

20A.  
2c1

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SOLIDIFICACION RAPIDA DE ALEACIONES DE Mg  
CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSION.

**FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE;  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A ;

MA. DEL CARMEN MARTINEZ ROSALES



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

página

Introducción	. . . . .	1
<b>Capitulo 1.</b>	<b>El magnesio y sus aleaciones con alta resistencia a la tensión.</b>	
1.1	Propiedades y diagramas de fase . . . . .	3
1.2	Efectos de la solidificación rápida en aleaciones de Mg . . . . .	7
1.3	Solidificación Rápida en aleaciones de magnesio . . . . .	10
<b>Capitulo 2.</b>	<b>Revisión de la literatura.</b>	
2.1	La solidificación normal y la solidificación rápida . . . . .	16
2.2	Orígenes y presente de la solidificación rápida . . . . .	19
2.3	Como se puede alcanzar una solidificación rápida . . . . .	22
2.4	Métodos de producción . . . . .	25
2.5	Efectos constitucionales y microestructurales . . . . .	33
2.6	Aleaciones ingenieriles y propiedades mecánicas . . . . .	35
2.7	El potencial de las aleaciones de magnesio . . . . .	40
<b>Capitulo 3.</b>	<b>Procedimiento Experimental.</b>	
3.a	Preparación de las aleaciones . . . . .	57
3.b	Solidificación rápida de las aleaciones de Mg por la técnica de los dos pistones . . . . .	58
3.c	Preparación de muestras para tratamiento térmico y caracterización de la microestructura . . . . .	60
3.d	Microdureza . . . . .	62
3.e	Tratamientos térmicos . . . . .	63

Capítulo 4.		
Resultados y Discusiones.		
4.1	Caracterización de la microestructura . .	66
4.2	Transmisión . . . . .	69
4.3	Microdureza . . . . .	70
Capítulo 5.		
Conclusiones.	. . . . .	85
Referencias.	. . . . .	87

## INTRODUCCION.

En la última década se le ha dado mucho interés al magnesio y sus aleaciones, ya que su baja densidad, su alta resistencia a la tensión y su buena rigidez, tienen aplicación en un gran número de estructuras que requieren tener alto desempeño y que son parte integral de estructuras espaciales. Algunos vehículos aéreos fueron también construidos de aleaciones de magnesio, incluyendo partes del diseño original de algunas aeronaves muy sofisticadas. Sin embargo existían limitaciones para su uso, debido a que eran pocas las aleaciones de magnesio que se ajustaban a las necesidades de dureza y resistencia a la tensión (entre otras propiedades), y que fue necesario sustituirlas por partes de aluminio. Actualmente se ha encontrado en la solidificación rápida, la solución a éste problema logrando obtener no sólo las propiedades requeridas en cada situación y necesidad, sino que se ha logrado extender el rango de solubilidad sólida en sistemas binarios, y se han encontrado fases cristalinas que anteriormente no se obtenían por solidificación normal, logrando así una nueva etapa de la metalurgia que involucra a la solidificación rápida.

Este trabajo tiene como finalidad explicar que es la solidificación rápida, que diferencias existen entre la solidificación rápida y la solidificación normal, como se puede obtener una solidificación rápida y cuales son los métodos de

producción que existen actualmente. Debido a que el tema de solidificación rápida es nuevo en México, se ha destinado un capítulo para explicarla y un pequeño trabajo experimental. Así mismo, debido a que las aleaciones de magnesio comienzan a tener un gran interés y han sido poco estudiadas, se pone a consideración el potencial de las aleaciones de magnesio con alta resistencia a la tensión como una alternativa más para satisfacer las necesidades de aquellas industrias que requieren de piezas con dimensiones pequeñas y que a su vez cuenten con excelentes propiedades mecánicas. Dentro de éste tipo de aleaciones, existen dos que se utilizan a nivel industrial y son: Mg-9Al-1Zn y Mg-5Al-5Zn-6.7Y. A partir de ellas, se eligieron una serie de aleaciones experimentales que se obtuvieron por el método de los 2 pistones y que son las que se exponen en éste trabajo.

## CAPITULO 1

### EL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES CON ALTA RESISTENCIA A LA TENSION.

#### 1.1 PROPIEDADES Y DIAGRAMAS DE FASE

Las principales ventajas del magnesio son su baja densidad ( $1.74\text{g cm}^{-3}$ ), la cual hace a el magnesio ser 35.6% y 61.3% más ligero que el aluminio y el titanio, respectivamente, la facilidad de maquinabilidad y la alta resistencia que se puede obtener con sus aleaciones.

El magnesio tiene estructura cristalina c.p.h. (hexagonal compacta) y la deformación plástica tiene lugar a temperatura ambiente por deslizamiento a lo largo de los planos basales [1]. La ductilidad del magnesio es menor que la de los metales f.c.c., ya que hay menos sistemas de deslizamiento aprovechables para deformación plástica; sin embargo, a más de  $400^{\circ}\text{F}$ , los planos adicionales llegan a ser activos y la plasticidad del magnesio y de muchas de sus aleaciones mejora.

El magnesio comercialmente puro, tiene un mínimo de pureza del 99.8% y suele contener pequeñas cantidades de aluminio, hierro, manganeso, silicio y cobre.

Aproximadamente la mitad del magnesio producido se emplea en forma de aleación para propósitos estructurales, sobre todo en las industrias de aviones y proyectiles. El magnesio se utiliza como elemento de aleación en aluminio, zinc, plomo y otras aleaciones no ferrosas. Se ha encontrado que se usa mucho en

fotografación, debido a su peso ligero, y rápidas pero controladas características de ataque químico.

El magnesio tiene gran afinidad con el oxígeno y otros agentes químicos de oxidación [2]. Se utiliza como desoxidador y desulfurizador en la manufactura de aleaciones al níquel y al cobre, así como "eliminador de gases disueltos" en la manufactura de tubos de vacío. Debido a su alta actividad química, se utiliza en la producción de uranio y zirconio mediante reducción térmica con magnesio.

Los ánodos de magnesio proporcionan efectiva protección a la corrosión para calentadores de agua, ductos subterráneos, cascos de barcos y tanques para lastrar.

En cuanto a sus aleaciones, no todos los elementos de aleación pueden ser mezclados aún cuando cumplan con las reglas de Hume-Rothery [4]. Primero porque algunos de ellos tienen puntos de fusión que exceden grandemente el punto de ebullición del magnesio y, por lo tanto, alearlos por el método convencional, resulta extremadamente difícil; ejemplos: cromo, molibdeno, titanio, etc.

Segundo, los largos intervalos de líquido inmiscible que son encontrados en más de una docena de diagramas de fases de Mg-X donde X puede ser hierro, niobio, titanio, etc.

Finalmente, más de un elemento común de aleación presenta una solubilidad sólida muy limitada en magnesio y de componentes intermetálicos primarios como un resultado de la resistencia



natural electropositiva del magnesio [4].

Las aleaciones de sistemas binarios base magnesio pueden ser clasificados dentro de tres grupos: eutéctico, peritéctico, e isomorfo (Tabla 1.1). La mayoría de los sistemas conocidos base magnesio, pertenecen a la categoría de los eutécticos. Generalmente, la reacción eutéctica, produce un componente intermetálico excepto en los contenidos binarios de hierro, litio o plutonio.

La formación de componentes suprime el valor máximo de solubilidad sólida por debajo de 1at% para 20 elementos, los cuales satisfacen las reglas de Hume-Rothery [4]. Cinco elementos (indio, manganeso, escandio, titanio y zirconio), se conoce que forman sistemas del tipo peritéctico con el magnesio. Solamente un elemento, cadmio, muestra el 100% de solubilidad sólida terminal (TSS) en magnesio y es un sólo miembro de la categoría de los isomórfos. Justo como en el caso de los sistemas base aluminio, el valor máximo de TSS observado en aleaciones de Mg a la temperatura eutéctica o peritéctica, decrecen rápidamente con la disminución de la temperatura. Esto indica que ciertas composiciones de aleación llegarán a ser más resistentes mediante endurecimiento por envejecido. Por ejemplo, en la figura 1.1, que muestra la porción rica en magnesio del sistema de aleación aluminio-magnesio, la máxima solubilidad del aluminio en magnesio es 12.7% a 818°F, disminuyendo hasta 3.2% a 400°F. Por tanto, las aleaciones que

contienen sobre 6% de aluminio, las cuales incluyen todas las de fundición Mg-Al, se pueden tratar térmicamente.

La solubilidad del zinc en magnesio sólido varía desde 8.4% a 644°F hasta 1.7% a 300°F.

Las aleaciones dadas en los intervalos de composición de 4 a 8% de zinc muestran los más poderosos efectos de endurecimiento por precipitación de cualquiera de los sistemas binarios basados en magnesio.

El grupo de aleaciones basadas en magnesio-aluminio son las que se consideran de alta resistencia a la tensión, y tienen aplicaciones a temperatura normal. Si los esfuerzos de operación no son demasiado altos, pueden dar servicio satisfactorio a temperaturas tan elevadas como 350°F. Estas se utilizan donde se requieren máxima tenacidad o ductilidad junto con resistencia a la cedencia moderadamente alta, o bien donde se requiere máxima resistencia a la cedencia y más resistencia a las fugas por presión, algunas son adecuadas para fundición a troquel. Las piezas fundidas son resistentes a las fugas de presión y tienen buena resistencia a la cedencia y ductilidad.

Las aleaciones que tienen también zinc como elemento aleante, se utilizan mucho como aleaciones extruidas para propósitos generales, y tienen buena resistencia y formabilidad.

## 1.2 EFECTOS DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA EN ALEACIONES DE MAGNESIO.

Numerosos estudios en torno a las aleaciones base Mg, han investigado los efectos generales de la solidificación rápida, así como la extensión de la solubilidad sólida terminal (TSSE), la formación de fases metaestables y el refinamiento microestructural.

Dichos datos, están disponibles solamente para algunos sistemas. Estos resultados claramente indican que la extensión de la solubilidad sólida, es posible en sistemas de Mg via solidificación rápida. En algunos casos (La, Mn, e Y), la extensión de la solubilidad sólida terminal está cercana o bien rebasa la composición eutéctica o peritética correspondiente. A través de dicha extensión, los efectos son termicamente inestables y su descomposición puede ocurrir alrededor de 250°C [5], lo cual produce una fuerte precipitación. La extensión de la solubilidad sólida de los elementos del grupo de tierras raras incluyendo al Y en Mg, disminuye el radio c/a de la calda c.p.h. [5-8], lo cual produce que la aleación se vuelva más dúctil. Estos resultados sugieren que el enfriamiento por solidificación rápida, prepara el terreno para una nueva generación de aleaciones de Mg que sean dúctiles.

La formación de fases metaestables f.c.c., han sido reportados en sistemas solidificados rápidamente de Mg-Pb y Mg-Sn

[9-11]. Sin embargo, las altas densidades e inestabilidades térmicas de estas fases f.c.c. ( $Mg_{84}Pb_{16}$  y  $Mg_{86}Sn_{14}$ ), impiden su uso en aplicaciones estructurales. Otras estructuras fuera del equilibrio, las cuales han sido reportadas, incluyen una variante metaestable de la fase  $Mg_2Si$  en el sistema Mg-Si [12]. Además, la formación de vidrio metálico ha sido observado en los sistemas Mg-Zn [13] y Mg-Al [54] como un resultado de la solidificación rápida por el método del bloque frío (melt spinning). Las aleaciones amorfas son dúctiles en muchos casos y muestran altos niveles de resistencia. Como ejemplo, el "listón" de la aleación amorfa  $Mg_{70}Zn_{30}$  mostraba una última resistencia a la tensión tan alta como 830 MPa y una dureza de 220 kg/mm<sup>2</sup> [13]. Sin embargo, todos los vidrios de Mg reportados hasta ahora tienen niveles muy altos de elementos aleantes [13] y cristalizan entre 100 y 200°C para formar fases intermedias frágiles de estructura cristalina compleja [8,14].

El refinamiento microestructural debido a la solidificación rápida de aleaciones de Mg, han sido estudiados por un número de investigadores [14-18].

El refinamiento de grano obtenido por solidificación rápida debe suprimir la formación de macles y consecuentemente decrecer el anisotropismo de propiedades mecánicas (i.e. 0.2% de elongación, resistencia a la cedencia). Trabajos previos en atomización de polvos [19-21] mostraron espaciamentos dendríticos de aproximadamente 5-8  $\mu m$  predominando una

estructura de tamaño de grano entre 3 y 10  $\mu\text{m}$  con partículas secundarias de aproximadamente 0.1  $\mu\text{m}$ . Trabajos en solidificación rápida de Mg-8.5wt%Li con y sin 1wt%Si o 0.5 wt%Ce [18], mostraron refinamiento microestructural en la solidificación rápida de las "hojuelas" (twin piston), de aleación binaria en 10 veces más comparado con el material enfriado de colada y un refinamiento adicional de 3 veces cuando el Si estaba presente. Trabajos recientes en melt-spun ribbons, de varias aleaciones de Mg-Al-In con contenidos de tierras raras reportaron favorablemente microestructuras refinadas (tamaño de grano de la matriz=0.3-0.7  $\mu\text{m}$  y tamaño de celda=0.1-0.3  $\mu\text{m}$  [15-16]. El refinamiento del tamaño de grano de la matriz es generalmente acompañado por un refinamiento de la fase secundaria en aleaciones de 2 fases. Similarmente, el microscopio de transmisión electrónico (TEM) trabaja sobre "listones" de Mg-1.7wt%Si mostrando partículas extremadamente finas (10-20nm de diámetro).

### 1.3.- SOLIDIFICACION RAPIDA DE ALEACIONES DE MAGNESIO.

El desarrollo de la solidificación rápida de las aleaciones de Mg está en una etapa temprana comparada con la solidificación rápida de las aleaciones de aluminio. Para conveniencia, una clasificación similar puede ser usada para aleaciones con alta resistencia y/o alta resistencia a la corrosión, y aleaciones de baja densidad. Los trabajos de solidificación rápida en aleaciones de Mg, tienen como principal interés el desarrollo de la alta resistencia y/o aleaciones de alta resistencia a la corrosión. En trabajos realizados en los años 50's, la extrusión de polvos atomizados de 3 aleaciones comerciales (A231, M1 y ZK60) y una aleación experimental (AMZ111), resultó con un esfuerzo de tensión y compresión 2 veces mayor que el de la primera generación de aleaciones y un último esfuerzo a la tensión por arriba de un 30% más alto comparado con extrusiones de lingotes de las mismas aleaciones. [22]. Resultados similares fueron reportados por la aleación Mg-1wt%Zn-1.6wt%Si [23]. Interferencia de endurecimiento fué producido mezclando polvos de magnesio con zirconio y aluminio o aleaciones eutécticas de Mg-Al [22-25]. La precipitación resultante de la interdifusión durante la extrusión y el tratamiento térmico fué cercano al doble del esfuerzo cortante de Mg-0.3wt%Zr e incrementado su último esfuerzo por un 30%. Más recientemente, la consolidación de listones, ha dado como resultado atractivas propiedades de

tensión. En particular, la solidificación rápida de aleaciones preparadas por laminación y extrusión de listones, muestra una última resistencia a la tensión de 515 MPa [15-17]. Los datos reportados para la consolidación de listones solidificados rápidamente de diferentes aleaciones de magnesio van desde 345 MPa a 460 MPa de límite de cedencia, de 385 MPa a 515 MPa de última resistencia a la tensión y de 5% a 20% [15-17,26-29].

