente [4]. Sus atípicas propiedades eléctricas [5], térmicas [6], magnéticas [7], ópticas [8] y mecánicas [9] son interesantes ya que reflejan comportamientos muy diferentes a sus contrapartes cristalinas.

Manipular en forma controlada las propiedades físicas de un material es el reto de muchas investigaciones, variando parámetros como la estequiometría, la temperatura de formación o el tamaño de grano. Es este último el foco principal de una emergente rama de la ciencia: la nanotecnología. Los sistemas nanoscópicos, de dimensiones entre 1 – 100 nm, muestran propiedades radicalmente distintas respecto a sus contrapartes sólidas, pudiendo servir de medio para controlar dichas propiedades. En particular el cuasicristal Al-Cu-Fe no está excepto a ello, ya que trabajos anteriores reflejan que sus propiedades eléctricas [10] y magnéticas [11] mejoran considerablemente al reducir su tamaño de grano, encontrándose relaciones analíticas fundamentadas teóricamente. Así mismo, sus propiedades mecánicas han sido estudiadas, aunque por rutas de preparación y nanoestructuración complejas.

1. Introducción

Teniendo en cuenta estos antecedentes, la presente tesis abordará la síntesis del cuasicristal icosaedro Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ por horno de arco y su posterior nanoestructuración por molienda mecánica de alta energía para el estudio de las propiedades mecánicas respecto al tamaño de grano en el rango nanométrico.

Este trabajo se ha estructurado de la siguiente manera: en el Capítulo 2 se hace una revisión del estado del arte de los cuasicristales y la nanotecnología. En el Capítulo 3 se detallan los aspectos experimentales de las técnicas empleadas para la preparación de las muestras y su posterior caracterización. En el Capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos y la discusión de los mismos. Finalmente, en el Capítulo 5 se enuncian las conclusiones del presente trabajo.

Capítulo 2

MATERIALES COMPLEJOS

La ciencia e ingeniería de materiales siempre está en la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales o materiales complejos. Estos son aquellos que poseen características particulares y se utilizan en determinadas aplicaciones. Ejemplos de ellos son el grafeno, los nanotubos de carbono y el fullereno, materiales de baja dimensionalidad basados en carbono con propiedades exóticas. También encontramos a los sistemas de películas delgadas, que consisten en capas finas (en el orden de nanómetros) de un material depositado sobre un sustrato con el fin de aprovechar las propiedades que presenta en ese estado. Otros materiales interesantes son las zeolitas, cerámicos cuya alta porosidad se utiliza en la remoción de contaminantes en aire y/o agua.

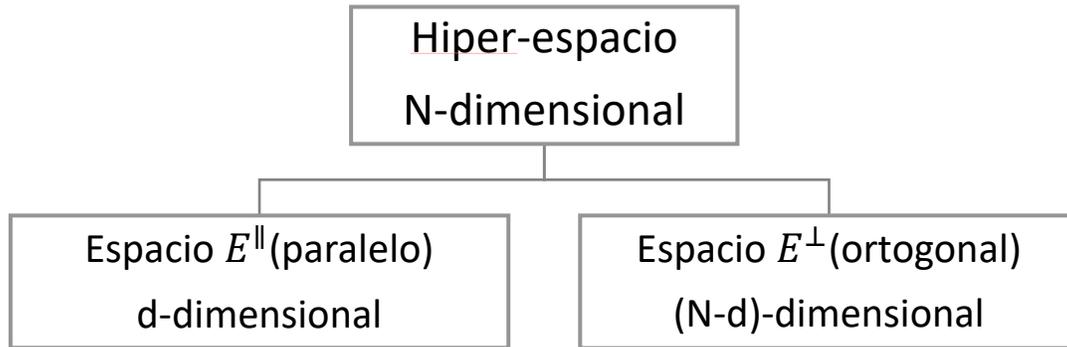
Así se podrían enumerar una gran cantidad de materiales con diversas cualidades y potenciales aplicaciones, hasta llegar a las aleaciones metálicas complejas. Estas aleaciones son materiales que se caracterizan por su baja densidad, comparada con la de acero, pero buena resistencia mecánica, además de peculiares comportamientos eléctricos y magnéticos. La búsqueda de propiedades interesantes en la paleta de combinaciones disponibles ha llevado a la ciencia de materiales a estudiar algunos sistemas basados en aluminio tales como los binarios (Al-Fe, Al-Cu, Al-Mn) o los ternarios (Al-Cu-Ni, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co) por su baja densidad y bajo costo de producción debido al reciclado de su principal materia prima. Ello llevó al descubrimiento de un nuevo tipo de ordenamiento estructural en la materia condensada: el ordenamiento aperiódico.

2.1. Materiales aperiódicos

La aperiodicidad no está relacionada al desorden como frecuentemente se suele asociar. Está referida a un ordenamiento bajo una regla de formación bien definida a pesar de no ser repetitiva. Es así que, siguiendo este concepto, se pueden fabricar materiales con diferente grado de aperiodicidad: en una dimensión, en dos dimensiones o en tres dimensiones. La IUCr (Unión Internacional de Cristalografía, por sus siglas en inglés) considera en su definición de cristal a

todo aquel sólido que presenta un patrón de difracción estrictamente discreto [12], entrando en esta definición los cristales aperiódicos, conocidos como cuasicristales.

Una forma de entender la aperiodicidad como estructura compleja es a través del método de corte y proyección [13], el cual supone un espacio hiper-dimensional en el cual existe una hiperrred con periodicidad translacional (como un cristal convencional) la que, por medio de operaciones de proyección, se divide en dos subespacios: el espacio real o paralelo y el espacio de corte u ortogonal. Mediante este enfoque se puede desarrollar todo un formalismo algebraico que permite un entendimiento práctico de estos interesantes materiales. Las consideraciones a tener son las siguientes:



con la condición de suma cerrada:

$$E = E^{\parallel} \oplus E^{\perp}$$

Se definen las siguientes bases:

$$E = \{|e_i\rangle, i = 1, \dots, N\}$$

$$E^{\parallel} = \{|e_{\alpha}^{\parallel}\rangle, \alpha = 1, \dots, d\}$$

$$E^{\perp} = \{|e_{\beta}^{\perp}\rangle, \beta = 1, \dots, N - d\}$$

las cuales cumplen con las siguientes relaciones de ortogonalidad:

$$\langle e_{\alpha}^{\parallel} | e_{\gamma}^{\parallel} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle e_{\alpha}^{\parallel} | e_i \rangle \langle e_i | e_{\gamma}^{\parallel} \rangle = \delta_{\alpha, \gamma}$$

$$\langle e_{\beta}^{\perp} | e_{\theta}^{\perp} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle e_{\beta}^{\perp} | e_i \rangle \langle e_i | e_{\theta}^{\perp} \rangle = \delta_{\beta, \theta}$$

Con dichas condiciones, se pueden definir las matrices de proyección en ambos subespacios:

$$\hat{M}^{\parallel} = \sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^N |e_{\alpha}^{\parallel}\rangle \langle e_{\alpha}^{\parallel}| e_i \rangle \langle e_i|$$

$$\hat{M}^{\perp} = \sum_{\beta=1}^{N-d} \sum_{i=1}^N |e_{\beta}^{\perp}\rangle \langle e_{\beta}^{\perp}| e_i \rangle \langle e_i|$$

A continuación se desarrollan ejemplos en los tres grados de aperiodicidad usando el método de corte y proyección.

2.1.1. Red unidimensional aperiódica: Serie de Fibonacci

Un ejemplo bien conocido de una cadena aperiódica es la serie de Fibonacci, definida como la serie infinita de números naturales donde el último término es la suma de sus dos antecesores, teniendo los dos primeros términos el valor de 1. La serie sería la siguiente:

$$1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377, 610, 987, 1597 \dots$$

donde se cumple la relación:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{F_n}{F_{n-1}} = \tau$$

siendo F_n el n-ésimo término de la serie y τ el número áureo (o razón áurea) definido como $(1 + \sqrt{5})/2$. Este número irracional aparece en la naturaleza en diversos ámbitos, siendo crucial en sistemas aperiódicos.

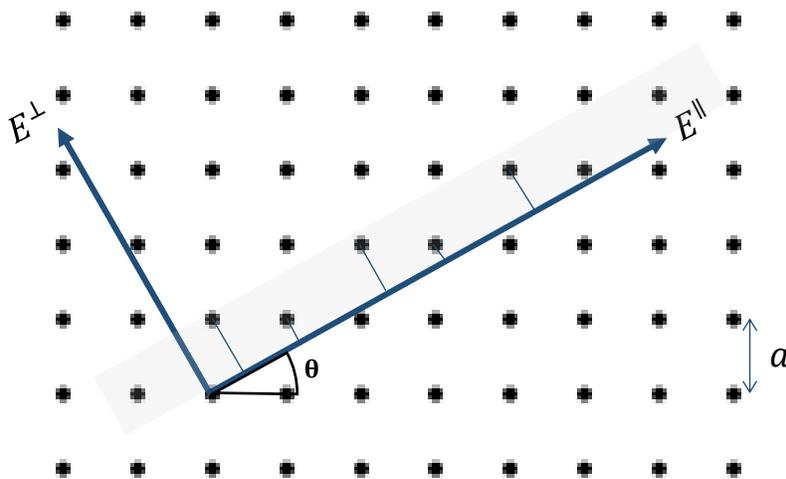


Figura 2.1. Método de corte y proyección en una hiperrred bidimensional.

Aplicando el método de corte y proyección, se parte de una red cuadrada bidimensional de parámetro de red a sobre la cual se trazan dos ejes ortogonales entre sí rotados un ángulo φ , quienes vendrán a ser los subespacios real y de corte, tal que $\tan \varphi = 1/\tau$.

De esta manera se obtiene la relación entre los puntos de la hiperred periódica y los puntos en los subespacios proyectados:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1^{\parallel} \\ n_1^{\perp} \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2+\tau}} \begin{pmatrix} \tau & 1 \\ -1 & \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1^{\parallel} \\ n_1^{\perp} \end{pmatrix}$$

donde:

$$\vec{R} = n_1 \hat{i} + n_2 \hat{j}$$

Evaluando algunos de los puntos de la hiperred bidimensional obtenemos los puntos proyectados en el subespacio real:

n_1	n_2	n_1^{\parallel}
0	1	1
1	0	τ
1	1	$\tau+1$
2	1	$2\tau+1$
3	2	$3\tau+2$

Como se observa, cada término representa la suma de sus dos predecesores, como lo es la serie de Fibonacci.

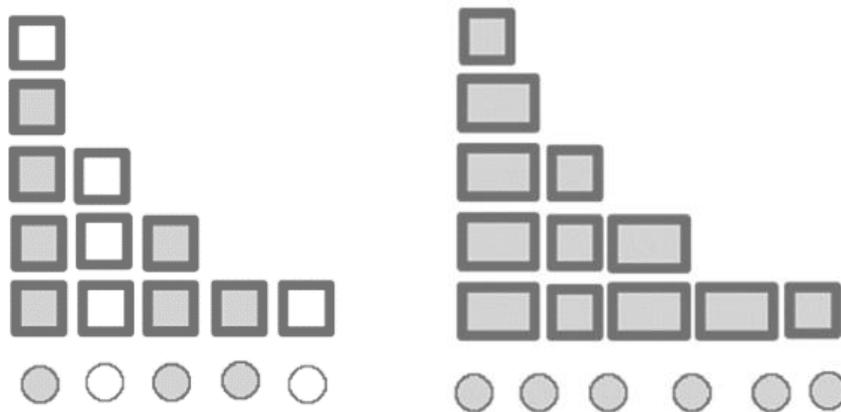


Figura 2.2. Izq.: Estructura unidimensional con aperiodicidad química. Der.: Estructura unidimensional con aperiodicidad estructural. Figura tomada de Ref. [14].

2. Materiales Complejos

Bajo este mecanismo se pueden construir estructuras moleculares con aperiodicidad química, alternando átomos de diferente especie según la serie pero con parámetro de red constante, o aperiodicidad estructural, constituida de un mismo tipo de átomo pero con dos diferentes parámetros de red (véase Figura 2.2).

2.1.2. Red bidimensional aperiódica: Teselado de Penrose

La aperiodicidad en dos dimensiones define estructuras anisotrópicamente especiales, ya que se tiene un plano con este orden aperiódico (estructural o químico), mientras que en la dirección normal a dicho plano habrá periodicidad. Ejemplo de ello son los cuasicristales decagonales.

La formulación geométrica de una red bidimensional aperiódica se puede seguir mediante una ampliación del formalismo anteriormente explicado, por ejemplo, extendiendo dos series de Fibonacci vertical y horizontalmente (secuencia Octonacci). Otro método más complejo es la teselación de Penrose, llamada así en honor al matemático Robert Penrose quien la describió en 1974 (véase la Figura 2.3).

