

NANOMATERIALES Y NANOTECNOLOGIA

Claudio Aguilar Ramirez¹

Profesor Departamento de Metalurgia, Universidad de Atacama, e-mail: caguilar@uda.cl

INTRODUCCION

La nanotecnología se puede definir como el conjunto de técnicas y/o procesos necesarios para manipular la materia a escala atómica y molecular. Nano es un prefijo griego que indica una medida, no un objeto y corresponde a 10⁻⁹ m. Si consideramos la extensión de Chile (≈4000 km) equivalente a un metro, un nanómetro mediría sólo 4 centímetros.

La aplicación de la nanotecnología actualmente se encuentra en muchos ámbitos, desde medicina hasta viajes especiales. Los progresos de la nanotecnología se han debido a la nanociencia, la cual estudia los principios básicos para la manipulación de átomos y estructuras moleculares, para obtener los resultados deseados.

El primero en hablar de nanociencia y nanotecnología fue el premio novel de Física Richard Feynman, en el célebre discurso que dio en el Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959 titulado "Al fondo hay espacio de sobra" (There's Plenty Room at the Bottom). Donde propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. En ese año escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas.

Otro visionario de esta área fue Eric Drexler, quien predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad, pero también podría generar armas poderosísimas.

La ciencia e ingeniería de materiales no escapa a la nanociencia y nanotecnología. Es conocido que todo investigador en este campo su sueño es poder crear materiales controlando el tamaño de las estructuras necesarias para así, proveer las propiedades requeridas a una aplicación dada. Para muchos usos modernos, como por ejemplo los componentes electrónicos, se requieren materiales avanzados o de alta tecnología. Para ello corrientemente es necesario reducir el tamaño de la microestructura a órdenes de nanómetros o sub-na-

nómetros (≈10⁻⁹ m). Cuando el tamaño de la microestructura es reducido a tales ordenes, muchas nuevas e insospechadas propiedades físicas pueden aparecer, las que no son aparentes en los órdenes de micrones [1]. Actualmente existe en literatura varios términos para referirse a los materiales que tienen una estructura del orden del nanómetro, algunas de las cuales son materiales nanométricos, materiales nanoestructurados, materiales nanocristalinos, etc. En el presente trabajo nos referiremos a ellos como materiales nanoestructurados (MNE). Un MNE se define como aquellos que poseen una estructura cuyo tamaño característico está entre 1-100 nm, al menos en una dimensión [2]. Los MNE son considerados materiales avanzados, debido a que son posibles de obtener por una síntesis sistemática, por medio de la cual, se controla la estructura cristalina y microestructura para obtener propiedades requeridas para una específica aplicación [3].

Hoy en día, dentro de los objetivos estratégicos para alcanzar el desarrollo de cada sociedad, se encuentra la investigación y el desarrollo de materiales avanzados tecnológicamente. En este aspecto, los países con mayor desarrollo tecnológico han invertido gran cantidad de esfuerzos económicos e intelectuales para desarrollar materiales nanométricos. Es así que, la inversión en nanotecnología en el mundo es del orden de \$ 9 billones de dólares al año. El sector público y privado aporta aproximadamente la mitad de esta cantidad, según un estudio de la empresa LuxResearch [4]. La figura 1 muestra la inversión en nanotecnología de USA, Europa, Asia y el resto del mundo, donde se puede apreciar que el país que más recursos invierte en ambos sectores es USA. En el sector público la inversión es aproximadamente equilibrada entre USA, Europa y Asia, pero en el sector privado, USA invierte cerca de la mitad del gasto realizado por el mundo. Este hecho es relevante, por cuanto, muestra el interés de las empresas por desarrollar este auspicioso campo. Finalmente, se observa un hecho desalentador para el resto del mundo, la inversión mostrada por él es prácticamente insignificante en ambos sectores. Sin lugar a duda, uno de los indicadores de progreso, desarrollo y bienestar social en el futuro cercano, estará estrechamente ligado a la capacidad de generar nanotecnología y nanomateriales.

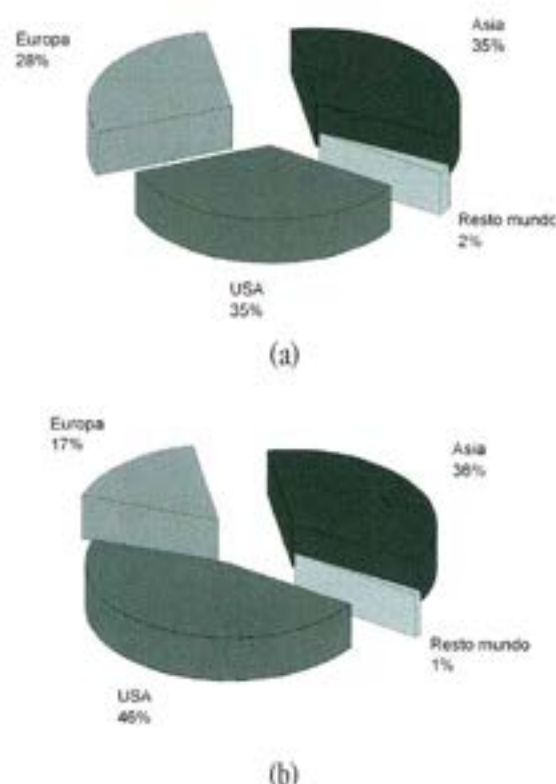


Figura 1. Distribución de la inversión en nanotecnología, (a) sector público, (b) sector privado [4].