Como mencionamos anteriormente, la pobre resistencia a la corrosión del Mg, es una de sus desventajas como metal estructural. Es bueno saber que las impurezas de metales pesados tales como: Fe, Ni, Cu y Co, aceleran enormemente la velocidad de corrosión del Mg y sus aleaciones en agua salada. Una innovación significativa en la industria de la fundición del Mg, es el reciente desarrollo de la alta pureza y/o alta resistencia a la corrosión de sus aleaciones tales como AZ91-HP obtenida por un método de solidificación rápida. Favorecer el aumento en la resistencia a la corrosión, orientada desde uniformidad de microestructura y la modificación de la capa superficial, han sido reportados por la solidificación rápida de varias aleaciones de Mg. En particular, una velocidad de corrosión de aproximadamente 10 mil/año en una solución acuosa con 3% NaCl mostrada por las aleaciones de Mg-Al-Zn con contenidos de Mn y pequeñas cantidades de Ce, Pr, Nb e Y solidificadas rápidamente, ha sido la velocidad de corrosión más baja que se ha reportado para las aleaciones estructurales de Mg

[17,28]. Trabajos recientes en aleaciones binarias de Mg conteniendo tierras raras, indicaron un efecto de pseudopasivación a densidades de corriente significativamente más bajas, lo que conduce a mejorar la resistencia a la corrosión. Resultados preliminares mostraron que la capa superficial estaba enriquecida en tierras raras [31].

Investigaciones de solidificación rápida en aleaciones de Mg, específicamente designadas para su aplicación a altas temperaturas o para favorecer la densidad, son muy limitadas. La estabilidad térmica de ciertas aleaciones han sido estudiadas por exposiciones a temperaturas elevadas seguidas por ensayos de tensión a temperatura ambiente.

Por ejemplo, la co-extrusión de la mezcla de aluminio y polvos de Mg-Zr reteniendo su esfuerzo constante a la temperatura ambiente después de 300 horas expuesta a 315-400°C como un resultado de la retención de  $Al_3Zr$  en los borde de grano [19,20,25]. Resultados similares mostrando la retención del UTS y microestructura estable han sido reportados para aleaciones de Mg-Al-Si y Mg-Zn-Al-Si [15]. Es notable que elongaciones a la fractura en el rango superplástico (~200%) fuera observado en pruebas de tensión a 150°C de extrusiones de listones triturados de Mg-5at%Al-2at%Zn con adiciones de ambos Y o Si y Pr [16]. Este comportamiento es atribuible al tamaño de grano fino estabilizado por una fina dispersión de intermetálicos de Mg-tierras raras o  $Mg_2Si$ , en estas aleaciones como un resultado de



la solidificación rápida. Comportamientos superplásticos similares han sido proyectados para la microestructura fina de 2-fases estabilizada en Mg-9wt%Li solidificada rápidamente por dispersoides formados por la adición de B, Si o Ce [32]. Otros estudios que involucran solidificación rápida de baja densidad y/o alto modulo son las aleaciones Mg-9Li, Mg-9Li-1Si, y Mg-9Li-1Ce, sugiriendo que el refinamiento de grano producido por solidificación rápida de los dispersoides conteniendo aleaciones ternarias pueden ser conservadas u otro refinamiento durante subsecuente consolidación [18]. El principal desafío en estas aleaciones es el mejorar el esfuerzo de tensión también como la resistencia a la ruptura.

## **FIGURAS DEL CAPITULO**

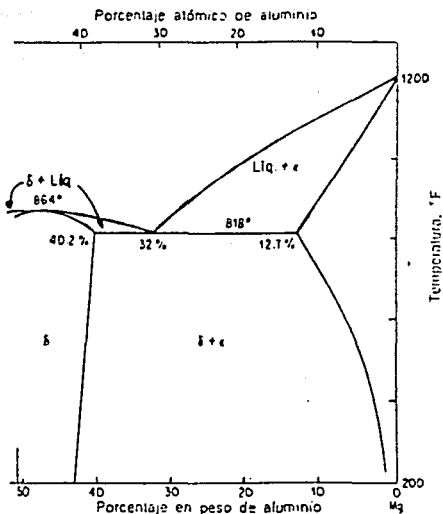


Fig. 1-1. Fracción rica en magnesio del sistema de aleación aluminio-magnesio. La fase  $\delta$  también se conoce como compuesto  $Mg_2Al_3$ , designación basada en evidencia cristalográfica más que en la composición, ya que el  $Mg_2Al_3$  sería más simple y dentro del campo  $\delta$  de homogeneidad. (Tomado del *Metals handbook*, ed. de 1948, pág. 1163, American Society for Metals, Metals Park, Ohio.)

## T A B L A S

**TABLA 1.1** Límites de solubilidad (at%) de los solutos en aleaciones de magnesio, en condiciones de bajo equilibrio y solidificación rápida.

SOLUTO	EQUILIBRIO		EXTENCION MAXIMA DE LA SOLUBILIDAD
	Máxima solubilidad	Composición eutética o peritética.	
<b>Eutética</b>			
Al	11.5	31.0	22.60
Ca	0.82	10.5	7.17
Ce	0.09	4.3	2.64
Eu	~0	6.0	1.21
Ga	~3.0	19.13	6-10
La	~0	2.2	2.10
Nd	0.63	7.7	2.80
Y	~3.5	9.1	9.67
Yb	1.2	10.7	3.39
<b>Peritética</b>			
Mn	1.0	1.0	2.46

## CAPITULO 2

### REVISION DE LA LITERATURA

#### 2.1 LA SOLIDIFICACION NORMAL Y LA SOLIDIFICACION RAPIDA

La solidificación desde la fusión, es un paso esencial en casi todas las secuencias establecidas en el procesamiento del metal. Ejemplos importantes incluyen la producción de barras en lingoteras o por colada continua para ser trabajadas posteriormente en formas más útiles, la manufactura de piezas coladas para su aplicación directa y el empleo de soldadura tanto para su fabricación como para su reparación. En todos estos casos, la solidificación comienza cuando el metal fundido es enfriado a una temperatura justo por debajo de la temperatura de fusión y prosigue a una rapidez gobernada esencialmente por la rapidez con la cual el calor latente involucrado en el proceso, pueda ser disipado a los alrededores. Consecuentemente, la solidificación requiere de un día o más para alcanzar su fin en un lingote grande de acero (200 ton) o en colada en arena (60 ton). Esto da una estructura segregada sumamente segregada en secciones muy gruesas (2 ó 0.6 m) lo cual implica que es prácticamente imposible la homogenización por medio de un tratamiento térmico posterior.

Esta estructura está presente en lingotes de acero relativamente pequeños que pesan aproximadamente una tonelada, en la cual la solidificación se completa aproximadamente en media hora.

Uno de los atractivos de la solidificación llevada a cabo en segundos o menos, más que en minutos u horas, en dimensiones muy pequeñas (mm o menos, más que en dm o m), es que hay bastante simplicidad en la solidificación y no hay tiempo o espacio disponible o factible para desarrollar una estructura con macro-segregación. Los niveles de producción correspondientes son altos, como ejemplo ilustrativo, convencionalmente hablando, tenemos las piezas fundidas y moldeadas a presión de componentes de sección delgada, en las cuales alrededor de 500 piezas coladas por hora pueden ser producidas.

El potencial económico, se manifiesta también en la eliminación de operaciones de trabajado mecánico excesivo, en lingotes solidificados convencionalmente, con una sección de dimensiones en algunos casos de  $10^3$  a  $10^4$  veces de las que finalmente se requieran.

Otra consecuencia de la sección de pequeñas dimensiones normalmente requerida para la solidificación rápida, es que la velocidad de enfriamiento a través del rango de la temperatura de solidificación, tiende a ser incrementado y puede exceder un millón de grados/seg., si se aplica eficientemente la extracción de calor en secciones más delgadas que una décima de milímetro. Estas altas velocidades de enfriamiento pueden dar lugar a superenfriamientos de cientos de grados o más, previos a la solidificación, en lugar de los pocos grados producidos por velocidades de enfriamiento menores que un grado/seg.

característico de la solidificación normal y operaciones de colada.

La solidificación rápida produce desviaciones substanciales desde el equilibrio, lo cual puede dar lugar a la formación de nuevas fases en la aleación, así como también la extensión de la solubilidad sólida a niveles mayores de 100 veces el máximo en el equilibrio en algunos casos. Tales cambios en la constitución de la aleación, son casi desconocidas en la solidificación a velocidades de enfriamiento normales, una importante excepción es la formación de fundición blanca (cementita), más bien que fundición gris (grafito), bajo ciertos espesores de sección. En este caso el superenfriamiento requerido para formar la cementita es solamente unos pocos grados, los cuales pueden ser alcanzados a velocidades moderadas de enfriamiento dentro del rango de la práctica de colada en moldes de arena. La experiencia muestra sin embargo, que las velocidades de enfriamiento y superenfriamiento necesitan ser mucho más altas para que tales efectos sean la regla, más bien que la excepción en sistemas aleados. Las posibilidades que se ofrecen para evitar las limitaciones, impuestas por los diagramas de fases en equilibrio, han establecido una nueva rama de la metalurgia física y prospectos para un rango de materiales nuevos.

La solidificación rápida por lo tanto, incluye un rango muy amplio de posibilidades para el procesamiento del metal, extendiéndose desde los procesos más efectivos de aleaciones



convencionales, productos de manufactura de materiales bastante novedosos y el producto final.

## 2.2 ORIGENES Y PRESENTE DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA

Casi todo el interés y actividad presentes en la solidificación rápida pueden proceder de los notables descubrimientos, reportados en 1960 por Duwez et. al. [54], de la continua solubilidad sólida en los sistemas de aleación eutéctica del Cu-Ag y del GaSb-Ge y las nuevas fases fuera del equilibrio de composición eutéctica de sistemas de aleación de Ag-Ge y AuSi. El equilibrio eutéctico en cada uno de estos sistemas ocurre entre las fases terminales, cada una con limitada solubilidad sólida al equilibrio, a pesar de que las reglas de Hume-Rothery para la extensión de la solubilidad sólida son satisfechas en los sistemas Ag-Cu y GaSb-Ge. El descubrir que el templado rápido desde la fusión debe generar no sólo la pérdida de la extensión de la solubilidad sólida en Cu-Ag y GaSb-Ge, sino además la pérdida de la fase del electrón en Ag-26%Ge, era una notable demostración de sus poderes. La expectación más notable, fué excedida por la formación, reportada, de la fase no cristalina en Au-25%Si, reconocido como el primer reporte de la formación de un vidrio metálico por templado desde la fusión.

Estos descubrimientos dependen tanto de la introducción por

Duwez et. al., de las nuevas formas de alcanzar la rapidez necesaria de enfriamiento, como de la buena elección de aleaciones para templado. El principio empleado fue el de expulsar una cantidad pequeña de aleación fundida a un sustrato estacionario o móvil. En la así llamada técnica de la pistola (Fig. 2.1), unos miligramos de la aleación (70 mg), son fundidos por inducción en un crisol de grafito o de otro material conveniente, rematado por un tubo de choque. El tubo de choque opera cuando un adecuado diafragma es quemado por el aumento gradual de presión de varios cientos de psi. de un gas generalmente inerte. La onda de choque atomiza la fusión en pequeñas gotas (aproximadamente de 1  $\mu$ m en diámetro), y los mueve hacia el sustrato a varios cientos de m/seg. El sustrato, formado por una banda de cobre parecida a una rampa de deslizamiento, está colocada oblicuamente para recibir el impacto de las gotitas y ayudar a propagarlas para que así resulte un enfriamiento más rápido.

Los productos en forma de hojuelas en esta técnica, incluyen áreas super-delgadas (menor a 0.1  $\mu$ m) ya transparentes en un microscopio electrónico de transmisión, las cuales han sido enfriadas a  $10^{10}$  K/seg. Las características esenciales que aseguraron el éxito de esta técnica fueron: (i) limitar la cantidad de carga fundida, (ii) fragmentar muy rápidamente el metal en gotitas muy pequeñas y (iii) expulsar éstas, a una corta distancia e intervalo de tiempo, para alcanzar una alta

rapidez de impacto con el sustrato templado.

Es interesante notar que el templado desde la fusión a velocidades tan altas como  $10^5$  K/seg., han sido reportadas anteriormente para extender la solubilidad sólida más allá de los límites del equilibrio [55], así como progresos substanciales en las propiedades mecánicas por vía del refinamiento de grano de las fases normalmente bastas y perjudiciales en las aleaciones [56 y 57], ha señalado que la mayoría de los métodos ahora usados para la solidificación rápida, fueron patentados en los primeros años del siglo pero con el propósito de fabricar ciertos productos en particular, tal como polvo, escama, alambre ó listón, directamente desde la fusión. La actividad de la solidificación rápida se ha intensificado particularmente en la última década, debido a la decisión, a principios de los setentas, por la Allied Corporation en los Estados Unidos, por impulsar el esfuerzo hacia la realización del potencial de vidrios metálicos como una nueva clase de material. Esto fue seguido a mitad de los setentas por el establecimiento de mayores programas de financiamiento gubernamental en Estados Unidos, designados a desarrollar el potencial de los cristales solidificados rápidamente de las aleaciones. El ininterrumpido crecimiento de interés y esfuerzo mundial sobre los últimos 15 años, han sido ejemplificados en un continuo aumento en el total de las publicaciones producidas y en el establecimiento regular de conferencias internacionales, también como publicaciones un

poco más especializados.

Las preocupaciones actuales de la solidificación rápida incluyen:

- i) Perfeccionar el desarrollo o nuevas combinaciones de propiedades por medio de la extensión de aleantes y nuevos procesos.
- ii) Perfeccionar propiedades más consistentes y un funcionamiento con un uso más efectivo de la adición de aleantes y una gran tolerancia de impurezas.
- iii) Perfeccionar el incremento de flexibilidad y control sobre la transformación de la aleación de tal manera que, por ejemplo, las aleaciones coladas lleguen a ser forjables y las no tratables térmicamente lleguen a ser tratadas térmicamente.
- iv) Perfeccionar rutas más directas de productos finales eliminando deformaciones excesivas u operaciones de maquinado, alcanzando así, altas velocidades de producción y ahorro de energía.

### 2.3 COMO SE PUEDE ALCANZAR UNA SOLIDIFICACION RAPIDA

Existen mínimo 3 maneras diferentes de alcanzar la solidificación rápida:

2.3.1 .- Imponiendo un alto subenfriamiento previo a la solidificación: Esto implica superenfriar un volumen de metal fundido a una temperatura a la cual el calor latente relevado en la solidificación, puede ser completamente disipado del volumen solidificado previamente a ser transferido hacia los alrededores. Aquí, el volumen solidificado se recalienta durante la solidificación, su temperatura se incrementa en una cantidad tan grande como  $c/L$ , donde "c" es el calor específico del sólido y "L" es el calor latente de solidificación por unidad de masa. La rapidez de solidificación durante la recalcificación, es esencialmente independiente de la rapidez de transmisión de calor hacia los alrededores, así puede ser efectivamente muy alta la velocidad de la punta de la dendrita alcanzada a 40m/seg. en níquel a 200°K de sobrenfriamiento (fig. 2.2). El recalentamiento termina cuando la solidificación finaliza o cuando la temperatura es igual a la de equilibrio, cualquiera de lo que ocurra primero. Así, para completar la solidificación durante la recalcificación, el subenfriamiento inicial  $T$  por debajo del equilibrio de liquidus deberá ser suficiente para exceder la elevación de temperatura  $c/L$  envuelta. En principio no se limita a que el volumen de metal fundido pueda ser solidificado durante la recalcificación, sin embargo el enfriamiento subsecuente de volúmenes grandes serán por supuesto más lentos, la principal limitación práctica es que los grandes super-enfriamientos requeridos solo pueden ser alcanzados en

ausencia de agentes nucleantes, lo cual puede ser difícil de alcanzar en grandes volúmenes, especialmente para los metales más reactivos y aleaciones.