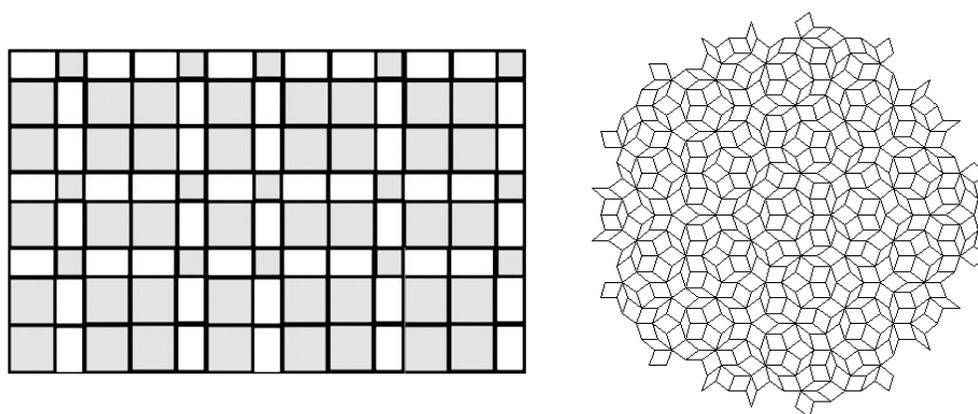


Figura 2.3. Izq.: Estructura bidimensional con aperiodicidad estructural (secuencia Octonacci).
Der.: Teselado de Penrose rómbico. Figura tomada de Ref. [14].

2.1.3. Red tridimensional aperiódica: Cuasicristal icosaedro

Una estructura cuasicristalina real es un arreglo aperiódico en tres dimensiones. De entre ellos destaca la estructura icosaedro, experimentalmente observada. Este sólido regular nos vuelve a mostrar al número áureo ya que está presente en las coordenadas de los vectores base que definen sus vértices.

El desarrollo algebraico comienza definiendo los vectores base del subespacio real ya conocido:

$$\vec{b}_1^{\parallel} = (1, \tau, 0)$$

$$\vec{b}_2^{\parallel} = (\tau, 0, 1)$$

$$\vec{b}_3^{\parallel} = (0, 1, \tau)$$

$$\vec{b}_4^{\parallel} = (-1, \tau, 0)$$

$$\vec{b}_5^{\parallel} = (\tau, 0, -1)$$

$$\vec{b}_6^{\parallel} = (0, -1, \tau)$$

Estos vectores definen la estructura icosaedra. Teniendo en cuenta las relaciones de ortogonalidad anteriormente definidas, se deduce que la constante de normalización es:

$$K = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \tau^2)}} = \frac{1}{\sqrt{2(2 + \tau)}}$$

Entonces, ahora se define la hiperred 6-dimensional en la que existe periodicidad. Esta hiperred es asumida como una cúbica simple, cuyos vectores base son:

$$\vec{e}_1 = (1, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{e}_2 = (0, 1, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{e}_3 = (0, 0, 1, 0, 0, 0)$$

$$\vec{e}_4 = (0, 0, 0, 1, 0, 0)$$

$$\vec{e}_5 = (0, 0, 0, 0, 1, 0)$$

$$\vec{e}_6 = (0, 0, 0, 0, 0, 1),$$

cuyo parámetro de hiperred es a_{6D} . Una representación abstracta de este tipo de hiperred podría verse como la de la Figura 2.4.

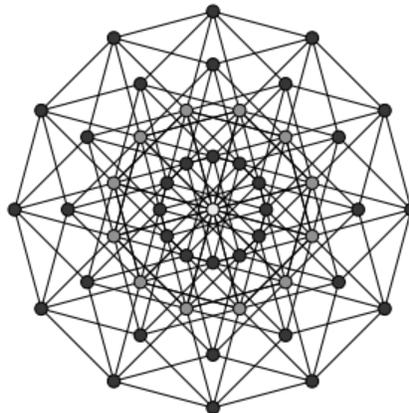


Figura 2.4. Estructura cúbica simple de una hiperred 6-dimensional.

2. Materiales Complejos

Siguiendo las definiciones de matrices de proyección en los subespacios paralelo y ortogonal se obtienen las matrices:

$$M^{\parallel} = K \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \end{pmatrix}$$

$$M^{\perp} = K \begin{pmatrix} -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

las cuales pueden ser asociadas en una sola matriz de corte y proyección para ambos subespacios:

$$M = K \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \\ -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

$$K \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \\ -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1^{\parallel} \\ n_2^{\parallel} \\ n_3^{\parallel} \\ n_1^{\perp} \\ n_2^{\perp} \\ n_3^{\perp} \end{pmatrix}$$

$$\vec{R} = n_1 \vec{e}_1 + n_2 \vec{e}_2 + n_3 \vec{e}_3 + n_4 \vec{e}_4 + n_5 \vec{e}_5 + n_6 \vec{e}_6,$$

donde los coeficientes $n_i, n_j^{\parallel}, n_k^{\perp}$ corresponden a los puntos de las redes en cada espacio, definidos por sus correspondientes vectores base.

Teniendo hallada la matriz de corte y proyección correspondiente a una estructura aperiódica icosaedral se puede estudiar el fenómeno de difracción de rayos X en dicha estructura. Cabe recordar que este fenómeno se da en el espacio recíproco, por lo que su estudio y desarrollo se realizará en dicho espacio usando la misma metodología descrita hasta ahora, ya que la red recíproca de una celda cúbica simple es otra celda cúbica simple.

Así es que se toma un vector recíproco de la hiperred cúbica:

$$\vec{G} = n_1 \vec{e}_1 + n_2 \vec{e}_2 + n_3 \vec{e}_3 + n_4 \vec{e}_4 + n_5 \vec{e}_5 + n_6 \vec{e}_6$$

al que se le aplica la matriz de corte y proyección, obteniéndose los vectores en los subespacios real y de corte (obviando momentáneamente la constante de normalización y el parámetro de hiperred por simplicidad):

$$\vec{G}^{\parallel} = [n_1 - n_2 + \tau(n_2 + n_5)]\hat{i} + [n_3 - n_6 + \tau(n_1 + n_4)]\hat{j} + [n_2 - n_5 + \tau(n_3 + n_6)]\hat{k}$$

$$\vec{G}^{\perp} = [n_2 + n_5 + \tau(n_4 - n_1)]\hat{i} + [n_1 + n_4 + \tau(n_6 - n_3)]\hat{j} + [n_3 + n_6 + \tau(n_5 - n_2)]\hat{k}$$

Se definen los nuevos índices como:

$$h = n_1 - n_4 \quad h' = n_2 + n_5$$

$$k = n_3 - n_6 \quad k' = n_1 + n_4$$

$$l = n_2 - n_5 \quad l' = n_3 + n_6$$

quedando los vectores recíprocos proyectados de esta manera:

$$\vec{G}^{\parallel} = (h + h'\tau)\hat{i} + (k + k'\tau)\hat{j} + (l + l'\tau)\hat{k}$$

$$\vec{G}^{\perp} = (h' - h\tau)\hat{i} + (k' - k\tau)\hat{j} + (l' - l\tau)\hat{k},$$

en los que destaca la nueva nomenclatura $(hklh'k'l')$ con la que se indexarán los picos correspondientes a los planos de difracción. La forma matricial de expresar dichos vectores será:

$$G^{\parallel} = \frac{1}{a_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} h + h'\tau \\ k + k'\tau \\ l + l'\tau \end{pmatrix}$$

$$G^{\perp} = \frac{1}{a_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} h' - h\tau \\ k' - k\tau \\ l' - l\tau \end{pmatrix}$$

Es en este punto que tomamos de la teoría de difracción que $d = \frac{1}{\|G^{\parallel}\|}$, por lo que desarrollando el módulo del vector recíproco del subespacio real:

$$\|G^{\parallel}\|^2 = \left(\frac{1}{a_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}}\right)^2 \{h^2 + k^2 + l^2 + 2(hh' + kk' + ll')\tau + (h'^2 + k'^2 + l'^2)\tau^2\}$$

$$\|G^{\parallel}\|^2 = \left(\frac{1}{a_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}}\right)^2 \{h^2 + k^2 + l^2 + 2(hh' + kk' + ll')\tau + (h'^2 + k'^2 + l'^2)(\tau + 1)\}$$

$$\|G^{\parallel}\|^2 = \left(\frac{1}{a_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}}\right)^2 \{[h^2 + k^2 + l^2 + h'^2 + k'^2 + l'^2] + [(h'^2 + k'^2 + l'^2) + 2(hh' + kk' + ll')]\tau\}$$

2. Materiales Complejos

Haciendo $N = h^2 + k^2 + l^2 + h'^2 + k'^2 + l'^2$ y $M = (h'^2 + k'^2 + l'^2) + 2(hh' + kk' + ll')$:

$$\|G^\parallel\|^2 = \left(\frac{1}{a_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}}\right)^2\{N + M\tau\}$$

$$\|G^\parallel\| = \frac{1}{a_{6D}} \sqrt{\frac{N + M\tau}{2(2 + \tau)}}$$

Este último término se introduce en la condición de difracción:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

$$\sqrt{\frac{N + M\tau}{2(2 + \tau)}} = a_{6D} \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{n\lambda}$$

siendo esta última expresión la **Ley de Bragg modificada**.

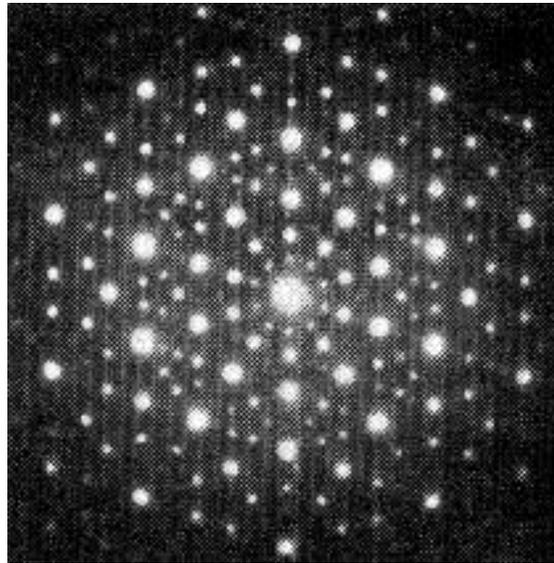


Figura 2.5. Patrón de difracción de electrones de la aleación cuasicristalina $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ con simetría icosaedral. [2]

2.2. Sistema cuasicristalino *i*- $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$

El sistema cuasicristalino Al-Cu-Fe, cuyo patrón de difracción de electrones es similar al de la Figura 2.5, fue descubierto por Tsai en 1987 [4][15], resultando ser de alta estabilidad térmica a pesar de tener una región de existencia en su diagrama de fase muy pequeña [16] (véase la Figura

2. Materiales Complejos

estudiar el comportamiento mecánico de cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurado es el objetivo principal de esta tesis.

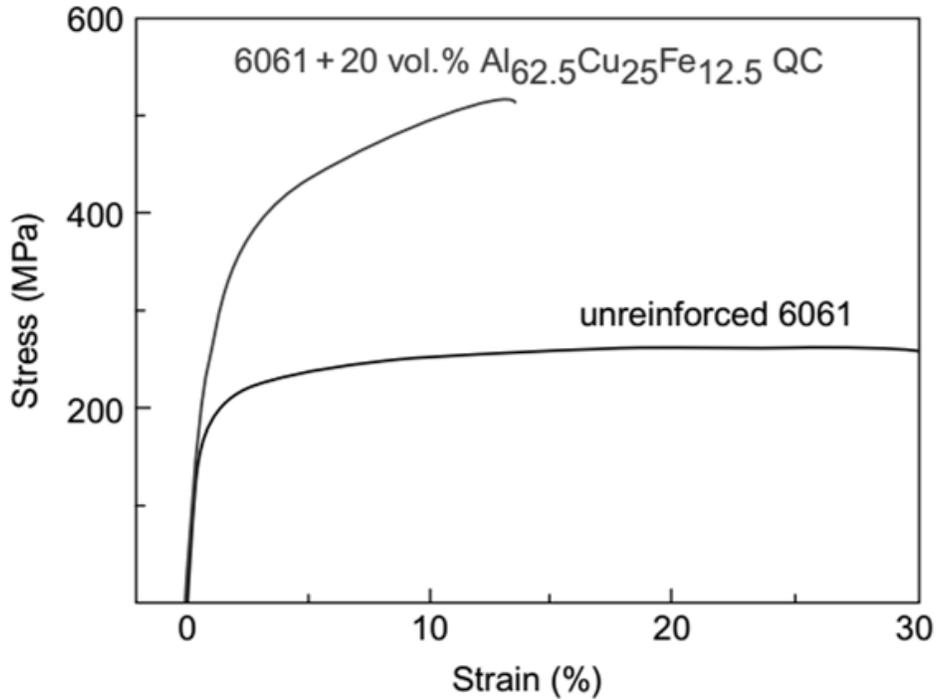


Figura 2.7. Curvas de compresión tensión vs deformación para una aleación de aluminio 6061 y su compuesto con refuerzo de 20% de cuasicristal $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$. [28]

En resumen, en este capítulo se abordó de manera conceptual la teoría de cuasicristales, haciendo énfasis en el sistema cuasicristalino Al-Cu-Fe que será trabajado en esta tesis, destacando la historia de su descubrimiento así como algunas de sus principales propiedades. Así mismo, la síntesis y nanoestructuración de este material requiere ciertos pasos indispensables para la obtención de la fase pura por lo que es necesario seguir una metodología bien establecida para obtener cuasicristales de alta calidad. Este procedimiento experimental, así como su caracterización, será detallado en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallará el procedimiento experimental, el cual se divide en la síntesis y nanoestructuración del cuasicristal y su caracterización, detallando los pasos seguidos en dicho proceso.

