



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**DESARROLLO DE ALEACIONES
EXTRALIGERAS DE Mg-Li CON ALTA
RESISTENCIA MECANICA**



T E S I S EXAMEN DE PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

ROGELIO RUIZ REYES



México, D. F.

1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado asignado según el tema:

- Presidente:** Prof. Bernardo Fabian Campillo I.
Vocal: Prof. Guillermo Fausto Salas Banuet.
Secretario: Prof. Julio A. Juárez Islas.
1er. Suplente: Prof. Ignacio Beltrán Piña.
2o. Suplente: Prof. Sergio García Galán.

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Física, UNAM

Laboratorio de Materiales.

Apdo. postal 139-B, C.P. 62191 Cuernavaca, Mor.

ASESOR DE TEMA:



Dr. Julio A. Juárez Islas

SUSTENTANTE:



Rogelio/Ruiz Reyes

AGRADECIMIENTOS

Aprovecho este espacio para manifestar mi más sincero y profundo agradecimiento, a tantas gentes, a quienes les debo mi formación profesional. Y a quienes quiero decir que por siempre les recordaré con gratitud y afecto.

Mil gracias a mis padres por haberme encauzado por el camino del conocimiento y haberme apoyado en los momentos en que el espíritu flaquea.

Mil gracias a todos los profesores, quienes con esmero y cariño me regalaron su conocimiento. Un agradecimiento especial a los maestros de metalurgia, quienes además de transmitirme su conocimiento me dieron su amistad y apoyo durante toda la carrera.

Mil gracias al Dr. Julio A. Juárez Islas, por asesorarme en la elaboración de este trabajo. Agradezco también al M. en C. Bernardo F. Campillo Illanes, al M. en C. José Luis Albarrán, al Ing. Osvaldo Flores Cedillo y al Dr. Ramiro Pérez, por su generosa ayuda en la realización de este trabajo.

Mil gracias al Dr. José Reyes Gasga y colaboradores por todas las facilidades prestadas, para realizar ensayos de rayos-x y microscopía electrónica en el Instituto de Física de la UNAM.

Mil gracias a Rosa, a Yolanda y a Isabel, quienes lucharon con decisión y empeño desde su juventud, en pro de una vida más bella, enseñándome con su ejemplo.

Mil gracias a todos mis hermanos por su solidaridad, su comprensión y su apoyo incondicional en todo momento de mi carrera. Especial agradecimiento para mi hermano Manuel. Agradezco a Felipe por las facilidades brindadas para la elaboración escrita de esta tesis.

Mil gracias a Bibiana Monroy D. quien con sublime amor me ha acompañado en las contingencias de la vida. Enseñándome que todas las metas y esfuerzos de una persona deben estar fincadas en el amor y no en ambiciones personales del ser humano.

Mil gracias a Gabriel García R. por su amistad sincera y su valioso apoyo moral en el desarrollo de esta tesis.

Finalmente doy un millón de gracias a Dios, por haber puesto en mi vida, tanta gente, que todos los días se esmera por hacer un mundo feliz. Hoy gratamente comparto esa felicidad.

INDICE

	Pag.
Introducción	1
Objetivos y metas	2
CAPITULO I	
<i>REVISION BIBLIOGRAFICA</i>	
Antecedentes teóricos	3
Uso e importancia de las aleaciones de Mg	11
Estructura cristalina del Mg	15
Fundamentos de las aleaciones de Mg	20
♦ tipo de estructura cristalina	
♦ tamaño atómico relativo	
♦ factor valencia	
♦ factor electroquímico	
Solidificación rápida	24
Bloque frío o rueda giratoria	30
Efectos de la solidificación rápida en aleaciones de Mg	33
♦ extensión de la solubilidad sólida en aleaciones de Mg	
♦ formación de fases secundarias	
♦ refinamiento de la microestructura	
CAPITULO 2	
<i>DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>	
Procedimiento experimental	40
Aleaciones de Mg para esta tesis y sus características	41
Procedimiento metalográfico	43

	Pag
♦ elaboración de probetas	
♦ desbaste y pulido de probetas	
♦ ataque químico	
♦ Microscopía óptica	49
♦ Microdureza	50
Difracción de rayos X	51
♦ identificación de fases cristalinas	
♦ determinación de los parámetros de red	
Microscopía electrónica	55
Tratamientos térmicos en aleaciones de Mg	

CAPITULO 3

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Microscopía óptica	59
♦ microestructuras	
Difracción de rayos x	68
Tratamientos térmicos	77
Dureza	80

CAPITULO 4

<i>CONCLUSIONES</i>	90
---------------------	----

APENDICE A

Referencias bibliográficas

INTRODUCCION

En los últimos años las aplicaciones del magnesio y sus aleaciones se han incrementado en la industria automotriz y aeronáutica, el interés de estas industrias por las aleaciones de magnesio radica en las cualidades que posee este metal, destacando principalmente su baja densidad. Por otro lado es un metal que abunda en la corteza terrestre y es relativamente fácil de obtener por lo cual es un metal que, económicamente, también resulta competitivo. Sin embargo, el sector industrial ha encontrado muchas dificultades en la utilización de este metal y sus aleaciones, estas dificultades se presentan principalmente en los procesos de conformado y también cuando se trata de utilizar aleaciones de magnesio en atmósferas corrosivas, de antemano sabemos que estas desventajas del magnesio son intrínsecas de su estructura cristalina y de su elevada reactividad química. Cuando se pueda tener mayor control para dar forma a las aleaciones de magnesio y al mismo tiempo hacerlas resistentes a la corrosión, entonces, estas aleaciones serán de gran utilidad en el desarrollo de la industria automotriz y aeronáutica.

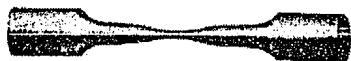
En virtud del prometedor panorama que presenta el magnesio junto con sus aleaciones, se ha fomentado, en el campo de la investigación el interés por estudiar y optimizar las aplicaciones del magnesio. En primer término se está investigando, cuales

son los beneficios que pueden aportar las nuevas tecnologías de solidificación rápida en las aleaciones de magnesio, también se han dirigido los trabajos de investigación a estudiar la influencia de elementos aleantes, que no alteren significativamente la densidad del magnesio, y que mejoren sus propiedades mecánicas tales como la ductilidad, dureza, maquinabilidad, resistencia a la corrosión, etc. El elemento de mayor expectativa hasta el momento ha sido el litio, éste es un elemento que da origen a una aleación extraligera de magnesio y que de acuerdo a estudios precedentes mejora significativamente la ductilidad del magnesio.

Objetivos y metas

Esta tesis tiene como objetivos y metas los siguientes: Primero, hacer una revisión del panorama científico de la solidificación rápida en aleaciones de Mg. Segundo, Investigar la influencia microestructural que tienen los procesos de solidificación rápida en las aleaciones de magnesio y su repercusión en las propiedades mecánicas de éstas. Paralelamente a este objetivo se pretende estudiar la influencia que tienen los siguientes elementos aleantes: Li, Y, y Ce, cuando son aleados con magnesio y solidificados rápidamente. De primordial interés es la aleación Mg-Li. Se espera mejorar la dureza, la resistencia a la tensión, la ductilidad y la tenacidad de estas aleaciones, como resultado de los beneficios de la solidificación rápida.

PROPIEDADES MECANICAS DE ALEACIONES
EXTRALIGERAS DE MAGNESIO



CAPITULO UNO

ANTECEDENTES TEORICOS

El sistema de aleaciones de particular interés son:

Las aleaciones extraligeras bcc de Mg-Li, aleaciones HCP Mg-Ce y Mg-Y. con dispersoides térmicamente estables de Ce, e Y.

ANTECEDENTES DE LA LITERATURA

Es un hecho que alrededor del 80% de la producción de Mg se utiliza en la industria de otros metales, como por ejemplo en aleaciones de aluminio, desulfuración de acero, nodulación de hierro, para procesos de reducción química o en ánodos de sacrificio. Y mientras que el acero y el aluminio han ayudado a modelar nuestra sociedad, el Mg no tiene tal distinción, siendo rezagado a jugar el papel de soporte. Existen otros metales en los cuales este es su caso, los así llamados metales menores, pero aplicar tal descripción al Mg, es negar su propiedad única, su ligereza.

Es interesante notar que las aleaciones de Mg han sido usadas exitosamente en sistemas estructurales por más de 50 años y su calidad y confiabilidad se demuestra a cada hora en la industria de la aviación. Se ha llegado a un acuerdo general, que si el mercado del Mg se expande, la industria del transporte será

la primera en aceptarlo como un material que contribuirá positivamente en el diseño de nuevos vehículos de transporte.

Una de las atracciones del uso del Mg en aleaciones ingenieriles es su ligereza, contando como metal con una densidad de 1800kg/m^3 , cuando se presenta como aleación, tiene propiedades mecánicas útiles y, dependiendo del sistema de aleación, algunas veces presenta propiedades excelentes.

En lo que respecta a la industria del transporte, tomando en cuenta el costo del material (aleación) desde su forma como materia prima a producto terminado, de tal manera que la calidad y confiabilidad del mismo por un periodo de vida largo sea evidente, el Mg se convierte en un candidato para utilizarlo como sustituto de otros materiales. Las aleaciones de Mg deberán de ser consideradas como parte del diseño integral del vehículo de transporte y su proceso de manufactura, y no así como un material aislado.

Hoy en día, hay fuerte evidencia de que las aleaciones de Mg pueden afrontar los retos de tal industria, y su confiabilidad es examinada para determinar cuanto puede resistir a dichos retos, que lecciones deben de aprenderse del pasado y como la industria del Mg responde a futuros retos.

La industria automotriz lanzó un mensaje claro, la resistencia a la corrosión de las aleaciones coladas de Mg no era

lo suficientemente buena. A principios de los años 80, dicho mensaje fue finalmente recibido y en los laboratorios de AMAX, se diseñó una aleación de Mg con alta resistencia a la corrosión, la aleación AZ91¹, la cual fue el producto de una fuerte investigación, confirmándose que al reducir los niveles de impurezas de hierro, cobre y níquel en la colada a presión de la aleación AZ91, se mejoraba la resistencia a la corrosión significativamente. A éste respecto es importante mencionar el pie de nota dado por Bolling² en la cual se menciona que el costo del material es solamente parte del costo del producto terminado. Pero en realidad, el costo real es el equivalente a los costos del producto terminado e instalado.

La solidificación rápida ha atraído la atención como una tecnología de fabricación debido a su impacto sobre la estructura y propiedades de materiales e igualmente como una ruta alternativa para productos ingenieriles. Sus efectos estructurales comprenden cambios constitucionales incluyendo la extensión de la solubilidad sólida más allá de sus límites de equilibrio³, la formación de fases cristalinas fuera del equilibrio⁴, quasicristalinas⁵ y vidrios metálicos⁶, así como cambios micromorfológicos, principalmente refinamiento de la matriz y fases menores. Estos cambios estructurales presentan sus efectos en un amplio rango de propiedades las cuales pueden ser bastante espectaculares.

Por ejemplo, en las aleaciones que son altamente aleadas, se presenta un comportamiento muy frágil cuando son solidificadas normalmente (coladas), sin embargo, estas pueden ser fácilmente trabajadas o hasta ser superplásticas cuando se producen por solidificación rápida⁷. Similarmente en los vidrios metálicos se les puede aproximar a niveles de resistencia a la tensión teóricos, combinando ésta, con sus excelentes propiedades magnéticas y resistencia a la corrosión, tomando en cuenta un rango apropiado de composición⁸ dan como resultado materiales muy interesantes. En el límite de estos vidrios metálicos y microestructuras cristalinas producidas por solidificación rápida está la formación de una estructura libre de microsegregación⁹, aun con altas concentraciones de elementos aleantes, lo cual es raro de obtener bajo condiciones normales de solidificación.

La tecnología de la solidificación rápida también ofrece, en su derecho propio, un rango de rutas más directas y más económicas sobre una variedad de productos ingenieriles tal como polvos, fibras, listones, placas y lingotes, para realizar un mejor papel como una alternativa al exceso del trabajado mecánico y maquinado.

En lo que respecta a las aleaciones de Mg, algunos de los cambios constitucionales observados en ellas comprenden la extensión de la solubilidad sólida de aluminio¹⁰, Manganeso¹¹ cobre¹² y Zirconio¹³, la retención de una fase desordenada de

alta temperatura en solución sólida a temperatura ambiente sobre el rango de composición de Mg-20 a 80 at% Cd¹⁴, y formación de fases cristalinas fuera del equilibrio en Mg-Si.¹⁵

Las diferentes aproximaciones reportadas hoy en día hacia el desarrollo de propiedades ingenieriles en las aleaciones de magnesio vía el procesamiento de la solidificación rápida se resumen en los siguientes estudios. Éstos estudios comprenden los primeros trabajos llevados a cabo por la Dow Chemical Co. utilizando la técnica de atomización con gas por jet¹⁶ y por la atomización del disco rotante¹⁷, y las investigaciones recientes llevados a cabo en el MIT-Boston¹⁸ y por Allied Corporation¹⁹ empleando técnicas de melt spinning. En todos estos estudios se empleó extrusión para consolidar las partículas resultantes de la solidificación rápida dentro de una forma conveniente para ensayarlos mecánicamente y para su evaluación. Las aleaciones investigadas incluyeron composiciones de aleaciones convencionales y las actualmente desarrolladas (Allied-5066). Propiedades mecánicas como la resistencia máxima a la tensión y la tensión de fluencia (límite elástico) a temperatura ambiente, han recibido la atención junto con la resistencia a la corrosión, corrosión bajo tensión, impacto y fluencia a temperaturas elevadas.

Un factor limitante para la elección y cantidad de elementos aleantes es la solubilidad sólida de los mismos en equilibrio. Se identifican aproximadamente 31 elementos que presentan niveles

niveles de aleación al equilibrio mayores de 1% atómico. Los elementos aleantes utilizados en las aleaciones de magnesio a nivel comercial, están dentro de su concentración máxima al equilibrio, con la excepción del Li en la aleación LA141, en la cual este alto nivel de Li es utilizado para estabilizar a la fase beta (bcc) en el sistema Mg-Li como la matriz. Es también significativo que el factor del tamaño atómico están dentro del límite (+15%), para que ocurra la extensión de la solubilidad sólida por solidificación rápida. La experiencia con las aleaciones de Mg-base Al, en las cuales la extensión de la solubilidad sólida por solidificación rápida es obtenida a pesar de que se le hagan adiciones ternarias o cuaternarias (cuyos tamaños atómicos sean favorables), incrementa la expectativa de que la extensión de la solubilidad sólida en Mg no se limitará al Al, Ga y Cu. Las consecuencias deseables pueden incluir lo siguiente:

- i) La disminución de la relación axial c/a de la solubilidad sólida de Mg (hcp) para promover planos de deslizamiento no basales, y por lo tanto incrementar la formabilidad y ductilidad. Por consiguiente se incrementan los niveles de endurecimiento y se mantienen los niveles de ductilidad aceptables. A este respecto, únicamente el Li y la Ag han sido reportados que disminuyen la relación c/a de Mg²¹

- ii) Mejorar la resistencia a la corrosión u oxidación como un resultado del movimiento del potencial de electrodo del Mg a valores mas nobles, reduciendo por lo tanto la intensidad de la acción galvánica, o por la formación de películas pasivadoras.
- iii) La generación, por medio de un tratamiento térmico adecuado, de zonas de precipitación, lo cual incrementa la resistencia a la tensión y/o estabilidad térmica.

La cantidad de elementos aleantes que disminuyan o que no incrementen la baja densidad del Mg e incrementen su módulo elástico, son evidentemente y de particular interés con respecto a su potencial en partes ingenieriles.

Surgen posibilidades adicionales de la tendencia para formar nuevas fases o extensión de la misma por solidificación rápida, esto incluye la formación de fases cúbicas y la posibilidad de dispersar en la matriz de Mg compuestos intermetálicos insolubles los cuales son térmicamente estables, vía la solidificación rápida con el propósito de mantener un tamaño de grano refinado o para mejorar la resistencia al creep. Los compuestos tales como Mg_2Si , Mg_2Ge y Mg_3Sb_2 , los cuales combinan su alto punto de fusión con su baja solubilidad al equilibrio son especialmente notables y el Mg_2Si , Mg_2Ba y Mg_9Ba ya han sido dispersados en las aleaciones base Mg por solidificación rápida, dando resultados muy alentadores.