2.3.2 .- Imponiendo una alta velocidad de avance de la interfase sólido\líquido: Esto puede ser alcanzado por la solidificación unidireccional de una muestra, lo suficientemente delgada, a una alta velocidad ( $V$ ) a través de un gradiente de temperatura (i.e. 100 K/cm) suficiente para obligar a que la solidificación avance con un plano frontal a una velocidad igual a ( $V$ ), esencialmente con todo el flujo de calor ocurriendo radialmente. Para un diámetro de sección dado, el incremento de ( $V$ ) eventualmente resulta en un flujo de calor longitudinal tal que la solidificación frontal en el corazón de la sección termoisolante incrementa hacia atrás su posición a la superficie por ejemplo un "vertedero" (fig. 2.3) desarrollado como en una colada continua. La rapidez de solidificación es entonces gobernada por la rapidez del flujo de calor y no por la rapidez de retiro de la muestra. Para una dimensión de sección transversal de unos pocos mm, este control de flujo de calor funciona a velocidades de retiro de la muestra arriba de unos pocos mm/seg., lo cual es entonces el límite superior práctico de la técnica.

2.3.3 .- Imponiendo una alta velocidad de enfriamiento durante la solidificación: Esto puede resultar en una alta velocidad frontal de solidificación "V" gobernada directamente por la rapidez de pérdida de calor hacia los alrededores ó puede ser alcanzado el mismo resultado indirectamente subenfriando la fusión lo suficiente como para promover la solidificación rápida durante la recalcificación como en (2.3.1). La diferencia esencial entre 2.3.1 y 2.3.2 es que el enfriamiento es rápido antes, durante e inmediatamente después de la solidificación para incrementar la posibilidad de la retención de la microestructura y la constitución característica de la solidificación rápida. Esta combinación de solidificación rápida con un enfriamiento rápido, junto con el amplio rango de aleaciones y formas de producto puede ser rápidamente procesada teniendo asegurado la prominencia de éste tercer camino.

## 2.4 METODOS DE PRODUCCION

La tecnología de procesos, asociada con la solidificación rápida, necesariamente envuelve una etapa primaria de generación y enfriamiento del metal fundido y cuando sea necesario, una etapa secundaria de consolidación. Como se hizo claro en el punto 2.1, la etapa primaria necesariamente involucra una generación rápida de una pequeña dimensión de sección transversal

en buen contacto con un disipador de calor efectivo. Los principales caminos para alcanzar este resultado junto con las formas de producto obtenibles son interrelacionados en la Fig. 2.4 . Los métodos se clasifican dependiendo de la técnica e involucran a: 1) aquellos que envuelven fragmentación del metal fundido en gotitas previas al enfriamiento, y b) aquellos que preservan la continuidad de la fusión, durante la misma y el enfriamiento. Como se indica en la Fig. 2.4, la forma de producto primaria puede ser casi esférica, en forma de pastilla o como hojuela, filamentos continuos o discontinuos, casi cilíndricos, listón plano o lámina, o una capa superficial de depósito multicapa, dependiendo del método y condiciones. Los 3 grupos del método de producción primaria serán consideradas a continuación, seguido de una breve mención de algunas posibilidades para alguna consolidación secundaria o etapa de fabricación.

2.4.1.- Método de rocío: La fragmentación de una carga fundida (atomización), es comúnmente alcanzada por coalición directa con un jet de otro fluido tal como gas presurizado, vapor de agua, agua, o por rotación directa. Las variantes incluyen el proceso de gas soluble en el cual una alta supersaturación de gas disuelto en el metal fundido bajo una alta presión, es repentinamente liberado por la descarga del metal tratado en vacío, los métodos ultrasónicos en los cuales altas velocidades de gas (utilizando una multiplicidad de finos jets) son empleados



para incrementar el rendimiento de las partículas finas, y los procesos de rodado gemelo, una forma en la cual convierte una corriente de metal fundido en una película delgada la cual se desintegra subsecuentemente en gotitas. Después de formadas las gotitas pueden solidificarse mediante la trayectoria libre como un resultado de la radiación o durante el enfriamiento de gas o la entrada en un líquido o en impacto con un sólido frío.

El método más eficiente de fragmentación, involucra el choque de fluido y metal fundido previo a la descarga del inyector pero ésta es impráctica para la mayoría de los metales, debido a que ellos se enfrían rápidamente y bloquean el inyector bajo la acción enfriadora del fluido. La técnica de Duwez evita esto por asegurar la descarga instantánea de la boquilla de su carga pequeña. Con cargas más grandes, la solidificación en la boquilla, es evitada, asegurando que el choque sólo ocurra después de alguna distancia de caída libre de la corriente del metal fundido (Fig. 2.5). Usualmente por configuración cónica, o plana o jets anulares, agua o jets de vapor de agua, son factibles sólo para metales que puedan ser satisfactoriamente limpiados de su óxido resultante, por lo tanto, nitrógeno o gas inerte son necesarios para ciertos aceros o superaleaciones, siendo las presiones de gas de aproximadamente de 1 MPa.

La fragmentación por rotación, involucra la eyección del metal fundido, como gotas, desde un cono como puede ser un disco circular, plato, crisol o electrodo. La versión estándar

alimenta el metal fundido por la parte inferior del crisol o distribuidor, o sobre un cono rotando alrededor del eje vertical. Las gotas se forman directamente sobre la periferia del cono. En otras versiones las gotas se forman como pelats en agujeros perforados en un contenedor giratorio, o como gotas más finas en espas giratorias. El proceso del electrodo rotante (Fig. 2.6), emplea un arco para formar la fusión y la producción de gotas en la punta de una barra redonda en rotación, la muestra es progresivamente consumida en el proceso. La ausencia de un crisol hace que esta versión sea particularmente apropiada para metales más reactivos.

El tamaño promedio de las gotitas puede ser controlado en el rango de varios mm hasta  $10\mu\text{m}$  en ambos métodos de jet y rotación, con velocidades de enfriamiento entre 10 y  $10^5$  K/seg cuando la solidificación ocurre en caída libre. Sin embargo la formación de gotitas, transferidas y templadas pueden ser difíciles de separar en estos métodos, una inyección de gas de alta conductividad ha sido usado para alcanzar velocidades de enfriamiento tan altas como  $10^5$  K/seg. para formar gotas de superaleaciones en equipos rotatorios con tamaño promedio de 80  $\mu\text{m}$ , las cuales, cuando la forma arqueada característica de las gotitas solidificadas durante vuelo, no es esencial, otras velocidades de enfriamiento pueden ser incrementadas por el impacto de las gotitas en vuelo contra un sólido enfriado. Este ha tomado la forma de disco giratorio, un tambor giratorio (Fig.

2.7), en forma de pantalla plana, una correa en movimiento continuo o un plato plano trasladado (Fig. 2.8). Estos necesitan ser continuamente enfriados para mantener la capacidad de templado hasta el final del proceso, excepto para cargas pequeñas. En uno de los extremos, las condiciones pueden ser dispuestas de tal manera que cada gotita en choque, produzca una partícula individual en forma de hojuela separándose libremente desde la superficie fría y continuando con su solidificación (Fig. 2.7). En el otro extremo, los depósitos continuos de muchos centímetros de espesor pueden ser engrosados por su subsiguiente trabajado mecánico (colado-rocío y rocío-rolado), evitando así el paso requerido para la consolidación de hojuelas individuales (Fig. 2.8).

2.4.2.- Método del bloque frío: En tanto que los métodos de rocío, básicamente involucran la inestabilidad de una corriente de metal fundido para formar gotas, los métodos de bloque frío requieren la estabilización del metal fundido originado antes de que pueda romperse. Para cargas pequeñas, esto puede ser realmente alcanzado por inyección directa (Fig. 2.9) hacia un molde permanente o por forjado líquido (Fig. 2.10) entre dados planos (martillo y yunque, pistón y yunque o el método de los 2 pistones). Dos sistemas han sido desarrollados para procesos continuos de grandes cantidades de metal fundido. Uno involucra generalmente una corriente de metal fundido en secciones menores a 1mm, por expulsión presurizada a través de un adecuado orificio

(extrusión de metal fundido o libre jet de rotación del metal fundido). La estabilización de la corriente, como una corriente que requiere de la formación lo suficientemente rápida de una cubierta por la reacción química con el medio ambiente o por la solidificación que depende de una extracción suficientemente rápida de calor por el medio circunvecino (Fig. 2.11). Una variante extrema (Fig. 2.12) emplea una barra de metal sólido conteniendo una cubierta cristalina la cual involucra fundición localizada de la barra y ablandamiento de la cubierta (proceso del alambre de Taylor). Alternativamente, la estabilización puede ser alcanzada por un impacto directo en la superficie exterior o interior del cilindro giratorio (chill-block melt-spinning), para generar un listón continuo muy delgado (10-100  $\mu\text{m}$ ) a una velocidad típica de 20 m/seg. (Fig. 2.13). La generación de una banda solidificada continuamente o partículas en forma de hojuela o gotas sucesivas dentro del estrechamiento de un par de rodillos giratorios en íntimo contacto (Fig. 2.14) puede ser considerado como una variante de este método. El segundo sistema involucra un apareamiento de la superficie del metal fundido con el límite de un disco frío giratorio (extracción del metal fundido). Las condiciones pueden ser arregladas para obtener filamentos continuos o fibras cortas. La técnica de extracción de metal fundido es considerado como una improvisación de la técnica de arrastre del metal fundido. El arrastre de metal fundido es también completamente similar en

principio a la variación del bloque frío, conocido como "planar-flow casting" en el cual una ranura en forma de orificio alimenta una lámina de metal directamente sobre el bloque del tambor giratorio.

Este grupo de procesos es capaz de producir un amplio rango de productos. Todos los métodos continuos emplean una superficie fría para alcanzar el templado, sin embargo involucran un tiempo limitado de contacto con la superficie fría, seguido por el enfriamiento, normalmente a una velocidad de enfriamiento muy baja. La temperatura del producto en el instante en que pierde contacto (la salida de temperatura), puede estar algunas veces arriba de la temperatura de liquidus si el supercalentamiento, la velocidad de alimentación del metal fundido y la temperatura de la superficie fría, son suficientemente altos, especialmente en el método de rodillos gemelos donde el contacto es normalmente restringido a el estrechamiento de los rodillos. El producto será entonces en forma de gotitas líquidas. En el otro extremo, la deformación del sólido existente, puede resultar si las condiciones en el proceso de los rodillos gemelos son favorables para la completación de la solidificación en el lado del estrechamiento. El contacto es un poco mas extendido en "chill-block melt-spinning" y en "melt-extraction", de manera que la temperatura de la gota durante el contacto puede aumentar a varios cientos de grados, completarse la solidificación y en algunos casos la formación de un vidrio metálico antes de perder

contacto. Para una producción continua al menos, el contacto deberá de ser ampliamente extendido, o de otra manera, alcanzar salidas de temperatura más bajas, cuando sea necesario.

2.4.3.- Métodos de barrido: Una limitación de ambos métodos, rocío y bloque frío, es que la salida de flujo de calor durante el enfriamiento y la solidificación generalmente involucra la transferencia de calor a través de una capa límite en contacto de la superficie fría. El verdadero contacto con el sólido frío normalmente ocurre sólo en puntos aislados sobre las áreas de contacto nominal, así que la transferencia de calor global es dominada por la conducción ó radiación a través de los huecos. Una característica de los métodos de barrido es que la fusión como la solidificación ocurra in situ en la superficie fría la cual puede por sí misma ser parcialmente disuelta en el proceso. El contacto entre el metal fundido y el bloque frío (substrato) es por lo tanto efectivamente perfecto en este caso.

El éxito depende de la inyección localizada de suficiente calor para fundir el metal rápidamente, sin vaporización significativa, un espesor pequeño de la superficie, que puede ser alcanzado (por ejemplo recorriendo rápidamente la superficie con un rayo de electrones, laser o plasma). Dentro de los límites, la profundidad fundida (y por eso la rapidez de enfriamiento y solidificación) puede ser controlada por medio de la rapidez de entrada de calor por unidad de área y la rapidez de recorrido. Los sistemas de rayo de electrones requieren vacío

como medio ambiente, mientras que los sistemas de laser están sujetos a alguna ineficiencia de acoplamiento de energía a menos que la reflectividad de la superficie pueda llegar a ser insignificante. Anteriormente, el trabajo fué confinado simplemente al refundido de superficies de aleaciones en las cuales el substrato actúa como el disipador de calor. Superficies completas pueden ser tratadas de este modo por sucesivos recorridos (Fig. 2.15).

## 2.5 EFECTOS CONSTITUCIONALES Y MICROESTRUCTURALES

Se han dedicado esfuerzos a la investigación sobre la solidificación rápida en cuanto a las aleaciones ingenieriles y ya se ha encontrado una extensa aplicación estructural en: fierro, aluminio, níquel y titanio. El resultado más discutible y prometedor ha sido obtenido para el aluminio, el cual por su imposición de restricciones, debido al comportamiento señalado por su equilibrio de aleación, tiene límites definidos que pueden ser alcanzados por el proceso metalúrgico convencional del lingote.

Regularmente restricciones más serias, a este respecto, limitan la aplicación de magnesio como un material estructural a pesar del costo y fusión similar al aluminio y regularmente de densidad menor (en realidad la densidad más baja de todos

los metales ingenieriles).

Algunas de las limitaciones características del magnesio y sus aleaciones son:

1) **Cristalografía:**

Su estructura "hcp" con consecuentes limitaciones en la multiplicidad de modos de deslizamiento, lo cual limita la deformación cuando la temperatura no es elevada, así como también la capacidad de endurecimiento por aleación ó trabajado en frío, al mismo tiempo que se retenga una adecuada ductilidad. Mucho del desarrollo convencional de la aleación, ha sido conseguir mejorar las aleaciones de colada.

ii) **Reactividad Química:**

Su extrema posición en la serie electroquímica, combinada con su pronta capacidad para formar una película protectora pasivando la superficie (comparable con la alumina que se forma en el aluminio y sus aleaciones) en un ambiente corrosivo, hace que el magnesio y sus aleaciones sean particularmente vulnerables al ataque galvánico cuando se conecta con metales más nobles. Esta por sí misma, proporciona una importante aplicación para el Mg como un competidor del Al y Zn en la protección de aceros contra la corrosión ambiental.

iii) **Estabilidad térmica:**

De propiedades tales como resistencia a la tensión y creep, debido a la limitada resistencia al engrosamiento de precipitados resultantes de la aleación convencional, el Mg



parece no ser peor que el aluminio en este respecto.