3.1 Síntesis y nanoestructuración del cuasicristal

La aleación cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ se sintetiza usando la técnica de horno de arco.

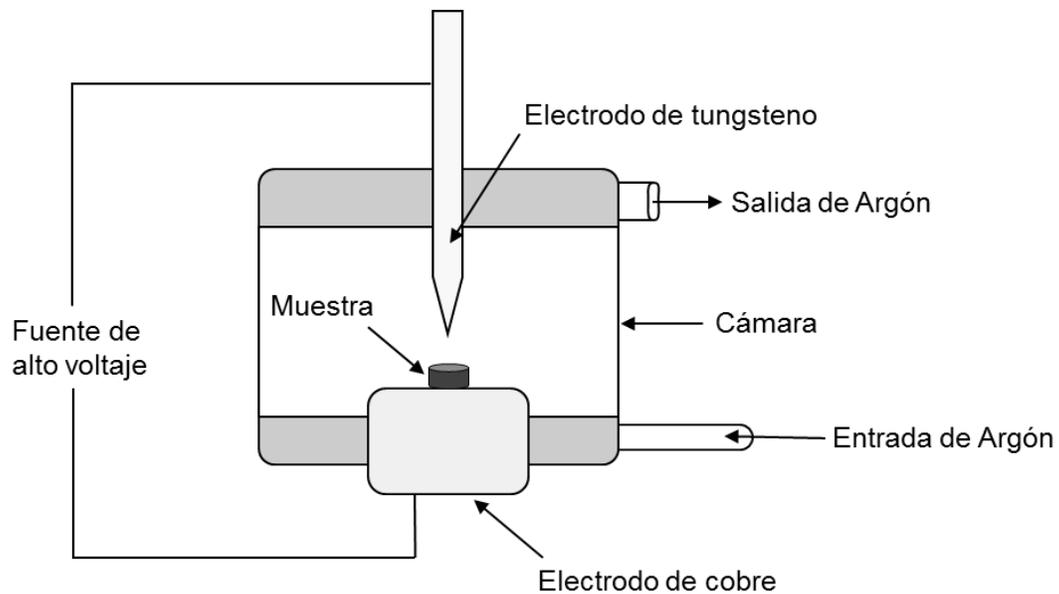


Figura 3.1. Arreglo experimental del horno de arco.

La técnica de horno de arco consiste en fundir elementos precursores dentro de una cámara con atmósfera controlada por medio de un arco eléctrico, producido por la alta tensión entre dos

electrodos, uno de tungsteno y otro de cobre. La temperatura alcanzada mediante este proceso es de 3000° C aproximadamente. En la Figura 3.1, se señalan las partes que conforman este equipo.

Los elementos precursores de alta pureza; aluminio (Sigma-Aldrich, 99.999% alambre), cobre (Sigma-Aldrich, 99.9%, alambre) y hierro (Sigma-Aldrich, 99.98%, trozos), fueron pesados en la concentración estequiométrica $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$. Luego, el alambre de aluminio fue empastillado en una prensa hidráulica a 10 toneladas durante 10 minutos usando una matriz cilíndrica de 1.3 cm \varnothing . Se coloca en la cámara del horno de arco la pastilla de aluminio como soporte y encima se colocan el cobre y hierro, esto para evitar la evaporación del aluminio debido al choque eléctrico. Se mantiene un flujo constante de argón para evitar la oxidación durante la síntesis. La descarga voltaica funde los materiales hasta una fase líquida, lo que permite la integración de los elementos. El tiempo de fundición es de 30 segundos aproximadamente (Figura 3.2).



Figura 3.2. a) Elementos precursores, b) balanza analítica, c) muestra de cuasicristal recién sintetizada y d) horno de arco.

Una vez sintetizadas las muestras, éstas se encapsulan en tubos de cuarzo sellándolos con gas de argón dentro, usando un soplete de soldadura oxiacetilénica (Figura 3.3), y llevadas a un horno tubular para realizar un tratamiento térmico con el fin de remover fases espurias y ayudar a la cristalización del material. Las cápsulas formadas (de 10 cm aproximadamente cada una) fueron tratadas térmicamente a 800° C durante 48 horas, con una velocidad de calentamiento de 5° C por minuto [29].

3. Procedimiento Experimental

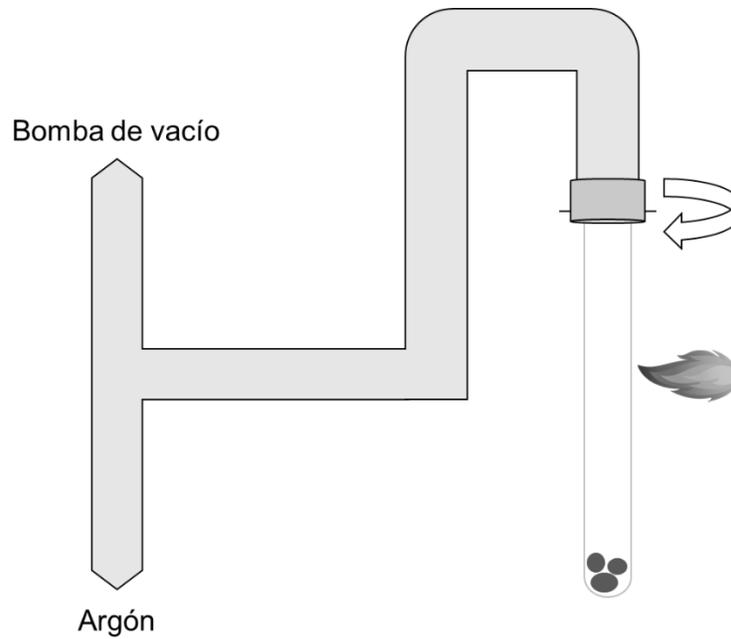


Figura 3.3. Arreglo experimental del sistema de encapsulado.

Una vez terminado el tratamiento térmico, las muestras sólidas frías, extraídas de las capsulas, son limadas en un banco metálico usando limas cuadradas marca PFERD, retirando primero una capa superficial que puede contener óxidos o contaminantes.

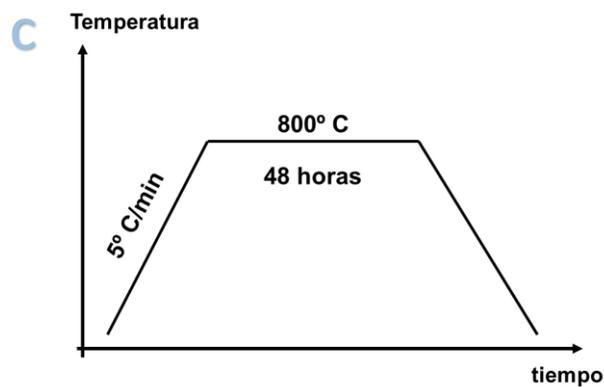
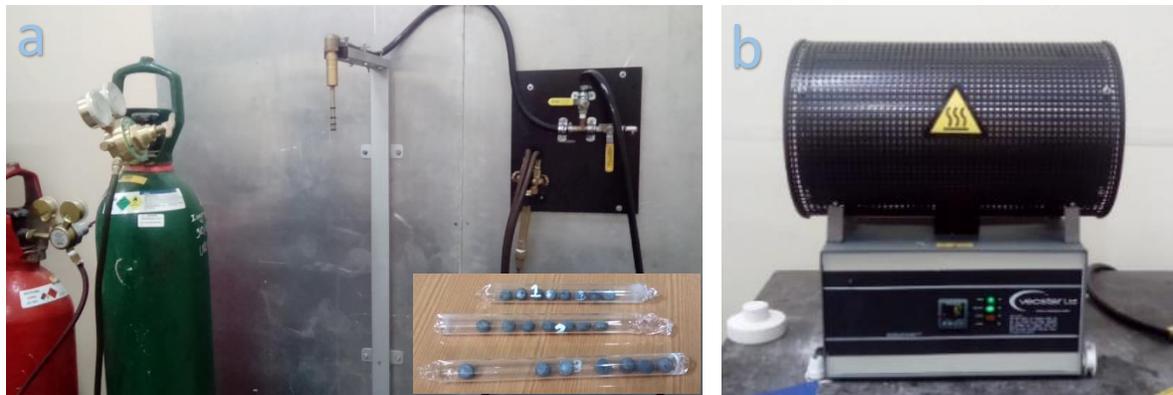


Figura 3.4. a) Sistema de encapsulado, b) horno tubular y c) condiciones de tratamiento térmico.

La aleación cuasicristalina en polvo es nanoestructurada mediante la técnica de molienda mecánica para reducir su tamaño de grano controladamente. Este proceso se realiza usando un molino vibratorio de alta energía marca SPEX CERTIPREP modelo SPX8000M (Figura 3.5b), un contenedor y billas, ambos de acero inoxidable 440C (Figura 3.5a). El molino vibratorio, que alcanza aproximadamente 1060 ciclos por minuto, se coloca el contenedor de geometría interna esférica conteniendo la muestra en polvo y las billas de 6.35 mm ϕ . La relación en masa entre la muestra en polvo y las billas es de 7.2 a 1, obteniéndose 0.9 gramos de muestra nanoestructurada. El proceso de nanoestructuración del cuasicristal se realiza en atmósfera inerte con gas de argón y agregando 3 gotas de alcohol 96°, esto para evitar la oxidación y la adhesión de la muestra, respectivamente. Se nanoestructuran muestras de cuasicristal durante 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 horas de molienda, siempre partiendo de muestras iguales.



Figura 3.5. a) Esquema de la preparación del contenedor con la muestra cuasicristalina y las billas para la nanoestructuración y b) molino vibratorio SPEX SPX8000M.

Las muestras nanoestructuradas se empastillan en la prensa hidráulica anteriormente descrita para formar probetas cilíndricas ejerciendo una presión de 25 MPa durante 25 minutos.

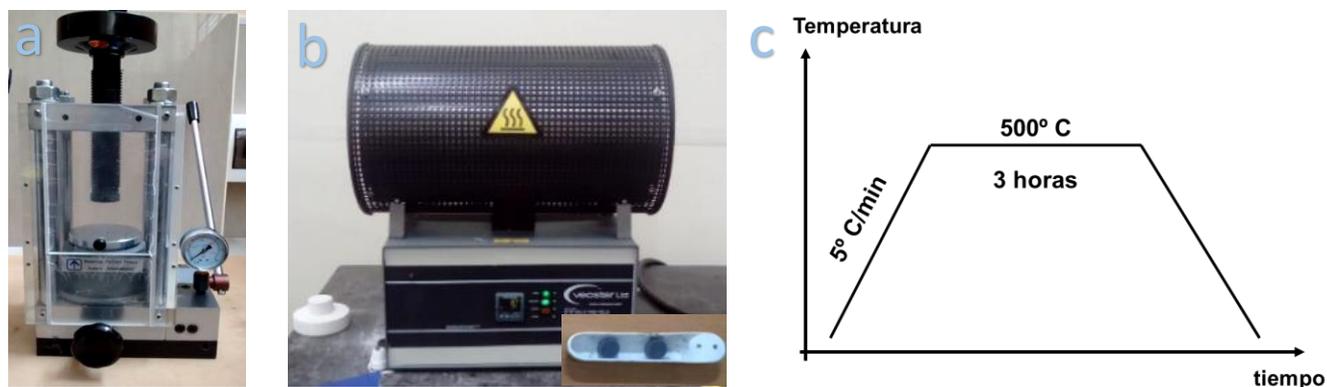


Figura 3.6. a) Prensa hidráulica, b) horno tubular con las probetas y c) condiciones de sinterizado térmico.

3. Procedimiento Experimental

Posteriormente, se sinterizaron las probetas en un horno tubular a 500° C durante 3 horas, con una velocidad de calentamiento de 5° C por minuto y con flujo constante de argón para evitar la oxidación de la superficie de las probetas (Figura 3.6).

3.2 Técnicas de caracterización

Ahora se detallan las técnicas de caracterización con las que se estudian las propiedades estructurales, morfológicas, elementales y mecánicas de las muestras de cuasicristal nanoestructurado. Las técnicas que se usaron fueron difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), fluorescencia de rayos X (FRX) y ensayo de dureza Vickers (HV).

3.2.1. Análisis estructural: Difracción de rayos X

Para el estudio de la estructura cristalina y cuasicristalina de los materiales estudiados en esta tesis, se utiliza la técnica de difracción de rayos X como herramienta fundamental durante todo el proceso de síntesis [30].