Finalmente de los estudios reportados en las aleaciones de Mg-Li, se tienen los comportamientos superplásticos para la estructura bifásica de la aleación Mg-9%pesoLi solidificada rápidamente por dispersoides formados por la adición de B, Si o Ce²². Posteriores estudios involucraron la solidificación rápida de baja densidad y/o alto módulo en las aleaciones de Mg-9%pesoLi, Mg-9%pesoLi-1%pesoSi y Mg-9%pesoLi-1% pesoCe, sugiriendo que el refinamiento de grano producido por la solidificación rápida de los dispersoides se conserva durante una subsecuente consolidación.

Aunque el potencial de la solidificación rápida como una técnica de procesamiento de las aleaciones de Mg se espera que se lleve a cabo en nuevas aleaciones de magnesio, es también importante evaluar cualquier beneficio que ésta tenga sobre aleaciones comerciales.

Como se puede apreciar en los antecedentes del tema, el sistema de aleación propuesto (Mg-Li) más adiciones ternarias (Ce, Nd, Pr e Y), casi no ha sido explorado, como se mencionó anteriormente, debido a la falta de expertos en el área. El estudio de dicho sistema contribuiría al desarrollo tecnológico de las aleaciones ingenieriles de Mg así como también se contribuiría enormemente al avance científico del comportamiento termodinámico, cinético (de fases estables y metaestables) y de corrosión de estas aleaciones.

USO E IMPORTANCIA DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO⁴⁸

Actualmente hay un gran interés en desarrollar aleaciones de Mg, resistentes para trabajar a temperaturas elevadas para aplicaciones espaciales, dado que el Mg es el metal más ligero entre todos los metales no tóxicos. El Mg es generalmente extraído del agua de mar y se obtiene con una pureza comercial de 99.8% Aunque puede mejorarse esta pureza fácilmente si así se requiere. El Mg es producido actualmente por dos procesos principalmente. Uno es por electrólisis de sales fundidas ($MgCl_2$) obtenidas del fondo del mar a partir de salmueras ricas en $MgCl_2$) y el otro es por un proceso térmico el cual consiste en la reducción de los óxidos de magnesio. Dichos óxidos provienen de minerales que contienen Mg tales como la dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), brucita ($Mg(OH)_2$), magnesita ($MgCO_3$) y periclase (MgO)

Uno de los usos más importantes del magnesio es la producción de aleaciones de aluminio, más de la mitad del magnesio producido se destina a la producción de aleaciones con aluminio. Adiciones relativamente pequeñas de magnesio, al aluminio, mejoran su resistencia a la tensión y a la corrosión. Casi las tres cuartas partes del aluminio producido contienen algo de magnesio. Otro de los mercados, que han tenido un

crecimiento acelerado en cuanto al consumo de magnesio es en la desulfuración del hierro y del acero. El azufre tiene un efecto dañino en las propiedades del acero y su creciente demanda ha forzado a la industria acerera a producir acero con menos cantidad de azufre. El magnesio tiene una alta afinidad por el azufre y cuando es introducido en el acero fundido, este reduce grandemente el contenido de azufre.

El magnesio es también un importante elemento en la producción de hierro nodular el cual, también es conocido como hierro esferoidal o hierro dúctil. Éste es producido por la adición de pequeñas, pero definidas cantidades de magnesio o tierras raras, al hierro fundido, éste ocasiona que el grafito en el hierro, nuclea como partículas esferoidales en lugar de hojuelas. Así se mejora en mucho la resistencia a la tensión y la ductilidad del hierro colado.

Otro uso importante del magnesio es como elemento reductor, uno de los más importantes, es actuando como ánodo de sacrificio. Los ánodos de magnesio son usados para prevenir la corrosión galvánica del acero en determinados ambientes corrosivos, tales como, tanques de almacenamiento subterráneos, tubería para fluidos corrosivos, calentadores de agua etc. También se incluye en esta categoría su uso como agente reductor para la producción de Berilio, Titanio, Zinc, Hafnio y Uranio. Finalmente una parte del magnesio producido es usada en pirotecnia, ya sea como magnesio puro o aleado con

aluminio. También es usado en pilas secas o baterías de emergencia, principalmente en la industria militar.

De los usos mencionados, en aleaciones de aluminio, desulfurización de acero y hierro nodular y reductor químico constituyen el 80% del consumo del magnesio.

Uno de los mercados en los que ha crecido rápidamente la demanda de magnesio, es el de piezas coladas, especialmente desde que se comenzaron a introducir piezas resistentes a la corrosión de alta pureza en los ochentas. Hay una amplia variedad de piezas coladas no automotrices tales como: campanas, componentes para computadoras, cuadros para maletas, cortadoras de césped, cadenas, bats para baseball, cañas de pescar, skis, arcos para tiro, etc. También se producen muchas piezas automotrices en magnesio tales como: cabezas de cilindros, embragues, rines, limpiadores, carburadores, etc.

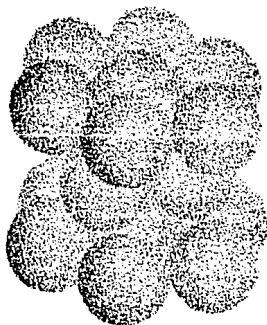
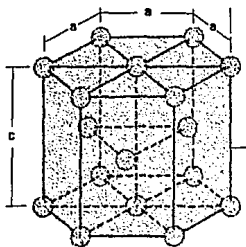
La baja densidad del magnesio es especialmente importante para piezas coladas en moldes de arena para aplicación espacial, especialmente aleaciones con zinc, zirconio, plata, ytrio y tierras raras, son usadas para componentes que operan a temperaturas mayores a 300°C, por tiempos prolongados, aplicaciones típicas son: para cajas de velocidad, cuadros de máquinas, entradas de aire acondicionado y frenos de velocidad. El magnesio es usado, también, en productos de forja, extruidos y laminados. Algunas aplicaciones en esta forma

son: en molinos, rastrillos de panadería, rampas, raquetas de tenis, charolas para impresoras y contenedores de elementos nucleares.

Por todos los usos mencionados anteriormente podemos ver que el magnesio es un metal muy versátil, pero como cualquier otro metal y por su naturaleza, este no es perfecto para nuestras necesidades, ante todo por su posición dentro de la serie de fuerza electromotriz de los elementos, este suele formar fácilmente pares galvánicos. Su estructura cristalina hexagonal compacta hace que se dificulte su laminado en delgadas láminas o papel. Aunque los procesos de solidificación rápida que se están desarrollando hoy en día pueden resolver esta dificultad. A diferencia de su gemelo el aluminio, este no forma capas de óxido impermeable cuando se expone a la atmósfera. Aunque la importancia de esta ha sido significativamente minimizada al introducir aleaciones de alta pureza y aleaciones con ytrio.

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MAGNESIO³⁵

La estructura cristalina del magnesio es hexagonal compacta (HCP)³⁵ está caracterizada por el hecho de que cada átomo en una capa se halla colocado directamente encima o abajo de los intersticios de tres átomos en las capas adyacentes. En consecuencia, cada átomo toca a tres átomos en la capa bajo su plano, seis átomos en su propio plano y tres átomos en la capa superior. En la estructura hexagonal compacta hay un promedio de seis átomos por celda unitaria el factor de empaquetamiento atómico para el magnesio puede calcularse fácilmente, y se encuentra que es igual a 0.74. Este es igual al factor de empaquetamiento de un metal FCC lo cual es de suponerse ya que cada uno tienen un número de coordinación de 12. La relación c/a para un metal hexagonal compacto es igual a 1.63, más sin embargo el valor encontrado para el Mg se desvía un poco de esta cifra, siendo de 1.62 para el Mg, esto significa que los átomos de Mg se encuentran ligeramente comprimidos dentro de la celda unitaria. A continuación se ilustra esquemáticamente la estructura hexagonal compacta que muestra el magnesio.



**ESTRUCTURA CRISTALINA
HEXAGONAL COMPACTA
QUE PRESENTA EL Mg PURO**

Consecuencias de la estructura cristalina del Mg^{35,47}

La mayor desventaja que ha presentado el magnesio en sus aplicaciones en las industrias del transporte y aviación, es su restringida capacidad de deformación plástica, lo cual es inherente a su estructura cristalina hexagonal³⁷. Este tipo de estructuras solo presenta deslizamientos en los planos basales 0001. Los sistemas dominantes de deslizamiento, es decir la combinación de planos y direcciones de deslizamiento, varían

con la estructura cristalina, ya que la densidad atómica de cada plano es distinta en cada una de ellas. Para el caso de estructuras FCC el deslizamiento ocurre frecuentemente en los planos $\{111\}$ y en las direcciones $[110]$, dando un total de 12 sistemas de deslizamiento. En cristales BCC el deslizamiento ocurre en los planos $\{110\}$, $\{112\}$ y $\{123\}$, y en las direcciones $[110]$, dando un total de 48 sistemas de deslizamiento. La deformación por deslizamiento en metales HCP, ocurre completamente en la dirección $[1120]$, la cual presenta una mayor densidad atómica, sin embargo, el plano de deslizamiento puede ser basal $\{0001\}$ o prismático $\{1010\}$, de acuerdo a la información obtenida de observaciones experimentales realizadas en varios metales de estructura cristalina HCP³⁶. El plano de deslizamiento se determina por la energía requerida para crear las dislocaciones y por el esfuerzo necesario para moverlas a través de la red cristalográfica. Esto se ve afectado por la anisotropía de las constantes elásticas del material, y deben ser consideradas si se quiere conocer la energía de deformación y el esfuerzo de Peierls para una dislocación en un cristal anisotrópico. El esfuerzo de Peierls depende de los siguientes factores: 1) El ancho de la dislocación w , la cual representa una medida de la distancia sobre la cual la red se encuentra distorsionada, debido a la presencia de la dislocación. 2) La distancia entre planos d y la separación entre átomos en el plano b , lo cual determina la energía por distorsión que se introduce en la red cristalina. Esta depende del número de

átomos desalineados a lo largo del plano de deslizamiento. Eshelby²³, Foreman²⁴, y Navarro²⁵, han elaborado modelos teóricos para calcular el esfuerzo de Peierls para planos basales y prismáticos. Para el caso de dislocaciones de borde moviéndose en un cristal hexagonal, se ha encontrado que:

$$\sigma_{\text{basal}} = k_{\text{basal}} \text{Exp} [(-\pi k_{\text{basal}}/c) (d/b)_{\text{basal}}]$$

$$\sigma_{\text{prism.}} = k_{\text{prism.}} \text{Exp} [(-\pi k_{\text{prism.}}/c) (d/b)_{\text{prism.}}]$$

Donde σ es el esfuerzo de Peierls, k es un factor de energía elástica, d es la distancia entre planos similares y b es la separación entre átomos del plano b , el deslizamiento se producirá en los planos que estén mas espaciados entre si, de tal forma que (d/b) debe de ser un máximo para los sistemas de deslizamiento observados. Para cristales HCP se tiene que:

$$(d/b)_{\text{basal}} = 1/2(c/a)$$

Debido a que el espaciamiento entre planos basales disminuye conforme c/a disminuye, de acuerdo a Tyson²⁶, entonces el deslizamiento entre planos prismáticos se debe ver favorecido conforme disminuye la relación axial c/a . Aun cuando no es fácil la predicción de los sistemas de deslizamiento en las estructuras hexagonales, en base a los modelos que consideran las fuerzas de Peierls, los planos de mayor densidad de empaquetamiento y de mayor separación, serán los planos de deslizamiento preferenciales. De aquí que se espere que los

planos activos de deslizamiento en cristales hexagonales depende del cociente c/a . Esto es, si el cociente c/a es menor que el ideal, entonces los planos prismáticos adquieren la misma o mayor densidad que los planos basales. En este caso el deslizamiento prismático $\{10\bar{1}0\}$ ocurrirá preferencial o conjuntamente con el deslizamiento basal, ambos en las direcciones $[11\bar{2}0]$.

Por otra parte, solamente los elementos litio y plata, han sido reportados como capaces de disminuir la relación c/a del magnesio. Por lo tanto de lo descrito anteriormente de la relación c/a y del hecho de que el litio puede disminuirla, es de esperarse, al menos en cierto grado, que la adición de litio disminuya el potencial de Peierls de la estructura hexagonal del magnesio y que se promuevan planos de deslizamiento distintos al basal, con esto se espera aumentar la capacidad de deformación plástica del magnesio.

FUNDAMENTOS DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO

Siempre que se alea el Mg con otros metales, éste forma soluciones sólidas sustitucionales. Esta solución, es de tal manera que los átomos de soluto (metal) reemplazan fortuitamente a los átomos de magnesio dentro de la red cristalina. La cantidad de átomos que puede ser reemplazada está determinada por la solubilidad. Los diferentes factores que gobiernan el límite de solubilidad en las aleaciones metálicas y en especial del magnesio y sus aleaciones binarias, son los que se mencionan a continuación, y que se conocen como reglas de solubilidad sólida de Hume-Rothery.

Tipo de estructura cristalina³⁸

Dada la estructura hexagonal compacta del magnesio, para que exista solubilidad total en las aleaciones binarias del magnesio, el otro metal, también, debe ser de estructura hexagonal compacta, suponiendo que los demás factores que influyen en la solubilidad son favorables. Metales con otra estructura cristalina no forman sistemas de solubilidad total con el magnesio. Sin embargo metales con estructura cristalina diferente a la HCP exhiben una solubilidad considerable en magnesio, por razones que son discutidas mas adelante.

Tamaño atómico relativo³⁸

Siempre que el tamaño atómico del magnesio y del metal soluto difiera en menos del 15%, el factor tamaño es favorable. Si el factor tamaño excede este límite, la solubilidad es restringida. En realidad cuanto más grande es la diferencia en tamaño más restringida es la solubilidad, si los otros factores se mantienen sin variación. Los átomos de soluto que tienen tamaño, justo, en la zona favorable, dan resultados erráticos. Además, si el tamaño atómico difiere por más del 8% pero aun está dentro de la zona favorable, hay normalmente un mínimo en la curva de líquidus representando una tendencia definitiva hacia la formación de un eutéctico. En ocasiones en que el factor tamaño restringe la solubilidad de un metal en magnesio, existe normalmente una tendencia a incrementar esta, aumentando la temperatura, de modo que el sistema o aleación puede presentar características de endurecimiento por envejecimiento. Dentro de la zona favorable de solubilidad, la solubilidad de los metales de cualquier grupo de la tabla periódica se incrementa conforme el factor tamaño decrece, esto significa que el tamaño atómico de los átomos de soluto se aproximan al tamaño atómico del magnesio. Aunque no debemos olvidar que el cambio en la solubilidad con el factor tamaño es diferente para cada grupo, esto debido al efecto que tiene la valencia relativa. Por lo tanto debemos tomar en consideración que el diámetro atómico de los elementos no tiene un valor fijo. El espacio ocupado por un átomo dentro de una celda cristalina, depende en gran parte de

la naturaleza de las fuerzas interatómicas dentro de la red cristalina. Cada átomo puede tener volumen diferente bajo circunstancias diferentes.

Factor valencia³⁸

El magnesio es un solvente divalente y cuando el factor tamaño es favorable, tiende a formar un amplio rango de soluciones sólidas con otros metales divalentes, porque son de igual valencia. Hay más tendencia general, (donde el factor tamaño es favorable) en las soluciones sólidas de magnesio a ser más restringidas cuanto más es la diferencia de valencias. Además una mayor diferencia de valencias conlleva a una caída en las curvas líquidus-sólidus. La curva sólidus es mucho más afectada que la curva líquidus en las aleaciones binarias de magnesio, siempre que hay un incremento, ya sea de, factor tamaño o factor valencia o en ambos.