Un ejemplo claro de la importancia de la nanotecnología lo ha mostrado Finlandia, a través de la creación de su programa denominado FinNano, que financiará investigaciones y aplicaciones en nanociencia y tecnología por un monto total cercano a los 110 millones de dólares. El objetivo es prospectar, investigar, desarrollar y comercializar los productos derivados de la nanotecnología [4].

Por otra parte, el programa federal de los Estados Unidos, National Nanotechnology Initiative (NNI) [5], cuyo objetivo es coordinar los esfuerzos de las diferentes agencias en nanociencia, ingeniería y tecnología, ha identificado 9 áreas relevantes que tienen altos impactos en la economía, gobierno y sociedad. Estas áreas son:

- 1) Diseño de materiales nanoestructurados
- 2) Fabricación a nanoescala
- 3) Protección y detección de explosivos químicos - biológicos - radiológicos
- 4) Instrumentación a nanoescala y metrología
- 5) Nanoelectrónica, fotónica y magnéticos
- 6) Diagnóstico, terapéutica y tratamiento sanitario
- 7) Almacenamiento, y conversión eficiente de la energía
- 8) Robótica y microaparatos

9) Mejora Medioambiental a través de procesos a nanoescala.

Por esto, en las áreas señaladas, es donde deben ir focalizados los esfuerzos en investigación, desarrollo, innovación y comercialización a futuro. En el presente artículo sólo se realizará una breve discusión técnica de los puntos (a) y (b).

Se debe mencionar que en este escenario, Chile, un país en desarrollo, con una economía vigorosa y abierta, con tratados de libre comercio con los mayores bloques económicos del planeta, debe invertir esfuerzos necesarios en desarrollar la nanociencia y nanotecnología y posicionarse como líder en la región de América de Sur. Considerando además que, como el mayor productor de cobre del mundo y poseedor de grandes reservas de este metal, se puede generar un valor agregado en áreas estratégicas tales como: diseño de materiales nanoestructurados, almacenamiento y conversión eficiente de la energía, mejora medioambiental a través de procesos a nanoescala, etc. Seguramente en esas áreas, aplicadas a minería, agricultura y cultivo de especies marinas, Chile podría hacer un gran aporte científico y tecnológico.

Tabla 1. Comparación de los riesgos en los tres hitos importantes del cobre [6].

	(a)	(b)	(c)
	4000-3000 AC a 1400 DC	1500 DC a presente	Presente a futuro
Inversión (US\$)	Mínima	1×10^{12}	0.05×10^{12}
Retorno (%)	Muy bajo	20	200
Gente	100-10.000 esclavos	4.000 personas	50 personas
Tiempo de evolución (años)	1000	100	10

Finalmente hay que mencionar que en un estudio de riesgo y productividad para cobre, se realizó una comparación de los tres hitos más importantes de este metal a través de la historia [6], (a) explotación y uso primitivo, (b) explotación y uso industrial y (c) explotación y uso tecnológico (micromáquina). La tabla 1 muestra una comparación en cuanto a inversión, retorno, trabajadores y tiempo de evolución. Desde ella, es posible observar que el futuro (y oportunidad país) para este metal, está en la investigación, desarrollo e innovación (I+D+I) para su uso tecnológico y no en la explotación y uso industrial. Claramente se observa en la tabla, que el retorno y tiempo de evolución, son valores altos y bajos, respectivamente para la opción (c) en comparación con las (a) y (b).

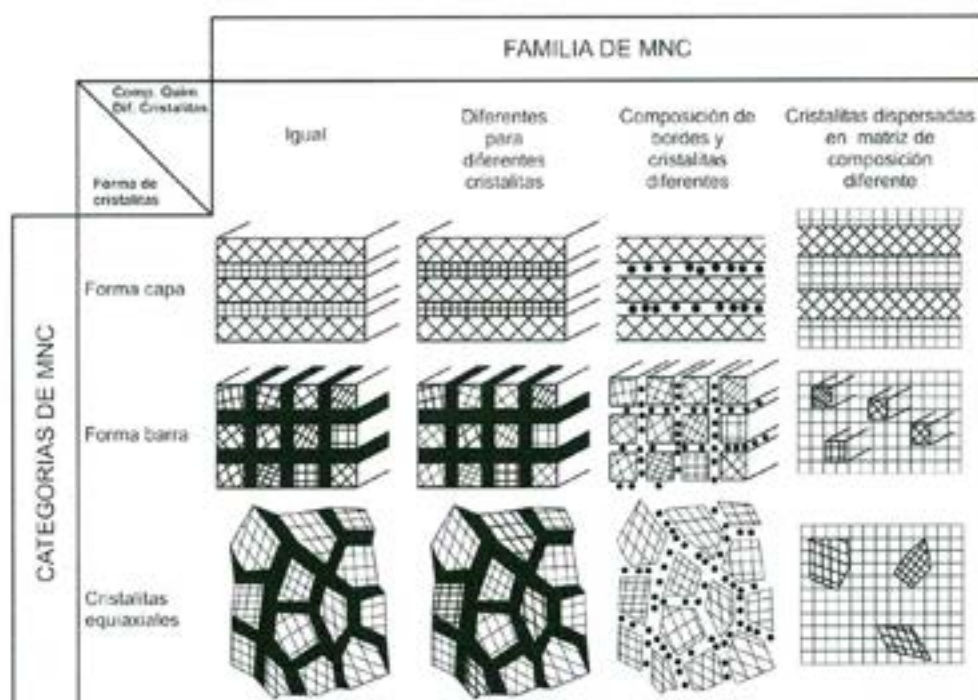


Figura 2. Esquema de clasificación de MNE [8].