## 2.6 ALEACIONES INGENIERILES Y PROPIEDADES MECANICAS

Las propuestas reportadas a la fecha, dirigidas hacia el desarrollo para mejorar las propiedades ingenieriles en aleaciones de Mg por medio del proceso de solidificación rápida, son resumidas en la Tabla 2.1. Estos estudios comprenden trabajos recientes de la Compañía Dow Chemical, usando primero la atomización por gas [20,22,23,25,33,34] y después la rotación del disco de atomización [21,35,36,37] y trabajos relacionados [38], usando electrodos giratorios para atomizar el material, y recientemente, trabajos en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (USA) [26] y de la Allied Corporation [15], empleando listones pulverizados, y por McDonnell-Douglas [18] utilizando hojuelas pulverizadas. Todos estos estudios emplean la extrusión para consolidar los resultados de la solidificación rápida, particularmente dentro de la mayoría de formas convenientes para pruebas y evaluaciones mecánicas. Las aleaciones investigadas han incluido tanto aleaciones trabajadas en composiciones estandar, como variaciones de éstas. Las propiedades de tensión y el esfuerzo compresivo de cedencia a temperatura ambiente, han recibido más atención, junto con la resistencia a la corrosión, tensión de corrosión, impacto y

exposición a temperaturas elevadas exploradas en casos separados. Busk y Leontis [22], investigaron el efecto de extrusión (temp./velocidad), sobre los rangos de 590 a 700°K y de 25 a 200 mm/seg para aleaciones comerciales (AZ31, M1 y ZK60) y una experimental (AMZ 111), en la condición de atomización y de lingote. Para las mismas condiciones de extrusión, tensión y resistencia a la cedencia, fueron elevados a 2 veces su valor y el último esfuerzo a la tensión, arriba del 30% del más alto comparado con las extrusiones de lingotes. Resultados similares fueron reportados para extrusiones de lingotes con composición Mg-1wt%Zn-1wt%Si [23]. Los dispersoides de Mg<sub>2</sub>Si y Mg<sub>2</sub>Ba, generados por la atomización de las aleaciones Mg-2 ó 6wt%Si y Mg-4.5 ó 8.3wt%Ba, fueron reportados con un incremento de tensión de 3 a 5 veces a 590°K, comparados con procesos similares en la aleación ZK60 [34].

Resultados prometedores fueron obtenidos también por co-extrusión de combinaciones con diferente composición en la forma de atomización pulverizada. La así llamada "interfase endurecida" [20,22,23,25], fué producida combinando Zr, el cual transporta partículas de Mg a la aleación con aluminio o partículas de aleación eutéctica Mg-Al. La precipitación resultante de la interdifusión durante la extrusión y el tratamiento térmico, por ejemplo, cerca del doble de la resistencia a la cedencia de la aleación Mg-0.3wt% Zr e incrementado su último esfuerzo a la tensión en un 30%. El mismo

planteamiento fué usado al impartir resistencia a la corrosión por tensión a la aleación M1, dentro de la tensión de corrosión sensitiva de la aleación tal como AZ61, y a incrementar la velocidad permisible de extrusión (a una velocidad a la cual la ruptura en caliente ocurre) de tales aleaciones, combinando un 50% de la aleación M1, que no es susceptible a la falta de calor a altas velocidades de extrusión.

Las desventajas en el empleo de la atomización, para aleaciones de Mg, incluyen la heterogeneidad en el tamaño de partícula, incluyendo una proporción de partículas altamente flamables y adherentes, siendo necesario filtrar, limpiar y reciclar grandes volúmenes de una gas inactivo durante la atomización [36]. Una alternativa es conseguir la atomización dirigiendo una corriente de metal líquido sobre un disco caliente que gira rápidamente. Se encontró que un disco de acero fue efectivo para aleaciones de Mg que contienen Zn y Zr, lo cual guió a la producción industrial a pequeña escala de aleaciones de ZK60B (Mg-6wt%Zn-0.6wt%Zr), atomizadas y extruidas dentro de una variedad de secciones para aplicaciones estructurales [35]. Las extrusiones de polvos mostraron una ventaja particular sobre las extrusiones de lingotes de composición similar, en las que la resistencia a la cedencia de compresión igualó los valores de tensión para cualquier tamaño de sección, en donde dichos valores eran progresivamente mas bajos a medida que se incrementaba la sección, para extrusiones de lingotes. La adición de 2wt% de

mischmetal (50% X-Y ó Ce + 50% tierras raras), a la composición de ZK60B, resultó en una versión soldable de la aleación designada como ZE62, la cual es menos sensitiva a la exposición a temperaturas elevadas [21]. Otro trabajo posterior sobre la composición de ZK50 es que emplea la atomización pulverizante por el proceso de electrodos giratorios [39]. Esto aumentó los valores de resistencia e impacto que resultaron de la extrusión a temperatura en el rango de 394°K por debajo de la temperatura ambiente, comparadas con 644°K empleadas comercialmente para ZK60A. El 50% de incremento en la resistencia a la cedencia, fué consistente con una reducción en el tamaño de grano 100 $\mu$ m a 1 $\mu$ m, asumiendo un factor Hall-Petch de  $1\text{kg}/\text{mm}^{3/2}$ . Das y Chang [15] sugirieron que el incremento en propiedades longitudinales obtenidas por extrusión a la temperatura ambiente debió haber sido asociada con propiedades transversales inferiores, ya que algunas fracturas fueron observadas en la superficie del material. Fracturas dúctiles fueron obtenidas en el trabajo reciente de Fleming y Mortensen [26] en la extrusión de "melt-spun ribbon" de estas aleaciones extruidas a 483°K. El estudio paralelo por Das y Chang [40] empleando la pulverización de listones de "melt-spun" o "planar-flow-casting" fué dirigido hacia la investigación de los efectos de cambios en aleaciones químicas, basadas en la composición de Mg-8at%Al-1at%Zn, se encontró que con un aumento en el por ciento de silicio (en 1.5at%Si) dió una resistencia a la cedencia de un 50% más alto

que para I/M-ZK60A-T5 y 65% más alta que el mismo material sin la adición de silicio. La composición Mg-8at%Al-1.3%Si-0.6at%Mn-0.2at%Zn, mostró particularmente una buena combinación de resistencia y ductilidad, así como también resistencia a la corrosión en una solución de 3% de NaCl, en cual es superior a la aleación que contenía 3at% menos de Al y sin Mn. El mayor efecto de la adición de silicio fué considerado para formar una dispersión fina de Mg<sub>2</sub>Si que ayudó a retener un grano de tamaño fino en la matriz de la aleación durante la compactación en caliente y la extrusión. Finalmente, el estudio reciente hecho por Meschter et al [18], usando listones obtenidos por el método de rodillos gemelos, mostró una resistencia a la cedencia y una última resistencia a la tensión más alta en un 50 a 60% para Mg-9wt%Li-2wt%Si o Ce comparado con la aleación Mg-9wt%Li obtenido por el proceso del lingote. La mitad de este incremento fué obtenido por la solidificación rápida en ausencia de Si o Ce, la otra mitad, resulta de la dispersión fina de precipitados de Mg<sub>2</sub>Si o Mg<sub>9</sub>Ce generados por la solidificación rápida cuando el Si o Ce estuvieron presentes. Similarmente, la resistencia a la cedencia a 423°K fué tres veces mas alta para la extrusión de las hojuelas de Mg-9wt%Li comparadas con la extrusión de lingotes de esta aleación, y cuatro veces mas alta cuando el Ce estuvo presente en la aleación solidificada rápidamente.

## 2.7 EL POTENCIAL DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO

El factor que limita la elección y nivel de forjado de la adición de aleantes es su equilibrio máximo de solubilidad sólida. La Fig. 2.16 muestra dicha solubilidad en magnesio [41-43] como una función del número atómico de la adición de aleante e identifica 21 elementos de aleación conocidos al mostrar potencialmente niveles útiles de  $C_{Mg}^{sol}$  (menor a lat%) en Mg i.e. Li (17), Al(11.8), Sc(15), Mn(1), Zn(3.3), Ga(3.1), Y(3.8), Zr(1.0), Ag(3.8), Cd(100), In(19.4), Sn(3.35), Sm(1), Tb(4.6), Dy(6), Ho(5.4), Er(6.9), Ta(6.3), Yb(1.2), Lu(8.4), Tl(15.4), Pb(7.75), Bi(1.12) y Pu(3.2).

Los primeros nueve elementos (excepto Sc y Ga), presentan un desarrollo prominente en aleaciones convencionales, base magnesio. Los niveles de adición de elementos aleantes al Mg, son buenos dentro de la  $C_{Mg}^{sol}$  para las aleaciones binarias, como se ve en la Tabla 2.2, con la excepción del Li en aleaciones LA41, la cual presenta el nivel más alto de concentración requerida para estabilizar la fase "ε" (bcc) del sistema Mg-Li como la fase matriz, de Cu en ACM711 y de adición de lantánidos en piezas con aleaciones tales como HK31/32 y QE22. Es apreciable que todas las adiciones del sólido soluble en la Fig.2.17, que muestran un  $C_{Mg}^{sol}$  menor a lat%, presentan factores de tamaño atómico dentro del +15% del límite de la extensión de la solubilidad sólida (muchos de ellos comienzan a +12% del tamaño del factor límite) y el

factor de tamaño mas pequeño (mayor a 8% para Li, Sc, Ga, Cd, In, Sn, Tl, Pu) tiende a dar solubilidades sólidas más altas (mayor a 10at%). Otros elementos con factor de tamaño limite dentro del  $\pm 15\%$  son: He, Si, P, S, Cl, Ti, Ge, As, Se, Br, Nb, Mo, Pd, Sb, Te, Ce, Pr, Nd, Pm, Gd, Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Hg, Th, Pa, U, Np y Am con varios de estos dentro de aproximadamente  $\pm 8$  del factor de tamaño limite son candidatos para la extensión de la solubilidad sólida por solidificación rápida, a través de este efecto solamente han sido reportados para un elemento de menor solubilidad sólida (Cu, templado por vapor [44], y éste se lleva a cabo a pesar de que su factor de tamaño 20%, excede el 15% del limite) y muchos de estos no pueden cumplir otras condiciones necesarias para la extensión de la solubilidad sólida.

La experiencia con aleaciones base aluminio, para las cuales la extensión de la solubilidad sólida por solidificación rápida es obtenida por más adiciones de aleación con un factor de tamaño favorable [45], fortalecería la expectación que la extensión de la solubilidad sólida en Mg no sería limitada por Al, Mn, Ga y Cu.

Consecuencias deseables pueden incluir:

- 1) Disminución suficiente de la reclación axial c/a de la estructura hcp de la solución sólida base Mg a promover el deslizamiento no basal y aumentar también la ductilidad y por lo tanto permitiendo incrementar los niveles de tensión mientras que se retiene la ductilidad. Solamente se ha reportado (de las

adiciones más solubles), que el Li y la Ag disminuyen la relación c/a del Mg [19].

ii) Hacer mejoras en la resistencia a la corrosión, como resultado de la variación del potencial de electrodo de Mg a valores más nobles, reduciendo así la intensidad de la acción galvánica, o por formación de una capa pasiva protectora.

iii) Generación, por un conveniente tratamiento térmico, de zonas de precipitación, efectos que incrementan el esfuerzo y/o la estabilidad térmica.

Niveles de la adición de aleación que disminuye o incrementa indebidamente la baja densidad del Mg e incrementa el módulo de elasticidad, son evidentemente de particular interés con respecto a la aplicación del potencial.

Otras posibilidades surgen de la tendencia a formar nuevas o extensas fases en solidificación rápida. Esto incluye la formación de fases con estructura cúbica bcc, en el rango de concentración del electrón que va de 1 a 1.75 y la fcc en el rango de 2.25 a >3 en preferencia a hcp en el rango de 1.8 a 2.2 [46].

Algunos ejemplos incluyen el equilibrio de fases "β" (bcc) en los sistemas Mg-Li y Mg-Sc [41-43] y el no equilibrio de las fases fcc del sistema Mg-Sn [10] y Mg-Pb [9].

Sistemas vulnerables a la formación de fases fcc en no equilibrio incluyen Mg-Ni, Mg-Co, Mg-Bi y Mg-Te [47] aunque se espera una competencia de la extensión de la solubilidad sólida



en Mg (hcp), de compuesto estable formado también como vidrio. La posibilidad de la extensión de la formación de vidrio a contenidos más altos de Mg, también amerita consideración. El límite térmico estable de tales vidrios, fases fuera del equilibrio o fases extendidas, no necesitan, desde luego, ser una barrera al potencial de su aplicación ya que una descomposición conveniente puede resultar desde una microestructura altamente refinada con propiedades deseables, las cuales no pueden obtenerse sin haber formado primero las fases precursoras fuera del equilibrio [48-49].

La posibilidad de dispersar componentes intermetálicos insolubles térmicamente estables en la matriz de una aleación de Mg por vía de solidificación rápida, con el propósito de, mantener refinado el tamaño de grano o aumentar la resistencia a la ruptura. La fig. 2.17 muestra más puntos de aleaciones con componentes rico en Mg [41-3] como una función del número atómico en aleaciones binarias. Fases secundarias tales como  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  y  $Mg_3Sb_2$  las cuales combinan altos puntos de fusión con bajas solubilidades al equilibrio (fig. 2.19), son especialmente notables, en tanto que  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ba$  y  $Mg_9Ce$  ya han sido dispersas en aleaciones base Mg por solidificación rápida con resultados prometedores [18,34,40], aunque el beneficio de tal estrategia requiera de su evaluación por los industriales.

## TABLAS

**TABLA 2.1. Resumen de los efectos constitucionales reportados para solidificación rápida de aleaciones de Mg.**  
**Simbología: A= sólido amorfo, C= nueva fase cristalina, D=Crecimiento por capa, E= extensión de la solución sólida, F= película de vapor depositada, H= desorden retinado de solución sólida, I= templado interdendrítico, R= listón fundido, S= laminilla de listón enfriado, X= símbolo químico, Z= número atómico. C = fin de la solubilidad sólida en hcp Mg. Ceu= composición eutéctica. RS= solidificado rápidamente.**

Al. no. Z	Límites de equilibrio C <sub>h</sub> C <sub>eu</sub>		PS principal operativa (Atm)	Efecto constitucional a lo largo de composición (at. % Y) (soluciones de ejemplo - solubilidad)	Composi- ción Temp. (°C)
	C <sub>h</sub>	C <sub>eu</sub>			
13 Al	11.2	<31	S -	E: to 22.6Al (±2)	-
14 Sn	0.273	1.34	S -	C anti PbCl <sub>2</sub> (Mg <sub>2</sub> Sn <sub>1.7</sub> )	-
20 Ca	0.5	10.5	S -	A: 50-75Ca <sub>2</sub> Zn or 40Ca-10Cu	615/430
25 Mg	1.0	2.57	S 200-300	E: to 2.5Mn (±2.5)	570/570
26 Fe	0.0004	0.008	F 0.5	A: 0.3-0.8Fe	-
27 Co	1m	1.9	F 0.2-1.0	A: 30-90Co	-
28 Ni	<0.04	11.3	S 30-50	A: 10-18Ni <sup>*</sup> A: 11.3Ni+0/30Zn, 0/5Sn or 0/5Zn	390/490 380/440
29 Cu	0.013	14.5	S 30-50	A: 12-22Cu <sup>*</sup> A: 14.5Cu+0/11Ni, 0/30Zn, 0/6Sn <sup>*</sup> 0/18Pb, 0/1Ca; 14.5/20Cu+0/15Sn <sup>*</sup>	370/430 350/380
30 Zn	3.3	29.1	R 20-20	A: 25-35Zn(27), 28-32Zn(30-4)	380
			R 22-25	A: 20-40Zn	350/400
			S -	A: 23-40Zn*(23, 24); 22.5-25Zn(3)	355-430
			F -	A: 28-35Zn	350
			I <10	A: 26Zn	-
			R 30?	A: 30Zn Subst. D-Batt 19 add'ns A: 30Zn Subst. Gg. In. Snor 0-20Cu A: 30Zn plus 0.5 to 4Cd	390/460
31 Ga	3.1	19.1	S -	E: to 10Ga; A. 15-20Ga	<(390)
40 Zr	1.04	0.161	S 200-300	E: to 0.32Zr (7)	-
48 Cd	100	0	S -	M: 20 to 80Cd	-
50 Sn	3.4	10.7	F -	C: orthorhombic 7-55Sn	420
			S -	C: fcc 14-18Sn	Room T
51 Sb	<0.04	11.5	F 0.01-0.1	A: 20-100Sb	450
79 Au	0.1	7.0	F 0.1	A: 30Au	Room T
82 Pb	7.8	19.1	S S	C: fcc (Cu <sub>3</sub> Au type 1) 15-23Pb	Room T
83 Bi	1.1	14.3	F 0.01-0.3	A: 20-80Bi	150/350

\* Parcialmente amorfos fuera de este rango de composición.  
 ◇ Solución sólida continua. † Peritética. ‡ 6 meses.