Factor electroquímico³⁸

Un metal (solvente) muy electropositivo con un metal (soluto) muy electronegativo o viceversa tiene una gran tendencia a restringir la solubilidad sólida y tienden a formar compuestos intermetálicos. El grado de electronegatividad de los metales en la tabla periódica de los elementos químicos,

aumenta de izquierda a derecha en un periodo, y de abajo hacia arriba en un grupo.

El magnesio es el metal más electropositivo de los metales industriales. Esta característica conduce a la formación de compuestos intermetálicos con casi todos los metales. Estos compuestos son formados a expensas de las soluciones sólidas. La tendencia a formar compuestos intermetálicos más estables incrementa al incrementar la electronegatividad de los metales aleantes. Así pues, si el factor tamaño es favorable, la solubilidad de un metal en magnesio puede ser restringida por la formación de compuestos. La posibilidad de que esto ocurra depende esencialmente de la estabilidad del compuesto intermetálico. Como la tendencia general de las soluciones sólidas es incrementar la solubilidad al incrementar la temperatura, las aleaciones con fuerte propensión a la formación de compuestos puede esperarse que manifiesten propiedades de endurecimiento por envejecimiento, dado que la solubilidad será menor a bajas temperaturas y un endurecimiento por precipitación estará presente

La solidificación rápida es definida en términos generales, como la extracción rápida de energía térmica durante la transición del estado líquido a temperatura elevada hasta el estado sólido a temperatura ambiente³⁹. La extracción rápida de calor puede dar sobreenfriamientos mayores a 100 grados kelvin antes de que ocurra la solidificación, en comparación con los pocos grados obtenidos por los procesos convencionales de colada los cuales dan sobreenfriamientos menores a 1 grado kelvin. La extracción rápida de energía térmica permite grandes desviaciones del equilibrio, lo cuál permite las siguientes ventajas.

- 1) extensión de la solubilidad sólida
- 2) reducción en el tamaño de grano
- 3) reducción en el tamaño y cantidad de fase segregada
- 4) producción de nuevas fases al no equilibrio.

Aunque estas ventajas no ocurren, desde luego, simultáneamente. Específicamente hay al menos cuatro diferentes regiones de enfriamiento que deben ser consideradas:

- 1) En el metal líquido, de la temperatura del metal fundido a la temperatura a la cual comienza la nucleación. A partir de la cual procede el crecimiento del cristal.
- 2) Durante el crecimiento de cristales y el proceso de solidificación.
- 3) Enfriamiento a través de la postsolidificación el cual puede ocurrir en contacto con un sustrato sólido o en un medio fluido.
- 4) Después de la separación de un sustrato.

En general estas son las diversas etapas de enfriamiento que ocurren durante la solidificación y que tienen una influencia importante en el refinamiento de la microestructura. Sin embargo en algunas ocasiones el grado de sobreenfriamiento antes de la cristalización es importante. También es importante la rapidez de enfriamiento en la postsolidificación, ésta puede afectar la microestructura resultante, a través de los procesos de difusión en el estado sólido.

En la práctica hay al menos tres aproximaciones para conseguir una solidificación rápida:

- 1) imponiendo un sobreenfriamiento muy grande antes de la solidificación

- 2) imponiendo una gran velocidad de avance durante la solidificación continua.
- 3) imponiendo una velocidad grande de enfriamiento durante la solidificación.

La primera aproximación implica un volumen de metal fundido, sobreenfriado a una temperatura a la cual, el calor latente liberado durante la solidificación, puede ser completamente disipado a través del mismo metal en solidificación, antes de que este sea transferido a los alrededores. El concepto de sobreenfriamiento lo podemos ilustrar por medio de los siguientes esquemas.

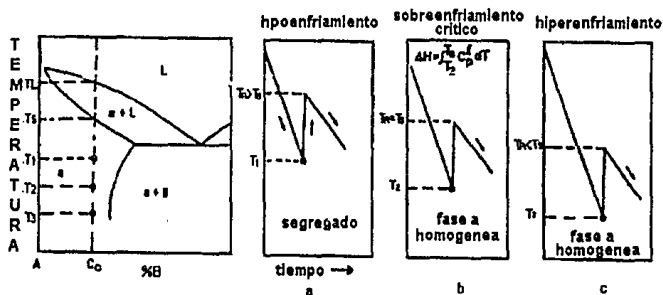


Fig. 1.2

concepto de sobreenfriamiento crítico e hiperenfriamiento.

T_1 , T_2 y T_3 son temperaturas de sobreenfriamiento de la aleación C_0 . T_r es la T de recalcencia.

En la figura anterior la composición C_0 es sobreenfriada hasta la región monofásica alfa. Pero durante la solidificación se tiene un incremento de la temperatura debido a la liberación del calor latente en el proceso de solidificación (recalescencia). Esta recalescencia hace que la fase alfa solidificada vuelva a fundirse, regresando a la región de dos fases (α + líquido). En la figura 1.2b se muestra como a la temperatura de enfriamiento T_2 la recalescencia aumenta la temperatura hasta T_S . Esta es justamente la temperatura de la línea de equilibrio sólidos. Esta condición es llamada como sobreenfriamiento crítico ($T_R = T_S$). En la figura 1.2c vemos como el efecto de la recalescencia no es suficiente para refundir la fase alfa, cuando esta condición se cumple se dice que se tiene un hiperenfriamiento ($T_R < T_S$). En estas condiciones la solidificación es más homogénea y de grano fino.

En ausencia de transferencia de calor hacia los alrededores, la temperatura de un volumen de metal solidificado es incrementada por efectos de recalescencia en una cantidad definida por la siguiente relación: c/L . Donde c es el calor específico del sólido y L es el calor latente de solidificación por unidad de masa. Por lo tanto para obtener un sobreenfriamiento correcto, que impida la refusión del sólido, el enfriamiento inicial T por debajo de la línea de equilibrio solidus, debe ser suficientemente superior a la relación c/L . En la práctica varias técnicas experimentales han sido desarrolladas para controlar la cantidad de sobreenfriamiento antes de la solidificación.

a) Técnica de emulsión-gota⁴⁰

b) Técnica tubo de goteo⁴¹

c) Levitación magnética⁴²

Los principios en que se basan estas y otras técnicas experimentales, radican en tratar de minimizar la probabilidad de una nucleación heterogénea a través de: eliminar la nucleación inducida por el crisol y separar los nucleantes heterogéneos del metal fundido. Hay evidencias experimentales que demuestran que cuando estas condiciones son cumplidas, la nucleación inducida por las paredes del crisol es el primer factor limitante para lograr un gran sobreenfriamiento.

En la técnica de emulsión-gota, se forman gotas muy finas al fundir cantidades pequeñas de la aleación de interés en el seno de un fluido portador inerte e inmiscible (puede ser una sal inorgánica). Estos líquidos inmiscibles se agitan fuertemente. Así, una gran cantidad de las gotitas formadas logran un sobreenfriamiento muy considerable. También es posible conseguir un gran sobreenfriamiento antes de la solidificación, haciendo una extracción rápida de calor, como ocurre en los polvos finos durante la atomización y en las cintas delgadas obtenidas por la técnica de Chill block melt spinning (bloque frío). La segunda forma de conseguir una solidificación rápida, es imponiendo una gran velocidad de avance durante la solidificación

continua. Se puede conseguir, por la solidificación unidireccional de una muestra suficientemente delgada, haciéndola pasar a alta velocidad a través de un gradiente de temperatura suficiente para lograr un frente de solidificación que avance a la misma velocidad de la muestra, básicamente, con un flujo de calor ocurriendo radialmente. Para un diámetro de sección dada, el incremento de la velocidad de avance, resulta eventualmente en un flujo de calor longitudinal, tal que la solidificación frontal en el corazón de la sección termoaislante incrementa hacia atrás, desarrollándose 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 milímetros, este control de flujo de calor funciona a velocidades de la muestra, arriba de unos pocos mm/seg.

La tercera forma de conseguir una solidificación rápida, es imponiendo una velocidad alta de enfriamiento durante la solidificación. Esta forma de solidificación rápida es la más usada. Una diferencia importante entre imponer una gran velocidad de enfriamiento durante la solidificación y las otras dos técnicas mencionadas, consiste en que en esta técnica, el enfriamiento rápido ocurre antes, durante y después de la solidificación. Esto incrementa la posibilidad de retener las características microestructurales y constitucionales del proceso de solidificación rápida. Los requerimientos esenciales para imponer una velocidad grande de enfriamiento durante la solidificación se consiguen en

solidificación se consiguen en la práctica solidificando volúmenes de material muy pequeño y exponiéndolos a una extracción rápida de calor de manera que se consiga una remoción efectiva de la energía térmica liberada durante y después de la solidificación. La técnica de Chill block melt spinning o bloque frío es representativa del método de solidificación rápida, que impone grandes velocidades de enfriamiento durante la solidificación. Los detalles de esta técnica se mencionan en seguida.

Bloque frío o rueda giratoria^{43,44}

En este proceso un chorro de metal líquido es extruído a través de un orificio redondo, y la solidificación rápida se logra cuando el chorro de metal fundido coincide en la parte exterior de un disco sólido enfriado con agua⁴³. Esta técnica produce cintas continuas de pocos milímetros de ancho y de 25 a 50 micras de espesor. La producción de estas cintas con dimensiones uniformes requiere de un excelente control en el flujo de metal fundido y de la formación de un yet continuo incidiendo sobre la superficie lateral del disco. La técnica de bloque frío es la más ampliamente usada para producir aleaciones solidificadas rápidamente. Esta técnica ha tenido avances considerables en los años ochentas. Ha demostrado la posibilidad de producir cantidades grandes de cintas a velocidades de 1500 m/min. Estas cintas pueden ser de 1, 2.5, 7.5 y hasta de 15 centímetros de ancho.

Es importante saber como es el flujo de calor en los procesos de solidificación rápida, por lo cual vale mencionar lo siguiente. Las técnicas que son comercialmente viables y que son normalmente usadas para preparar materiales solidificados rápidamente a partir del metal líquido, están controladas por mecanismos de conductividad y convectividad en su transferencia de calor⁴⁴. En ambos mecanismos las velocidades de solidificación, las cuales son función de la velocidad de enfriamiento, dependen primeramente del coeficiente de transferencia de calor del metal líquido, las velocidades típicas de enfriamiento para procesos de conducción se encuentran entre 10^6 y 10^8 °C/seg. mientras que para procesos de convección las velocidades de enfriamiento están limitadas a 10^4 o hasta 10^6 °C/seg.

Procesos conductivos: casi todas las técnicas de solidificación rápida, basadas en procesos de conducción de calor consisten en llevar el metal fundido en contacto con un sustrato sólido de alta conductividad térmica, y que esté girando a altas velocidades, para promover el esparcimiento del metal, permitiéndole entrar en íntimo contacto térmico con el sustrato. Para velocidades de enfriamiento rápido se requiere de coeficientes de transferencia de calor grandes en la interfase del metal líquido y el sustrato sólido, y una sección transversal de metal suficientemente delgada para facilitar la conducción del calor, hacia afuera, rápidamente. Dado que la conductividad de calor es generalmente alta para los metales, todos los procesos

de solidificación rápida que se promueven por conducción utilizan sustratos metálicos tales como el cobre.

EFFECTOS DE LA SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA EN ALEACIONES DE MAGNESIO⁴⁸

Las aleaciones de magnesio tienen actualmente una aplicación limitada como materiales de ingeniería, a pesar de las grandes reservas existentes de magnesio, este es el tercer metal más abundante en el planeta después del hierro y aluminio además su costo es comparable con el del aluminio pero es el metal mas ligero de los materiales de ingeniería. Sus limitaciones incluyen su mala formabilidad, y resistencia mecánica, asociada con su restringida plasticidad intrínseca de su estructura cristalina HCP a temperaturas normales, además, de su baja resistencia a la corrosión asociada a su inhabilidad para formar películas protectoras comparables a las películas formadas en el aluminio y aleaciones de aluminio o a las películas de cromo y aceros inoxidable.

Los procesos de solidificación rápida proveen un buen número de posibilidades para sobreponerse a tales limitaciones.

Extensión de la solubilidad sólida en aleaciones de magnesio⁴⁸

La solubilidad sólida al equilibrio es el mayor factor limitante para la producción de aleaciones de magnesio destinadas a forja. Algunos datos disponibles identifican más de 24 elementos que exhiben niveles de solubilidad sólida al equilibrio potencialmente útil en magnesio, concentración máxima al equilibrio mayor al 1%.

Pero solo dos de los 24 elementos que presentan solubilidad sólida, manganeso e yterbio están dentro del tamaño atómico requerido según las reglas de Hume Rotery, 15% para que sea posible la extensión de la solubilidad sólida. Casi todos los demás elementos están dentro de un 12% del diámetro atómico del magnesio. Y aquellos con diferencias de tamaño más pequeñas tienden a dar mayor solubilidad.

La experiencia con otros sistemas tales como los basados en aluminio, sugieren que la extensión de la solubilidad sólida es diferente a la que resulta de los procesos de solidificación rápida, pero que una extensión substancial puede conseguirse adicionando elementos aleantes que estén dentro del sistema atómico limitante. Actualmente solamente tres elementos han sido reportados que exhiben una extensión de la solubilidad sólida en aleaciones de magnesio como resultado de la solidificación rápida estos elementos son: aluminio, manganeso y galio.

Uno de los objetivos de los trabajos de investigación de los procesos de solidificación rápida es identificar los elementos que extienden la solubilidad sólida, lo suficiente para reducir la relación "c/a" del sistema cristalino HCP del magnesio, para bajar el nivel al cual los planos no basales llegan a deslizarse a la temperatura normal, mejorando con esto la ductilidad. Por otro lado sabiendo que para reducir la relación c/a del magnesio, se requiere, necesariamente, la presencia del litio o de la plata, de los cuales el litio inicia el deslizamiento de planos no basales a concentraciones de 8% atómico. Por lo cual la relación c/a ha disminuido desde 1.6236 del magnesio puro hasta 1.618, con un incremento significativo en la ductilidad. La extensión de la solubilidad sólida de plata en magnesio, de su concentración máxima al equilibrio (3.8% atómico), debe incrementarse hasta 7.6% atómico por medio de la solidificación rápida para reducir la relación c/a hasta el nivel que se consigue con 8% de litio.

Como la relación c/a es primordialmente una función de los electrones de valencia, para una relación atómica e/a en aleaciones de magnesio, la relación c/a disminuirá si disminuye la relación e/a, una relación de reducción mayor es producida por elementos de menor valencia. Desafortunadamente casi la mayor parte de elementos de solubilidad sólida para magnesio, tienen valencia igual o mayor a la del magnesio. Ejemplo: son de igual valencia: Zn y Cd. Son de mayor valencia: Al, Ca, In, Sn, Pb por consecuencia estos elementos en vez de disminuir la relación e/a la incrementan.

Formación de Fases Secundarias⁴⁸

En principio cada nueva fase puede ser cristalina, cuasicristalina o no cristalina (vidrio). Las nuevas fases cristalinas reportadas han sido obtenidas por solidificación rápida de el metal fundido incluyendo fases de estructura cristalina FCC para los sistemas Mg-Sn y Mg-Pb, aunque ambas se descomponen rápidamente a la temperatura ambiente, además contienen mucho plomo y estaño lo cual va en detrimento de la baja densidad del magnesio. Aunque no se entiende cual es la mecánica de acción y de formación del Mg_2Si , éste ha sido reportado e impide la formación de $PbCl_2$ y sirve como un dispersoide muy efectivo, térmicamente estable en los procesos de solidificación rápida de aleaciones de magnesio. Hasta ahora se ha reportado que el magnesio solo presenta fases cuasicristalinas. Para conseguir fases no cristalinas (vidrios base magnesio) se requiere de la adición de Cu, Zn o Ni en cantidades de 10 a 20% atómico, aunque estos elementos afectan negativamente la excelente densidad del magnesio. Se han hecho intentos para formar, dichos vidrios, con contenidos bajos de cobre, con el fin de no incrementar en mucho la densidad singular del magnesio, esto mediante la adición de un tercer elemento: Ca. Pero ninguno de esto vidrios es estable térmicamente y se descomponen en el rango de temperatura de 350 a 490 °K, mientras que los vidrios de magnesio con 30% atómico de Zn suelen mantenerse hasta por seis años a la temperatura ambiente. Sin embargo un control apropiado de la

descomposición térmica de estos vidrios puede dar origen a productos microcristalinos con propiedades muy atractivas.

