

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO



Tesis:

**EFFECTO DE LA CERIA (CeO₂) EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES
MECÁNICAS DE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024**

Que como requisito presenta:

Ing. José Delfin Franco Madrid

Para obtener el título en la maestría en ciencia de los materiales

Asesor:

Dr. Roberto Martínez Sánchez

DEDICATORIA

Primeramente, dedico este trabajo a Dios quien me ha permitido llegar hasta este momento y me ha acompañado a través de mi carrera en la maestría en ciencia de materiales.

También a mis padres y hermano, quienes han sido una enorme fortaleza y me han apoyado en todo para lograr culminar este trabajo de investigación con éxito, además por toda la sabiduría, paciencia y apoyo brindado.

Debo reconocer el esfuerzo e interés demostrado por mi asesor de tesis, el Dr. Roberto Martínez Sánchez, por sus aportes, experiencias y quien ha dedicado su valioso tiempo y ha respondido de manera completa y correcta en lo que a trabajo se refiere.

Al Dr. Carlos Gamaliel Garay Reyes, A la Dra. Cyntia Deisy Gómez Esparza, Al Dr. Francisco Javier Baldenebro López y La M.C. Karla Campos Venegas, por toda la información proporcionada en la investigación que se presenta.

A mis compañeros y amigos, Graciela Alonso Machado, Claudia Chaves Caraveo, Olga Idalú Pérez Ordóñez, Efraín Arturo Chacón Ferra y Omar Velázquez Meráz, por el apoyo incondicional a lo largo de mi estancia en este centro de investigación.

A mis sinodales el Dr. Ivanovich Estrada Guel, Dr. Caleb Carreño Gallardo y Dr. Audel Santos Beltrán por sus valiosos aportes y comentarios durante el desarrollo de la investigación.

Y como olvidar al Centro de Investigación en Materiales Avanzados “CIMA” quien fue mi casa durante este tiempo, por su visión en pro de la investigación y además del apoyo brindado durante este tiempo y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología “CONACyT” por el apoyo económico brindado.

PRÓLOGO

Este es un trabajo de investigación realizado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados “CIMAV” para obtener el título de Maestro en Ciencia de los Materiales. El estudio evalúa el efecto de las nanopartículas de CeO_2 (nanocería) como agente reforzante de la aleación de aluminio 2024 mediante diversas técnicas de caracterización microestructural y mecánicas así como los resultados y conclusiones.

La primera parte, muestra la introducción y la revisión del estado del arte que sustenta al trabajo de investigación, así como los objetivos e hipótesis.

La segunda parte, describe la metodología del trabajo de tesis y las técnicas experimentales de caracterización.

La tercera parte, muestra el análisis de resultados y la discusión de los mismos.

La cuarta parte, muestra las conclusiones del trabajo de investigación.

Y en la última parte se ubican las referencias bibliográficas y anexos.

Resumen

Las aleaciones de aluminio de la serie 2XXX se utilizan ampliamente en aplicaciones aeronáuticas debido a la alta resistencia asociada con la baja densidad y buena resistencia mecánica. Los materiales compuestos han surgido como alternativas potenciales que satisfacen los requerimientos actuales, una manera de reforzar el aluminio y sus aleaciones es mediante la dispersión de varios tipos de materiales cerámicos, por ejemplo: SiC, Al₂O₃, MgO y B₄C, donde el tamaño de la partícula juega un papel fundamental en las propiedades mecánicas.

El presente trabajo, estudió el método de procesamiento de las nanopartículas de CeO₂ (nanocería) y su efecto en la microestructura y propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 2024 (A2024). El proceso para adicionar la nanocería consistió en preparar un material compuesto de Al-16.66% en peso de CeO₂ (MAlCeO₂), mediante molienda mecánica en un molino de alta energía durante tres horas, el polvo molido se compactó a una presión de 1.5 Gigapascales (GPa) y sinterizó durante tres horas a 550 °C, posteriormente se agregaron a la aleación A2024 concentraciones en peso de 0.1%, 0.5%, 3% y 5% de MAlCeO₂ mediante el proceso convencional de fundición y moldeo, para finalmente extruir el material a 550 °C. Muestras finales de 10 mm de diámetro fueron obtenidas y utilizadas para la caracterización mecánico-microestructural.

La caracterización microestructural obtenida por MEB-EDS del MAlCeO₂ confirmó la dispersión homogénea de CeO₂ en la matriz de aluminio, y para la aleación A2024, se muestra la presencia de fases alargadas e irregulares del tipo: AlCuMgSi, AlCuFeMnSi, AlCuCeMgSi, AlCuFeMgSiMn, AlCuMg, AlCuCeMg, AlCuFeMnMg, AlCuCeFeMgSi, AlCuCeFeMg, AlCuCeFeMgSiMg, AlCuCeMnMg, AlCuCeFeMnMg, AlCuMnMg, AlCeCuMnMgSi, AlCuMnFe, las cuales disminuyen de tamaño después del tratamiento térmico T6 distribuyéndose de forma homogénea en la matriz. Los resultados de la caracterización microestructural por MET de las nanopartículas de CeO₂ sugieren una reacción de reducción química de esta fase y la creación de una capa de Al₂O₃ que cubre el Ce, debido a una interacción con la matriz de aluminio.

La caracterización mecánica muestra que a menor contenido de CeO₂ (0.1% en peso) y a 150 minutos de envejecido, la dureza y esfuerzo máximo de la aleación A2024 aumentan.

INDICE

Portada	i
Dedicatoria.	ii
Prólogo	iii
Resumen	iv
Índice.....	v
1 Introducción	9
1.1 Aluminio, aleaciones y efecto del Ce	9
1.2 Materiales compuestos y su obtención por molienda mecánica	17
1.3 Extrusión.....	19
1.4 Tratamiento térmico	21
1.4.1 Tratamiento térmico T6	21
1.5 Objetivos.....	22
1.5.1 Objetivo general	22
1.5.2 Objetivos específicos	22
1.6 Hipótesis	22
2 Metodología	23
2.0 Materia prima	23

2.1 Síntesis del material compuesto Al-CeO ₂	25
2.2 Compactado en frío y sinterizado	25
2.3 Reforzamiento de la aleación A2024 con adiciones de 0.1%, 0.5%, 3% y 5 % en peso del material compuesto	26
2.4 Técnicas experimentales de caracterización	28
2.4.1 Difracción de rayos x (DRX)	28
2.4.2 Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)	29
2.4.3 Microscopia óptica (MO)	29
2.4.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	30
2.4.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	31
3 Resultados y discusiones.....	33
3.1 Caracterización microestructural de las nanopartículas de CeO ₂	33
3.1.1 DRX	33
3.1.2 MEB	34
3.1.3 MET	35
3.1.2 Análisis químicos de la aleación A2024 mediante ICP-OES.....	35
3.2 Caracterización microestructural de los polvos (MAlCeO ₂)	36
3.3 Caracterización microestructural del MAlCeO ₂ sinterizado.....	37
3.3.1 MO	37

3.3.2 MEB	38
3.3.3 EDS/Mapa del MCAICeO ₂ para diferentes horas de sinterizado	39
3.3.4 Microscopia electrónica de trasmisión en modo barrido del MCAICeO ₂	40
3.3.5 DRX del MCAICeO ₂	41
3.3.5 Microdurezas del MCAICeO ₂ para diferentes tiempos de sinterizado	42
3.4 Pruebas mecánicas para la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5 % en peso del MCAICeO ₂ para diferentes tiempos de sinterizado	43
3.5 Durezas	44
3.6 Caracterización microestructural de la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5 % en peso del MCAICeO ₂	46
3.6.1 DRX	46
3.6.2 MO	47
3.6.3 MEB de la superficie de fractura de la aleación A2024.....	48
3.6.4 MEB de la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% Y 5% en peso de MCAICeO ₂ a los 150 minutos de envejecido.	49
3.6.5 Mapeo elemental por EDS en la condición de solubilizado.....	50
3.6.6 MEB: comparación de la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5 % en peso de MCAICeO ₂ en el estado de solubilizado y 150 minutos de envejecido	51
4 Conclusiones	53
5 Nuevas líneas de investigación.....	54

6 Referencias bibliográficas	56
7 Anexos.....	60

1. Introducción

Las buenas propiedades mecánicas, la alta conductividad eléctrica y térmica y bajo costo de mecanización del aluminio y sus aleaciones, permiten su uso en un amplio campo de aplicaciones en áreas tales como construcción, naval, electrónica, deportiva y aeroespacial. Sin embargo, las necesidades actuales exigen materiales de baja densidad, elevada rigidez y resistencia mecánica, es aquí donde surge la idea para realizar este trabajo de tesis en el cual se estudia el efecto de las nanopartículas de CeO_2 en la microestructura, la secuencia de precipitación y los mecanismos de reforzamiento de la aleación A2024.

1.1 Aluminio, aleaciones y efecto del Ce

El aluminio es un metal que reúne una serie de propiedades mecánicas excelentes dentro del grupo de los metales no férricos, de ahí su elevado uso en la industria. Las características del aluminio y sus aleaciones; la ligereza, buena resistencia mecánica, baja densidad (2.70 g/cm^3 comparada con 7.9 g/cm^3 del acero)¹ satisfacen como ningún otro metal las actuales demandas que se exigen a un material de carácter estructural y debido a que algunas de sus aleaciones presentan un aumento de la resistencia mecánica de forma considerable (la aleación A2024, es muy utilizada en la industria aeronáutica como parte del material estructural del fuselaje, puertas y alas de los aviones²) se han podido sustituir a las aleaciones de titanio en el mundo aeronáutico, donde la ligereza unido a la resistencia mecánica son factores de mucha importancia.

Dentro de las propiedades físicas del aluminio caben resaltar, su alta conductividad térmica y eléctrica, esta última la hace adecuada para muchas aplicaciones dentro de la industria eléctrica, su baja temperatura de fusión unido a su elevada temperatura de ebullición hacen al aluminio idóneo para la fundición. El aluminio cristaliza en la red CCC (ó FCC por sus siglas en inglés) y no sufre cambios alotrópicos, lo que le confiere una alta plasticidad, aunque las

propiedades mecánicas varían enormemente según sean los elementos aleantes y los tratamientos termo-mecánicos a los que se haya sometido.

El aluminio tiene baja temperatura de fusión 660 °C lo que limita mucho su aplicabilidad a temperaturas elevadas. Algunos de los mecanismos por los que se consigue aumentar la resistencia mecánica son por deformación, aleación y dispersión de una segunda fase, estos procesos generalmente disminuyen también la resistencia a la corrosión. Las aleaciones de aluminio suelen contener Cu, Mn, Mg, Si, Zn y Ti en proporciones variables entre el 0.1% y el 5 %. La aleación A2024 cuya composición química se muestra en la tabla 1, tiene como principal elemento aleante al Cu, aunque con relativa frecuencia también se encuentran presentes otros elementos, tales como Mg, Mn, Fe y Si que contribuyen de forma considerable en sus propiedades mecánicas es por esto que a continuación se detalla la influencia de estos elementos en las aleaciones³.

Cobre: Aumenta de manera notable la resistencia a la tracción y la dureza, tanto en condiciones de extrusión como de tratamiento térmico. Las aleaciones que contienen de 4 a 6% Cu tienen una respuesta más efectiva al tratamiento térmico, reduce la resistencia a la corrosión y en ambientes muy específicos en ciertos tipos de aleaciones, induce a la corrosión bajo tensión. También reducen la resistencia al agrietamiento en caliente y la colabilidad en piezas fundidas.

Magnesio: Mejora notablemente la resistencia y la dureza en las aleaciones Al-Si tratadas térmicamente normales ó en aquellas más complejas que tienen elementos como el Cu, Ni y otros elementos. La fase endurecible responsable de la mejora de la dureza es el Mg_2Si y exhibe una alta solubilidad hasta un máximo de 0.7% Mg. Por encima de esta concentración no ocurre endurecimiento posterior, por efecto del ablandamiento de la matriz de aluminio. Las composiciones recomendadas para aluminios de alta calidad "Premium" varían en el rango de 0.40 a 0.70%. Las aleaciones binarias Al-Mg se utilizan ampliamente cuando se requiera un acabado superficial brillante, buena resistencia a la corrosión y una excelente combinación entre resistencia y ductilidad. Las concentraciones entre 4 a 10% Mg son tratables térmicamente, cuya desventaja principal es la inestabilidad en las características de envejecimiento a temperatura

ambiente. Las aleaciones Al-4Cu-1Mg se caracterizan por precipitar el compuesto Al_2CuMg , responsable del endurecimiento por precipitación de dichas aleaciones.

Manganeso: Incrementa la resistencia mecánica ya sea por solución sólida o por finos precipitados intermetálicos. No altera la resistencia a la corrosión. Se usa en la fundición para corregir la forma acicular de los precipitados ricos en hierro y disminuir su efecto fragilizante, aunque promueve una estructura fibrosa en los lingotes. En forma de precipitados finos previene el crecimiento del grano en la recristalización sin embargo, incrementa la sensibilidad al agrietamiento de las aleaciones tratables térmicamente. En presencia de Fe, Cr ó Ni, debe cuidarse que no sobrepasen los límites de composición para evitar la formación de cristales primarios intermetálicos. La aleación A2024 contiene hasta 1.2% Mg.⁴

Níquel: Se emplea conjuntamente con el Cu para mejorar las propiedades a altas temperaturas. También reduce el coeficiente de expansión térmica.

Silicio: Su efecto más notable es el mejoramiento de las características del colado mejorando la fluidez, la resistencia al agrietamiento en caliente y las características de la alimentación de las piezas fundidas. Las adiciones de Si disminuyen la densidad y el coeficiente de expansión térmica.

Titanio: Refina la estructura del grano del aluminio. Adicionado como TiB_2 (Boruro de titanio), en concentraciones mayores a la estequiométrica, reduce la tendencia al agrietamiento.

Zinc: No se reportan beneficios por la adición del Zn al aluminio. Sin embargo, en aleaciones que contienen Cu y Mg, mejora la respuesta al endurecimiento por tratamiento térmico o natural.

Hierro: Es altamente soluble en estado líquido pero virtualmente insoluble (0.04% Fe) a temperatura ambiente. Por ello aparece como compuestos intermetálicos insolubles, siendo los más comunes Al_3Fe , Al_6FeMn y AlFeSi . Mejora la resistencia al agrietamiento en caliente, la resistencia a la fluencia a altas temperaturas y disminuye la tendencia a la adhesión en fundición a presión. El Fe refina el grano en los lingotes de fundición. Un incremento en el contenido

de Fe aumenta la resistencia mecánica pero disminuye notablemente la ductilidad, por la presencia de las segundas fases. En presencia de altos contenidos de hierro, dichas fases afectan adversamente la colabilidad y las características de alimentación de las piezas fundidas. Junto con el Mn y el Cr, el Fe ayuda a formación de fases que pueden retirarse por escoriación de la colada.

Tabla 1. Composición química de la aleación A2024 (% en peso) ⁵

%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr + Bi	Otros	Al
Min			3.80	0.30	1.20						
Max	0.50	0.50	4.90	0.90	1.80	0.10	0.25	0.15	0.20	0.15	Resto

Su metalurgia básica se refiere al diagrama Al-Cu, pero en vez de precipitar la fase Al_2Cu precipita la fase S: Al_2CuMg , como se observa en la Figura 1.

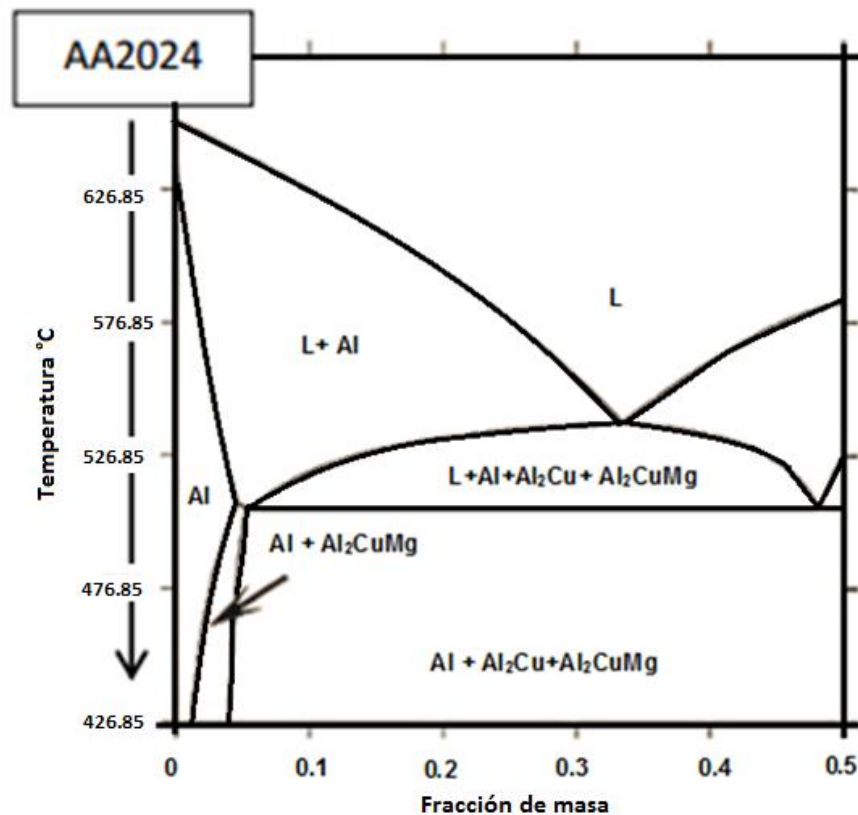


Figura 1. Diagrama de equilibrio de la aleación A2024

Una manera de reforzar el aluminio y sus aleaciones es mediante la dispersión de elementos reforzantes como lo son varios tipos de materiales cerámicos, por ejemplo: SiC, Al₂O₃, MgO, B₄C^{6 7 8}.

