

LOS NANOMETALES

Asdrúbal Valencia Giraldo
Profesor Emérito.
Ingeniería de Materiales
Universidad de Antioquia
e-mail: avalencg@gmail.com

INTRODUCCIÓN

En este contexto nanometalurgia se refiere al estudio y trabajo de los metales nanoestructurados y se considera en varios de sus muchos aspectos. Los metales nanoestructurados son los que tienen características estructurales que son menores de 100 nm en al menos una dimensión.¹ Esas características normalmente se producen por el procesamiento («nano estructuración») de los metales mediante uno de los muchos métodos disponibles.

Este tipo de metales son un campo activísimo de investigación y desarrollo y por esta razón en esta revisión se resumirán los principales métodos de procesamiento, las propiedades que se obtienen, las dificultades en la obtención y preservación de esas estructuras, las principales aplicaciones y las líneas de trabajo actuales y futuras.

1. EL PROCESAMIENTO

Hay toda una serie de métodos para producir nanoestructuras: mecánicos, químicos o combinación de ellos. Puede ser un enfoque en dos pasos como la condensación en gases inertes o un solo paso como la deformación plástica severa (DPS).²

Uno de los métodos más usados –sobre todo para los materiales magnéticos– es la aleación mecánica en molino de bolas de alta energía (MBAE). En este caso una mezcla de polvos se introduce al molino de bolas y se somete a los impactos de alta energía entre ellas. Este proceso fue desarrollado por Benjamin y sus colaboradores en la International Nickel Company a finales del decenio de 1960.³ Se encontró que este método podía producir exitosamente dispersiones finas y uniformes de partículas de óxido (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ThO_2) en superaleaciones de base níquel, que no se podían hacer por los métodos convencionales de la metalurgia de polvos. Esto cambió el método tradicional para producir materiales a temperatura elevada, pues además de lograr la síntesis del material, la molienda en MBAE es una manera de modificar las condiciones bajo las cuales tienen lugar las reacciones químicas, ya sea cambiando la reactividad de los sólidos molidos (activación mecánica –aumento de las tasas de reacción, disminución de la temperatura de los polvos– o induciendo reacciones químicas durante la molienda: mecano química). Más aún, es una forma de inducir transformaciones de fase en los polvos iniciales cuyas partículas tienen todas la misma composición química: amorfización o transformaciones polimórficas de compuestos, desordenamiento de aleaciones ordenadas, etc.

Como los polvos se sueldan y fracturan en frío durante la aleación mecánica, es crítico establecer el balance entre los dos procesos para alear exitosamente. El sistema más usado es el molino de bolas planetario puesto que se requiere muy pequeña cantidad de polvo y entonces es especialmente adecuado para el laboratorio. El molino consiste en un disco que

gira (como un tocadiscos) y dos o cuatro cilindros, Figura 1. El disco gira en una dirección y los cilindros en la opuesta. Las fuerzas centrífugas, creadas por la rotación del cilindro alrededor de su propio eje junto con la rotación del disco, se aplican a la mezcla de polvos y bolas en el recipiente. La mezcla de polvos se fractura y se suelda bajo impactos de elevada energía.⁴

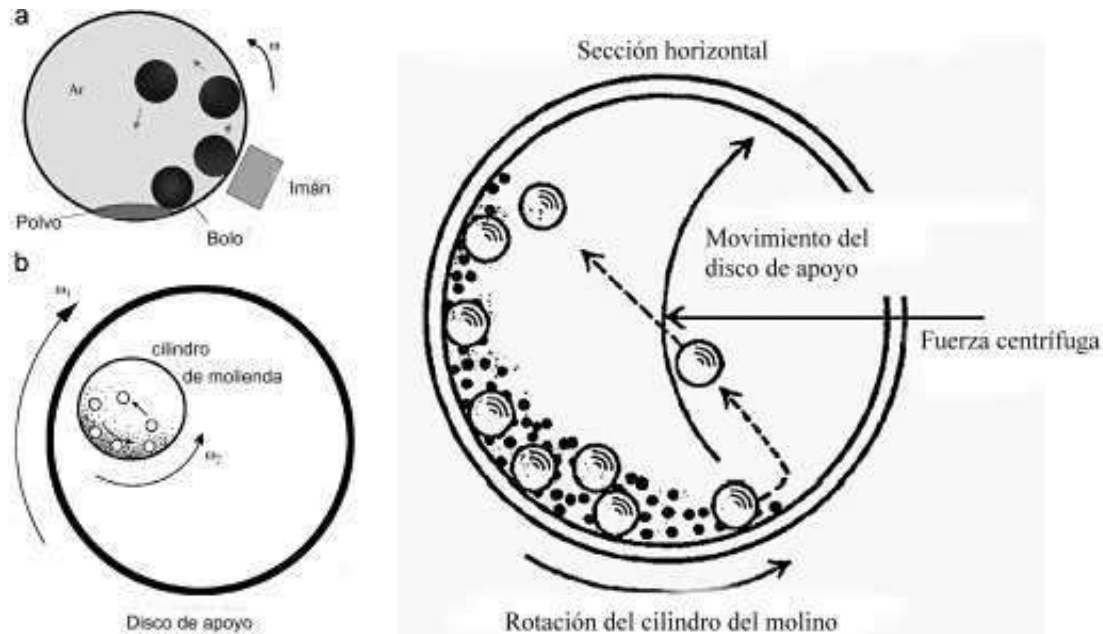


Figura 1. Vista esquemática del movimiento de la mezcla de polvo y bolas [5], [6].

La Figura 1 muestra los movimientos de las bolas y el polvo. Como las direcciones de rotación del cilindro y el disco son opuestas, las fuerzas centrífugas se sincronizan alternativamente. Entonces la fricción que resulta de las bolas duras y la mezcla de polvo se muele alternativamente sobre la pared interior del cilindro y golpeando la pared opuesta. La energía de impacto de las bolas en la dirección normal alcanza un valor de hasta 40 veces el de la aceleración gravitacional. Por tanto, el molino de bolas planetario se puede usar para molienda de alta velocidad, Figura 2.^{7,8}

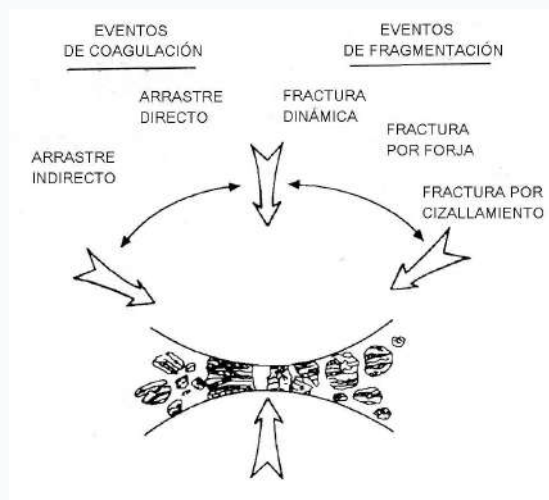


Figura 2. Esquema de los eventos que ocurren durante la colisión entre el polvo y las bolas [8].

Durante el proceso de molienda en MBAE, las partículas de polvo se someten a un impacto de elevada energía y micro estructuralmente el proceso se puede dividir en cuatro etapas: (a) etapa inicial, (b) etapa intermedia, (c) etapa final, y (d) etapa de completamiento.

- (a) en la etapa inicial, las partículas de polvo son aplastadas por las fuerzas de compresión debido a las colisiones entre las bolas. El micro forjado lleva a cambios en las formas de las partículas individuales, o el apiñamiento de las partículas que son impactadas repetidamente por las bolas con elevada energía cinética. Sin embargo, tal deformación de los polvos no muestra cambio neto en la masa.
- (b) En la etapa intermedia ocurren cambios significativos, la soldadura en frío se hace más importante. La mezcla íntima de los constituyentes polvorientos decrece la distancia de difusión al nivel de los micrómetros. La fractura de las soldaduras en frío es dominante en esta etapa. Aunque ocurre alguna disolución, la composición química del polvo aleado todavía es homogénea.
- (c) En la etapa final son evidentes el refinamiento y la reducción del tamaño de partícula. La microestructura de la partícula también aparece más homogénea en la escala microscópica que en las etapas anteriores y se pueden haber formado ya verdaderas aleaciones.
- (d) En el estado de completamiento las partículas de polvo poseen una estructura metaestable extremadamente deformada. En esta etapa, las láminas ya no se resuelven por microscopía óptica. La aleación mecánica más allá de esta etapa no puede mejorar físicamente la distribución dispersoide. Entonces se forma una aleación real con una composición similar a la de los constituyentes de inicio.

Para los materiales nanocrystalinos preparados por este método una gran preocupación es la contaminación de las superficies e intercaras. En particular la contaminación mecánica debida a los aparatos (Fe o WC) así como del gas del ambiente (trazas de impurezas como O₂, N₂ en los gases nobles) en el MBAE. Sin embargo, usando velocidades y tiempos óptimos se puede reducir efectivamente la contaminación. Más aún, los materiales dúctiles pueden formar un recubrimiento delgado sobre las herramientas que reduce tremendamente la contaminación. La contaminación atmosférica se puede minimizar o eliminar sellando el recipiente con anillo O flexible después de que el polvo se ha cargado con el gas inerte. Además de la contaminación, el tiempo excesivo de procesamiento, el no control de la morfología de las partículas, y la deformación residual en la fase cristalizada, son otras desventajas del proceso en el MBAE.

No obstante las mencionadas dificultades, el procesamiento en MBAE ha llamado mucho la atención y ha inspirado numerosas investigaciones, debido a sus resultados, sus variadas aplicaciones y los valores científicos potenciales y reales.

Debido a que los cambios estructurales y las reacciones químicas son inducidos por la energía mecánica más que por la térmica, son posibles reacciones a temperaturas bajas y por tanto su naturaleza es de no equilibrio.^{9,10}

Así pues la molienda en MBAE a temperaturas criogénicas es una variación en la cual los polvos metálicos se muelen en un lodo criogénico (N₂ líquido) o a temperaturas criogénicas de modo que se obtengan nanoestructuras. Se sabe que el enfriamiento de los polvos es una manera efectiva de acelerar el proceso de fractura. Además, las temperaturas tan bajas suprimen los procesos de recuperación y recristalización propiciando un rápido refinamiento del grano.¹¹⁻¹³ Este tamaño de grano depende del balance entre dos factores: (1) la creación

de defectos y (2) la recuperación durante la deformación plástica. Por consiguiente en cualquier material con una recuperación más rápida será más difícil obtener una suficiente acumulación de defectos para el refinamiento del grano. La cinética de la recuperación es una función fuerte de la temperatura. Se sabe que la recuperación dinámica se puede suprimir efectivamente por molienda a temperatura criogénica en muchos metales y aleaciones. La generación de defectos también depende de la temperatura de molienda y si es baja la deformación plástica se ve limitada y por consiguiente la obtención de defectos no es suficiente para refinar el grano.¹⁴

El molino de bolas a temperaturas criogénicas, Figura 3, se ha usado exitosamente para sintetizar varios metales y aleaciones nanoestructurados incluyendo materiales dúctiles como las aleaciones de aluminio.^{15 - 20} Normalmente cuando se muelen estos materiales hay una fuerte tendencia de las partículas a adherirse a las paredes del cilindro y a aglomerarse para formar partículas grandes. Todo esto se evita con la temperatura criogénica.²¹

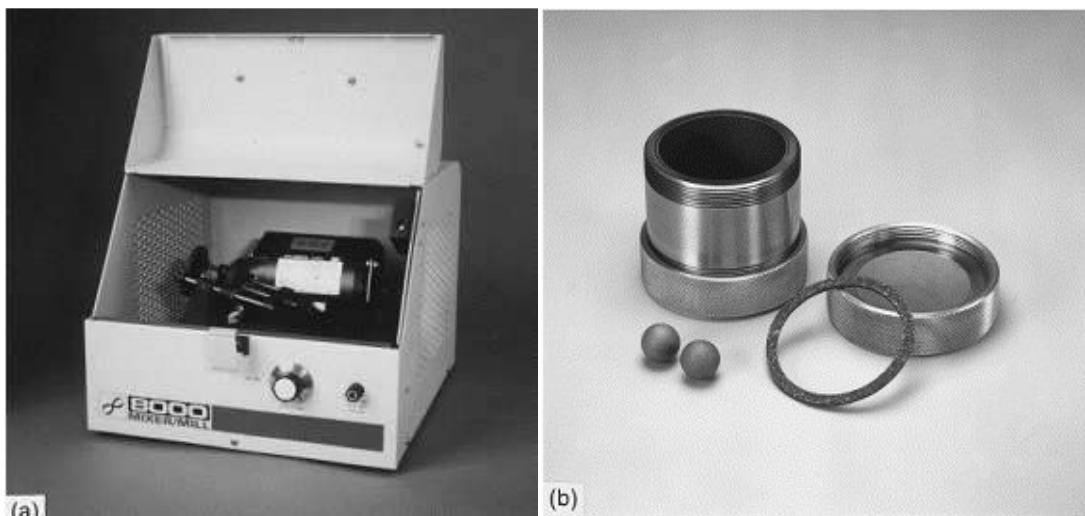


Figura 3. (a) Un molino de bolas ensamblado, (b) Cilindro de carburo de tungsteno con la tapa, el sello y las bolas [22].

