

**ESTUDIO DE UN ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL EN SUSTRATOS
METÁLICOS MEDIANTE LA INSERCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO**

MAYRA ALEJANDRA JAIMES PATIÑO

VIVIANA PAOLA JAIMES PATIÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS Y FÍSICOMECÁNICAS
ESCUELAS DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES E
INGENIERÍA MECÁNICA
BUCARAMANGA
2017**

**ESTUDIO DE UN ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL EN SUSTRATOS
METÁLICOS MEDIANTE LA INSERCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO**

MAYRA ALEJANDRA JAIMES PATIÑO

Trabajo de grado de investigación para optar por el título de Ingeniera Metalúrgica

VIVIANA PAOLA JAIMES PATIÑO

Trabajo de grado de investigación para optar por el título de Ingeniera Mecánica

Directores

Ph.D MILTON MANRIQUE GALLARDO

Ph.D ALBERTO DAVID PERTUZ COMAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS Y FÍSICOMECÁNICAS
ESCUELAS DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES E
INGENIERÍA MECÁNICA
BUCARAMANGA
2017**

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1. ANTECEDENTES	14
2. OBJETIVOS	16
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
3.1. PREPARACIÓN DE PROBETAS	17
3.2. ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO.....	17
3.3. DEPOSICIÓN DEL NÍQUEL	18
3.4. SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	19
3.5. PREPARACIÓN DE ENSAYOS Y CARACTERIZACIÓN	20
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	26
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS NTsC	26
4.2. ENSAYO DE DUREZA SOBRE LAS MUESTRAS	30
5. CONCLUSIONES	35
6. RECOMENDACIONES	36
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
BIBLIOGRAFÍA	40
ANEXOS	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones del experimento	17
Tabla 2. Muestras base y condiciones de ensayo.....	27
Tabla 3. Durezas para las diferentes regiones en cada muestra	31
Tabla 4. Relación de variables para del diseño experimental	33
Tabla 5. Resultado de dureza en GPa para muestras significativas	33
Tabla 6. Tabla de análisis de resultados del experimento (STATGRAPHICS)	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de NTsC	14
Figura 2. Montaje para el proceso de deposición del níquel.....	18
Figura 3. Disposición de las muestras en el lecho de coque. a) Muestras sobre la primera capa de coque, b) Muestras totalmente cubiertas	19
Figura 4. Corte transversal de la muestra (4 superficies identificadas)	21
Figura 5. Vista de indentación de muestra martillada y muestra sin martillar respectivamente.....	22
Figura 5 a. Vista plana de la muestra M06 martillada con algunas de sus indentaciones en cada zona analizada, imagen tomada a 400X.....	22
Figura 5 b. Vista plana de la muestra M06 sin con algunas de sus indentaciones en cada zona analizada, imagen tomada a 200X	23
Figura 6. Metalografías de la sección transversal de las muestras en donde se mide el espesor de la capa	24
Figura 7. Nanotubos de carbono, técnica SEM.....	26
Figura 8. a) Micrografía por SEM, b) Fibra, c) Nanotubo	27
Figura 9. Nanotubos de carbono, técnica AFM (Muestra M01).....	28
Figura 10. Nanotubos de carbono, técnica AFM (Muestra M11).....	29

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Micrografías tomadas con AFM (microscopia de fuerza atómica).....	43
ANEXO B. Micrografías tomadas con SEM para observar el diámetro de los nanotubos muestras	47
ANEXO C. Curvas carga (P), desplazamiento (h) promedio de las zonas analizadas	49
ANEXO D. Gráficas de efectos principales para las diferentes zonas de las muestras ensayadas (Statgraphics).....	51

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE UN ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL EN SUSTRATOS METÁLICOS MEDIANTE LA INSERCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO *

AUTORES: Jaimes Patiño, Mayra Alejandra y Jaimes Patiño, Viviana Paola **

PALABRAS CLAVE: Nanotubos de carbono, nanoindentación, electrólisis, niquelado, acero 1020

DESCRIPCIÓN: El estudio de los materiales es un tema que se ha investigado desde el comienzo de los tiempos y que ha permitido el desarrollo y la evolución de la ciencia y la tecnología. Uno de estos importantes estudios, fue la implementación de nanotubos de carbono, NTsC, en los materiales, debido a las propiedades especiales que presentan, tanto mecánicas como eléctricas y químicas. Mediante esta tesis, se recubrió un acero 1020, con una capa de NTsC, empleando el método de electrólisis; se realizó la síntesis con la deposición de una capa parcial de níquel. Se caracterizó el resultado mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido SEM y microscopía de fuerza atómica AFM, en las muestras representativas seleccionadas con el diseño experimental (2^k).

Al observar el comportamiento en la distribución y formación de los nanotubos de carbono sobre el material, se evidenció que con el aumento de temperatura se ejerce un efecto en las dimensiones (ancho y largo). Los NTsC presentan mayores dimensiones entre mayor es la temperatura de síntesis. El tiempo de síntesis influye en la formación y alineación del eje longitudinal del NTsC con el plano horizontal de la muestra. Se realizó un ensayo de dureza con un nanoindentador con punta de diamante Berkovich, con el que se midió el aumento de dureza en un 60%. Con el ensayo se evidenció también que el factor estadísticamente más influyente sobre los resultados fue la temperatura de síntesis; mientras el cambio en el tiempo de niquelado mostró influencia en la formación de los nanotubos de carbono.

* Proyecto de grado en investigación

** Facultad de ingeniería Fisicoquímicas y facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica y ciencia de los materiales y Escuela de Ingeniería Mecánica.

Directores: PhD Milton Manrique Gallardo y PhD Alberto David Pertuz Comas

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF SURFACE HARDENING IN METALLIC SUBSTRATES THROUGH THE INSERTION OF CARBON NANOTUBES*

AUTHORS: Jaimes Patiño, Mayra Alejandra and Jaimes Patiño, Viviana Paola **

KEYWORDS: Carbon nanotubes, nanoindentation, electrolysis, nickel plated, steel 1020

DESCRIPTION: The study of materials is a subject that has been investigated since the beginning of time and has changed the development and evolution of science and technology. One of these important studies was the implementation of carbon nanotubes, NTsC, in materials, for the special properties they present, both mechanical and electrical and chemical. This thesis was coated with 1020 steel with a layer of NTsC using the electrolysis method; Synthesis was performed with the deposition of a partial layer of nickel. The results were characterized by SEM scanning electron microscopy techniques and AFM atomic force microscopy (2^k), in the representative samples selected with the experimental design. Observing the behavior in the distribution and formation of the carbon nanotubes on the material, it was evidenced that with the increase of temperature an effect is exerted on the dimensions (width and length). The NTsC present the largest dimensions at the synthesis temperature. Synthesis time influences the formation and alignment of the NTsC longitudinal axis with the horizontal plane of the sample. A hardness test was performed with a nanoindentador with the Berkovich diamond tip, with which the hardness increase was measured in 60%. With the test it was also evidenced that the statistically most influential factor on the results of the synthesis temperature; while the change in nickel time showed the influence on the formation of carbon nanotubes.

* Degree Project in research

** Facultad de ingeniería Fisicoquímicas y facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica y ciencia de los materiales y Escuela de Ingeniería Mecánica. Advisers: PhD Milton Manrique Gallardo and PhD Alberto David Pertuz Comas

INTRODUCCIÓN

Con el avance de la ciencia y la tecnología se hace necesario implementar modificaciones en los materiales para darles características especiales; todo esto ha generado un desarrollo en la demanda de nuevos y mejores materiales que entren a competir en el mercado global actual; que cumplan con las expectativas de desempeño y de vida útil que se requieren en las distintas aplicaciones, tales como: industria automotriz, aeronáutica, construcción, herramientas, etc., que día a día precisan de materiales con mejores capacidades de desempeño para optimizar procesos.

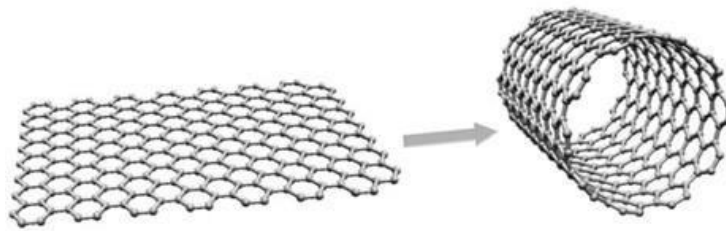
Los procesos para la obtención de nanotubos de carbono actualmente en Colombia no se han implementado de manera industrial debido a los costos que involucran. En este proyecto se busca obtener un método simple, económico, con facilidad de llevar a cabo en el país y que arroje los resultados esperados.

El método que se desarrolló es sencillo y económico de realizar; este ha sido empleado para la obtención de dureza superficial en un material metálico por medio de inserción de NTsC.

1. ANTECEDENTES

Los nanotubos de carbono NTsC, (ver figura 1) se observaron por primera vez en el año 1952 por científicos rusos; estos filamentos se obtuvieron por descomposición térmica de monóxido de carbono en un sustrato de hierro [1]. Fue posible apreciarlos gracias a los avances de la microscopía electrónica, que ya había nacido 25 años atrás contribuyendo importantemente en los avances de la ciencia [2].

Figura 1. Estructura de NTsC



Fuente: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/nanotubos-de-carbono/>

Más tarde se logró producir fibras y nanotubos de carbono con dimensiones entre 10 a 200 nanómetros de diámetro, mediante la técnica de arco eléctrico. Mientras se estudiaba el carbón en condiciones cercanas a su punto triple, se observaron tubos huecos y rectos que parecían consistir de capas huecas de carbón en su forma alotrópica de grafito, las cuales estaban separadas por la misma distancia como capas o planos de grafito enrollados. Los nanotubos fueron caracterizados por microscopía electrónica, y se observó que contenían desde 2 hasta aproximadamente 50 capas (tubos entre tubos), lo que se conoce hoy en día como nanotubos de carbono multicapa. Este trabajo fue clave en el desarrollo de las nanotecnologías al igual que el estudio de los fullerenos [3].

Los NTsC se clasifican en multicapa y de capa simple [4-6]. Cuya diferencia radica en su estructura y propiedades mecánicas y eléctricas.

En torno a las propiedades se iniciaron estudios que pudieran lograr la formación de NTsC en los diferentes sustratos; en un inicio enfocándose principalmente en las propiedades eléctricas que podrían brindar, es así como se publica un estudio sobre la existencia de los nanotubos metálicos, semimetálicos y semiconductores [7].

Los estudios de las propiedades mecánicas de los NTsC han demostrado que se puede llegar a obtener: resistencia a la tensión (con valores de hasta 200 GPa), el módulo de Young que podría llegar a estar entre 1,3 y 1,8 TPa. También se ha dicho que los nanotubos son 100 veces más resistentes que el acero, y 6 veces más ligeros; valores que también pueden variar con las diferentes condiciones a las que se expongan los experimentos [8].

Más adelante se logró obtener NTsC a partir de un niquelado convencional y aplicando el método de la electrólisis [9]. Se observó que los nanotubos de carbono contenidos en el material a partir de la electrodeposición de níquel dependen de la longitud de los mismos, la densidad de corriente catódica, velocidad de agitación y la concentración de nanotubos en el baño.

Los métodos de caracterización se emplean desde el descubrimiento de los metales, siendo el primero de ellos la barra de Hopkinson [10]. La barra Hopkinson se usó para determinar constantes de los materiales en condiciones dinámicas, viendo la relación tensión deformación, como por ejemplo el módulo de Young o la tensión mecánica.

Estos métodos requerían pruebas y ensayos que logran simular las cargas y por consiguiente los efectos que se iban a ver representados sobre el material, logrando predecir las aplicaciones, lo que facilitó y mejoró la selección de los materiales en la industria. Estos métodos se han mejorado, basados en el mismo principio, algunos de ellos son: el método Vickers [11, 12] y el método Rockwell [13], usados para medir la dureza de los materiales. Los modelos matemáticos han servido de guía y de soporte en el diseño de experimentos, algunos de ellos para hallar la dureza de películas finas y recubrimientos [14]; basados en la deformación plástica relativa de la capa y el sustrato, y el papel de la interfaz por la introducción de una función relacionada con el sustrato y con el coeficiente de dureza de la película [15- 20].

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el endurecimiento de un acero 1020 mediante la inserción de nanotubos de carbono en su superficie.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Establecer la fase de preparación de la capa de nanotubos sobre la pieza de acero 1020, por el método de electrolisis.

- ✓ Establecer las condiciones del experimento variando parámetros como temperatura y el tiempo de síntesis sobre el sustrato metálico.

- ✓ Caracterizar microestructuralmente el recubrimiento en estudio.

- ✓ Determinar la interacción mecánica entre sustrato metálico y capa mediante el ensayo de nanoindentación.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE PROBETAS

Las probetas que se usaron se obtuvieron a partir de una barra de acero 1020, de la cual se cortaron piezas con forma semejante a prismas rectangulares, de tamaño regular (aproximadamente base 1cm x 0,8 cm y alto 0,6 cm); luego se pasaron por una desbastadora para eliminar las rebabas y por la serie de lijas 80, 160, 240, 320, 400, 600, 1000, 1500 según la norma ASTM E3-11.

Finalmente se hizo el decajado, en una solución de ácido clorhídrico, para eliminar impurezas y cuerpos que pudieran afectar la deposición del níquel.