2 METALURGIA DE LOS MNE

2.1 CLASIFICACIÓN

Los MNE son sólidos compuestos de elementos estructurales denominados *cristalitas*. Existen varios tipos de MNE que pueden ser clasificados de acuerdo a la composición química y forma de sus constituyentes [7].

Habitualmente los MNE pueden ser clasificados en las siguientes categorías, (a) estructuras laminares (layered or lamellar structures), (b) estructuras de filamentos (rod or filamentary structures) y (c) estructuras equiaxiales (equiaxed structures). Dependiendo de la composición química de la menor estructura (en MNE la menor estructura se denomina cristalitas), las tres categorías puede ser agrupadas en cuatro familias, como muestra la figura 2. Por ejemplo, la categoría (c) con una misma composición química, corresponden a polvos obtenidos a través de aleado mecánico (AM) y con diferente composición química, polvos de sistemas binarios, ternarios . . . , también obtenidos por AM.

2.2 MÉTODOS PARA OBTENER MNE

Existen muchos métodos para obtener MNE, pero existen dos principios donde se pueden agrupar todos ellos. (1) procesos basados en equilibrio o cerca del equilibrio termodinámico, denominados

auto-organización o auto-ensamblado. Cuando se utiliza métodos basados en este principio, las estructuras son formadas en arreglos periódicos, en 1, 2 o 3 dimensiones (punto a punto, línea a línea o capa a capa), para así, minimizar la energía libre del sistema. Una de las ventajas de la auto organización o ensamblaje es que se pueden formar un número alto de estructuras idénticas simultáneamente, sin mayor esfuerzo. Estas estructuras son muy estables térmicamente y (2) procesos de no equilibrio termodinámico, que incluyen crecimiento bajo condiciones de cinéticas limitadas y reacciones controladas. Del punto de vista metalúrgico, los procesos de no equilibrio termodinámico son los más usados e interesantes para la metalurgia, por esa razón y por supuesto para no extender el artículo, se discutirá a continuación sólo los MNE obtenidos usando este principio.

Los procesos pueden comenzar desde una fase gaseosa, líquida o sólida. Comúnmente estos procesos se han sub-divididos en, (i) top-down y (ii) bottom-up. El primero de ellos se utiliza para aquellos procesos donde el material convencional, con un tamaño de grano grueso, es tomado y se reduce su tamaño de grano al orden de nanómetros, y el segundo se usa para referirse a los procesos que toman pequeños clusters de material con dimensiones nanométricas y son consolidados para producir un material. Los métodos más utilizados actualmente son: condensación en gas inerte, aleado mecánico, electro-depositación, solidificación rápida, depositación de vapor, co-precipitación, procesos de sol-gel, deformación plástica

severa, plasma, auto-ignición, pirolisis hidro-térmica, templado biológico, etc. [2].

2.3 PROPIEDADES DE LOS MNE

Una de las principales características de los MNE, es que un volumen significativo de la microestructura se compone de interfaces o bordes de granos, como se representa en la figura 3.

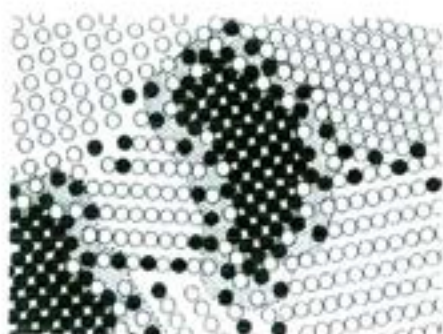


Figura 3. Representación esquemática de un metal nanoestructurado [7].

Suryanarayana et al. [9] calcularon la fracción del volumen de la microestructura en función del tamaño de grano, figura 4. En esta figura se puede observar claramente que cuando un material tiene, por ejemplo, un tamaño de grano de 10 nm (0.01 μm) posee una fracción de microestructura en borde de grano cercana a 0.2 (20%). Este hecho sin duda tiene una gran influencia sobre las propiedades de los MNE.

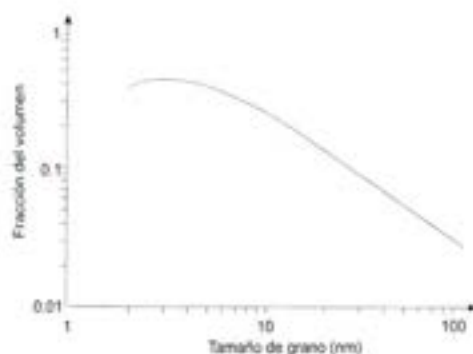


Figura 4. Fracción del volumen total de átomos que está en el borde de grano cuando disminuye el tamaño de grano [9].

Otro ejemplo fue aportado por Löfler et al. [10], quienes calcularon funciones de distribución atómica por medio de dispersión de rayos X en muestras de paladio nanocrystalino preparadas por condensación de gas inerte. Encontraron que el número de coordinación en paladio nanocrystalino es significativamente menor a

los calculados en paladio policristalino, con un tamaño de grano mayor, como se muestra la figura 5, en función del espaciamiento interatómico.

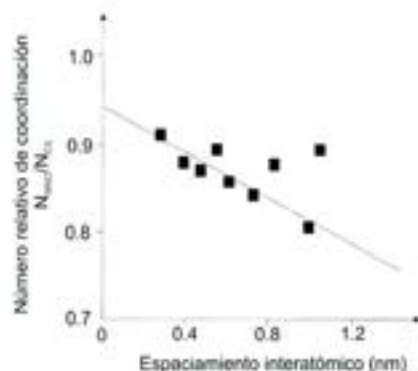


Figura 5. Número de coordinación relativo entre Pd nanocrystalino (N_{NCC}) y un cristal simple de Pd (N_{CC}) [10].