De otro lado, la deformación plástica severa (DPS) se sabe que es un método efectivo para la obtención de nanoestructuras imponiendo intensas deformaciones plásticas en metales y aleaciones.^{23, 24} Ejemplos de este método son la aleación mecánica y el desgaste mecánico para preparar polvos. La DPS tiene ventajas significativas sobre otras técnicas como la condensación en gas inerte y la molienda en MBAE. Primero, porque tiene la posibilidad de producir muestras masivas sin introducir porosidades residuales o contaminación. Segundo, el procesamiento por DPS convencional se puede aplicar con relativa facilidad a un amplio espectro de metales y aleaciones. El mismo tipo de procesamiento fundamental se ha utilizado para producir materiales masivos con capas superficiales nanocristalinas mientras el interior permanece con grano grueso.²⁵

Se debe anotar que la mayoría de las funciones del material se pueden relacionar con el comportamiento de la superficie, sea iniciación de la fractura por fatiga, desgaste, fricción, corrosión, etc.²⁶ Por consiguiente, tal modificación superficial de la estructura y las propiedades tiene un efecto significativo sobre el comportamiento global y su vida en servicio.

Hay diferentes variantes de tales técnicas para modificar la superficie basadas en DPS, como el granallado ultrasónico, granallado de alta energía,²⁷ tratamiento de desgaste mecánico superficial,²⁸ y nanocrystalización y endurecimiento superficial.²⁹

Sin embargo, para producir materiales nanoestructurados masivos, desde el trabajo pionero de Vasiliev y sus colaboradores³⁰ se han ido depurando las técnicas. En el año 2000 el mismo grupo de investigadores formuló tres requerimientos para obtener materiales nanoestructurados: el material de grano fino debe tener predominantemente límites de grano de ángulo elevado, la estructura debe ser uniforme en todo el volumen de la muestra y las grandes deformaciones plásticas no deben generar daño interno o grietas.³¹ Los métodos tradicionales de deformación como la laminación y el trefilado no pueden reunir estos requerimientos. Por consiguiente se han desarrollado técnicas especiales, como la unión con laminación acumulativa, (accumulative roll bonding ARB), la forja multiaxial, la extrusión con torsión y otras, pero las que más han llamado la atención y han permanecido son la Compresión Angular de Canal Igual, CACI, *Equal Channel Angular Pressing (ECAP)*, también conocida como Extrusión Angular de Canal Igual, *Equal Channel Angular Extrusion (ECAE)*, que es probablemente la más antigua y fue desarrollada por Segal y sus colaboradores,^{32,33} y la torsión a alta presión (high-pressure torsion HPT).

En la CACI un lingote del material se prensa en una matriz que consiste en dos canales de secciones rectas idénticas, que se intersectan en un ángulo ϕ , normalmente $60^\circ < \phi < 135^\circ$ y muy a menudo $\phi = 90^\circ$ Figura 4. Algunas matrices tienen un ángulo redondeado ϕ y otros tienen ϕ .

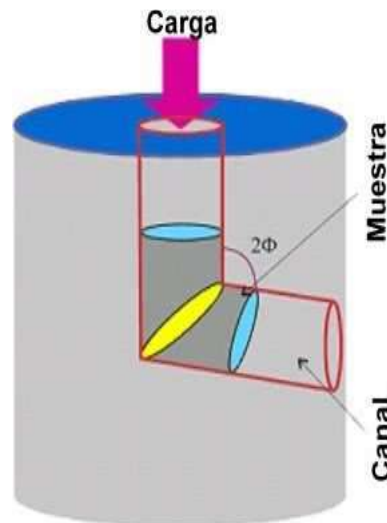


Figura 4. Vista esquemática de la Compresión Angular de Canal Igual, CACI [34].

En la vecindad del plano de intersección de los dos canales el material experimenta una deformación plástica severa, que es principalmente de carácter cizallante. Al pasar los dos canales la muestra conserva su forma excepto en las pequeñas porciones de los extremos, Figura 5.

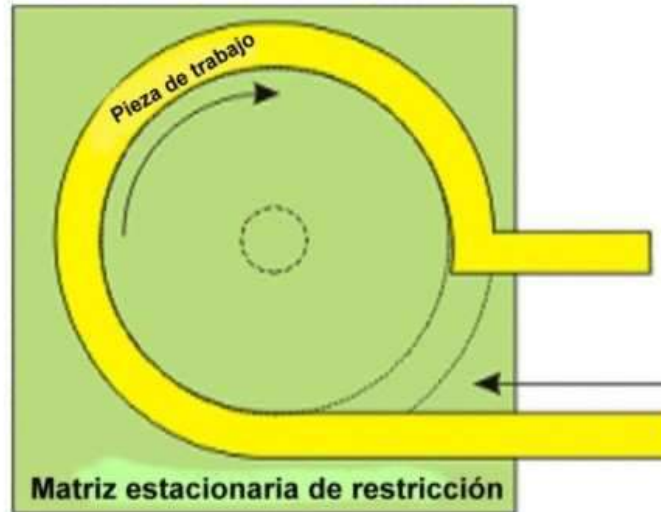


Figure 5. Vista esquemática del montaje para CACI [35].

Otros desarrollos incluyen la CACI con canales paralelos y la conformación continua con CACI.³⁶

La técnica de la torsión a alta presión (high - pressure torsion HPT) se basa en el aparato de yunques de Bridgeman, Figura 6, donde dos yunques opuestos aplican a la muestra una elevada presión combinada con una rotación que genera cizallamiento.



Figura 6. Yunques de Bridgeman [37].

La posibilidad de formación de una estructura nanocrystalina por este método fue demostrada por primera vez por el grupo de Valiev en 1993.³⁸ Una muestra en forma de disco se pone entre dos yunques y se somete a presión elevada (hasta 5 GPa), Figura 7a. La rotación de uno de los yunques hace que la muestra se deforme por torsión. Unos cinco giros del yunque son normalmente suficientes para formar una microestructura homogénea con un grano de unos 100 nm y en algunos metales y aleaciones de elevado punto de fusión puede ser de 50 nm. Este método permite la preparación de muestras con diámetros hasta de 20 mm y espesores de 0.2 mm, que son adecuadas para los estudios fundamentales de las relaciones estructura –

propiedades en los nanomateriales.^{39, 40} La técnica se ha refinado usando anillos en vez de discos, Figura 7b.⁴¹

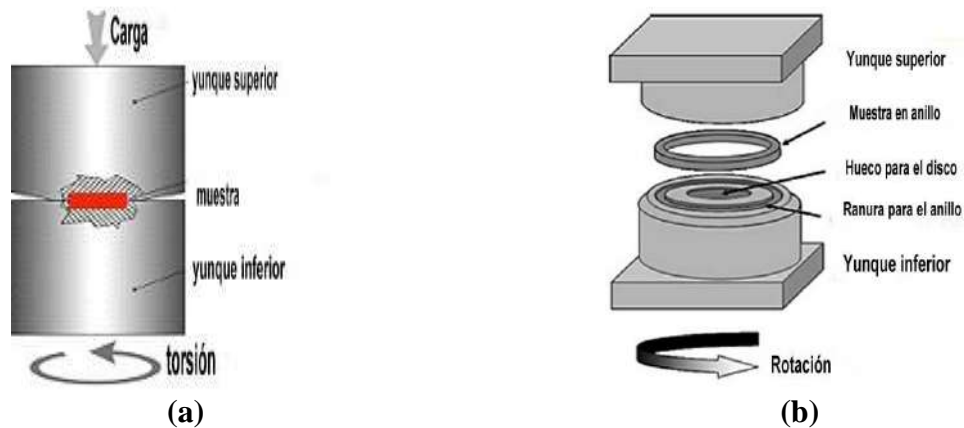


Figura 7. Esquema de la técnica de la torsión a alta presión, con disco y con anillo [42], [43].

La ya mencionada técnica de evaporación – condensación en gas inerte, en la cual se forman nanopartículas mediante la evaporación de una fuente metálica en un gas inerte, se ha usado ampliamente en la síntesis de partículas ultrafinas de metal desde el decenio de 1930. Pero, aunque la tecnología es vieja, la aplicación a la producción de polvos realmente manométricos es relativamente reciente

La forma básica del método es evaporar el metal ya sea por calentamiento por resistencia⁴⁴, evaporación con laser⁴⁵ o por pulverización⁴⁶ dentro de una cámara a unos 10^{-7} torr y llenada con gas inerte como argón.

El vapor metálico migra de la fuente caliente hacia el gas inerte más frío por una combinación de flujo convectivo y difusión y los átomos evaporados chocan con los átomos del gas dentro de la cámara. Por último las partículas se reúnen para la consolidación subsiguiente, normalmente por deposición sobre una superficie enfriada con nitrógeno líquido, Figura 8.⁴⁷

Las partículas recogidas de esta manera están altamente concentradas en el sustrato de deposición. El raspado y compactación se hace dentro de un ambiente limpio para asegurar la limpieza de la superficie del polvo (minimizar la formación de óxido) y minimizar los problemas asociados con el gas.^{48, 49}

La electrodeposición es otro método de fabricación de nanometales porque es menos costoso, requiere poco equipamiento y es adecuado para preparar materiales metálicos nanocristalinos y nanofásicos (metales, aleaciones, aleaciones moduladas en su composición y compuestos) ya sea como recubrimientos o como objetos, incluso de formas complejas (láminas, alambres, electro formas). La baja temperatura de procesamiento (cercana a la ambiente) minimiza la interdifusión o las reacciones químicas. El espesor de la película se puede controlar con precisión con la carga consumida. La composición y la química de los defectos se pueden controlar por medios eléctricos y dinámica de fluidos. Se pueden alcanzar rutinariamente tasas de deposición del orden de varias décimas de micrón por hora.

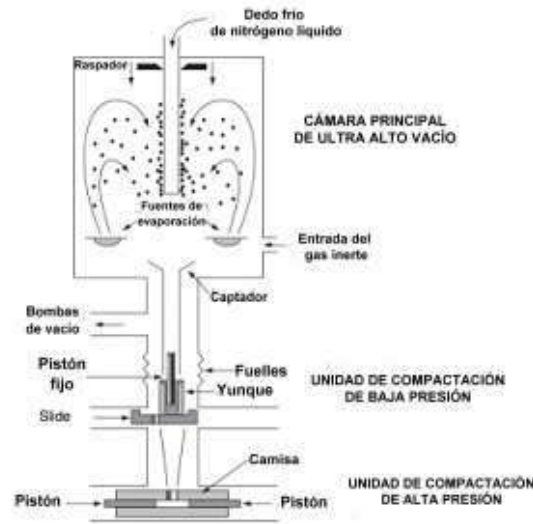


Figura 8. Evaporación – condensación en gas inerte [50].

El método de procesamiento electroquímico puede emplear básicamente equipo tradicional de galvanostegia desde que se apliquen procesamientos adecuados. Se puede hacer en baños electrolíticos convencionales o modificados y las condiciones permiten producir tamaños de grano que van desde los esencialmente amorfos (donde el recocido de cristalización puede producir la nanoestructura requerida) hasta los micrómetros. En efecto, se han fabricado materiales nanocristalinos durante décadas y se puede decir que desde el decenio de 1930 se producen aleaciones electrodepositadas con dimensiones nanométricas, entre otros ejemplos de Cu – Sn⁵¹ y Cu – Pb.⁵²

La capacidad de producción en un solo paso y la habilidad de producir materiales completamente densos, libres de porosidades exógenas son ventajas de este método.⁵³

La importancia de la densidad completa no se puede subestimar respecto a las aplicaciones prácticas, porque muchas propiedades atribuidas a las nanoestructuras realmente se deben a artefactos de porosidad residual.⁵⁴

Más aún, la nano electrodeposición ha sido reconocida como un método de preparación caracterizado por un notable grado de reproducibilidad.⁵⁵

El rociado o proyección térmica es un método efectivo y económico de aplicar recubrimientos gruesos para cambiar las propiedades superficiales de los componentes.⁵⁶

Es un proceso de recubrimiento en el cual los materiales fundidos (o calentados) se proyectan sobre una superficie. El «alimento» (precursor del recubrimiento) se calienta por medios eléctricos (plasma o arco) o químicos (llama de combustión). Este procedimiento puede proporcionar recubrimientos gruesos (de 20 μm a varios mm según el proceso y el precursor), sobre un área grande a una tasa elevada de deposición mayor que en la electrodeposición o la PVD. Los materiales se alimentan como polvo o alambre y calientan hasta el estado fundido o semifundido y se aceleran hacia los sustratos en forma de partículas de tamaño micrométrico o menor.

Los métodos más usados son la llama, el plasma –Figura 9–, la pistola de detonación, el rociado de oxi combustible de alta velocidad y el rociado por arco.⁵⁷

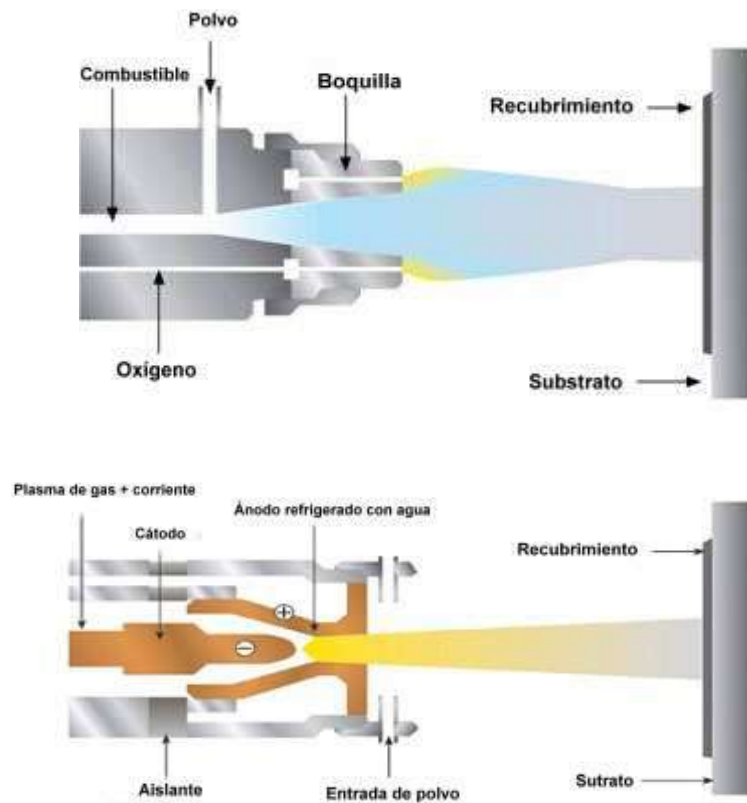


Figura 9. Proyección térmica con llama y con plasma [58], [59].