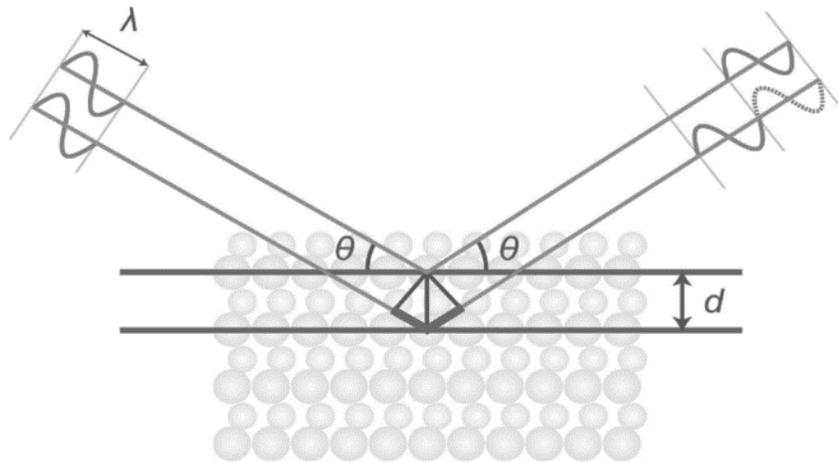


Figura 3.7. Esquema que representa la condición de difracción para un material cristalino.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis basada en la interferencia constructiva de haces de rayos X debido a la interacción con los átomos de un material ordenado. Como se observa en la Figura 3.7, los haces incidentes interactúan elásticamente con los átomos de la estructura distribuidos en planos periódicos y son reflejados causando interferencias destructivas y constructivas, dependiendo la trayectoria que éstos sigan. En este último caso, la condición de difracción se cumplirá siempre que la diferencia de caminos entre haces paralelos sea un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. A esta condición se le llama Ley de Bragg y queda expresada como:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de incidencia, d_{hkl} es la distancia entre planos con índices de Miller hkl y n es el orden de difracción.

Esta técnica nos permite identificar fases cristalinas presentes en una muestra y cuantificarlas, así como brindarnos información cristalográfica de gran importancia como lo son los parámetros de red y el tamaño de grano promedio.

Condiciones para el presente trabajo:

Para el análisis por DRX de las muestras cuasicristalinas se utilizó un difractómetro BRUKER AXS modelo D8 Focus del Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas (UNMSM), el cual se muestra en la Figura 3.8. Dicho equipo usa la geometría Bragg-Brentano y tubo de rayos X de cobre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$) operado con una corriente de 40 mA a un voltaje de 40 kV. El detector utilizado es un dispositivo lineal PSD Lynxeye que cuenta con un filtro de absorción de níquel para suprimir la radiación $K\beta$ del tubo de cobre. Las condiciones de medida del difractómetro fueron de un rango angular de 5° a 90° en 2θ con un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 1 segundo.

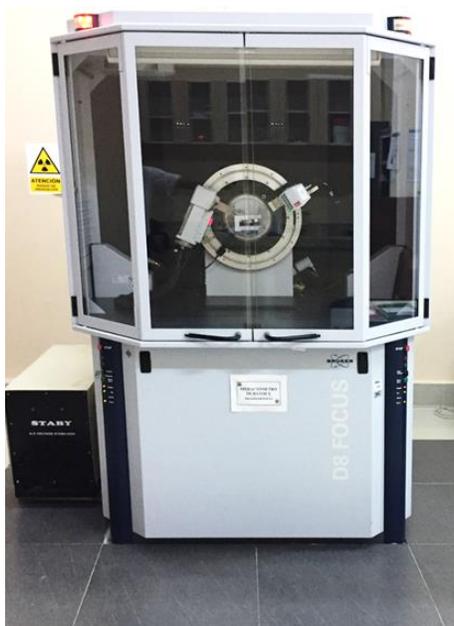


Figura 3.8. Difractómetro de rayos X BRUKER AXS modelo D8 Focus (UNMSM).

3.2.2. Análisis morfológico: Microscopía electrónica de barrido

Con el fin de estudiar la morfología superficial de las muestras sintetizadas y posteriormente analizadas, se utilizara la técnica de microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica poderosa que nos permite observar, más allá del límite óptico, los detalles morfológicos de las muestras trabajadas. La técnica consiste en el bombardeo de un haz de electrones acelerado sobre la muestra,

3. Procedimiento Experimental

aprovechando que éste desprende electrones de la superficie (electrones secundarios) para mapear la morfología superficial, y que a su vez se generan rayos X (rayos X secundarios) para realizar un análisis elemental (véase Figura 3.9). Además, se generan electrones Auger y electrones retrodispersados, los cuales sirven para el estudio de superficies y el análisis composicional, respectivamente [30].

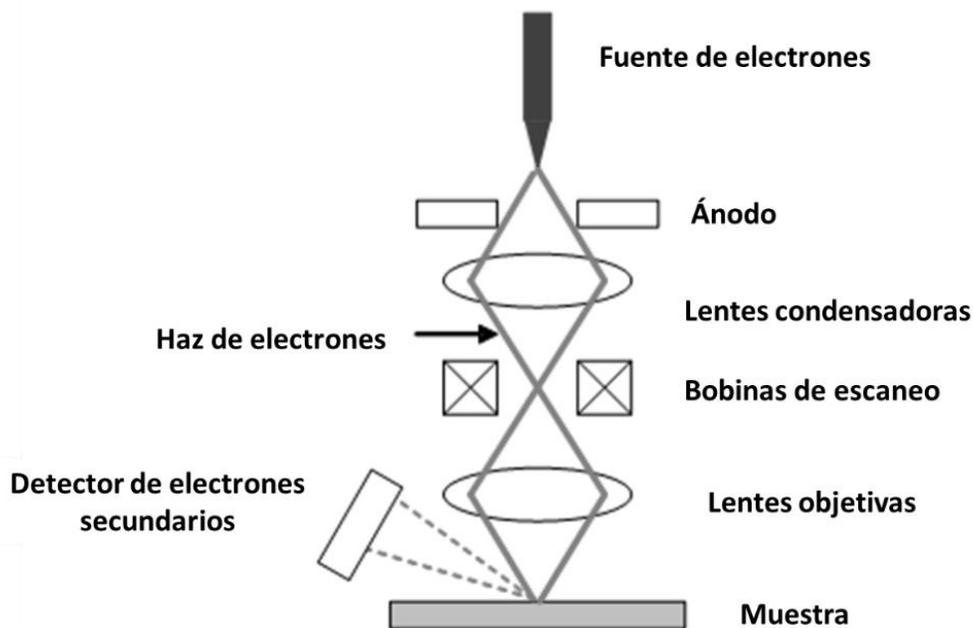


Figura 3.9. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Condiciones para el presente trabajo:

Para el análisis de la morfología del cuasicristal se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650 del Centro de Caracterización de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú (Figura 3.10). El haz de electrones fue acelerado con un voltaje de 30.00 kV y los aumentos usados llegaron hasta 1600x. El detector que utiliza es de electrones secundarios para estudiar la topología de las muestras y un sensor EDAX de electrones retrodispersados lo cual nos ofrece información elemental del material.

3.2.3. Análisis elemental: Fluorescencia de rayos X

El estudio químico de los elementos que conforman la aleación cuasicristalina y sus contrapartes nanoestructuradas se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X.

La técnica de fluorescencia de rayos X es una espectroscopía que se basa en la interacción radiación-materia, ya que usa como señal a los rayos X característicos de un determinado elemento.

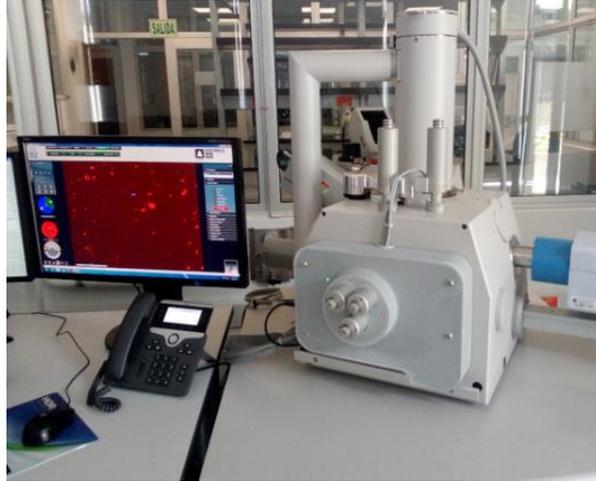


Figura 3.10. Microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650 (PUCP).

Cuando un átomo es alcanzado por un haz de rayos X muy energético, éste puede perder un electrón de una capa interna de su nube electrónica, haciéndolo inestable. Para compensar esta inestabilidad, un electrón de una capa superior realiza una transición al nivel de menor energía, emitiendo un rayo X característico de dicha transición, cuya energía será la diferencia entre ambos niveles (Figura 3.11). La energía de cada transición es típica de un elemento, y se usa para su identificación y cuantificación [32].

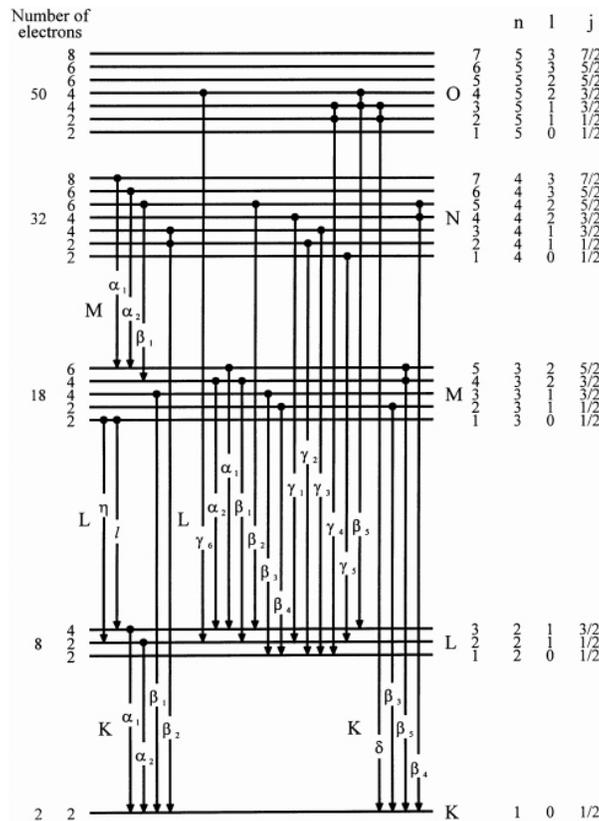


Figura 3.11. Transiciones características de los niveles electrónicos (Imagen tomada de [32]).

3. Procedimiento Experimental



Figura 3.12. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X BRUKER AXS modelo S2 Picofox (UNMSM).

Entre los arreglos experimentales de esta técnica, existe el método de reflexión total el cual consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una fina capa de muestra con un ángulo de muy pequeño ($< 0.1^\circ$) con el propósito de que los rayos X secundarios sean emitidos de forma perpendicular a la muestra hasta el detector que se encuentra muy cerca. Esto permite captar señales más intensas debido a que disminuye la pérdida por absorción del aire.

Condiciones para el presente trabajo:

Para el análisis químico se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por reflexión total BRUKER AXS modelo S2 Picofox del Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales (CITBM). La fuente de rayos X es un filamento de Mo ($\lambda_{K\alpha_1} = 0.709 \text{ \AA}$). Para la cuantificación de contaminantes se utilizó un estándar interno de Ga. Cada medida duró 2000 segundos y se tomaron 3 medidas por muestra para obtener un promedio.

3.2.4. Análisis mecánico: Ensayo de dureza Vickers

En el ámbito de la ingeniería y ciencia de materiales son comunes los diversos ensayos mecánicos para el estudio de la resistencia de un material al esfuerzo externo aplicado sobre éste, a fin de predecir su comportamiento frente a la futura aplicación al que se destinará. Entre ellos, para los materiales metálicos dúctiles, se utiliza de manera rutinaria el ensayo de dureza Vickers [33].

La dureza de un material es la propiedad que tiene la superficie de éste de resistir la deformación elástica y plástica debido a esfuerzos de contacto proporcionados por otro material de más duro que no sufre deformación, al que se le conoce como indentador, el cual consta de una determinada forma [34].

Precisamente dependiendo de la forma de dicho indentador se definen los diversos tipos de ensayos de dureza (Tabla 3.1.). Entre los más comunes utilizados en la industria de la manufactura metalmecánica y el control de calidad están los ensayos de dureza Rockwell y

Ensayo	Indentador	Carga	Aplicación
Brinell	Bola de 10 mm	3000 kg	Hierro y aceros fundidos
Brinell	Bola de 10 mm	500 kg	Aleaciones no ferrosas
Rockwell A	Cono de diamante	60 kg	Materiales muy duros
Rockwell B	Billa de 1.59 mm	100 kg	Latón y aceros de baja performance
Rockwell C	Cono de diamante	150 kg	Aceros de alta resistencia
Rockwell D	Cono de diamante	100 kg	Aceros de alta resistencia
Rockwell E	Billa de 3.18 mm	100 kg	Materiales muy suaves
Rockwell F	Billa de 1.59 mm	60 kg	Materiales suaves
Vickers	Pirámide de diamante	10 kg	Materiales duros
Knoop	Pirámide de diamante	500 g	Diversos materiales

Tabla 3.1. Diferentes ensayos de dureza y sus principales características.

Brinell, mientras que el ensayo de dureza Vickers está más destinado a la investigación y está catalogado como un ensayo de microdureza (requiere de un microscopio para observar la huella de indentación).

El ensayo de dureza Vickers se define como el método por el cual se penetra un indentador piramidal de base cuadrada, con un ángulo entre caras específico, contra la superficie del material a ser analizado. De la huella resultante luego de remover la carga se miden las diagonales [35].

La magnitud física de la dureza Vickers tiene unidades de presión o esfuerzo, pues se define como la razón entre la carga aplicada sobre el material (F) y el área de contacto con el indentador (S), mediante el cual obtenemos información de la resistencia de la muestra a la deformación plástica.