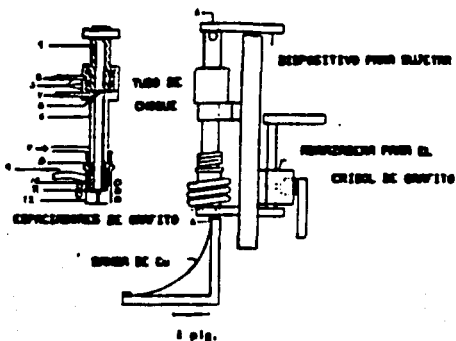
**TABLA 2.2** Concentración máxima de los elementos aleantes (wt%), usados en aleaciones de magnesio forjadas, comparadas con el máximo equilibrio de solubilidad sólida (wt%) en aleaciones binarias.

ELEMENTO DE ALEACION		DESIGNACION Y NIVEL DE COMPOSICION (wt%).		
Número Atómico	Símbolo	Designación	Concentración Máxima de los elementos aleantes (wt%).	Máximo equilibrio de solubilidad sólida (wt%).
3	Li	LA141	14.0	5.5
13	Al	AZ80	8.5	12.9
20	Ca	AZ21A	0.2	0.8
25	Mn	M1	1.5	2.2
29	Cu	ZCM711	1.2	0.04
30	Zn	ZCM711	6.5	8.4
39	Y	WE54*	5.25	12.6
40	Zr	ZK61	0.8	3.8
47	Ag	QE22*	2.5	15.0
58	CeMM	HK31/32*	3.2	0.5
60	NdMM	QE22*	2.5	0.6
90	Th	HK31	3.2	4.8

(wt%): AZ21A: Mg-2.0Al-1.0Zn-0.2Ca-0.1Mn  
 AZ80: Mg-8.5Al-0.5Zn-0.1Mn  
 \*HK31: Mg-3.2Th-0.7Zr  
 \*HK31: Mg-3.2Th-2.1Zn-0.7Zr  
 M1: Mg-1.5Mn  
 \*QE22: Mg-2.5Ag-2.0NdRE-0.5Zr  
 \*WE54: Mg-5.25Y-3.5RE-0.5Zr  
 ZCM711: Mg-6.5Zn-1.2Cu-0.7Mn  
 ZK61: Mg-6.0Zn-0.8Zr

**FIGURAS DEL CAPITULO**

SECTION 22



- 1 CUBIERTA DE ALTA PRESION
- 2 HELIO
- 3 O-anillo
- 4 BARRA
- 5 DIAFRAGMA
- 6 CUBIERTA DE BAJA PRESION
- 7 BARRA
- 8 TORNILLO
- 9 BARRA FRIA
- 10 BOCA DE INYECCION
- 11 SUJETA FUNDIDA
- 12 CRISTAL DE GRUPO

Figura 2.1

Técnica de la pistola  
(Duvex y Willens, TMS - AIME 1963 227  
362).

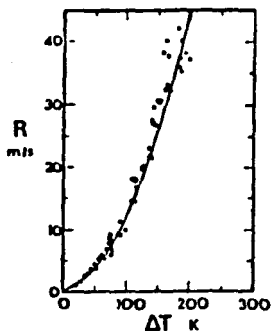


Figura 2.2 Velocidad de la punta de la dendrita ( $R$ ), como una función del sobreenfriamiento  $\Delta T$  en fundiciones de níquel.

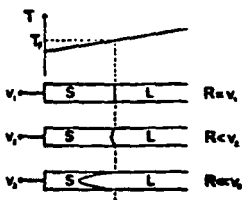


Figura 2.3 Efecto del incremento de la velocidad de salida  $V_1 < V_2 < V_3$  a través de un gradiente de temperatura frente a un perfil de velocidad  $R$  en una solidificación continua (S=sólido, L=líquido).

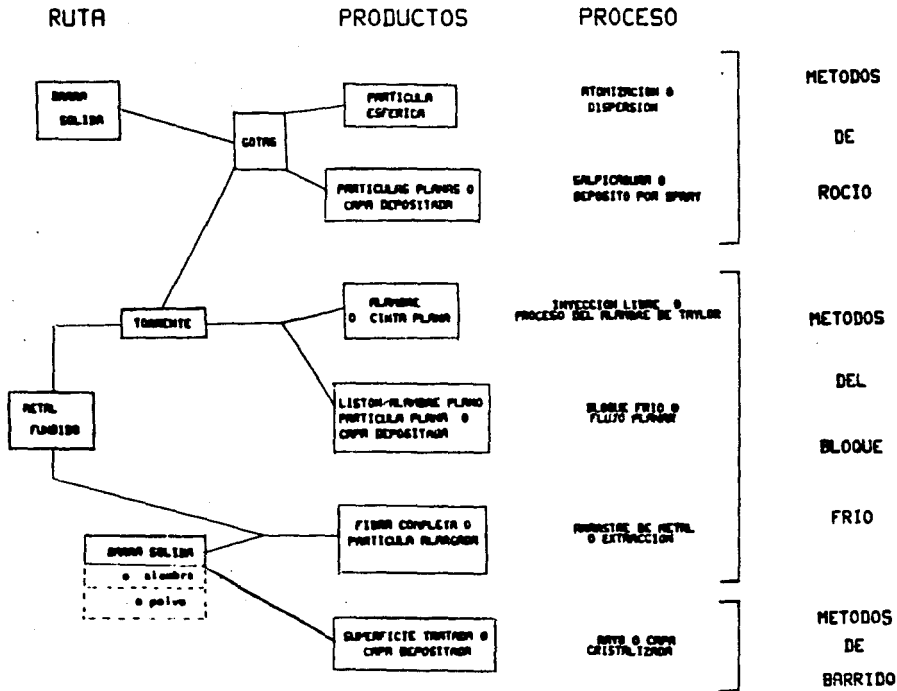


Figura 2.4 Cuadro de rutas.



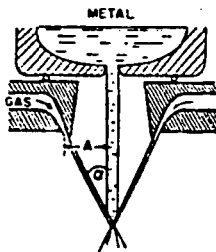


Figura 2.5 Método V - ó cono - jet de fragmentación.

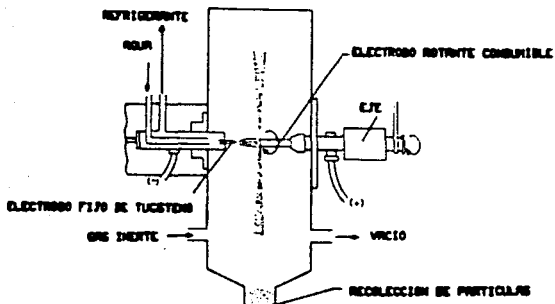


Figura 2.6 Proceso del electrodo rotante.

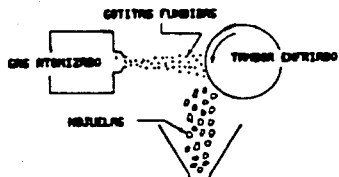


Figura 2.7 Producción de hojuelas por impacto de las gotas en un tambor giratorio.

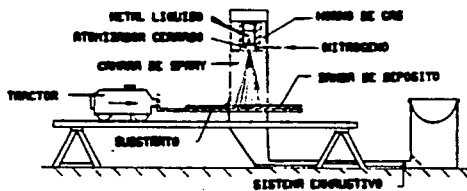


Figura 2.8 Método de la multicapa depositada de spray sobre una superficie fría.

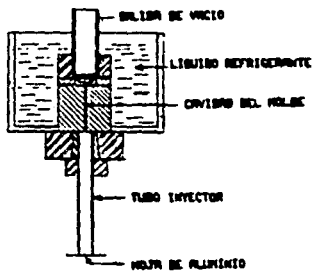


Figura 2.9 Método de inyección en molde frío.

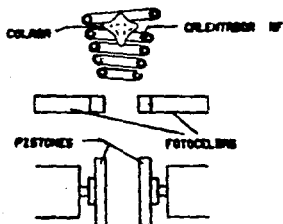


Figura 2.10 Método de los dos pistones.

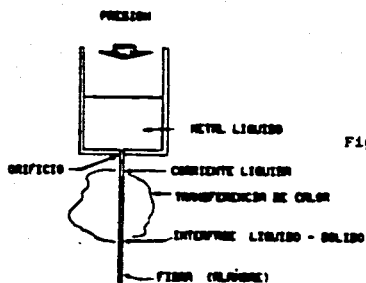


Figura 2.11 Método de inyección libre.

Figura 2.12 Proceso del alambre de Taylor.

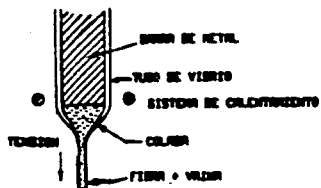
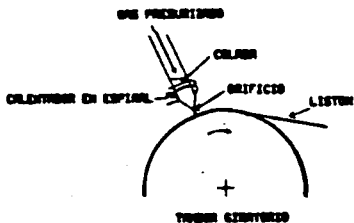


Figura 2.13 Método del bloque frío.



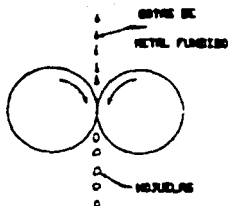


Figura 2.14 Método de los rodillos gemelos.

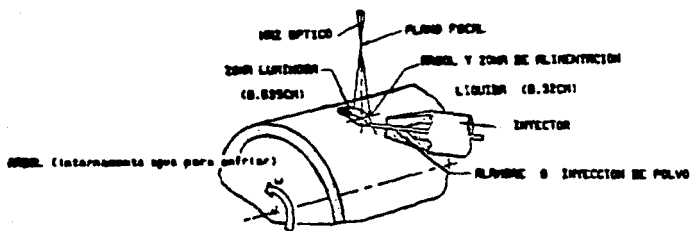


Figura 2.15 Método de barrido en su versión de depósito multicapa con alambre o polvo.

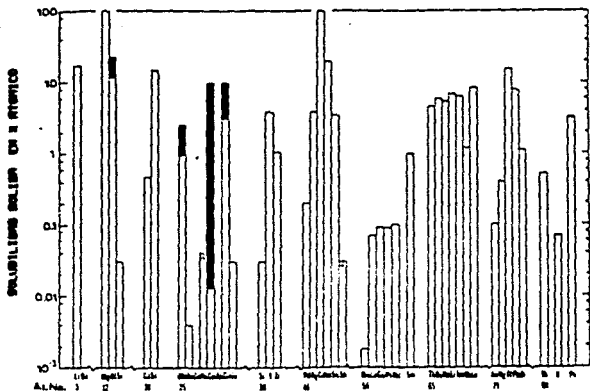


Figura 2.16

Máximo equilibrio de la solubilidad sólida en magnesio [41-43] como una función del número atómico del soluto binario adicionado; con barras oscuras se indica la extensión del no-equilibrio que ha sido alcanzado por solidificación rápida.

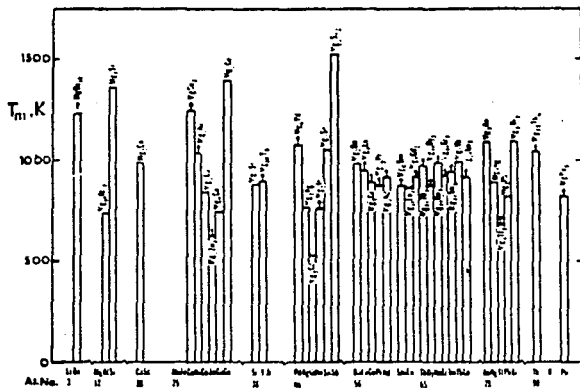


Figura 2.17

En ésta gráfica se presenta la temperatura de fusión al equilibrio de la fase intermedia binaria más rica en magnesio [11,23,50] como una función del número atómico de los elementos de aleación.

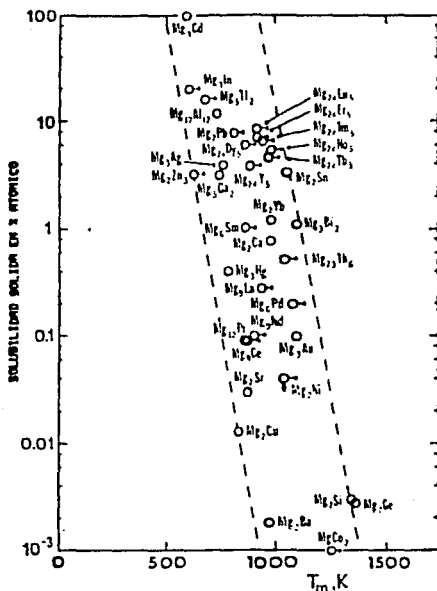


Figura 2.18

Máximo equilibrio de solubilidad sólida en magnesio como una función del punto de fusión  $T_m$  de la fase intermedia binaria rica en magnesio, extendiendo la gráfica dada primero por Carapella [21].



## CAPITULO 3

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.a.- Preparación de las aleaciones

Las aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias, se prepararon por fundición por inducción de la siguiente manera: En el horno de inducción se colocó un crisol de magnesio (la capacidad del crisol es de 5 Lb en base a la densidad del cobre), el cual una vez colocado dentro de la bobina de inducción se lavó (fusión previa) con magnesio de alta pureza (99.99%) para quitar las impurezas que el mismo crisol presentara durante su colocación en el horno de inducción. Las paredes del horno de inducción se limpiaron con acetona con el propósito de obtener un buen vacío y, dependiendo de la aleación (Mg-Zn, Mg-Al, Mg-Al-Zn o Mg-Al-Zn-Si), se colocaron dentro del crisol los elementos, de alta pureza (99.999% para todos). Se hizo un vacío de  $10^{-4}$  mm de Hg utilizando una bomba de vacío rotatoria y de difusión. Una vez obtenido dicho vacío, se le inyectó un flujo de argón el cual se mantuvo constante (640 mm de Hg) antes y durante la fusión. Una vez alcanzado dicho vacío y la inyección del flujo de argón, se procedió al calentamiento de los materiales a una velocidad de 50°C por minuto, la cual se controló manualmente y el registro de temperatura se monitorió con la ayuda de un termopar de Pt/Pt-13%Rh acoplado al crisol, cuando se registró una temperatura de 800°C aproximadamente, se coló la aleación en moldes de acero de dimensiones de 25 mm de diámetro por 150 mm de

largo. Una vez enfriada el lingote, se cortó la parte superior e inferior del mismo para su análisis. La composición de las aleaciones obtenidas se presentan en la Tabla 3.1.