Esta posibilidad de desarrollar propiedades ingenieriles útiles mediante el control de la desvitrificación de vidrios metálicos base Mg, es uno de los tantos caminos que tienen que ser explorados.

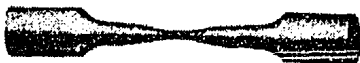
Refinamiento de la Microestructura⁴⁸

Los efectos constitucionales de la solidificación rápida referidos a la extensión de la solubilidad sólida y la formación de nuevas fases para sistemas específicos depende mucho de la composición química de la aleación y de las condiciones de solidificación rápida impuestas. Sin embargo el refinamiento de la microestructura es una consecuencia universal de la solidificación rápida. Un tratamiento de homogeneización puede ser parcialmente efectivo, en lingotes. Así pues, los materiales obtenidos por solidificación rápida pueden ser reducidos o totalmente desprendidos de su estado de solidificación rápida. Hasta ahora existen pocos reportes de los efectos que tiene la solidificación rápida en la microestructura de aleaciones de magnesio. Busk y Leontis reportaron tamaños de celdas dendríticas de 10 micras aproximadamente, obtenidas por solidificación rápida. celdas de 200 micras de diámetro en aleaciones de Mg con Al y Zn por el proceso de atomización con

gas. 100 micras de diámetro en aleaciones de Mg con Zn producidas por atomizado con disco rotatorio. La magnitud del refinamiento de grano por los procesos de solidificación rápida están reflejados en las mejoras obtenidas durante la extrucción de estos materiales, obteniendo microestructuras muy uniformes después de la extrucción, los polvos de solidificación rápida extruidos exhiben mayor resistencia de cedencia que los lingotes de colada. Tamaños de celda de 0.4 micras fueron reportados por Skjerpe en cintas de magnesio con 2% de manganeso obtenidas por melt-spun. El tamaño de grano fue 20 veces más pequeño que en materiales de colada. Tamaños de celda de 0.1 a 0.3 micras y tamaños de grano de 0.4 a 1.5 micras han sido reportados por Chang en aleaciones base Mg-Al y Mg-Zn-Al conteniendo pequeñas cantidades de Si o La. Tamaños de grano tan pequeños como 0.7 micras fueron conservados después de haber pasado por extrucción, en aleaciones que presentaban una fase secundaria muy estable, presente como un dispersoide finamente distribuido, como resultado de la solidificación rápida. Chang et, ha demostrado que tal refinamiento de la microestructura puede dar notables mejoras en la resistencia a la tensión y a la corrosión en materiales extruidos. El fino y relativamente estable tamaño de grano producido por solidificación rápida debe repercutir como una mejora en la ductilidad y resistencia de las aleaciones de magnesio a temperaturas normales y en un mejoramiento en su comportamiento superplástico, bien establecido en aleaciones de

magnesio, a temperaturas elevadas. Un requerimiento para decir sí un dispersoide es apropiado para retener el fino tamaño de grano obtenido por solidificación rápida, es que tenga baja solubilidad en magnesio. Dos de los dispersoides menos solubles en magnesio son: Mg_2Si y Mg_2Ba , también Mg_xCe actúa como dispersoide, aunque no es tan insoluble.

PROPIEDADES MECANICAS DE ALEACIONES
EXTRALIGERAS DE MAGNESIO



CAPITULO DOS

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental a seguir es el siguiente:

- i) Preparación de aleaciones de Mg-Li, Mg-Ce, y Mg-Y, para ser caracterizadas metalográficamente**

- ii) Caracterización microestructural de las aleaciones solidificadas rápidamente por:**
 - a) Rayos X para determinar las fases y/o intermetálicos**

 - b) Microscopía electrónica de transmisión para observar defectos superficiales, determinar tamaño y distribución de intermetálicos**

- iii) Caracterización de las propiedades mecánicas de las aleaciones solidificadas rápidamente por:**
 - a) Microdureza Vickers, dichas mediciones darán una respuesta rápida en cuanto a su ductilidad**

 - b) Ensayos de resistencia a la tensión para determinar su UTS, 0.2%Y.S y % de elongación**

- v) Tratamientos térmicos isócronos de 100 a 500°C**

- vi) Caracterización microestructural y mecánica de las aleaciones solidificadas rápidamente después del tratamiento térmico.**

Descripción de las aleaciones de Mg usadas en este trabajo

El objetivo de esta tesis está dirigido a conocer más a cerca de las propiedades mecánicas de aleaciones extra ligeras de magnesio que han sido fabricadas mediante procesos de solidificación rápida, para ello, se procedió a estudiar dichas propiedades en las aleaciones extraligeras: Mg-1%Li, Mg-5%Li, Mg-10%Li, Mg-10%Ce y Mg10%Y. Estas aleaciones fueron fabricadas en la Universidad de California por el Departamento de Mecánica e Ingeniería Espacial. La obtención de las cintas de estas aleaciones fue mediante el procesos de solidificación rápida conocido como melt-spinnin (bloque frío). Por medio de este proceso se obtuvieron cintas de las aleaciones mencionadas con las siguientes características: cintas que miden en promedio 3mm de ancho y son sumamente delgadas, pues tienen en promedio 50 micras de espesor, su sección longitudinal es bastante irregular es decir, se presentan zonas anchas y angostas, tienen una cara brillante y una mate, la cara que se pone en contacto con el disco de cobre giratorio en el equipo de solidificación rápida es mate. La textura de las cintas varia con el elemento aleante pero en general estas cintas tienen abundante porosidad observable a contraluz. La técnica usada en la producción de estas cintas es ventajosa desde el punto de vista de producción, ya que es relativamente fácil producir materiales solidificados rápidamente por medio de esta técnica, además de producir velocidades de enfriamiento muy

altas, pues estas son del orden de 1 millón de grados Kelvin por segundo. Sin embargo presenta desventajas ante otros procesos de solidificación rápida, en el sentido de que las cintas obtenidas por el proceso de bloque frío (melt-spinin), presentan, normalmente, alta porosidad, además de tener secciones transversales muy irregulares. La apariencia física de las aleaciones de litio va variando con el contenido de Li, así, las aleaciones de Mg con 1% de Li son plateadas y flexibles, con el incremento de Li se van ennegreciendo y se vuelven rígidas y frágiles, esto dificulta su manejo porque se vuelven como hojarasca seca muy quebradisa. Las aleaciones de Mg con cerio e ytrio también son plateadas y son mas flexibles. Estos cambios y su influencia en las propiedades mecánicas de estos materiales, son estudiados con más detalle más adelante, haciendo uso de equipos y aparatos apropiados.

El manejo de estas aleaciones, debe contemplar siempre, que están constituidas por elementos fuertemente reactivos como es el caso del magnesio y del litio. Por esta característica no se pueden dejar expuestas al aire libre, pues reaccionarían rápidamente con el oxígeno. Para evitar la oxidación de estas aleaciones durante su almacenamiento, se utilizó una bolsa de polietileno provista de un cierre hermético, en la cual se guardaron las cintas de estas aleaciones y se les inyectó gas argón para crear una atmósfera más o menos inerte, ya que con esta medida se disminuye la presión parcial de oxígeno en el interior de la bolsa.

PROCEDIMIENTO METALGRÁFICO

El trabajo metalográfico en la preparación de las cintas de magnesio ha consistido en las siguientes etapas:

- 1.- Elaboración de probetas. (Montado de las cintas de magnesio en resinas sintéticas)
- 2.- Desvaste y pulido
- 3.- Ataque químico de las muestras
- 4.- Observación en microscopía óptica y electrónica.
- 5.- Exposición fotográfica

Elaboración de Probetas

Para poder fijar las cintas de magnesio dentro de la resina, de tal forma que se nos facilitara estudiar el perfil de estas cintas, se usaron unos clips de cinta metálica como sujetadores. Se cortaron tiras de cintas de magnesio de 3 cm. de largo. estas cintas se sujetaron por medio de los clips en cada extremo, se introdujeron en un molde cilíndrico con forma de tubo de 3 cm. de diámetro por 4 cm. de altura. Para evitar confusiones

posteriores en el manejo de las probetas, se introdujo en el molde una etiqueta conteniendo la designación de la aleación. Se vertió la resina en el molde, hasta que esta cubriera perfectamente la aleación y la etiqueta. La preparación de la resina se realizó en las siguientes proporciones, las cuales, son apropiadas para que las probetas resulten transparentes, sin abundancia de burbujas y endurezcan correctamente.

- 1) 100 g de resina cristalina
- 2) 30 g de monómero de estireno
- 3) 1.5 g de catalizador para resina
- 4) 1 g de acelerador

Después de que se vertió la resina en los moldes se dejaron en proceso de fraguado, expuestas al aire libre, y al cabo de 6 horas estas habían logrado endurecer correctamente para poder extraerlas del molde. Las paredes del molde cilíndrico, se untaron previamente con aceite vegetal para evitar que la resina de las probetas se adhiriera al molde y así facilitar su separación.

Desbaste y Pulido de las Probetas

El desbaste de las probetas se hizo con lijas de esmeril del número 80, el trabajo de desbaste consiste únicamente en eliminar las capas de resina, que durante el montaje, quedan encima del material de magnesio. Después del desbaste las muestras deben pulirse. El pulido es un trabajo que exige mayores cuidados en este tipo de aleaciones con el fin de prevenir los problemas de oxidación los cuales son muy intensos por tratarse de elementos aleantes demasiado electropositivos. Para poder hacer un pulido correcto el cual nos permita revelar una microestructura bien definida con escasa oxidación, se usó como lubricante una mezcla de tres partes de glicerina por una de agua. Durante la etapa de pulido, se emplearon lijas del número 240, 320, 400, 500 y 600. Las probetas se lavan con agua y alcohol y se pasan al pulido final el cual se realiza en paños microcloth. Sobre los paños microcloth se pone una mezcla de alúmina (primeramente se usa alúmina de 0.3 micrones y posteriormente se concluye el pulido con alúmina fina de 0.05 micrones), esta mezcla consiste de una parte de alúmina con una parte similar de glicerina y una cantidad mínima de agua, la probeta se hace girar en el sentido contrario al del disco de manera muy suave, la presión ejercida sobre la probeta debe ser moderada para evitar formación de rayas o sobrecalentamientos del material, finalmente se lava la probeta, si es posible, con ultrasonido, para ello se coloca la muestra en un vaso de precipitado conteniendo alcohol y este a su vez se

introduce en el recipiente del ultrasonido, después de 5 a 10 minutos se retira la muestra del ultrasonido, se seca en un soplo de aire y de esta manera queda lista para hacer las observaciones microscópicas deseadas.

Cuando se desea una superficie libre de rayas para hacer una examinación minuciosa sin reactivos de ataque, es conveniente utilizar un pulido electrolítico. Este es bueno para pulir piezas grandes. Barras completas de magnesio pueden ser pulidas electrolíticamente en 4 u 8 horas. Para pulido electrolítico de aleaciones de magnesio se usan cátodos convencionales de acero inoxidable. El electrolito consiste de tres partes de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% y 5 partes de etanol al 95% ambos enfriados a una temperatura de 2 grados centígrados antes de mezclarse. El cátodo y las muestras deben estar separadas 20 mm dentro del baño, se aplica un voltaje de 3 volts durante 50 segundos, para después reducirlo a 1.5 volts y mantenerlo constante hasta que se consiga el acabado deseado.

Ataque químico

Los reactivos de ataque y los tiempos de ataque usados para la microexaminación dependen de la composición, condición física y tratamiento térmico de la muestra. El tiempo de ataque para las muestras de colada ha variado entre 5 y 10 segundos y hasta 60 segundos para las muestras que contienen tratamiento térmico. El

ataque de las muestras de magnesio con glicol se lleva a cabo lentamente, sin embargo, es apropiado para hacer un ataque selectivo de los granos, el tiempo para revelar las microestructuras con este reactivo varían entre 15 y 20 segundos en las muestras de colada. A las muestras con tratamiento térmico, el glicol, no las ataca lo suficiente para revelar con nitidez las microestructuras existentes. Para aleaciones coladas con tratamiento térmico, el reactivo de ataque satisfactorio ha sido el ácido acético-glicol o ácido acético-picral. (ver tabla de reactivos, 2.1). El ácido fosfórico con picral al 6% ennegrece la solución sólida de magnesio y deja otras fases sin cambio alguno, la cantidad de ennegrecimiento es función de la saturación de la solución sólida, este reactivo de ataque es útil particularmente para hacer una estimación rápida de la cantidad de fase secundaria no disuelta con el tratamiento térmico de solubilización, dado que el contraste se produce entre la matriz que es la parte oscura y la fase secundaria que se mantiene sin atacar. La muestra se sumerge en el reactivo de ataque, siendo suficiente con sumergir la superficie que se está estudiando, el tiempo de ataque varía entre unos 10 y 20 segundos, uno puede juzgar el ataque por lo oscuro que se pone la superficie atacada. Una vez atacada la muestra se lava con alcohol, luego se lava con agua, se vuelve a lavar con alcohol y finalmente se seca con aire. Si la muestra se lava directamente con agua aparecen ligeras manchas y se pierde contraste. Las manchas en la superficie pueden aumentarse si se sumerge la muestra en el reactivo de ataque y luego se expone al secado con aire.

REACTIVO	COMPOSICION	PROCEDIMIENTO DE ATAQUE	CARACTERISTICAS
1) Nital	1 a 5 ml de HNO ₃ conc. 100 ml de etanol	sumergir la muestra unos seg. lavar en agua, después en alcohol y secar.	revela la estructura general
2) Glicol	1ml de HNO ₃ conc. 24 ml de agua, 75 ml de etilenglicol	sumergir la muestra y frotar la superficie con algodón por 3 o 5 seg. y hasta 1 min. para piezas con t. term. lavar y secar	muestra la estructura general y revela constituyentes en Mg de tierras raras y de aleaciones con Th
3) Acético-Glicol	20 ml HAC, 1ml de HNO ₃ conc. 60 ml de etilenglicol, 20ml de agua.	sumergir la pieza y agitar suavemente por 1 a 3 seg. para piezas de colada o envejecidas y 1min. para piezas con t. term. lavar y secar	muestra la estructura general y frontera de grano en piezas con t. term. muestra frontera de grano en aleaciones de Mg con tierras r.
4) HF	10 ml de HF al 48% 90ml de agua.	sumergir la muestra 1 a 2 seg. lavar en agua, después en alcohol y secar	obsurece las fases de Mg ₁₇ Al ₁₂ , dejando sin atacar al Mg(Al,Zn) ₄₉
5) Picral-Acetic	5ml de ácido acético, 6gr de ácido pícrico, 10ml de agua y 100 ml de etanol.	sumergir la muestra con agitación suave hasta que la superficie se obscorezca. Lavar en alcohol y secar.	es un reactivo universal. Define fronteras de grano en casi todas las aleaciones, revela defectos de trabajado en frío.
6) Ácido pícrico	0.6gr de ácido pícrico, 10ml de etanol al 90% y 90ml de agua.	se sumerge la pieza 15 a 30 seg. se lava en alcohol y se seca.	se usa antes del HF para obscorecer la matriz y tener mejor contraste.

Tabla 2.1 REACTIVOS DE ATAQUE PARA ALEACIONES DE MAGNESIO

MICROSCOPIA OPTICA

Las muestras de magnesio, que se prepararon previamente para revelar su microestructura, se observaron primeramente en el microscopio óptico, con el objeto de definir las diferentes microestructuras presentes en estas aleaciones de magnesio, obtenidas por solidificación rápida, así como también, definir la forma y tamaño de granos desarrollados en estas aleaciones. Además, por medio del microscopio se tomaron fotografías, en películas kodak 110, las cuales muestran en forma bien definida el crecimiento de granos columnares en estas aleaciones. Para lograr mayor resolución de detalles, estas muestras se observaron, posteriormente, en un microscopio electrónico de barrido, (scannin microscope JEOL JSM-P200) por medio del cual, gracias a su gran potencia resolutive, es posible detectar precipitados muy finos y observar detalles en frontera de grano. Con este microscopio se tomaron fotografías a diferentes aumentos en películas kodak de 5 x 4 pulgadas, de las microestructuras desarrolladas en estas muestras. Estas fotografías se muestran en la sección de resultados.