3.2. ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

A partir de la observación y el análisis de la bibliografía y del ambiente de trabajo, se identificaron las variables sobre las cuales se podía tener una mejor influencia, a través del procedimiento experimental realizado, estas fueron tres: tiempo de niquelado, entre 5 y 7 minutos, tiempo de síntesis, entre 45 y 75 minutos y temperatura de síntesis entre 715 y 790 °C, estas condiciones se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones del experimento

N° Muestra	Sin Martillar	Martillada	Testigo SM	Testigo Martillado
1	tN1Ts1ts1	tN1Ts1ts1	Ts1ts1	Ts1ts1
2	tN1Ts2ts1	tN1Ts2ts1	Ts2ts1	Ts2ts1
3	tN1Ts1ts2	tN1Ts1ts2	Ts1ts2	Ts1ts2
4	tN1Ts2ts2	tN1Ts2ts2	Ts2ts2	Ts2ts2
5	tN2Ts1tsm	tN2Ts1ts	Ts1tsm	Ts1tsm
6	tN2Tsmts	tN2Tsmts	Tsmts	Tsmts
7	tN2Ts2tsm	tN2Ts2ts	Ts2tsm	Ts2tsm
8	tN3Ts1ts1	tN3Ts1ts1		
9	tN3Ts2ts1	tN3Ts2ts1		
10	tN3Ts1ts2	tN3Ts1ts2		
11	tN3Ts2ts2	tN3Ts2ts2		

Donde

t_N = Tiempo de niquelado

T_s = Temperatura de síntesis

T_s = Tiempo de síntesis

T_{N1} = 5 minutos

T_{N2} = 6 minutos

T_{N3} = 7 minutos

T_{s1} = 715 °C

T_{sm} = 745 °C

T_{s2} = 790 °C

T_{s1} = 45 minutos

T_{sm} = 60 minutos

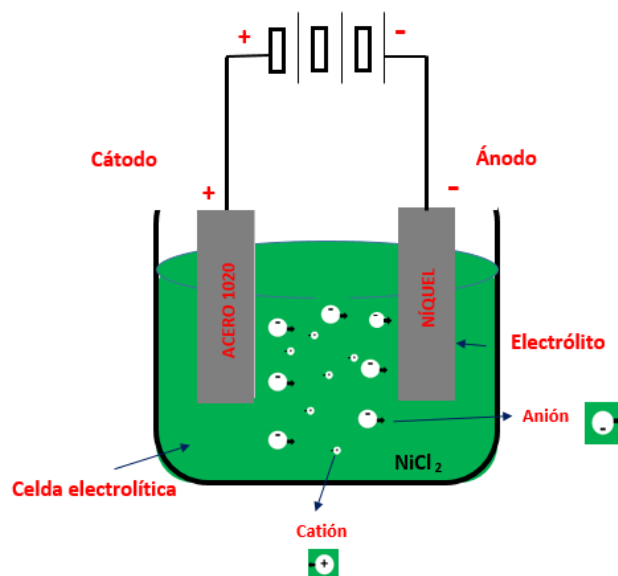
T_{s2} = 75 minutos

3.3. DEPOSICIÓN DEL NÍQUEL

Luego de disponer del sustrato cortado, desbastado, pulido y decapado, se procedió a realizar la deposición del níquel sobre las muestras, mediante el método de electrólisis; para ello se dispuso de una solución compuesta de: agua destilada (250 mL), ácido bórico (8 gramos) y cloruro de níquel (15 gramos). Al proceso se le aplicó un voltaje de 2 (V) para una corriente que osciló entre 0,3 y 0,45 (A) aproximadamente. El tiempo de niquelado se varió entre 5, 6 y 7 minutos.

En la figura 2 se aprecia un esquema del montaje que se realizó para el proceso de deposición del níquel sobre las muestras, con una celda electrolítica, siendo el ánodo (-) el Níquel y el cátodo (+) el acero 1020.

Figura 2. Montaje para el proceso de niquelado



Después de depositado el níquel se realizó la toma de las micrografías, estas micrografías no fueron precisas por la resolución del equipo. Con los tiempos que se tomaron en el proceso de electrólisis y lo observado en las micrografías, se planteó el siguiente comportamiento: las muestras que estuvieron en el proceso de niquelado durante 7 (min) presentó una capa parcial con menores irregularidades y rugosidad, es decir más uniforme que aquella que estuvo por 5 (min) en la solución.

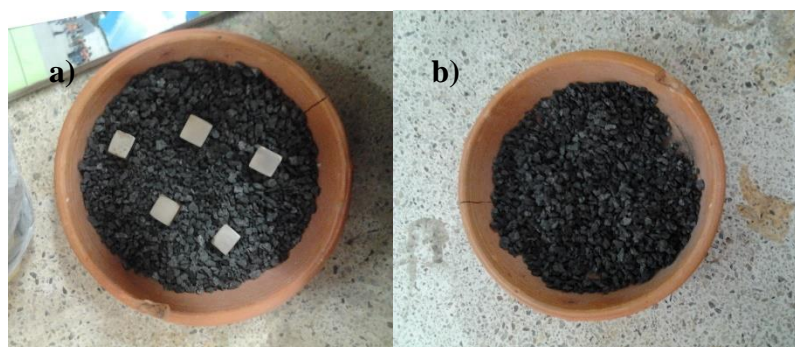
3.4. SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Una vez depositado el níquel sobre el sustrato se realizó el proceso de síntesis de los nanotubos de carbono.

Primero se dispuso del coque, este se obtuvo a partir de bolos de carbón bituminoso, llevándolo a la granulometría requerida en este caso malla 20 pasante, 2mm aproximadamente, mediante un proceso de triturado manual.

Una vez se dispone del coque, se preparó un lecho en un refractario, en este se introdujeron las muestras y se cubrieron por completo. El refractario fue llevado al horno precalentado anticipadamente con cada una de las temperaturas a ensayar (de 715, 745 y 790 °C) y se dejó allí durante el tiempo estipulado (de 45, 60 y 75 min).

Figura 3. Disposición de las muestras en el lecho de coque. a) Muestras sobre la primera capa de coque, b) Muestras totalmente cubiertas



Para la organización del lecho se dispusieron 3 probetas, dos con la capa parcial depositada y una probeta en blanco, es decir sin deposición de níquel, que sirvió como testigo del proceso; en el caso del sistema intermedio se dispuso un montaje de 5 probetas tres de ellas con núcleos de níquel y otras dos en blanco como se ve en la figura 3.

Finalizado el tiempo de cada experimento se extrajo el refractario con las probetas, se retiró una de las dos probetas que poseían la capa. La muestra retirada se le realizó un martillado manual en caliente, con el que se buscó simular un forjado, y rápidamente se volvió a cubrir en el lecho de coque. Las muestras se dejaron cubiertas y en el refractario, hasta que estas llegaron a temperatura ambiente. Una vez realizado el proceso de síntesis de todas las muestras, se llevó a cabo la toma de microscopías con los métodos de SEM y AFM.

La mufla que se empleó para realizar la síntesis de los NTsC, maneja un rango máximo de temperatura de 1.000 °C aproximadamente; esta se encuentra ubicada en el laboratorio de pirometalurgia situado en planta de aceros de la Universidad Industrial de Santander.

3.5. PREPARACIÓN DE ENSAYOS Y CARACTERIZACIÓN

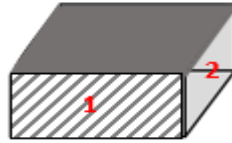
Con los equipos de SEM y AFM, se realizó la toma de micrografías. Con cada microscopía se obtuvieron imágenes tanto en 3D (SEM) como en 2D (AFM). Las micrografías en 3D se tomaron con el fin de observar la presencia tanto de nanotubos como de nanofibras de carbono, y las imágenes en 2D realizadas con AFM, se obtuvieron para observar la distribución y forma de los nanotubos de carbono nucleados en la superficie de la capa parcial de níquel.

Se realizó el ensayo de dureza para todas las muestras, mediante un nanoindentador marca NANOVEA SERIES, con punta de diamante tipo Bercovich, se empleó el software IBIS para el control de la indentación. Este equipo pertenece al Laboratorio de Caracterización Mecánica y Microestructural de Materiales de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la Universidad del Valle.

Se caracterizaron todas las muestras con el ensayo de nanoindentación, con el cual se obtuvo la dureza correspondiente.

Para llevar a cabo el ensayo, se realizó un corte de la sección transversal de la muestra (ver figura 4) y se identificaron las 4 superficies que rodeaban la cara donde se encontraba la capa de NTsC de la muestra. Se seleccionó el lado que presentó una mayor altura del recubrimiento; la figura 6 muestra las dimensiones de las posibles regiones a indentar, en dos de las muestras.

Figura 4. Corte transversal de la muestra (4 superficies identificadas)



Se evaluó la superficie más representativa, según las micrografías, para cada una de las muestras en el sustrato a aproximadamente 20-40 μm de la interface dependiendo del espécimen. Para la interface y la capa se usaron indentaciones con punta de diamante con geometría Berkovich carga máxima P_{max} de 50 mN, aunque en algunos de los ensayos la carga máxima fue mayor como en el caso de las probetas con dureza más alta, ver anexo C, se tomó un promedio de carga de 50 mN para cada una de estas, con un tiempo de sostenimiento en carga máxima de 20 s para evitar efectos de creep sobre la medición de módulo elástico; se realizaron 20 incrementos en carga y descarga, y 10 segundos de sostenimiento de carga al 10% de P_{max} , en la etapa de descarga de cada curva en donde se adquirieron 10 datos adicionales para corregir cambios en la profundidad registrada durante el ensayo por dilataciones térmicas. Se realizaron correcciones para tener en cuenta la rigidez del equipo y los defectos de la punta para la profundidad de indentación usada en el análisis. En cada zona analizada se realizaron 10 indentaciones, con una separación de 30 μm entre ellas. En la figura 5 se presenta la imagen con dos de las muestras significativas y la indentación realizada en la capa de las muestra SM (sin martillar) y así mismo a las mismas condiciones la muestra martillada (CM) sometidas a temperatura de síntesis $T_{\text{sm}} = 745 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{sm}} = 60 \text{ min}$, $t_{\text{N2m}} = 6 \text{ min}$.

Las curvas de carga y descarga obtenidas mediante nanoindentación, se usaron para conocer la carga promedio máxima a aplicar para las diferentes muestras analizadas, se registraron los valores de carga aplicada y profundidad de la huella como se muestra en el Anexo D.

Se realizó este procedimiento para todas las muestras del experimento, obteniendo las durezas promedio como se ve en la tabla 3. La figura 5 muestra una vista plana en donde se aprecian algunas de las indentaciones realizadas en las zonas analizadas tanto en el sustrato, interfase como capa. Las imágenes corresponden a las muestras M06 martillada (figura 5 a) y sin martillar respectivamente (figura 5 b).

Figura 5. Vista de indentación de muestra martillada y muestra sin martillar respectivamente

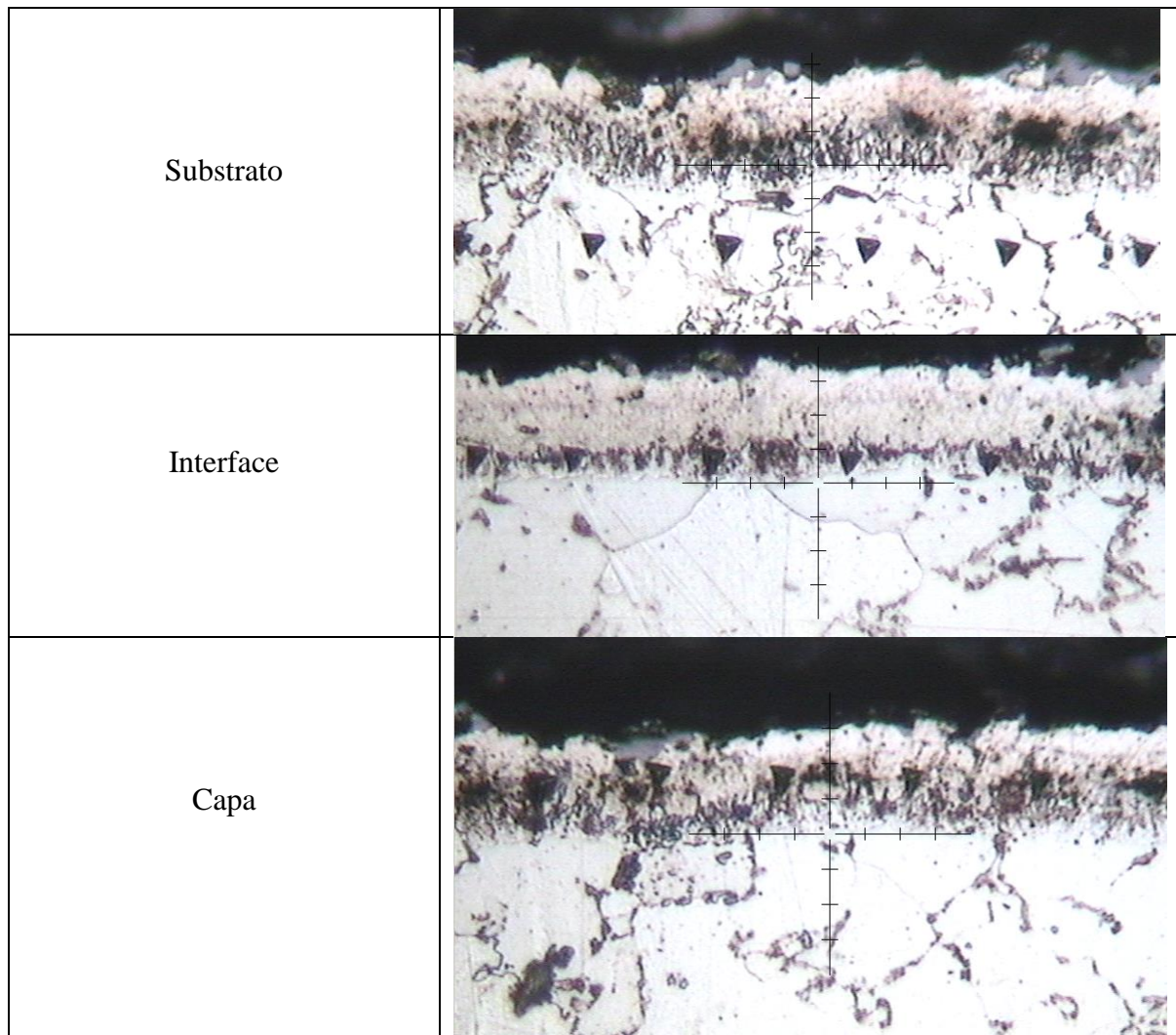


Figura 5 a. Vista plana de la muestra M06 martillada con algunas de sus indentaciones en cada zona analizada, imagen tomada a 400X