### 3.b.- Solidificación rápida de las aleaciones de Mg por la técnica de los dos pistones

La técnica de los dos pistones se eligió entre las técnicas de solidificación rápida debido a que es una técnica rápida y eficiente de producción de material. Los comprimidos obtenidos son muy fáciles de manejar y reproducibles, a diferencia de la técnica de la rueda girante (melt spinning) la cual puede producir material con mucha porosidad.

Muestras de 70mg en peso fueron obtenidas desde los lingotes (se lavaron con agua y jabon, secadas y desengrasadas con amil acetato) con el propósito de re-fundirlas por levitación y enfriarlas rápidamente por el método de los dos pistones (Fig. 3.1). El espiral de la bobina de inducción, para la levitación por inducción de las aleaciones de Mg consistió en una sección inferior conica de  $30^{\circ}$ , las dos primeras vueltas fueron coplanares, el diámetro externo del espiral incrementó en cuatro vueltas hasta 65mm de diámetro externo, presentando a la vez 2 giros inversos de 40mm de diámetro externo. La unidad de los dos pistones fué operada bajo una atmósfera de argón y las gotas levitadas fueron templadas en los substratos de cobre de los dos pistones. Los comprimidos producidos tuvieron dimensiones de

50µm en espesor, aproximadamente, por 50mm de diámetro.

La solidificación rápida de las aleaciones de Mg se llevó a cabo de la siguiente manera: Pequeños cubos de las aleaciones de composición presentadas en la Tabla 3.1, se colocaron en una bolsa de papel y las mismas dentro de una caja de globo, en la cual se encuentra el equipo de solidificación rápida conocida como la técnica de los dos pistones. Se le hizo un vacío a la caja de globo de  $10^{-3}$ mm de Hg antes de la re-fusión de las aleaciones. Un cubo de material se posicionó en una varilla de sílica, y varilla y aleación se colocaron en la parte media de la bobina de inducción B presentada en la Fig. 3.1, se accionó la fuente de poder a 3kV (30% de eficiencia) y debido a los campos electromagnéticos, la muestra se mantuvo en esa posición por levitación. Una vez que se alcanzó el punto de fusión de la aleación (paso de cubo a esfera), se accionó el paso X, el cual accionó el dispositivo Y desconectando la fuente de poder y activó, por medio del dispositivo Z, los pistones de cobre A. En ese momento, la muestra se encontraba en una posición intermedia entre los pistones, los cuales presionaron la aleación líquida. La solidificación se llevó a cabo cuando el metal líquido entró en contacto con los pistones (de cobre) de tal forma que el flujo de calor fue en la dirección perpendicular a la de los pistones, el último material en solidificar fué en la parte media del comprimido.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

### **3.c.- Preparación de muestras para tratamiento térmico y caracterización de la microestructura**

Se cortaron muestras de 2mm de ancho por 40mm de largo de los comprimidos y se envolvieron en papel aluminio con el propósito de llevar a cabo tratamientos térmicos en las aleaciones de Mg. Las muestras envueltas en papel aluminio, se colocaron en tubos de sílica los cuales contenían una atmósfera de argón, se colocaron dentro de una mufla y se llevaron a cabo tratamientos térmicos isócronos a 100, 200, 300, 400 y 500°C por 1 hora. La caracterización microestructural de las aleaciones de Mg solidificadas rápidamente se llevó a cabo empleando técnicas de microscopía óptica y electrónica, así como de rayos-X. La caracterización de las propiedades se llevó a cabo por medio de mediciones de microdureza.

#### **3.c.1.- Microscopía óptica, electrónica y rayos-X**

Las muestras se montaron en resina epóxica de enfriamiento lento con el propósito de evitar el calentamiento excesivo de las muestras solidificadas rápidamente y por lo tanto la precipitación de fases secundarias o el crecimiento de las mismas. Una vez montadas en resina, se procedió a su preparación para la observación al microscopio óptico, por medio de desbaste manual en lijas 80, 120, 240, 320, 600 y 1200, y posteriormente se pasó al pulido en paños utilizando pasta de diamante de 1, 0.5 y 0.25µm. Las muestras se atacaron con nital 2 y la

microestructura se observó en un microscópio metalográfico Vickers.

La preparación de las muestras para su observación en microscópio electrónico de transmisión (Philips EM 400T, 100kV) fue la siguiente: discos de 3mm de diámetro fueron cortados de las aleaciones solidificadas rápidamente y adelgazadas en una unidad de jets gemelos Struers-Tenupol, utilizando una solución de 1% ácido perclórico en etanol y una corriente de 0.050 amperes. Microanálisis por medio de STEM (scanning transmission electron microscopy) se llevó a cabo en las muestras adelgazadas con el propósito de identificar fases secundarias, utilizando un microscópio electrónico de transmisión Philips EM400T equipado con sistema EDAX (energy dispersive X-ray detector) 9100. Los espectros para la fase alfa de magnesio y fases secundarias fueron colectados dándole a los análisis un tiempo de vida medio de 100 segundos, los cuales fueron procesados por medio de una rutina del tipo EDAX SWTHIN, el cual incluye la substración de background de los picos de los elementos. Durante los microanálisis en el sistema STEM, se utilizó un voltaje de aceleración de 100kV.

### 3.c.2.- Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X se utilizó con el propósito de identificar cualquier fase secundaria en la condición de solidificación rápida de las aleaciones de Mg. Un difractómetro del tipo Philips PW1040 fué utilizado con radiación de cobre. El difractómetro estuvo equipado con un monocromador ( $\lambda_c = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y un sistema de rotación de la muestra. Dos grados de barrido por segundo, fué graficado contra  $2\theta$  para localizar las posiciones de los picos. La posición angular de los picos fueron comparados con los valores de  $d$ ,  $I/I_0$  y  $hkl$  reportados en el "Metals and Alloys, Data Book of Selected Powder Diffraction Data, Vol. 1 y 2, 1978".

### 3.d.- Microdureza

Mediciones de microdureza Vickers se llevaron a cabo en secciones transversales de las aleaciones solidificadas rápidamente con y sin tratamiento térmico. Las pruebas de dureza se llevaron a cabo en un microdurómetro Leco con una carga de 10g. Los valores de microdureza fueron el promedio de 10 mediciones, las cuales fueron tomadas en regiones de la fase alfa con el propósito de evitar mediciones en fases secundarias, lo cual daría valores erróneos de microdureza.

### 3.e.- Tratamientos térmicos

Los comprimidos se cortaron con dimensiones de 2mm de ancho por 40mm de largo, envueltos en papel de aluminio y sellados bajo una atmósfera de argón en cápsulas de sílica de 15mm de diámetro. Las muestras fueron tratadas térmicamente en argón dentro de sus cápsulas, por 60 minutos a 100, 200, 300, 400 y 500°C en un horno de resistencia. Las cápsulas fueron rotas al final del tratamiento y las muestras fueron enfriadas directamente en agua y secadas inmediatamente con el propósito de evitar su corrosión.

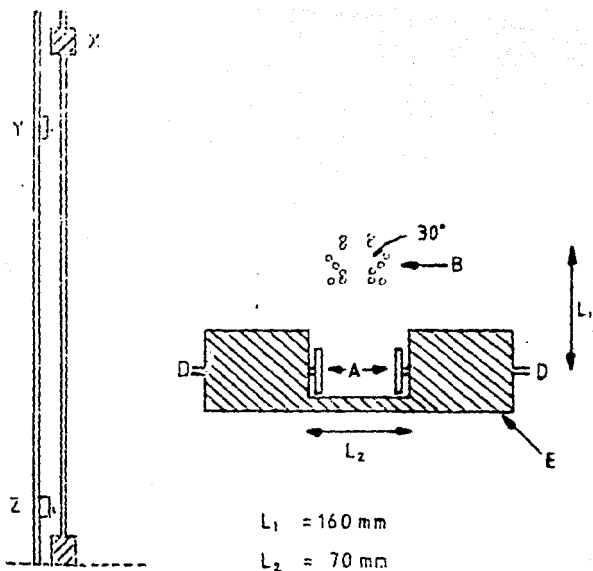
## T A B L A S



TABLA 3.1 Composición de las aleaciones solidificadas rápidamente por la técnica de los dos pistones.

Aleación	wt%Al	wt%Zn	wt%Si
1	5.00 $\pm$ 0.05		
2	6.00 $\pm$ 0.05		
3	13.0 $\pm$ 0.20		
4		7.00 $\pm$ 0.10	
5		5.00 $\pm$ 0.10	
6	16.0 $\pm$ 0.05	2.50 $\pm$ 0.05	1.00 $\pm$ 0.05
7	10.0 $\pm$ 0.05	2.50 $\pm$ 0.05	4.00 $\pm$ 0.05
8	11.0 $\pm$ 0.05	2.50 $\pm$ 0.05	0.50 $\pm$ 0.05
9	5.00 $\pm$ 0.05	1.50 $\pm$ 0.05	0.30 $\pm$ 0.05
10	12.0 $\pm$ 0.05	2.50 $\pm$ 0.05	3.00 $\pm$ 0.05

## FIGURAS DEL CAPITULO



- A Pistones
- B Bobina levitada
- D Entrada del gas inerte a los pistones
- E Bloque
- X Pesa
- Y Micro-switch que desactiva el generador
- Z Micro-switch que activa los pistones

Figura 3.1 Esquema de la tática de los dos pistones.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 4.1.- Caracterización de la microestructura.

##### 4.1.1.- Microscopía óptica.

En las muestras de colada, se observó el mismo comportamiento. Todas ellas presentaron una microestructura típica de las aleaciones solidificadas rápidamente, en la cual se observa una región equiaxial en aquellas zonas que estuvieron en contacto con los pistones de cobre, la cual tuvo un tamaño de grano promedio de  $6 \pm 0.4 \mu\text{m}$ , y una zona de grano columnar a una distancia de  $20 \pm 3 \mu\text{m}$  desde la zona que estuvo en contacto con los pistones. La presencia de fases secundarias no fué observada.

La figura 4.1, presenta una microestructura representativa de las aleaciones Mg-Al-Zn-Si en la condición de solidificación rápida, en ella se observan las zonas antes mencionadas.

Después del tratamiento térmico, en las muestras tratadas a 100, 200, 300, 400 y 500°C, respectivamente, durante una hora, se observó:

a) A 100°C, los comprimidos ya no presentan la zona columnar, se observa una zona equiaxial de  $4.3 \pm 1.2 \mu\text{m}$ . No hay presencia de fases secundarias.

b) A 200°C, las fases secundarias son detectadas en los límites de grano. Estos precipitados (presumiblemente del tipo  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ), presentaron una morfología esferoidal.

c) De 300 a 500°C, se acelera el crecimiento de esta fase secundaria cuyo tamaño va de  $2.36 \pm 0.28$   $\mu\text{m}$  a 200°C, hasta  $7.66 \pm 1.1$   $\mu\text{m}$  a 500°C. La figura 4.2 presenta una fotografía de estos precipitados.

#### 4.1.ii.- Rayos - X .

Con el propósito de llevar a cabo una caracterización más precisa de las fases secundarias presentes en los comprimidos de las muestras solidificadas rápidamente se recurrió a la difracción de rayos - X. Los datos aquí obtenidos fueron en forma de gráficas del tipo  $I/I_0$  (intensidad relativa), contra  $2\theta$  ( $\theta$  es el ángulo de barrido), para aleaciones del tipo Mg, Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Al-Zn y Mg-Al-Zn-Si. La información obtenida en cada difractograma fué interpretada de la siguiente manera:

Con los datos obtenidos en el difractograma se hizo una tabla del tipo:

---

$2\theta$	$\theta$	$\sin \theta$	$d = (\lambda / 2 \sin \theta)$	$hkl$	$I/I_0$
-----------	----------	---------------	---------------------------------	-------	---------

---

Una vez obtenidas dichas tablas, las tres últimas columnas fueron comparadas con datos estándares de distancia interplanar  $d$ ,  $I/I_0$  y  $hkl$  de fases secundarias y  $\alpha$ -Mg reportados en la literatura [51].

En las aleaciones binarias Mg-Al y Mg-Zn, solamente se detectó la solución sólida  $\alpha$ -Mg, y fases secundarias del tipo  $Mg_{17}Al_{12}$  y  $Mg_7Zn_3$ . En las aleaciones cuaternarias se detectó  $\alpha$ -Mg,  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_7Zn_3$  y  $Mg_2Si$ , lo cual estuvo de acuerdo con lo reportado en la literatura.

En todos los tipos de aleación, se observó que los picos predominantes correspondieron a  $\alpha$ -Mg, seguidos por el  $Mg_{17}Al_{12}$ , cuya intensidad aumentó a medida que se incrementaba el contenido de aluminio en dichas aleaciones (i.e. Mg-Al-Zn-Si, I/I<sub>0</sub>-50). Los picos correspondientes a  $Mg_7Zn_3$  (o  $MgZn$ , debido a que esta fase secundaria presenta picos de difracción con valores similares de  $2\theta$  a los de  $Mg_7Zn_3$ ) fueron muy débiles (i.e. I/I<sub>0</sub> menor a 10), como lo fueron para la fase  $Mg_2Si$ .

La tabla 4.1 enlista la identificación de estas fases, para las aleaciones estudiadas.

#### 4.2.- Transmisión.

Los resultados obtenidos por transmisión en microscopio electrónico, que se llevaron a cabo para las aleaciones Mg-Zn-Al y Mg-Zn-Al-Si, en su condición de colada fueron como sigue:

##### i) Aleaciones Mg-Zn-Al.

La matriz de solución sólida  $\alpha$ -Mg, mostró partículas "A" de fase secundaria de forma esférica o alargada en los límites de grano, como se muestra en la figura 4.3, y una red de microestructura en la matriz. Dicha red está constituida por partículas "A" de fase secundaria localizadas en las esquinas del grano, al mismo tiempo que están unidas con la continua fase secundaria "B" sólo en los bordes de grano.

##### ii) Aleaciones Mg-Zn-Al-Si.

La matriz de solución sólida  $\alpha$ -Mg se vuelve a apreciar en la microestructura de red, muy similar a la de las aleaciones anteriores, la diferencia es que en éstas aleaciones cuaternarias, aparecen pequeñas partículas esféricas de fases secundaria "C" a lo largo de los bordes de grano (figura 4.4).

El microanálisis llevado a cabo en las partículas "A", mostró una estequiometría cercana a  $Mg_{17}M_{12}$ , donde  $M = Al + Zn$  con una relación atómica Al/Zn de aproximadamente 5. El microanálisis de las partículas de fases secundaria "B" mostró

una estequiometría cercana a  $Mg_7Zn_3$ , en tanto que las partículas "C" no fueron identificadas por su tamaño tan pequeño.