Se logran propiedades excepcionales si la estructura nanocrystalina del material precursor se preserva durante el rociado y se reproduce en el recubrimiento. La proyección térmica es una técnica muy adecuada para tal deposición, pues el tiempo de procesamiento de los polvos a temperatura elevada es muy corto. Sin embargo, las condiciones se deben ajustar cuidadosamente para minimizar el engrosamiento o la alteración de los nanogranos y controlar las reacciones químicas y la estabilidad de las fases de los materiales.^{58,59}

El método es especialmente adecuado para cerámicos pero se han desarrollado procedimientos para metales, basados –por ejemplo– en la descomposición por la llama de soluciones micro compartimentalizadas. Los nano apiñamientos de metal de un tamaño bien definido se obtienen por reducción de una sal metálica dentro del compartimiento de agua en la micro emulsión con aceite, formada –en el caso del oro– por agua en hexano y estabilizada con un surfactante adecuado. Los nano apiñamientos metálicos se pueden separar de la solución madre rociando la micro emulsión en la llama. De esta manera se pueden obtener, en cantidades industriales, recubrimientos o polvos nanoestructurados que prácticamente preservan la estructura original de las nanopartículas sintetizadas en la micro emulsión.⁶⁰

De las muchas técnicas para producir nanometales, de las cuales se han reseñado algunas de las más importantes, no puede dejar de mencionarse la cristalización desde el estado amorfo. En este caso las aleaciones se hacen solidificar con las técnicas para producir vidrios metálicos, como la hilatura por fusión (melt spinning), Figura 10, y luego se cristalizan por

recocido.^{61, 62} El asunto básico es controlar la cinética de cristalización optimizando las condiciones de tratamiento térmico (temperatura, tiempo, tasa de calentamiento, etc.) de modo que la fase amorfa cristalice completamente en un material policristalino con cristalitas de tamaño nano. El método se ha usado exitosamente con diversos materiales como las aleaciones con base Fe, Ni y Co y otros elementos como Se y Si. Es un método con muchas ventajas.⁶³

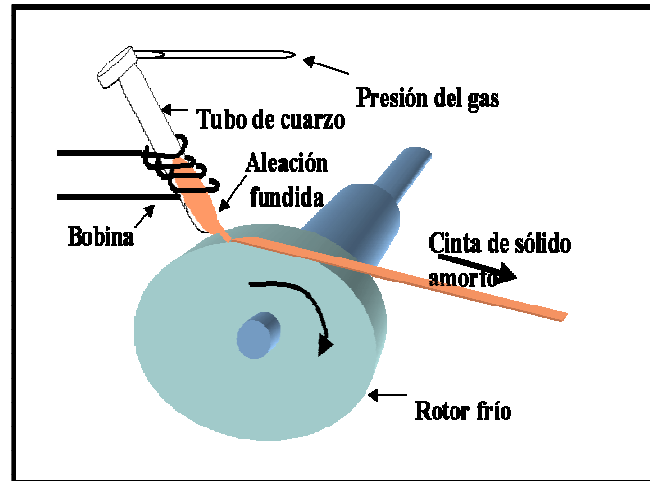


Figura 10. Formación de un vidrio metálico por hilatura por fusión (melt spinning) [64].

En fin, también se usa la aleación química en distintos medios para producir nanopartículas amorfas de metales y aleaciones, por ejemplo se han preparado algunas con excelentes propiedades magnéticas en los sistemas de aleación Co-Fe-B-P y Co-Fe-V-B-P por uno de estos procesos. En este caso los iones de Co, Fe y V se redujeron con KBH_4 y NaH_2PO_2 en una solución acuosa. Los átomos metálicos precipitados (o apiñamientos de ellos) así como los átomos de B y P, que vienen de KBH_4 y NaH_2PO_2 se coagulan y forman partículas multicomponentes. Los estudios con rayos X y TEM mostraron que esas partículas eran amorfas.⁶⁵

2. LAS PROPIEDADES

Las razones para la investigación y desarrollo de la nanometalurgia son, obviamente, las propiedades excepcionales que se pueden obtener en tales materiales, por ello se presentarán brevemente. Las nanopartículas de metal son muy atractivas por las propiedades que dependen de su tamaño –y forma–. Muchas propiedades cambian con el tamaño de manera significativa simplemente reduciendo el tamaño del material. Se asume que el núcleo del material es el mismo que en el masivo en términos del enlazamiento interatómico y la composición química. Las propiedades que cambian significativamente en el tamaño se pueden clasificar como sigue:

1. Parámetros físicos básicos: tamaño, forma y área superficial
2. Cantidades termodinámicas
3. Propiedades cinéticas: difusión
4. Propiedades químicas: reactividad y catálisis
5. Propiedades ópticas y electrónicas
6. Propiedades magnéticas
7. Propiedades mecánicas

Muchos de los efectos pueden estar interrelacionados en un nivel más profundo. Acá solo se intenta señalar que algunas propiedades cambian debido a las dimensiones en la nanoescala y las potenciales aplicaciones que resultan de ello.⁶⁶

2.1. Propiedades electrónicas y ópticas

Las propiedades electrónicas de los metales y aleaciones se explican en términos de la teoría de bandas, la cual está bien establecida para el arreglo infinito de átomos que corresponde a los materiales masivos. Pero cuando el apiñamiento de átomos es muy pequeño y no se puede considerar un arreglo infinito, la estructura de las bandas se debe predecir desde los primeros principios resolviendo la ecuación de Schrödinger, lo cual no se aborda acá. Lo importante de esto es que la estructura de bandas cambia cuando el tamaño del cristal se reduce a la escala nano.

Muchos de los efectos relacionados con la estructura de bandas cambiada se denominan, *confinamiento cuántico*. En general los nanometales y nanoaleaciones se pueden clasificar de acuerdo con las dimensiones nano, cuando es sólo una (como una capa) se llama un pozo cuántico; cuando son dos dimensiones (tubos, barras, etc.) se llama un alambre cuántico; y cuando son las tres es un punto cuántico. Sin embargo, todas estas consideraciones están fuera del alcance de este resumen.

Un ejemplo de todo esto es el oro, que masivo es amarillo bajo la luz reflejada, pero las láminas delgadas lucen azules en transmisión. Y este color azul característico cambia a anaranjado, a través de varios tonos de púrpura y rojo, a medida que el tamaño de la partícula se reduce por debajo de 3 nm. Esos efectos son el resultado de los cambios en la llamada resonancia del plasmón superficial,⁶⁷ la frecuencia a la cual oscilan los electrones de conducción en respuesta al campo eléctrico alternante de la radiación electromagnética incidente.⁶⁸

En resumen, en los metales, donde la separación entre la banda de valencia y la de conducción es cero, ocurren cambios en la estructura de éstas debido al tamaño y las cantidades que más cambian con el tamaño son el nivel de Fermi, la afinidad electrónica y la respuesta del plasmón superficial. Pero antes debe anotarse que, cuando la materia se expone a la luz, puede ocurrir una serie de fenómenos:

1. La luz puede ser absorbida
2. La luz puede ser dispersada con la misma frecuencia con que incide (dispersión de Mie o de Rayleigh)
3. La luz absorbida puede ser re-emitida (Fluorescencia)
4. El campo electromagnético de la luz incidente puede ser mejorado, mejorando las señales espectroscópicas de las moléculas superficiales (dispersión superficial mejorada de Raman), Figura 11.

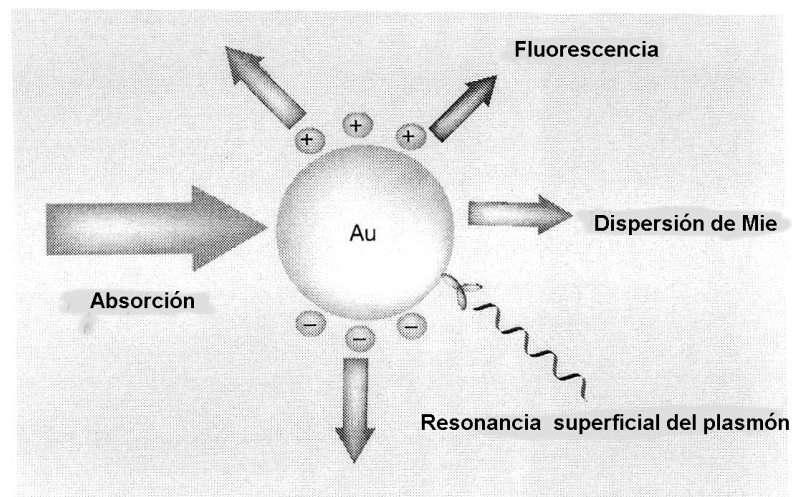


Figura 11. Procesos ópticos en la interacción de la luz con una nanopartícula de oro [68].

En el caso de las nanopartículas de oro todos esos procesos se mejoran fuertemente debido a la interacción única de la luz con los electrones libres de las partículas metálicas. Cuando las nanopartículas de oro se exponen a la radiación luminosa, el campo electromagnético de la luz hace oscilar colectivamente los electrones de la banda de conducción de la superficie de la partícula, con respecto al núcleo iónico de la nanopartícula.⁶⁹ La oscilación coherente de los electrones libres del metal en resonancia con el campo electromagnético se llama, como ya se anotó, resonancia superficial del plasmón. Para las nanoesferas de oro esta oscilación ocurre en la región del espectro visible a unos 500 nm, que es el origen del color rojo brillante de las nanopartículas en solución –el oro coloidal–. Para el caso de las nanobarras la dispersión de la luz depende fuertemente de su geometría.⁷⁰

Esto también se ha observado en otros metales, como plata y cobre, donde el campo eléctrico de la luz se orienta en alguna dirección de la partícula, lo cual ha sido modelado con el llamado límite de Maxwell – Garnet. En esta teoría las propiedades ópticas se describen en términos de las constantes dieléctricas efectivas, las cuales no dependen explícitamente del tamaño de los granos o inclusiones porque es una teoría cuasi estática y su aplicabilidad está restringida a tamaños de grano mucho menores que la longitud de onda de la radiación incidente.^{71,72}

Es por ello que nanometales como Cu, Ag y Au, que tienen un plasmón superficial en la región de la luz visible, se pueden usar en aparatos optoelectrónicos y en biosensores.⁷³

De otro lado hay que recordar que hay objetos quirales y que tiene quiralidad toda figura geométrica, o todo grupo de puntos, si su imagen en un espejo plano, idealmente realizada, no puede hacerse coincidir consigo misma. Un objeto quiral no posee planos de simetría. Como ejemplo sencillo, la mano izquierda humana no es superponible con su imagen especular (la mano derecha). Como contraejemplo, un cubo o una esfera sí son superponibles con sus respectivas imágenes especulares. Es una propiedad de gran interés pues da lugar a la estereoquímica, a las reacciones estereoespecíficas y a los estereoisómeros. Esa quiralidad se encuentra, por ejemplo, en los complejos de los metales de transición.

Lo cierto es que la quiralidad se ha observado en la nanoescala y así los metales topológicamente quirales, de tamaño nanoscópico, son una forma de metamateriales que exhiben nuevas propiedades ópticas y magnetoelectrónicas debido fundamentalmente a la ruptura de la simetría que imponen a su función de respuesta electromagnética y tienen

aplicación como componentes funcionales optoelectrónicos en aparatos de elevada energía y convertidores optoelectrónicos. Es por ello necesario determinar las longitudes resonantes de plasmón intrínsecas y la conductividad eléctrica de los nanometales, un tema en el que se trabaja activamente.⁷⁴

Como se ve, aparte de las propiedades ópticas lineales las propiedades ópticas no lineales también son de gran interés para las aplicaciones de las nanopartículas de metales, por ejemplo en interruptores ópticos ultrarrápidos.⁷⁵ En particular, la susceptibilidad de tercer orden de las partículas nanometálicas a longitudes de onda cercanas a la resonancia del plasmón adquiere valores grandes con tiempos de respuesta muy rápidos (< 1 ps). Esto es consecuencia de la relajación de la distribución electrónica no equilibrio generada en las nanopartículas de metal.⁷⁶

Lo cierto es que las investigaciones ópticas que tienen en cuenta la naturaleza del medio circundante, las interacciones entre partículas y los efectos de forma, apenas se están realizando.