Finalmente, respecto al tamaño de grano se puede mencionar, como ha sido reportado por varios investigadores, que en MNE el tamaño de grano sigue un comportamiento log-normal [11,12], según la ecuación 1, donde x es el tamaño de cristallita, δ la varianza y m la mediana de la distribución.

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} x\delta} \exp\left\{-\frac{[\ln \frac{x}{m}]^2}{2\delta^2}\right\} \quad (1)$$

En la figura 6 se muestra un resultado interesante, ya que se compara el tamaño de grano para cobre, obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM en su sigla en inglés) y por difracción de rayos X (XRD en su sigla en inglés). Para estructuras finas, los resultados obtenidos por TEM y XRD son concordantes como se desprende de la figura 6.

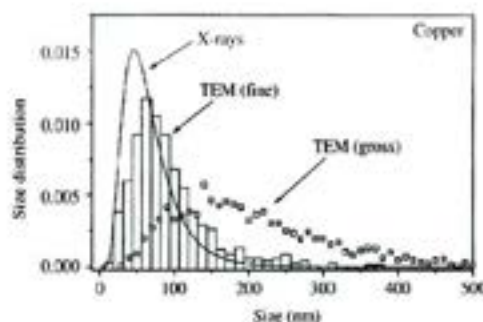


Figura 6. Distribuciones de tamaño de granos para cobre, determinados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión [11].

Debido a su alta fracción de interfase y densidad de defectos cristalinos en los MNE, presentan elevadas cinéticas de difusión. La figura 7 muestra la difusividad en diferentes defectos cristalinos en función de la temperatura para materiales fcc, (S: superficie, B: borde de grano; D: dislocación; DP: dislocación parcial y C: cristal). Se observa claramente que la mayor difusión ocurre en la superficie, borde de grano y dislocaciones, ($D^S > D^B > D^D > D^{DP} > D^C$). Un punto interesante que se desprende de la figura 7, es que el valor de la difusividad en una dislocación (D^D) puede ser mayor que la difusión en superficie libre (D^S). Corrientemente los MNE se caracterizan por presentar elevados valores de densidad de dislocaciones. Por ejemplo en los MNE obtenidos por aleado mecánico, deformación plástica severa y otros, es común encontrar valores de densidad de dislocaciones del orden de 10^{16} m/m³ [13, 14]. Por tanto, la difusión en dislocaciones se presenta como un fenómeno común en dichos materiales. En aleado mecánico se ha sugerido que la difusión en dislocaciones es importante para extender la solubilidad de sistemas con entalpía positiva de mezcla [15, 16]. La figura 8 muestra claramente como cambia la difusividad en el sistema Cu-Al cuando el tamaño de grano es disminuido. Se aprecia que para tamaños de granos menores a $0.5 \mu\text{m}$, la difusividad aumenta dramáticamente.

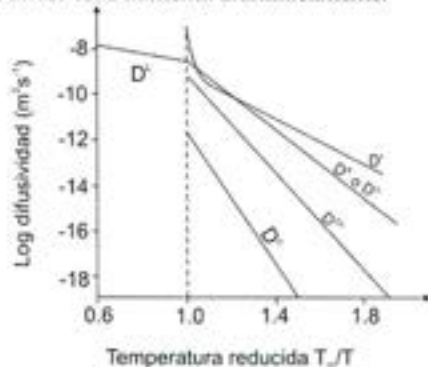


Figura 7. Valores característicos de difusividad en diferentes defectos cristalinos en materiales fcc. El eje x se entrega como temperatura recíproca reducida $(1/T)/(1/T_m) = T_m/T$; T_m : temperatura de fusión [17].

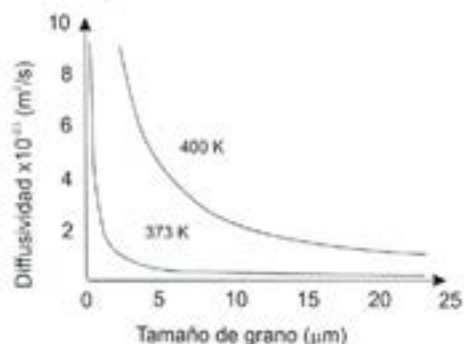


Figura 8. Cambio de difusividad en función del tamaño de grano para el sistema aluminio-cobre [18].

La dureza y resistencia mecánica también cambian en los MNE. Estos presentan un incremento en la dureza entre 4 a 5 veces mayor en comparación con su equivalente, con tamaño de grano del orden de micrones [19]. El incremento de dureza y resistencia es debido a una combinación de varios parámetros, dentro de los cuales, uno de los más importantes, es el tamaño de grano. Aplicando la relación de Hall-Petch (HP), ecuación 2, donde, σ es el esfuerzo, H la dureza, d el tamaño de grano y σ_0 y H_0 constantes, se ha reportado un incremento de la dureza o resistencia en MNE, como muestra la figura 9 para Fe [20], Nb₃Sn, Ti-24Al-11Nb [21], γ -TiAl [22] y aleaciones Ni₃Al con dispersión de óxidos.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

$$H = H_0 + kd^{-1/2}$$

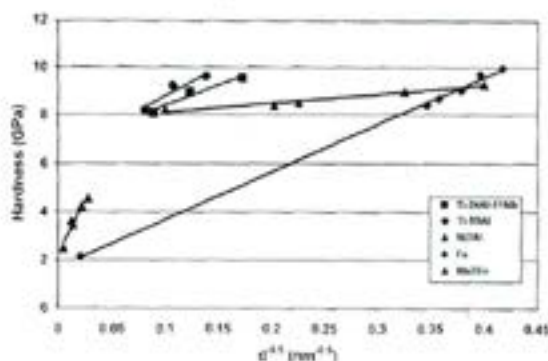


Figura 9. Variación de la dureza en función de $d^{-1/2}$ para varios MNE [2].