#### 4.3.- Microdureza.

Los datos de microdureza para las aleaciones solidificadas rápidamente con tratamiento y sin tratamiento térmico se enlistan en la tabla 4.3 .

La figura 4.5, presenta la microdureza como una función del contenido de zinc en la aleación binaria Mg-Zn. de nuestras aleaciones estudiadas y de las reportadas en la literatura [18]. Dicha gráfica presenta un incremento de dureza que va desde 37  $kg/mm^2$  a 0% de zinc, hasta 92  $kg/mm^2$  a 7% de zinc, a partir de dicho valor, la dureza disminuye. Esta disminución de dureza pudo ser debido a la precipitación de la fase  $Mg_7Zn_3$ , una vez que el valor de la solubilidad sólida máxima al equilibrio de zinc en magnesio ( $C_{\text{Mg}}^{\text{Zn}} = 8.4 \text{ wt\% Zn en Mg}$ ) fué sobrepasado, sobre la base de que la solidificación rápida no produce una extensión apreciable de solubilidad sólida de zinc en Mg [52].

La figura 4.6, presenta la microdureza como una función del contenido de aluminio en la aleación binaria Mg-Al, de nuestras aleaciones estudiadas y las reportadas en la literatura [18], en esta figura se observa un incremento en la dureza al aumentar el porcentaje de aluminio en la aleación, aún más allá del valor de



la solubilidad sólida máxima al equilibrio de aluminio en magnesio ( $C_{\text{Al}}^{\text{Mg}} = 12.2 \text{ wt\% Al en Mg}$ ). Este incremento en la dureza por arriba del  $C_{\text{Al}}^{\text{Mg}}$  es consistente con el efecto esperado de la extensión de la solubilidad sólida de aluminio en magnesio resultante de la solidificación rápida, como lo reportado en la referencia [18].

La figura 4.7, nos muestra las diferentes aleaciones estudiadas comparadas con las aleaciones comerciales Mg-9Al-1Zn y Mg5Al-5Zn-6.7Y, en la condición de colada de solidificación rápida y con tratamiento térmico.

En esta figura, se observa que la aleación Mg-12Al-2.5Zn-1Si, presenta un valor de dureza de  $147.5 \pm 1 \text{ kg/mm}^2$  en la condición de solidificación rápida, y que comparando este valor de microdureza con los datos reportados por las aleaciones comerciales antes mencionadas de 96 y  $113 \text{ kg/mm}^2$  respectivamente, presentan una mejor respuesta a la solidificación rápida en términos de los valores alcanzados de microdureza. Así mismo podemos observar que a medida que se aumenta la temperatura, los valores de dureza se incrementan notablemente, especialmente a  $200^{\circ}\text{C}$  en donde se alcanza el valor máximo de  $191.5 \pm 8$  que implica un aumento del 47% con respecto al alcanzado por la aleación Mg-5Al-5Zn-6.7Y, que está considerada como una de las mejores aleaciones comerciales. Este incremento de dureza se debe básicamente a la retención de la solución sólida de aluminio más allá del valor máximo de equilibrio en

solución sólida y a la precipitación de fases secundarias del tipo  $Mg_{17}Al_{12}$  en la matriz,  $Mg_7Zn_3$  y  $Mg_2Si$  en el límite de grano, lo cual sirve como anclaje de dislocaciones.

En la misma figura, se observó que existen otras 3 aleaciones que rebasan los valores de las aleaciones comerciales, y son  $Mg-10Al-2.5Zn-4Si$ ,  $Mg-11Al-2.5Zn-0.5Si$  y  $Mg-16Al-2.5Zn-1Si$  cuya dureza rebasa a la aleación  $Mg-5Al-5Zn-6.7Y$  desde un 15% hasta un 27%.

Es notable también el comportamiento de todas las aleaciones después de los  $300^{\circ}C$ , desde donde comienza una marcada disminución de dureza hasta llegar a un valor promedio de  $109 \text{ kg/mm}^2$  a  $500^{\circ}C$ . Esta disminución se debe básicamente a la pérdida de aluminio en solución sólida (precipitación) y al crecimiento de las fases secundarias.

Con los datos obtenidos de microdureza en la condición de solidificación rápida se calculó un valor de microdureza teórica en la misma condición, utilizando una regresión lineal, con el fin de poder predecir los valores de microdureza  $H_v$  que se pueden alcanzar en aleaciones del tipo  $Mg-Al$ ,  $Mg-Zn$ ,  $Mg-Al-Zn$  y  $Mg-Al-Zn-Si$ , antes de su procesamiento. La ecuación obtenida fue la siguiente:

$$H = H_0 + H_1A + H_2B + H_3C \quad \dots (1)$$

donde:

$$H_0 = 51.88 \pm 4.80$$

$$H_1 = 5.20 \pm 0.35$$

$$H_2 = 4.20 \pm 0.67$$

$$H_3 = 16.90 \pm 4.06$$

y

A = wt% Al, B = wt% Zn, C = wt% Si,

La tabla 4.2 muestra que la relación Hv/H para:

Mg-Al	se encuentra en el rango de	0.96 a 1.14
Mg-Zn		0.94 a 1.15
Mg-Al-Zn		0.91 a 1.07
Mg-Al-Zn-Si		0.91 a 1.08

Indicando que la relación (1) predice los valores dentro de un rango de  $\pm 15\%$ .

Como hemos visto, mediante este trabajo no solo se ha comprobado lo reportado en trabajos anteriores sobre solidificación rápida, sino que hemos superado los resultados

obtenidos en aleaciones comerciales. Se ha encontrado que el utilizar silicio en lugar de tierras raras es benéfico, ya que al combinarlo con contenidos de aluminio por arriba del 10% de contenido en peso, y con 2.5% de contenido en peso de zinc, se obtienen valores de dureza arriba de los obtenidos en la aleación que contienen tierras raras. Así la aleación que mostró mejores resultados fue: Mg-12Al-2.5Zn-3Si.

## T A B L A S

TABLA 4.1 Identificación de fases secundarias por difracción de Rayos-X (condición de llegada).

Composición de la aleación	Fases Presentes
Mg- 5.00Al	-Mg
Mg-13.00Al	-Mg
Mg- 7.00Zn	-Mg
Mg- 9.00Zn	-Mg
Mg- 9.00Al-1.00Zn'	-Mg, Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> , Mg <sub>7</sub> Zn <sub>3</sub>
Mg-16.00Al-2.50Zn-1.00Si	-Mg, Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> , Mg <sub>7</sub> Zn <sub>3</sub>
Mg-10.00Al-2.00Zn-4.00Si	-Mg, Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> , Mg <sub>7</sub> Zn <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> Si
Mg-10.00Al-2.50Zn-0.50Si	-Mg, Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> , Mg <sub>7</sub> Zn <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> Si
Mg- 5.00Al-1.50Zn-0.30Si	-Mg, Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> , Mg <sub>7</sub> Zn <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> Si
Mg-12.00Al-2.50Zn-3.00Si	-Mg, Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> , Mg <sub>7</sub> Zn <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> Si

TABLA 4.2. Microdureza ( $H_V, \text{kg/mm}^2$ ) de splats de aleaciones de Mg como función del incremento (wt%), de los elementos de aleación, comparados con los resultados del análisis de regresión H.

Efecto del aluminio y zinc.

		$H_V$ ( $\text{kg/mm}^2$ )	H ( $\text{kg/mm}^2$ )	$H_V/H$
5.0Al		75.00 $\pm$ 5	76.8	0.97
6.0Al		95.00 $\pm$ 5	82.0	1.15
13.0Al		114.00 $\pm$ 11	119.48	0.95
5.0Zn		68.00 $\pm$ 4	74.5	0.91
7.0Zn		92.00 $\pm$ 5	84.2	1.08
9.0Al	1.0Zn	96.00 $\pm$ 3	103.0	0.93

Efecto del Al-Zn-Si.

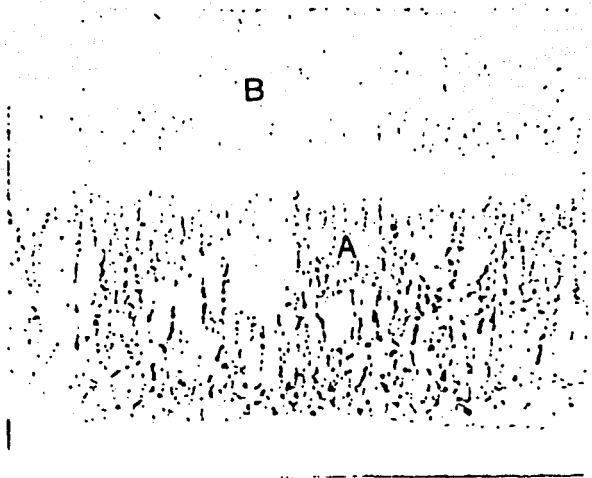
Al	Zn	Si	$H_V$ ( $\text{kg/mm}^2$ )	H ( $\text{kg/mm}^2$ )	$H_V/H$
16.0	2.5	1.0	141.00 $\pm$ 1	170.21	0.83
10.0	2.5	4.0	130.00 $\pm$ 7	186.0	0.64
11.0	2.5	0.5	137.00 $\pm$ 6	130.27	0.84
5.0	1.5	0.3	85.00 $\pm$ 5	87.06	0.74
12.0	2.5	3.0	147.50 $\pm$ 0.7	172.0	0.85

TABLA 4.3 Efecto del tratamiento térmico en la microdureza (Hv,Kg/mm<sup>2</sup>), de las aleaciones de Mg solidificadas rápidamente.

Composición (wt%)	M. de Colada	Valores de Microdureza (kg/mm <sup>2</sup> ).				
		100°C (1hr)	200°C (1hr)	300°C (1hr)	400°C (1hr)	500°C (1hr)
Mg-5.00Al	75.0±5	86.1±2	84.0±5	74.0±4	73.4±6	70.0±3
Mg-6.00Al	95.0±5	104.0±5	109.0±7	89.2±6	85.0±8	81.0±11
Mg-13.0Al	114.0±11	120.0±6	125.0±8	117.0±10	111.0±5	106.0±7
Mg-7.00Zn	92.0±5	96.0±13	85.0±6	74.0±10	71.0±8	68.0±6
Mg-5.00Zn	68.0±4	78.0±5	78.0±7	77.0±6	76.0±6	72.4±6
Mg-9.00Al-1.0Zn	96.0±3	124.0±5	126.0±7	103.0±7	98.0±6	87.3±4
Mg-5.00Al-5.0Zn-6.7 Y	113.4±6	126.3±5	130.0±6	126.1±8	111.5±7	107.0±6
Mg-16.CAl-2.5Zn-1.0Si	141.0±1	137.3±5	144.0±4	137.0±8	129.0±9	112.3±8
Mg-10.0Al-2.5Zn-4.0Si	130.0±7	158.0±10	165.0±9	127.0±5	123.0±6	105.0±7
Mg-11.0Al-2.5Zn-0.5Si	137.0±6	139.0±7	141.0±5	121.0±7	110.0±4	97.0±6
Mg-5.00Al-1.5Zn-0.3Si	85.0±5	96.0±10	102.0±5	87.0±8	81.4±8	75.0±9
Mg-12.0Al-2.5Zn-3.0Si	147.5±1	177.3±10	191.5±8	155. ± 7	130.0±7	116.0±0

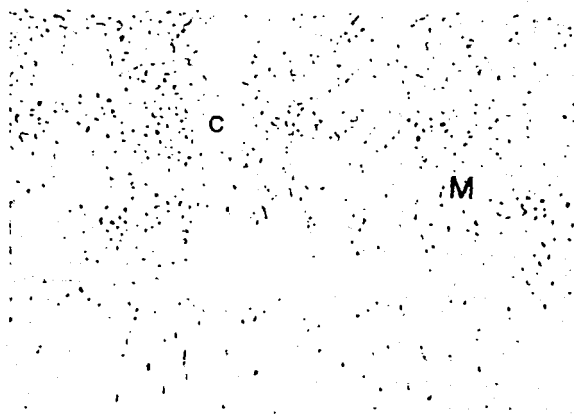


## FIGURAS DEL CAPITULO



100 X

Figura 4.1 Fotografía de la microestructura de la aleación Mg -Al-Zn- Si, en su condición de colada. En ella se aprecia la zona columnar "A" y la zona equiaxial "B"



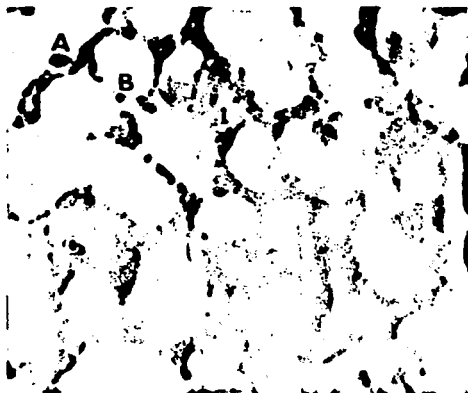
400 X

Figura 4.2 Fotografía de la microestructura de la aleación Mg-Al-Zn-Si, después del tratamiento térmico de 300°C, en ella se observa la matriz de Al-Mg (M), y las fases secundarias precipitadas (C).



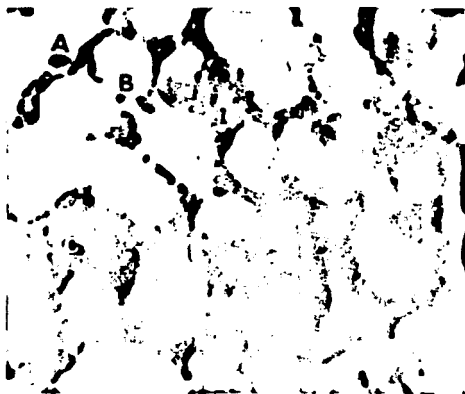
136,000 X

Figura 4.3 Microestructura de la aleación Mg-Al-Zn en la condición de colada, mostrando las partículas esféricas "A" en los vértices de grano en la solución sólida  $\alpha$ -Mg, y las partículas intergranulares "B".



60,000X

Figura 4.4 Microestructura de la aleación Mg-Al-Zn-Si, en la condición de colada, mostrando las partículas esféricas "A" y "C", y las partículas "B" en los bordes de grano.



60,000X

Figura 4.4 Microestructura de la aleación Mg-Al-Zn-Si, en la condición de colada, mostrando las partículas esféricas "A" y "C", y las partículas "B" en los bordes de grano.

Fig. 4.5 Microdureza como un función del contenido de Zn en las muestras de colada de las aleaciones Mg-Zn.