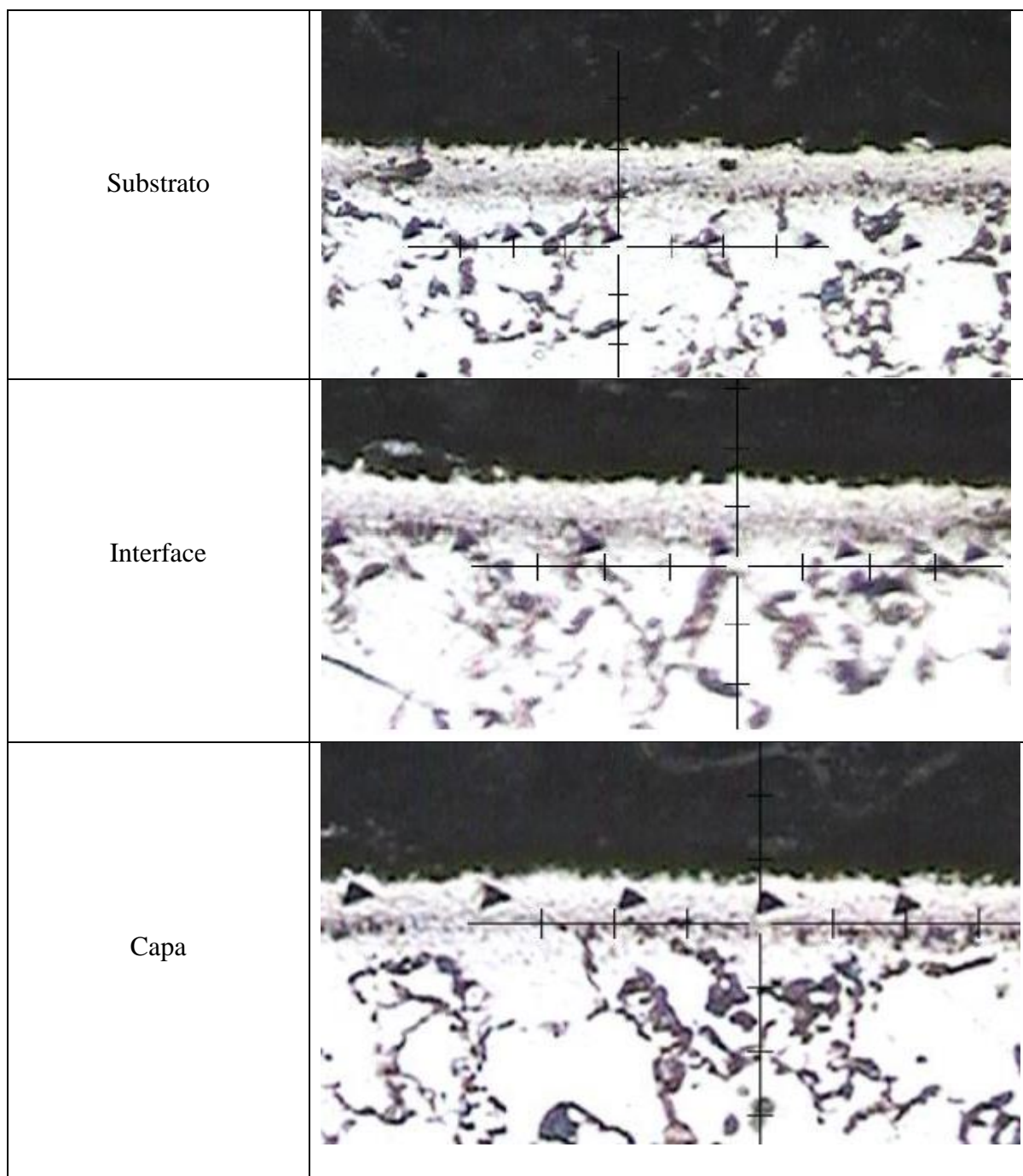
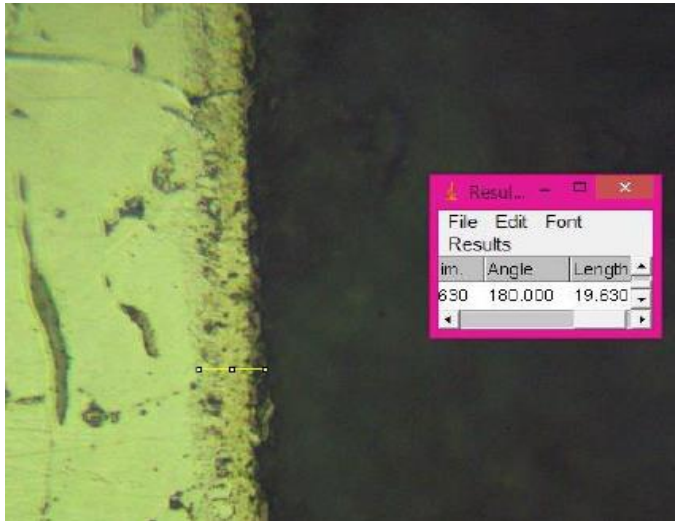
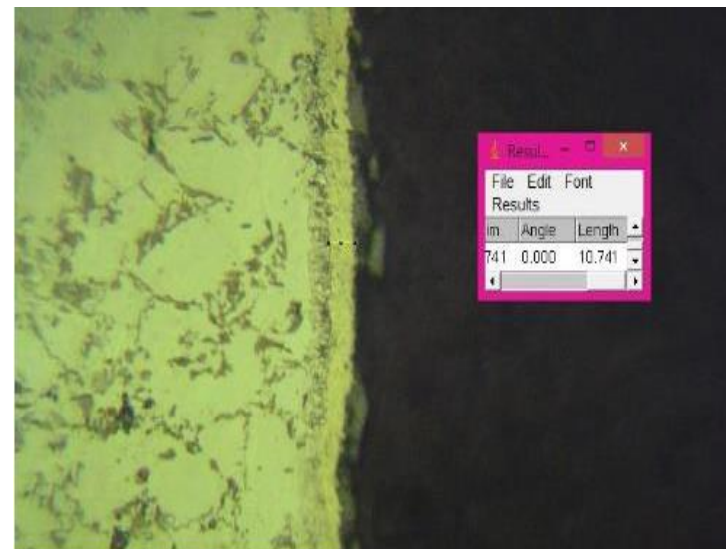
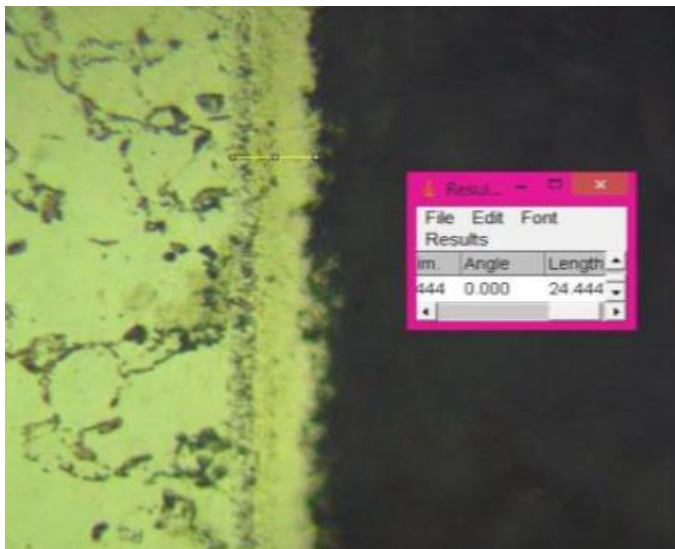


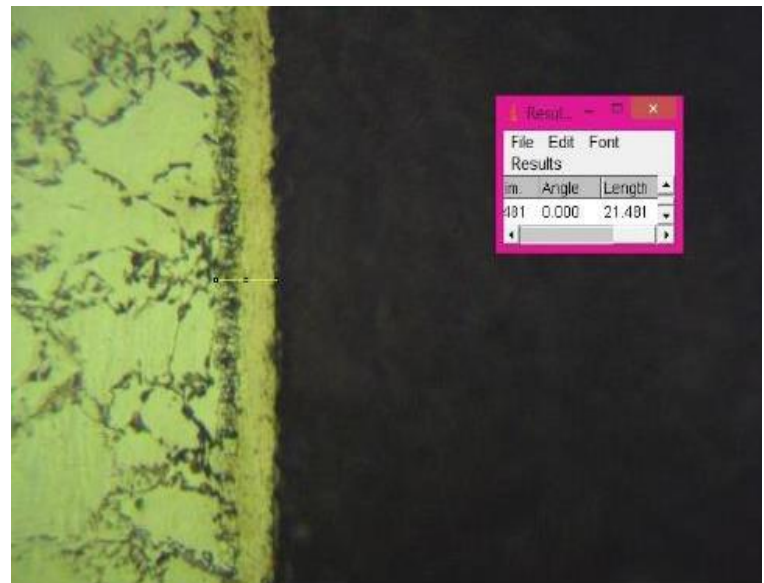
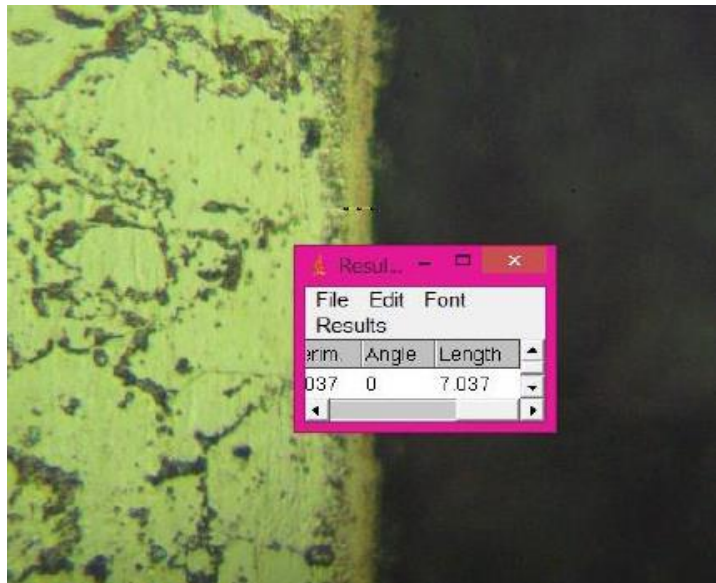
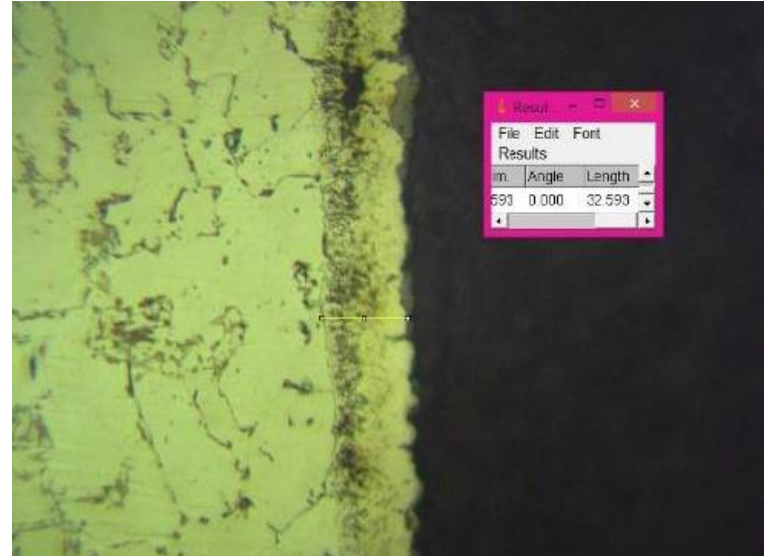
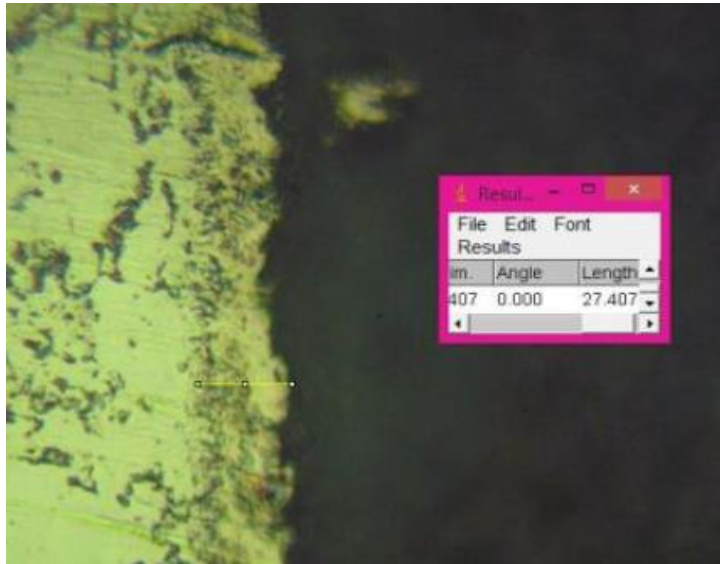
Figura 5 b. Vista plana de la muestra M06 sin con algunas de sus indentaciones en cada zona analizada, imagen tomada a 200X

Figura 6. Metalografías de la sección transversal de las muestras en donde se mide el espesor de la capa



No se encontro material depositado sobre esta cara



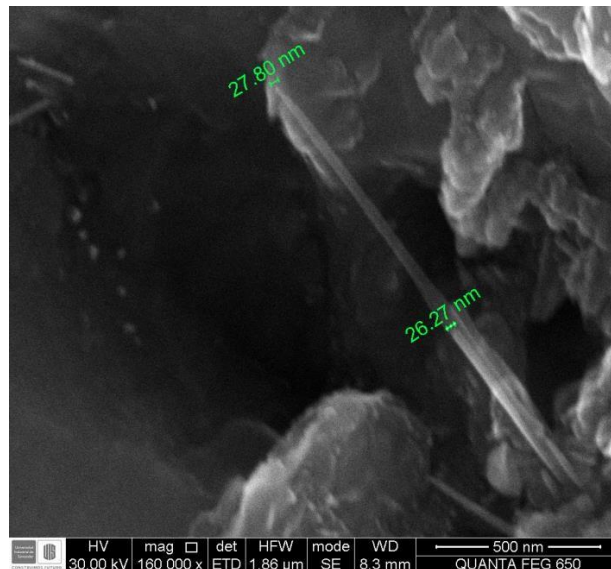


4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS NTsC

La caracterización se realizó mediante las técnicas de SEM y AFM; con la primera técnica se logró comprobar que el proceso experimental seleccionado era efectivo para la formación de los NTsC, evidenciándose en la superficie pequeños tubos nucleados de forma disímil como se ve en la figura 7, donde se muestra una micrografía tomada con SEM a escala de 500 nm, allí se ve un nanotubo formado, de diámetro entre 26.27 nm y 27.80 nm, rodeado por irregularidades en la superficie del material.

Figura 7. Nanotubos de carbono, técnica SEM



En el tabla 1 se muestran las condiciones a las que fueron sometidas todas las muestras y la identificación de cada una de ellas.

La micrografía de la muestra señalada en la figura 7, fue el experimento 0 o base, el cual fue sometido a las siguientes condiciones: tiempo de niquelado $t_N = 6$ min, temperatura de síntesis $T_S = 745$ °C, tiempo de síntesis $t_S = 60$ min; para estas condiciones de ensayo se presentaron nanotubos de ancho entre 26,27 nm y 27,80 nm. La tabla 2 muestra las condiciones a las que se sometieron las muestras base del ensayo.