Para obtener la fórmula de la dureza Vickers basta con calcular el área de la impronta piramidal dejada por el indentador sobre la muestra. Como se observa en la Figura 3.13, la superficie en contacto con el indentador corresponde a las cuatro caras laterales de la pirámide y, teniendo en cuenta que el ángulo entre dos caras es 136° , obtenemos:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{F}{\frac{D^2}{2 \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}}} = \frac{2F \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}}{D^2} = 1.8544 \frac{F}{D^2},$$

donde F es la carga aplicada en kilogramos-fuerza y D es el promedio entre las dos diagonales de la impronta en milímetros (las cuales no deben diferenciarse en más del 5%). En la notación de la dureza Vickers se suele colocar al lado del valor numérico la unidad HV, seguida del valor de la carga utilizada, aunque también se puede expresar en MPa.

3. Procedimiento Experimental

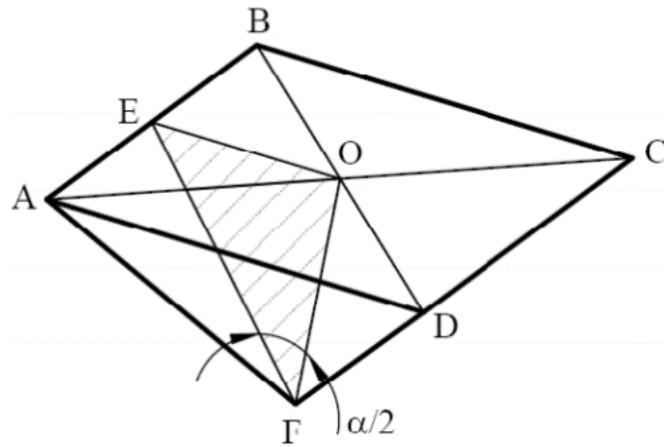


Figura 3.13. Esquema del indentador de diamante.



Figura 3.14. Durómetro Vickers ZWICK-ROELL modelo ZHV (PUCP).

Condiciones para el presente trabajo:

Para la caracterización mecánica de las muestras nanoestructuradas se utilizó un durómetro Vickers ZWICK-ROELL modelo ZHV del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú (Figura 3.14). La carga utilizada fue de 0.5 kg-f y se realizaron

cinco indentaciones en cada muestra, descartando el mayor y el menor de los valores, promediando los valores restantes.

En el siguiente capítulo se mostrarán los resultados de la caracterización estructural, morfológica elemental y mecánica del cuasicristal y sus contrapartes nanoestructuradas, cuyo proceso de síntesis y caracterización se ha descrito en este capítulo. Además se discutirá el comportamiento mecánico en función del tamaño de grano, así como efectos adicionales debido a la molienda.

3. Procedimiento Experimental

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los análisis realizados a los materiales sintetizados en la presente tesis. Se presenta la caracterización estructural, morfológica, elemental y mecánica del cuasicristal icosaedro durante el proceso de nanoestructuración. Finalmente se discuten los resultados obtenidos en cada caso.

4.1 Análisis estructural

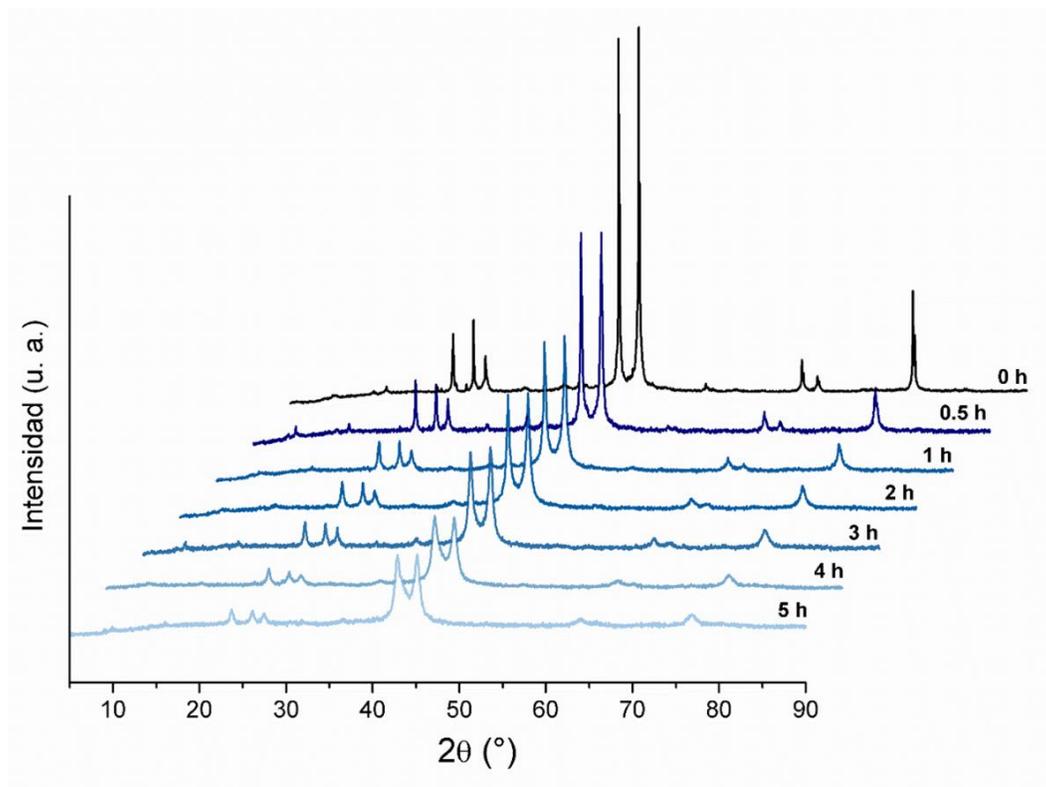


Figura 4.1. Diffractogramas de las muestras cuasicristalinas nanoestructuradas para cada tiempo de molienda. Se observa el aumento en el ancho a media altura de los picos de difracción, lo cual refleja la reducción del tamaño de grano.

4. Resultados y discusión

La caracterización por DRX de las muestras en polvo de cuasicristal mostró un ensanchamiento en sus picos característicos, lo cual refleja una disminución en el tamaño de grano promedio debido a los choques entre billas y muestra, a consecuencia de la deformación plástica del material cuasicristalino [36]. Este proceso brinda mayores zonas de tensión por la creación de más fronteras de grano por efecto de bordes (disminución del número de coordinación).

El cálculo del tamaño de grano se realizó por la fórmula de Scherrer usando el pico 18/29 (42° aprox.) según la notación de Cahn [13] y considerando el procedimiento seguido por Polonio [37]. Los tamaños de grano en función del tiempo de molienda (Figura 4.2) se ajustan usando una función alométrica siguiendo un modelo de escalamiento, encontrando que el exponente es -0.8928; un trabajo realizado por Li y colaboradores [38] determina que el valor ideal es -2/3, mientras que el valor reportado por Pillaca para este material [11] es de -0.59.

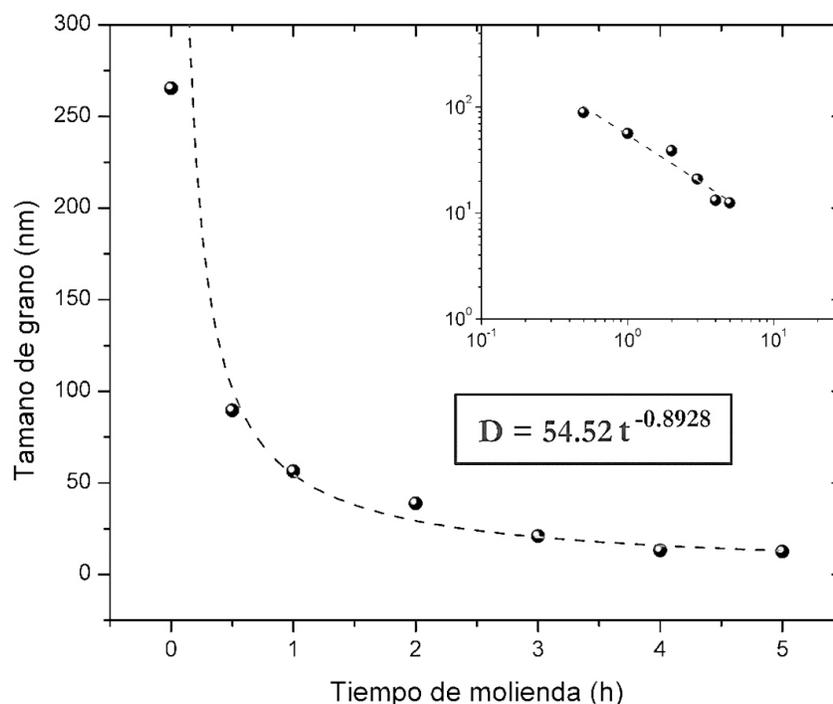


Figura 4.2. Gráfica de tamaño de grano versus tiempo de molienda. Los tamaños de grano fueron calculados usando la fórmula de Scherrer en el pico de ~42° de los difractogramas de la Figura 4.1. El gráfico interno muestra los mismos datos en escala logarítmica.

Es importante mencionar que durante el proceso de nanoestructuración no se formaron fases espurias (por ejemplo, β -Al(Cu,Fe), ϵ -Al₂Cu₃, AlFe₃ [39]), lo cual indica que la estructura cuasicristalina es estable a este proceso de molienda de alta energía.

Luego del proceso de sinterizado es de esperarse que la muestra cuasicristalina sufra cambios estructurales, por ello se hizo el estudio por DRX encontrándose cambios en los tamaños de grano

(Tabla 4.1). Este efecto se debe a que el proceso de sinterizado proporciona energía al sistema a través de la presión y el calor suministrado (Figura 4.4).

Los valores calculados muestran que el sinterizado reduce el tamaño de grano para las muestras menores a 1.0 hora de molienda, mientras que aumenta los tamaños de grano para tiempos de molienda mayores. Esto se explica como la competición entre la energía mecánica y la energía térmica suministrada, ya que los granos de tamaños mayores son más susceptibles a quebrarse por acción de la presión, mientras que los granos de tamaños menores son más susceptibles a cristalizar por efecto del calor suministrado. En el gráfico comparativo de los tamaños de grano (Figura 4.3) se observa que el tamaño crítico al cual los granos son invariables ante el proceso de sinterizado es aproximadamente 55 nm.

t (horas)	D (nm)	
	Antes del sinterizado	Después del sinterizado
0.0	265.4	149.8
0.5	89.5	63.6
1.0	56.4	53.1
2.0	38.8	50.5
3.0	21.0	32.5
4.0	13.2	40.8
5.0	12.5	26.2

Tabla 4.1. Valores calculados de los tamaños de grano de cuasicristal a partir de sus difractogramas a diferentes tiempos de molienda antes y después del sinterizado.

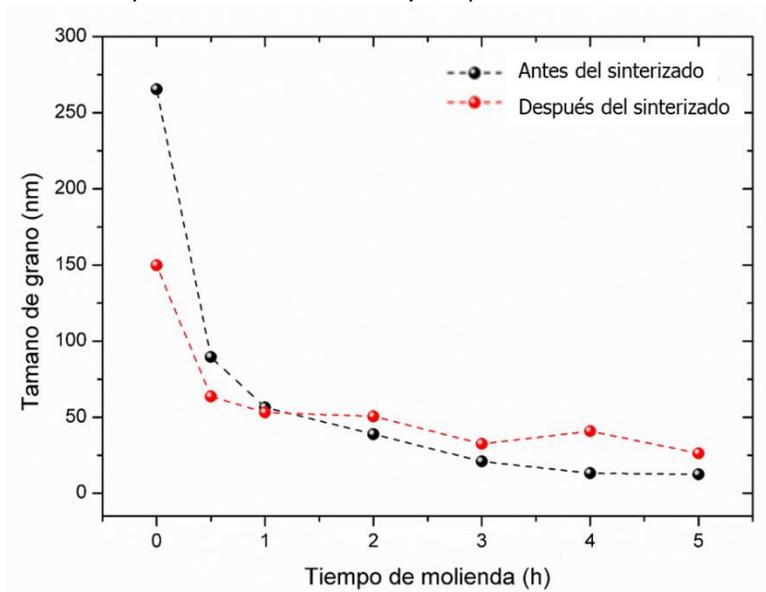


Figura 4.3. Tamaños de grano de cuasicristal en función del tiempo de molienda. Se muestran los valores para las muestras antes (negro) y después (rojo) del sinterizado, notándose un punto invariante alrededor de 55 nm.