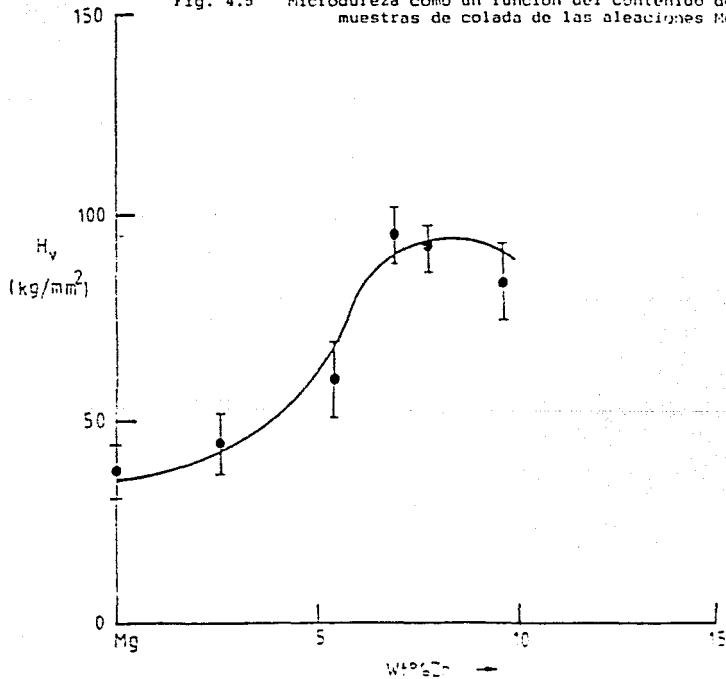


Fig. 4.6 Microdureza como una función del contenido de Al en las muestras de colada de las aleaciones de Mg-Al. ref. 18

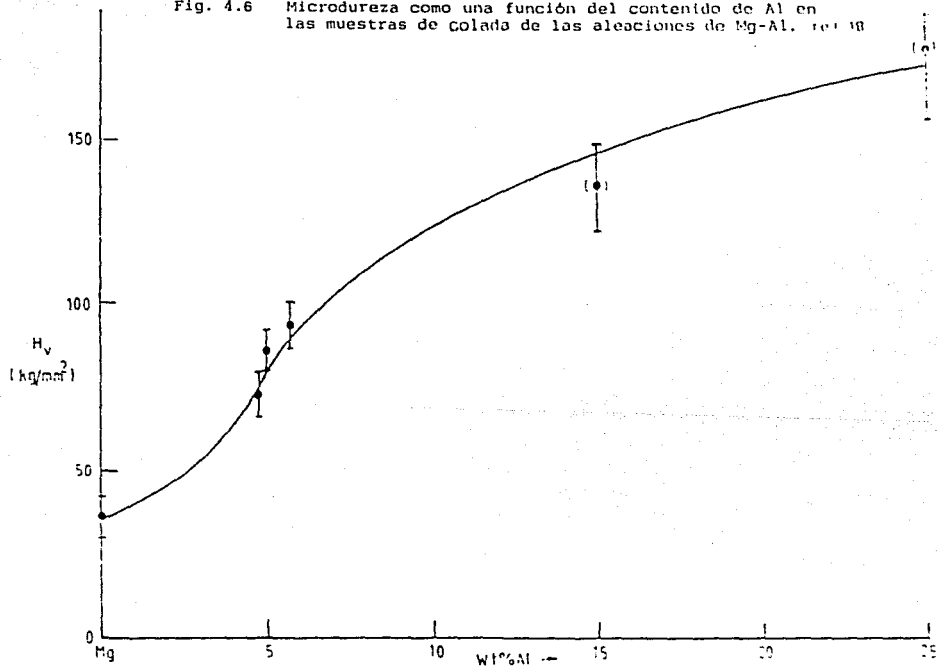
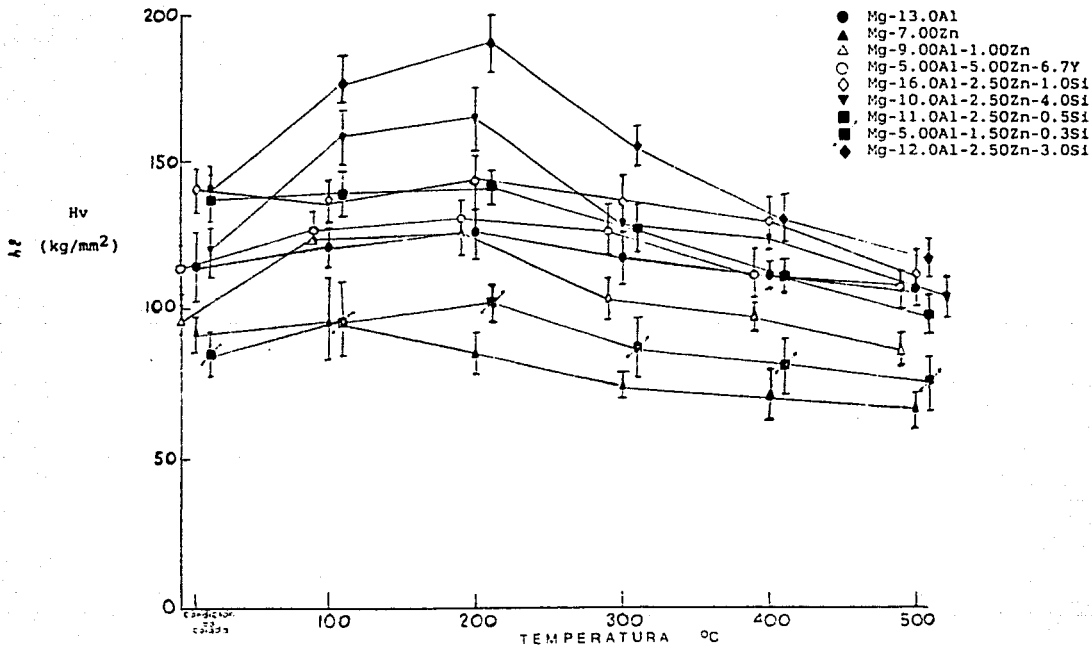




Fig. 4.7 Efecto del tratamiento térmico en las aleaciones estudiadas, comparadas con las aleaciones Mg-9Al-1Zn y Mg-5Al-5Zn-6.7Y.



## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES.

Las ventajas y beneficios que se pueden alcanzar por medio de la solidificación rápida de las aleaciones (en especial las de magnesio), con respecto a los métodos convencionales, ya han sido explicadas.

Se pudo comprobar que por medio de la solidificación rápida es posible alcanzar la extensión de la solubilidad sólida en aleaciones de magnesio que por medio de los métodos convencionales no son posibles de obtener, y no sólo se obtuvieron aleaciones binarias con buenos valores de dureza, sino aleaciones ternarias que sobrepasaron los valores reportados para aleaciones comerciales.

También se observó que la aleación que presentó mejores resultados no fué la de mayor contenido en peso de elementos aleantes, sino que fué una adecuada combinación de los mismos lo que permitió obtener dichos valores.

Es importante mencionar la intervención del silicio como refinador de dispersoides, ya que permitió obtener una microestructura homogénea y aumentar la dureza de las aleaciones ternarias. La ventaja de éste hecho es, que es posible obtener aleaciones de magnesio con altas propiedades mecánicas sin hacer uso de las tierras raras.

En el tratamiento térmico aplicado a las muestras, observamos que las aleaciones Mg-Zn, no presentan una respuesta significativa en este tratamiento isocrono. En contraste Mg-Al y Mg-Zn-Al-Si (figura 4.7), muestran un aumento en su dureza en el tratamiento térmico a 200°C, con ningún otro incremento en la temperatura de tratamiento resulta un aumento en la microdureza, esto se atribuye al crecimiento de fases secundarias que comienza a los 200°C.

## REFERENCIAS

- 1.- H.P. Godard, W.B. Jepson, M.R. Bothwell and R.L. Kane. "The Corrosion of Light Metals", New York, 1967, p.260.
- 2.- P.S. Frederick, Corrosion and protection of magnesium, presented at the Annu. Congr. for Automotive Engineers, Detroit, MI, February 1980.
- 3.- L.A. Carapella, Met. Prog., 48(1947)297-307.
- 4.- F. Hehmann and H. Jones, in C. Baker, G.W. Lorimer and W. Unsworth (compilers). "Magnesium Technology", book 396. The Institute of Metals. London, 1987, pp.83-96.
- 5.- N.I. Varich and B.N. Litvin. Fiz Met. Metalloved.. 16 (4) (1963) 526-529.
- 6.- F. Hehmann, F. Sommer and H. Jones, in F.H. Froes and S.J. Savage (eds.). "Processing of Structural Metals by Rapid Solidification". American Society for Metals. Metals Park. OH. 1987.pp. 379-398.
- 7.- H.L. Luo. C.C. Chao and P. Duwez. Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964) 1488-1490.
- 8.- B. Predel and K. Hulse. J. Less-Common Met.. 63 (1979) 45-56.
- 9.- H. ABE, K. Ito and T. Suzuki. Acta Met., 1970, 18, 991-994.
- 10.- H. ABE, K. Ito and T. Suzuki. Trans. Jap. Inst. Met., 1970, 11, 368-370.
- 11.- H. ABE, K. ITO and T. SUZUKI. J. Fac. Eng. Univ. Tokyo, 1970, 10, 60-1.
- 12.- A.F. LBelyanin, N.A. Bulenkov. Inst. Toukoi Khim. Tekhnol., 4 (1)(1974) 3-7.
- 13.- A.Calka, M. Madhava, D.E. Polk, B.C. Giessen, H. Matyja and J. Vandersande. Ser. Metall., 11 (1977) 65-70.
- 14.- F. Hehmann and H. Jones, in B.C. Giessen. D.E. Polk and A.I. Taub (eds.). "Rapidly Solidified Alloys And Their Mechanical and Magnetic Properties". Vol.58, Materials Research Society, Pittsburgh. PA. 1986. pp. 259-274.

- 15.- S.K. Das and C.F. Chang, in S.K. Das, B.H. Kear and C.M. Adam (eds.), "Rapidly Solidified Crystalline Alloys". Metallurgical Society of AIME. Warrendale, PA. 1985. pp. 137-156.
- 16.- C.F. Chang, S.K. Das and K. Raybould, in P.W. Lee and R.S. Carbonara (eds.) "Rapidly Solidified Materials". American Society for Metals. Metals Park, OH. 1985. pp. 129-135.
- 17.- C.F. Chan, S.K. Das, D. Raybould and A. Brown. Met. Powder Rep., 41 (4) (1986) 302-305,308.
- 18.- P.J. Meschter and J.E. O'Neal. Met. Trans. A, 1984, 15A, 237-40.
- 19.- R.S. Busk. Trans. AIME, 1950, 188, 1460-1464.
- 20.- T.E. Leontis and R.S. Busk. U.S. Patent 2,659,1341. (1953). British Patent 690783, 1953.
- 21.- R. A. Busk, "Light Metals", 23 (266) (1960) 197-200.
- 22.- R.S. Busk and T.E. Leontis. Trans. Metall. Soc. AIME, 188 (1950) 297-306.
- 23.- G. S. Foester, Met. Eng. Q., 12 (1) (1972) 22-26.
- 24.- G. S. Foester, U.S. Patent 3,067,028. 1962.
- 25.- G. S. Foester, U.S. Patent 3,219,490. 1965.
- 26.- M.C. Flemings and A. Mortensen, "Rapid Solidification Processing of Magnesium Alloys", Tech. Rep., AMMRC TR-84-37, September 1984 (U.S. Army Materials and Mechanics Research Center).
- 27.- P. J. Meschter, Metall. Tans. A., 18 (1987) 347-350.
- 28.- Engineering Data Sheet, Allied-Signal, Morristown, NJ, 1987.
- 29.- A. Joshi, private communication, 1987.
- 30.- S. Krishnamurthy, E. Robertson and F.H. Froes, in F.H. Froes and S.J. Savage (eds.). "Processing of Structural Metals by Rapid Solidification", American Society for Metals, Metals Park, OH. 1987. pp. 399-408.
- 31.- S. Krishnamurthy, M. Khobaib, E. Robertson and F.H. Froes. Mater. Sci. Eng., 99 (1988) 507-511.

- 32.- P.J. Meschter, R.I.J. Lederich and S.M.L. Sastry. "Metall Trans." A, 18 (1987) pp.1333-1335.
- 33.- (a) D.S. CHISHOLM and R.S. BUSK, U.S. Pat. 2630623 (1953), Brit. Pat. 662312 (1951); (b) D.S. CHISHOLM, US Pat. 2676359 (1954); (c) G.F. HERSHEY and N.R. COLBRY, U.S. Pat. 2934787 (1960).
- 34.- G.S. FOERSTER, U.S. Pat. 3182390 (1965).
- 35.- G.S.FOERSTER and H.A. JOHNSON, Product Engineering, 1958, 29(19), 80-81.
- 36.- N.R. COLBY and G.F. HERSHEY, U.S. Pat. 2699576 (1955), Brit. Pat. 746301 (1956).
- 37.- D.S. CHISHOLM and G.F. HERSHEY, U.S. Pat. 2752196 (1956), Brit. Pat. 783685 (1957).
- 38.- F. SOMMER, Z. Metallkunde, 1981, 72, 219-224.
- 39.- A.R. KAUFMANN, U.S. Pat. 3099041 (1963).
- 40.- S. ISSEROW and F.J. RIZZITANO, Internat. J. Powd. Met., 1974, 10, 217-27.
- 41.- M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York, 1958, and Supplements by R.P. ELLIOTT, 1965 and F.A. SHUNK, 1969.
- 42.- W.G. KMOFFATT, The Handbook of Binary Phase Diagrams, Genium Publ. Corp., Schenectady, NY, 1978 and updates.
- 43.- Bull of Alloy Phase Diagrams, 1980, 1, 108-9; 1982, 3, 60-74; 1984, 5, 23-30, 36-48, 348-74; 454-76, 579-92; 1985, 6, 37-42, 59-66, 149-67, 235-50 and to be published.
- 44.- S. MADER, J.Vac. Ssci. Technol., 1965, 2, 35-41; in "The Use of Thin Films in Physical Investigations" ed. J.C. Andersson, Academic, New York, 1966.
- 45.- H. JONES, in "rapidly Solidified Metastable Materials", ed. B.H. Kear and B.C. Giessen, Elsevier, New York, 1984, pp. 303-315.
- 46.- N. ENGEL, Acta Met., 1967, 15, 565-7.
- 47.- F. HEHMANN, M.Met. Dissertation, Sheffield, 1984.
- 48.- R.RAY, Metal Progress, 1982, 121 (7), 29-31.

- 49.- S.K. DAS, L.A. DAVIS, J.R. Y WANG and D. KAPOOR, in "Rapid Solidification Processing; Principles and Technologies III", ed. R. Mkehrabian, NBS1,1 Gaithersburg, Md., 1982, pp. 559-564.
- 50.- H.L. LUO, C.C. CHAO and P. DUWEZ, Trans. Met. Soc. AIME, 1964, 230, 1488-90.
- 51.- Metals and Alloys, Data Book of Selected Powder Diffraction Data, Vols. 1 y 2, 1978.
- 52.- D. Themines, W. Riehemann, W. Henning and B.L. Mordike, in "Rapidly Solidified Alloys and their Mechanical and Magnetic Properties", eds. B.C. Giessen et al, Mater Res Soc, Pittsburgh, Pa, 1986, pp 275.
- 53.- A. Joshi. Rapidly solidified magnesium alloys. Interim Tech. Rep., LMSC-FI56889. January 1987. Lockheed Missiles and Space Company.
- 54.- P. Duwez et al. J. Appl. Physl, 1960,31,1136,1137 y 1500.
- 55.- G. Falkenhagen and W. Hofmann, Z. Metallrunde, 1952, 43, 69-81.
- 56.- R.J. Towner, Metal Progr., 1958, 73(5),70-76,176-178,Pond.
- 57.- Pond R.B. Pond, R. F. Maringer y C.E. Hobley in New Trends in Materials fabrication, Amer. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1976, p 128-164.