Nieh and Wadsworth [23] y otros autores [2] han reportado un comportamiento inverso de la relación de Hall-Petch. La figura 10 muestra lo mencionado para nanocristales de Cu, Pb. Este hecho se explica debido a que, cuando el tamaño de grano disminuye más de un cierto valor crítico, se activan procesos de relajación en el borde de grano, disminuyendo la resistencia. Para la relación de HP existe un límite que está debajo del valor teórico, debido a que el mecanismo de endurecimiento en metales está basado en la interacción de dislocaciones con obstáculos, tales como partículas de segunda fase y límites de granos, principalmente. Cuando el tamaño de grano se aproxima a cero, el material básicamente es amorfo y el efecto de endurecimiento debido a los bordes de granos desaparece, como muestra la figura 11.

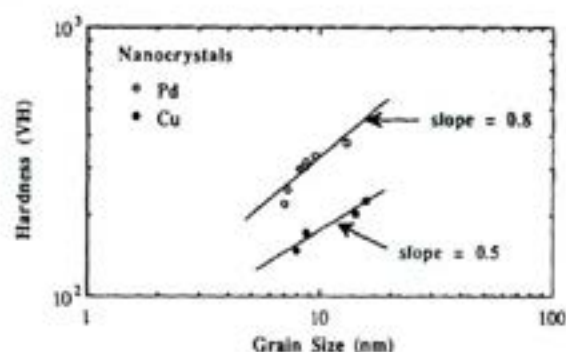


Figura 10. Dureza en función del tamaño de grano para nanocristales de Pd y Cu, ambos materiales exhiben un comportamiento inverso de la relación Hall-Petch [23].

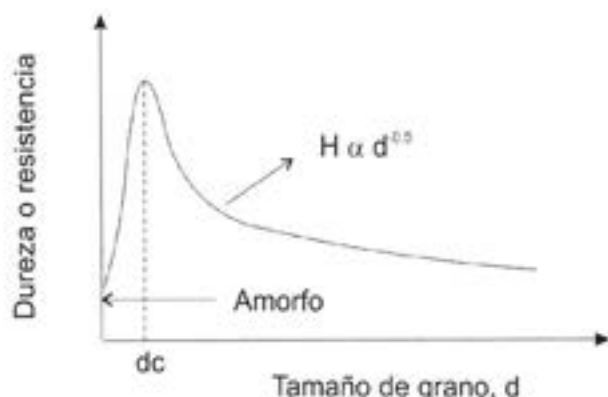


Figura 11. Diagrama esquemático de la variación de la dureza o resistencia en función del tamaño de grano. La dureza o resistencia máxima es alcanzada a un valor crítico d_c de tamaño de grano [23].

Por ejemplo, el amorfo del Al_2O_3 es más blando que el $Al_2O_3-\gamma$ y $Al_2O_3-\alpha$ policristalinos [24]. Desde la figura se observa que los MNE alcanzan un valor máximo de dureza o resistencia a un tamaño de grano crítico, d_c . Si se considera que el límite menor de una fuerza repulsiva por unidad de largo entre dos dislocaciones de borde, ver figura 12, esta dada por la ecuación 3.

$$f = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Donde G ; es el modulo de corte, b el vector de Burger, ν la razón de Poisson y λ la distancia entre las dislocaciones. Esas dos dislocaciones se moverán a su posición de equilibrio cuando la fuerza repulsiva entre ellas sea cancelada por la fuerza externa aplicada $\sigma_{app} b$, donde σ_{app} es el esfuerzo aplicado.

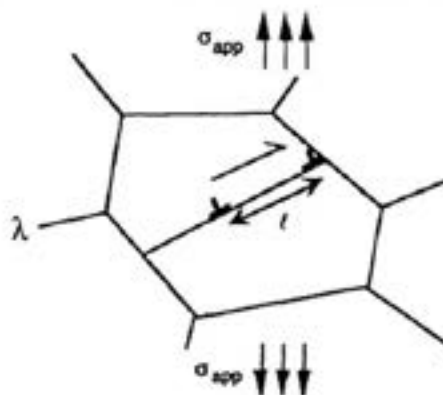


Figura 12. Apilamiento de dislocaciones en límites de grano [23] ($l =$

Finalmente desde la ecuación 3, y asumiendo que la dureza es alrededor de $3\sigma_{app}$ y $\tau_{app} = (\sigma_{app}/2)$, entonces se puede demostrar que la distancia de equilibrio d_c entre las dos dislocaciones es:

$$d_c = \frac{3Gb}{\pi(1-\nu)H} \quad (4)$$

Esta expresión muestra que en principio, cuando el tamaño de grano d , es menor que d_c , no habrá apilamiento de dislocaciones y la relación HP no se cumplirá. Algunos valores de d_c calculados por medio de la ecuación 4, para algunos metales se entregan en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de tamaño crítico d_c .