La adición de tierras raras tales como Er, Sc, Ce y La, en aleaciones de aluminio es un aspecto que se encuentra actualmente en evaluación por diferentes grupos de investigación, algunos de estos grupos se han enfocado en el efecto inhibidor de la corrosión⁹, ejemplo de ello es una investigación en la cual se utilizan diferentes concentraciones de CeO₂ para evaluar su efecto en la corrosión del aluminio en ambientes marinos las cuales van desde 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.70 y 1.00%. Los resultados muestran que la adición de CeO₂ por encima del 1% da como resultado un alto rechazo durante la colada, y adiciones de 0.20% muestran un 39% más de inhibición de la corrosión aunque menciona que la mejora no es proporcional a la cantidad de CeO₂ incorporada¹⁰. Otros autores relacionan la resistencia de la aleación A2024 contra la corrosión, con un recubrimiento de Ce_xO_y basado con un 26.29% de C, 52.78% de O₂, 5.23% de Al y 15.80% de Ce, y sus resultados arrojan que la capa es efectiva hasta después de 500 horas de exposición a ambientes salinos¹¹.

Así mismo se ha reportado que el uso del Ce reduce el tamaño de grano en las aleaciones Al-Li. Las propiedades mecánicas y el efecto negativo de las impurezas de Fe igualmente fueron mejoradas para las aleaciones Al-Li-Mg mediante la adición de Ce¹².

Aspectos como las propiedades de resistencia al desgaste, dureza y la resistencia a la tracción igualmente han sido reportados que mejoran en aleaciones Al-Si, y A356 después de la adición de Ce debido a que la presencia de Ce promueve la formación de precipitados del tipo Si₂Ti, AlMnSi (α_{Al}), AlFeSi (β_{Si}), Mg₂Si, lo que ocasiona una disminución de la fracción de masa de las fases α_{Al} y β_{Si} lo que disminuye la temperatura eutéctica ($\alpha_{Al} + Mg_2Si$)¹³.

Otros resultados importantes que han sido reportados, son que la adición de Ce en la aleación Al-Cu-Mg-Ag mejora la estabilidad térmica de la fase Ω por lo tanto aumenta la temperatura de uso de esta aleación¹⁴. A.K. Chaubey¹⁵ reportó que la adición de Ce en la aleación Al-Zn-Mg-Cu, causa un 5% de refinamiento del grano de la estructura dendrítica fundida, así como hasta un 38% de refinamiento de la microestructura tratada térmicamente. Además se menciona que cuando el contenido de Ce se cambia de 0.1% a 0.4%, el tamaño del precipitado (β -MgZn₂) aumenta de 5 a 50 nm y la morfología del precipitado cambia de esférica a forma de aguja. También se reporta que el módulo de Young y la resistencia a la tracción aumenta con adiciones de Ce arriba del 0.3% y disminuyen debajo de esta. Además, ha sido reportado que adiciones de Ce en la aleación de aluminio 4004 puede mejorar su microestructura y propiedades mecánicas, cuando el porcentaje de Ce está por debajo del 2.0%. Las mejores propiedades de tracción y elongación fueron a este porcentaje, sin embargo, la resistencia a la tracción y el alargamiento disminuye cuando el contenido de Ce está por encima del 2.0%¹⁶.

La contribución de CeO₂ en el endurecimiento de la aleación A2024, no ha sido ampliamente explorada y de la búsqueda bibliográfica realizada de trabajos relacionados con la aleación A2024 y CeO₂, solo se reporta un artículo donde se expone el efecto potencial de las nanopartículas de CeO₂ sobre el fortalecimiento de la aleación A2024 en cuanto al incremento de la dureza¹⁷. Estos resultados preliminares requieren estudios más profundos, ya que en el artículo, se toma en cuenta una sola ruta de procesamiento, siendo necesaria una caracterización mecánico-microestructural más profunda. Es a raíz de esto que surge el interés de este trabajo de tesis con la finalidad de profundizar en la caracterización mecánico-microestructural de la aleación A2024 al ser reforzada con nanopartículas de CeO₂ y el efecto de tratamientos térmicos de envejecido.

Se ha encontrado una tendencia del Ce en formar una variedad de compuestos intermetálicos con el aluminio (Al-Ce)¹⁸ mostrados en la figura 2. Y debido a que los procesos de molienda mecánica se consideran fuera del equilibrio se espera tener discrepancia con las fases mostradas en el diagrama de equilibrio Al-Ce.

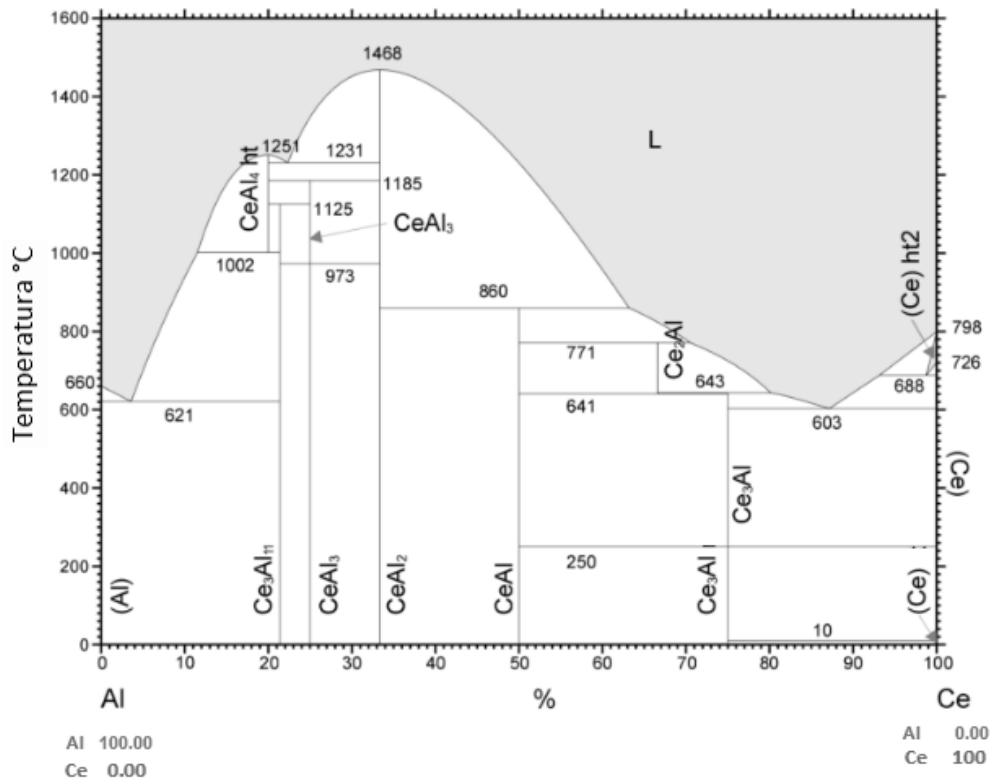


Figura 2. Diagrama de equilibrio Al-Ce

Como se mencionó anteriormente el principal elemento aleante en la aleación A2024 es el Cu. Adiciones de Cu ofrece aumento en la resistencia por efecto de solución sólida y además por endurecimiento por precipitación de la fase Al₂CuMg. Las aleaciones que contienen entre 4 y 6 % de Cu, presentan mejor respuesta a los tratamientos térmicos. Desafortunadamente el Cu reduce la resistencia a la corrosión, además su concentración debe ser limitada debido a que reduce la capacidad de moldeo. La figura. 3 muestra el diagrama de equilibrio Al-Cu¹⁹, en el cual se pueden apreciar todos los posibles compuestos Al-Cu.

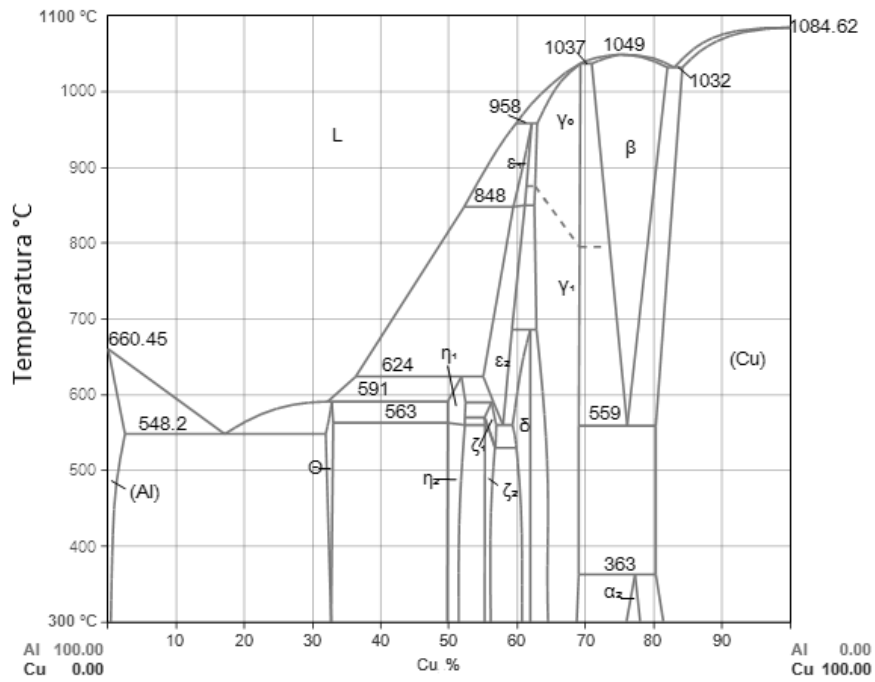


Figura 3. Diagrama de equilibrio Al-Cu.

El Ce forma una variedad de compuestos ricos en Cu que se muestran en la figura 4, no hay una disolución de Cu en Ce ni de Ce en Cu, no obstante se presentan compuestos intermetálicos²⁰, es por esto que se considera la importancia de este diagrama.

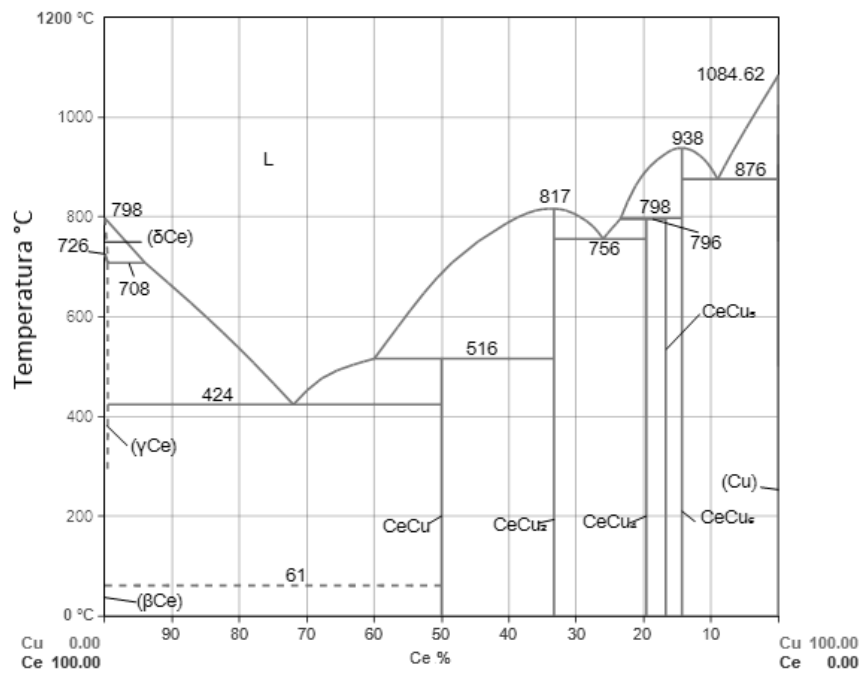


Figura 4. Diagrama de equilibrio Ce-Cu.

1.2 Materiales compuestos y su obtención por molienda mecánica

Se entiende por materiales compuestos aquellos formados por dos o más materiales distintos²¹. Son micro o macro constituyentes que difieren en forma y composición química, que son esencialmente insolubles entre sí y que al mezclarse forman nuevo material²², que puede tener propiedades superiores sobre los materiales de partida²³

La mayor parte están formados por dos o más fases, una matriz continua que rodea a las demás fases que se denominan fases dispersas (figura 5) y que se clasifican en función de su microestructura o geometría. La microestructura de la fase dispersa incluye la forma, tamaño, distribución y orientación de las partículas. Basado en el criterio de la microestructura de la fase dispersa se establecen tres grandes grupos: 1) Compuestos reforzados con partículas, 2) con fibras y 3) compuestos estructurales. En función de la naturaleza de la matriz se pueden clasificar en: 1) Compuestos de matriz metálica (MMC), 2) Compuestos de matriz cerámica (CMC) o 3) Compuestos de matriz polimérica²².

Las matrices tienen la función de; dar estabilidad al conjunto, transfiriendo las cargas al refuerzo, además lo protege del deterioro mecánico y químico y evita la propagación de grietas.²⁴

El reto de los MC, consiste en buscar las mejores propiedades cumpliendo con los requerimientos actuales, minimizando costos²⁵.

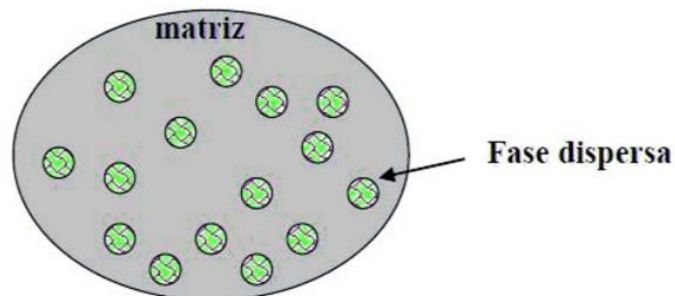


Figura 5. Material compuesto con una matriz y una fase dispersa

Los métodos de fabricación y obtención de materiales compuestos dependen de la naturaleza de la materia prima utilizada y de las características específicas que se deseen en el producto final. Ruiz-Navas (2000)²⁷ sostiene que si bien el principal método comercial de fabricación de polvos metálicos aleados es la atomización, en los últimos años están surgiendo los procesos basados en la molienda mecánica (MM) como un método eficaz para conseguir, tanto aleaciones de difícil obtención por otros métodos como polvos de material compuesto.

La MM es una técnica que permite la obtención de materiales homogéneos a partir de una mezcla de polvos, este proceso involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar en contacto con bolas de Fe²⁶

La ventaja fundamental que presenta, es la posibilidad de obtener materiales que son imposibles de obtener por procesos como la atomización, eliminando los problemas de segregación y formación de aglomerados generalmente asociados a las mezclas pulvimetalúrgicas convencionales.²⁷

El principio básico de la técnica consiste en llevar al material a un estado metaestable mediante la aplicación de fuerzas dinámicas y a partir de esto, obtener la composición química y microestructura deseada a través de tratamientos térmicos posteriores²⁸.

La MM tiene ventajas muy importantes como lo son:

- La contaminación por oxígeno es muy baja, debido a que el proceso se lleva a cabo en una atmósfera inerte (argón).
- Se pueden dispersar óxidos de manera homogénea en una matriz dúctil²⁶
- Se crean materiales con propiedades superiores a los elementos de partida.
- Se obtienen materiales con un tamaño de grano nanométrico, lo cual favorece el proceso de sinterizado.

Durante la MM, las partículas de polvo son atrapadas entre dos bolas, como se muestra en la figura 6, las bolas colisionan entre sí y el impacto deforma las partículas plásticamente conduciendo al endurecimiento y fractura, obteniendo una

combinación a escala atómica, es por esto que el polvo obtenido puede ser moldeado y tratado térmicamente para producir materiales comercialmente útiles y de interés científico.

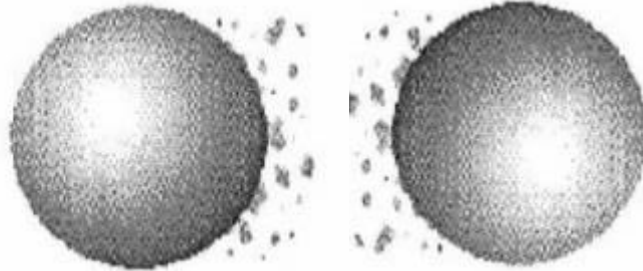


Figura 6. Proceso típico de molienda mecánica.

Diferentes tipos de molinos de alta energía son usados para realizar una molienda mecánica. Estos difieren en la capacidad, eficiencia de molienda y arreglos adicionales para el enfriamiento, calentamiento, etc.

Las partículas de los polvos más dúctiles, tienden a adherirse a las paredes del contenedor y a las bolas, por lo que a veces es necesario añadir algún tipo de lubricante, denominado agente de control, para disminuir este fenómeno. Este es adicionado a la mezcla de los polvos durante la molienda para controlar el balance entre la fractura y soldadura²⁹ inhibiendo la aglomeración. Los agentes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos.

1.3 Extrusión

La extrusión es un proceso de conformado mecánico cuyos antecedentes se remontan a principios del siglo XIX. Sus primeras aplicaciones fueron en la fabricación de tuberías de plomo para la conducción de gas y agua en la Inglaterra Victoriana. La experiencia obtenida en la extrusión de plomo promovió que ya en 1894 se aplicara en la fabricación de perfiles de latón, dando como resultado que

en la época actual el proceso sea ampliamente usado en la fabricación de perfiles de formas con aleaciones de cobre o aluminio, aceros y aleaciones de níquel.

El principio de la extrusión se muestra en la figura 7, y consiste en forzar un material a fluir a través de la abertura de un dado para darle forma a su sección transversal. Esta puede realizarse en frío o en caliente, dependiendo del material de trabajo y la magnitud de la deformación a que se sujete el material durante el proceso.

Metales típicos que se extruyen en caliente son: Al, Cu, Mg, Zn, Sn y las aleaciones de los mismos. La extrusión en caliente involucra el calentamiento previo del tocho a una temperatura por debajo de su punto de fusión. Esto reduce la resistencia del material a fluir y aumenta la ductilidad del metal³⁰.

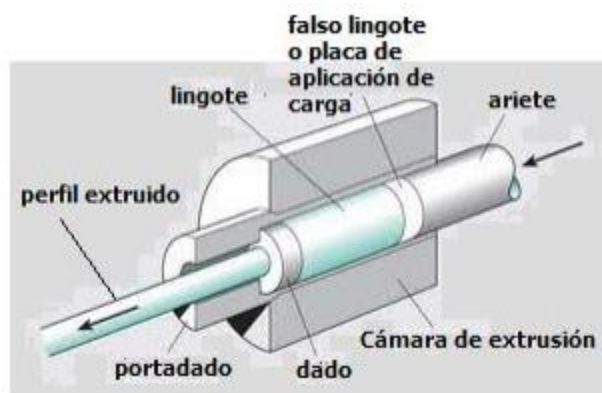


Figura 7. Descripción del proceso de Extrusión

José Luis Ortiz³¹, reportó que el proceso de extrusión en caliente, es un proceso adecuado para reducir la porosidad y en su caso disminuye el tamaño de estos, lo cual conduce a densidades superiores al 99 % de la teórica.