Microdureza Vickers

Se midió la microdureza de las aleaciones en cuestión de la siguiente manera: Para medir la dureza Vickers se utilizó un microdurómetro MAT-2 MATSUZAWA con una pirámide de diamante de base cuadrada la cual da impresiones geoméricamente similares bajo cargas diferentes. Además se puede confiar plenamente en los penetradores de diamante para cualquier tipo de material, ya que no se deforman bajo presión como sucede con los penetradores de acero. En esta prueba la longitud diagonal de la impresión rómbica se midió por medio de una lente especial integrada al microdurómetro, por medio de la lente se pueden ver dos líneas paralelas, la separación de estas líneas se puede variar por medio un tornillo micrométrico que posee el microdurómetro, para medir la longitud de la diagonal impresa en la muestra, la separación de las líneas se ajusta a la longitud de la diagonal y la longitud se lee sobre el mismo tornillo micrométrico. Las longitudes de las dos diagonales del rombo se promediaron y la longitud media obtenida de 10 mediciones, hechas en la superficie de los granos columnares, se convirtió a número de dureza Vickers mediante el uso de tablas de dureza Vickers.

El procedimiento para determinar las fases presentes de las aleaciones de magnesio y los parámetros de red de sus estructuras cristalinas consiste en los siguientes puntos:

- 1) Preparación de las muestras para rayos-X
- 2) Obtención de los patrones de difracción de rayos-X
- 3) Mediante el empleo de tablas de referencia de patrones de difracción, se procede a determinar las fases presentes comparando las distancias interplanares determinadas por rayos-X y las reportadas en las targetas JCPDS.
- 4) Se determina la estructura cristalina de las fases presentes mediante microscopía electrónica de transmisión.
- 5) Una vez que se conoce la fase presente y su estructura cristalina, se determinan los parámetros de red mediante fórmulas determinadas para cada estructura.

La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera: se cortaron cintas de 1cm de largo. Estas cintas se montaron en un cubre objetos. Se enviaron luego al Instituto de Física de la UNAM para obtener sus difractogramas.

Identificación de fases cristalinas.

La identificación de fases cristalinas usando la técnica de difracción de rayos-X, está basada en la comparación de los patrones de difracción desconocidos con los valores estandares coleccionados por la JCPDS⁴⁹. El manual técnico que sirvió como guía para tener una idea aproximada de las fases cristalinas presentes a partir de los patrones de difracción obtenidos es el manual de Hanawalt³¹. El manual de Hanawalt contiene una lista completa de fases cristalinas. Estas fases corresponden a las mismas que aparecen en las tarjetas de JCPDS, en este manual se reportan 8 distancias interplanares correspondientes a las líneas de mayor intensidad del difractograma. El manual ha sido ordenado en grupos y subgrupos y en función de éstos podemos darnos una idea de las fases existentes. En seguida postulamos hipótesis de los posibles compuestos presentes, buscamos sus targetas JCPDF y comparamos los valores de distancia interplanar contenidos en la targeta con los valores determinados por rayos-X, para determinar el compuesto.

Determinación de los parámetros de red

En el caso de la determinación del parámetro de red, si el tipo de estructura cristalina de la fase en cuestión se conoce el procedimiento se simplifica considerablemente. El espaciamiento interplanar está relacionado con el parámetro de red y con los índices de Miller y esta relación depende de la estructura cristalina que presente el material, a continuación presento las relaciones usadas para las celdas cúbica, hexagonal compacta y tetragonal:

celda cúbica: $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$

celda HCP: $d_{hkl} = \{ (4/3a^2) (h^2 + k^2 + hk) + (l^2/c^2) \}^{-1/2}$

celda tetragonal: $d_{hkl} = \{ (h^2 + a^2) + (k^2 + a^2) + (l^2/c^2) \}^{-1/2}$

Con las fórmulas anteriores calculamos los valores de a y c de las estructuras cristalinas de las aleaciones de magnesio y encontramos la relación c/a .

Los difractogramas obtenidos de las aleaciones de Mg-Li, Mg-Ce y Mg-Y son presentados en el apéndice A, y las fases cristalinas reportadas por estos difractogramas se describen en la sección de resultados y los cálculos para la determinación de los valores de los parámetros de red de las estructuras

cristalinas de las aleaciones de magnesio se reportan en el apéndice A.

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Aplicando los métodos de análisis de transmisión electrónica, es posible reforzar y reconfirmar la información obtenida por difracción de rayos-x. Por medio de los patrones de difracción electrónica se puede determinar la estructura cristalina de las fases presentes en las aleaciones extraligeras de magnesio, así como también se pueden evaluar los parámetros de red de estas estructuras, además de esto, se obtiene por medio de microscopía electrónica de transmisión micrografías de puntos específicos del material, los cuales pueden ser: precipitados muy pequeños, detalles en frontera de grano, inclusiones, etc. El procedimiento usado es el siguiente:

1. Preparación de la muestra. Deben ser muestras suficientemente delgadas para que los electrones penetren en su interior sin una pérdida excesiva de energía. Si estas se preparan mecánicamente no es aconsejable que sean mas delgadas de 100 micras para evitar daños en su microestructura. En los casos en que se requieran muestras más delgadas, deben prepararse electrolíticamente.
2. Obtención de los patrones de difracción de electrones

3. indexar los patrones de difracción. Esto se puede hacer, en el caso más simple, comparando los patrones desconocidos con patrones de difracción estándares característicos de las estructuras bcc, fcc hcp, etc.
4. determinación de las distancias interplanares mediante la ecuación de Bragg.

Los estudios de microscopía electrónica se realizaron en el microscopio electrónico de transmisión propiedad del Instituto de Física de la UNAM. Los parámetros de este microscopio son los siguientes:

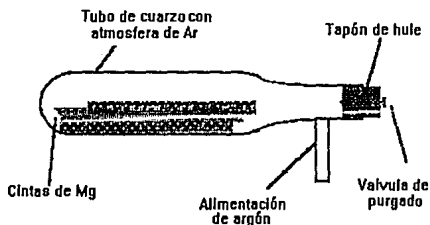
- a) $l = 76 \text{ cm}$. Corresponde a la distancias desde el ánodo emisor de electrones hasta donde se encuentra la película fotográfica.
- b) Voltaje = 100 kv
- c) $\lambda = 0.0037 \text{ Nm}$. = 0.037 \AA cuando se trabaja con un voltaje de 100 kilovolts.

La constante de cámara es el producto de la longitud de onda de los electrones emitidos por la distancia que hay entre el ánodo emisor y la película fotográfica. Esta constante es calibrada previamente.

$$\begin{aligned} \text{Constante de cámara} &= 0.037 \text{ \AA} \times 76 \times 10^8 \text{ \AA} = 2.812 \times 10^8 \text{ \AA}^2 \\ &= 2.81 \text{ cm}. \end{aligned}$$

TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN ALEACIONES DE Mg

El tratamiento térmico de estas aleaciones se realizó en una atmósfera inerte, para evitar la ignición y oxidación de las cintas de magnesio. Para esto se cortaron secciones de 8 centímetros de largo, luego, fueron envueltas en papel metálico de aluminio de manera que no pudiera penetrar ningún líquido y mojarlas. En seguida se metieron en un tubo de cuarzo sellado en un extremo y con un dispositivo de inyección de argón y una válvula de purgado en el otro extremo. Esto se ilustra en la siguiente figura:



Dispositivo para tratamiento térmico

Este dispositivo para dar tratamiento térmico a las aleaciones de magnesio nos permitió generar un flujo de gas argón aún cuando el dispositivo, conteniendo las muestras se introdujo en la mufla. Por este mecanismo se generó una atmósfera inerte alrededor de las cintas de magnesio dentro de la mufla. La mufla se precalentó a la temperatura correspondiente al tratamiento térmico, en seguida se metieron grupos de muestras en el dispositivo de cuarzo, se purgó este dispositivo con gas argón y en seguida se introdujo a la mufla, la cual ya estaba a la temperatura requerida. Sucesivamente se aplicaron tratamientos térmicos isocrónicos de 60 minutos de duración a las temperaturas de 100, 200, 300, 400 y 500°C. A los 60 minutos de permanecer las cintas a una temperatura constante, se retiraron de la mufla y se enfriaron inmediata y rápidamente en agua fría. Finalmente cada una de las muestras se preparó metalográficamente para ser estudiadas por microscopía y difracción de rayos X, así como también se sometieron a su respectivo ensayo de dureza. Los resultados son descritos en el siguiente capítulo.

PROPIEDADES MECANICAS DE ALEACIONES
EXTRALIGERAS DE MAGNESIO



CAPITULO TRES

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. MICROSCOPIA OPTICA
2. DIFRACCION DE RAYOS-X
3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION
4. TRATAMIENTOS TERMICOS
5. MICRODUREZA

MICROSCOPIA OPTICA

Microestructuras

Para referimos a las microestructuras de las aleaciones de Mg-Li, Mg-Ce y Mg-Y, debemos de tomar en cuenta que estamos tratando con dos tipos de aleaciones de acuerdo a sus condiciones de trabajo, es decir aleaciones en estado de colada y aleaciones con tratamiento térmico, ambas solidificadas rápidamente. Sin embargo los resultados observados por microscopía óptica nos permiten afirmar que el tratamiento térmico aplicado a estas

aleaciones no tiene ninguna influencia en la morfología de la microestructura general de estas aleaciones. No podemos decir lo mismo en cuanto a microconstituyentes, dado que el tratamiento térmico ha propiciado la nucleación y crecimiento de precipitados, en algunas de estas aleaciones.

Las siguientes fotografías muestran las microestructuras desarrolladas en las aleaciones de Mg-Li, Mg-Ce y Mg-Y fabricadas por solidificación rápida mediante el método de bloque frío.



Foto 3.1 Crecimiento columnar en la aleación Mg 1% Li en condición de llegada. Obtenido por solidificación rápida. 50 aumentos

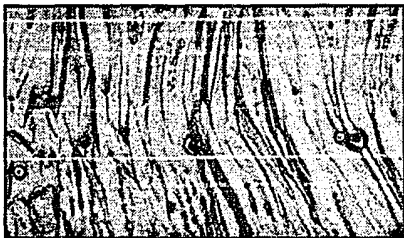


Foto 3.2 Crecimiento columnar en la aleación Mg 5% Li con tratamiento térmico a 300°C. Obtenido por solidificación rápida. 50 aumento



Foto 3.3 Crecimiento columnar en la aleación Mg 10% Ce con tratamiento térmico a 100 °C. Obtenido por solidificación rápida. 20 aumentos

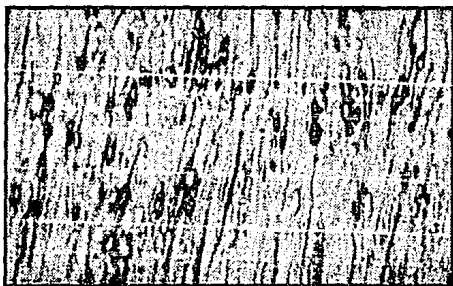


Foto 3.4 Crecimiento columnar en la aleación Mg 5% Li en condición de llegada. Obtenido por solidificación rápida. 100 aumentos

En las fotografías anteriores observamos granos columnares en las aleaciones de magnesio con litio, con cerio y con ytrio, cada una de estas aleaciones fue solidificada rápidamente mediante la técnica de bloque frío. La extracción de calor por el proceso de bloque frío es demasiado rápido (hasta un millón de °C/seg) por lo cual se consigue un subenfriamiento térmico en estas aleaciones suficientemente grande para generar un crecimiento dendrítico de estos granos. En las siguientes fotografías podemos apreciar la formación dendrítica de estas aleaciones.



Foto 3.5: Crecimiento dendrítico en la aleación Mg 5% Li solidificada rápidamente por la técnica de bloque frío 400 aumentos

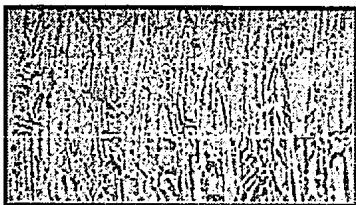


Foto 3.6 Crecimiento dendrítico de la aleación Mg 10% Y solidificada rápidamente por la técnica de bloque frío. 400 aumentos



Foto 3.7 Crecimiento dendrítico en la aleación Mg 10% Ce solidificada rápidamente por la técnica de bloque frío. 400 aumentos

El resultado de estas estructuras es comprensible si analizamos los sucesos que ocurren durante la solidificación de estas aleaciones por el método de bloque frío: Al entrar en contacto el metal fundido de estas aleaciones con un disco de cobre enfriado con agua, se produce una rápida extracción de calor por conducción, en dirección perpendicular a la superficie del disco de cobre, el enfriamiento violento del metal líquido produce un subenfriamiento en el líquido al inicio de la solidificación, este subenfriamiento térmico constituye la fuerza impulsora para que broten troncos dendríticos en dirección paralela al flujo de calor. Al momento de solidificar los primeros brazos dendríticos sucede una recalcificación en el líquido que rodea la intercara, esto debido al calor latente de fusión que se desprende de la solidificación. Eso provoca una inversión de la temperatura de manera que ahora la temperatura del líquido delante de la intercara sólido-líquido se incrementa conforme se aleja de la intercara. Esto disminuye el sobreenfriamiento inicial, dificultando o impidiendo de esta manera los procesos de nucleación, dando paso al crecimiento de los granos.

Como el espesor de las cintas formadas es muy pequeño se facilita la conducción de calor a través de la intercara sólido-líquido, de manera que el calor latente de fusión, generado en la intercara es desalojado rápidamente en la misma dirección del flujo del calor. Esto favorece el crecimiento de grano en forma columnar dado que durante el proceso de solidificación se mantiene un gradiente de temperatura positivo, esto significa que

el metal solidificado está a menor temperatura que el metal líquido, entonces el calor fluye direccionalmente desde el metal líquido hacia el disco de cobre y los granos crecen paralelamente al flujo de calor en sentido opuesto. Esto granos siguen creciendo hasta encontrarse con granos vecinos que vienen creciendo desde el extremo opuesto. De la literatura sabemos que el crecimiento dendrítico es anisotrópico esto significa que existen direcciones preferenciales de crecimiento sobre las cuales crecen los brazos dendríticos. Estas direcciones de crecimiento dendrítico dependen de la estructura cristalina, para el caso de las aleaciones de magnesio la estructura cristalina de éstas es hexagonal compacta y sus direcciones preferenciales de crecimiento dendrítico se muestran en la tabla 3.1 de la siguiente página.

Tabla 3.1 Direcciones preferenciales de crecimiento dendrítico

ESTRUCTURA	ORIENTACION DENDRITICA	EJEMPLO
FCC	$\langle 100 \rangle$	Al
BCC	$\langle 100 \rangle$	Fe delta
BCT	$\langle 110 \rangle$	Sn
HCP	$\langle 0001 \rangle$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	Mg H ₂ O (nieve)

Difracción de rayos-X

A través de la solidificación rápida la aleación de magnesio con 1% de Litio presenta únicamente la fase alfa, esta es una solución sólida sustitucional de átomos de litio en la red del magnesio. la cual presenta una estructura cristalina hexagonal, igual a la del magnesio, aunque con diferentes parámetros de red.



Foto 3.8 Mg 1% Li. estructura policristalina de la solución sólida alfa. 200 aumentos.