	G (GPa)	b (nm)	ν	H (GPa)	d_c (nm)	d' mín
Cu	77	0.256	0.34	15	19.3	7 [25]
Pd	51	0.275	0.52	25	11.2	7 [26]
Fe	81	0.248	0.29	8.0	3.4	3 [27]
Ni	76	0.249	0.31	10.5	2.5	7.5 [28]

d' tamaño de grano mínimo reportado

Por otra parte, desde el punto de vista de la ductilidad, se ha establecido que la disminución del tamaño de grano, decrece la temperatura de transición dúctil-frágil (TTDF), por tanto, los MNE presentan menores valores de TTDF que sus contrapartes con granos gruesos. Otro aspecto interesante, dice relación con la razón de deformación (ϵ) durante el creep. La expresión 5 expresa la razón de deformación en función de varios parámetros. Donde, σ es el esfuerzo aplicado, Ω el volumen atómico, Δ el ancho del borde de grano, D_b la difusividad en el borde de grano, d el tamaño de grano, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y B una constante. La expresión 5 muestra que la razón de deformación es fuertemente dependiente del tamaño de grano.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{B\sigma \Omega \Delta D_b}{d^3 kT} \quad (5)$$

Inspeccionando la ecuación se puede ver que si el tamaño de grano disminuye, por ejemplo, desde 10 μm a 10 nm, la razón del creep incrementa nueve órdenes de magnitud. Este fenómeno ha permitido observar deformación plástica en compresión de cerámicos a bajas temperaturas, tales como CaFe_2 (80°C) y TiO_2 (180°) [29].

En resumen se puede decir que algunos de los rasgos característicos de los MNE son: a) la cantidad de átomos en bordes de grano y/o interfaces es significativo, b) la densidad de defectos cristalinos es elevada, c) existen efectos cuánticos que dominan las propiedades electrónicas, d) las propiedades magnéticas son completamente diferentes de sus similares con tamaños de granos gruesos, e) el comportamiento dinámico de los átomos dentro de las nanoestructuras es diferente, resultando la estabilidad térmica un rasgo importante.

2.2 BREVES ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE MNE

Uno de los principios básicos utilizados para la obtención de MNE es usar procesos que permitan sacar y alejar los materiales del equilibrio termodinámico. Como se mencionó en párrafos anteriores, existen varios métodos al respecto. La tabla 3 muestra los cálculos realizados por Froes et al. [30], donde se compara el máximo alejamiento del equilibrio que pueden realizar algunos procesos normalmente usados. Si se comparan los valores dados en esta tabla, con los datos de entalpía estándar de fusión y vaporización pertenecientes a algunos metales, ver figura 13, se observa claramente que todos los procesos, excepto el trabajo en frío, entregan en promedio una energía similar a la entalpía estándar de fusión y sólo el proceso de condensación desde la fase vapor, entrega valores de energía cercanos a la entalpía estándar de vaporización. Analizando brevemente la figura 13 queda claro que los procesos de no-equilibrio pueden elevar la energía libre de Gibbs de una fase sólida a valores que poseen su fase líquida mediante cambio de temperatura, presión o energía mecánica, como se muestra en la figura 14.

Tabla 3. Comparación del máximo alejamiento del equilibrio de diferentes procesos [30].

Proceso	Razón efectiva de enfriamiento (K/s)	Máximo alejamiento del equilibrio (kJ/mol)
Temple al estado sólido	103	16
Solidificación rápida	105-108	24
Aleado Mecánico		30
Trabajo en frío		1
Irradiación/implantación de iones	1012	30
Condensación desde vapor	1012	160

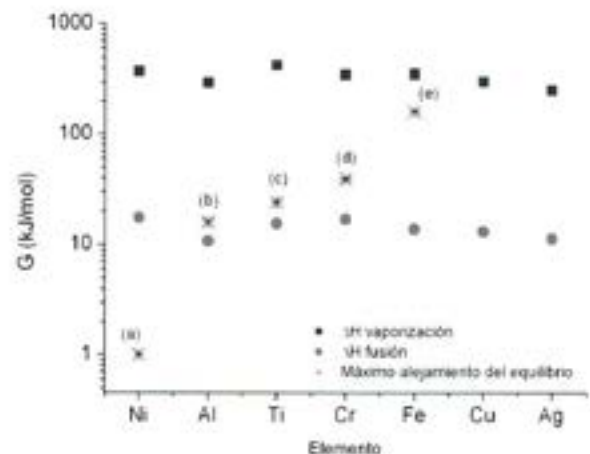


Figura 13. Comparación de entalpías estándar de fusión y vaporización con la máxima energía de alejamiento del equilibrio entregada por la tabla 3, (a) trabajo en frío, (b) temple al estado sólido, (c) solidificación rápida, (d) aleado mecánico e implantaciones de iones y (e) condensación desde vapor.

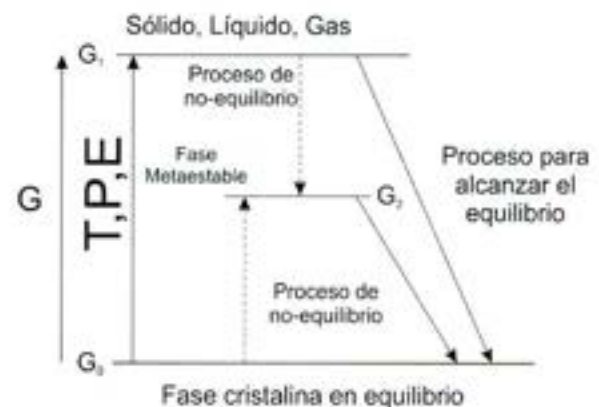


Figura 13. Esquema del cambio de energía libre de Gibbs debido a la aplicación de procesos de no-equilibrios [2].