A través de esta técnica y con el método utilizado se vió la formación y distribución de los nanotubos de carbono en la capa formada, influyendo ésta en la propiedades mecánicas de las

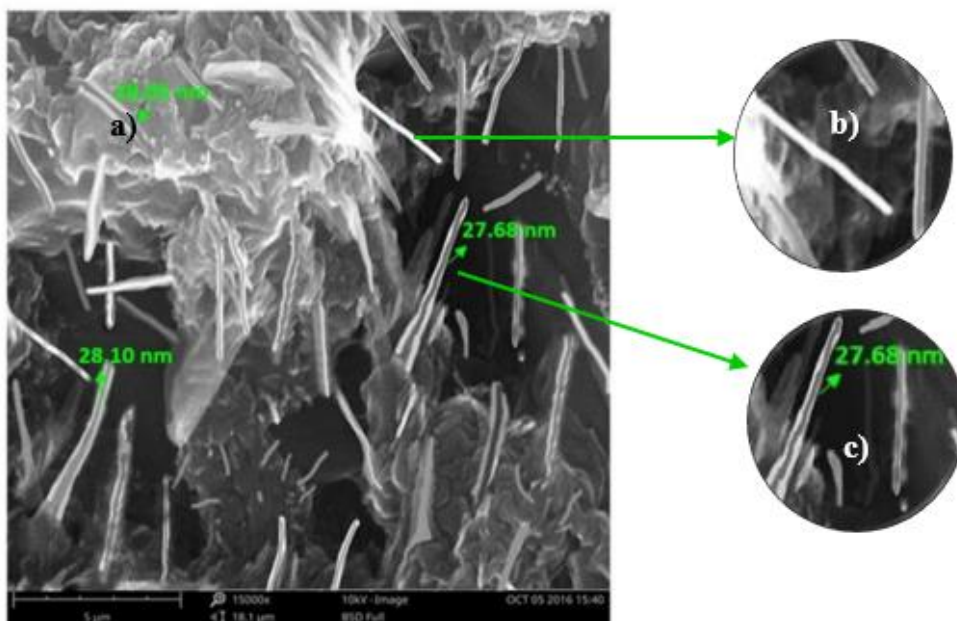
muestras de acero 1020, específicamente en el aumento de la dureza superficial del material.

Tabla 2. Muestra base y condiciones de ensayo

MUESTRA	TIEMPO DE NIQUELADO	TEMPERATURA DE SÍNTESIS	TIEMPO DE SÍNTESIS
M05	6 min	715 °C	60 min
M06	6 min	745 °C	60 min
M07	6 min	790 °C	60 min

Sobre las muestras se formaron fibras y nanotubos de carbono, las cuales se pueden obtener bajo condiciones muy similares y cuya apariencia es semejante. Una de las maneras de diferenciar estas dos formaciones es mediante el análisis de micrografías; de acuerdo a la tonalidad que cada uno presente, en este caso una fibra de carbono presenta un color totalmente uniforme, mientras que el nanotubo presenta una tonalidad que difiere tanto en su contorno como en su interior. En la figura 8 se puede apreciar mediante una micrografía, la diferencia entre una fibra y un nanotubo de carbono.

Figura 8. a) Micrografía por SEM, b) Fibra, c) Nanotubo



M06 tsm=60min, Tsm=745°C, tNi=6min (SM)

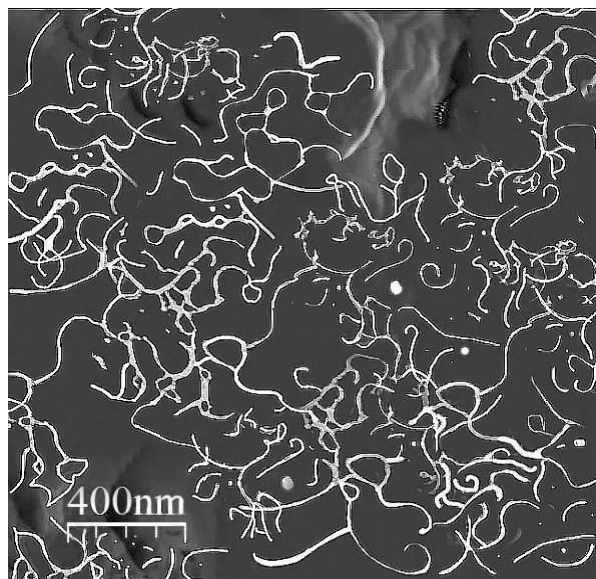
En la figura 8 se observa una microscopía tomada con SEM, en donde se puede apreciar la nucleación de los nanotubos de carbono. Esta micrografía corresponde a la muestra a la cual se le aplicaron las condiciones de tiempo de niquelado de 6 minutos, temperatura y tiempo de síntesis en la mufla de 745 °C y 60 minutos, respectivamente. Cabe recalcar, luego de analizar la micrografías, que la formación de fibras de carbono no se dió en gran cantidad y solo ciertas probetas presentaron este microconstituyente, específicamente las muestras que fueron sometidas a las variables medias del ensayo.

Las demás micrografías tomadas mediante SEM, se encuentran en el anexo B.

Se implementó la microscopía de fuerza atómica con el fin de visualizar en 2D en el plano superior, la disposición de los nanotubos en la capa de las probetas (ver figuras 9, 10 y Anexo A).

La micrografía de la figura 9, pertenece a la muestra 1 que fue sometida a las condiciones: $t_{s1} = 45\text{min}$, $T_{s1} = 715^\circ\text{C}$, $t_{n1} = 5$ (SM).

Figura 9. Nanotubos de carbono, técnica AFM (Muestra M01)

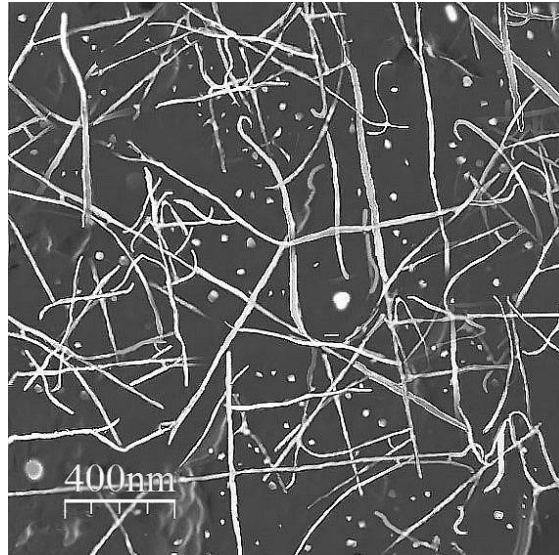


M01: $T_{s2}=45\text{min}$, $T_{s1}=715^\circ\text{C}$, $t_{n1}=5\text{min}$ (SM)

Al disponer de las diferentes micrografías tomadas por el método de microscopía de fuerza atómica, (ver figuras 9, 10 y anexo A), se observó que en cada una de ellas los nanotubos muestran diferencias en la distribución, cantidad y morfología específicamente en su grosor, presentando de igual forma un incremento en longitud y ancho. Otro aspecto que se pudo evidenciar con el aumento de tiempo de síntesis fue: los NTsC presentaron una tendencia en su forma, más rectilínea; estos comportamientos se deben a la variación de los parámetros en el

ensayo, tanto por el aumento del tiempo de electrólisis para la formación de la capa parcial de níquel, como del tiempo y la temperatura de exposición en la mufla.

Figura 10. Nanotubos de carbono, técnica AFM (Muestra M11)



M11: Ts2=75min, Ts1=715°C, tN1=7min (SM)

Para la combinación de los parámetros seleccionados a variar, se siguió un diseño experimental de 2^3 , para un subtotal de 8 diferentes combinaciones entre las diferentes variables ensayadas (tiempo de níquelado, temperatura de síntesis y tiempo de síntesis). Adicionalmente se tienen muestras con condiciones intermedias, que nos permitieron apreciar mejor la tendencia de la influencia de los parámetros en la formación de NTsC y la dureza, y otras muestras llamadas testigos que fueron sometidas a las condiciones de tiempo y temperatura en la mufla, pero que no poseían níquel depositado, para un total de 36 muestras ensayadas, como se ve en la tabla 1. Las muestras testigos nos indicaron que tan significativo fue el aumento de la dureza del material con la capa, en comparación de aquellas que presentaron el aumento de dureza solo por los efectos del tratamiento térmico.

4.2 ENSAYO DE DUREZA SOBRE LAS MUESTRAS

Se trataron los datos usando el procedimiento de Oliver y Pharr [21, 22] con los parámetros $\epsilon=0.75$ y $\beta= 1.034$, con las propiedades elásticas del indentador de diamante $E_i= 1050$ $\nu_i=0.07$ y suponiendo un coeficiente de Poisson para el material de $\nu_i=0.3$.

Se registraron los datos de dureza obtenidos para cada una de las muestras y se calculó la dureza promedio; se obtuvieron gráficas de la relación del comportamiento del sustrato-interface- capa, como se observa en el anexo C.

Para las muestras “testigos”, sometidas únicamente a las temperaturas y tiempos de síntesis, junto con las muestras con capa parcial de níquel, se evidenció un incremento en la dureza por efectos del tratamiento térmico; adicionalmente otras fueron sometidas al proceso de martillado en caliente después del tratamiento, para comparar el incremento de dureza presentado por deformación, como aparece en la tabla 3.

Al disponer de los resultados de dureza globales obtenidos con el desarrollo del experimento, junto con la desviación estándar, s , que se presentó en un rango de 0,17 a 0,34 sobre los resultados obtenidos, siendo aceptables; se analizaron teniendo en cuenta todos los factores influenciados (variables independientes) como se ve a continuación:

-Variable temperatura de síntesis (T_s): Comparando las diferentes micrografías se observa que la T_s ejerce una influencia predominante sobre la formación de los nanotubos de carbono, presentando para la temperatura de 745°C un diámetro medio de 28 nm, para una temperatura de 790°C el diámetro medio fue de 39 nm y finalmente para la temperatura mínima empleada, 715°C, el diámetro medio fue de 20 nm; estos resultados sugieren que el cambio en la variable temperatura de síntesis afecta relevantemente el crecimiento de los NTsC, en el plano radial.

-Variable tiempo de síntesis (t_s): En cuanto al tiempo de exposición de las muestras en la mufla, se aprecia un cambio en la distribución de los Nanotubos de carbono en la superficie; esto es entre mayor es la variable t_s se evidencia que los NTsC tienden presentar una forma más rectilínea, esto se puede apreciar en el anexo A.

-Variable tiempo de Niquelado (t_N): Se reflejó que a mayor concentración de partículas de Níquel, mayor fue la cantidad de nanotubos de carbono formados. Es importante tener en cuenta que la deposición del níquel debe realizarse por tiempos no muy prolongados, evitando que se forme una capa uniforme ya que se busca es la formación de irregularidades que den paso a la formación de los NTsC, de lo contrario se dificultará su formación.

Tabla 3. Durezas para las diferentes regiones en cada muestra

Muestra	SUSTRATO				INTERFACE		CAPA	
	Muestras sin martillar	Muestras martilladas	Testigos	Testigo martillado	Muestras sin martillar	Muestras martilladas	Muestras sin martillar	Muestras martilladas
	H prom. (Gpa)	H prom. (Gpa)	H prom. (Gpa)	H prom. (Gpa)	H prom. (Gpa)	H prom. (Gpa)	H prom. (Gpa)	H prom. (Gpa)
M1	2,25; s=0,34	2,46; s=0,30	1,413; s=0,18	1,73; s=0,23	2,37; s=0,24	2,38; s=0,21	2,41; s=0,22	2,13; s= 0,21
M2	2,42; s=0,32	2,6; s=0,31	1,143; s=0,22	1,653; s=0,21	2,59; s=0,28	2,6; s=0,24	2,63; s=0,21	2,25; s=0,24
M3	2,36; s=0,24	2,53; s=0,28	1,81; s=0,22	2,14; s=0,19	2,42; s=0,24	2,47; s=0,23	2,48; s=0,25	2,31; s=0,22
M4	3,05; s=0,25	3,14; s=0,31	1,72; s=0,21	1,87; s=0,20	3,15; s=0,30	3,16; s=0,28	3,16; s=0,30	2,78; s=0,23
M5	2,68; s= 0,33	2,79; s=0,33	1,88; s=0,20	2,17; s=0,21	2,73; s=0,29	2,77; s=0,25	2,81; s=0,26	2,57, s=0,34
M6	2,92; s=0,29	3,14; s=0,33	1,34; s=0,22	1,69; s=0,23	3; s=0,28	2,97; s=0,28	3,07; s=0,24	2,36; s=0,32
M7	2,98; s=0,29	3,17; s=0,32	1,38; s=0,17	1,72; s=0,21	3,12; s= 0,30	3,13; s=0,27	3,15; s=0,31	2,81; s=0,30
M8	2,28; s=0,31	2,43; s=0,24	1,413	1,73	2,34; s=0,22	2,36; s=0,22	2,37; s=0,19	2,1; s=0,26
M9	2,51; s=0,25	2,72; s= 0,26	1,143	1,653	2,34; s=0,23	2,38; s=0,21	2,7; s=0,34	2,22;s=0,28
M10	2,38; s=0,21	2,57; s=0,24	1,81	2,14	2,44; s=0,23	2,45; s=0,26	2,51; s=0,29	2,27; s=0,31
M11	3,14; s=0,32	3,19; s=0,34	1,72	1,87	3,17; s=0,30	3,16; s=0,28	3,18; s=0,31	2,75; s=0,30

Al comparar los diferentes valores de las tablas (tabla 3 y anexos) de dureza obtenida mediante el ensayo de nanoindentación, se puede observar que este factor está estrechamente ligado con el aumento de la temperatura de síntesis, siendo este el factor más influyente.

El mismo comportamiento se presenta con las muestras martilladas, aunque se aprecia una ligera diferencia debido a que este proceso se realizó manualmente; esto representa inexactitud en la uniformidad del martillado tanto en la superficie como entre las diferentes muestras. Las muestras martilladas presentaron mayor dureza, además la región del sustrato fue mayor que la dureza de la capa; se deduce que este comportamiento se debe a que el proceso de martillado, supuso una mejor interacción entre capa y sustrato, debido a la presión ejercida por el martillo, pero por otro lado se debe al endurecimiento por deformación generado por el mismo.

En la tabla 3 se logra apreciar también la diferencia entre los valores de dureza para las diferentes regiones estudiadas de las muestras, sustrato, interface y capa; como era de esperarse la región de la interface presenta una dureza ligeramente menor que la capa para las muestras sin martillar, pero significativamente mayor que en el sustrato, esto debido a la interacción de las partículas.

En la tabla 3 se aprecia que la dureza de los testigos estuvo aproximadamente en un 60%, por debajo de la dureza de las muestras recubiertas de NTsC sin martillar, lo que implica que se logró un endurecimiento aceptable para este experimento.

A continuación se muestran las tablas (tablas 4 y 5) con la relación de variables significativas para los diferentes tratamientos y los resultados de dureza para las distintas muestras y las regiones analizadas.

A partir de los datos de dureza y mediante el uso de la herramienta STATGRAPHICS (versión de prueba), se obtuvo el análisis gráfico de los resultados y la interacción para los seis efectos representativos.