La difracción de rayos X de la aleación de magnesio con 5% de litio, solidificada rápidamente, ha mostrado la fase alfa magnesio como en el caso anterior mas pequeñas cantidades de una segunda fase correspondiente a la fase beta de estructura cristalina cúbica. Sin embargo los parámetros de red de la fase alfa magnesio se han visto modificados como efecto del incremento del contenido de litio, estos cambios en los parámetros de red tienden a disminuir la relación c/a. Estos efectos del Li los podemos ver en las tablas: 3.2, 3.3 y 3.4



Foto 3.9 Mg 5%Li. Presenta una Solución sólida alfa (zonas oscuras) y una solución beta (zonas claras). 200 aumentos

La aleación de Mg con 10% Li muestra una fase beta de estructura cristalina cúbica debido al incremento del contenido de litio, esta fase es una solución sólida de litio en magnesio en la cual predomina la estructura cristalina del litio. al mismo tiempo está presente la fase alfa de estructura hexagonal. Cuando el contenido de litio excede por más de 10 % en peso se tiene únicamente una solución sólida con estructura cúbica pero con diferentes parámetros de red que los de litio. Esto nos hace concluir que la adición de litio en el magnesio induce la reducción de las dimensiones de la celda unitaria hexagonal, es decir, los ejes a y c disminuyen conforme aumenta el contenido de litio esto hace que el valor c/a disminuya también, dado que c disminuye en mayor proporción que a.



Foto 3.10 Mg 10% Li. Esta estructura está compuesta de dos fases: fase alfa (zona oscura) y la parte clara es fase beta. 100 Aumentos

Mg con 10% Ce en esta aleación de solidificación rápida, está presente una solución sólida identificada como fase alfa de estructura hexagonal, cuyos parámetros de red presentan ligeras desviaciones de los valores correspondientes al magnesio puro. además se encuentra un compuesto intermetálico del tipo electrónico el cual corresponde a $Mg_{17}Ce_2$. Este compuesto presenta una estructura cristalina hexagonal.



Foto 3.11 Mg 10% Ce. Esta microestructura presenta la fase alfa (zonas oscuras) y un compuesto intermetálico (zonas claras). 100 aumentos.

Mg con 10% de ytrio : Los procesos de solidificación rápida desarrollan en esta aleación una fase alfa con parámetros de red similares a los que presenta la fase alfa del magnesio puro. Además se encuentra presente un compuesto intermetálico que corresponde a la fórmula $Mg_{24}Y_5$, el cual presenta una estructura cristalina cúbica.

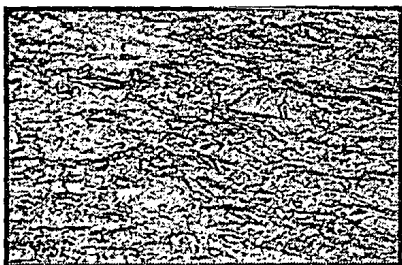


Foto 3.12 Mg 10% Y. Estructura compuesta de fase alfa magnesio (zona oscura) y compuesto intermetálico (zona clara) 200 aumentos.

Mediante los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, fue posible determinar los valores de los parámetros de red de cada una de las aleaciones extraligeras de magnesio tanto en condición de colada como con tratamiento térmico. La influencia de cada uno de los elementos aleantes en las dimensiones de la celda hexagonal del magnesio es manifestada en las siguientes tablas (3.2, 3.3 y 3.4) las cuales muestran el comportamiento de dichos parámetros y la relación entre ellos. Es preciso observar que el litio tiende a disminuir los valores de a y de c y paralelamente disminuye la relación c/a , conforme aumenta la concentración de Li.

Tabla 3.2. Comportamiento de los parámetros de red en la fase alfa hexagonal de las aleaciones de Mg y su relación c/a . En condición de colada.

ALEACION	a	c	c/a
Mg	3.2095	5.2104	1.623
Mg1%Li	3.2011	5.1928	1.622
Mg5%Li	3.2115	5.1700	1.611
Mg10%Li	3.1823	5.1265	1.610
Mg10%Ce	3.2073	5.2084	1.623
Mg10%Y	3.2118	5.2052	1.620

Tabla 3.3 Comportamiento de los parámetros de red en la fase alfa hexagonal de las aleaciones de Mg y su relación c/a. Con tratamiento térmico a 200°C

ALEACION	a	c	c/a
Mg	3.2095	5.2104	1.623
Mg1%Li	3.1992	5.1764	1.618
Mg5%Li	3.186	5.1288	1.610
Mg10%Ce	3.2053	5.174	1.614
Mg10%Y	3.2087	5.2076	1.622

Tabla 3.4 Comportamiento de los parámetros de red en la fase alfa hexagonal de las aleaciones de Mg y su relación c/a. Con tratamiento térmico a 300°C.

ALEACION	a	c	c/a
Mg	3.2095	5.2104	1.623
Mg1%Li	3.2045	5.1892	1.619
Mg5%Li	3.181	5.130	1.612
Mg10%Ce	3.2053	5.174	1.614
Mg10%Y	3.2099	5.2138	1.624

Las operaciones matemáticas para determinar los valores de los parámetros de red, reportados en las tablas anteriores pueden ser revisados en el apéndice A, aquí aparecen ejemplos ilustrativos para evaluar dichos parámetros.

Los resultados de difracción de rayos-X mostrados en las páginas anteriores muestran que el valor de los parámetros de la red hexagonal del magnesio: c y a disminuyen con el incremento en el contenido de litio, además se tiene que el parámetro c disminuye más rápidamente que el parámetro a , consecuentemente la relación axial c/a también es disminuida.

Ahora es necesario relacionar el efecto que causa el litio en los parámetros de red del magnesio con el comportamiento de las propiedades mecánicas de la aleación magnesio litio.

Sabemos que el magnesio tiene una estructura hexagonal compacta que posee un número reducido de elemento de deslizamiento. Cuando se produce una deformación del magnesio, esta ocurre por deslizamiento de las dislocaciones a través de sistemas de deslizamiento anisotrópico, es decir que para el caso de metales con estructura cristalina HCP, como es el caso del magnesio, el deslizamiento ocurre únicamente sobre los planos basales cuyos índices de Miller son (0001) y en la dirección $\langle 1120 \rangle$. Por lo tanto sabemos que la estructura del magnesio es muy limitada en sistemas de deslizamiento, esto

tiene mucho que ver con su mala ductilidad y su gran dificultad para laminarse, por esta razón el efecto que tiene el litio sobre la estructura cristalina del magnesio viene a ser de gran importancia para mejorar la ductilidad del magnesio.

El litio forma una solución sólida con el magnesio, esta solución sólida presenta una estructura cristalina HCP cuyos valores de los parámetros a y c son menores que los que presenta el magnesio puro, el valor de la relación axial también es disminuido. El valor de c/a para el magnesio puro es de $1.623A^\circ$ (selected powder diffraction data of metal and alloys vol. 1) , la solución sólida de Mg-Li tiene una relación c/a de $1.61A^\circ$. (tabla 3.2, 3.3 y 3.4). Es importante mencionar que la relación axial del magnesio no se ve modificada por los tratamientos térmicos de 100 a 500 °C. La reducción de la relación axial c/a es un efecto singular de la adición de litio y significa que la distancia entre los planos basales es reducida. Esto debe dar como resultado que la densidad atómica de los planos prismáticos (1010) tiendan a ser igual o superior a la de los planos basales (0001) . Ahora si tomamos en cuenta los modelos que consideran los esfuerzos de Peierls⁴⁷, los cuales aseguran que los planos de mayor densidad de empaquetamiento y de mayor separación serán los planos de deslizamiento preferenciales, podemos ahora esperar que el deslizamiento ocurra sobre los planos prismáticos (1010) o conjuntamente con los planos basales. Finalmente del análisis

anterior y de los resultados obtenidos, podemos inferir que si el litio contribuye a disminuir el potencial de Peierls y promueve sistemas de deslizamiento distintos a los planos basales se puede obtener un buen grado de mejoramiento en la capacidad de laminación del magnesio como consecuencia de una mejor ductilidad.

Tratamientos térmicos.

Las aleaciones de magnesio tratadas térmicamente mostraron un incremento en los valores de dureza conforme se incrementa la temperatura, hasta alcanzar un valor máximo y después comienzan a disminuir estos valores (ver tabla de dureza 3.5). Si nos apoyamos en los diagramas de equilibrio de estos tres sistemas de aleaciones Mg-Li, Mg-Ce y Mg-Y, podemos observar que las temperaturas que usamos en estos tratamientos térmicos, ninguna y en ninguna de las aleaciones tratadas se cruza la línea solvus, por lo tanto no se lleva a cabo ninguna redisolución de fases que nos hiciera pensar en un envejecimiento artificial o natural, sin embargo no podemos perder de vista que las aleaciones que nos ocupan no fueron solidificadas al equilibrio y que durante la solidificación rápida no se tiene tiempo como para permitir que se difundan los átomos de soluto y consecuentemente se generan fases solidificadas fuera del equilibrio y como consecuencia de ésto, podemos observar algunas transformaciones durante el tratamiento térmico. Las dos

principales manifestaciones de estas transformaciones en estado sólido que se observaron fue el incremento de la dureza y la precipitación de fases secundarias. En las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión son detectados algunos de los precipitados en estas aleaciones. Estos precipitados fueron observados principalmente en los bordes de grano, y en menor cantidad aparecen en el centro de los granos, la geometría de estos precipitados tiende a ser equiaxial, en las siguientes fotografías por microscopía electrónica podemos observar dichos precipitados.

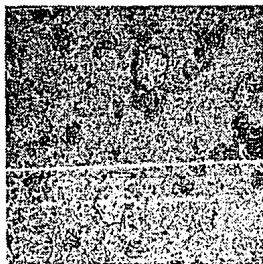


Foto 3.13 *precipitados de fase beta en la aleación magnesio 5% litio fotografiados por microscopía electrónica. 1000 aumentos.*

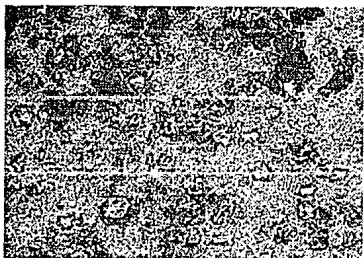


Foto 3.14 Precipitados presentes en la aleación magnesio 10% litio. Observados por microscopía electrónica. 1000 aumentos

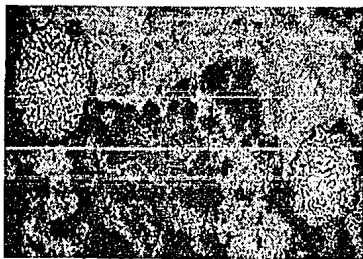


Foto 3.15 Precipitados en frontera de grano en la aleación magnesio 10% ytrio. Observados por microscopía electrónica. 2000 aumentos.

Dureza

Los valores de dureza de las aleaciones fueron influenciados tanto por la composición de las aleaciones como por la temperatura del tratamiento térmico. La aleación que mostró mejor respuesta al endurecimiento fue la de magnesio-litio.

La dureza de las aleaciones Mg-Li se incrementó con el aumento de la temperatura, y también lo hizo con el incremento del contenido de litio.

La tabla de microdurezas obtenida (tabla 3.5) muestra que la dureza de la aleación Mg-1%Li en peso es la que presenta menor valor de dureza y la aleación con 5% en peso de litio presenta mayor dureza que la anterior, mientras que la aleación con 10% en peso de litio es la que presenta la mayor dureza.

Los resultados anteriores podemos relacionarlos con los constituyentes obtenidos en cada una de las aleaciones y así tener una explicación de las causas que producen tal variación de dureza en estas aleaciones. La aleación Mg-1%Li, microestructuralmente está constituida de una solución sólida alfa compuesta de átomos de litio disueltos en la red cristalina del magnesio y debido a que se trata de cristales monofásicos su dureza es relativamente baja.

La aleación de magnesio con 5% de litio es una aleación cuya microestructura está constituida por dos fases: una fase alfa con estructura cristalina HCP y pequeñas cantidades de una fase beta con estructura cúbica. La presencia de cristales de una fase secundaria beta en esta aleación es la causa principal del incremento de dureza con respecto a la aleación anterior Mg-1%Li

La aleación con 10% de litio al igual que la aleación anterior presenta dos fases: fase alfa y fase beta. En esta aleación la cantidad de fase beta es mas abundante que en la aleación Mg-5%Li y como consecuencia de ésto la dureza de esta aleación es superior a la dureza de la anterior. Los valores de dureza de estas aleaciones se pueden ver en la tabla 3.5

Los resultados anteriores muestran un comportamiento claro y evidente desde un punto de vista teórico, dado que la teoría de endurecimiento por precipitación establece que la presencia de precipitados conduce a una interacción con las dislocaciones, aseverando que éstos dificultan su movimiento. De esta manera se requiere de un mayor esfuerzo del requerido en una red homogénea, para que las dislocaciones se muevan a través de la red cristalina.

Por otro lado todas las aleaciones con tratamiento térmico mostraron curvas de endurecimiento en las cuales, a temperaturas moderadas, la dureza asciende y a temperaturas mas elevadas la dureza desciende. Ver gráficas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5

La gráfica 3.1 corresponde a la aleación magnesio con 1% de litio. Esta aleación es una solución sólida de litio en magnesio, y la tabla 3.5 muestra que a 100 y 200 °C la dureza se incrementa. A 300 °C la dureza desciende considerablemente y posteriormente es poco afectada por la temperatura. Para explicar el comportamiento anterior de la dureza como función de la temperatura, es necesario relacionar el proceso de solidificación de estas aleaciones (solidificación rápida por el método de bloque frío) con el tratamiento térmico. Durante la solidificación rápida de la fase alfa los átomos de soluto (Li) no tienen tiempo de difundir hacia los defectos cristalinos de la red, como ocurre normalmente en un proceso de solidificación al equilibrio, en donde los átomos de soluto son atraídos por el campo de esfuerzos de las dislocaciones. De tal manera que cuando esta aleación se calienta a 100 °C se promueve una difusión de átomos de soluto hacia las dislocaciones dando origen a una atmósfera de dislocaciones. Esta atmósfera exige que se requiera de un mayor esfuerzo para poder mover las dislocaciones a través de la retícula cristalina, dando como consecuencia un incremento en la dureza. La densidad de átomos de soluto en la atmósfera de una dislocación depende de la velocidad de difusión de estos átomos y como la velocidad de difusión es una función directa de la temperatura, encontramos que a la temperatura de 200 °C la dureza de la aleación Mg-1%Li se incrementó significativamente en relación a esta misma aleación tratada a 100 °C. A temperaturas mayores a 300 °C la dureza descendió lo cual significa que a temperaturas

mayores las atmósferas de dislocaciones comienzan a dispersarse, poniendo en libertad de movimiento a las dislocaciones.

Las aleaciones de magnesio con ytrio y cerio mostraron un endurecimiento mas ligero que el litio durante el tratamiento térmico. La microestructura de estas aleaciones presentó los siguientes constituyentes: Para magnesio con 10% de ytrio se encontró una región de dos fases con fase alfa y un compuesto intermetálico del tipo electrónico, $Mg_{24}Y_5$. Para el cerio se encontró también una zona bifásica compuesta de fase alfa y un compuesto intermetálico también del tipo electrónico. $Mg_{17}Ce_2$. La respuesta al endurecimiento de estas aleaciones es muy poco sensible a la temperatura, esto es debido a la baja solubilidad que presentan estos elementos en el magnesio y a la gran estabilidad de estos compuestos intermetálicos a temperaturas elevadas.