Para estimar el alejamiento del equilibrio en algunos procesos y el aumento de energía libre de Gibbs se pueden usar algunas de las siguientes relaciones.

a) Vapor sobreenfriado:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{p}{p_e} \right) \quad (6)$$

$$p_e = A e^{-\frac{\Delta H_b}{RT}} \quad (7)$$

Donde, p_e es la presión de equilibrio, p la presión actual y ΔH_b entalpía de ebullición.

b) líquido sobre-enfriado:

$$\Delta G = \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \quad (8)$$

$$\Delta H_f = RT_f \quad (9)$$

Donde, ΔH_f es la entalpía estándar de fusión y T_f la temperatura de fusión.

c) Alta densidad de dislocaciones:

$$\Delta G = \xi \rho v \quad (10)$$

Donde, ξ es la energía elástica de la dislocación por unidad de largo, ρ la densidad de dislocaciones y v el volumen molar.

d) Disminución de tamaño de grano:

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{A}{V} \right) v \quad (11)$$

Donde, γ es la energía de superficie, A área total, V volumen total y v el volumen molar

Un ejemplo del efecto de la energía almacenada en bordes de granos y dislocaciones fue entregado por Aguilar et al. [13], usando las ecuaciones 10 y 11. Ellos reportaron un aumento de solubilidad de 8% en peso de Cr en Cu, por medio de aleado mecánico. Este hecho es importante, si se considera que el sistema Cu-Cr posee una entalpía positiva de mezcla, en otras palabras, presentan inmiscibilidad al estado sólido. Estos autores mostraron que por medio de aleado mecánico se logra aumentar la energía libre de Gibbs en el sistema Cu-Cr por sobre la necesaria para formar una solución sólida Cu-3 y 8% en peso de Cr. La fuerza motriz para obtener el aumento de

solubilidad, es producto de la energía almacenada en bordes de granos y dislocaciones, principalmente. A 50 horas de molienda, el tamaño de grano o tamaño de cristalita y la densidad de dislocaciones calculados fueron alrededor de 8 nm y 8×10^{16} m/m³, lo que significa un aumento de energía libre de Gibbs alrededor de 6.5 y 1.5 kJ/mol, respectivamente. La suma entrega un valor aproximado de 8 kJ/mol, y al ser comparado con los datos para Cu, mostrado por la figura 13, queda demostrado que las aleaciones señaladas han aumentado su energía libre de Gibbs a valores cercanos a cobre líquido, como fue mencionado en párrafos anteriores.

La figura 14 muestra un esquema de la, energía libre de Gibbs versus composición, que explica la extensión de la solubilidad del sistema mencionado. Los procesos de no-equilibrio como el aleado mecánico introducen defectos cristalinos que aumentan las curvas de energía libre de Gibbs, y ello sirve de fuerza motriz para cambiar la solubilidad de Cr en Cu.

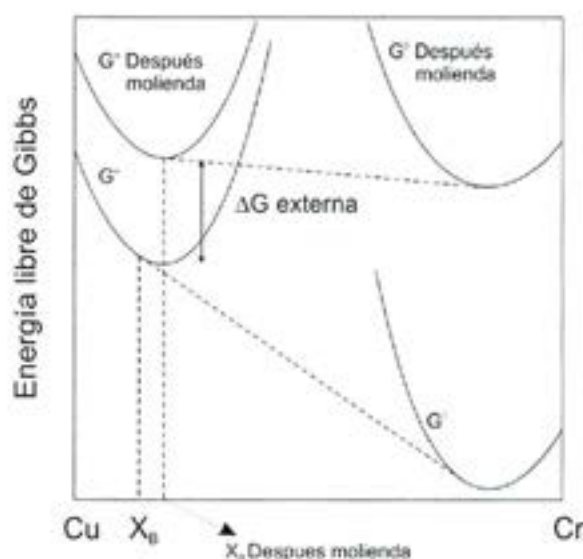


Figura 14. Cambio de las curvas de energía libre de Gibbs debido a la presencia de defectos cristalinos en los polvos de cobre, cromo y molibdeno [13].

Recientemente se ha sugerido que existe una relación lineal de la diferencia de entalpía entre un líquido sobre-enfriado (fase nanocristalina o amorfa) y la del metal policristalino (ΔH^{l-c}). La diferencia entre la entalpía de cristalización (ΔH^{m-c}) y ΔH^{l-c} es la entalpía de exceso, ΔH^{c-nc} , la cual puede ser expresada como:

$$\Delta H^{c-nc} = \Delta H^{m-c} - \Delta H^{l-c} \quad (12)$$

Si se considera que la entalpía de exceso en MNE es debido a bordes de grano y dislocaciones, ΔH^{c-nc} , puede ser expresada, consi-

derando las ecuaciones 10 y 11, como:

$$\Delta H^{c \rightarrow nc} = 2\gamma \frac{V}{d} + \xi \rho v \quad (13)$$

Al graficar $\Delta H^{c \rightarrow nc}$ en función de $1/d$ y ρ se obtiene un plano, si se extrapola el plano a $\Delta H^{c \rightarrow nc} = \Delta H^{c \rightarrow a}$, donde $\Delta H^{c \rightarrow a}$ es la diferencia entre la entalpía de la fase amorfa y la fase policristalina. Así la entalpía para formar MNE será igual a la del estado amorfo, donde el límite termodinámico estará dado por el tamaño de grano límite.