1.4 Tratamiento térmico

Para obtener las propiedades óptimas del aluminio y sus aleaciones, generalmente es necesario someterlas a tratamientos térmicos.

Un tratamiento térmico se refiere a un proceso de mejora de las propiedades mediante el control de las temperaturas, los tiempos de permanencia y las velocidades de enfriamiento. Cuando se aplica a las aleaciones de aluminio, el término tratamiento térmico se refiere usualmente a las operaciones empleadas para incrementar la resistencia y la dureza de las aleaciones de forja o de moldeo endurecibles por precipitación³².

1.4.1 Tratamiento térmico T6

Solubilizado: consiste en calentar la aleación entre la temperatura de solvus y debajo de la solidus hasta que se produzca una solución sólida α homogénea, en donde los átomos del soluto quedan disueltos en la matriz, reduciendo cualquier segregación de estos, presentes en la aleación original³³.

Temple: después del tratamiento de solubilizado, la aleación que en su estructura solo contiene α se enfría con rapidez, en esta etapa los átomos no tienen tiempo de difundirse a sitios potenciales de nucleación y por lo tanto no se forma la fase que precipitara, después del temple, la estructura aun contiene solo α , lo cual es una solución sólida sobresaturada que contiene un exceso de soluto y está en un estado metaestable es decir fuera del equilibrio³³.

Envejecido: finalmente, la solución α supersaturada se calienta a una temperatura menor a la de solvus. A esta temperatura los átomos solo pueden difundirse a distancias cortas, dado que la fase α supersaturada no es estable los átomos adicionales de soluto se difunden a numerosos sitios de nucleación y crecen los precipitados. Finalmente si se mantiene la aleación durante un tiempo suficiente a una temperatura de envejecimiento se produce el equilibrio de la estructura α + fase de equilibrio³³.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de las nanopartículas de CeO_2 en la microestructura y propiedades mecánicas de la aleación A2024.

1.5.2 Objetivos específicos

- Determinar morfología y fases presentes durante el sinterizado del material compuesto Al- CeO_2 (MCAICeO₂).
- Determinar la morfología y fases presentes en la aleación A2024 después de ser reforzada con MCAICeO₂.
- Evaluar el efecto de las fases presentes y su interacción en las propiedades mecánicas y en la microestructura en la aleación A2024.

1.6 Hipótesis

Las nanopartículas de CeO_2 al estar en contacto con el aluminio bajo las diferentes condiciones de procesamiento, serán reducidas químicamente al menos de una manera parcial. Debido a la reducción química del CeO_2 , se espera la formación de Al_xO_y el cual tendrá un efecto endurecedor adicional en la matriz de aluminio mediante el mecanismo de reforzamiento por dispersión.

Por su parte el Ce elemental puede tener dos posibles efectos:

1. Afectar la morfología de los precipitados y las propiedades mecánicas de la aleación A2024.
2. Combinarse con el aluminio y formar compuestos intermetálicos Al-Ce.

2. Metodología

Se analizó la influencia del tipo de procesamiento y la adición de nanopartículas de CeO_2 como refuerzo de la aleación A2024.

2.0 Materia prima

La materia prima utilizada en ese trabajo de investigación son polvos elementales de aluminio y CeO_2 comercial (figura 8) de la marca ALDRICH, número de lote MKBV4959V. Estos fueron utilizados para la fabricación del material compuesto el cual fue incluido como agente reforzante de la aleación A2024.



Figura 8. Materia prima empleada para la fabricación de las aleaciones de estudio: a) aluminio en polvo, b) nanopartículas de CeO_2 y c) aleación comercial A2024 en barra.

Equipos utilizados para la MM

En la figura 9 se muestra una fotografía del molino que se utilizó para este trabajo de tesis y a continuación se da una descripción detallada:



Figura 9. Molino de alta energía tipo SPEX 8000M utilizado para la molienda mecánica.

En un contenedor de molienda son agregados los polvos en las proporciones indicadas en el capítulo 2.1, este es sacudido hacia adelante y hacia atrás combinado con movimientos laterales de los extremos del vial, de modo que el contenedor forma una figura de un ocho acostado con los movimientos. Con cada oscilación del contenedor las bolas chocan contra las partículas del polvo y el extremo del vial, moliendo y mezclando la muestra. La figura 10, muestra un ejemplo típico de un contenedor de molienda



Figura 10. Contenedor, tapa y bolas de acero para el molino SPEX 8000M.

Dado que las partículas de los polvos más dúctiles, tienden a adherirse a las paredes del contenedor y a las bolas, fue necesario añadir un agente de control, para disminuir este fenómeno, adicionado a la mezcla de los polvos durante la MM para controlar el balance entre la fractura y soldadura²⁶ inhibiendo la aglomeración. En este trabajo de investigación se utilizaron 5 gotas de metanol para cada molienda.

2.1 Síntesis del material compuesto Al-CeO₂

La síntesis del material compuesto Al-CeO₂ (MCAICeO₂) se efectuó por medio de una MM durante 3h en intervalos de 1 hora de molienda y 30 min de descanso como se muestra en la figura 11, con una relación 5:1 en peso aluminio/CeO₂, utilizando un contenedor de molienda, bolas de acero y un molino spex de alta energía. El propósito de la molienda mecánica fue: obtener un material sólido donde el CeO₂ estuviera disperso homogéneamente en una matriz de aluminio puro. Como agente de control, se utilizaron 5 gotas de metanol por cada molienda realizada.

2.2 Compactado en frío y sinterizado

El polvo fue compactado en frío bajo las condiciones suficientes para ser manipulado, a una presión de 1.5 Gigapascales (GPa), obteniéndose pastillas cilíndricas de 0.5 cm de diámetro por 0.5 cm de alto, las cuales fueron sinterizadas durante 3 horas a 550 °C en una mufla NEYTECH Qex la cual posee un control de temperatura +/- 1°C.

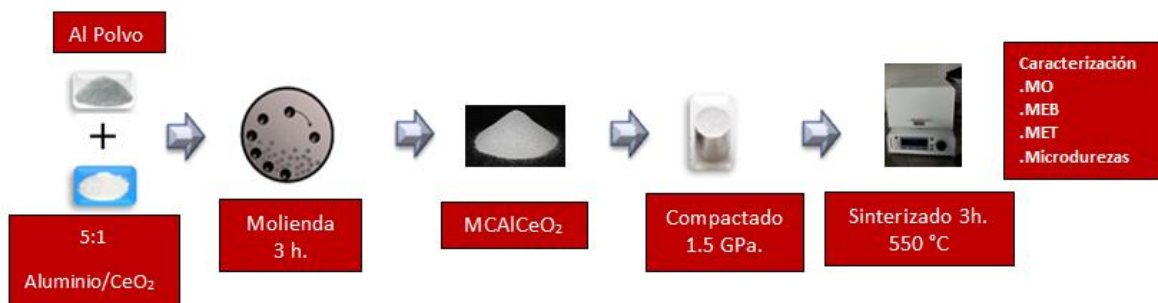


Figura 11. Síntesis del material compuesto de CeO₂ disperso en aluminio puro.

Los productos de molienda y sinterizado fueron caracterizados microestructural y mecánicamente mediante microscopía óptica (MO), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica

de transmisión (MET) y así mismo, se realizaron microdurezas Vickers a las muestras obtenidas.

2.3. Reforzamiento de la aleación A2024 con adiciones de 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso del material compuesto

Se reforzó la aleación A2024 con adiciones de 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso del $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ mediante el proceso convencional de fundición y moldeo. Los productos de la fundición fueron sometidos a tratamientos de solubilizado, temple y envejecido que se muestra en la figura 12.

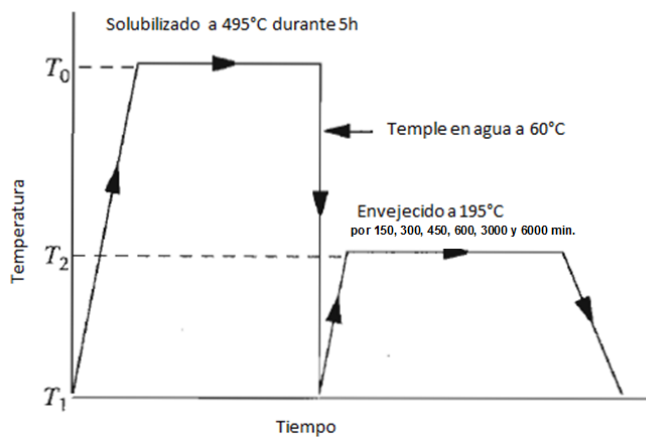


Figura 12. Diagrama típico de envejecido T6

El ciclo térmico consistió en lo siguiente:

La aleación A2024 fue fundida en un horno de piso a una temperatura de 750 °C, posteriormente se adiciono 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso del $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$, se desgasificó durante 15 minutos y se vertió el contenido en un molde cilíndrico donde se obtuvieron piezas de 6 cm de alto por 3.9 cm de diámetro. Las piezas obtenidas fueron extruidas a un temperatura de 480°C; para obtener varillas cilíndricas de 0.9 cm de diámetro por 90 cm de longitud (El proceso se detalla en

la figura 10). De la varilla obtenida se cortaron piezas de aprox. 10 cm y se maquinaron de acuerdo a la norma E8/ E8M -15a para el ensayo de tensión.

Para el tratamiento térmico T6 las piezas se solubilizaron a 495 °C durante 5 horas y se templaron en agua a 60 °C. Posteriormente se envejecieron a 195 °C por intervalos de 150, 300, 450, 600, 3000 y 6000 minutos. Además, se realizó la caracterización microestructural de los materiales sintetizados en cada etapa de procesamiento, es decir, en la condición de colada, después del solubilizado y después del envejecido asimismo ensayos de dureza Rockwell B y Vickers fueron realizados en piezas de 1cm y de 0.5 cm respectivamente. El proceso completo se resume en la figura 13.



Figura 13. Proceso de síntesis de la aleación A2024 reforzada con el MCAICeO₂

La caracterización microestructural de la aleación A2024 reforzada con la dispersión del MCAICeO₂, se llevaron a cabo mediante MO, DRX, MEB, MET en cada etapa de procesamiento, es decir, en la condición de colada, después del solubilizado y después del envejecido, así mismo, se realizaron ensayos de tensión a probetas de 10 cm de largo mencionadas anteriormente y pruebas de dureza Rockwell B y Vickers fueron realizados en piezas de 1cm y de 0.5 cm, respetivamente.

2.4 Técnicas experimentales de caracterización

2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tiene lugar la difracción ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la aparición de un patrón de difracción característico de la estructura cristalina en cuestión y de las características de la muestra irradiada. Los requisitos para que ocurra la difracción de rayos X son:

- a) Que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- b) Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular

Las interferencias constructivas son las que cumplen con la ley de Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$.

En este trabajo las nanopartículas de CeO_2 , el aluminio en polvo y la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ fueron evaluados en un difractor de rayos X de la marca PANalytical X'Pert PRO Siemens modelo D5000, con una longitud de onda $\text{Cu K}\alpha$, 0.15418 nm con un goniómetro vertical θ/θ y un sistema de rotación de Bragg Brentano. Se obtuvieron los difractogramas en modo Step Scan, en un rango de 2θ desde 20 a 92 grados, con un paso de 0.01 y un tiempo de paso de 72 segundos y cada patrón de difracción se comparó con los estándares de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

2.4.2 Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

La espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), es una técnica de análisis simultáneo multi elemental capaz de determinar de manera cualitativa y cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica alrededor de 72 elementos a excepción de C, H, N, S y O, con límites de detección de hasta 5 ppb. Las muestras son introducidas en forma líquida, que previamente fueron digeridas en una solución de ácidos y transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador con una red Echelle combinado con detectores SCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento.

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica que permite el análisis cuantitativo de cerca de 68 elementos con límites de detección de ppm en flama y ppb con generador de hidruros/horno de grafito. Se basa en la descomposición de las muestras en átomos mediante una llama u horno de grafito.

Se llevó la aleación A2024 para cuantificar los elementos presentes en ella así como la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% de CeO₂, el equipo utilizado fue: ICP marca Thermo Scientific, modelo ICAP 6500 con equipo duo y un equipo de absorción atómica GVC modelo Avanta Sigma.

2.4.3 Microscopia óptica (MO)

Se utilizan para la observación microscópica de objetos opacos de cualquier naturaleza menor a 10^{-3} m sin llegar a escala atómica. Este microscopio está diseñado principalmente para analizar el tamaño de grano, límites de grano, análisis microestructural, distribución de fases en aleaciones³⁴, etc.

Está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través reflector de vidrio plano; después de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular).

Para este trabajo de tesis las piezas de la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ fueron preparadas por metalografía; incluye el corte metalográfico, embriquetado, desbaste con papel lija 180, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 y 2000 y finalmente pulido con polvo de alúmina de 1μ . Para el ataque químico se utilizó solución Keller compuesta por 100ml de agua destilada, 2ml de HF, 3 ml de HCl y 5ml de HNO_3 y se obtuvieron micrografías con magnificaciones de: 5, 10, 20 Y 50X. Para estas observaciones se utilizó un microscopio óptico de la marca Zeiss

Para estas observaciones se utilizó un microscopio óptico de la marca Zeiss serie-Nr- 3355000435 con diferentes magnificaciones: 5X, 10X, 20X, 50X.

2.4.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El MEB utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El equipo cuenta con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes en alta resolución, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de superficie y un detector de energía

dispersiva que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos superficiales.

Para estas observaciones se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca Hitachi SU3500 con filamento de tungsteno. Se obtuvieron micrografías a diferentes aumentos: 100,000, 150,000 y 200,000x.

Para el análisis químico elemental semicuantitativo de las muestras, el equipo cuenta con un sistema de Microanálisis por EDS (Espectroscopia por Dispersión de Energía), Marca OXFORD. Para el análisis, las muestras recién fundidas fueron pulidas hasta acabado espejo. A partir de los espectros EDS que se obtienen se determina el porcentaje en peso ($< 0.1\%$ en peso)⁴⁷ de los elementos que se detectan.

EDS/Mapa fue otra de las técnicas utilizadas. Esta consiste en obtener un mapa de intensidad de la señal de uno o varios elementos de la zona de la muestra que estemos visualizando. Sirve para ver gráficamente como están distribuidos los elementos en la zona seleccionada asignando un color diferente a cada uno además ofrece una imagen semi cuantitativa de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona.

2.4.5 Microscopio electrónico de transmisión (MET)

En este dispositivo, una determinada diferencia de potencial del orden de las decenas o centenas de kilo volts, energiza el haz de electrones proveniente de un filamento incandescente.

El haz electrónico, incide sobre la muestra para luego proyectarse sobre una pantalla luminiscente. Los estudios de las nanopartículas de CeO_2 se realizaron en el microscopio Philips modelo CM200 que puede operar con una diferencia de potencial máxima de 200 KV con una resolución máxima de 0.25 nm y un EDS de 1% en peso

Para el análisis por MET, se preparó una muestra que consistió en una suspensión del polvo de CeO_2 en etanol. Después, se introdujo en ultrasonido durante unos minutos y posteriormente con un tubo capilar se depositó una gota de la suspensión sobre una rejilla especial de Cu, después se dejó reposar hasta la evaporación (se puede utilizar una lámpara para acelerar el proceso).

Se tomaron micrografías a diferentes magnificaciones con escalas de 10, 20 y 25 nm utilizando campo claro y campo oscuro para observar las diferencias de contraste entre las partículas.

Además se utilizó el Microscopio JEOL JEM-2200Fs en el modo barrido, en el cual la muestra es rastreada punto a punto con un haz de prueba (MEB). Aquí se captan los electrones transmitidos y en función de que éstos sean dispersados por la muestra o no, captando unos y otros, se obtienen imágenes de contraste Z (HAADF) y campo claro, la resolución máxima del equipo es de 0.5\AA . Es utilizado sobre todo junto al EDX para realizar análisis de la presencia de elementos químicos por zonas, puntuales, de línea y mapeados llegando a detectar hasta 0.1% en peso⁴⁷ Para este trabajo de investigación se utilizó en la caracterización del MCAICeO_2 y la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% de MCAICeO_2 .

Cabe mencionar que para la preparación de las muestras se usó un sistema de haz de iones enfocados (FIB) modelo JEM-9320FIB de la marca Jeol con una fuente de iones de Ga^+ líquido y voltaje de aceleración de 5 a 30 kV (en pasos de 5 kV). En este procedimiento los iones de Ga^+ son 130 000 veces más pesados que los electrones, por ello cuando existe una interacción con la muestra, el haz realiza cortes de secciones transversales ultra finas.

3. Resultados y discusiones

3.1 Caracterización microestructural de las nanopartículas de CeO_2

3.1.1 DRX

Los polvos de CeO_2 fueron analizados por difracción de rayos X. El difractograma obtenido mostrado en la figura 14, fue analizado en el programa X'Pert HighScore Plus y se encontró una correspondencia del 99% con la tabla cristalográfica 01-075-0151 mostrada en el apartado de anexos. Los polvos de CeO_2 presentan un sistema cristalino CCC

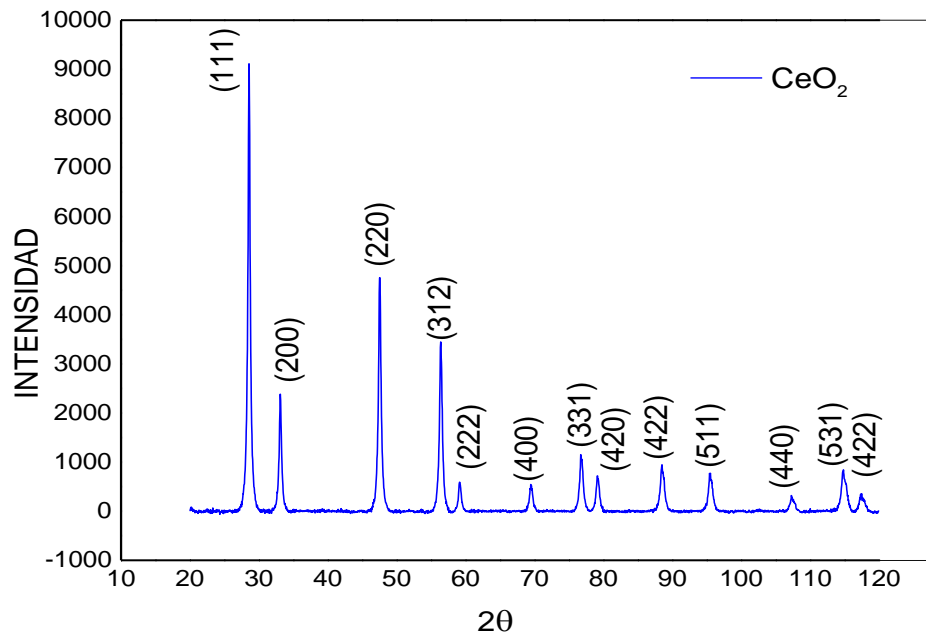


Figura 14. Patrón de difracción correspondiente a los polvos de CeO_2

3.1.1.1 MEB

Los polvos de CeO_2 fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido en el modo de electrones secundarios a diferentes aumentos (figura 15).