2.2. Propiedades mecánicas

De otro lado, la premisa de resistencia y ductilidad muy mejoradas en los materiales estructurales es una de las fuerzas impulsoras de la investigación sobre las propiedades mecánicas de los materiales nanoestructurados. Se han documentado aumentos significativos en dureza y resistencia para los materiales nanoestructurados sobre todo en los metales elementales⁷⁷ y menos para las aleaciones y compuestos.^{78, 79}

Aunque muchos factores pueden afectar las propiedades mecánicas de los materiales metálicos, se sabe que entre ellos el tamaño de grano ejerce una considerable influencia. En este sentido la resistencia a la cedencia (σ_y) varía con el tamaño de grano (d) de acuerdo con la relación de Hall – Petch,⁸⁰

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{1/2}$$

En algunos estudios experimentales el endurecimiento de Hall- Petch continúa hasta tamaños de grano de unos pocos nm, mientras que en otros se ha reportado una saturación o pérdida del endurecimiento para granos menores de decenas o centenas de nm. Esta pérdida de resistencia se ha denominado efecto Hall – Petch inverso. Cuando se revisa cuidadosamente, la pérdida de resistencia es una consecuencia de imperfecciones del material. Sin embargo, a medida que el tamaño de grano cae a menos de 10 nm opera una serie de mecanismos de deformación, lo cual lleva a cambios en el endurecimiento.^{81, 82}

Lo cierto es que se ha encontrado que en muchos casos la resistencia a la cedencia de los materiales nanoestructurados procesados por DPS se puede considerar mayor que la predicha por la relación de Hall – Petch.⁸³ La Figura 12 muestra los datos para algunas aleaciones de aluminio en un gráfico de Hall – Petch.

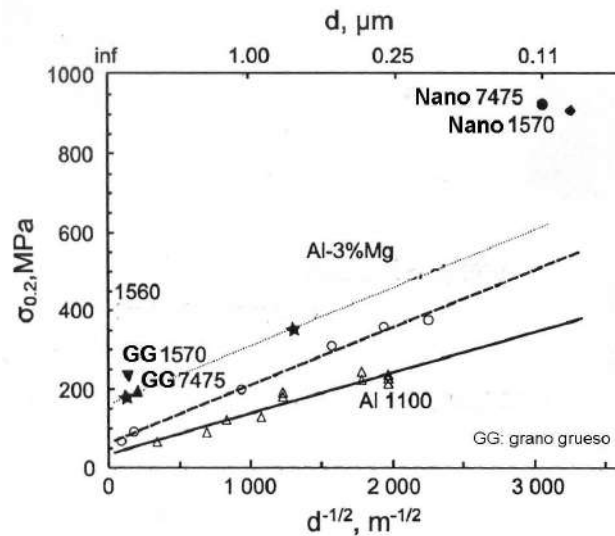


Figura 12. Relación de Hall – Petch para varias aleaciones de aluminio con grano grueso y nano [84].

En la Figura 12 se ve que los valores de cedencia para las aleaciones de grano grueso están cercanas a los resultados de la aleación Al – 3% Mg. Sin embargo, para los materiales nanoestructurados con un tamaño de grano de 100 y 130 nm el valor de σ_0 es mucho mayor que el predicho por la relación de Hall – Petch.^{85, 86}

El origen de esta super resistencia tiene que ver con los límites de grano formados durante la DPS y, en particular, con la segregación de elementos a los límites de grano. En los materiales nanoestructurados con tamaños de unos 100 nm los mecanismos de deformación que controlan el cambio del esfuerzo de flujo y el proceso de generación de dislocaciones ocurren en los límites de grano y es el más difícil. Entonces la formación de segregados de elementos de aleación en los límites de grano puede endurecer considerablemente debido a la emisión de dislocaciones y llevar a un estado de alta resistencia.^{87, 88}

La anterior es la explicación que Dan Valiev y sus colaboradores al fenómeno observado en la Figura 12, para tamaños superiores a 100 nm. Pero –como se anotó– al disminuir más el tamaño, ese no es el comportamiento común de los metales nanoestructurados, al contrario, se ha observado que la resistencia de los metales nanocristalinos cae muy por debajo de lo predicho por la extrapolación de Hall – Petch para tamaños de grano muy finos.⁸⁹ No solamente k , la pendiente de la ecuación de Hall – Petch, cae por debajo del valor del grano grueso al aumentar la finura del grano, sino que, en ciertos casos, incluso se hace negativo. Muchos y variados son los modelos de la deformación que se han propuesto para explicar este fenómeno en los metales nanocristalinos.⁹⁰

La explicación clásica de la ecuación de Hall – Petch fue dada por Cottrell, quien calculó la tensión adelante de un arreglo grande dislocaciones apiladas ante un límite de grano. La longitud del apilamiento se toma del mismo orden de magnitud que el tamaño de grano, Figura 13a. Cuando la tensión del apilamiento en una fuente de Frank- Read en un grano adyacente se eleva hasta el valor necesario para activar la fuente, la cedencia se expandirá a través del límite de grano y, por tanto, a través de todo el material.

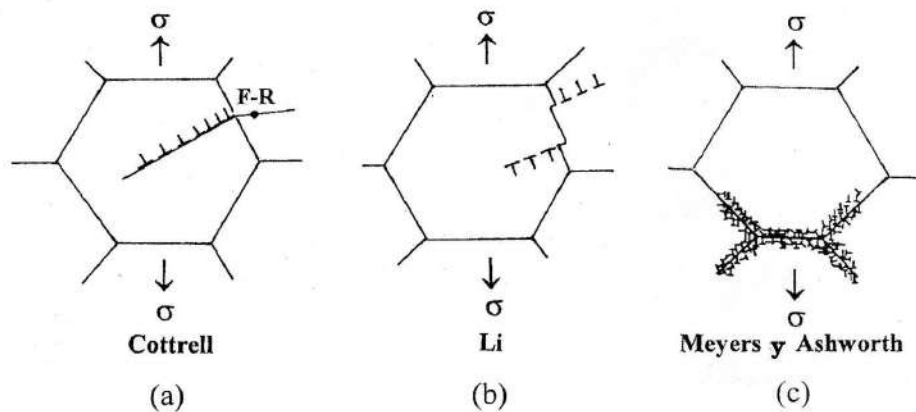


Figura 13. Tres modelos propuestos para explicar el comportamiento Hall – Petch [89].

Es obvio que la ecuación de Hall – Petch no se puede extrapolar a tamaños de grano arbitrariamente pequeños. Para valores muy pequeños de d , el apilamiento con el gran número de dislocaciones supuesto por Cottrell requiere aplicar tensiones próximas o superiores a la resistencia teórica. Es por ello que se han propuesto varios modelos para estimar el límite de aplicabilidad de la ecuación de Hall – Petch. Nieh y Wadsworth⁹¹ determinaron el menor grano que puede soportar dos dislocaciones, el número mínimo para un «apilamiento». Las medidas de la resistencia en materiales con tamaño de grano inferior a este tamaño crítico muestran que permanece constante o disminuye con el refinamiento del grano. Entre las explicaciones de este hecho está el inicio de la fractura en puntos triples, la aproximación al estado amorfo (que probablemente es más débil que el cristalino) y la importancia del deslizamiento de los granos. Medidas más precisas han mostrado que si el número de dislocaciones en el apilamiento es mayor de unas 20 se sigue la relación de Hall – Petch y para granos menores no.^{92, 93}

No todas las explicaciones de los efectos de endurecimiento del refinamiento de grano se basan en los apilamientos de dislocaciones en los límites de grano. Así Li⁹⁴ y Li y Chou⁹⁵ guiados por las observaciones de que las dislocaciones parecen emanar de los límites de grano en los primeros pasos de la deformación, cuando están ausentes los apilamientos – excepto en las aleaciones de baja energía de falla de apilamiento u ordenadas –, propusieron que la relación de Hall Petch se puede explicar con las dislocaciones generadas en los escalones de los límites de grano durante la deformación, Figura 13b. La tensión de flujo dentro del grano se puede expresar como proporcional a la raíz cuadrada de la densidad de dislocaciones, ρ . El valor de ρ es proporcional al número de escalones en los límites de grano por unidad de volumen, suponiendo una escala de área de límite de grano por unidad de volumen o sea con d^{-1} , lo que lleva a la relación de Hall – Petch, pero no se tiene evidencia de que este modelo se pueda aplicar con granos muy pequeños. Por ejemplo, la relación entre la tensión y la densidad de dislocaciones debe romperse cuando hay, como mucho, sólo unas pocas dislocaciones por grano.

En fin, Meyers y Asworth⁹⁶ propusieron un modelo que también se basa en la generación de dislocaciones en los límites de grano. En este modelo, a medida que el material se deforma, la anisotropía elástica da como resultado concentraciones de tensiones en las regiones de los límites lo que origina la generación de dislocaciones que efectivamente forman una red de refuerzo de segunda fase, Figura 13c.

Hay modelos más complejos, pero lo anterior da una idea de la manera como la explicación de este fenómeno no es sencilla.

Lo cierto es que se ha observado que los materiales masivos de grano ultrafino producidos por DPS a temperatura ambiente generalmente tienen buena resistencia pero una ductilidad relativamente baja⁹⁷⁻⁹⁹. Esta baja ductilidad se atribuye a insuficiente endurecimiento por deformación debido a la incapacidad de acumular dislocaciones¹⁰⁰⁻¹⁰¹. Para un material de grano ultrafino y monofásico donde el deslizamiento de dislocaciones es el mecanismo primario de deformación, una pregunta sin respuesta es la factibilidad de desarrollar microestructuras que ofrezcan elevada ductilidad sin sacrificar la resistencia. La respuesta parece ser positiva porque hay varios ejemplos aislados donde se ha observado un excelente comportamiento mecánico¹⁰²⁻¹⁰⁶.

La ductilidad está controlada por dos parámetros del material: el endurecimiento por deformación y la sensibilidad a la tasa de deformación. Los valores elevados de estos parámetros ayudan a retardar el inicio de la deformación localizada (estrangulamiento) bajo tensión de tracción, mejorando la ductilidad. El endurecimiento por trabajado es causado por la acumulación de defectos cristalinos, como dislocaciones, y hace más difícil la deformación posterior. Sin embargo, como se ha anotado, en los metales nanoestructurados se hace imposible la acumulación de dislocaciones debido a lo pequeño de los granos¹⁰⁷. Las dislocaciones emitidas en un segmento de límite de grano desaparecen en otro, o sea que no se acumulan en el interior. En realidad, la mayoría de los metales nanoestructurados exhiben un endurecimiento por deformación de cero.¹⁰⁸ La sensibilidad a la tasa de deformación no se ha estudiado muy bien en los metales nanoestructurados; esto se está investigando. La falta de endurecimiento por deformación ha llevado a la conclusión de que los nanometales tienen intrínsecamente una baja ductilidad⁹⁷, que sólo mejoraría a bajas temperaturas o elevadas tasas de formación. Esto se ve confirmado por el gráfico experimental de la Figura 14, que muestra que los metales nanoestructurados caen en la región “alta resistencia/baja ductilidad”, sombreada. Sin embargo –como ya se indicó– hay varios ejemplos, sobre todo en el cobre, que demuestran que se puede aumentar la resistencia y la ductilidad¹⁰⁹.

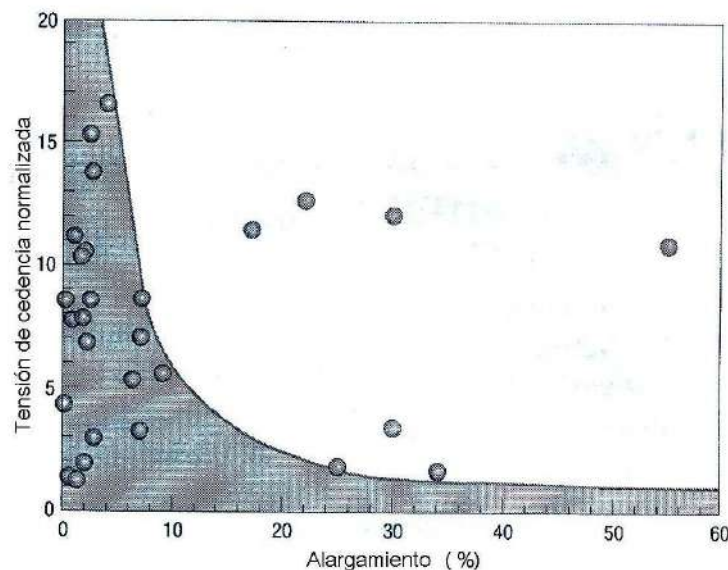


Figura 14. Tensión de cedencia normalizada contra alargamiento para metales nanoestructurados. La tensión se normaliza dividiendo por la del material de grano normal. Los puntos fuera de la región sombreada son de cobre. [98]

Lo cierto es que este es uno de los temas que se investiga más, con el fin de clarificar el comportamiento mecánico de los materiales. Koch ha propuesto que una distribución de grano con una fracción de granos suficientemente grandes como para permitir actividad de las dislocaciones es efectiva para proporcionar el necesario endurecimiento por deformación y por tanto aumentar la ductilidad. También señala que las partículas de segunda fase en las matrices nano también son un camino para optimizar la resistencia y la ductilidad al proporcionar endurecimiento por deformación e interacción con las bandas de cizallamiento¹¹⁰⁻¹¹².

2.3. Propiedades electromagnéticas

La respuesta magnética de los materiales los clasifica como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos o antiferromagnéticos. Lo cierto es que los tamaños nano afectan profundamente las propiedades magnéticas, pues por debajo de cierta longitud no se podrán formar dominios y la partícula será un solo dominio. Esto cambia el comportamiento magnético y se pueden obtener propiedades como el efecto supermagnético, que ocurre cuando las partículas magnéticas no presentan histéresis sino una elevada magnetización. Todo esto ha llevado a la investigación y desarrollo de estos materiales y aplicación en muchos campos.