Tabla 3.5 microdureza

Aleación	Llegada	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Mg1%Li	41.9±7.8	43.8±3	47.7±3.3	38.4±4	41.5±3.1	41.8±3.7
Mg5%Li	55.9±2.2	59.5±7.3	55.4±9.6	44.8±7.3	48.9±4.7	46±6.8
Mg10%Li	53.3±6.2	55.8±6.8	67.1±7.2	45.3±7.8	49.8±6.8	45.3±5.3
Mg10%Ce	32.6±2.5	35.2±6.6	31.3±4.7	36.6±2.5	33.4±3.9	30.6±3.9
Mg10%Y	51.1±8.4	52.4±2.3	56.4±7.5	52.6±7.2	42.7±9	44.5±6.2

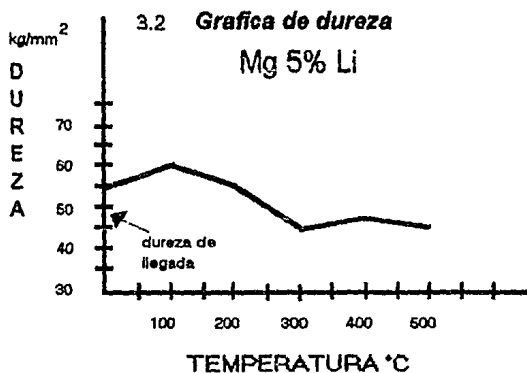
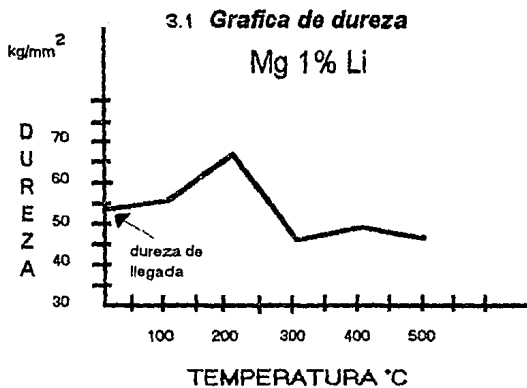
Esta tabla nos muestra que los valores de dureza de cada una de estas aleaciones se incrementan hasta un valor máximo con la temperatura, posteriormente la dureza comienza a descender hasta una valor que se mantiene mas o menos estable.

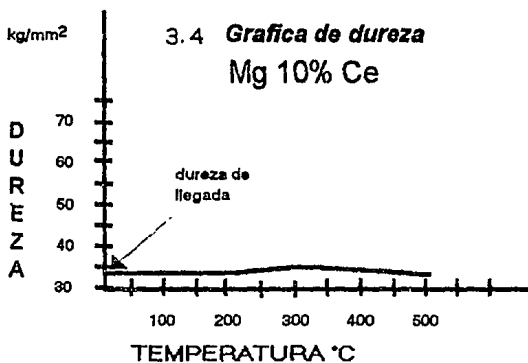
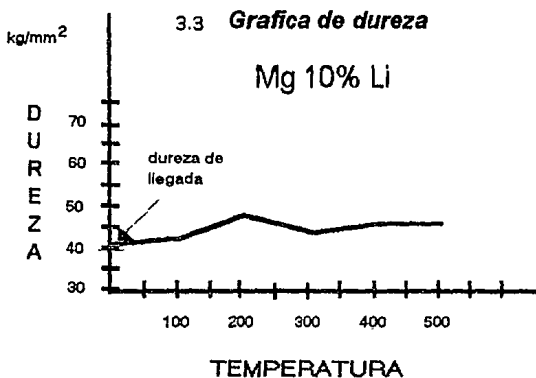
DUREZA SOLIDIFICACION NORMAL		DUREZA SOLIDIFICACION RAPIDA	
ALEACION	DUREZA Kg/mm ²	DUREZA MAXIMA Kg/mm ²	VARIACIÓN DE LA DUREZA POR SR (%)
Mg 1% Li	53.5	47.7	-10
Mg 5% Li	55	59.5	8.88
Mg 10% Li	65	67.1	3
Mg 10% Y	49.9	56.4	13.02
Mg 10%Ce	38	36.6	-3.6

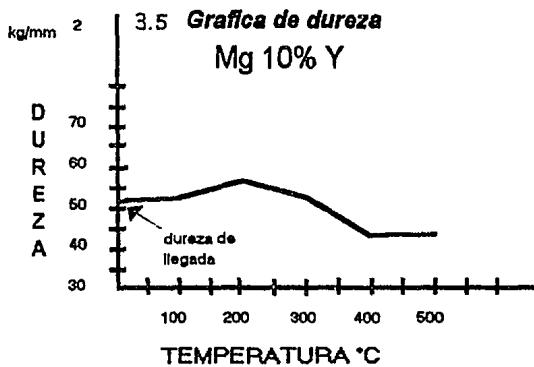
Tabla 3.6 En esta tabla se compara el valor máximo de dureza obtenido por tratamiento térmico, en ambos procesos de solidificación: solidificación normal y solidificación rápida en bloque frío.

Al comparar los valores de dureza reportados en la tabla 3.6 entre las aleaciones coladas normalmente y las aleaciones

solidificadas rápidamente encontramos una variación entre éstos y son de llamar la atención las aleaciones de magnesio con 5% de litio y magnesio con 10 % de ytrio. Estas son las aleaciones solidificadas rápidamente que presentan valores de dureza superiores a los logrados por procesos de solidificación normal.







PROPIEDADES MECANICAS DE ALEACIONES
EXTRALIGERAS DE MAGNESIO



CAPITULO CUATRO

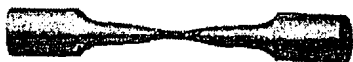
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- El proceso de solidificación rápida usando la técnica de bloque frío produce cintas con alta porosidad y de secciones irregulares.
- 2.- La morfología de las microestructuras desarrolladas por solidificación rápida son de tipo columnar.
- 3.- El proceso de crecimiento de los granos columnares solidificados rápidamente por la técnica de bloque frío es dendrítico
- 4.- Los tratamientos térmicos desde 100 a 500 °C no tienen influencia en la morfología de los granos desarrollados en estas aleaciones
- 5.- La disolución de litio en la estructura cristalina del Mg reduce la relación axial c/a
- 6.- Al ser reducida la relación axial c/a la densidad atómica de los planos prismáticos tiende a ser igual o mayor que la de los planos basales.
- 7.- El litio promueve sistemas de deslizamiento diferentes al basal.

- 8.- los puntos 4, 5 y 6 conllevan a concluir que la ductilidad del magnesio es significativamente mejorada por la adición del litio. Por las características físicas de las cintas no se pudo evaluar la elongación y resistencia a la tensión de estas cintas, sin embargo estudios precedentes han reportado elongaciones hasta de 30% en las aleaciones de Mg con 13% de litio, mientras que la elongación del magnesio puro no es mayor del 5%, esto confirma lo dicho en los párrafos anteriores
- 9.- El incremento de litio en la solución alfa de magnesio incrementa el valor de dureza hasta un máximo. La aleación con 10 % de litio presentó la máxima dureza
10. La solidificación rápida mediante la técnica de bloque frío conduce a un incremento en los valores de dureza en las aleaciones de magnesio con contenidos de litio entre 5 y 10% en relación con la solidificación normal. Esta misma respuesta se obtiene en la aleación con 10% de ytrio.

PROPIEDADES MECANICAS DE ALEACIONES
EXTRALIGERAS DE MAGNESIO



APENDICE A

APENDICE

Fórmula para determinar la distancia interplanar en un sistema cristalino HCP:

$$d_{hkl} = [4/3 (h^2 + hk + k^2) / a^2 + l^2/c^2]^{-1/2}$$

Evaluación de los parámetros de red.

Si en alguno de los planos de difracción sus índices de Miller son tales que l es igual con cero, entonces se puede obtener fácilmente el valor de a . De la ecuación anterior..

$$a = d[4/3(h^2 + hk + k^2)]^{1/2}$$

Si no existe un plano, en el cual el valor de l sea cero, entonces se necesita conocer primeramente el valor de c y después se calcula el valor de a con la siguiente expresión:

$$a = [(h^2 + hk + k^2) / (3/4d^2) - (3l^2/4c^2)]^{1/2}$$

Valor de c cuando los índices h , k son cero:
de la fórmula de distancia interplanar obtenemos que:

$$c = l \times d_{hkl}$$

Si h y k son diferentes de cero entonces c toma la siguiente forma:

$$c = l / [1/d^2 - 4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2]^{1/2}$$

**Algunos cálculos de la relación c/a.
de las aleaciones de magnesio**

Aleación magnesio 1% litio (fase alfa)

distancia interplanar reportada por rayos-x, del plano (004)

$$d_{004} = 1.2982 \text{ \AA}$$

dado que h, k valen cero y l es igual a 4, entonces:

$$c = l \times d \qquad c = 4 \times 1.2982 \qquad c = 5.1928 \text{ \AA}$$

Para determinar el valor de a tomamos el plano (200) en el cual el valor de l es igual a cero.

distancia interplanar reportada por rayos-x, del plano (200)

$$d_{200} = 1.3861 \text{ \AA}$$

dado que l es igual a cero, entonces:

$$a = d \left[\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) \right]^{1/2}$$

$$a = 1.3861 \left[\frac{4}{3} (2)^2 \right] \qquad a = 3.2011 \text{ \AA}$$

$$\text{Relación } c/a = 5.1928/3.2011$$

$c/a = 1.6221 \text{ \AA}$

FALTA PAGINA

No. 93 a la 111

Aleación magnesio 5% litio (fase alfa)

Distancia interplanar del plano (002) reportada por rayos-x.

$$d_{002} = 2.585 \text{ \AA}$$

dado que h, k valen cero y l es igual a 2, entonces:

$$c = l \times d$$

$$c = 2 \times 2.585$$

$$c = 5.17 \text{ \AA}$$

En este caso no disponemos de un plano de difracción, que este reportado en el ensayo de difracción de rayos-x, y cuyos índices de Miller sean tales que l sea igual a cero. Dado que ya se calculó c podemos tomar el plano (112), en el cual l vale 2 y aplicamos la siguiente relación:

$$a = [(h^2 + hk + k^2) / (3/4d^2) - (3l^2/4c^2)]^{1/2}$$

$$a = \{(1^2 + 1 \times 1 + 1^2) / [3/4 (1.364)^2 - 3 \times 2^2 / 4 \times 5.17^2]\}^{1/2}$$

$$a = 3.2114 \text{ \AA}$$

Relación c/a = 5.17/3.2114

$$c/a = 1.61 \text{ \AA}$$

Aleación magnesio 10% litio (fase alfa)

Si tomamos el plano de difracción (200) reportado en el difractograma el valor de l es cero, y la distancia interplanar es:

$$d_{200} = 1.378 \text{ \AA}$$

$$a = d \left[\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) \right]^{1/2}$$

$$a = 1.378 \left[\frac{4}{3} (2^2) \right] \quad a = 3.1823 \text{ \AA}$$

En el difractograma no aparecen planos cuyos índices de Miller h, k valgan cero. Entonces tomamos el plano (112), y usamos la siguiente relación para evaluar c :

$$c = l / \left[\frac{1}{d^2} - \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) / a^2 \right]^{1/2}$$

$$c = 2 / \left[\frac{1}{(1.36)^2} - \frac{4}{3} (1^2 + 1^2 + 2^2) / 3.2089^2 \right]^{1/2}$$

$$c = 5.1265 \text{ \AA}$$

$$\text{Relación } c/a = 5.1265 / 3.1823$$

$$c/a = 1.610 \text{ \AA}$$

Aleación: magnesio con 10% de cerio

Distancia interplanar del plano (004), determinada por rayos-x

$$d_{004} = 1.3021 \text{ \AA}$$

Dado que h, k valen cero, entonces:

$$c = l \times d$$

$$c = 1.3021 \times 4$$

$$c = 5.2084 \text{ \AA}$$

Distancia interplanar del plano (203), determinada por rayos-x d_{203}

$$= 1.0845 \text{ \AA}$$

dado que l es diferente de cero, entonces:

$$a = [(h^2 + hk + k^2) / (3/4d^2) - (3l^2/4c^2)]^{1/2}$$

$$a = 2^2 / [3/4 \times 1.0845^2 - (3/4) (3^2/4 \times 5.2084^2)]^{1/2}$$

$$a = 3.2073 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1.623$$

Aleación: magnesio con 10% itrio

distancia interplanar determinada por rayos-x del plano (100)

$$d_{100} = 2.7815 \text{ \AA}$$

dado que l vale cero, entonces:

$$a = d [4/3 (h^2 + hk + k^2)]^{1/2}$$

$$a = 2.7815 [4/3 (1^2)]^{1/2}$$

$$a = 3.2118 \text{ \AA}$$

distancia interplanar determinada por rayos.x del plano (004)

$$d_{004} = 1,3013 \text{ \AA}$$

dado que h,k valen cero, entonces:

$$c = l \times d$$

$$c = 1.3013 \times 4$$

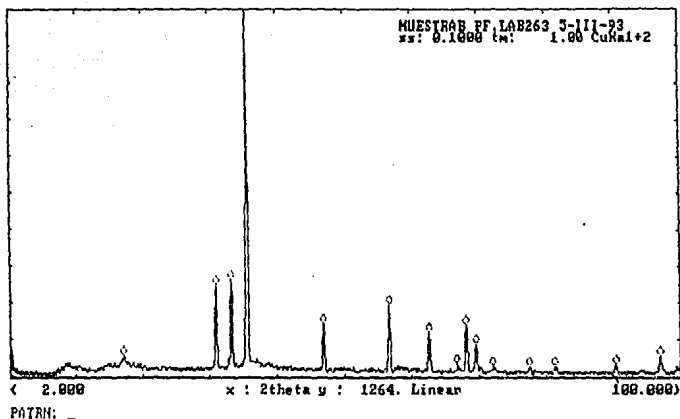
$$c = 5.2052 \text{ \AA}$$

Relación c/a 5.2052/3.2115

$c/a = 1.6206$

Tabla A-1 Constantes Físicas y Químicas del Mg, Li, Y, y Ce

ELEMENTO	MAGNESIO (Mg)	LITIO (Li)	CERIO (Ce)	YTRIO (Y)
densidad(g/cc)	1.74	0.53	6.9	4.47
temp. fus.(°C)	650	185	635	1490
estructura	HCP	BCC	HCP*	HCP
factor tamaño	-	-5% favorable	favorable	+14% favorable
valencia	2+	1+	3+, 4+	3+, 4+
compuesto	-	Mg ₃ Li ₂	Mg ₃ Ce	Mg ₃ Y
T eutéctica °C	-	588	590	567
composición eutéctica %w	-	7.3	21	26.8
solubilidad máxima%w	-	5	1.6	13.2
solub. a temp. normal %w	-	1.5	despreciable	5.3
Electronegativ.	1.31	0.98	1.12	1.22
Radio Atom.A°	0.65	0.6	1.01	0.93



Sample: MUESTRA PF.LAB263 5-III-93
 Data file: MUESTRA.RAW

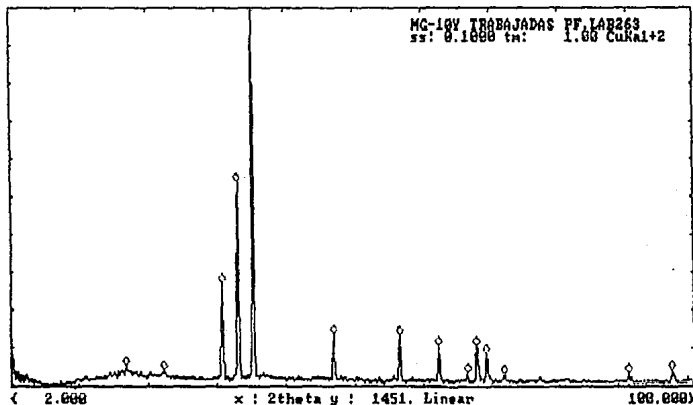
5-Mar-1993 15:00:11

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	18.615	4.7636	5.73	4	36.813	2.4400	100.00
2	32.392	2.7622	24.88	3	34.624	2.5891	26.51
3	34.624	2.5891	26.51	2	32.392	2.7622	24.88
4	36.813	2.4400	100.00	6	57.625	1.5986	19.50
5	48.025	1.8933	14.28	5	48.025	1.8933	14.28
6	57.625	1.5986	19.50	9	68.923	1.3616	14.18
7	63.398	1.4662	12.09	7	63.398	1.4662	12.09
8	67.538	1.3861	3.57	10	70.289	1.3384	8.83
9	68.923	1.3616	14.18	1	18.615	4.7636	5.73
10	70.289	1.3384	8.83	15	97.300	1.0263	5.40 ?
11	72.808	1.2982	2.75	8	67.538	1.3861	3.57
12	78.120	1.2227	2.96	14	90.847	1.0816	3.35
13	81.900	1.1755	2.64 ?	12	78.120	1.2227	2.96
14	90.847	1.0816	3.35	11	72.808	1.2982	2.75
15	97.300	1.0263	5.40 ?	13	81.900	1.1755	2.64 ?