Se encontró que las nanopartículas exhiben una morfología y tamaño muy variado, que van desde partículas irregulares hasta triangulares, equiaxiales, rectangulares, polígonos, además, se muestra que la mayoría de las partículas presentan un tamaño menor a los 40 nm.

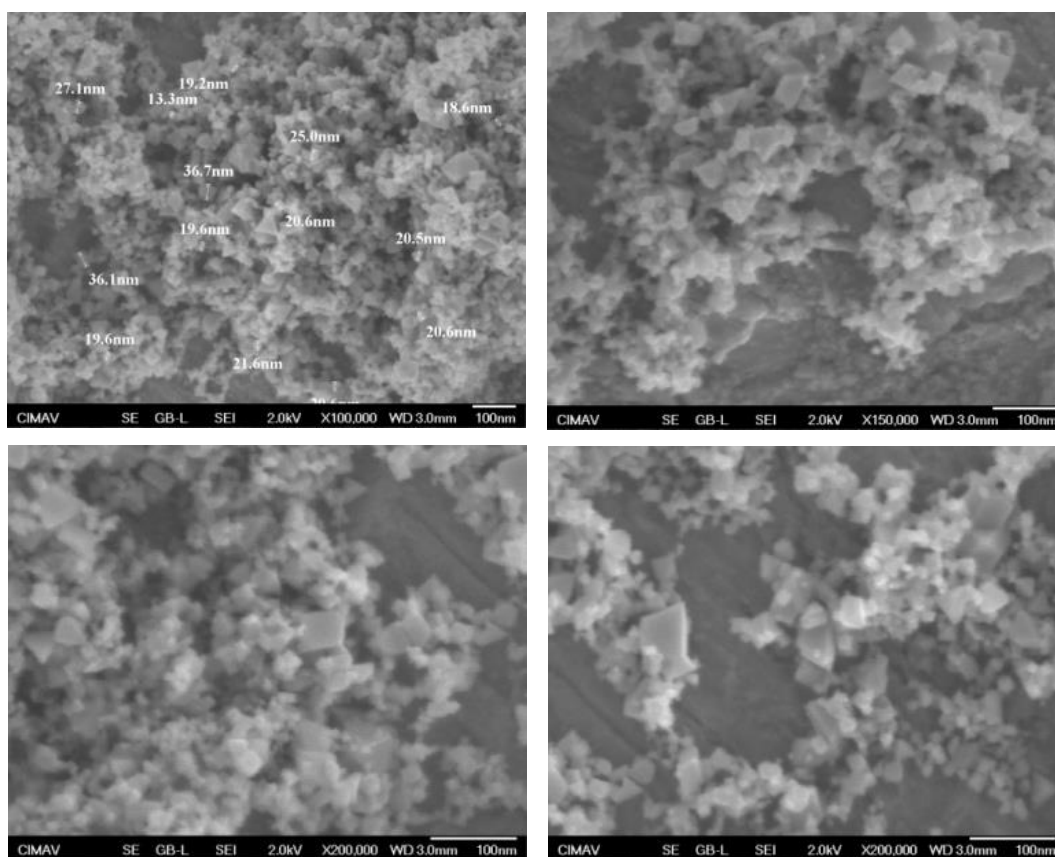


Figura 15. Micrografías obtenidas por MEB correspondientes a las nanopartículas de CeO_2 .

3.1.1.2 MET

Las nanopartículas de CeO_2 fueron observadas por MET, y las micrografías obtenidas se muestran en la figura 16. El contraste de las imágenes obtenidas en este caso depende del espesor y la densidad de las distintas zonas observadas, ya que se puede ver mayor o menor brillo en función de la aglomeración de las partículas. En las imágenes obtenidas se puede notar una variada morfología y tamaño donde se muestra que la mayoría de las partículas presentan un tamaño menor a los 40 nm.

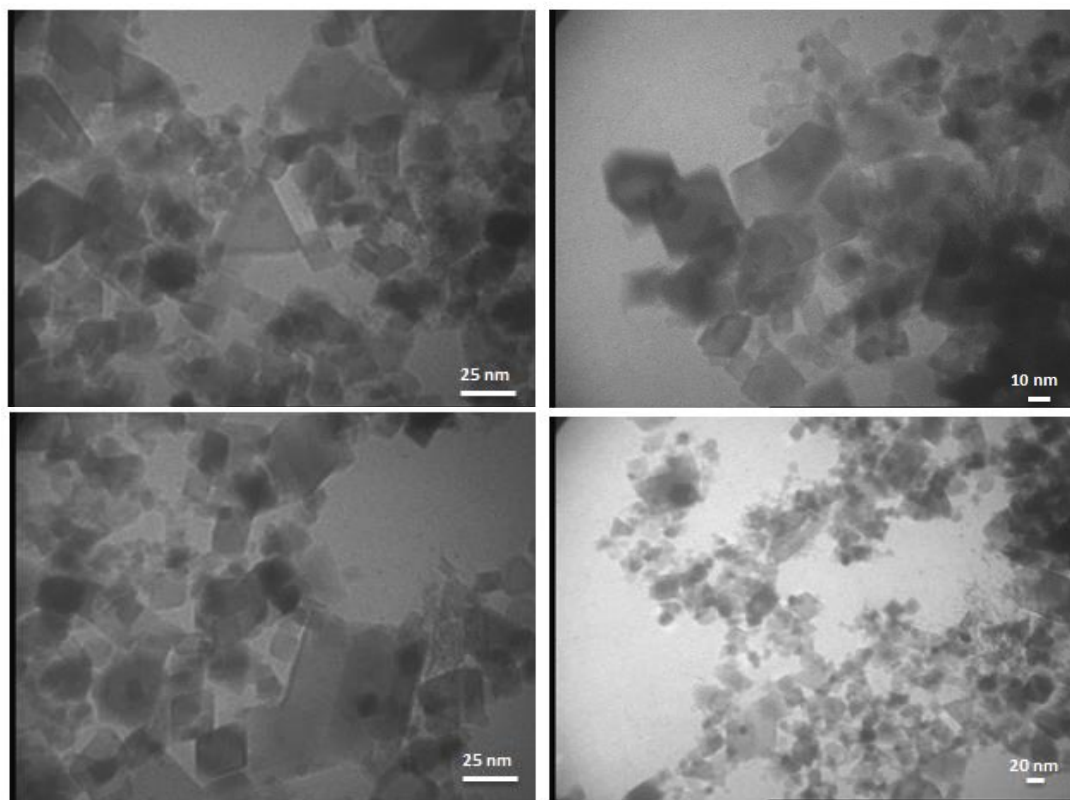


Figura 16. Micrografías obtenidas por MET de las nanopartículas de CeO_2

3.1.2 Análisis químicos de la aleación A2024 mediante ICP-OES

Se realizó un análisis químico por ICP-OES para la aleación A2024 (tabla 1), los resultados son comparables a los reportados por la American Society for Metals (1992)⁵ y por Jianguo, Yu, Yuming, Xiangyu (2014)³⁵, los cuales confirman la presencia principal de elementos como: Al (92.615%), Cu (3.286%), Mg (1.032%), Mn (0.338%), Fe (0.152%), Si (0.049%), entre otros.

Tabla 1. Composición química de la aleación A2024

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Otros(Ti, Mo, Cr, Zr, Bi)
Análisis Químico	94.461	0.049	0.152	3.286	0.338	1.032	0.034	0.648
Literatura	90.55	0.5	0.5	4.9	0.9	1.8	0.25	0.6

3.2 Caracterización microestructural de los polvos (MCAICeO₂)

Las micrografías mostradas en la figura 17 corresponden al MCAICeO₂ después de una molienda mecánica de 3h en un molino de bolas de alta energía, el cual fue utilizado como agente reforzante para la aleación A2024. Se realizó un EDS a los polvos para evaluar de forma cualitativa y puntual la composición química de las fases presentes y la distribución espacial de los elementos químicos, se encontró que la distribución del CeO₂ en la matriz de aluminio es bastante homogénea alcanzando una composición entre 14-20 % en peso en la matriz de aluminio. Se puede observar una variada distribución de tamaño de partícula, no obstante las mayores tienen un tamaño de aproximadamente 40 μm, dominan las pequeñas con un tamaño de hasta 7 μm. Estos polvos presentan una morfología irregular, se pueden observar superficies fracturadas por el proceso típico de molienda, existen partes deformadas y aplanadas debido a que la matriz es muy dúctil.

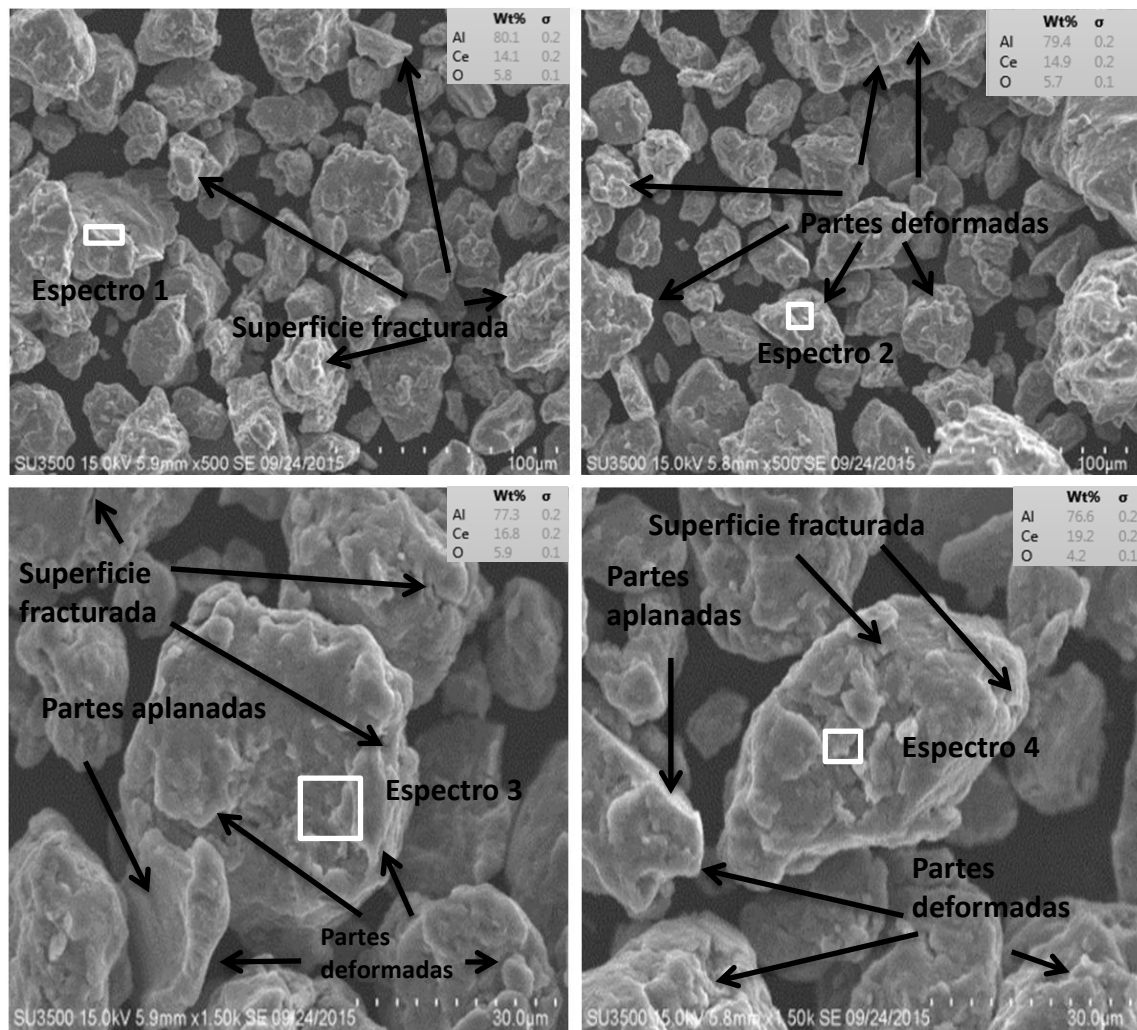


Figura 17. Micrografías obtenidas por MEB de polvos de MCAICeO₂

3.3 Caracterización microestructural del MAlCeO₂ sinterizado.

3.3.1 MO

Las micrografías mostradas en la figura 18 fueron obtenidas por MO y corresponden al MAlCeO₂ sinterizado a 550°C durante: 1, 3, 5 y 7h respectivamente. Se puede observar en la figura a, la presencia de poros en la matriz de aluminio así como la distribución homogénea de pequeñas fases irregulares y alargadas, vistas en un color oscuro con tamaños aproximados entre 1-5 μm. La figura b, muestra fases oscuras más grandes y alargadas con tamaños menores a 20 μm. En las figuras c y d, se pueden observar fases oscuras más grandes y alargadas, comparadas con las encontradas a 1 y 3h de sinterizado, con un tamaño aproximado menor a 30 μm, siendo estas perjudiciales en la dureza del material compuesto, efectos similares ha sido reportados por Emma Sjölander, Salem Seifeddine (2010)⁴³.

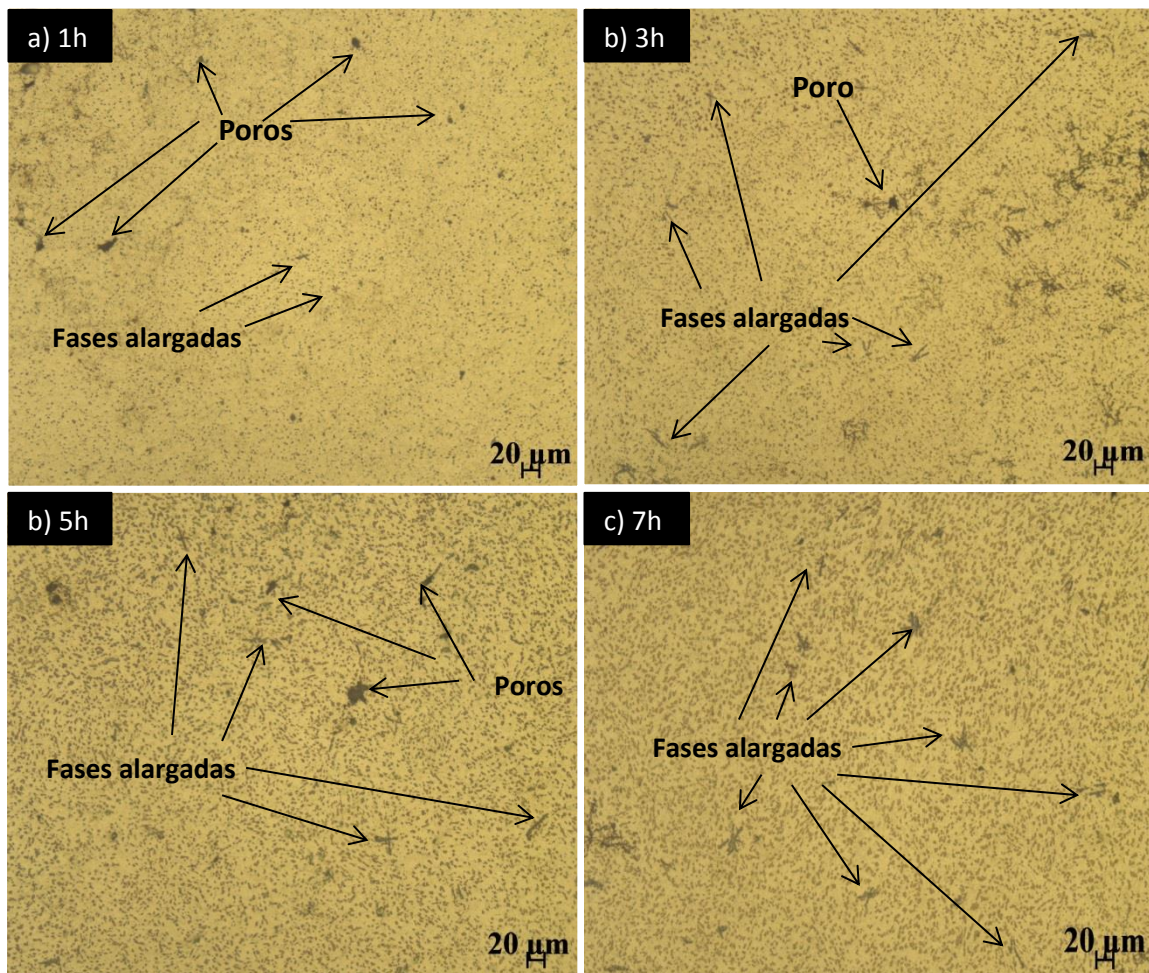


Figura 18. Micrografías obtenidas por MO del MAlCeO₂ sinterizado a 1, 3, 5 y 7h.

3.3.2 MEB

Las micrografías mostradas en la figura 19 fueron obtenidas por MEB en electrones retrodispersados y corresponden al MAlCeO_2 sinterizado a 550°C durante: 1, 3, 5 y 7h respectivamente. Se realizó EDS a las fases y a la matriz. Se encontró que las fases presentes en 1h mostrada en la figura a son ricas en Ce (13.3% en peso). Presentan una variada morfología, tamaño y distribución homogénea en la matriz de aluminio. La figura b, muestra fases brillantes más grandes debido a la coalescencia de fases vecinas, efectos similares han sido reportados por Devender Kumar y K. Singh et al (2016)³⁶. En las figuras c y d, se pueden observar fases brillantes más grandes comparadas con las encontradas a 1 y 3h de sinterizado. En tiempos largos de sinterizado se promueve la formación de nuevas fases (Al_4Ce y $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$) debido a los procesos de difusión⁴³, lo que genera fases alargadas (opacas) con diferente composición a las fases brillantes. Estas fases opacas mostradas en la figura d y discutidas en la sección de rayos X del MAlCeO_2 , ocasionan un aumento aparente en la densidad numérica a las 7 h de sinterizado siendo perjudicial en las propiedades mecánicas (dureza y esfuerzo máximo) las cuales se discutirán en el capítulo de pruebas mecánicas, efectos similares han sido reportados por Emma Sjölander, Salem Seifeddine (2010)⁴³.