La tabla 6 muestra el análisis de resultados del experimento en este caso se especificó 6 variables de respuesta y 3 factores experimentales. El diseño seleccionado tiene 8 ejecuciones, con 1 muestra para ser tomada en cada ejecución.

Tabla 4. Relación de variables para del diseño experimental.

EXPERIMENTO				MUESTRA
1	$t_{N-} T_{S-} t_{S-}$	5min	715°C 45	M01
a	$t_{N+} T_{S-} t_{S-}$	7min	715°C 45	M08
b	$t_{N-} T_{S+} t_{S-}$	5min	790°C 45	M02
c	$t_{N-} T_{S-} t_{S+}$	5min	715°C 75	M03
ab	$t_{N+} T_{S+} t_{S-}$	7min	790°C 45	M09
ac	$t_{N+} T_{S-} t_{S+}$	7min	715°C 75	M10
bc	$t_{N-} T_{S+} t_{S+}$	5min	790°C 75	M04
ab	$t_{N+} T_{S+} t_{S+}$	7min	790°C 75	M11

Los modelos estadísticos han sido ajustados a las variables de respuesta. Modelos con P-valores por debajo de 0,05, los valores que se presentaron, indican que el modelo ajustado sería estadísticamente significativo al 5,0%, lo que quiere decir que para el caso en estudio no se debe establecer un modelo debido a la falta de repeticiones en los ensayos. También es interesante el estadístico R-cuadrado, el cual muestra el porcentaje de variación en la respuesta, el rango de valores de R-cuadrado varía de 73,70% a 87,62%.

Observando las gráficas de Pareto (ver anexo D.), se puede inferir en la influencia que presentó cada uno de los factores sobre la dureza de las muestras en cada una de las zonas estudiadas.

Tabla 5. Resultado de dureza en GPa para muestras significativas

MUESTRA	SUSTRATO		INTERFACE		CAPA		
	Testigo	Sin martillar	Martillada	Sin martillar	Martillada	Sin martillar	Martillada
M01	1,413	2,25	2,46	2,37	2,38	2,41	2,13
M08	1,413	2,28	2,43	2,34	2,36	2,37	2,1
M02	1,413	2,42	2,6	2,59	2,6	2,63	2,25
M03	1,81	2,36	2,53	2,42	2,47	2,48	2,31
M09	1,143	2,51	2,72	2,34	2,38	2,7	2,22
M10	1,81	2,38	2,57	2,44	2,45	2,51	2,27
M04	1,72	3,05	3,14	3,15	3,16	3,16	2,78
M11	1,82	3,14	3,19	3,17	3,16	3,18	2,75

En el caso del sustrato, para la muestra sin martillar y la martillada, tiene una incidencia predominante, sobre la dureza en la interface de las muestras, la variable Temperatura de

síntesis (Factor B), es decir hubo una relación directamente proporcional entre el rango de la temperatura seleccionada y la dureza, debido a que este factor influye en las características haciendo que presenten un aumento en las dimensiones, ancho y largo de los NTsC.

Tabla 6. Tabla de análisis de resultados del experimento (STATGRAPHICS)

Modelo	SSM	SM	ISM	IM	CSM	CM
Variabes respuesta	6	6	6	6	6	6
P-valor	0,18	0,22	0,22	0,16	0,24	0,42
Factores	3	3	3	3	3	3
Erro estándar	0,21	0,20	0,24	0,19	0,23	0,25
R-cuadrado	86,5	84,76	84,51	87,62	83,41	73,7
Adj. R-cuadrado	59,51	54,29	53,54	62,87	50,24	21,09

Para la interface se presenta un comportamiento muy similar en las muestras sin martillar (ISM) ya que predomina el factor B sobre el resultado, mientras que la muestra martillada no presenta una influencia estadísticamente significativa sobre la dureza esto es, que aumenta de igual manera con el incremento de tiempo y temperatura de síntesis pero no hasta alcanzar el valor máximo, esto se puede referir a que al aplicar el proceso de martillado los nanotubos presentaban una mejor interacción mecánica, en las regiones al interior de la superficie de las muestras.

Finalmente se observa la relación de dureza y factores en la región capa, para las muestras sin martillar el factor B predomina como el efecto más influenciado sobre la dureza de los NTsC aproximándose al valor máximo de la dureza obtenida, mientras que las muestras martilladas tienen una significancia estadística de los efectos baja, debido al efecto del martillado explicado en el ítem anterior.

5. CONCLUSIONES

- Se obtuvo como resultado un aumento de dureza de aproximadamente 60%, al comparar las probetas con el recubrimiento sobre las muestras testigos que fueron sometidas a las condiciones de tiempo y temperatura en la mufla, con lo que se demuestra que el método es asertivo para la formación de los nanotubos de carbono a los cuales se atribuye el hecho que aumente la dureza en cada una de las probetas ensayadas.
- Las condiciones establecidas afectan microestructuralmente las características de los NTsC, presentándose nanotubos con diferentes dimensiones y disposiciones sobre el material, en los distintos ensayos realizados, donde el rango del diámetro de los NTsC varió desde 20 nm a 39 nm, esto según la incidencia de los parámetros; en donde las dimensiones de los nanotubos se vieron influenciadas por la variación del factor temperatura de síntesis, a mayor T_s mayor diámetro y mayor dureza; con el tiempo de síntesis también se presentó una influencia significativa en la dureza además se notó una tendencia en la formación de los NTsC más rectilínea.
- El tiempo en la deposición del níquel sobre las muestras, podría variarse a un tiempo mayor o menor teniendo en cuenta que lo que se busca son regiones (sobre la capa rugosa), que permitan la posterior formación de nanotubos, entre mayor sea éste, mayor densidad de nanotubos los cuales se forman sobre la capa. El tiempo de síntesis no fue muy significativo en el cambio de la dureza. Para un tiempo mayor a 10 min, empieza a formarse una capa más uniforme, por lo que la formación de NTsC será más difícil.
- A partir del ensayo de nanoindentación ejecutado sobre las muestras, se evidenció una influencia estadísticamente significativa mayor, de las temperaturas de síntesis sobre el resultado de dureza; los tiempos de síntesis también tienen una buena incidencia sobre este resultado, mientras que el tiempo de niquelado no influyó en la dureza pero si sobre la formación de los nanotubos de carbono, ver anexos.

6. RECOMENDACIONES

- Los resultados se han podido ver afectadas debido a desgaste en la solución dispuesta para la electrolisis, ya que se empleó la misma para cada 6 probetas, esto debido a costos y disposición de los equipos.
- La dureza de las muestras martilladas pueden incluir error, debido a que el proceso de martillado se ejecutó manualmente; para lo que no se podía influir con exactitud en la fuerza aplicada y uniformidad; se recomienda buscar una técnica precisa si se desea hacer un análisis más exhaustivo del material con la capa martillada.
- Se recomienda hacer dos o más réplicas para obtener un modelo matemático acertado que aplique al caso en estudio entre los rangos empleados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L.V. RADUSHKEVICH AND V.M. LUKYANOVICH: O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate), En: Zurn. Fisic. Chim. 1952. vol. 26, p. 88-95.
- [2] CECIL, E. 1970. Microscopia Electrónica. Editorial Ediciones Urmo. Mc Graw- Hill Barcelona, España pg. 23-55,203-266,315-370.
- [3] SUMIO, Lijima. Helical microtubules of graphitic carbon. En: *nature*, Noviembre, 1991, vol. 354, no. 6348, p. 56-58.
- [4] SUMIO, Lijima, TOSHINARI. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. En: *Nature*. Junio, 1993. vol. 363, no. 305, p. 603-605.
- [5] DAI, H. J., RINZLER, A. G., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T. Y SMALLEY, R. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. En: *Chemical Physics Letters*. Septiembre, 1996. vol. 260, no. 3, p. 471-475.
- [6] HU, XIAODONG, y KENNETH SMITH. *Composite of single-wall carbon nanotubes and aromatic polyamide and process for making the same*. En: U.S. Patent Application. Marzo, 2003. No 10/403,517.
- [7] MINTMIRE, J. W., DUNLAP, BI. Y WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic?. En: *Physical Review Letters*. Febrero, 1992. vol. 68, no. 5, p. 631.
- [8] RUOFF, R. S., QIAN, D., & LIU, W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. En: *Comptes Rendus Physique*. Noviembre, 2003. vol. 4, no. 9, p. 993-1008.
- [9] CHEN, X. H., CHENG, F. Q., LI, S. L., ZHOU, L. P., & LI, D. Y. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes. En: *Surface and Coatings Technology*. Junio, 2002. vol. 155, no. 2, p. 274-278.
- [10] HOPKINSON, Joseph; KILBURN, Richard. *Stop-valve*. U.S. Patent No 778,664, 27 Dic.

1904.

[11] GEORGE, Edward Sandland; ROBERT, Low Smith. *Apparatus for testing the hardness of materials*. U.S. Patent No 1,478,621, 25 Dic. 1923.

[12] GUILLERY, Rene. *Apparatus for making rapid tests of the hardness of metals*. U.S. Patent No 1,367,133, 1 Feb. 1921.

[13] ROCKWELL, H. M., & ROCKWELL, S. P. (1919). *U.S. Patent No. 1,294,171*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[14] CHICOT, D.; LESAGE, J. Absolute hardness of films and coatings. En: *Thin Solid Films*, 1995, vol. 254, no 1, p. 123-130.

[15] JÖNSSON, B.; HOGMARK, S. Hardness measurements of thin films. En: *Thin solid films*. 1984, vol. 114, no. 3, p. 257-269.

[16] KNAPP, J. A., FOLLSTAEDT, D. M., MYERS, S. M., BARBOUR, J. C., & FRIEDMANN, T. A. Finite-element modeling of nanoindentation. En: *Journal of Applied Physics*. 1999, vol. 85, no. 3, p. 1460- 1474.

[17] JUNG, Y. G., LAWN, B. R., MARTYNIUK, M., HUANG, H., & HU, X. Z. Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation. En: *Journal of Materials Research*, 2004, vol. 19, no 10, p. 3076-3080.

[18] YE, N.; KOMVOPOULOS, K. Indentation analysis of elastic-plastic homogeneous and layered media: Criteria for determining the real material hardness. En: *Journal of Tribology*, 2003, vol. 125, no 4, p. 685-691.

[19] LAU, K. T., CHIPARA, M., LING, H. Y., & HUI, D. On the effective elastic moduli of carbon nanotubes for nanocomposite structures. En: *Composites Part B: Engineering*, 2004, vol. 35, no 2, p. 95-101.

[20] LESAGE, J., PERTUZ, A., PUCHI-CABRERA, E. S., & CHICOT, D. A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests. En: *Thin Solid Films*. Febrero, 2006, vol. 497, no 1, p. 232-238.

[21] OLIVER, WARREN CARL, AND GEORGE MATHEWS PHARR. "An improved

technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." *Journal of materials research* 7.06 (1992): 1564-1583.

[22] OLIVER, WARREN C., AND GEORGES M. PHARR. "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology." *Journal of materials research* 19.01 (2004): 3-20.

BIBLIOGRAFÍA

- CECIL, E. 1970. Microscopia Electrónica. Editorial Ediciones Urmo. Mc Graw- Hill Barcelona, España pg. 23-55,203-266,315-370.
- CHEN, X. H., CHENG, F. Q., LI, S. L., ZHOU, L. P., & LI, D. Y. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes. En: *Surface and Coatings Technology*. Junio, 2002. vol. 155, no. 2, p. 274-278.
- CHICOT, D.; LESAGE, J. Absolute hardness of films and coatings. En: *Thin Solid Films*, 1995, vol. 254, no 1, p. 123-130.
- DAI, H. J., RINZLER, A. G., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T. Y SMALLEY, R. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. En: *Chemical Physics Letters*. Septiembre, 1996. vol. 260, no. 3, p. 471-475.
- GEORGE, Edward Sandland; ROBERT, Low Smith. *Apparatus for testing the hardness of materials*. U.S. Patent No 1,478,621, 25 Dic. 1923.
- GUILLERY, Rene. *Apparatus for making rapid tests of the hardness of metals*. U.S. Patent No 1,367,133, 1 Feb. 1921.
- HOPKINSON, Joseph; KILBURN, Richard. *Stop-valve*. U.S. Patent No 778,664, 27 Dic. 1904.
- HU, XIAODONG, y KENNETH SMITH. *Composite of single-wall carbon nanotubes and aromatic polyamide and process for making the same*. En: U.S. Patent Application. Marzo, 2003. No 10/403,517.
- JÖNSSON, B.; HOGMARK, S. Hardness measurements of thin films. En: *Thin solid films*. 1984, vol. 114, no. 3, p. 257-269.
- JUNG, Y. G., LAWN, B. R., MARTYNIUK, M., HUANG, H., & HU, X. Z. Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation. En: *Journal of Materials*

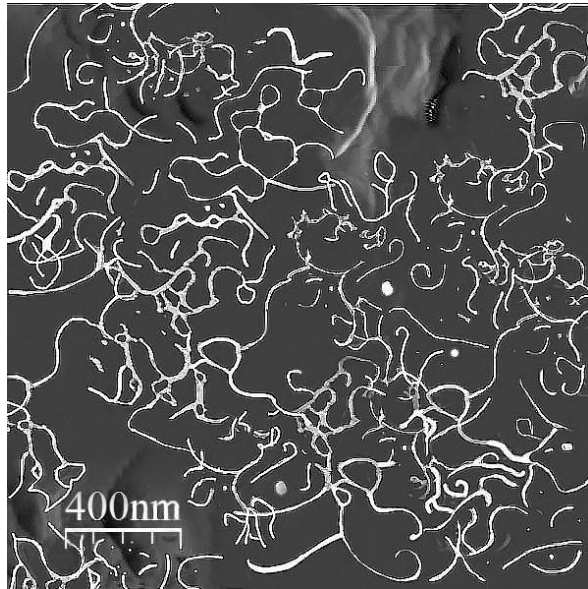
Research, 2004, vol. 19, no 10, p. 3076-3080.