En 1976 se reportó que las fases amorfas en los sistemas Pd-Si, Fe-P-C y (Fe, Co, Ni)-Si-B eran útiles como precursores para preparar estructuras nanocristalinas después de la recristalización¹¹³. Desde entonces se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de este nuevo tipo de materiales altamente funcionales utilizando la formación de nanoestructuras inducidas por cristalización. Se han estudiado ampliamente las propiedades magnéticas de las partículas ferromagnéticas (Fe, Co, Ni) finas, pues son interesantes tanto desde el punto de vista científico como el de sus aplicaciones¹¹³⁻¹¹⁵. Los materiales nanoestructurados son muy importantes desde el punto de vista fundamental para estudiar el magnetismo al nivel nano de partículas que no interactúan. Los requerimientos generales son: que las partículas tengan una gran susceptibilidad magnética, que la interacción entre partículas sea baja y que no se aglomeren.

Lo anterior es así porque la correlación entre la nanoestructura y las propiedades magnéticas sugiere una clasificación de las morfologías de las nanoestructuras¹¹⁶, la siguiente hace énfasis en los mecanismos físicos responsables del comportamiento magnético, Figura 15. En un extremo están los sistemas de partículas aisladas con diámetros en la nanoescala, que se denominan A. Estos sistemas que no interactúan derivan sus propiedades magnéticas únicas estrictamente del tamaño reducido de sus componentes, sin contribución de las interacciones entre partículas. En el otro extremo están los materiales masivos nanoestructurados (tipo D) con una fracción significativa (hasta 50%) del volumen compuesto por límites de grano e intercaras.

En contraste con los sistemas tipo A, en los D las propiedades magnéticas son dominadas por las interacciones. La escala de longitud de las interacciones se puede extender por muchos granos y depende críticamente del carácter de la intercara. El dominio de las interacciones y límites de grano en las nanoestructuras tipo D significa que el comportamiento magnético no se puede predecir simplemente aplicando las teorías de los materiales policristalinos con escalas dimensionales reducidas.

Las propiedades magnéticas, en la mayoría de los sistemas, son el resultado de las contribuciones de los efectos de interacción y tamaño. Entre los materiales donde las partículas no interactúan (tipo A) se proponen dos formas: el tipo a ideal en el cual las partículas están separadas y se pueden tratar como no interactuantes. Los ferrofluidos, en los cuales las grandes moléculas surfactantes proporcionan separación de las partículas son un subconjunto del tipo A. Los materiales Tipo D pueden ser monofásicos, en los cuales tanto las cristalitas como el material nanocrystalino son químicamente idénticos, o pueden ser polifásicos. Las formas intermedias incluyen las partículas ultrafinas con una morfología de núcleo y cáscara (tipo B), así como materiales nanocompuestos (tipo C) en los cuales se combinan dos materiales químicamente distintos. En las partículas tipo B, la presencia de la cáscara puede evitar las interacciones entre partículas, pero a costa de la interacción entre la cáscara y el núcleo. Estos son los llamados metales coloidales nanoestructurados. En muchos casos, las cáscaras se forman vía oxidación y pueden ser magnéticas ellas mismas. Los nanocompuestos tipo C consisten en partículas magnéticas distribuidas en una matriz, y las interacciones magnéticas están determinadas por el volumen de las partículas y el carácter de la matriz¹¹⁴⁻¹¹⁷.

Para el caso de los metales se han obtenido buenas propiedades magnéticas duras en la estructura cristalizada de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, y fases amorfas obtenidas de aleaciones Fe-Nd-B ¹¹⁸. Además de las aleaciones magnéticas duras, se ha encontrado que la cristalización de aleaciones amorfas de Fe-Si-B que contienen Nb y Cu causan la formación de una nanoestructura bcc y estas aleaciones bcc exhiben buenas propiedades magnéticas blandas, con una saturación de magnetización (B_s) de 1.2 a 1.4 T y una permeabilidad efectiva (μ_e) de 10×10^4 a 1 kHz.¹¹⁹

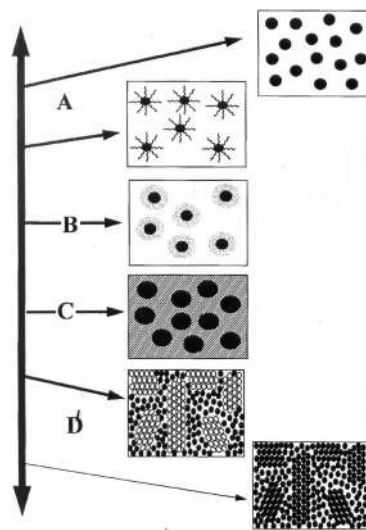


Figura 15. Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras magnéticas (Explicación en el texto) [120].

Lo cierto es que debido a estas propiedades funcionales ha habido un gran desarrollo de las aleaciones amorfas con base hierro, desde que la aleación amorfa Fe-P-C se sintetizó en 1967¹²¹, las aleaciones se pueden agrupar como se muestra en la Figura 16.

Es decir, el primer grupo consiste en primeros metales de transición (PMT) o lantánidos (LN), Al y los últimos metales de transición (UMT) como lo ejemplifica Zr-Al-(Ni, Cu) y Ln-Al-(Ni, Cu) . El segundo grupo está compuesto por UMT, PMT y metaloides, como los

sistemas Fe – (Zr, Hf, Nb) – B y Co – (Zr, Hf, Nb, Ta) – B. Del tercer grupo son ejemplo los sistemas Fe – (Al, Ga)-(P, C, B) y Fe – Ga – (P, C, B) y el cuarto grupo se puede representar con Mg – Ln- (Ni, Cu) y (Zr, Ti)-Be-(Ni, Cu). Como se ve en la figura PMT son los primeros metales de transición del IV al VI grupo de la tabla periódica. Los UMT son los últimos metales de transición del VIII grupo y LN son los lantánidos. Todas las aleaciones de los grupos I al IV siguen tres reglas sencillas para pertenecer a los grupos (1) que tenga más de tres elementos, (2) desajuste en el tamaño atómico superior al 12%, y (3) calores de mezcla negativos, esto garantiza este tipo de materiales¹²².

La Tabla 1 resume los principales de aleación amorfos desarrollados a fines del siglo XX y principios del siglo XXI, las cuales tienen excelentes propiedades magnéticas blandas.

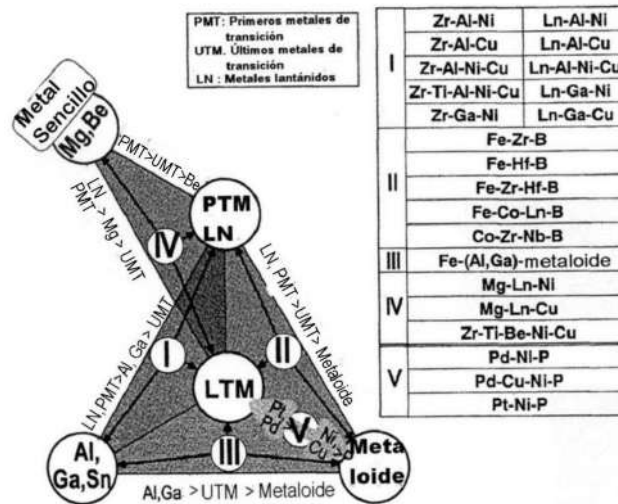


Figura 16. Clasificación de los aleantes en aleaciones amorfas masivas [123].

Tabla 1. Sistemas de aleación amorfos ferromagnéticos [124].

Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B
Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B
Ni-(Zr, Hf, Nb)-(Cr, Mo)-B
Fe-Co-Ln-B
Fe-(Nb, Cr, Mo)-(P, C, B)
Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B, Si)
Fe-C-Si-B

Cuando el metal de transición se reemplaza con Sm o Tb, las aleaciones amorfas Fe –Sm (o Tb) – B exhiben una elevada magnetostricción de saturación de cerca de 60×10^{-6} con buenos espesores de las láminas. La Figura 17 muestra los cambios en magnetismo remanente (B_r), fuerza coercitiva intrínseca (iH_c) y producto de máxima energía $(BH)_{max}$ como función del espesor de una cinta de $Fe_{67}Co_{9.5}Nd_3Dy_{0.5}B_{20}$ recocidas a $903^\circ K$ durante 10 minutos. Las buenas propiedades magnéticas duras de 1.3 T para B_r , 245 kA/m para iH_c y 110 kJ/m^3 para $(BH)_{max}$ se mantienen en un amplio intervalo de espesores.

Lo cierto es que las propiedades magnéticas de los nanometales y nanoaleaciones son únicas y que la investigación está a la orden del día. Y se desarrollan rápidamente las tecnologías capaces de producir un amplio espectro de estructuras cuyos elementos funcionales primarios son magnéticos. Como se verá las aplicaciones incluyen lógica magnética, almacenamiento de información, electrónica de spin, procesamiento de señales de alta frecuencia, y biomedicina¹²⁵.

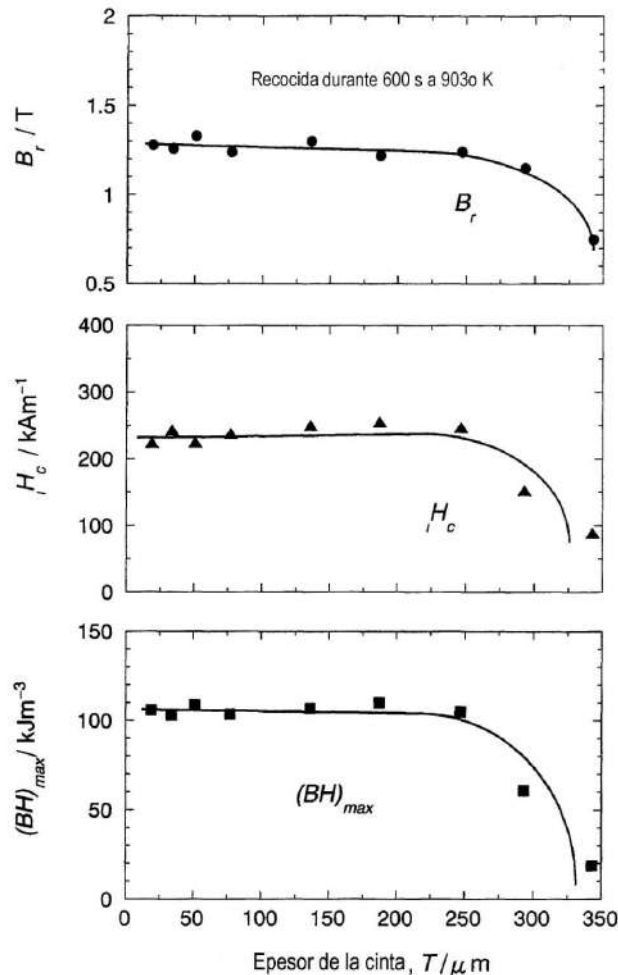


Figura 17. Cambios en el magnetismo remanente (B_r), la fuerza coercitiva intrínseca (iH_c) y el producto de máxima energía $(BH)_{\text{max}}$ con el espesor de las cintas de $\text{Fe}_{77}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ recocidas a 903°K durante 10 minutos [123].

En cuanto a las propiedades eléctricas debe recordarse que muy tempranamente, en 1969, Fujita y sus colaboradores¹²⁶ reportaron la mejora de la superconductividad en películas granulares de aluminio, preparadas por la técnica de la condensación en gas inerte. La mejora depende del tamaño de la partícula y el espesor de la película. El tamaño medio de las partículas era menor de 5 nm. Las conductividades sugirieron que las partículas no estaban aisladas sino que el contacto eléctrico entre ellas era perfecto. Como el tamaño de la partícula es mucho menor que la trayectoria libre media electrónica, λ , del aluminio masivo, en la película granular la λ se suponía que dependía de la dispersión en las uniones. Entonces se supuso que λ era del mismo orden de magnitud que el tamaño medio de las partículas. Así que la conductividad se encontró que era independiente de la temperatura por debajo de 100°K . El mismo grupo de Fujita¹²⁶, en 1976, reportó la resistencia en corriente directa de películas de

Ag y Al que tenían partículas finas entre 1.5 y 300° K. Para Ag el tamaño de partículas era 10 y 30 nm respectivamente y para Al era 20 nm. La resistencia de estas muestras mostró una dependencia finita con la temperatura a diferencia de la muestra con 5 nm. Cuando el tamaño pasa de 5 nm la dispersión de fonones parece aumentar dando origen a un coeficiente de resistencia positivo con la temperatura¹²⁷.

Todos estos procesos se han estudiado posteriormente con otros metales nanoestructurados y, las medidas de la dependencia de la conductividad con la temperatura, han permitido concluir que las propiedades de transporte están gobernadas por fenómenos como el efecto túnel a través de nano apiñamientos vecinos. Por ejemplo, en aleaciones de cobalto se ha encontrado que variando la composición se puede controlar finamente la conductividad eléctrica desde condiciones normales hasta superconductoras¹²⁸. En el caso de los nanocontactos de Al la conductancia depende mucho de la estructura del arreglo atómico. Esto porque el valor de la transmisión electrónica está determinado esencialmente por la región donde el número de canales disponibles para la conducción es mínimo. En los nanocontactos a escala atómica la región importante son los pocos átomos que forman el puente nanoscópico entre los electrodos¹²⁹.

Todos estos variados fenómenos son los que originan el interés en las propiedades eléctricas de los metales y aleaciones nanoestructurados.

2.4. Propiedades químicas

Las propiedades químicas de los nanometales se mencionan menos, tal vez porque los investigadores de estos materiales son del campo de la física, los materiales y la metalurgia, en tanto que químicos e ingenieros químicos han utilizado tanto las nanopartículas desde hace tiempo que estas propiedades no los sorprendieron.