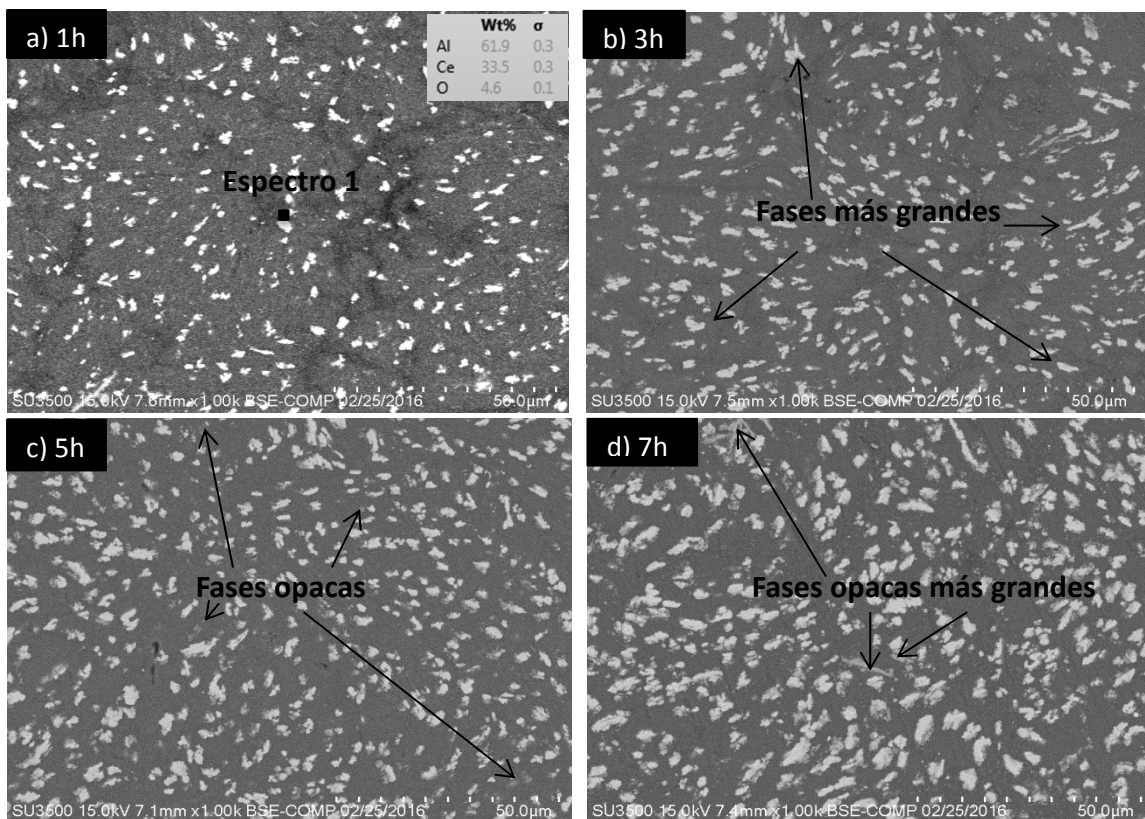


Figura 19. Micrografías obtenida por MEB del MAlCeO_2 sinterizado a 1, 3, 5 y 7h.

3.3.3 EDS/Mapa del MCAICeO₂ para diferentes horas de sinterizado

La figura 20 muestra un EDS/Mapa del MCAICeO₂ para 1, 3, 5 y 7 h de sinterizado. El mapeo del Al, Ce y O mostrado en color rojo, azul y verde respectivamente, muestran gráficamente como están distribuidos estos elementos mediante la densidad de puntos de la zona en cuestión y con base a esto se puede observar que las fases de color claro son ricas en Ce y se encuentran dispersas de manera homogéneamente en la matriz de aluminio además muestra zonas oscuras como es el caso del Al, en las cuales hay ausencia de este elemento pero existe la presencia de Ce y O.

También se puede observar un aumento de la densidad de puntos verdes en el MCAICeO₂ con el tiempo de sinterizado, lo que indica que se oxida más en tiempos largos de sinterizado.

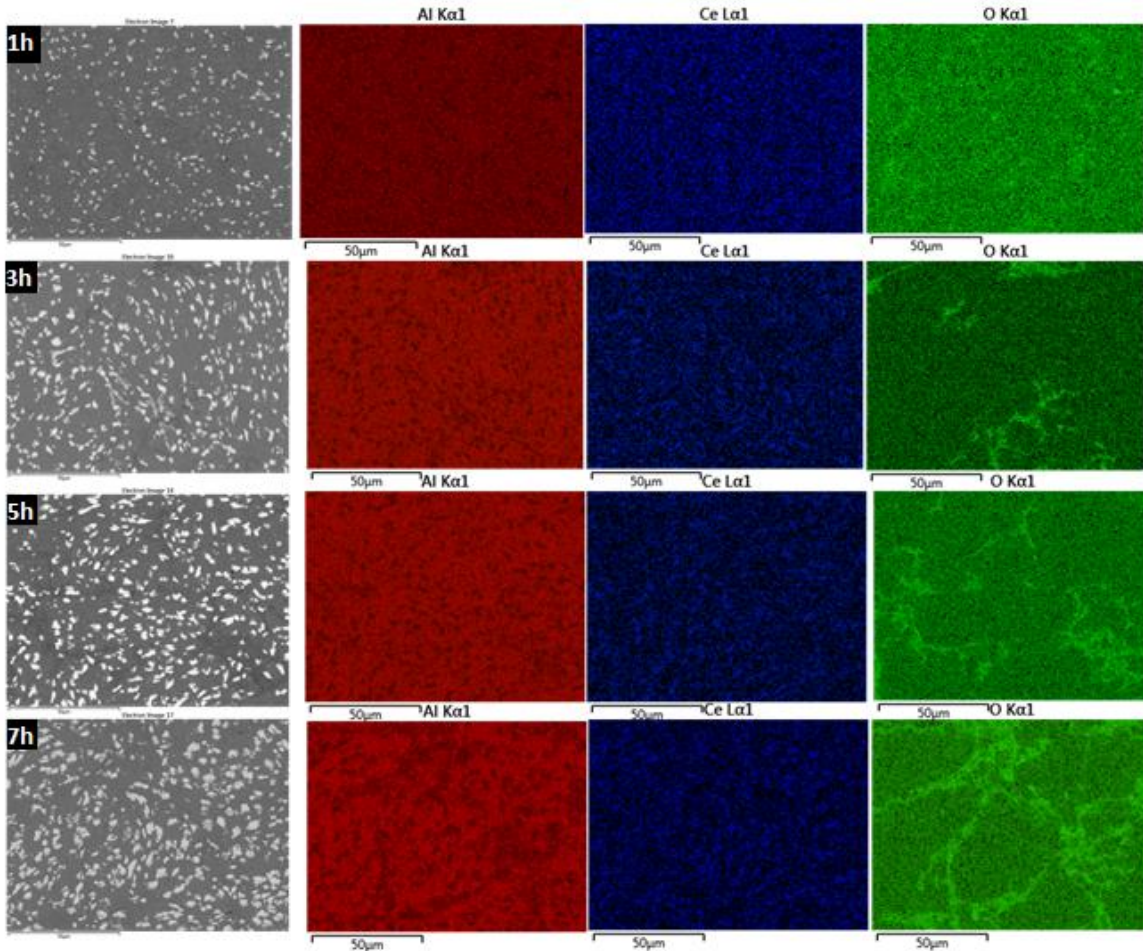


Figura 20. EDS/Mapa del MCAICeO₂ para diferentes 1,3, 5 y 7 horas de sinterizado.

3.3.4 Microscopia electrónica de transmisión en modo barrido del MCAICeO₂

Los resultados de las micrografías de la figura 21 fueron obtenidas por MET y muestran que las nanopartículas de CeO₂ (partículas claras) **están embebidas en una capsula** y de acuerdo a las imágenes y análisis obtenidos se puede afirmar que es una **capa de alúmina (Al₂O₃)¹⁷ la cual rodea a las nanopartículas de CeO₂, lo que confirma la hipótesis del trabajo de investigación.**

También se puede observar que presentan una morfología ovalada con un tamaño aproximado menor a 44 nm.

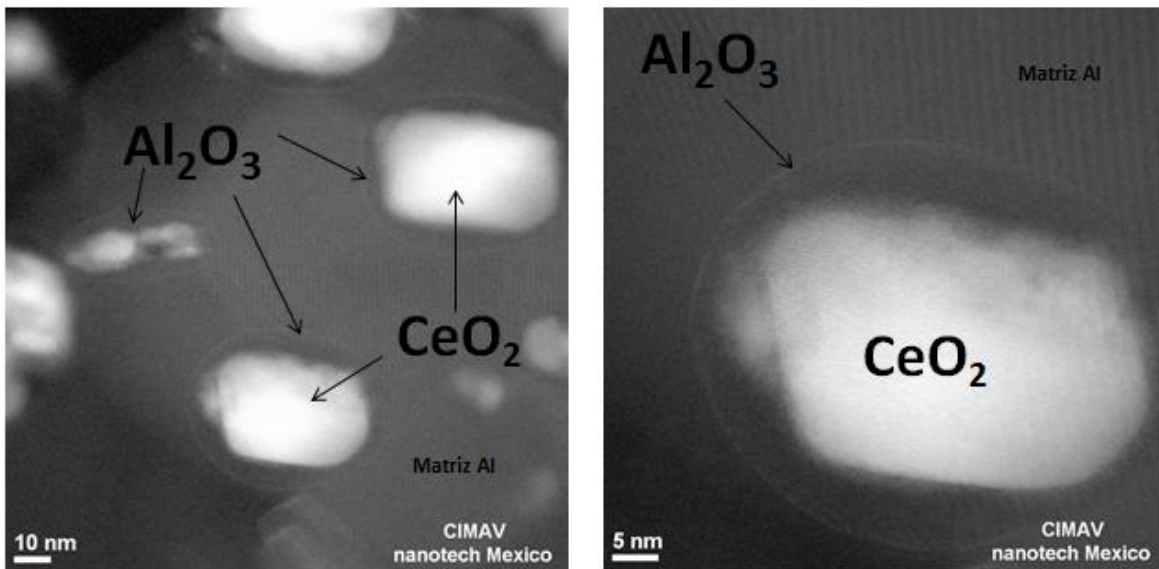


Figura 21. Micrografías obtenidas por MET del MCAICeO₂.

3.3.5 DRX del MCAICeO₂

El difractograma mostrado en la figura 22, muestra una correspondencia con las señales típicas del aluminio, las cuales se atribuyen a la matriz y a diferentes fases como son: Ce₇O₁₂, Al₄Ce y Al₁₁Ce₃. Estas señales se encuentran en los 4 tiempos de sinterizado, presentando únicamente ligeras diferencias en la magnitud de la intensidad, como por ejemplo la fase Ce₇O₁₂, la cual disminuye con el tiempo de sinterizado, esto se puede deber a que el aluminio presenta alta afinidad por el O^{37,38,39,40} y al estar a temperaturas elevadas y tiempos prolongados en el sinterizado, el aluminio reduce al CeO₂ formando una capa de óxido de aluminio (Al_xO_y) de acuerdo con lo encontrado por Baldenebro, et al (2015). Los resultados parecen indicar que la capa de Al_xO_y es más estable que el CeO₂ y esto se puede corroborar con las micrografías de TEM las cuales se muestran en el capítulo 3.3.4.

Cabe mencionar que debido a que la capa de Al_xO_y es muy pequeña (nanométrica) y a los límites de detección del equipo, no aparecen las señales típicas de algún óxido de aluminio, sin embargo las micrografías obtenidas por TEM muestran la presencia de esa capa. Por lo contrario las fases Al₄Ce y Al₁₁Ce₃, aumentan su tamaño al darles mayor tiempo en el sinterizado.

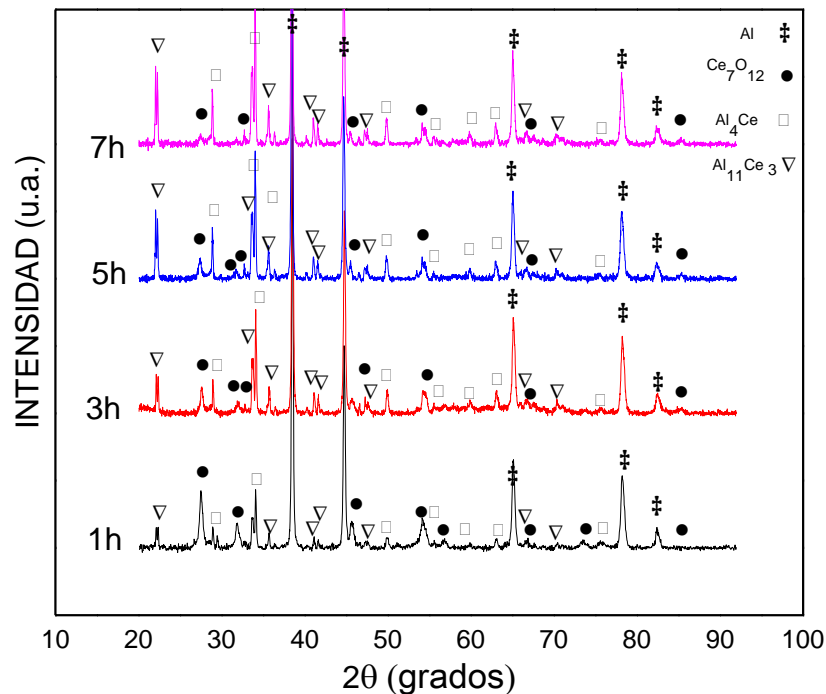


Figura 22. Patrón de difracción del MCAICeO₂ para diferentes tiempos de sinterizado.

3.3.6 Microdurezas del MCAICeO₂ para diferentes tiempos de sinterizado

La figura 24 muestra una gráfica de microdureza Vickers para el MCAICeO₂ sinterizado 1, 3, 5 y 7 horas. Las mediciones fueron tomadas en un área del material compuesto donde la matriz contenía dispersa homogéneamente las nanopartículas de CeO₂ de tal manera que la huella contenía ambas, evaluando con esto el efecto de la dispersión del óxido en la matriz de aluminio. Se puede observar un máximo de 144.6 para un tiempo de 3h de sinterizado, posteriormente la dureza comienza a disminuir a causa del crecimiento de las nanopartículas de CeO₂ con el tiempo de sinterizado.

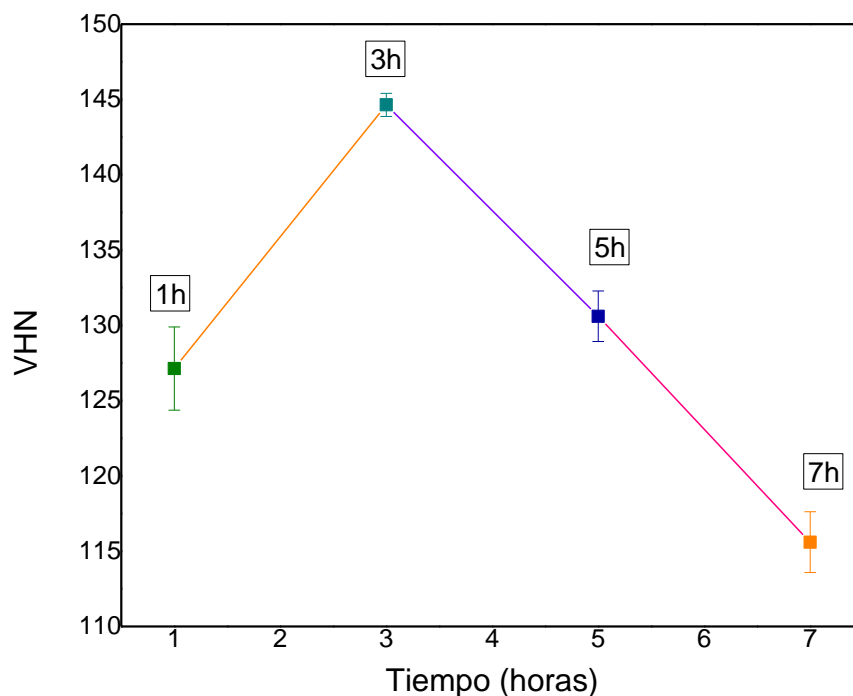


Figura 24. Microdurezas Vickers del MCAICeO₂ para 1, 3, 5 y 7 horas de sinterizado a 550°C.

3.4. Pruebas mecánicas para la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso de MCAICeO₂ para diferentes tiempos de sinterizado.

La figura 25 muestra una gráfica del esfuerzo máximo de la aleación A2024 a diferentes tiempos durante el tratamiento térmico T6. Se puede observar que para las diferentes concentraciones de MCAICeO₂ el aumento notable del esfuerzo máximo se logra a partir de 150 min llegando a un máximo a los 300 min y posteriormente disminuye con tiempos prolongados de envejecido⁴³. Aunque la condición anterior se cumple para todas las concentraciones de Ce utilizadas, es importante mencionar que cada una de las muestras tienen valores muy característicos de esfuerzo máximo es por esto que a mayor cantidad de MCAICeO₂ el esfuerzo máximo de la aleación A2024 disminuye para cada tiempo durante el tratamiento, por el contrario si disminuimos la cantidad de material compuesto hasta 0.1% en peso el esfuerzo máximo de la aleación A2024 aumenta, esto se debe al incremento en tamaño y forma que presentan las fases ricas en Ce con grandes cantidades de MCAICeO₂ y a la disminución de tamaño de las fases, con pequeñas adiciones del MCAICeO₂⁴².