- KNAPP, J. A., FOLLSTAEDT, D. M., MYERS, S. M., BARBOUR, J. C., & FRIEDMANN, T. A. Finite-element modeling of nanoindentation. En: *Journal of Applied Physics*. 1999, vol. 85, no. 3, p. 1460- 1474.
- LAU, K. T., CHIPARA, M., LING, H. Y., & HUI, D. On the effective elastic moduli of carbon nanotubes for nanocomposite structures. En: *Composites Part B: Engineering*, 2004, vol. 35, no 2, p. 95-101.
- LESAGE, J., PERTUZ, A., PUCHI-CABRERA, E. S., & CHICOT, D. A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests. En: *Thin Solid Films*. Febrero, 2006, vol. 497, no 1, p. 232-238.
- L.V. RADUSHKEVICH AND V.M. LUKYANOVICH: O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate), En: *Zurn. Fisic. Chim.* 1952. vol. 26, p. 88-95.
- MINTMIRE, J. W., DUNLAP, BI. Y WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic?. En: *Physical Review Letters*. Febrero, 1992. vol. 68, no. 5, p. 631.
- OLIVER, WARREN CARL, AND GEORGE MATHEWS PHARR. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." *Journal of materials research* 7.06 (1992): 1564-1583.
- OLIVER, WARREN C., AND GEORGES M. PHARR. "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology." *Journal of materials research* 19.01 (2004): 3-20.
- ROCKWELL, H. M., & ROCKWELL, S. P. (1919). *U.S. Patent No. 1,294,171*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- RUOFF, R. S., QIAN, D., & LIU, W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. En: *Comptes Rendus Physique*. Novembre, 2003. vol. 4, no. 9, p. 993-1008.

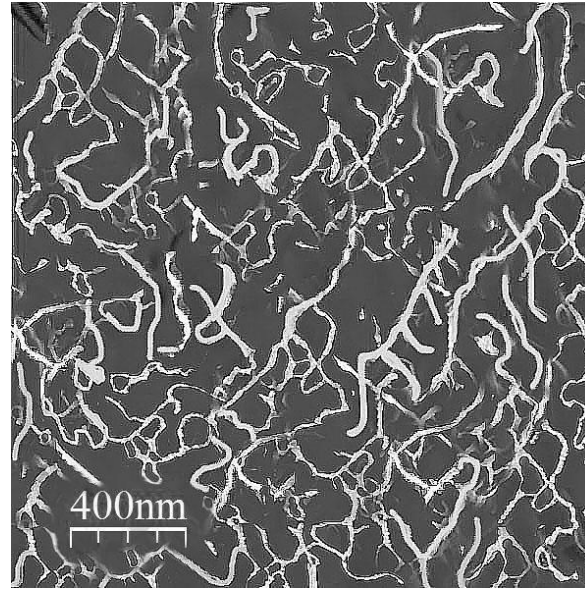
- SUMIO, Lijima. Helical microtubules of graphitic carbon. En: *nature*, Noviembre, 1991, vol. 354, no. 6348, p. 56-58.
- SUMIO, Lijima, TOSHINARI. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. En: *Nature*. Junio, 1993. vol. 363, no. 305, p. 603-605.
- YE, N.; KOMVOPOULOS, K. Indentation analysis of elastic-plastic homogeneous and layered media: Criteria for determining the real material hardness. En: *Journal of Tribology*, 2003, vol. 125, no 4, p. 685-691.

ANEXOS

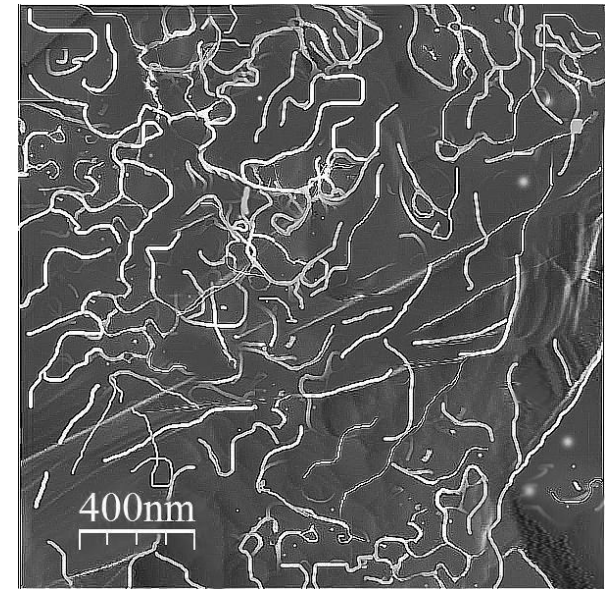
ANEXO A. Micrografías tomadas con AFM



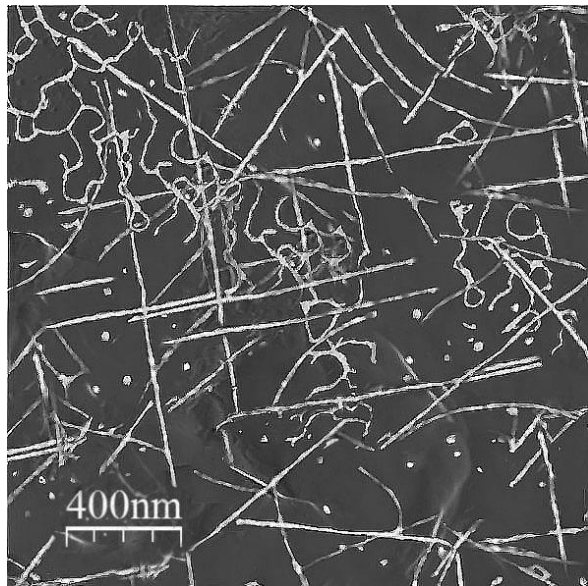
M01 $t_{s1}=45\text{min}$, $T_{s1}=715^\circ\text{C}$, $t_{N1}=5$ (SM)



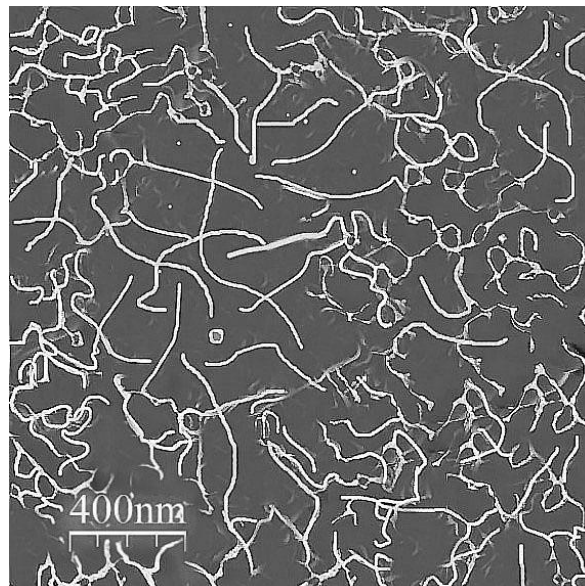
M02 $t_{s1}=45\text{min}$, $T_{s2}=790^\circ\text{C}$, $t_{N1}=5\text{min}$



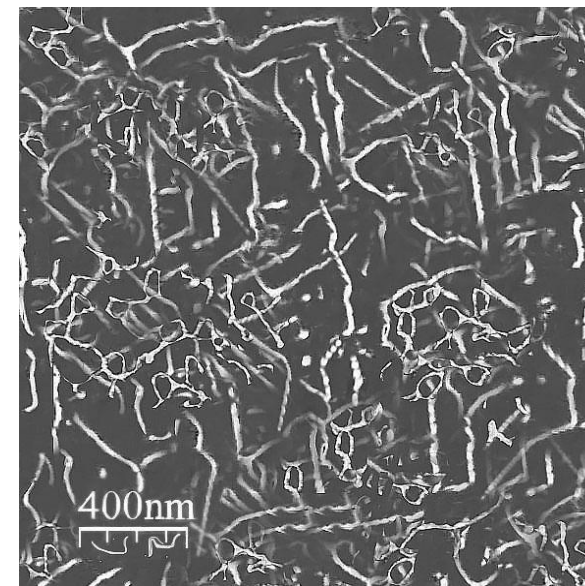
M03 $t_{s1}=75\text{min}$, $T_{s2}=715^\circ\text{C}$, $t_{N1}=5\text{min}$



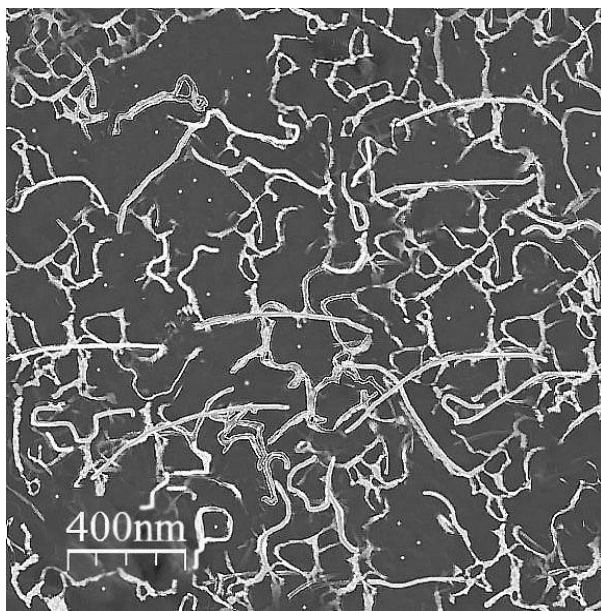
M04 $t_{s2}=75\text{min}$, $T_{s2}=790^\circ\text{C}$, $t_{ni1}=5\text{min}$ (SM)



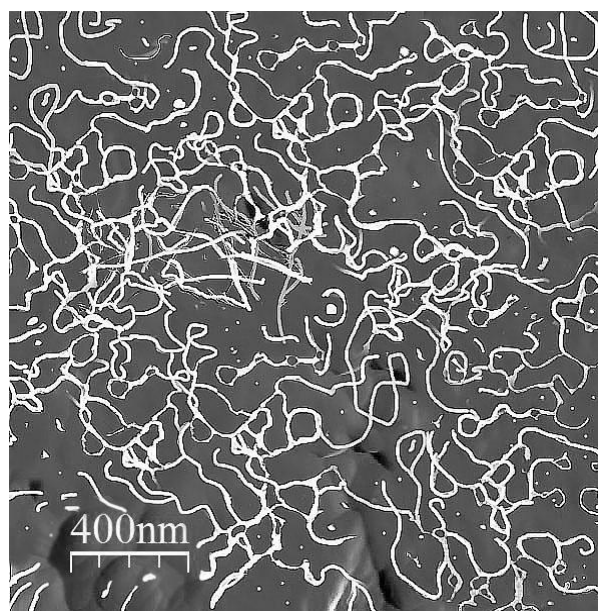
M05 $t_{sm}=60\text{min}$, $T_{sl}=715^\circ\text{C}$, $t_{ni2}=6\text{min}$ (SM)



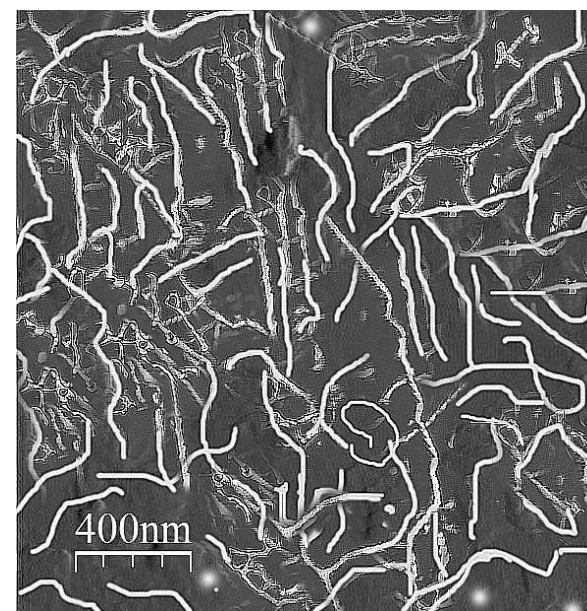
M06 $t_{sm}=60\text{min}$, $T_{sm}=745^\circ\text{C}$, $t_{Ni2}=6\text{min}$ (SM)



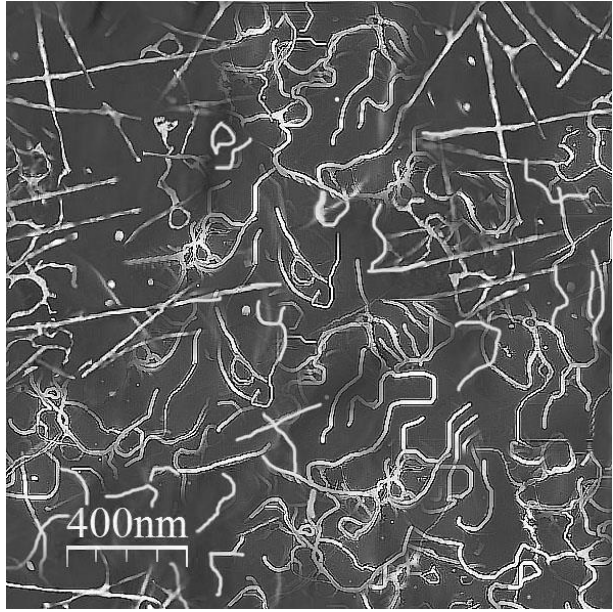
M07 $t_{sm}=60\text{min}$, $T_{s2}=790^\circ\text{C}$, $t_{ni1}=6\text{min}$ (SM)



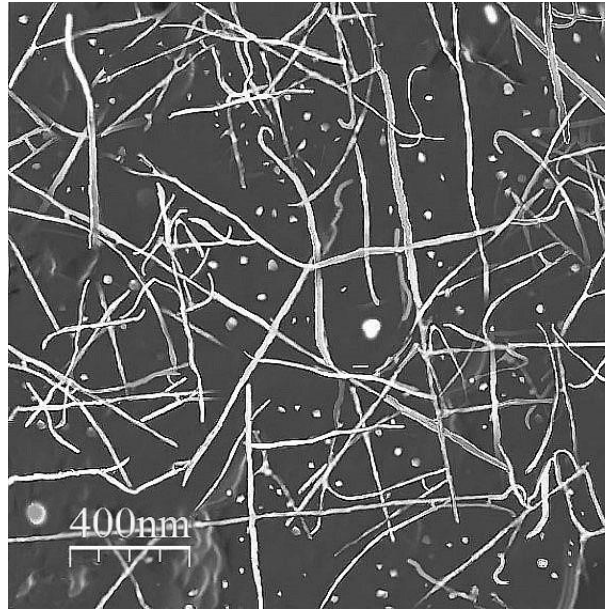
M08 $t_{s1}=45\text{min}$, $T_{s1}=715^\circ\text{C}$, $t_{Ni}=7\text{min}$ (SM)



M09 $t_{s1}=45\text{min}$, $T_{s1}=790^\circ\text{C}$, $t_{Ni3}=7\text{min}$ (SM)