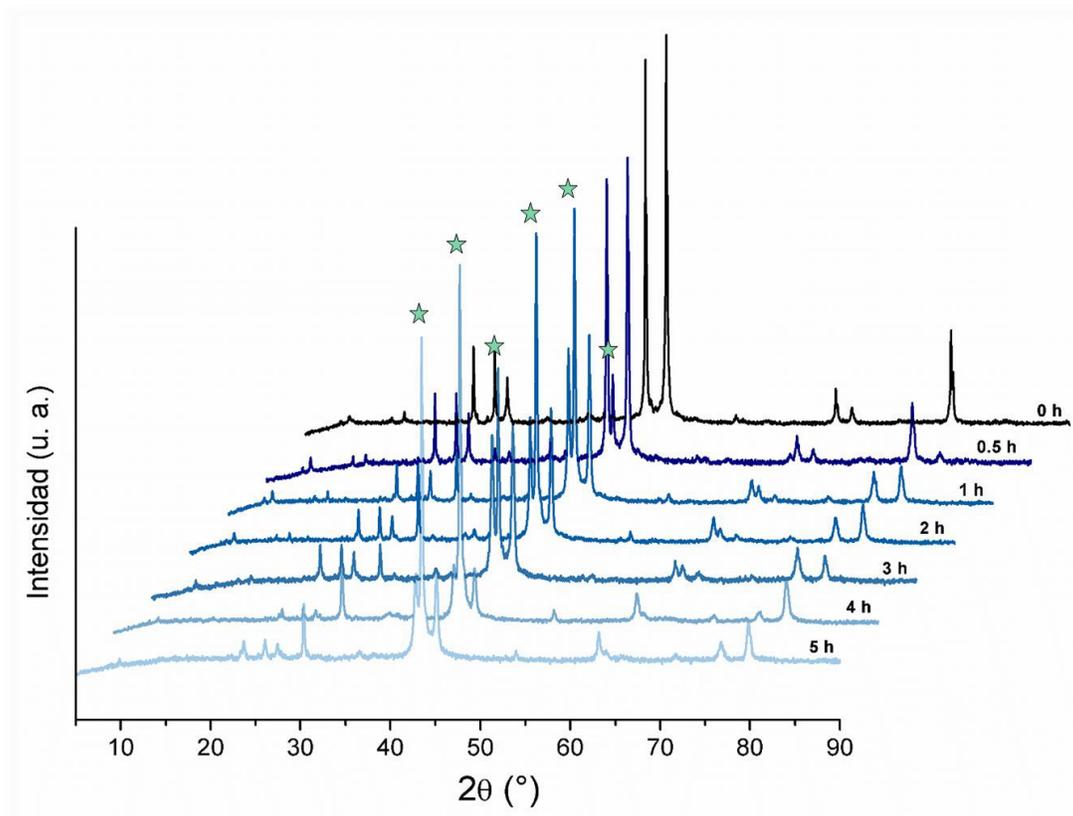


Figura 4.4. Difractogramas de las muestras cuasicristalinas nanoestructuradas y sinterizadas. Se indica con una viñeta el pico principal de la fase β .

Además de las variaciones en el tamaño de grano, el sinterizado generó una fase espuria debido a la activación térmica de la zona intersticial en el cuasicristal producto de la nanoestructuración (Figura 4.4). Esta fase espuria es de estructura cúbica tipo CsCl conocida fase β -Al(Cu,Fe).

4.2 Análisis morfológico

El estudio de la morfología de la muestra cuasicristalina se realizó por MEB, encontrándose cristalitos en forma de dodecaedros con tamaños de 10 μm , lo cual verifica la alta calidad de la muestra inicial obtenida de la síntesis descrita en el capítulo anterior (Figura 4.5a.). Además, se observaron que dichos cristalitos crecen en forma de racimos, lo que nos muestra el proceso de cristalización debido al tratamiento térmico (Figura 4.5b.).

Por otro lado, el análisis EDS de este material nos dio la estequiometría real del cuasicristal, el cual corresponde a la fórmula $\text{Al}_{64.1}\text{Cu}_{23.1}\text{Fe}_{12.8}$ (Figura 4.6.).

Posteriormente, se analizó la muestra de cuasicristal después de 5.0 horas de molienda mecánica, encontrándose que los cristalitos pierden, en su mayoría, la forma dodecaedral debido a los choques inelásticos con las billas (Figura 4.7).

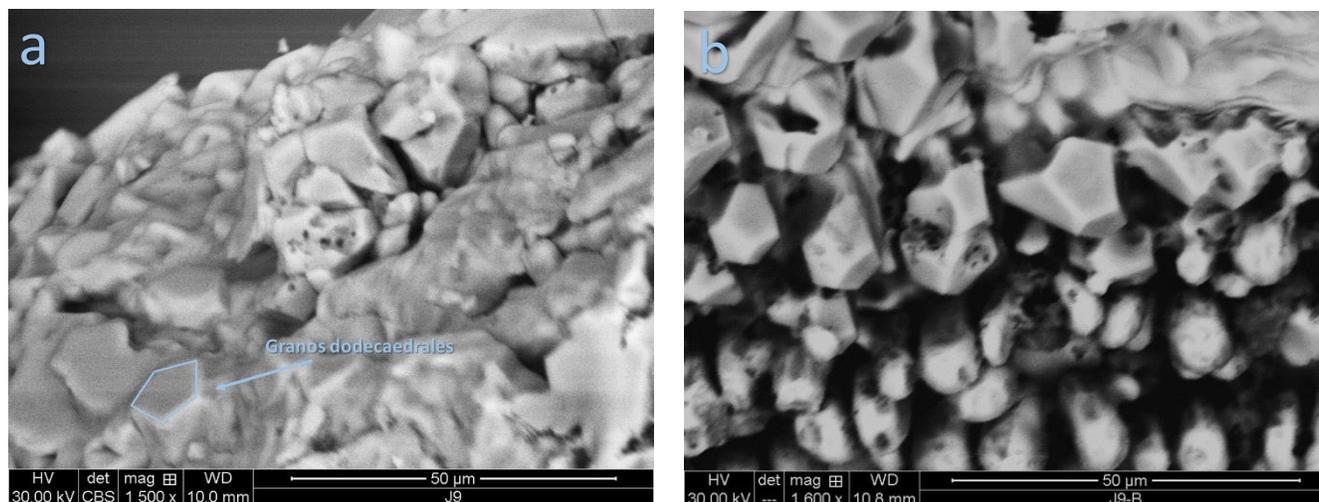
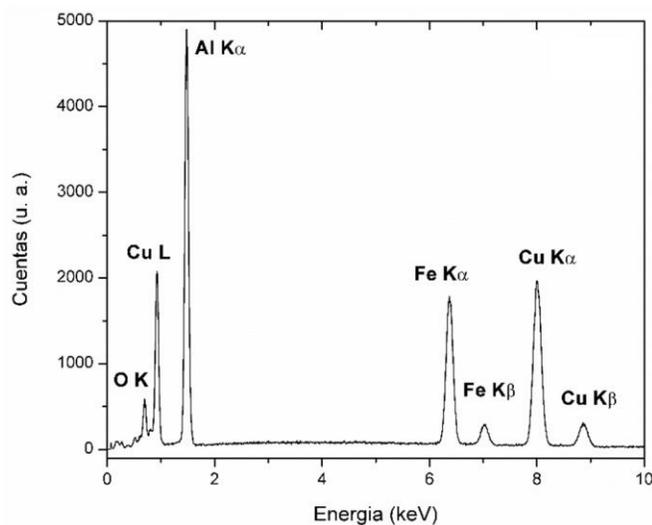


Figura 4.5. Micrografías MEB del cuasicristal sólido sintetizado. Se distinguen los granos dodecaedrales (a) y su crecimiento en forma de racimos (b).



Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
O K	1.45	3.48	15.97
Al K	43.6	61.90	8.44
Cu K	36.88	22.23	1.8
Fe K	18.07	12.39	1.68

Figura 4.6. A la izquierda: Espectro EDS del cuasicristal sintetizado. A la derecha: Tabla con el porcentaje de abundancia de cada elemento químico. La estequiometría del material está en concordancia con las referencias [17].

Del mismo modo como con la muestra anterior, el análisis EDS nos mostró que la cantidad de oxígeno en la muestra aumenta hasta un 11.89% en peso debido al proceso de nanoestructuración, no obstante, DRX no exhibe la formación de un óxido cristalino. La estequiometría real del cuasicristal nanoestructurado corresponde a la fórmula $\text{Al}_{63.8}\text{Cu}_{22.1}\text{Fe}_{14.1}$ (Figura 4.8.).

4.3 Análisis elemental

El estudio de los contaminantes generados durante el proceso de molienda se realizó por FRX. Los resultados arrojaron concentraciones de diferentes elementos para cada muestra, del que se

4. Resultados y discusión

extrajeron los correspondientes al cromo, elemento no propio del cuasicristal. Los valores de concentración en función de las horas de molienda se muestran en la Tabla 4.2.

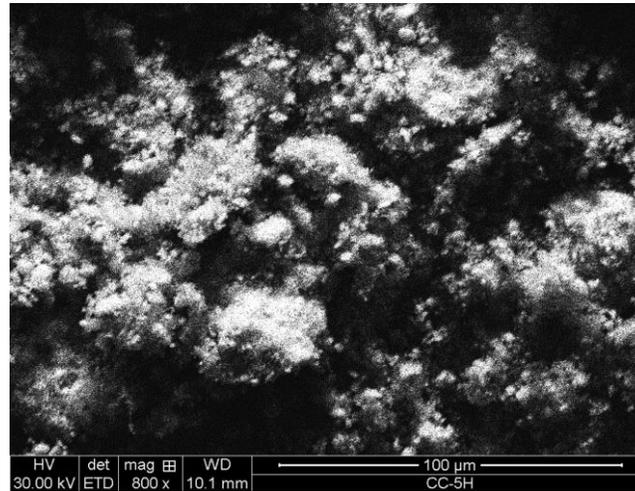
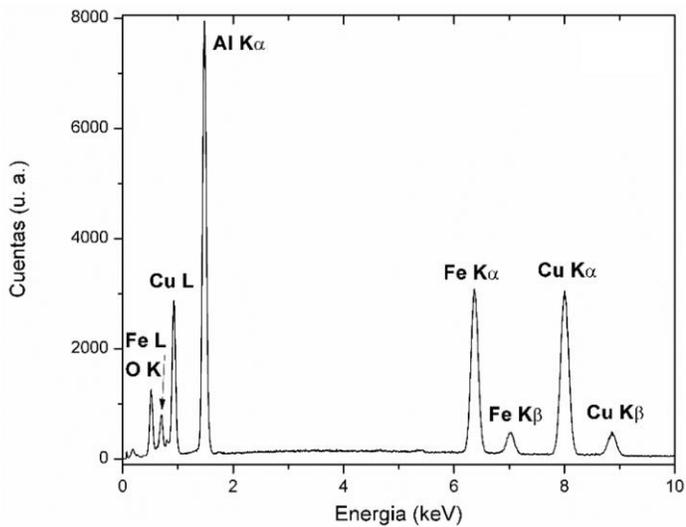


Figura 4.7. Micrografía MEB del cuasicristal nanoestructurado durante 5 horas. En ella se observa la ruptura de los granos sin poder distinguirse caras pentagonales a x800 aumentos.



Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
O K	11.89	24.81	9.01
Al K	38.74	47.95	8.27
Cu K	31.62	16.62	1.65
Fe K	17.75	10.61	1.43

Figura 4.8. A la izquierda: Espectro EDS del cuasicristal nanoestructurado durante 5 horas. A la derecha: Tabla con el porcentaje de abundancia de cada elemento químico. La estequiometría del material está en concordancia con las referencias [17] a pesar de contener una considerable cantidad de oxígeno.

El contaminante de cromo encontrado en las muestras de cuasicristal puede deberse al desgaste de las billas durante la molienda, no obstante se encontró una pequeña cantidad en la muestra sin moler, lo que nos da a entender que esta muestra se contaminó durante otro proceso, por ejemplo, durante el limado.

t (horas)	Cr
	Concentración (ppm)
0.0	75(47)
0.5	216(55)
1.0	479(70)
2.0	412(49)
3.0	505(27)
5.0	925(35)

Tabla 4.2. Valores de concentración de contaminante de cromo durante el proceso de molienda obtenidos por FRX. La concentración máxima después de 5 horas de molienda está por debajo de 0.1%.

4.4 Análisis mecánico

El foco central de esta tesis se centra en estudiar las resistencia mecánica del cuasicristal respecto a su tamaño de grano, por lo que este estudio se hizo realizando ensayos de dureza Vickers. Los ensayos se realizaron a las muestras hechas probetas después del sinterizado, y los valores obtenidos se detallan en la Tabla 4.3.

D (nm)	HV (HV0.5)
26.2	237(4)
32.5	234(2)
40.8	262(4)
50.5	242(19)
53.1	230(33)
63.6	156(10)
149.8	137(29)

Tabla 4.3. Valores de dureza Vickers de todas las muestras de cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructuradas y sinterizadas con sus respectivos tamaños de grano.

4. Resultados y discusión

Como se observa en la Figura 4.9., se distinguen claramente dos regímenes de la dureza respecto al tamaño de grano, donde el tamaño crítico es de aproximadamente 41 nm. El régimen mayor a 41 nm corresponde a la relación de Hall-Petch [40][41] cuya fórmula es:

$$Hv = Hv_0 + KD^{-\frac{1}{2}}$$

donde

Hv : Es el valor de la dureza Vickers.

Hv_0 : Es el valor de la dureza Vickers del monocristal.

K : Constante propia del material.

D : Tamaño de grano.