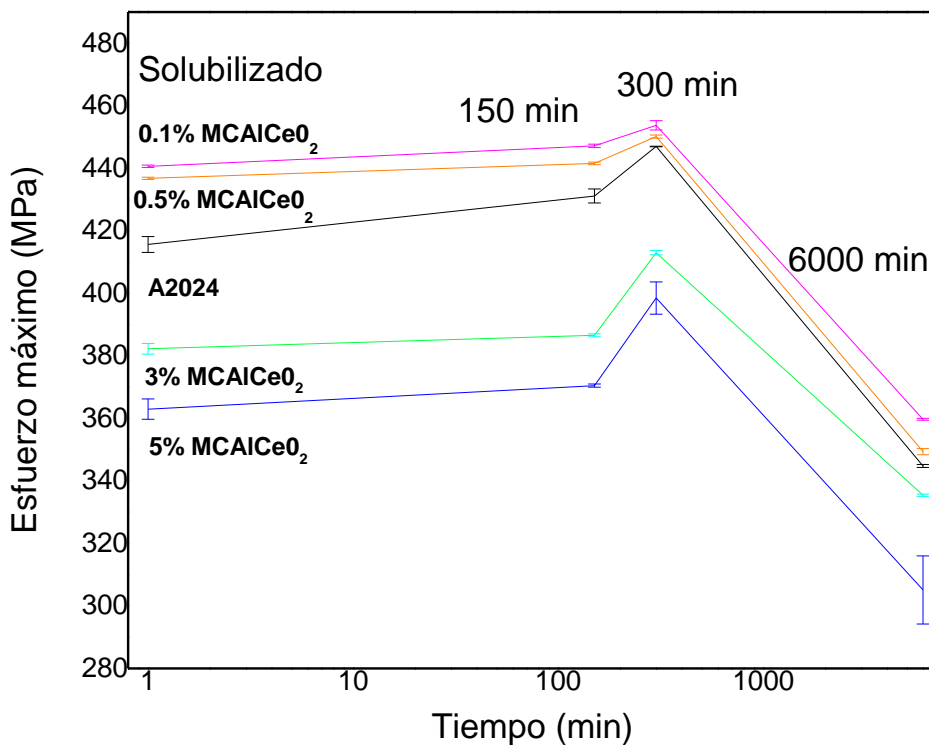


Figura 25. Gráfica de esfuerzo máximo para diferentes tiempos de envejecido en la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% de MCAICeO₂

3.5 Durezas

La figura 26 muestra la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$, en la cual se evalúa el cambio en dureza por la adición del material compuesto y durante el tratamiento térmico T6 en la aleación A2024.

Se puede observar que la adición de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ tiene una influencia significativa en la dureza de la aleación A2024 y se alcanza un máximo a los 150 minutos en todas las concentraciones en peso y después disminuye.

Así mismo, se observa que las muestras que contienen 0.1% de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ presentan un número de dureza más alto (72.6), a diferencia de las muestras que contienen 5% de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$, que presentan números de dureza menores (67.5), a la aleación A2024 sin reforzar (69.9), esto debido a que las altas concentraciones de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ favorecen el crecimiento de fases alargadas ricas en Ce, siendo esto perjudicial para la aleación A2024 en cuanto a la dureza. Efectos similares han sido reportados por L.A. Dobrzański, A. Włodarczyk, M. Adamiak (2005)⁴¹.

Estas fases alargadas ricas en Ce mencionadas anteriormente y discutidas en los capítulos 3.4.2-3.4.5 crecen de tamaño con el contenido en peso de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$, por lo tanto la interfaz entre las fases alargadas y la matriz se vuelve más incoherente, llevando a una disminución de la dureza a la aleación A2024, es por esto que la dureza de la aleación A2024 se reduce rápidamente posterior al pico máximo (150 minutos) dado el incremento de 0.1% a 5% de $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$. El aumento significativo de la dureza después del envejecimiento (150 minutos) se debe a precipitados coherentes o semi-coherentes con la matriz de aluminio, efectos similares han sido reportados por H.J. Choi, B.H. Min, J.H. Shin, D.H. Bae (2011)⁴².

Es importante mencionar que la relación entre el tiempo de envejecido y el decremento de las propiedades mecánicas (dureza y esfuerzo máximo) de la aleación A2024 siguen una relación inversamente proporcional, es decir que al aumentar el tiempo de envejecido disminuyen los valores de dureza y esfuerzo máximo, efectos similares fueron reportados por Emma Sjölander, Salem Seifeddine (2010)⁴³.

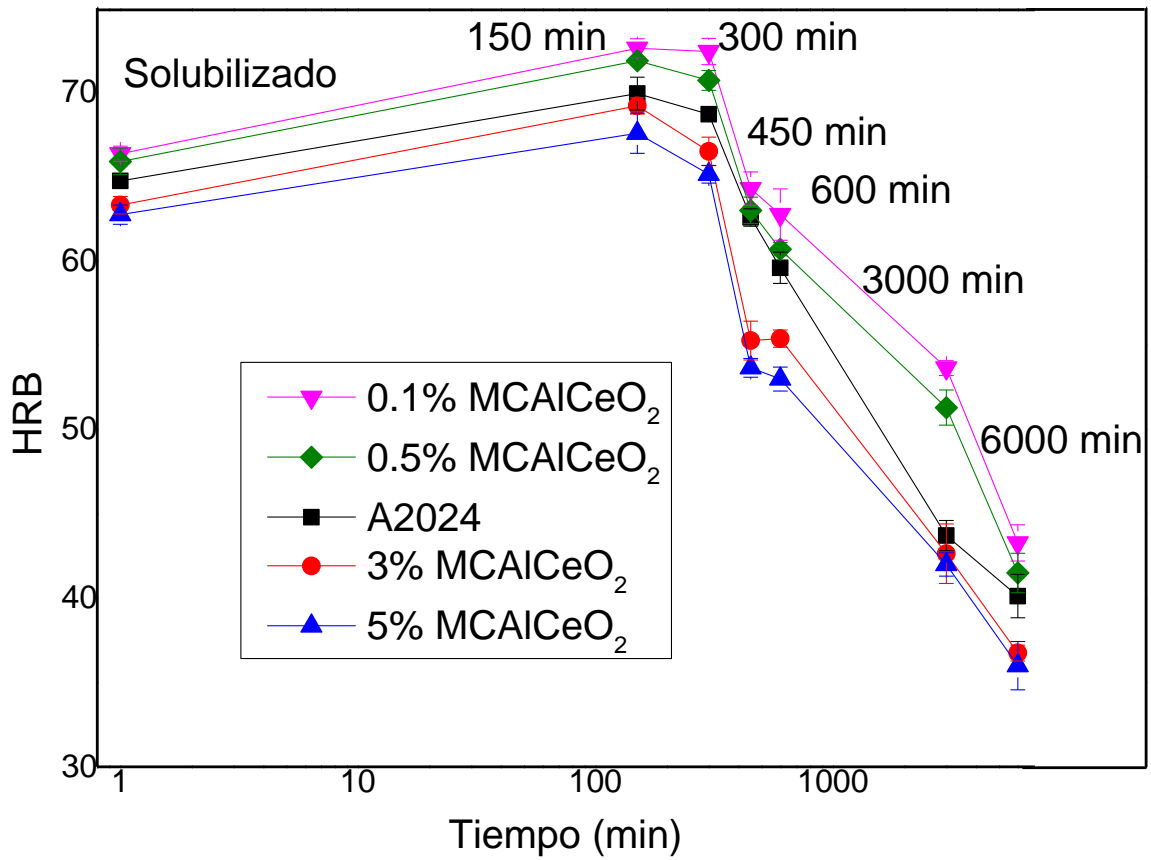


Figura 26. Grafica de dureza (Rockwell B) para la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% de MCAICeO₂

3.6 Caracterización microestructural de la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso del MAlCeO₂

3.6.1 DRX.

En el patrón de rayos X de la figura 27, se puede observar como la intensidad más alta no se presenta en el ángulo 38.473° sino en el ángulo 82.438° debido a un reacomodo de los planos atómicos ocasionado por la dirección preferencial generada por el proceso de extrusión. Efectos similares han sido reportados por Sundar, Tilley, Sweeting (1959)⁴⁴, Susumu, Yasunori, Katsushi, Keio, Keisuke (1999)⁴⁵, los cuales han sido atribuidos a la dirección preferencia de los planos atómicos. Es importante mencionar que las fases Al₂₄Cu₈MgCe₃ y Al₈Cu₄Ce, son visibles solamente con un contenido de 5% de CeO₂ debido al límite de detección de equipo el cual no detecta concentraciones por debajo del 2% en peso.

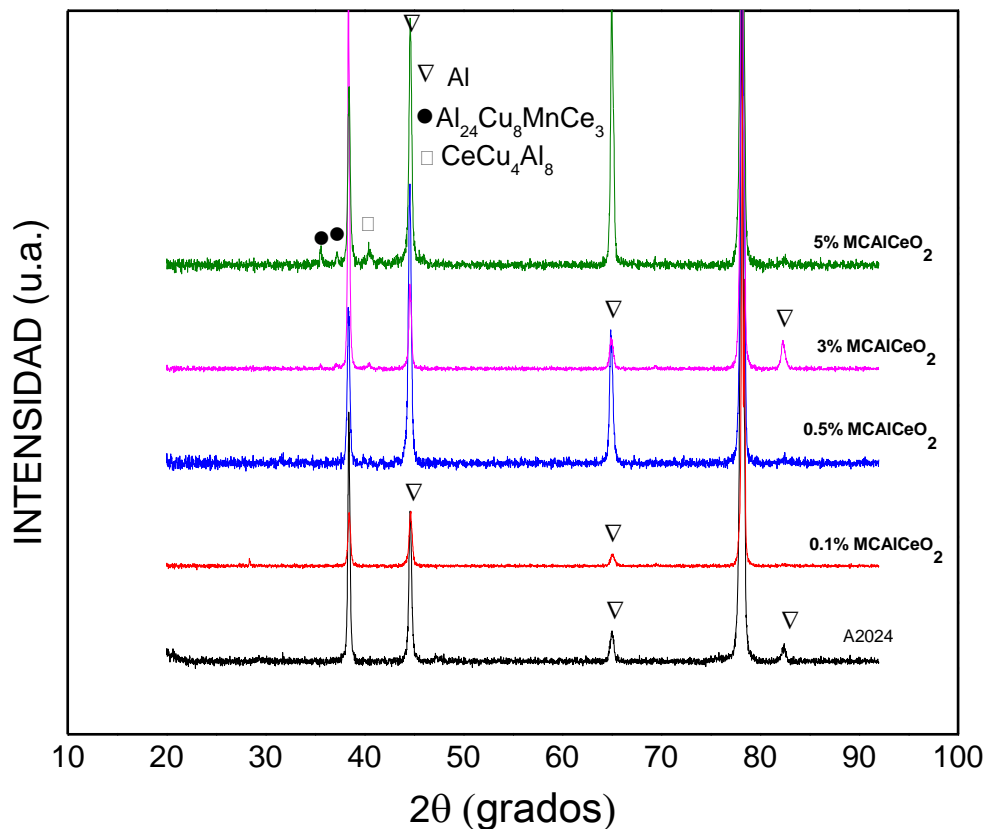


Figura 27. Patrones de difracción para la aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso del MAlCeO₂ en la condición de solubilizado.

3.6.2 MO.

La figura 28 muestra micrografías obtenidas por MO de la aleación A2024 (A) reforzada con 0.1% (B), 0.5% (C), 3% (D) y 5% (E) en peso de MgAlCeO_2 a los 150 minutos por ser donde se presentan las mejores propiedades mecánicas (dureza y esfuerzo máximo). Se pueden observar en las figuras A, B y C, la microestructura, el tamaño, forma, distribución de las pequeñas fases y límites de grano con diferentes tonalidades. La figura D, muestra placas irregulares y alargadas con un tamaño aproximado entre 5-15 μm . La figura E, muestra placas irregulares mas grandes, comparadas a las encontradas en la figura D, con un tamaño aproximado entre 15-45 μm de longitud, las cuales se deben al incremento en peso del MgAlCeO_2 afectando de manera directa en las propiedades mecánicas (dureza y esfuerzo máximo) de la aleación A2024, efectos similares han sido reportados por H.J. Choi, B.H. Min, J.H. Shin, D.H. Bae (2011)⁴².

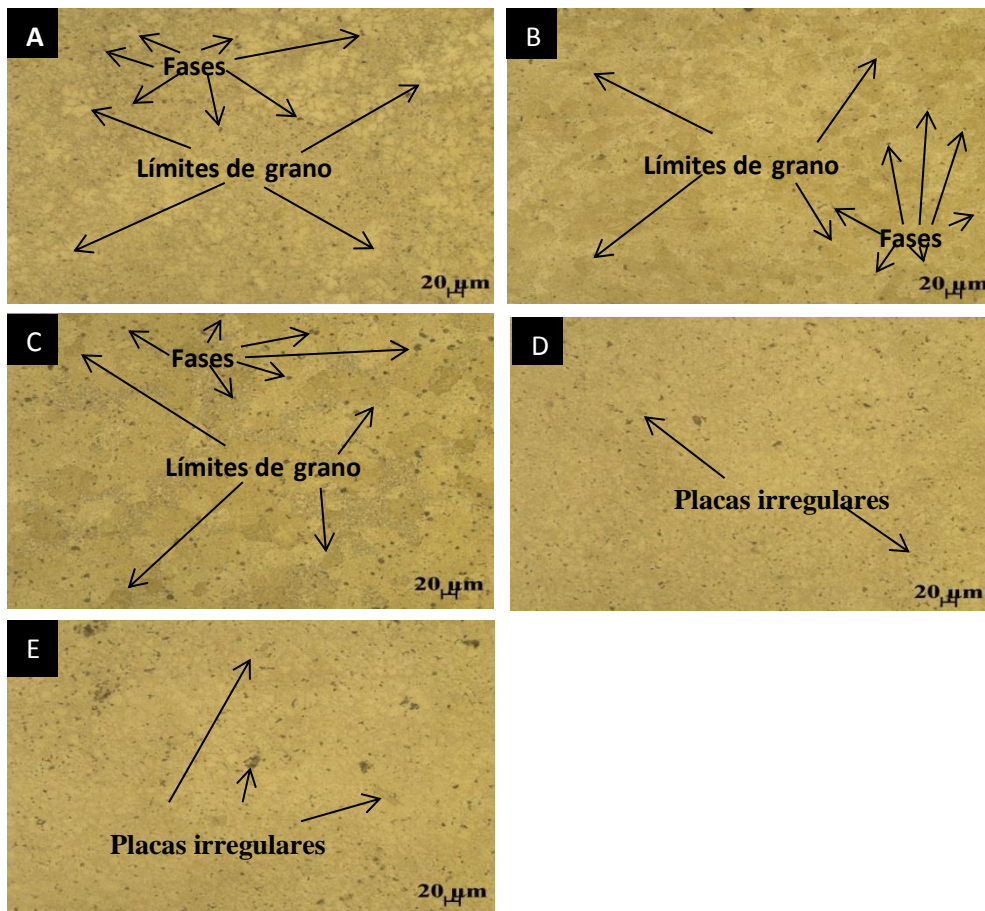


Figura 28. Micrografías obtenidas por MO de la aleación A2024 (A) reforzada con 0.1% (B), 0.5% (C), 3% (D) y 5% (E) en peso de MgAlCeO_2 a los 150 minutos de envejecido.

3.6.3 MEB de la superficie de fractura de la aleación A2024.

Se sometieron cinco muestras a un ensayo de tracción (figura 29) en el pico máximo de dureza (150 minutos de envejecido). Se puede observar una distribución heterogénea de placas irregulares inmersas en una matriz dúctil de aluminio, las cuales aumentan su tamaño y adquieren una morfología variada con el contenido en peso de CeO_2 , lo cual explica la disminución de los valores obtenidos en las pruebas de medición de las propiedades mecánicas (dureza y esfuerzo máximo)^{42,43}, además presentan sitios de nucleación de grieta al romperse las fases frágiles generando micro huecos internos lo que crea concentraciones de esfuerzos y zonas donde se aprecia un proceso de deformación por desgarramiento de la matriz dúctil y debido a la formación de placas se observan cavidades en la superficie de la fractura, efectos similares han sido reportados por serrano et al (2015)⁴⁶.

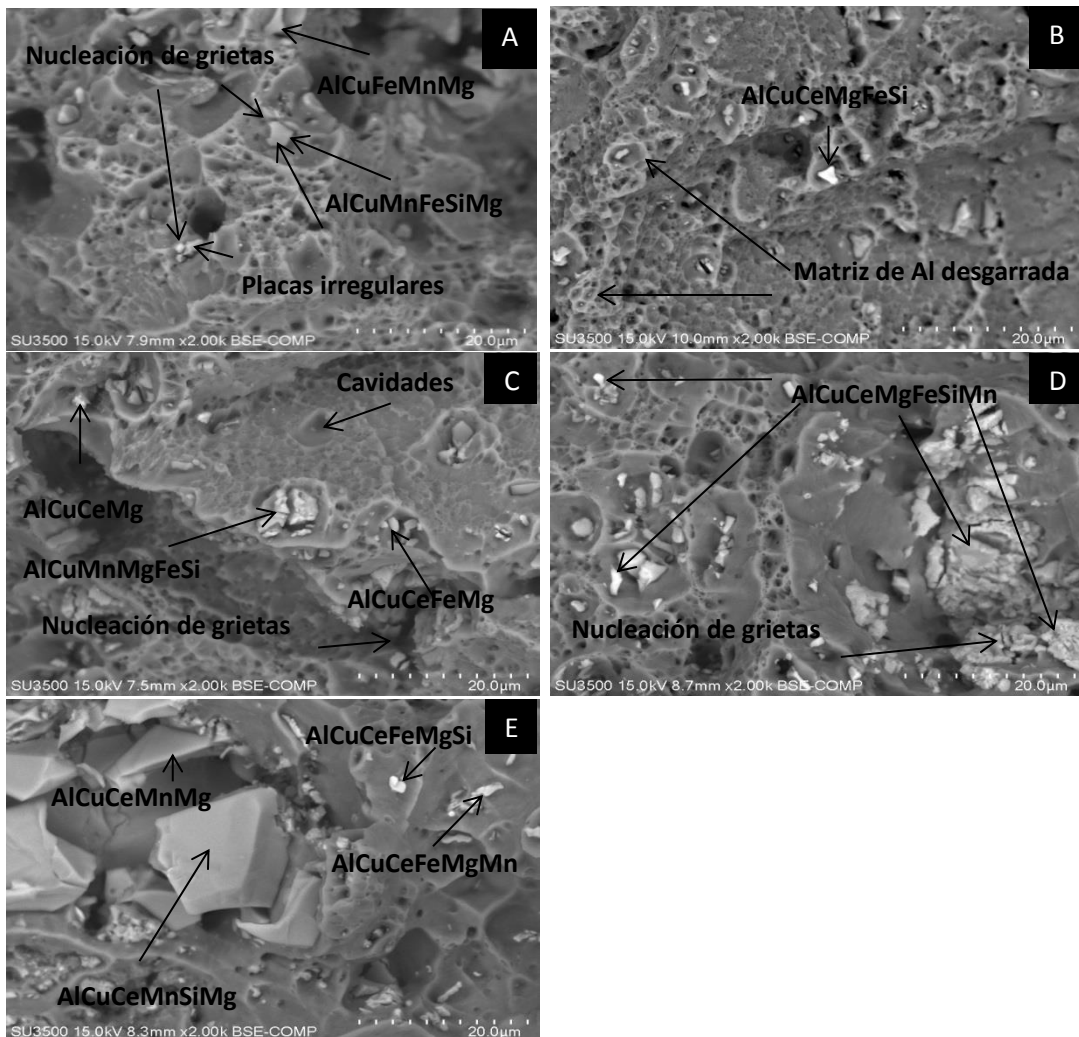


Figura 29. Superficie de fractura obtenida por MEB de la aleación A2024 (A) reforzada con 0.1% (B), 0.5% (C), 3% (D) y 5% (E) en peso de MAlCeO_2 a los 150 minutos de envejecido.