Mg-10Y, TIRAS METALICAS YA TRABAJADAS; 30kV-20mA, 15 RPM, 5-III-93.

User task : PARA EL DR. J. JUAREZ.

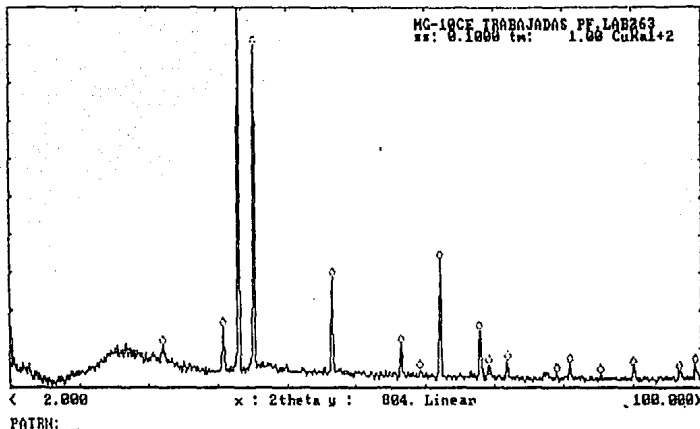
***** Range number 1 Label:
 Delay : 0.0 s
 Step drive : Normal, coupled Mode : Continuous scan
 Step time : 1.0 s Step size : 0.100 °
 Detector Sample
 Start position 2.000 1.000 0.000
 Stop position 100.000 1.000



Sample: MG-10Y TRABAJADAS PF.LAB263
 Data file: MG-10Y.RAW

5-Mar-1993 14:35:39

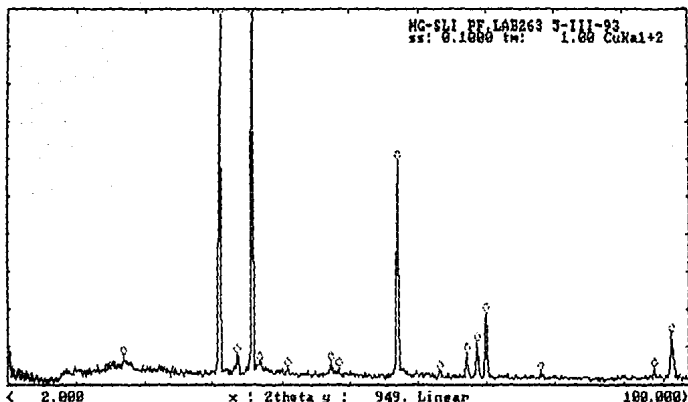
Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	18.462	4.8030	5.05	5	36.557	2.4565	100.00
2	23.850	3.7286	3.86	4	34.336	2.6101	53.84
3	32.162	2.7815	27.33	3	32.162	2.7815	27.33
4	34.336	2.6101	53.84	6	47.782	1.9024	13.55
5	36.557	2.4565	100.00	7	57.335	1.6060	13.27
6	47.782	1.9024	13.55	8	63.042	1.4737	10.59
7	57.335	1.6060	13.27	10	68.652	1.3663	10.47
8	63.042	1.4737	10.59	11	69.995	1.3433	8.28
9	67.310	1.3902	3.18	1	18.462	4.8030	5.05
10	68.652	1.3663	10.47	14	96.826	1.0301	4.01
11	69.995	1.3433	8.28	2	23.850	3.7286	3.86
12	72.607	1.3013	2.98	13	90.431	1.0855	3.26
13	90.431	1.0855	3.26	9	67.310	1.3902	3.18
14	96.826	1.0301	4.01	12	72.607	1.3013	2.98



Sample: MG-10CE TRABAJADAS PF.LAB263
 Data file: MG-10CE.RAW

5-Mar-1993 14:49:44

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	23.538	3.7773	10.82	3	34.386	2.6064	100.00
2	32.125	2.7846	15.68	4	36.546	2.4573	89.99
3	34.386	2.6064	100.00	8	63.049	1.4735	33.63
4	36.546	2.4573	89.99	5	47.778	1.9025	28.68
5	47.778	1.9025	28.68	2	32.125	2.7846	15.68
6	57.339	1.6059	11.34	9	68.645	1.3664	14.88
7	60.154	1.5373	4.28	6	57.339	1.6059	11.34
8	63.049	1.4735	33.63	1	23.538	3.7773	10.82
9	68.645	1.3664	14.88	11	72.556	1.3021	6.92
10	70.000	1.3432	5.72	13	81.522	1.1800	6.01
11	72.556	1.3021	6.92	17	99.231	1.0115	5.94
12	79.664	1.2028	3.47	10	70.000	1.3432	5.72
13	81.522	1.1800	6.01	15	90.534	1.0845	5.40
14	86.040	1.1293	3.05	7	60.154	1.5373	4.28
15	90.534	1.0845	5.40	16	96.923	1.0293	4.16
16	96.923	1.0293	4.16	12	79.664	1.2028	3.47
17	99.231	1.0115	5.94	14	86.040	1.1293	3.05

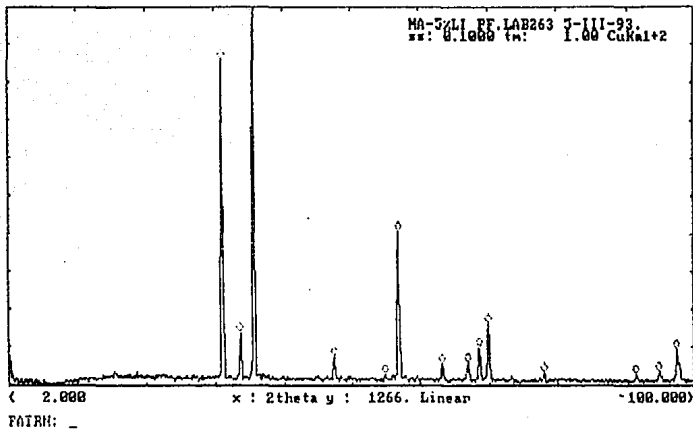


PAIRN: _

Sample: MG-SLI PF.LAB263 5-III-93
 Data file: MG-SLI.RAW

5-Mar-1993 14:41:15

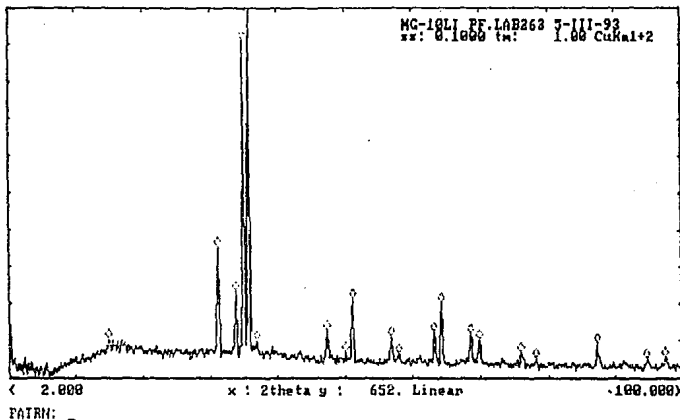
Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	18.462	4.8030	7.46	4	36.930	2.4326	100.00
2	32.443	2.7580	98.90	2	32.443	2.7580	98.90
3	34.958	2.5651	7.99	9	57.772	1.5949	59.99
4	36.930	2.4326	100.00	13	70.540	1.3343	19.13
5	38.000	2.3665	6.07	16	97.625	1.0238	13.46
6	42.000	2.1499	4.58	12	69.314	1.3548	11.30
7	48.460	1.8773	6.03	11	67.803	1.3813	8.30
8	49.538	1.8389	4.22	3	34.958	2.5651	7.99
9	57.772	1.5949	59.99	1	18.462	4.8030	7.46
10	63.998	1.4539	3.58	5	38.000	2.3665	6.07
11	67.803	1.3813	8.30	7	48.460	1.8773	6.03
12	69.314	1.3548	11.30	6	42.000	2.1499	4.58
13	70.540	1.3343	19.13	15	95.077	1.0444	4.40
14	78.615	1.2162	3.43	8	49.538	1.8389	4.22
15	95.077	1.0444	4.40	10	63.998	1.4539	3.58
16	97.625	1.0238	13.46	14	78.615	1.2162	3.43



Sample: MA-5%LI PF.LAB263 5-III-93.
 Data file: MA-5%LI.RAW

5-Mar-1993 14:53:38

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	32.432	2.7589	86.05	3	36.926	2.4328	100.00
2	34.980	2.5635	14.00	1	32.432	2.7589	86.05
3	36.926	2.4328	100.00	6	57.787	1.5945	40.72
4	48.425	1.8786	7.49	10	70.556	1.3340	16.48
5	55.846	1.6453	2.68	2	34.980	2.5635	14.00
6	57.787	1.5945	40.72	9	69.354	1.3542	9.91
7	63.986	1.4542	5.54	14	97.583	1.0241	9.43
8	67.836	1.3807	6.10	4	48.425	1.8786	7.49
9	69.354	1.3542	9.91	8	67.836	1.3807	6.10
10	70.556	1.3340	16.48	7	63.986	1.4542	5.54
11	78.616	1.2162	3.30	13	94.955	1.0454	3.46
12	91.518	1.0754	2.86	11	78.616	1.2162	3.30
13	94.955	1.0454	3.46	12	91.518	1.0754	2.86
14	97.583	1.0241	9.43	5	55.846	1.6453	2.68



Sample: MG-10LI PF.LAB263 5-III-93
 Data file: MG-10LI.RAW

5-Mar-1993 14:45:24

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	16.462	5.3817	10.38	5	36.965	2.4303	100.00
2	32.462	2.7565	35.79	4	36.180	2.4813	91.77
3	35.024	2.5604	23.63	2	32.462	2.7565	35.79
4	36.180	2.4813	91.77	3	35.024	2.5604	23.63
5	36.965	2.4303	100.00	9	52.091	1.7547	21.54
6	38.154	2.3573	9.95	13	65.033	1.4333	20.22
7	48.419	1.8788	12.66	7	48.419	1.8788	12.66
8	51.077	1.7871	6.68	12	64.041	1.4531	12.34
9	52.091	1.7547	21.54	14	69.362	1.3540	11.82
10	57.807	1.5940	11.31	10	57.807	1.5940	11.31
11	58.923	1.5665	6.29	1	16.462	5.3817	10.38
12	64.041	1.4531	12.34	15	70.556	1.3340	10.37
13	65.033	1.4333	20.22	6	38.154	2.3573	9.95
14	69.362	1.3540	11.82	18	87.842	1.1107	9.44
15	70.556	1.3340	10.37	16	76.682	1.2420	6.74
16	76.682	1.2420	6.74	8	51.077	1.7871	6.68
17	78.712	1.2150	5.10	11	58.923	1.5665	6.29
18	87.842	1.1107	9.44	20	97.709	1.0231	5.49
19	94.953	1.0454	5.06	17	78.712	1.2150	5.10
20	97.709	1.0231	5.49	19	94.953	1.0454	5.06

REFERENCIAS

1. (H. J. Dundas, AMAX Speciality Metals Corporation, Report ISJ-1324)
2. (G. F. Fred Bolling, Some Remarks About Aluminium's Share of Automotive Materials, Skandinaviske Aluminiumdager 85, Copenhagen, 2nd-3rd september, 1985)
3. (W. Hofmann, Aluminium, 20 (1938) 865)
4. (P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement, J. Appl. Phys., 31 (1960) 1137)
5. (D. Shechtman et al, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 1951)
6. (W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez, Nature, 187 (1960) 869)
7. (N. J. Grant, Fizika, 2 (1960) suppl. 2, paper 16).
8. (J. J. Gilman, J. Physique, 41 (1980) suppl. 8, C8/811-819)
9. (W. L. Boettinger, S. R. Coriel and R. F. Sekerka, Mater. Sci. Eng., 65 (1984) 17, J. A. Juárez-Islas, H. Jones and W. Kurz, Mater. Sci. Eng., 98 (1988) 201)
10. (H. L. Luo, C. C. Chao and P. Duwez, Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964) 1488)
11. (N. I. Varich and B. N. Litvin, Phys. Met. Metallogr., 16(4) (1963) 29)
12. (S. Mader, J. Vac. Sci. Technol., 2 (1965) 35)
13. (N. I. Varich and B. N. Litvin, Phys. Met. Metallogr., 16(4) (1963) 29)
14. (A. C. Mota, P. Brewster and R. Wang, Phys. Lett., 41A (1972) 99)
15. (A. F. Belyanin et al, Tr. Moskov. Int. Toukoi Khim. Tekhnol., 4(1) (1974) 3).
16. (R. S. Busk and T. E. Leontis, Trans AIME, 188 (1950) 297)

17. (G. S. Foster and H. A. Johnson, Product Engineering, 29(19) (1958) 80)
18. (M. C. Flemings and A. Mortensen, AD-A150270, september 1984)
19. (S. K. Das and C. F. Chang, in Rapidly-Solidified Crystalline Alloys, ed. S. K. Das et al., The Met. Soc. AIME, Warrendale, Pa, 1989)
20. (M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York, 1958, and Supplements by R. P. Elliot, 1965 and F. A. Shunk, 1969., W. G. Moffatt, The Handbook of Binary Phase Diagrams, Genium Publ. Corp., Schenectady, New York, 1978 and updates., 34Bull. of Alloy Phase Diagrams, 1980, 1, 108-109, 1982, 3, 60-74, 1984, 5, 23-30, 30-36, and update)
21. (R. S. busk, Trans. AIME, 188 (1950) 1460).
22. (P. J. Meschter, R. J. Lederich and S. L. M. Sastry, Met. Trans. A 18A (1987) 1333)
23. Eshelvy J. D., read W. T. y Shockley W. : Acta Met.: 1, 251 (1953)
24. Foreman A. J. E. : Acta met. , 3, 322 (1955)
25. Nabarro F.R.N. et al. : Adv. Phys. , 13, 193 (1964)
26. Tayson W. : Acta met. , 15, 574 (1967)
27. Fundamental of solidification. Kurz and Fisher
28. ASM Hand Book, Metallographic and Microstructure. Vol. 9
29. Elements of X-ray diffraction 1978. B. D. Cullity.
30. Mineralogía para geólogos. Limusa 1986, W. J. Phillips and N. Phillips
31. Manual de patrones de difracción J. D. Hanawalt
32. Electron optical applications in materials science. Ed. Board, series McGraw-Hill. Lawrence E. Murr
33. Principios de metalurgia física. Ed. Continental, Robert E. Reed-Hill.

34. ASM Hand Book, Metallography and microstructures vol. 9
35. Materiales para Ingeniería, Van Vlack, Ed. CECOSA
36. Partridge P. G. Met. Rev. 12, 118, (1967)
37. Octavio Dominguez. Fabricación de aleaciones de magnesio. tesis 1991
38. Louis A. Carapela. Metal Progress, Agosto de 1945
39. International Material Reviews, 1992, vol. 37 Núm. 1
40. J. H. Perepezco D. V. Furrer. Annual Meeting. Feb. 1988 Metallurgical society of AIME.
41. H. Jones. Dispersion Strengthened Aluminum alloys. 1988 Metallurgical society of AIME.
42. R. F. Crochrane D. V. Evans. Materials Science Eng.
43. Metals Hand Book. Novena edición, vol. 7. Powder metallurgy.
44. Advanced in metal processing. 1988. Johon J. Burke
45. F. C. Gensing and H. L. Fraser. Scripta met. 21, 963 (1987)
46. F. C. Gensing. Thesis University of Illinois at Urbana-Champaign (1987).
47. Cottrel A. H. Dislocation and plastic flow in crystals. Claredon press (1963)
48. Magnesium Technology. nov. 1988 The Institute of Metals.
49. Metal and alloys, data book, vol. I, II. JCPDS
50. Rapid solidification processing. E. J. Lavernia and J. D. Ayres