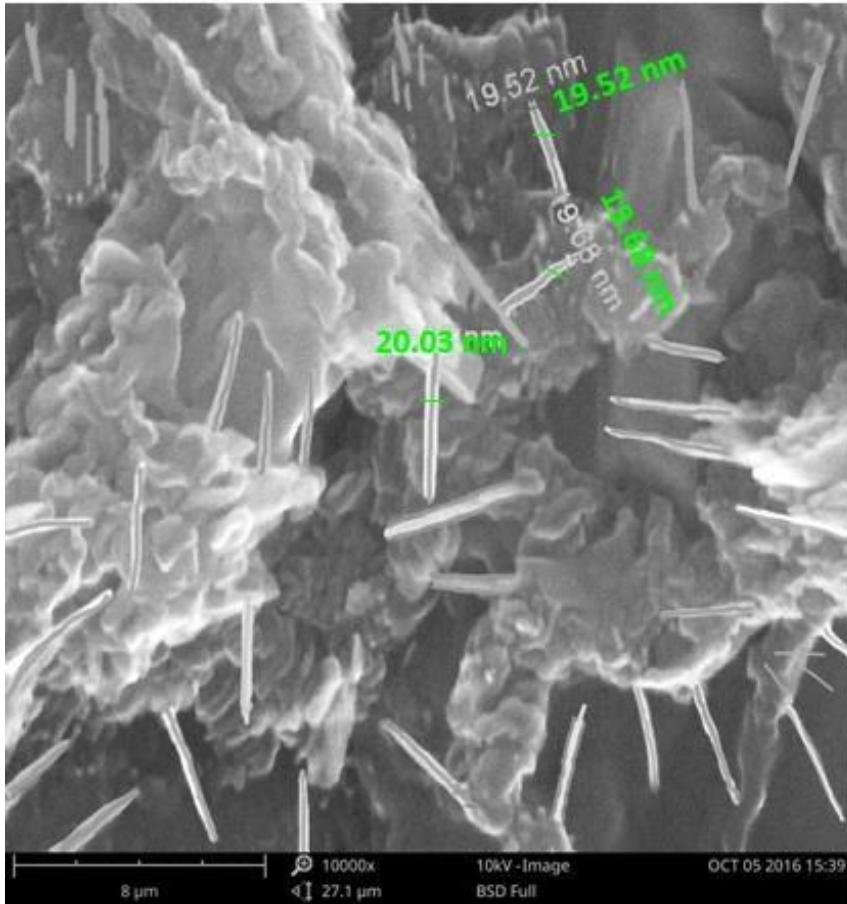


M10 $t_{s1}=75\text{min}$, $T_{s1}=715^\circ\text{C}$, $t_{\text{Ni}3}=7\text{min}$ (SM)

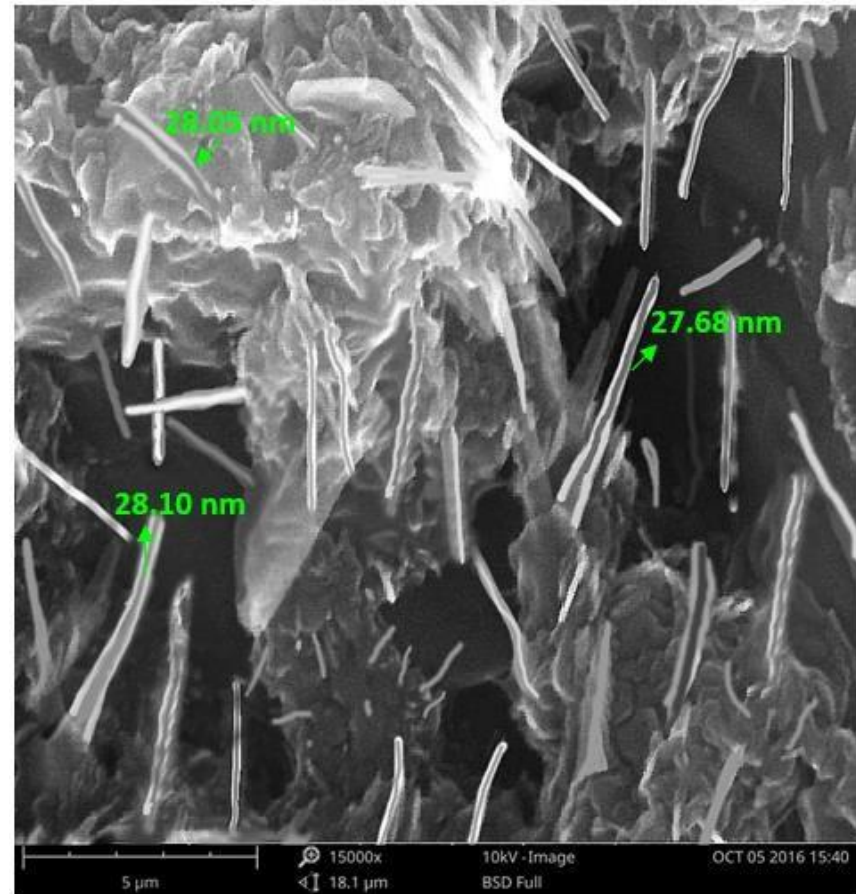


M11 $t_{s2}=75\text{min}$, $T_{s1}=790^\circ\text{C}$, $t_{\text{Ni}3}=7\text{min}$ (SM)

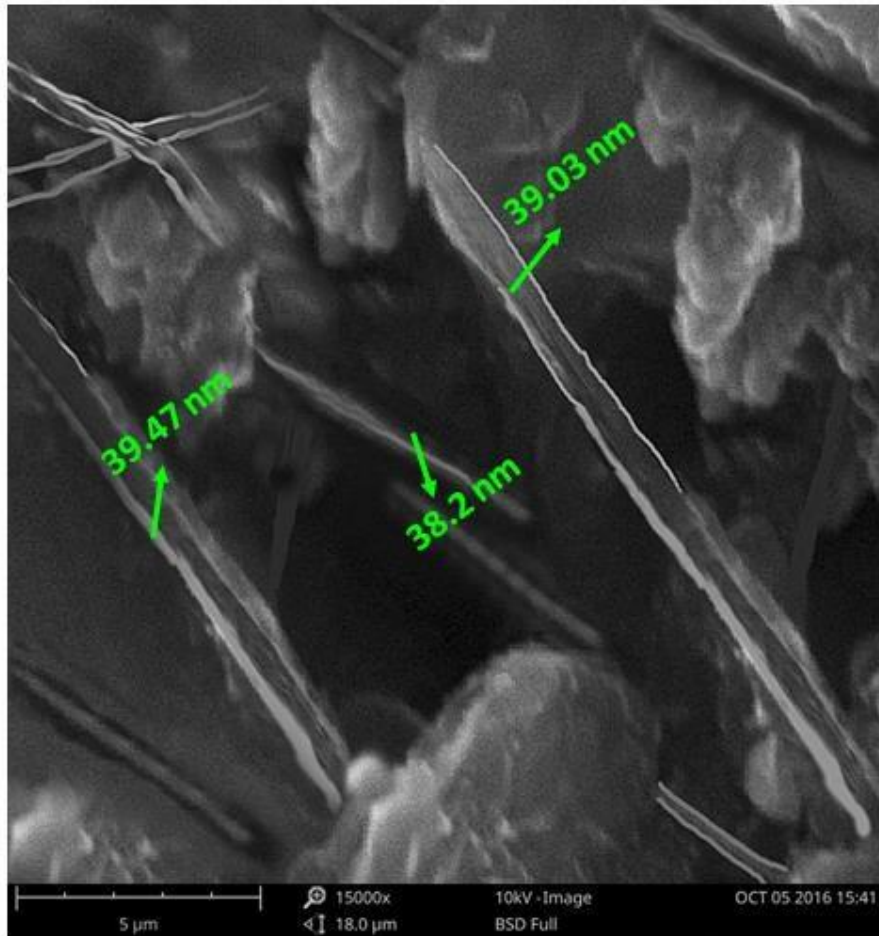
ANEXO B. Micrografías tomadas con SEM para observar el diámetro de los nanotubos muestras



M08 $t_{s1}=45\text{min}$, $T_{s1}=715^\circ\text{C}$, $t_{Ni3}=7\text{min}$ (SM)

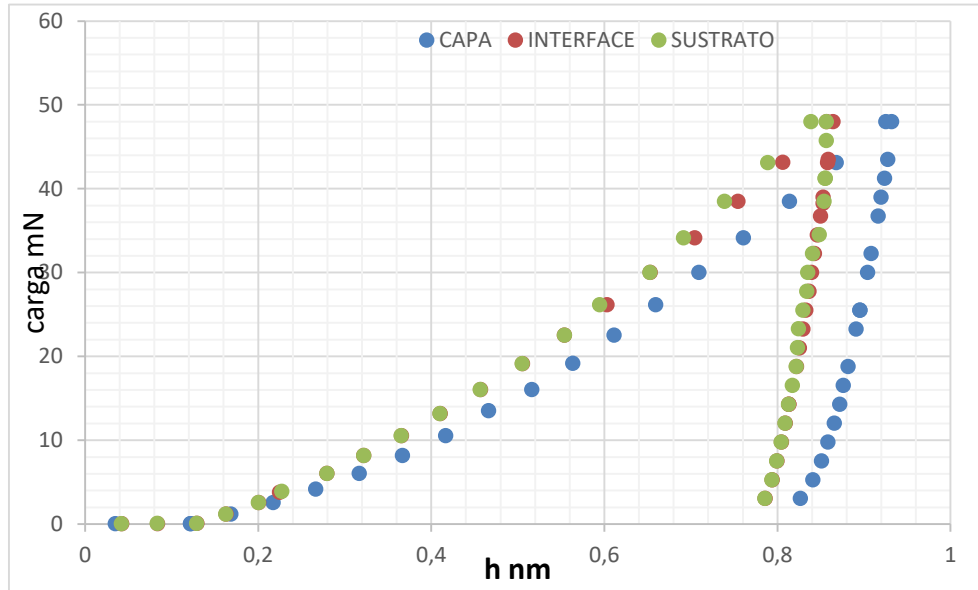


M06 $t_{sm}=60\text{min}$, $T_{sm}=745^\circ\text{C}$, $t_{Ni2}=6\text{min}$ (SM)

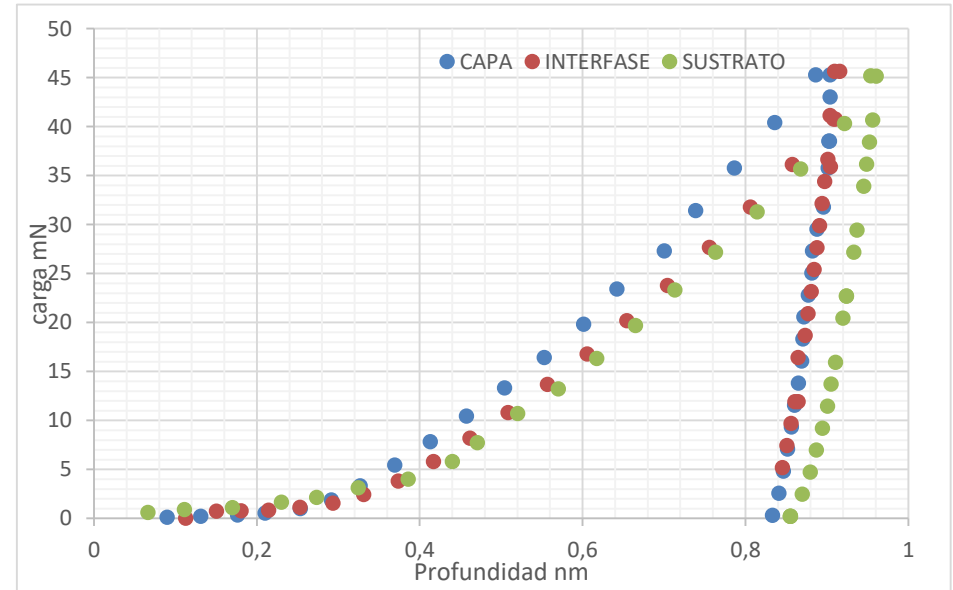


M11 $t_{s2}=75\text{min}$, $T_{s1}=790^\circ\text{C}$, $t_{Ni3}=7\text{min}$ (SM)

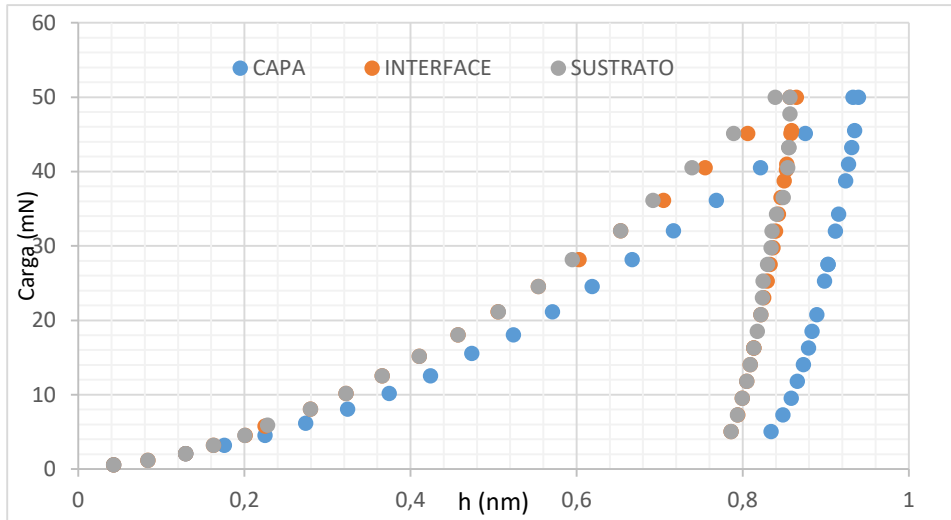
ANEXO C. Curvas carga (p) desplazamiento (h) promedio de las zonas analizadas



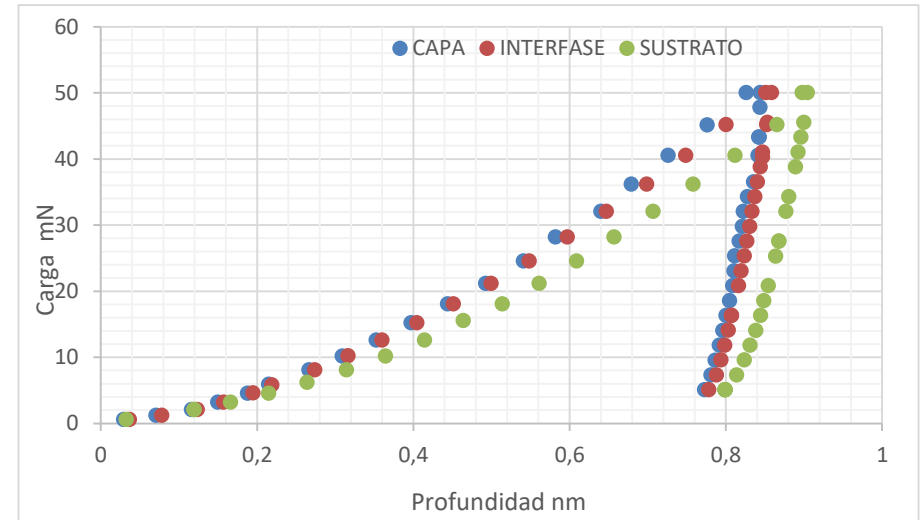
Curva (P) vs (h) Profundidad de la muestra M01 (CM)