3.6.4 MEB de la Aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso de MAlCeO₂ a los 150 minutos de envejecido.

La figura número 30, muestra micrografías de la aleación A2024 (A) reforzada con 0.1% (B), 0.5% (C), 3% (D) y 5% (E) en peso de MAlCeO₂ a los 150 minutos de envejecido por ser donde se presentan las mejores propiedades mecánicas (dureza y esfuerzo máximo). Se puede observar una distribución de fases alargadas e irregulares, con tamaños que oscilan entre 5.15µm, 2.08µm, 2.45µm, 6.66µm y 7.36µm respectivamente que se distribuyen en la matriz de aluminio. Se realizó EDS sobre la matriz, encontrándose fases ricas en: AlCuMgSi, AlCuFeMnSi, AlCuCeMgSi, AlCuFeMgSiMn, AlCuMg, AlCuCeMg y las fases más brillantes en la micrografía son abundantes en Cerio con concentraciones que oscilan entre 3.1 a 16.1 % en peso. Cabe aclarar que las fases encontradas no corresponden a las reportadas por DRX debido a los límites del equipo, ya que no detecta concentraciones por debajo del 2% en peso.

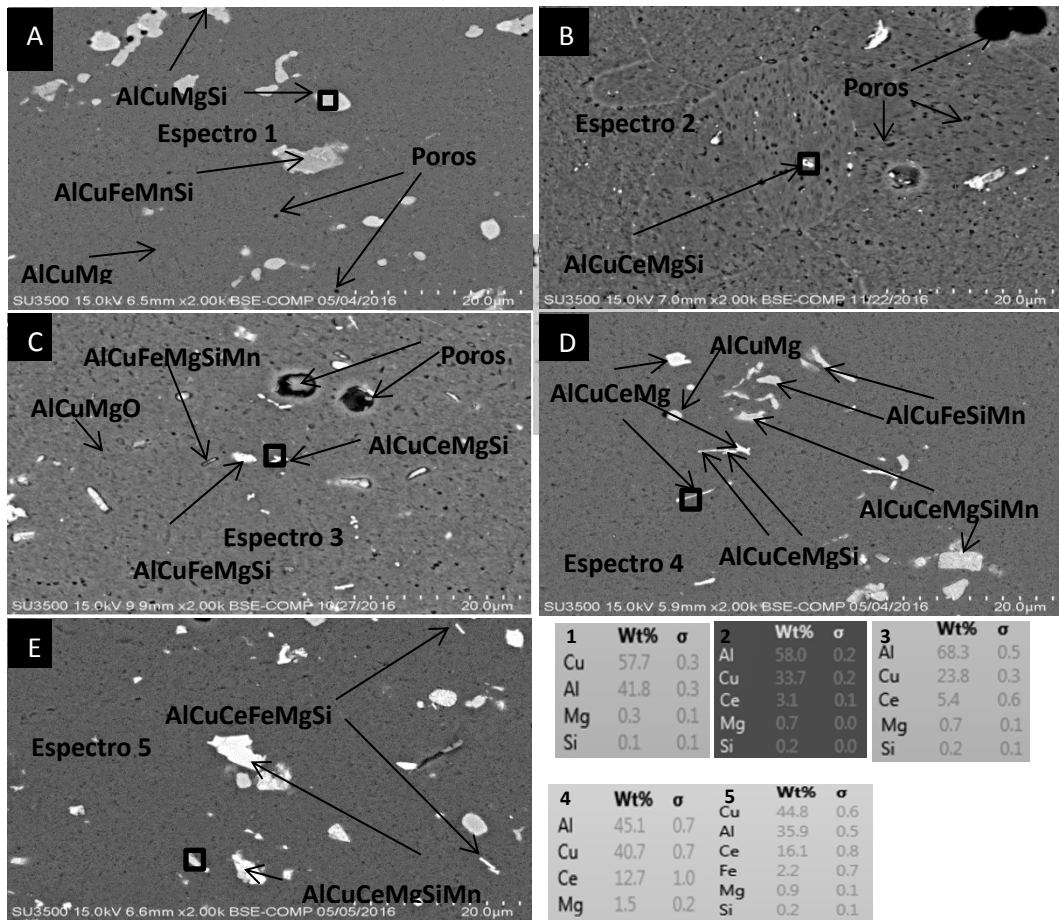


Figura 30. Micrografías obtenida por MEB de la aleación A2024 (A) reforzada con 0.1% (B), 0.5% (C), 3% (D) y 5% (E) en peso de MAlCeO₂ a los 150 minutos de envejecido.

3.6.5 Mapeo elemental por EDS en la condición de solubilizado:

El efecto del CeO_2 sobre la microestructura de la aleación A2024 reforzados con 3% y 5% en peso de MCAI CeO_2 en el estado de solubilizado, se muestran en las figuras 31 y 32, respectivamente. Se observa un aumento en la formación de fases alargadas e irregulares ricas en Ce distribuidas homogéneamente en la matriz de aluminio con el incremento en peso de las nanopartículas de CeO_2 . Se incluye un mapeo elemental con diferentes colores donde se muestra gráficamente como están distribuidos los principales elementos de aleación (Al, Ce, Mg, Si, Cu, Fe y Mn) y fases presentes ricas en Ce, AlCuFeMMgSi, AlCuMnMg, AlCeCuMnMgSi, AlCuFeMnSiMgCe y AlCuMnFe, mediante la densidad de los puntos, es por esto que las zonas oscuras carecen del elemento en cuestión, además se observan fases redondeadas y otras con formas irregulares mostradas en la figura 31 y placas alargadas irregulares más grandes se pueden ver en la figura 32 con el incremento en peso de CeO_2 . Cabe mencionar que el mapeo elemental no se presenta con las concentraciones de 0.1% y 0.5% de MCAI CeO_2 debido a que, a esas magnificaciones y por el tamaño tan pequeño de las fases, el equipo no detecta al Ce en concentraciones menores a 0.1% en peso⁴⁷.

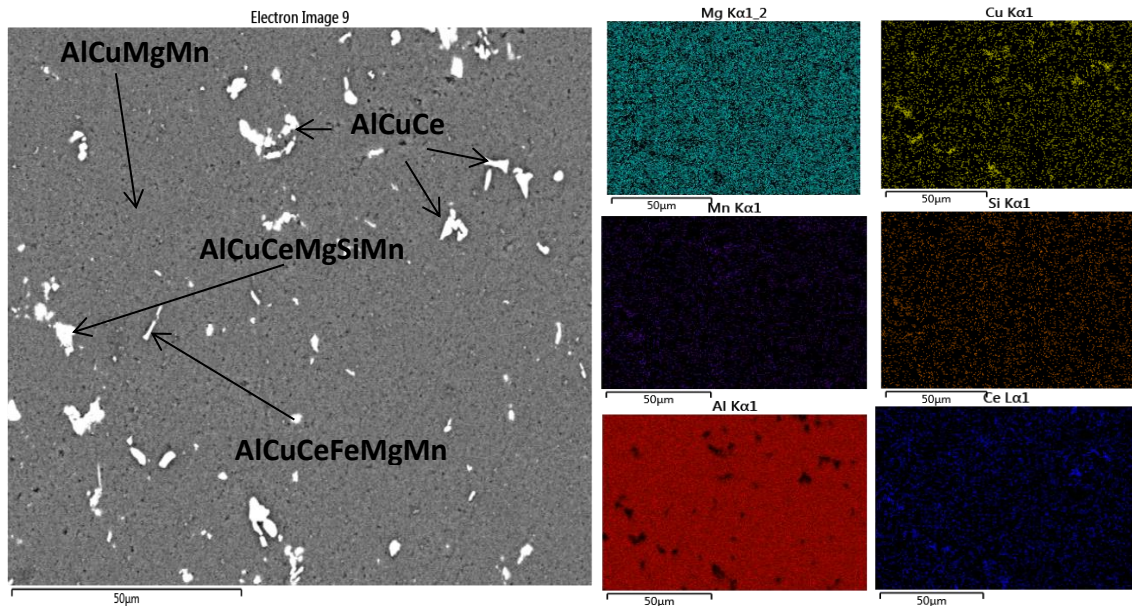


Figura 31. Micrografía obtenida por MEB y mapeo elemental de la aleación A2024 con 3% en peso de MCAI CeO_2 con tratamiento de solubilizado.

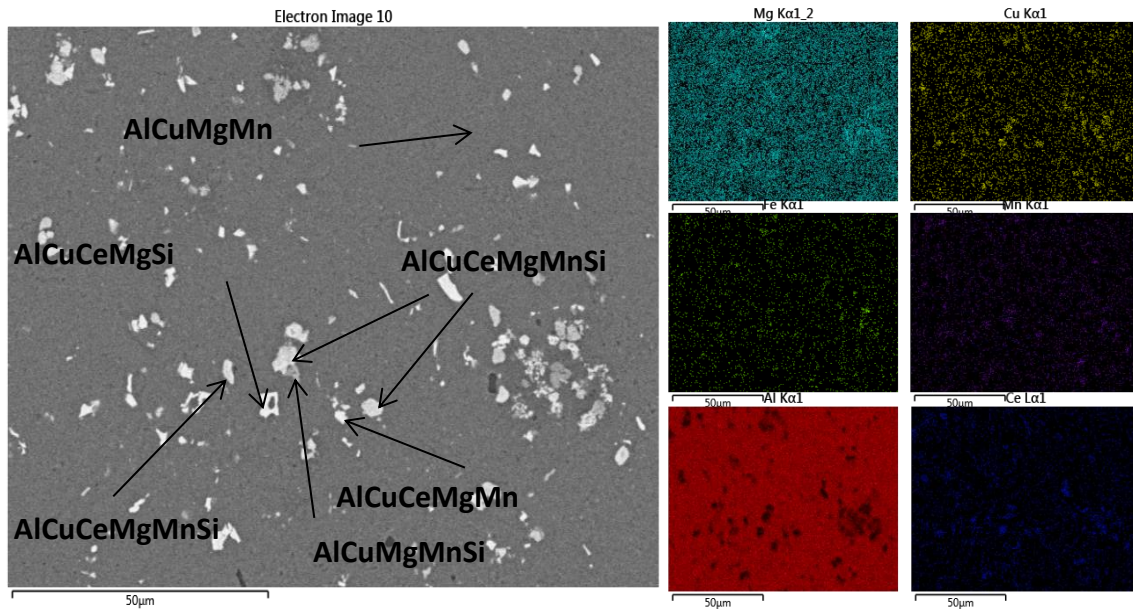


Figura 32. Micrografía obtenida por MEB y mapeo elemental de la aleación A2024 con 5% en peso de MAlCeO₂ con tratamiento de solubilizado

3.6.6 MEB: comparación de la Aleación A2024 reforzada con 0.1%, 0.5%, 3% y 5% en peso de MAlCeO₂ en el estado de solubilizado y 150 minutos de envejecido.

La figura número 33, muestra micrografías de la aleación A2024 (A) reforzada con 0.1% (B), 0.5% (C), 3% (D) y 5% (E) en peso de MAlCeO₂ en la condición de solubilizado (columna 1) y 150 minutos de envejecido (columna 2) por ser donde se presentan las mejores propiedades mecánicas (dureza y esfuerzo máximo).

Se puede observar una evolución muy notable en la presencia de fases del solubilizado a los 150 minutos de envejecido. Por ejemplo se observan bordes redondeados, engrosamiento y disminución del número de fases, que se deben a los procesos de difusión a los 150 minutos de sinterizado, donde se encuentra el tamaño y distribución de las fases de manera óptima, efectos similares han sido reportados por Anchaluisa et al (2012)⁴⁸. Se realizó EDS sobre la matriz, encontrándose fases ricas en: AlCuFeMgSi, AlCuCeMgSi, AlCuCeMgFeMn, AlCuCeMnSiMg y las fases más brillantes en la micrografía son abundantes en Ce con concentraciones que oscilan entre 1.7 a 19.6 % en peso. Cabe aclarar que las fases encontradas no corresponden a las reportadas por DRX debido a los límites del equipo, ya que no detecta concentraciones por debajo del 2% en peso.

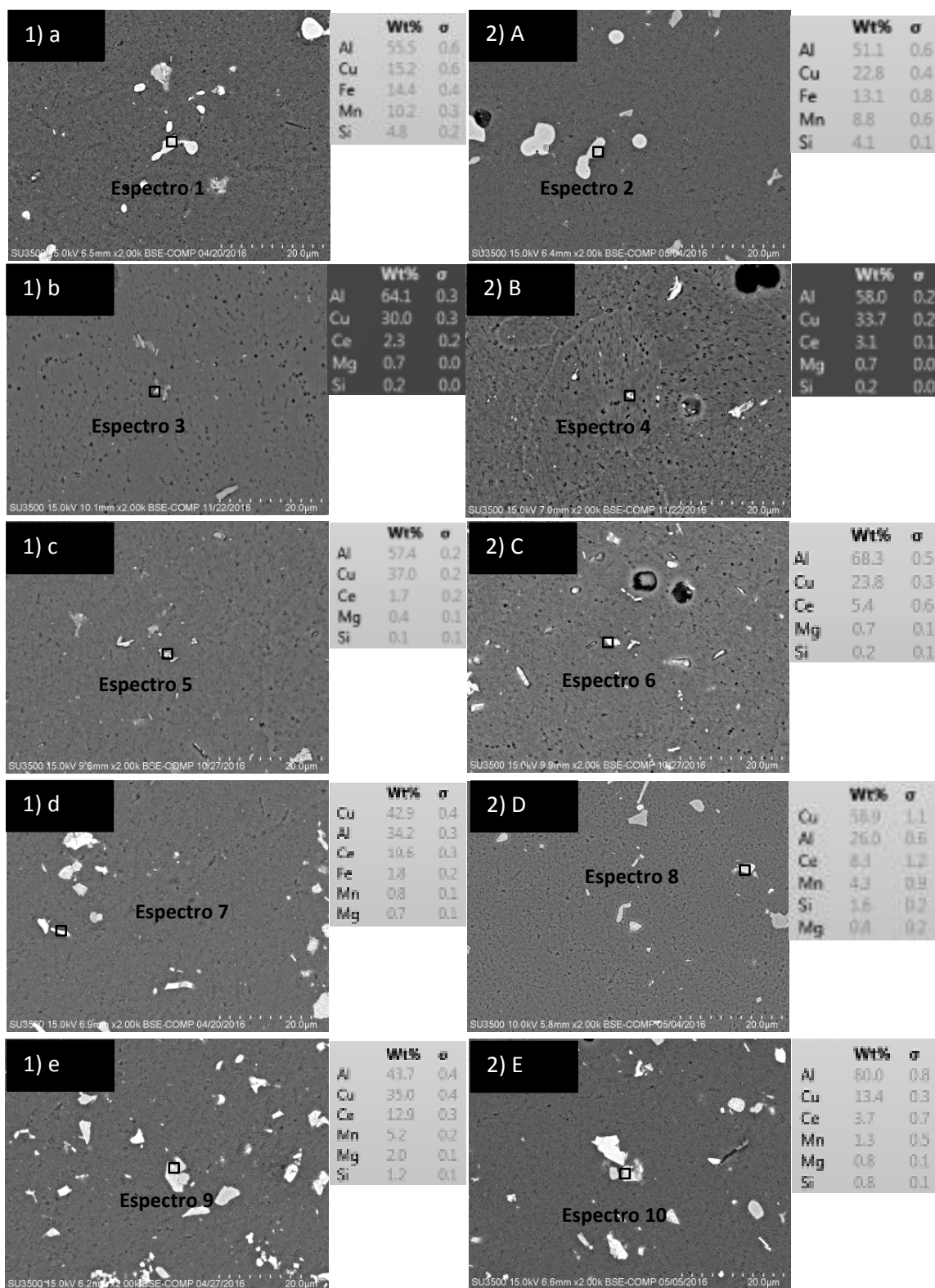


Figura 33. Micrografías obtenida por MEB de la aleación A2024 (A) reforzada con 0.1% (B), 0.5% (C), 3% (D) y 5% (E) en peso de MAlCeO₂ en el estado de solubilizado (columna 1) y 150 minutos de envejecido (columna 2).