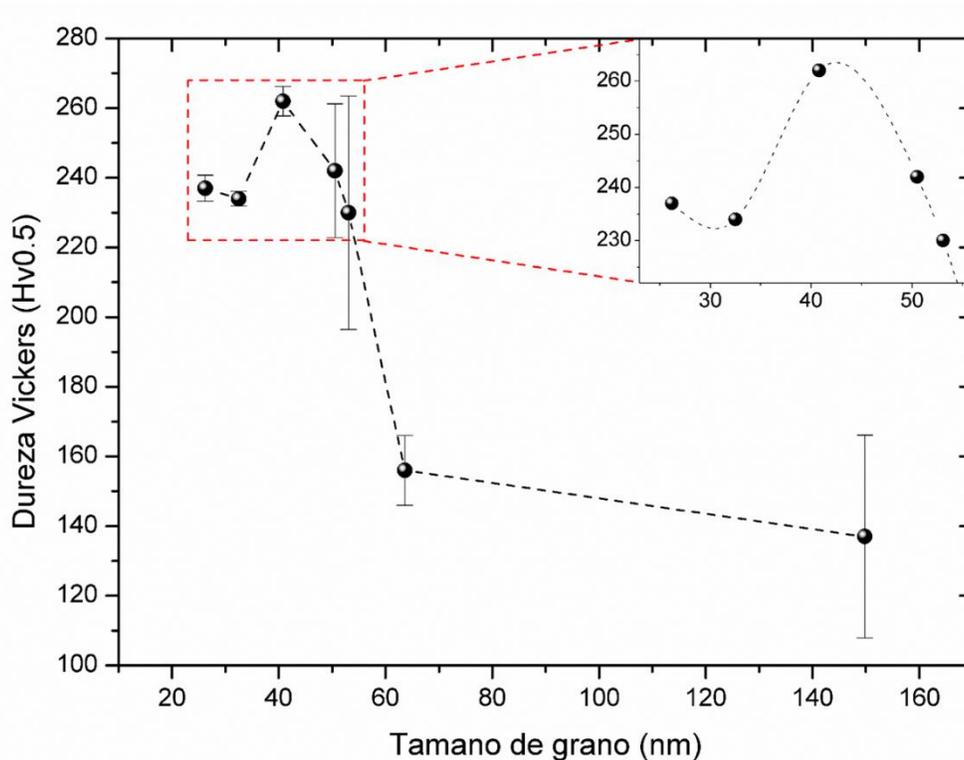


Figura 4.9. Gráfica de dureza versus tamaño de grano. El gráfico interno muestra una ampliación de la zona demarcada con guiones rojos (la línea punteada en negro sirve de guía visual para el lector).

Ajustando la curva con una función alométrica, que se adecúa a una ley de escalamiento, se obtuvo que la constante resulta $K = 1618 \text{ Hv0.5 nm}^{0.505}$ y el exponente -0.505 , en buena relación al valor ideal $-1/2$.

Este comportamiento del cuasicristal refleja la pérdida de energía con que se desplaza una dislocación al atravesar más fronteras de granos, endureciendo al material y, por consiguiente, aumentando su resistencia mecánica (Figura 4.10).

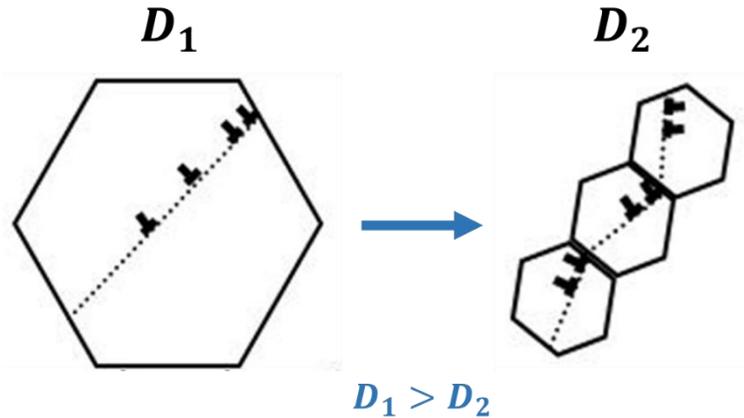


Figura 4.10. Esquema del endurecimiento por frontera de grano, debido al cambio de dirección del movimiento de las dislocaciones. Imagen adaptada de la referencia [42].

Por otro lado, en el régimen menor a 41 nm se observó una disminución de la dureza o ablandamiento del material cuasicristalino, lo que se conoce como la relación de Hall-Petch inversa. Este mecanismo aún no ha logrado poner a la comunidad científica en consenso, ya que diversos autores han propuestos modelos teóricos basándose en experimentos realizados en materiales cristalinos [43][44][45], mientras que Basariya y colaboradores proponen un modelo más general para la aleación cristalina Al_5Fe_2 , que es una estructura aproximante del cuasicristal Al-Cu-Fe [46][47].

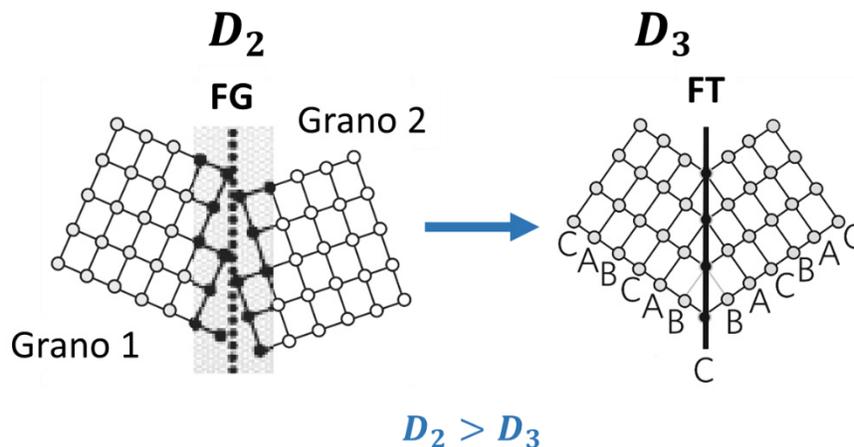


Figura 4.11. Esquema del ablandamiento en el régimen Hall-Petch inverso. FG: frontera de grano; FT: fronteras *twins*. Imagen adaptada de la referencia [42].

4. Resultados y discusión

Otra de las propuestas para la explicación de este fenómeno es la formación de zonas de desorden estructural en la frontera de grano, las cuales al ser tan pequeñas coinciden en continuidad con la estructura interna de los cristalitos formando una frontera *twin* (en inglés, gemelo) [42]. Por medio de esta frontera *twin*, la dislocación se moviliza a través de los mismos planos en los que se encontraba en el grano anterior, por lo que no sufre desviación ni pérdida de energía (Figura 4.11). Esta propuesta es la que se asume para el ablandamiento de la estructura cuasicristalina, aunque este fenómeno es mucho más complejo ya que al no haber periodicidad en la red [48], las dislocaciones no se definen por un vector Burgers convencional, sino con un vector de Burgers de 6 coordenadas: las 3 primeras corresponden a la componente fonónica y las otras 3 corresponden a la componente fasónica [49][50] (véase Figura 4.12).

También es necesario mencionar que el tamaño de grano crítico para materiales cristalinos como níquel, cobre o hierro es de 25 nm, 24 nm y 12 nm, respectivamente [51][52][53]. Estos valores son mucho menores que el encontrado en esta tesis y el reportado por Mukhopadhyay y colaboradores (Figura 4.13), quienes usaron como método de síntesis la técnica de *plasma spray* [54] y un molino planetario de baja energía para la nanoestructuración del cuasicristal [55][56]. Con dichos resultados se verifica que la transición al régimen Hall-Petch inverso es indistinto del procedimiento seguido para la obtención del material, quedando como una propiedad intrínseca del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

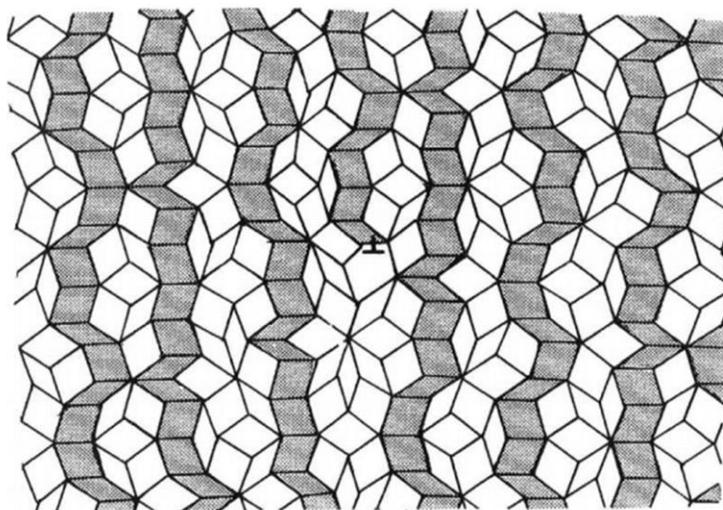


Figura 4.12. Dislocación en una red Penrose. Imagen tomada de la referencia [48].

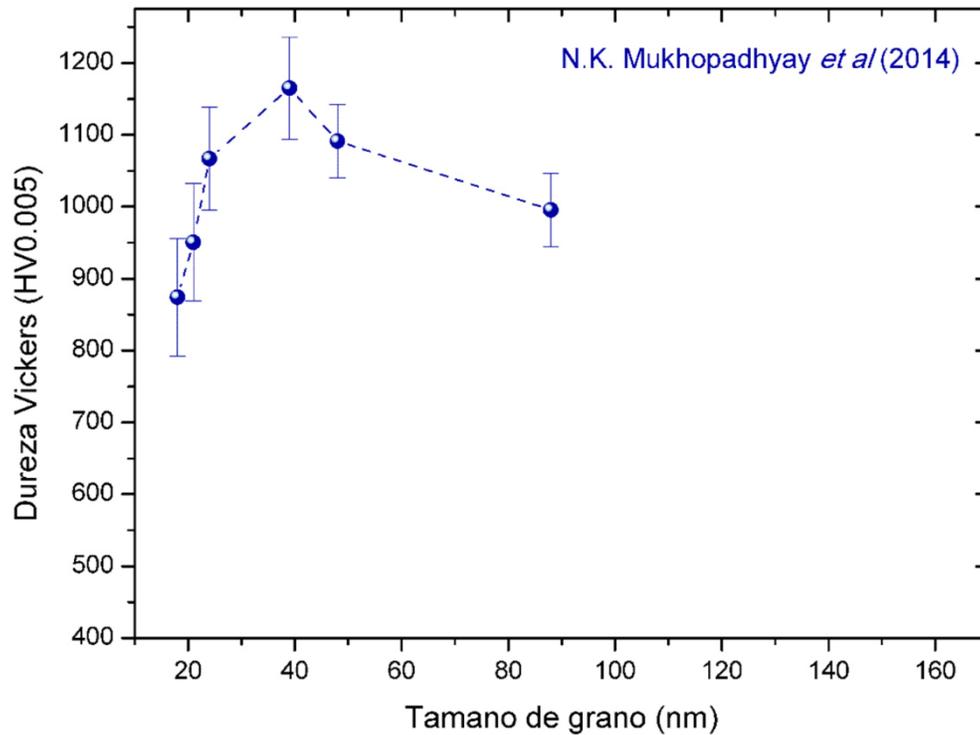


Figura 4.13. Dureza Vickers de cuasicristal Al-Cu-Fe nanoestructurado versus tamaño de grano. Las muestras fueron sometidas a molienda mecánica de baja energía en un molino planetario. Datos tomados de la referencia [56].

Como se puede apreciar, el comportamiento mecánico del cuasicristal depende directamente del tamaño de grano promedio al que se encuentre. Esta relación está bien definida para materiales cristalinos (relación de Hall-Petch) y se comprobó que también cumple para aleaciones aperiódicas. Además, este material presenta un cambio de fase mecánica a un régimen Hall-Petch inverso, lo cual convierte este hecho en móvil de futuras investigaciones.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

A continuación se mencionan las conclusiones más importantes a las que se llegó luego del estudio de la presente tesis:

La preparación de la aleación cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ por la técnica de horno de arco y posterior tratamiento térmico es ya un proceso optimizado en el Grupo de Investigación de Sistemas Complejos Funcionalizados (GISICOF-FCF-UNMSM), lo cual que garantiza una alta calidad estructural, llegando a obtenerse un tamaño de grano promedio de ~ 265 nm. Además de ello, se verificó que el proceso de nanoestructuración por molienda mecánica de alta energía es una técnica reproducible que concuerda con los modelos de choques predichos teóricamente.

El sistema cuasicristalino Al-Cu-Fe es estable ante el proceso de nanoestructuración, evidenciándose ello en los difractogramas ya que no se generó otras fases espurias. Además, por el análisis EDS se verificó que la estequiometría está dentro del rango de existencia de la fase i en su diagrama de fase.

Por fluorescencia de rayos X se cuantificó el contaminante total de cromo, el cual llega hasta la concentración de 925 ppm (<0.1 %) lo cual no significa un problema para el estudio de las propiedades mecánicas.

El proceso de sinterizado se utilizó con el fin de formar probetas sólidas para el ensayo mecánico, sin embargo éste modifica estructuralmente las muestras, por lo que fue necesario estudiarlas por difracción de rayos antes y después del sinterizado. Se encontró que el sinterizado reducía el tamaño de grano por encima de 55 nm, mientras que por debajo de este valor el tamaño de grano aumentaba ligeramente. Este fenómeno se debe a la competencia entre las energías mecánicas y térmicas que actúan sobre los granos de cuasicristal. Además se observó la formación de una fase cristalina cúbica cuyos picos de difracción coinciden con el compuesto binario $\beta\text{-Al}(\text{Cu},\text{Fe})$, el cual no se pudo distinguir con exactitud debido al desorden estructural generado por la molienda.