La reactividad química de un metal es importante en muchos fenómenos como, por ejemplo, transformaciones de fase, corrosión, electroquímica y catálisis y se sabe que es un proceso determinado por la superficie. Como el área específica aumenta al disminuir el tamaño, la reactividad química debe aumentar al disminuir el tamaño de la partícula. Sin embargo, hay que anotar que esta relación solo funciona hasta cierto punto. Cuando se hace realmente pequeño (1 – 2 nm) la dependencia con el tamaño se vuelve errática. Otros factores, además del tamaño, se hacen importantes. Por ejemplo la forma de equilibrio puede cambiar. Las orientaciones cristalográficas, curvaturas y las actividades químicas superficiales de los planos expuestos pueden determinar su propiedad química total. Pueden aparecer los fenómenos cuánticos.

Además de los efectos inherentes al tamaño, el papel de los recubrimientos se puede hacer importante. La superficie de un metal raramente es una terminación de la composición masiva y se espera que tenga una capa exterior de átomos adsorbidos del ambiente. Esas capas por sí mismas pueden depender de la forma, lo que hace complicada la predicción. Un ejemplo típico es el aluminio donde las nanopartículas pueden ser muy energéticas y útiles como explosivos.¹³⁰ Todas las partículas de aluminio se espera que tengan una capa exterior de óxido de aluminio que pasive la superficie, por ello la reactividad de la partícula no depende mucho del tamaño sino de los factores que pueden agrietar la capa de óxido. Esto, a su vez, depende más de la forma de la partícula que del tamaño.

Otro ejemplo se puede ver en las nanopartículas de oro, ya mencionadas, en las investigaciones médicas se ha reportado que la reactividad del oro con diferentes especies orgánicas y su interacción con las células vivas no solo depende del tamaño sino también del aspecto de la partícula. Por tanto, las nanobarras y nanoesferas pueden tener respuestas completamente diferentes en el cuerpo y los efectos de la forma y el tamaño de las interacciones oro – proteína son un campo activo de investigación¹³¹.

Sin embargo en este gran panorama de propiedades químicas de los nanometales y nanoaleaciones acá sólo se mencionará su papel como catalizadores, electrocatalizadores y como formadores de hidruros para almacenar hidrógeno.

Fundamentalmente, la catálisis es un proceso cíclico en el cual un sitio en un catalizador forma un complejo con los reactivos de los cuales se desabsorben los productos, tras lo cual se restaura el sitio original y el ciclo continúa¹³². En esos materiales, el sitio activo de una reacción puede ser un grupo o apiñamiento de átomos vecinos sobre la superficie del catalizador, o especies adsorbidas sobre el catalizador. Esos sitios se asocian con estructuras superficiales, defectos reticulares y bordes o esquinas de las cristalitas. Mediante uno de los muchos procesos de síntesis es posible obtener cristalitas con un tamaño promedio específico, y con algún control sobre aspectos como los parámetros de red y la cantidad o tipo de defectos internos, con una estructura metaestable muy diferente a la que se esperaría en los procesos normales en equilibrio. Esto da como resultado, por ejemplo, una extensión del intervalo de concentración de una fase estructural o del límite de solubilidad de un elemento. Más aún, cuando el tamaño de la cristalita es menor de 10 nm e incluso de 5 nm, los átomos de la superficie empiezan a dominar mientras, al mismo tiempo, otras estructuras, como las uniones triples, estarán presentes más y más. El diseño de la superficie de los materiales, así como la mayor presencia de esas estructuras, tiene un gran impacto sobre las propiedades catalíticas.

Los materiales nanoestructurados no son algo nuevo en catálisis o electrocatálisis. Las nanopartículas metálicas con un tamaño promedio entre 1 y 20 nm, como Pt o Rh, dispersas en varios sustratos como SiO₂ o Al₂O₃ se han usado hace más de cincuenta años en catálisis heterogénea^{133, 134}. Esos materiales se usan extensivamente en muchas industrias como producción petroquímica, control de emisión de los automóviles, y síntesis de productos químicos finos. Las noticias excitantes, generadas por los trabajos recientes en metales nanoestructurados, son que es posible nano diseñar la estructura de un material para mejorar la respuesta catalítica o entender mejor el proceso catalítico.

Se sabe que las reacciones catalizadas dependen de la estructura del catalizador como su tamaño de grano, la cantidad y tipo de defectos internos y la estructura de la superficie, etc¹³⁵. Como esos parámetros dependen del tamaño del cristal¹³⁶, es claro que la actividad catalítica también será diferente para materiales cristalinos grandes (> 20 nm) y nanocristales (< 20 nm) especialmente para tamaños muy pequeños. Zhdanov y Kasemo¹³⁷ modelaron el efecto del tamaño del catalizador sobre la cinética de la reacción y mostraron que la reacción sobre partículas pequeñas es muy diferente a la que ocurre sobre áreas grandes. Tal comportamiento fue observado por Peuckert y sus colaboradores quienes encontraron un tamaño óptimo de unos 3.5 nm para la cinética de reducción de oxígeno sobre partículas de Pt soportadas por carbono en electrolitos ácidos¹³⁸. Esto ha sido demostrado por muchos otros investigadores.

En resumen, los nanocatalizadores, con elevadas superficies relativas y morfologías reactivas, han sido utilizados en muchos tipos de reacciones, pues además se tienen ventajas

como alta eficiencia atómica, aislamiento simplificado del producto, y fácil recuperación y reciclabilidad del catalizador¹³⁹. Es por ello que se han utilizado en distintas reacciones catalíticas como en la obtención de nanotubos de carbono¹⁴⁰.

Uno de los usos más investigados de estos catalizadores es en las celdas de combustible, las cuales convierten energía química en energía eléctrica y el sistema catalítico es el componente más importante del sistema¹⁴¹. Estas celdas se usan en aplicaciones como los sistemas de transporte de baja emisión, las estaciones de potencia estacionarias, y fuentes combinadas de potencia y calor para pequeños aparatos. Para hidrógeno el Pt metálico es suficientemente bueno, pero las partículas de aleación Pt – Ru de 1 a 3 nm son mejores como componente activo del catalizador para gas reformador o metanol pues ofrecen una mejor tolerancia al CO¹⁴². Estos coloides bimetálicos son fácilmente obtenibles por correducción controlada o reducción escalonada de dos iones metálicos diferentes^{143, 144}.

Todo esto permite el control de la forma, el tamaño y la composición de sistemas bi y mutimetálicos con tratamientos posteriores a la síntesis para desarrollar catalizadores activos que colectivamente tienen un gran impacto en generar electrocatalizadores que son ventajosos en términos de eficiencia catalítica y estabilidad a largo plazo.

Por último debe mencionarse el papel de los nanometales y nanoaleaciones en el almacenamiento de hidrógeno, mediante la formación de hidruros. Este método se prefiere a otros por sus capacidades gravimétricas y volumétricas de almacenamiento. El problema es la cinética lenta de la formación de los hidruros y luego de su descomposición, la elevada temperatura de este último proceso, la baja eficiencia de almacenamiento debido a la elevada entalpía de formación, y el manejo térmico durante la reacción de formación del hidruro. Todo esto se puede superar con los nanomateriales, pues aumentan la cinética, reducen la entalpía de formación, la adsorción del hidrógeno y la temperatura de la reacción de descomposición del hidruro e introducen múltiples efectos catalíticos en el sistema.

Brevemente se puede señalar que la absorción del hidrógeno para formar hidruros metálicos consiste en varios pasos que se pueden describir usando el potencial de Lennard – Jones. Cuando el hidrógeno molecular se aproxima a la superficie metálica, encuentra mínimos sucesivos en la curva de potencial, correspondientes a la adsorción molecular y la adsorción masiva, como se ve en la Figura 18. El hidrógeno molecular primero se fisisorbe sobre la superficie del metal, un proceso en el cual la molécula se adhiere a la superficie sin formación de enlace químico, ya sea por fuerzas de Van der Waals o atracción electrostática. Si la presión y la temperatura son adecuadas, el hidrógeno adsorbido se disocia y es quimisorbido, es decir, se combina químicamente con el metal para formar el hidruro¹⁴⁵.

Todos esos procesos son altamente sensibles a la naturaleza de la superficie y de ahí la importancia de los nanometales y nanoaleaciones en este método de almacenamiento de hidrógeno, con todas sus consecuencias¹⁴⁶.

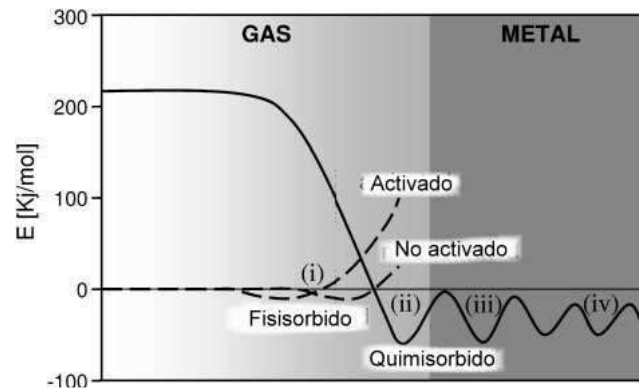


Figura 18. Potencial de Lennard-Jones para el hidrógeno que se une a un metal: (i) fisisorción para procesos activados y no activados; (ii) disociación y quimisorción superficial; (iii) penetración superficial y quimisorción en los sitios subsuperficiales; y (iv) difusión [143].

3. LAS DIFICULTADES

A pesar de que estos materiales desplieguen nuevas propiedades, hay grandes dificultades para la producción en gran escala y su aplicación industrial. Por ejemplo, aunque los sólidos nanocristalinos tienen una energía libre en exceso comparable a la de los vidrios, los dos tipos difieren, pues los vidrios son *metaestables* con respecto a la formación de la fase de equilibrio, esto es, con respecto a la cristalización y aquellos son *inestables* con respecto a la aproximación al equilibrio por crecimiento de grano. Así, se ha encontrado que las sustancias nanocristalinas puras experimentan crecimiento de grano aún a temperaturas muy bajas. En el caso del Pd, el tamaño de grano se duplica en unas pocas semanas de envejecimiento a temperatura ambiente¹⁴⁷.

De modo que el crecimiento de los granos, activado térmicamente, a expensas de los límites inestables circundantes es uno de los aspectos cruciales de la estabilidad y el crecimiento de grano en los materiales nanocristalinos. Por consiguiente, la estabilidad térmica y el crecimiento de grano en estos materiales es un tema de gran interés científico y tecnológico.

Ciertas nanoaleaciones se caracterizan por una fuerte tendencia a la segregación hacia los límites de grano¹⁴⁸.

Sobre esa base se han diseñado estrategias para mejorar la estabilidad térmica: una cinética en la cual se reduce la movilidad, m , del límite de grano y una termodinámica en la cual la fuerza impulsora, es decir la energía del límite de grano, γ_B , se suprime. Para el enfoque cinético se usan técnicas metalúrgicas normales como introducir átomos de impureza o fases para anclar los límites de grano, la efectividad de lo cual en los nanometales se ha demostrado en muchos trabajos¹⁴⁹.

Sin embargo, debido a que m depende de la temperatura por una relación tipo Arrhenius, incluso una drástica reducción de la movilidad del límite de grano puede ser superada al aumentar la temperatura y entonces empieza el crecimiento. Sería potencialmente más efectivo reducir γ_B , que sólo depende débilmente de la temperatura¹⁵⁰.

De acuerdo con la ecuación de adsorción de Gibbs y los tratamientos termodinámicos, γ_B se ve reducida por la segregación¹⁵¹ y para γ_B a cero no habría fuerza impulsora para el engrosamiento de grano, lo cual es posible en aleaciones con elevada energía de segregación¹⁵².

De esa guisa son los métodos que se buscan para mejorar la estabilidad térmica de los nanometales y nanoaleaciones; otro camino ha sido el ordenamiento de las aleaciones. Estos han sido enfoques más o menos empíricos, pero ya se desarrollan marcos teóricos para crear mapas de estabilidad que identifican aleaciones potenciales con la mayor estabilidad térmica. Chookajorn y su grupo han aplicado esto a las aleaciones de tungsteno, donde la teoría sugiere que los átomos con mayor diferencia de tamaño o la menor solubilidad no son los mejores aleantes para este propósito. Así procesaron una aleación de W – Ti más fácilmente que el W nanocristalino puro, la cual mostró mejor estabilidad a temperaturas altas, condiciones de larga duración y facilidad de producir por MBE. Esta aleación nanoestructurada adopta una distribución química heterogénea que es predicha por el marco teórico pero inesperada con base en la termodinámica de los metales masivos¹⁵³.

Respecto al problema de la baja ductilidad y el comportamiento mecánico ya se han hecho algunas anotaciones pertinentes.

En fin, ya se ha mencionado la importancia de la caracterización y la simulación en el desarrollo de los nanomateriales, pero hay una serie de aspectos que siguen siendo fundamentales para su desarrollo.

Hay que entender a fondo el papel que juegan las intercaras, porque las nanopartículas tienen unas áreas específicas muy elevadas y se necesita conocer no sólo la estructura de esas intercaras sino también la química local y los efectos de segregación y la interacción entre los nanobloques constructivos y sus alrededores. Se necesita saber más sobre el control del tamaño de la nanoestructura, la distribución de tamaños, composición y ensamble.

Otra cuestión muy sensible es la estabilidad química, eléctrica y estructural de estos materiales, por las condiciones cambiantes en que deben desempeñarse, además deben producirse en tiempos razonables.