3) APLICACIONES TECNOLOGICAS

Sin lugar a dudas que los MNE tienen una amplia gama de aplicaciones. MNE con precipitación de pequeñas partículas desde soluciones sobresaturadas, es probablemente el más eficiente método para generar materiales con alta resistencia mecánica y tenacidad. Para interfaces incoherentes varias nuevas aplicaciones han surgido en MNE equiaxiales. Con MNE se ha logrado obtener materiales más duros y resistentes, tales como WC-Co, vidrios metálicos parcialmente cristalizados (FINEMET) con excelentes propiedades ferromagnéticas, MNE magnéticos con una alta densidad de grabación de información que consisten en capas nanométricas de hierro alternadas con delgadas capas de amorfos con composiciones tales como, Fe/FeCrB, NiFe, FeC, FeAl/SiN [31], nanocompositos con partículas ferromagnéticas dispersas en una matriz no magnética para enfriamiento magneto-calórico [32], cerámicas nanoestructuradas para catalizadoras [33], piezas para magnetorresistencias compuestas de cristales nanométricos de Co en una matriz de Cu [34], almacenadores de hidrógeno [35], materiales generadores de potencia termoeléctrica [36], biomateriales con buenas propiedades fisiológicas y biocompatibles con los requerimientos necesarios [37].

Finalmente se puede decir que la nanotecnología y los nanomateriales tienen amplio campo de desarrollo, con interesantes desafíos y un auspicioso futuro.

4) REFERENCIAS

1. T.T. Tsong, *Mater. Sci. Eng. A*, 286 (2000) 87-90.
2. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and mill*, Marcell Dekker. Primera edición., USA, 2004.
3. D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, S. Majan. Editors. *The Encyclopedia of Advanced Materials*. Oxford: Pergamon Press, 1994.
4. www.LuxResearch.com (diciembre de 2006)
5. www.nano.gov (abril de 2007)
6. A. Gutiérrez, Reducción de riesgo en innovación, USM 3 Conference, Technology Business Network, Sep., 2005, Valparaíso, Chile
7. H. Gleiter, *Acta Mater.* 48 (2000) 1-29.
8. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 3-15.
9. C. Suryanarayana, D. Mukhopadhyay, S.N. Patankar, F.H.J. Froes, *Mater. Res. Soc.* 7 (1992) 2114-2119.
10. J. Löffler, J. Weissmüller, H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 567-570.
11. T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, A. Borbély, *J. App. Cryst.* 34 (2001) 298-310.
12. C.E. Krill, R. Birringer, *Philos. Mag. A* 77 (1998) 621-640.
13. C. Aguilar, V. Martínez, J.M. Palacios, S. Ordoñez, O. Pavez, *Scrip. Mater.* In press.
14. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Progress Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
15. J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Jonson, *J. App. Phys.* 73 (1993) 131-41.
16. R.B. Schwarz, 269 (1998) 665-674.
17. R.W. Balluffi, S.M. Allen, W.C. Carter, *Kinetics of Materials*, A John Wiley & Sons, INC., Publication, USA, 2005.
18. L. Lai M.O., *Mechanical alloying*, Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.
19. C. Suryanarayana, *Int. J. Non-Eqm. Process*, 11 (1988) 325-345.
20. Y.S. Cho, C.C. Koch, *Mater. Sci. Eng. A* 141 (1991) 139-148.
21. C. Suryanarayana, G.E. Korth, F.H. Froes, *Metall. Mater. Trans. A* 28 (1997) 293-302.
22. J.S.C. Jang, C.C. Koch, *Scrip. Metall.* 22 (1988) 677-682.
23. T.G. Nieh, J. Wadsworth, *Scrip. Metall et Mater.*, 25 (1991) 955-958.
24. J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 2259-2263.
25. C. Aguilar, Estudio de la evolución estructural NC en el AM de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo, tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, USACH, 2006, Santiago, Chile.
26. J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Johnson, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1980-1983.
27. Z. Caamaño, G. Pérez, L.E. Zamora, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, *J. Non-Cryst. Solids* 287 (2001) 15-19.
28. M. Schneider, K. Pischang, H. Worch, G. Fritsche, P. Klimanek, *Mater. Sci. For.* 343 (2000) 873-879.
29. J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* 330 (1987) 556-558.
30. Froes E.H., Suryanarayana C., Russell K.C. Ward M. *Proceeding of Symposium held at Materials Week. The Minerals, Metals &*

- Materials Society (TMS) and the Materials Information Society (ASM International), 1994, pp. 1-21.
31. H.J. de Witt, C.H.M Wittmer, F.W.A. Dirne, *Adv. Mater.* 3 (1991) 356-361.
32. R.D. McMichael, R.D. Shull, L.H. Bennett, C.D. Fuerst, J.F. Herbst, *Nanostruct Mater.* 2 (1993) 277-283.
33. A. Tschöpe, J. Ying, *Nanostruct. Mater.* 4 (1994) 617-623.
34. A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Cared, A.P. Young, S. Zhang, E.E. Spada, E.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3745-3748.
35. D.D. Beck, R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2840-2845.
36. M. Umemoto, S. Shiga, K. Raviprasad, I. Okane, *Mater. Sci. For.* 179 (1995) 165-170.
37. W. Kim, Q. Zhang, E. Saito, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5401-5405.



INCOMETAL S.A
FUNDICIÓN Y MAESTRANZA

*Incometal S.A. Producción, Distribución
y Comercialización de Productos Fundidos
de Alta Calidad*

Caupolicán 8999 - Quilicura - Santiago - Chile
Fono: (2) 6238116 - Fax: (2) 623 8131
E-mail: incometal@incometal.cl - www.incometal.cl