5. Conclusiones y perspectivas

Las micrografías tomadas a las muestras inicial (0 horas) y final (5 horas) de cuasicristal nanoestructurado mostraron que la morfología cambia drásticamente, debido a la ruptura de los cristalitos producto de las colisiones con las billas.

El ensayo de dureza Vickers, utilizado para estudiar la resistencia mecánica del cuasicristal respecto al tamaño de grano, mostró que la dureza aumenta conforme se reduce el tamaño de grano siguiendo la relación de Hall-Petch formulada para aleaciones cristalinas. Al nanoestructurar hasta un tamaño de grano crítico de ~ 41 nm, el material cambia su resistencia mecánica y se ablanda. Este comportamiento se le conoce como relación de Hall-Petch inversa, lo cual es un efecto interesante que no depende del método de síntesis y/o nanoestructuración, ya que Mukhopadhyay y colaboradores encontraron esta transición a los 40 nm siguiendo otra metodología.

El mecanismo de ablandamiento en el régimen Hall-Petch inverso aún es un tema que necesita ser estudiado con profundidad mediante métodos computacionales micromecánicos para el completo entendimiento del comportamiento mecánico del sistema cuasicristalino i -Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃, lo cual representa una perspectiva para el presente trabajo.

Otro punto pendiente para englobar las hipótesis aquí expuestas es el realizar medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) para la observación directa de las fronteras de grano, análisis del desorden químico presente en la zona intersticial, estudio de la dinámica de las dislocaciones en esta estructura y la validación del modelo de fronteras *twins*.

Finalmente, podemos aseverar que el sistema cuasicristalino i -Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ exhibe propiedades mecánicas interesantes y mejorables mediante su nanoestructuración, lo cual servirían para una potencial aplicación industrial competente.

REFERENCIAS

- [1] <http://www.arquitecturaenacero.org/historia/historia/el-hierro-y-el-acero-en-la-historia-de-la-arquitectura>
- [2] Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., & Cahn, J. W. (1984). Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Physical Review Letters*, 53(20), 1951–1953.
- [3] "The Nobel Prize in Chemistry 2011". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011
- [4] Tsai, A. P., Inoue, A., & Masumoto, T. (1987). Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification. *Journal of Materials Science Letters*, 6(12), 1403–1405.
- [5] Landauro, C. V., & Solbrig, H. (2001). Modeling the electronic transport properties of Al–Cu–Fe phases. *Physica B: Condensed Matter*, 301(3), 267–275.
- [6] Landauro, C. V., & Solbrig, H. (2000). Temperature dependence of the electronic transport in Al–Cu–Fe phases. *Materials Science and Engineering: A*, 294–296, 600–603.
- [7] Stadnik, Z. M., Stroink, G., Ma, H., & Williams, G. (1989). Magnetic properties of icosahedral alloys: The case of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅. *Physical Review B*, 39(14), 9797–9805.
- [8] Mou, H., Shao, T., & Se, D. (2004). Structure and reflective properties of Al-Cu-Fe quasicrystalline thin film prepared by laser induced arc method. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 47(1), 133–140.

- [9] Laplanche, G., Bonneville, J., Joulain, A., Gauthier-Brunet, V., & Dubois, S. (2014). Mechanical properties of Al-Cu-Fe quasicrystalline and crystalline phases: An analogy. *Intermetallics*, 50, 54–58.
- [10] Quispe-Marcatoma, J., Rojas-Ayala, C., Landauro, C. V., de Sousa, M. A., Pelegrini, F., Taquire, M., Baggio-Saitovitch, E. (2011). Nanostructuring of i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ quasicrystals produced by arc-furnace. *Hyperfine Interactions*, 203(1), 1–8.
- [11] Mirtha Pillaca Quispe (2013). Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃. Tesis de maestría (UNMSM, Perú).
- [12] International Union of Crystallography (1992). Report of the Executive Committee for 1991 (1992). *Acta Cryst.* A48, 922-946.
- [13] Cahn, J. W., Shechtman, D., & Gratias, D. (1986). Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *Journal of Materials Research*, 1(1), 13–26.
- [14] Landauro, C. V. (2011). Los cristales aperiódicos: treinta años del descubrimiento de los cuasicristales. *Revista de Química*, 25(1–2), 34–37.
- [15] Tsai, A. P., Inoue, A., & Masumoto, T. (1987). A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26(9A), 1505–1507.
- [16] Quiquandon, M., Quivy, A., Devaud, J., Faudot, F., Lefebvre, S., Bessière, M., & Calvayrac, Y. (1996). Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(15), 2487–2512.
- [17] Yokoyama, Y., Fukaura, K., & Sunada, H. (2000). Preparation of Large Grained Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ Icosahedral Quasicrystal Directly from the Melt. *Materials Transactions, JIM*, 41(6), 668–674.
- [18] Faudot, F., Quivy, A., Calvayrac, Y., Gratias, D., & Harmelin, M. (1991). About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation. *Materials Science and Engineering: A*, 133, 383–387.
- [19] Bindi, L., Steinhardt, P. J., Yao, N., & Lu, P. J. (2011). Icosahedrite, Al₆₃Cu₂₄Fe₁₃, the first natural quasicrystal. *American Mineralogist*, 96(5–6), 928–931.
- [20] Bindi, L., Lin, C., Ma, C., & Steinhardt, P. J. (2016). Collisions in outer space produced an icosahedral phase in the Khatyrka meteorite never observed previously in the laboratory. *Scientific Reports*, 6, 38117.
- [21] Boriskina, S. V. (2015). Making invisible materials. *Nature Photonics*, 9, 422.
- [22] Pillaca Quispe, M., Landauro, C. V., Pinto Vergara, M. Z., Quispe-Marcatoma, J., Rojas-Ayala, C., Pena-Rodriguez, V. A., & Baggio-Saitovitch, E. (2016). Influence of high energy milling on the microstructure and magnetic properties of the Al-Cu-Fe phases: the case

- of the i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ quasicrystalline and the w-Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀ crystalline phases. *RSC Adv.*, 6(7), 5367–5376.
- [23] Ali, F. (2012). Mechanical Milling of Al-Cu-Fe Quasicrystals and Their Reinforcement in Aluminum Matrix Composites (Dissertation). Technische Universität Dresden.
- [24] Mukhopadhyay, N. K., Shadangi, Y., Srivastava, V. C., Chattopadhyay, K., & Majumdar, B. (2017). Characterization of Sn reinforced Al-Cu-Fe quasicrystalline matrix nanocomposite. *Acta Crystallographica Section A*, 73(a2), C1199.
- [25] Li, J. C. M. (2011). *Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.
- [26] Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S. R., Mukherjee, A. K., & Gleiter, H. (2002). Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation. *Nature Materials*, 1, 45.
- [27] Wolf, D., Yamakov, V., Phillpot, S. R., Mukherjee, A., & Gleiter, H. (2005). Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments? *Acta Materialia*, 53(1), 1–40.
- [28] Scudino, S. (2018). Powder metallurgy of Al-based matrix composites reinforced with quasicrystalline particles. In *Intermetallic Matrix Composites* (pp. 147–163). Elsevier Ltd.
- [29] Pinto, M. Z., Pillaca, M., & Landauro, C. V. (2012). Estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico sobre la formación del cuasicristal i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃. *Revista de Investigación de Física*, 15, 121501101.
- [30] Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US.
- [31] Leite, F. de L., Ferreira, M., Oliveira, O. N., & Róz, A. L. Da. (2017). *Nanocharacterization techniques*. Elsevier.
- [32] R. Cesareo (2000). *X-ray physics, la rivista del nuovo cemento*. Editori Compositori.
- [33] Ortiz Berrocal, L. (2007). *Resistencia de materiales*. McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
- [34] Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2015). *The Science and Engineering of Materials*. Cengage Learning.
- [35] ASTM E92-82(2003), Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, www.astm.org

- [36] Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical Alloying And Milling* (1st Editio). New York: Marcel Dekker.
- [37] Bermúdez-Polonio, J. (1981). *Métodos de difracción de rayos X principios y aplicaciones*. Madrid: Pirámide.
- [38] Li, S., Wang, K., Sun, L., & Wang, Z. (1992). A simple model for the refinement of nanocrystalline grain size during ball milling. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27(4), 437–442.
- [39] Trebin, H.-R., Mikulla, R., & Roth, J. (1993). Motion of dislocations in two-dimensional decagonal quasicrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 153, 272–275.
- [40] Hall, E. O. (1951). The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9), 747.
- [41] Petch, N. J. (1953). The cleavage strength of polycrystals. *J. of the Iron and Steel Inst.*, 174, 25–28.
- [42] Greer, J. R. (2013). Nanotwinned metals: It's all about imperfections. *Nature Materials*, 12, 689.
- [43] Alves, H., Ferreira, M., Köster, U., & Müller, B. (1996). Mechanical Properties of (Fe,Co)₃₃Zr₆₇ Alloys. Metastable, *Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials* 225, 769–774.
- [44] Padmanabhan, K. A., Dinda, G. P., Hahn, H., & Gleiter, H. (2007). Inverse Hall–Petch effect and grain boundary sliding controlled flow in nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering: A*, 452–453, 462–468.
- [45] Carlton, C. E., & Ferreira, P. J. (2007). What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Materialia*, 55(11), 3749–3756.
- [46] Basariya, M. R., Roy, R. K., Pramanick, A. K., Srivastava, V. C., & Mukhopadhyay, N. K. (2015). Structural transition and softening in Al–Fe intermetallic compounds induced by high energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A*, 638, 282–288.
- [47] Basariya, M. R., Srivastava, V. C., & Mukhopadhyay, N. K. (2016). Inverse Hall–Petch like behaviour in a mechanically milled nanocrystalline Al₅Fe₂ intermetallic phase. *Philosophical Magazine*, 96(23), 2445–2456.
- [48] Tamura, R., Takeuchi, S., & Edagawa, K. (2001). Dislocation and shear strength of model quasiperiodic lattice. *Materials Science and Engineering: A*, 309–310, 552–556.
- [49] Hatwalne, Y., & Ramaswamy, S. (1990). How to see the Burgers vector of a quasicrystal dislocation. *Philosophical Magazine Letters*, 61(4), 169–172.

Referencias

- [50] Levine, D., Lubensky, T. C., Ostlund, S., Ramaswamy, S., Steinhardt, P. J., & Toner, J. (1985). Elasticity and Dislocations in Pentagonal and Icosahedral Quasicrystals. *Physical Review Letters*, 54(14), 1520–1523.
- [51] Zhao, Y., Shen, T. D., & Zhang, J. (2007). High P-T Nano-Mechanics of Polycrystalline Nickel. *Nanoscale Research Letters*, 2(10), 476.
- [52] Aifantis, K. E., & Konstantinidis, A. A. (2009). Hall–Petch revisited at the nanoscale. *Materials Science and Engineering: B*, 163(3), 139–144.
- [53] Cordero, Z. C., Knight, B. E., & Schuh, C. A. (2016). Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. *International Materials Reviews*, 61(8), 495–512.
- [54] Srivastava, V., Uhlenwinkel, V., Schulz, A., et al. (2008). Synthesis of single phase i-AlCuFe bulk quasicrystal by spray forming. *ICQ10 Proceedings Part I. Zeitschrift für Kristallographie International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials*, 223(11-12), 711-715.
- [55] Mukhopadhyay, N. K., Ali, F., Scudino, S., Khoshkhoo, M. S., Stoica, M., Srivastava, V. C., Eckert, J. (2013). Grain size softening effect in Al_{62.5}Cu₂₅Fe_{12.5} nanoquasicrystals. *Applied Physics Letters*, 103(20), 201914.
- [56] Mukhopadhyay, N. K., Ali, F., Scudino, S., Khoshkhoo, M. S., Stoica, M., Srivastava, V. C., Eckert, J. (2014). Inverse Hall-Petch Like Mechanical Behaviour in Nanophase Al-Cu-Fe Quasicrystals: A New Phenomenon. *Acta Physica Polonica Series A*, 126, 543–548.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al asesor de esta tesis de licenciatura, el profesor Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz por la orientación, exigencia y confianza brindada durante todo el desarrollo de este trabajo.

Doy las gracias a los profesores y colegas integrantes del Grupo de Investigación de Materia Condensada (GIMC) de la Facultad de Ciencias Físicas (UNMSM), por el apoyo durante el tiempo que desarrollé mis actividades, en los que aprendí mucho en la parte experimental. A la Bach. Sarina Gálvez por las enriquecedoras discusiones sobre las propiedades mecánicas de aleaciones nanocristalinas.

Agradezco al Dr. Francisco Rumiche Zapata por permitirme realizar los ensayos mecánicos en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

También agradezco al Vicerrectorado de Investigación de la universidad por el apoyo económico parcial de este trabajo enmarcado en el Proyecto Multidisciplinario “Estudio de las propiedades bactericidas de las aleaciones nanoestructuradas Al-Cu-Fe para su aplicación en procesos industriales” (código PMI2014L01, RR-02366-R-14).

Finalmente, y no menos importante, mis gracias infinitas a mi madre, Rosana Vía Ramos, porque sin ella nada de esto se hubiese podido lograr; y a mi hermana, Julia Castañeda Vía, por la enorme comprensión y apoyo durante mi educación.