Para el éxito comercial de los materiales nanoestructurados se precisa también avanzar en el control estadístico de sus procesos, es necesario lograr reproducibilidad y escalabilidad en sus síntesis.

Todos esos son algunos de los temas que se siguen investigando para lograr nanomateriales realmente útiles para las necesidades del hombre

De todos modos los grandes retos son los de producir partes masivas de gran tamaño, especialmente en aplicaciones estructurales, lo que ha llevado a la emergencia de nuevas técnicas de procesamiento y nuevos enfoques basados en las aplicaciones.

CONCLUSIÓN

Todo esto demuestra que en nanometalurgia hay muchas posibilidades, que hay mucho por investigar, muchos desarrollos necesarios y, en general que es un gran campo para la ciencia y la tecnología.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gleiter, “Nanostructured materials; basic concepts and microstructure”, *Acta Materialia*, Vol. 48, 2000, p. 1.
- [2] Zhu, Yutian T. and Xiaozhou Liao, “Nanostructured materials. Retaining ductility”, *Nature Materials*, Vol. 3, June 2004, p. 351.
- [3] Benjamin, John S., “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying”, *Metall. Trans.*, Vol. 1., No. 10, 1970, p. 2943.
- [4] Cao, W., “Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling”, Skyspring Nanomaterials, Inc.; <http://www.ssnano.com>
- [5] Chen, Ying et al., “One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 7, No. 8, 2006, p. 839.
- [6] Cao, W., “Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling”, Skyspring Nanomaterials, Inc.; [<http://www.ssnano.com>]
- [7] Chen, Ying et al., “One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 7, No. 8, 2006, p. 839.
- [8] Murty, B. S. and S. Ranganathan, “Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling”, *International Materials Reviews*, Vol. 43, No.3, 1998, p. 105
- [9] Chen, Y., “Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 299, Nos. 3–4, 1999, p. 260.
- [10] Martin, G. and E. Gaffet, “Mechanical alloying: far from equilibrium phase transitions”, *J. Phys. Suppl. Coll.*, Vol. 51, No. C4, 1990, p. C- 4/71.
- [11] Chung, K. H. et al, “Grain growth behavior of cryomilled INCONEL 625 powder during isothermal heat treatment”, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 33A, 2002, p. 125.
- [12] Lee, J. et al, “Grain growth of nanocrystalline Ni powders prepared by cryomilling”, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 32A, 2001, p. 3109.
- [13] Perez, R. J. et al., “Grain Growth of Nanocrystalline Cryomilled Fe-Al Powders”, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 29A, 1998, p. 2469.
- [14] Akash, Verma et al., “Combined Cryo and Room-Temperature Ball Milling to Produce Ultrafine Halide Crystallites”, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 42, 2011, p. 1127.
- [15] Zhang, X. et al, “Evidence for the formation mechanism of nanoscale microstructures in cryomilled Zn powder”, *Acta Mater.*, Vol. 49, 2001, p. 1319.
- [16] Zhou, F. et al., “High grain size stability of nanocrystalline Al prepared by mechanical attrition”, *J. Mater. Res.*, Vol. 16, 2001, p. 3451.
- [17] Zhou, F. J. Lee, and E.J. Lavernia, “Grain growth kinetics of a mechanically milled nanocrystalline Al”, *Scripta Mater.*, Vol. 44, 2001, p. 2013.
- [18] Eckert, J. et al., “Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition”, *J. Mater. Res.*, Vol. 7, 1992, p. 1751.
- [19] Rojas, P. A. y E. J. Lavernia, “Estudio comparativo de los efectos impuestos por los procesos de molienda criogénica y molienda de alta energía sobre el titanio” *Síntesis Tecnológica*, Vol.4, No. 1, 2009, p. 11.
- [20] Huang, J. Y. et al., “Grain Structures of Nanostructured Cu Processed by Cryomilling”, *Phil. Mag. A*, Vol. 83, 2003, p. 1407.
- [21] Zhou, F. et al., “Nanostructure in an Al-Mg-Sc Alloy Processed by Low-Energy Ball Milling at Cryogenic Temperature”, *Met. Mater. Trans. A*, Vol. 34, 2003, p. 1985.
- [22] Koch, C.C., “The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review”, *Nanostruct. Mater.*, Vol. 2, 1993, p. 109.

- [23] Rosochowski, Andrzej, "Processing Metals by Severe Plastic Deformation", *Solid State Phenomena*, Vol. 13, 2005, p. 101.
- [24] Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, 2001, p. 1.
- [25] Tao, N.R. et al., "Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening", *Nanostruct. Mater.*, Vol. 11, 1999, p. 433.
- [26] Meletis, E.I. and Hochman, R.F., "Corrosion properties of surface-modified materials", *J. Metals*, Vol. 39, 1987, p. 25.
- [27] Liu, G., et al., "Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high energy shot peening", *Scr. Mater.*, Vol. 44, 2001, p. 1791.
- [28] Tong, W.P. et al, "Nitriding iron at low temperature", *Science*, Vol. 299, 2003, p. 686.
- [29] Villegas, J., Dai, K., Shaw, L. and Liaw, P., "Experiments and modeling of the surface nanocrystallization and hardening (SNH) process, processing and properties of structural nanomaterials", *MS&T 2003*, p.61.
- [30] Valiev, R.Z., Krasilnikov, N.A., Tsenev, N.K., "Plastic Deformation of Alloys with Submicro-Grained Structure", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. A137, 1991, p. 35.
- [31] Valiev, R. Z., R. K. Islamgaliev and I.V. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation" *Progr. Mat. Sci.*, Vol. 45, 2000, p. 103.
- [32] Segal V. M., Reznikov V. I., Drobyshevskiy A. E., Kopylov V. I., "Plastic working of metals by simple shear", *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 1, 1981, p. 99.
- [33] Segal, V. M., "Mater. Materials processing by simple shear", *Sci. Eng.*, Vol. A197, 1995, p. 157.
- [34] Valiev, R. Z. and T. G. Langdon, "Principles of equal channel angular pressing as a processing tool for grain refinement", *Prog Mater Sci*, Vol. 51, 2006, p. 881.
- [35] Valiev, R.Z., A.V. Korznikov, and R.R. Mulyukov, "Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 186, 1993, p. 141.
- [36] Valiev, R., Z. N. A. Enikeev and X. Sauvage, "Superstrength of nanostructured alloys produced by SPD processing", *III Nanotechnology International Forum, Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 291, 2011, p. 012029
- [37] "Nanostructuring by Severe Plastic Deformation" [<http://www.ipam.ugatu.ac.ru/spd.html>]
- [38] Valiev, R. Z., "Developing SPD methods for processing bulk nanostructured materials with enhanced properties", *Metals and Materials International*, Vol. 7, No. 5, 2001, p. 413.
- [39] LaMcos, "Dynamics and Control of Structures", [<http://lamcos.insa-lyon.fr/front/equipements.php?L=2>]
- [40] Edalati, K. and Z. Horita, "Scaling-Up of High Pressure Torsion Using Ring Shape", *Materials Transactions*, Vol. 50, 2009, p. 92.
- [41] Tasaki, A., et al, "Magnetic properties of ferromagnetic metal fine particles prepared by evaporation in argon gas", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 4, No. 10, 1965, p. 707.
- [42] Chow, G.-M., Klemens, P.G. and Strutt, P.R., "2Nanometer-size fiber composite synthesis by laser-induced reactions", *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, No. 7, 1989, p. 3304.
- [43] Hahn, H. and Averbach, R. S., "The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 2, 1990, p. 1113.
- [44] Kaveh Edalati and Zenji Horita, "Scaling-Up of High Pressure Torsion Using Ring Shape", [<http://www.lm-foundation.or.jp/english/abstract-vol42/abstract/89.html>]
- [45] Granqvist, C. G. and Buhrman, R.A., "Ultrafine metal particles", *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 5, 1976, p. 2200.

- [46] Ganz, Charles R., "Simple rotary evaporator adapter for use in thin film evaporation with an inert gas stream", *Anal. Chem.*, Vol. 45, No. 8, 1973, p. 1567.
- [47] Kruis, Frank Einar, *Synthesis of nanoparticles in the gas phase for functional applications*, Ph. D. Thesis, Universität Duisburg, Bergen op Zoom, Holland, 2001.
- [48] Dehlinger, U. and F. Giesen, "X - ray Investigation of the System Copper – Tin", *Z. Metallkunde*, Vol. 24, 1932, p. 197.
- [49] Raub, E. and A. Engel, "Structure of galvanic alloys depositions. Cu – Pb and Ag-Bi", *Z. Metallkunde*, Vol. 41, 1950, p. 485.
- [50] Robertson, A., U. Erb and G. Palumbo, "Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials", *Nano Structured Materials*, Vol. 12, 1999, p. 1035.
- [51] SrHarsha P, "inert gas condensation method", [<http://shellzero.wordpress.com/2012/05/14/inert-gas-condensation-method/>]
- [52] Haasz, T. R. et al, "Intercrystalline Density of Nanocrystalline Nickel", *Scripta Metall. et Mater.* Vol. 32, 1995, p. 423.
- [53] Peraldo Bicelli, Luisa et al. "Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 3, 2008, p. 356.
- [54] Turunen, Erja et al., "Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and alumina-nickel composite coatings", *Surface Coatings & Technology*, Vol. 200, Nos. 16-17, 2006, p. 4987.
- [55] Kumar Singla, M.j , H. Singh and V. Chawla, "Thermal Sprayed CNT Reinforced Nanocomposite Coatings – A Review", *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 10, No.8, 2011, p. 717.
- [56] Leblanc, L., "Abrasion and sliding wear of nanostructured ceramic coatings", *Thermal Spray 2003, Advancing the science & applying the technology*, C. Moreau and B. Marple (eds.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, p. 291.
- [57] Chawla, V., et al., "Performance of Plasma Sprayed Nanostructured and Conventional Coatings", *Journal of the Australian Ceramic Society*, Vol. 44, No. 2, 2008, p. 56.
- [58] Bonini, M. et al, "A New Way to Prepare Nanostructured Materials: Flame Spraying of Microemulsions", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, 2002, p. 6178.
- [59] <https://www.highpowermedia.com/blog/3136/thermal-spraying-of-liners/>
- [60] Hono, K. et al, "Atom – probe studies of nanocrystalline microstructural evolution in some amorphous alloys", *Materials Transactions of JIM*, Vol. 36, No. 7, 1995, p. 909.
- [61] Lesz, S., "Investigations of crystallization behavior of Co₈₀Si₉B₁₁ amorphous alloy", *Archives of Materials Science and Engineering*, Vol 28, No . 2, 2007, p. 91.
- [62] Lu, K., "Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties", *Mat. Sc Eng.*, R16, 1996, p. 161.
- [63] Wen, Ming et al. , "Soft magnetic Co–Fe–B–P and Co–Fe–V–B–P amorphous alloy nano-particles prepared by aqueous chemical reduction", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 417, Nos. 1–2, 2006, p. 245.
- [64] <http://www.cec.uchile.cl/~mpilleux/id42a/Trabajos/1Amorfos/SolidosAmorfos.html>
- [65] Mukhopadhyay, S. M., "Key attributes of nanoscale materials and special functionalities emerging from them", *Nanoscale Multifunctional Materials: Science and Applications*, Sharmila M. Mukhopadhyay (ed.), John Wiley, Hoboken, N. J. 2012, p. 16
- [66] Kreibig, U., and Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer- Verlag, Berlin, 1996.
- [67] Liz – Marzán, Luis, "Nanometals formation and color", *Materials Today*, Feb. 2004, p. 26.
- [68] Xuang, Z. et al, "Gold nanoparticles: Interesting optical properties an recenta applications..." , *Nanomedicine*, Vol. 2, No. 5, 2007, p. 681.