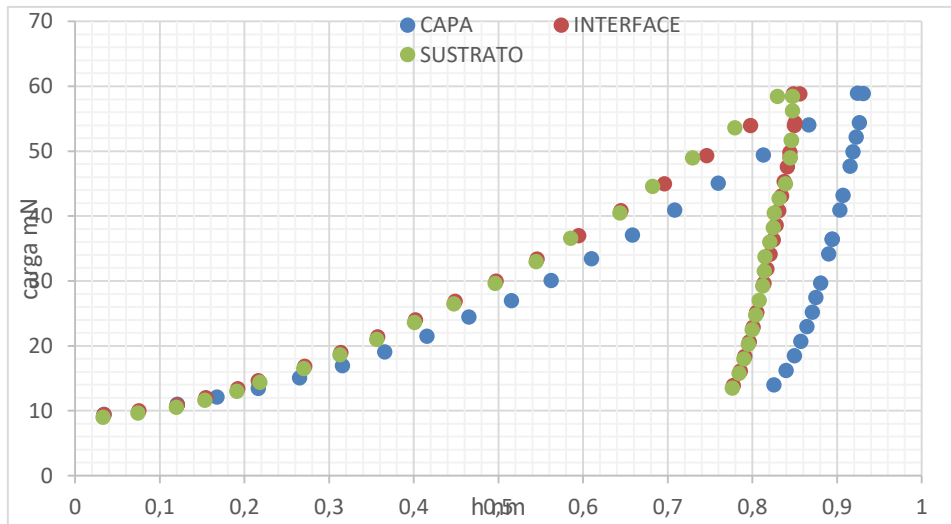
Curva (P) vs (h) Profundidad de la muestra M01 (SM)



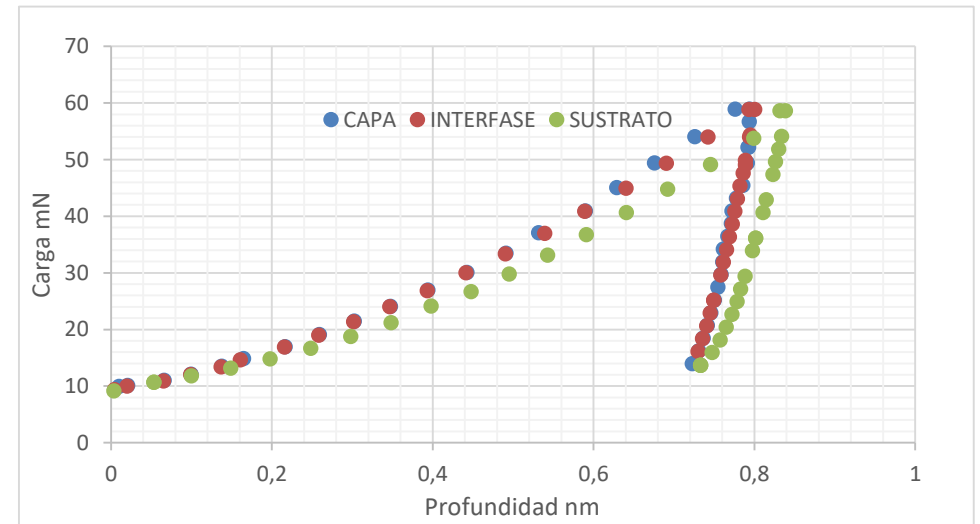
Curva (P) vs (h) Profundidad de la muestra M06 (CM)



Curva (P) vs (h) Profundidad de la muestra M06 (SM)



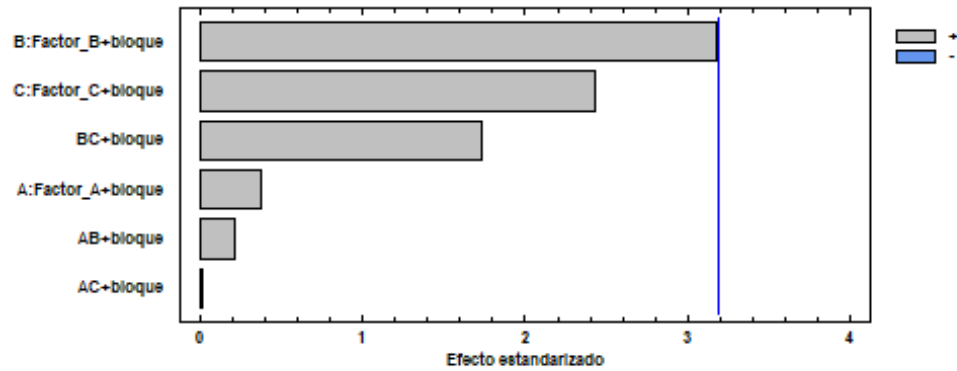
Curva (P) vs (h) Profundidad de la muestra M11 (CM)



Curva (P) vs (h) Profundidad de la muestra M11 (SM)

ANEXO D. Gráficas de efectos principales para las diferentes zonas de las muestras ensayadas (Statgraphics)

Diagrama de Pareto Estandarizada para \$SM



Gráfica de Efectos Principales para \$SM

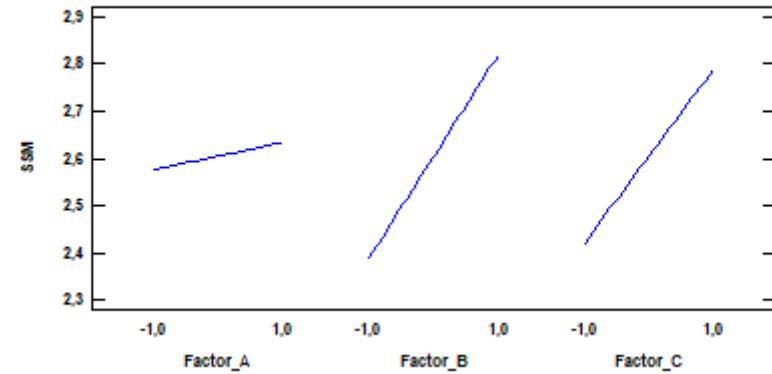
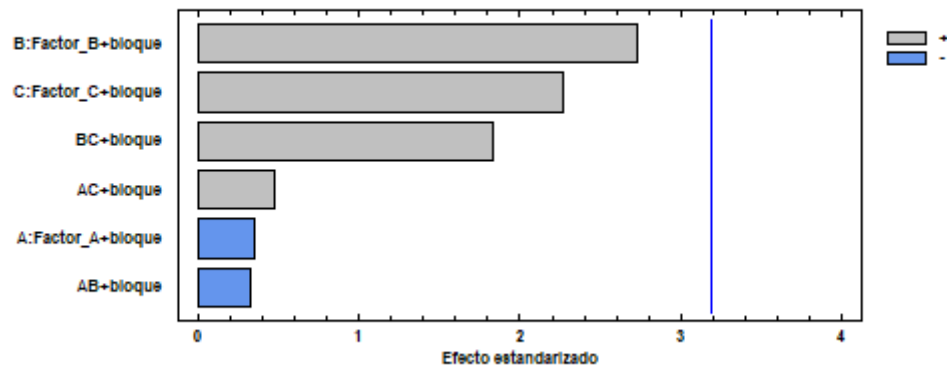


Diagrama de Pareto Estandarizada para ISM



Gráfica de Efectos Principales para ISM

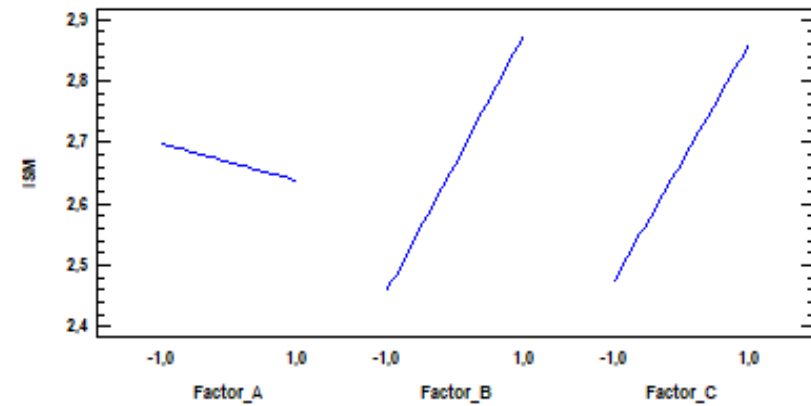
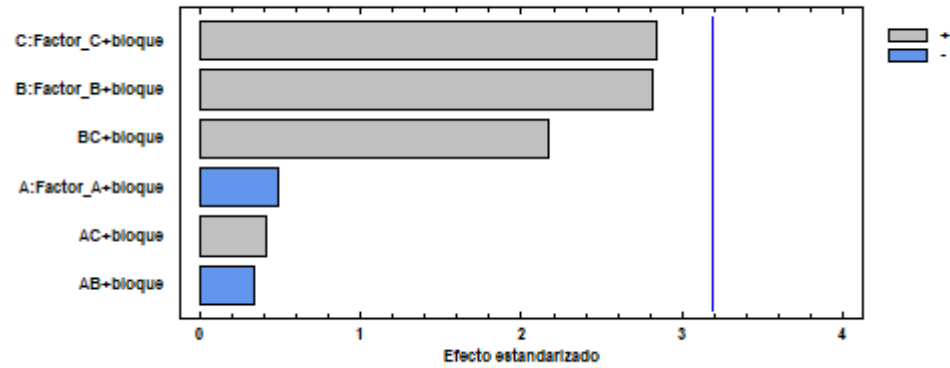


Diagrama de Pareto Estandarizada para IM



Gráfica de Efectos Principales para IM

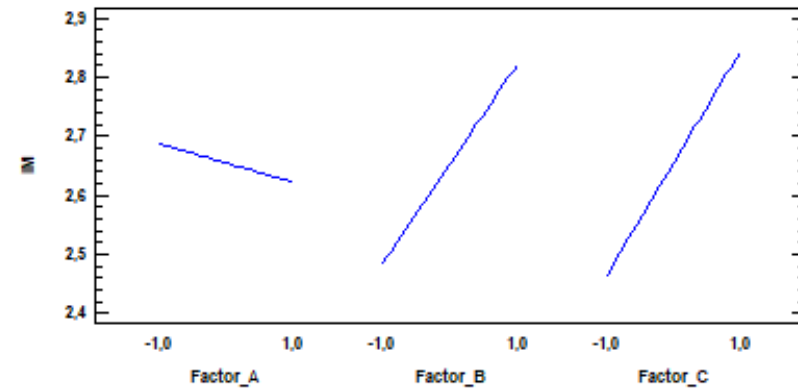
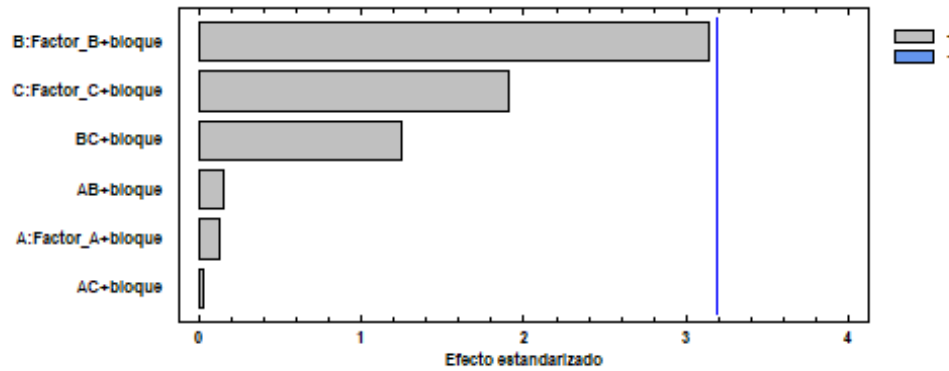


Diagrama de Pareto Estandarizada para CSM



Gráfica de Efectos Principales para CSM

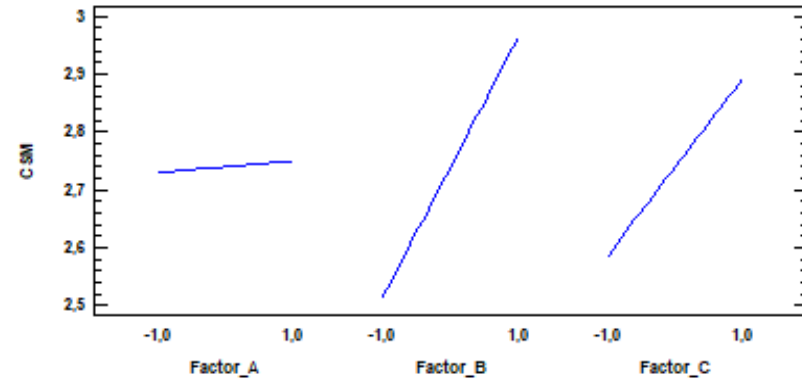
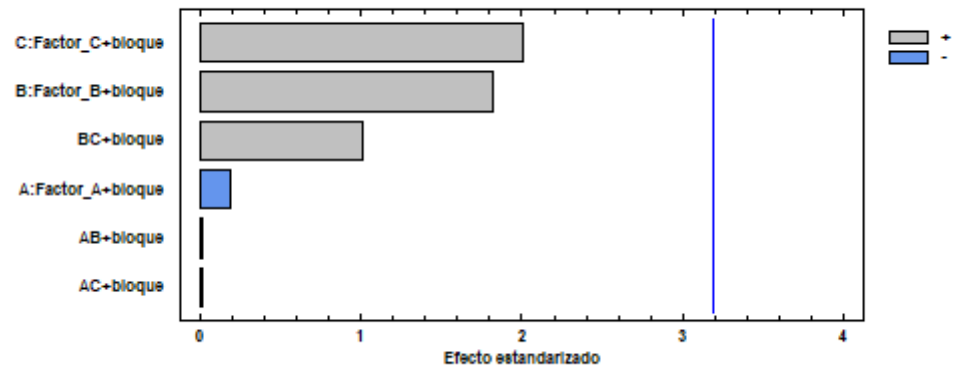


Diagrama de Pareto Estandarizada para CM



Gráfica de Efectos Principales para CM