4. Conclusiones

- Existe un incremento considerable en la dureza por la adición de nanopartículas de CeO_2 , en una matriz de aluminio. No obstante no se recomiendan tiempos largos de sinterizado ya que esto favorece la formación de fases alargadas ricas en Ce.
- Durante la preparación del material compuesto se observó que la metalurgia de polvos es una ruta alterna para dispersar homogéneamente nanopartículas de CeO_2 en una matriz de aluminio.
- Existe un efecto negativo en la dureza y esfuerzo máximo sobre la aleación A2024, por la adición de grandes cantidades de $\text{MgAl}_2\text{CeO}_4$, el cual se debe a la formación de fases largas ricas en Ce que presentan poca ductilidad, por el lado contrario si se disminuye la cantidad en peso del material compuesto el esfuerzo máximo aumenta al reducirse el tamaño de las fases ricas en Ce.
- Existe un incremento en dureza y esfuerzo máximo en la aleación A2024 por la adición de 0.1% en peso del $\text{MgAl}_2\text{CeO}_4$ después del tratamiento T6.
- Existe una relación directa entre el tamaño y morfología de las fases presentes en la aleación A2024 y el contenido en peso de $\text{MgAl}_2\text{CeO}_4$.
- La ruta líquida favorece la formación de fases largas ricas en Ce.
- La ruta convencional de fundición, se recomienda para dispersar CeO_2 , en la aleación A2024.
- La aleación A2024 reforzada con 0.1 % en peso del $\text{MgAl}_2\text{CeO}_4$ exhibe propiedades mecánicas superiores (dureza y esfuerzo máximo) a la aleación sin reforzar por lo tanto tiene gran potencial para aplicaciones en materiales estructurales en la industria.

5. Nuevas líneas de investigación

Durante el desarrollo de la metodología del trabajo de tesis se obtuvieron resultados relacionados con el reforzamiento de:

- La aleación A2024 con nanopartículas de CeO_2 sinterizada por inducción magnética, esto siendo un método nuevo en el laboratorio. algunos resultados muestran un incremento del 23.02% en dureza de la aleación comparada con la aleación A2024 comercial. Fue preparada por una molienda mecánica de 3h, compactada a 1 tonelada a 450°C durante tiempos de 0, 1,3 y 5 minutos, siendo una posible línea de investigación muy prometedora para futuros trabajos. Los resultados se muestran en la figura 32.
- El reforzamiento del aluminio con nanopartículas de CeO_2 sinterizadas por inducción magnética a 450°C ; se preparó un material compuesto con una relación 5:1 en peso, 5 de aluminio por uno de nanopartículas de CeO_2 , con una molienda mecánica de 3h, compactado a 1 tonelada y tiempos de sinterizado de 0,1, 3 y 5 minutos. Algunos resultados muestran un incremento del 22.05% en cuanto dureza comparado con el aluminio sin reforzar, quedando para futuros trabajos de investigación. Los resultados se muestran en la figura 34.

El sinterizado por inducción logra ser un método atractivo para el sinterizado, ya que por tiempos muy cortos se logra mejorar la dureza y reducir la oxidación, ejemplo de ello es el MAlCeO_2 el cual presenta una mayor dureza, 22.05% comparado con el sinterizado tradicional por 3h a 550°C , esto se debe a que no se da tiempo a que las fases ricas en Ce crezcan siendo esto perjudicial en las propiedades mecánicas y en cuanto a la A2024/CeO_2 se muestra que la dureza es superior en un 23.07% la A2024 sin reforzar, alcanzándose el máximo al 1 minuto de sinterizando, siendo estos resultados atractivos para futuros trabajos de investigación.

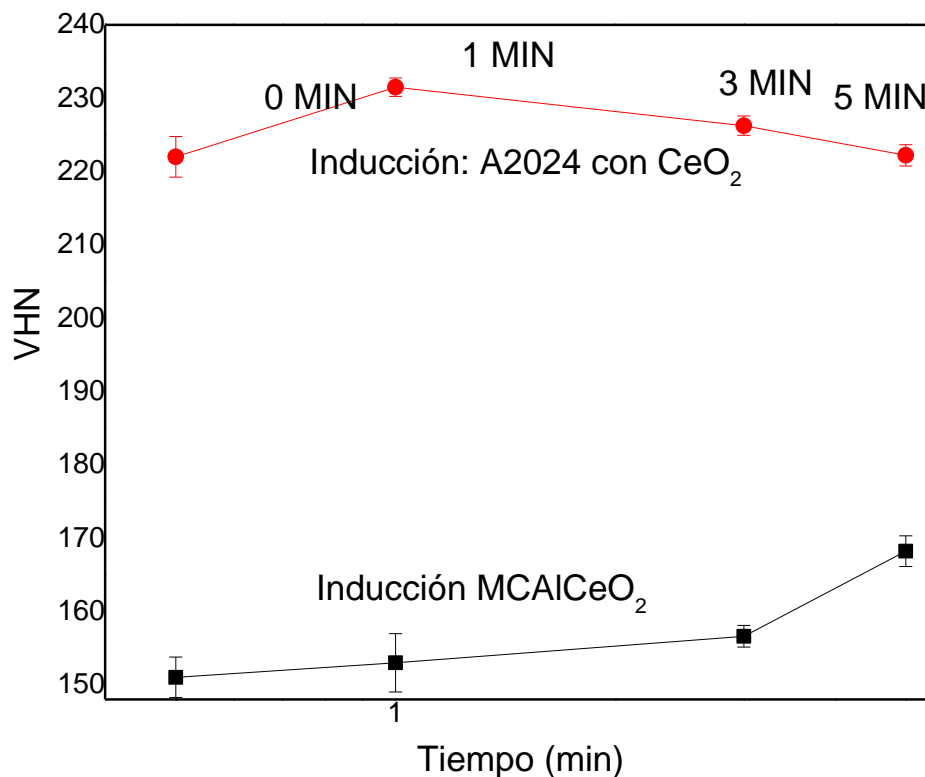


Figura 34. Curvas de microdurezas Vickers para el MAlCeO_2 y A2024/CeO_2 para diferentes tiempos de sinterizado por inducción a 450°C : 0, 1, 3 y 5 minutos.

6. Referencias bibliográficas

-
- ¹ Donald R. Askeland, Ciencia e ingeniería de materiales, Thompson, pág. 367.
- ² J.P.; Holt R.T.; Koul, A.K, Zhao, L.; Wallace W.; Beddoes J.C. Lightweight materials for aircraft applications. *Materials characterization*. 35(1): 41-67.
- ³ Alejandro Echavarría V y Gustavo Adriano Orrego , metalurgia básica de algunas aleaciones de aluminio extruidas o laminadas, CIDEMAT, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Investigador, SIU, Medellín, Antioquia.
- ⁴ Du, Q; Eskin, D.G. and Katgerman, L. “Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys”. *Progress in Materials Science* 53 (2008) 421–480
- ⁵ American Society for Metals, Casting, Vol. 15, 1992.
- ⁶ A. Ansary Yar, M. Montazerian, H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi. Microstructure and mechanical properties of aluminum alloy matrix composite reinforced with nano-particle MgO. *Journal of Alloys and Compounds*. 484 (2009):400-404.
- ⁷ L.E.G.Cambroner, J.M.Ruiz-Romana , J.M. Ruiz Prieto , M.D. Salvador, propiedades tribológicas de las aleaciones A6061 y A7015 reforzadas con cerámicas, VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos.
- ⁸ L.E.G. Cambroner, E. Sánchez, J.M. Ruiz-Roman, J.M. Ruiz-Prieto, Mechanical characterisation of AA7015 aluminium alloy reinforced with ceramics, *Journal of Materials Processing Technology* 143–144 (2003) 378–383.
- ⁹ B.R.W Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Metals forum* 7 (1984) 211.
- ¹⁰ P. Muhamed Ashraf, S.M.A. Shibli, Reinforcing aluminium with cerium oxide: A new and effective technique to prevent corrosion in marine environments, *electrochemistry communications* 9(2007) 443-448.
- ¹¹ Junlei Tang, Zhongzhi Han, Yu Zuo*, Yuming Tang, A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2806–2812.
- ¹² D. Buttinellis, F. Felli, C. Lupi (Eds.), *Aluminum–Lithium*, Vol. 11, Oberusel, Germany, 1993, p. 433.
- ¹³ Maja Vončina, Stanislav Kores, Primož Mrvar, Jožef Medved.. Effect of Ce on solidification and mechanical properties of A360 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 509. 7349–7355.

-
- ¹⁴ Xiao d h, Wang j n, Ding d y, Yang h l. "Effect of rare earth Ce addition on the microstructure and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy" . Journal of Alloys and Compounds, 2003,352: 84–88.
- ¹⁵ A.k. Chaubey, S. Mohapatra, K.Jayasankar, S.K. Pradhan, B. Satpati, S.S. Sahay , B.K. Mishra and P.S. Mukherjee, Effect of cerium addition on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy, Transactions of The Indian Institute of Metals, Vol. 62, Issue 6, December 2009: 539-543.
- ¹⁶ Yanling Zhao;Harbin Univ. of Sci. & Technol., Harbin, China; Fengling Wu; Jianjiao Zhang; Guojian Cao, Effect of Cerium addition on microstructure and mechanical properties of 4004 aluminum alloy, Electronic and Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT), 2011 International Conference on (Volume:2), 12-14 Aug. 2011: 928 – 931.
- ¹⁷ F.J. Baldenebro-Lopez, A. Santos-Beltrán, V. Gallegos-Orozco, C.D. Gómez-Esparza and R. Martínez-Sánchez. Effect on microstructure and hardness of A2024 aluminum alloy doped cerium oxide nanoparticle. Microscopy and microanalysis, volume 21, Agosto 2015: 2119-2120.
- ¹⁸ Kang Y.B., Pelton A.D., Chartrand P., Fuerst C.D.: Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Al-Ce, Al-Y, Al-Sc and Mg-Sc binary systems. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32 (2008) 413-422
- ¹⁹ Kagaya, H.-M., Suzuki, T., Takaya, M.-S., Soma, T., "Phase Diagrams and Compression Effect on Solidus Curve of Al-Rich Al-Cu Alloy", Physica B (Amsterdam), 293, 343-346 (2000) (Equi. Diagram, Calculation, 9)
- ²⁰ Garcia Soldevilla, J., Gomez Sal, J.C., Blanco, J.A., Espeso, J.I., Rodriguez Fernandez, J., "Phase Diagram of the CeNi_{1-x}Cu_x Kondo System with Spin-Glass-Like Behavior Favored by Hybridization", Phys. Rev. B, 61(10), 6821-6825 (2000) (Magn. Prop., Equi. Diagram, Experimental, Crys. Structure, 24)
- ²¹ Poveda M. S. Lecturas complementarias. Materiales compuestos. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España. (S.F.)
- ²² Universidad de Málaga. Tema 7 Materiales compuestos. Málaga, España (2004)
- ²³ Kai Long, Xuran Du, Shanqing Xu , Yi Min Xie, Maximizing the effective Young's modulus of a composite material by exploiting the Poisson effect, Composite Structures 153 (2016) 593–600
- ²⁴ Pérez M., F.S. evaluación tribológica y electroquímica de un recubrimiento ni-p con wc/sic sobre una fundición nodular. (Tesis de pregrado). UNAM. Ciudad de México. (2016)

-
- ²⁵ Alejandro Besednjak Dietrich, materiales compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones, UPC 2005, Pág. 15.
- ²⁶ C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401-1887, USA, pag 9, 37,70
- ²⁷ Ruiz N., E.M, da Costa, C.E., Velasco L, F. Torralba C, J.M. Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. Rev. Metal. Madrid 36 (2000) 279-286
- ²⁸ V. Berbenni, A. Marini, Mater. Res. Bull. Pág: 37, 221
- ²⁹ Faranak Hosseini-Gourajoubi, Mehdi Pourabdoli , Deniz Uner , Shahram Raygan, Effect of process control agents on synthesizing nano-structured 2Mg–9Ni–Y catalyst by mechanical milling and its catalytic effect on desorption capacity of MgH₂, Advanced Powder Technology 26 (2015) 448–453.
- 30 UMSS. Facultad de ciencia y tecnología. Capítulo III. Extrusión. San Simón, Bolivia. (S.F.) Pág. 179, 181.
- ³¹ José Luis Ortiz, Vicente Amigó, M- Dolores Salvador y Claudia Roxana Pérez, Microestructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz Al-Mg-Si-Cu reforzada con AlNp, procesados por extrusión de polvos, Rev, Metal Madrid 36 (2000) 348-356
- ³² Fresno A, D. Optimización de los Tratamientos Térmicos T5 y T6 para una Aleación A356 Conformada por SLC (Tesis de pregrado). Universitat de Catalunya. Catalonia, España. (2007)
- ³³ Donald R. Askeland, Endurecimiento por envejecimiento o endurecimiento por precipitación, Editorial Thompson, ciencia e ingeniería de los materiales, 1998, mexico. Pág. 292, 293
- ³⁴ ASM International, 2004. ASM handbook volume 9 Metallography and Microstructures. 10^a ed. USA: ASM Handbook Committee.
- ³⁵ Jianguo Wang, Yu Zuo, Yuming Tang*, Xiangyu Lu, Phosphatizing of Mg particles to improve the protective performance of Mg-rich primer on A2024 Al alloy, Applied Surface Science 292 (2014) 93–99.
- ³⁶ Devender Kumar, K. Singh, High hardness-high toughness WC-20Co nanocomposites: Effect of VC variation and sintering temperatura, Materials Science & Engineering A 663 (2016) 21–28.
- ³⁷ Barroso H. S, Ibañez U.J , introducción al conocimiento de materiales, Universidad Nacional de Educación a Distancia, México, D.F., 2014, Pág. 265.

-
- ³⁸ Chacón. A.L , Tecnología mecánica 1, Editorial Limusa, México, D.F., 2002 , Pág. 41
- ³⁹ Hufnagel W., Coca P., Manual del aluminio, Editorial Reverté, Barcelona, España, 1992, Pág. 1020
- ⁴⁰ J.J. Fuentes, J.A. Rodríguez y E.J. Herrera, sinterización del aluminio aleado mecánicamente asistida por adición de 1% cu, VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía 2002, 425-433.
- ⁴¹ L.A. Dobrzański, A. Włodarczyk, M. Adamiak, Structure, properties and corrosion resistance of PM composite materials based on EN AW-2124 aluminum alloy reinforced with the Al₂O₃ ceramic particles, Journal of Materials Processing Technology 162–163 (2005) 27–32.
- ⁴² H.J. Choi, B.H. Min, J.H. Shin, D.H. Bae, Strengthening in nanostructured 2024 aluminum alloy and its composites containing carbon nanotubes, Composites: Part A 42 (2011) 1438–1444.
- ⁴³ Emma Sjölander, Salem Seifeddine. The heat treatment of Al–Si–Cu–Mg casting alloys, Journal of Materials Processing Technology 210 (2010) 1249–1259
- ⁴⁴ Sundar L. Aggarwal, George P. Tilley, Orville J. Sweeting, Orientation in extruded polyethylene films, Journal of Applied Polymer Science ,91 - 100 , 1959 DOI: 10.1002/app.1959.070010115
- ⁴⁵ Susumu Miura a,* , Yasunori Sato b , Katsushi Fukuda c , Keio Nishimura d , Keisuke Ikeda d, Texture and thermoelectric properties of hot-extruded Bi₂Te₃ compound, Materials Science and Engineering A277 (2000) 244–249.
- ⁴⁶ C. Javier Serrano Perez, comportamiento a la fatiga en uniones de aluminio 6061-T6 con tratamiento térmico posterior a la soldadura, IPN, (2015).
- ⁴⁷ Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer and Joseph Michael, scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis, tercera edición, klumer academic/plenum publishers, Pag. 355.
- ⁴⁸ Miguel Angel Anchaluisa Sacon, determinación de producción por fundición de antenas alimentadoras de energía para el sistema integrado trolebús de la ciudad de quito, IPN (2012)

7. Anexos

Tabla cristalográfica:	00-019-0006
PDF nombre indexado:	Aluminio Cerio
Formula empírica:	Al ₁₁ Ce ₃
Formula química:	Al ₁₁ Ce ₃

Parámetros cristalográficos

Sistema cristalino:	Ortorrómbico
Grupo espacial:	Immm
Número del grupo espacial:	71
a (Å):	4,3950
b (Å):	13,0250
c (Å):	10,0920
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Densidad calculada (g/cm ³):	4,28
Densidad moderada (g/cm ³):	4,05
Volumen de la celda (10 ⁶ pm ³):	577,72
Z:	2,00
RIR:	-

Tipo y Calidad

Tipo:	Inorgánico
Aleación, metal o intermetálico.	
Calidad:	Dudoso (O)

Comentarios

Comentarios generales:	Transformación de fase a los 1020°C. Los datos pertenecen sólo a la fase siguiente 1020 °C.
Ejemplo de preparación:	Formada peritéticamente de la "Ce Al ₂ " a 1235°C.
Fuente de datos:	Difracción de polvos.

Referencia

Referencia primaria:	Buschow, van Vucht., <i>Z. Metallkd.</i> , 57 , 162, (1966)
----------------------	--

Lista de picos

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	5,03000	17,618	35,0

2	0	2	2	4,00000	22,206	75,0
3	1	1	2	3,20000	27,858	2,0
4	1	3	0	3,08000	28,967	25,0
5	0	4	2	2,73000	32,778	8,0
6	0	3	3	2,66000	33,666	95,0
7	1	4	1	2,53200	35,423	100,0
8	0	5	1	2,51400	35,685	40,0
9	1	2	3	2,46600	36,404	10,0
10	1	5	0	2,24100	40,209	4,0
11	2	0	0	2,19600	41,069	20,0
12	0	6	0	2,17000	41,584	20,0
13	1	1	4	2,15300	41,928	4,0
14	2	0	2	2,01300	44,997	8,0
15	0	6	2	1,99100	45,522	10,0
16	1	3	4	1,95000	46,535	8,0
17	2	3	1	1,92400	47,202	10,0
18	1	6	1	1,91100	47,543	10,0
19	0	7	1	1,82900	49,816	40,0
20	2	4	2	1,71200	53,480	6,0
21	1	6	3	1,68500	54,407	40,0
22	2	5	1	1,65400	55,514	8,0
23	0	6	4	1,64300	55,918	8,0
24	0	8	0	1,62700	56,517	2,0
25	1	7	2	1,62200	56,707	2,0
26	0	5	5	1,59500	57,756	4,0
27	2	6	0	1,54400	59,854	16,0
28	2	6	2	1,47400	63,013	30,0
29	3	0	1	1,44900	64,228	2,0
30	0	9	1	1,43100	65,135	4,0
31	3	2	1	1,41600	65,912	4,0
32	2	7	1	1,40500	66,495	20,0
33	3	3	0	1,38800	67,417	4,0
34	1	9	0	1,37500	68,142	4,0
35	0	8	4	1,36600	68,653	6,0
36	3	0	3	1,34200	70,058	4,0
37	3	3	2	1,33800	70,299	20,0
38	2	0	6	1,33400	70,541	2,0

Patrón de difracción