- [69] Zakery, A. and H Shahmirzaee, “The effect of graded nanometal particles and their shape on the enhancement of nonlinear optical properties of oxide glasses”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 41, 2008, p. 225106.
- [70] Ruppin, R., “Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories”, *Optics Communications*, Vol. 182, 2000, p. 273.
- [71] Hornyak, Gabor L., Charles J. Patrissi and Charles R. Martin, “Fabrication, Characterization, and Optical Properties of Gold Nanoparticle/Porous Alumina Composites: The Nonscattering Maxwell–Garnett Limit”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, No. 9, 1997, p. 1548.
- [72] Link, S., Z. L. Wang Z L, and El-Sayed, M. A..”Alloy formation of gold–silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, No. 18, 1999, p. 3529.
- [73] Major, K. J. De C. and S. O. Obare, “Recent advances in the synthesis of plasmonic bimetallic nanoparticles”, *Plasmonics*, Vol. 4, No. 1, 2009, p. 61.
- [74] Barron, Laurence D., “An Introduction to Chirality at the Nanoscale”, *Chirality at the Nanoscale: Nanoparticles, Surfaces, Materials and more*, David B. Amabilino (ed.), Wiley - VCH Verlag, Weinheim, 2009, p. 3
- [75] Hache, F, et al., “Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects”, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 3, No. 12, 1986, p. 1647.
- [76] Tokizaki, T., et al., “Subpicosecond time response of third-order optical nonlinearity of small copper particles in glass”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, 1994, p. 941
- [77] Weertman, J. R., “Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals”, *Nanostructured materials; processing, properties and applications*, Koch, C. C. (ed.), William Andrews Publishing, Norwich, N. Y., 2002, p. 397.
- [78] Shen, T.D., Koch, C. C. “Formation, solid solution hardening and softening of nanocrystalline solid solutions prepared by mechanical attrition”, *Acta Mater*; Vol. 44, 1996, p. 753.
- [79] Koch, C. C., “Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained Metals”, *Scripta Materialia*, Vol. 49, 2003, p. 657
- [80] Driver, J. H., “Stability of nanostructured metals and alloys”, *Scripta Materialia*, Vol. 51, 2004, p. 819.
- [81] Morris, D. G., “The origins of strengthening in nanostructured metals and alloys”, *Revista de Metalurgia*, Vol. 46, No. 2, 2010, p. 173.
- [82] Lewandowska, M., A. Zagorski, and K. J. Kurzydłowski, “Mechanical and Physical Properties of Nano-Metals”, *Materials Science Forum*, Vols. 654 - 656, 2010, p. 1110.
- [83] Valiev, R. Z., R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov, “Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation”, *Progress in Materials Science*, Vol. 45, 2000, p. 103.
- [84] Valiev, R. Z. et al, “Bulk Nanostructured Metals for Innovative Applications”, *JOM*, Vol. 64, No. 10, 2012, p.1134.
- [85] Krasilnikov, N., et. al, "Tensile strength and ductility of ultra-fine-grained nickel processed by severe plastic deformation", *Solid State Phenom.*, Vol. 49, 2005, p. 101.
- [86] Valiev, R. Z. et al, “Bulk Nanostructured Metals for Innovative Applications”, *JOM*, Vol. 64, No. 10, 2012, p.1134,
- [87] T. Fujita, Z. Horita, and T.G. Langdon, “Using Grain Boundary Engineering to Evaluate the Diffusion Characteristics in Ultrafine-grained Al-Mg and Al-Zn Alloys”, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 371 A, 2004, p. 241.
- [88] Valiev, R., Z. N. A. Enikeev and X. Sauvage, “Superstrength of nanostructured alloys produced by SPD processing”, *III Nanotechnology International Forum, Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 291, 2011, p. 012029

- [89] Weeterman, Julia R., "Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals", Nanostructured Materials. Processing, Properties and Potential Applications, Carls. C. Koch (ed.), Noyes Publications, Norwich, N. Y., 2002, p. 397.
- [90] Nieh, T. G., and Wadsworth, J., "Hall-Petch relation in nanocrystalline solids", Scripta Met. Mat., Vol. 25, 1991, p. 955.
- [91] Armstrong, R. W. et al., "The Limiting Grain Size. Dependence of the Strength of a Polycrystalline Aggregate," Phil. Mag., Vol. 14, 1966, p. 943.
- [92] Smith, T. T. et al, "Pile-Up Based Hall-Petch Considerations at Ultra-Fine Grain Sizes", MRS Proceedings, Vol. 362, 1995, p. 1994.
- [93] Li, J. C. M., "Petch relation and grain boundary sources", Trans. TMS-AIME, Vol. 227, 1963, p. 239.
- [94] Li, J. C. M., and Chou, Y. T., "The role of dislocations in the flow stress-grain size relationships", Metall. Trans., Vol. 1, 1970, p. 1145.
- [95] Meyers, M. A., and Ashworth, E., "A model for the effect of grain size on the yield stress of metals", Phil. Mag. A, Vol. 46, 1982, p. 737.
- [96] Koch, C. C., "Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine-grained materials", Scr. Mater., Vol. 49, 2003, p. 657.
- [97] Jia, Y. et al, "Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, 2001, p. 611.
- [98] Zhu, Y. T. and X. Z. Liao, "Nanostructured materials. Retaining strength and ductility", Nat. Mater., Vol. 3, 2004, p. 351.
- [99] Swygenhoven, H. Van and J. R. Weertman, "Deformation in nanocrystalline metals", Materials Today, Vol. 9, No. 5, 2006, p. 24.
- [100] Budrovic, Z. et al, "Plastic Deformation with Reversible Peak. Broadening in Nanocrystalline Nickel", Science, Vol. 309, 2004, p. 273.
- [101] Valiev, R. Z. et al, "Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation", J. Mater. Res. , Vol. 17, 2002, p. 5.
- [102] Wang, Y. M., E. Ma and M. W. Chen, "Enhanced tensile ductility and toughness in nanostructured Cu", Appl. Phys. Lett., Vol. 80, 2002, p. 2395.
- [103] Höppel, H. W., J. May and M. Göken, "Enhanced Strength and Ductility in Ultrafine-Grained Aluminium Produced by Accumulative Roll Bonding", Adv. Eng. Mater., Vol. 6, 2004, p. 781.
- [104] Youssef, K. M. et al., "Ultrahigh strength and high ductility of bulk nanocrystalline copper", Appl. Phys. Lett., Vol. 87, 2005, p. 091.
- [105] Budrovic, Z. et al, "Plastic Deformation with Reversible Peak. Broadening in Nanocrystalline Nickel", Science, Vol. 309, 2004, p. 273.
- [106] Jia, Y. et al, "Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, 2001, p. 611.
- [107] Swygenhoven, H. Van and J. R. Weertman, "Deformation in nanocrystalline metals", Materials Today, Vol. 9, No. 5, 2006, p. 24.
- [108] Zhao, Y. H. et al, "Simultaneously Increasing the Ductility and Strength of Ultra -Fine -Grained Pure Copper", Adv. Mater., Vol. 18, 2006, p. 2949.
- [109] Koch, C. C., "Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals", Scr. Mater., Vol. 49, 2003, p. 657.
- [110] Siegel, R. W., "Nanostructured materials -mind over matter-", Nanostruct. Mater., Vol. 3, 1993, p.1.
- [111] Leslie-Pelecky, Diandra L., "Magnetic Properties of Nanostructured Materials", Chem. Mater., Vol. 8, 1996, p. 1770.
- [112] Masumoto, T. et al., "Characterization of amorphous alloys", Mater. Sci. Eng., Vol. 23, 1976, p. 141.

- [113] Hafeli, Urs O. and Gayle J. Pauer, "In vitro and in vivo toxicity of magnetic microspheres", *J. Magm Mag. Mater.*, Vol. 194, 1999, p. 76.
- [114] Jhunu Ch., Y. and Ch.-J. Chen, "Polyethylene magnetic nanoparticle: a new magnetic material for biomedical applications", *Magn Magn. Mater*, Vol. 246, 2002, p.382.
- [115] Pankhurst, Q. A., Connolly, K Jones and J Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Phys. D:AppI.Phys.*36(2003) R167.
- [116] Mendoza-Resendez, O. et al, "Microstructural Characterization of ellipsoidal iron metal nanoparticles", *Nanotechnology* , Vol. 15, 2004, p. 5254.
- [117] Croat, J. J., et al., "High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets", *J. Appl. Phys.*, Vol. 55, 1984, p. 2078.
- [118] Yoshizawa, Y., Oguma, S., and Yamauchi, K., "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure", *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, 1988, p. 6044.
- [119] Duwez, P. and S. C. H. Lin, "Amorphous Ferromagnetic Phase in Iron - Carbon - Phosphorus Alloys", *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, 1967, p. 4096.
- [120] Leslie-Pelecky, Diandra L., "Magnetic Properties of Nanostructured Materials", *Chem. Mater.*, Vol. 8,1996, p. 1770.
- [121] Masashige, Shinkai, et al., "Intracellular hyperthermia for cancer using magnetite cationic liposomes" , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 194, 1999, p.176.
- [122] Inohue, A., A. Takeuchi and B. Seheng, "Formation and Functional Properties of Fe – Based Bulk Glassy Alloys", *Mat. Trans.*, Vol. 42, No. 6, 2001, p. 970.
- [123] Inohue, A., A. Takeuchi and B. Seheng, "Formation and Functional Properties of Fe – Based Bulk Glassy Alloys", *Mat. Trans.*, Vol. 42, No. 6, 2001, p. 970
- [124] Dorantes-Dávila, J. and G. M. Pastor, "Magnetic properties of transition – metal nanoalloys", *Nanoalloys: from fundamentals to emergent applications*, Florent Calvo (ed.), Elsevier, Amsterdam, 2013, p. 247
- [125] Fujita, T., K. Ohshima and N. Wada, "Particle Size and Superconducting Transition Temperature of Aluminum Fine Particles", *J. Phys Soc. Japan*, Vol. 27, 1969, p. 1459
- [126] Fujita, T., K. Ohshima and K. Kurroishi, "Temperature dependence of electrical conductivity in films of fine particles", *J. Pys. Soc. Japan*, Vol. 40, No. 1, 1976, p. 90.
- [127] Ramasamy S. and B. Purniah, "Electrical properties of nanostructured materials", *PINSA*, Vol. 67, No. 1, 2001, p. 85.
- [128] Porrati, F. et al., "Fabrication and electrical transport properties of binary Co-Si nanostructures prepared by focused electron beam-induced deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 113, 2013, p. 053707
- [129] Pantoya, M. L. and J. J. Granier, "Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 30, No. 1, 2005, p. 53.
- [130] Giljohann, David A. et al, "Gold Nanoparticles for Biology and Medicine", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol, 49, No 19, 2010, p. 3280.
- [131] Palacios, J. J. et al., "A first-principles approach to electrical transport in atomic-scale nanostructures", *Phys. Rev. B*, Vol. 66, 2002, p. 035322.
- [132] Trudeau, M., and Ying, J. J., "Nanocrystalline Materials in Catalysis and Electrocatalysis: Structure Tailoring and Surface Reactivity", *NanoStruct. Mater.*, Vol. 7, 1996, p. 245.
- [133] Klabunde, K. J., Li, Y. X., and Khaleel, A., "Catalysis and Surface Chemistry: Metal Clusters/Nanoscale Particles", *Nanophase Materials Synthesis-Properties-Applications*, G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel (eds.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publ., Amsterdam, Vol. 260, 1994, p. 757.
- [134] Davis, S. C., and Klabunde, K. J., "Unsupported Small Metal Particles:

- Preparation, Reactivity, and Characterization”, *Chem. Rev.*, Vol 82, 1982, p. 153.
- [135] Zhao, J., Huggins, F. E., Feng, Z., Lu, F., Shah, N., and Huffman, G. P., Structure of a Nanophase Iron Oxide Catalyst, *J. Catal.*, 143:499–509 (1993).
- [136] Feng, Z., Zhao, J., Huggins, F. E., and Huffman, G. P., Agglomeration and Phase Transition of a Nanophase Iron Oxide Catalyst, *J. Catal.*, 143:510–519 (1993). W
- [137] Zhdanov, V. P., and Kasemo, B., “Kinetics of Rapid Reaction on Nanometer Catalyst Particles”, *Phys. Rev. B*, Vol. 55, 1997, p. 4105.
- [138] Peuckert, M., et al., “Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, 1986, p. 944.
- [139] Suramwar, N. V. , S. R. Thakare and N.T. Khaty, Application of nanomaterials as a catalyst in organic synthesis”, *International Journal of Knowledge Engineering*, Vol.3, No. 1, 2012, p. 98.
- [140] Geng, J. and B. F. Johnson, “Nickerl and Ruthenium Nanoparticles as Catalysts for Growth of Carbon Nanotubes and Nanohorns”, *Nanotechnology in Catalysis*, B. Zhou, S. Hermmans and G. A. Somorjai (eds.), American Chemical Society, N. Y., 2002, Vol. 1, p. 159.
- [141] Trudeau, Michel L., “Nanostructured Materials for Gas Reactive Applications”, *Nanostructured Materials. Processing, Properties and Potential Applications*, Carl C. Koch (ed.), Noyes Publications, Norwich, N. Y., 2002, p. 301.
- [142] Thomas, S. C., X. Ren and S. Gottesfeld “Direct Methanol Fuel Cells: Catalyst Ionomer Content and Anode Performance”, *Proton Conducting Membrane Fuel Cells (Second International Symposium)*, S. Gottesfeld, T. F. Fuller and G. Halpert (eds.), Proceedings, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1999. Vol. 98-27, p. 267
- [143] Schlapbach L, Zuttel A., “Hydrogen-storage materials for mobile applications”, *Nature* Vol. 414 2001, p. 353.
- [144] Berubé, V. et al, “Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review”, *Int. J. Energy Res.*, Vol. 31, 2007, p. 637.
- [145] Khan, N. A. et al, “Novel catalytic properties of bimetallic surface nanostructures”, *Nanotechnology in Catalysis*, B. Zhou, S. Hermmans and G. A. Somorjai (eds.), American Chemical Society, N. Y., 2002, Vol. 1, p. 17.
- [146] Weissmüller, J., “Thermodynamics of Nanocrystalline Solids”, *Nanocrystalline Metals and Oxides*, P. Kanuth and J. Schoonman (eds.), Kluwer, Boston, 2002, p. 1.
- [147] Färber, B. et al., “Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni–3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP)”, *Acta Materialia*, Vol. 48, No.3, 2000, p. 789.
- [148] Beke, D. L., C. Cserhádi, and I. A. Szabó, “Segregation inhibited grain coarsening in nanocrystalline alloys”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, 2004, p. 4996
- [149] Murr, L. E., *Interface Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1975, p. 130.
- [150] Kirchheim, R., “ Grain coarsening inhibited by solute segregation”, *Acta Mater.*, Vol. 50, 2002, p. 413. Si fuera posible reducir
- [151] Liu, Feng and Reiner Kirchheim, “Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 264, 2004, p. 385.
- [152] Tongjai Chookajorn, T., Heather A. Murdoch and Christopher A. Schuh, “Design of Stable Nanocrystalline Alloys”, *Science*, Vol. 317, 2006, p. 951.
- [153] Bönnemann, H. and K.S. Nagabhushana, “Advantageous Fuel Cell Catalysts from Colloidal Nanometals”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 7, 2004, p. 93.