

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de Materiales**



**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y CONTROL DE LA  
MICROESTRUCTURA EN LAS PROPIEDADES DE  
ALEACIONES DEL SISTEMA MG-ZN-Y**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Elvira Oñorbe Esparraguera**

Bajo la dirección de los doctores

Paloma Adeva Ramos  
Gerardo Garcés Plaza

**Madrid, 2013**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**



**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y CONTROL  
DE LA MICROESTRUCTURA EN LAS  
PROPIEDADES DE ALEACIONES DEL SISTEMA  
Mg-Zn-Y**

Tesis Doctoral

**ELVIRA OÑORBE ESPARRAGUERA**

DIRECTORES:  
DRA. PALOMA ADEVA RAMOS  
DR. GERARDO GARCÉS PLAZA



**CSIC**

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA**  
**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

**2012**

En primer lugar, dar las gracias a todo el Departamento de Metalurgia Física del CENIM y a todas las personas que trabajan en el centro por su acogida y apoyo durante mi estancia. Agradecer al CSIC por la beca JAE-Predoc que se me concedió en el año 2007 para realizar la tesis doctoral y al actual Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación de esta investigación dentro de los proyectos MAT 2006-11731 y MAT 2009-07811.

Mi agradecimiento mas sincero es para mis directores de tesis, Paloma y Gerardo, que han tratado de sacar lo mejor que hay en mi, tanto en el ámbito profesional como en el personal. Por el interés e ilusión que muestran por las cosas que hacen y por el gran esfuerzo que hay puesto en mi tesis. Dar las gracias también al resto de mi grupo de investigación por su apoyo y ayuda: Pablo, Fabiola, Judit y Sandra.

A mis compañeros de trabajo. A los de antes: Silvia, Inesita, Álvaro, Rocío, Marta, Pedro, Esther, María, Noel, Jorge, Javi, Sergio e Iván por todos los buenos momentos y muy especialmente a Marcos por estar conmigo y ayudarme tanto durante mi proyecto fin de carrera.

Y a mis compañeros de ahora: Eduardo, Carmen, Alberto, Íñigo, Emilio, Ricardo, Maiquel, Esther, Miriam, Enrique, Pedro, Paloma y Amalia por acompañarme mis últimos años de tesis y muy especialmente a Edurne, Judit, Flopie, Marcos, Kesman y Sandra B. Agradecer también a Alfonso y a Pablo por toda su ayuda en el laboratorio de microscopía.

A Ferdinand Dobes y Yu Lung Chiu por sus enseñanzas y ayuda durante mis estancias en Brno y Birmingham, respectivamente

A mis amigos de antes, de ahora y los que estáis siempre: Anita, Ce, Bego, Olgui, Miki, Nete, Bea, Betty, Menchu, Blanca, Curi, Berta, Guio e Inés.

Y por supuesto a mi familia por su amparo incondicional. Se que la alegría que siento yo, la sentís también vosotros. Os quiero mucho y a vosotros os dedico todos mis esfuerzos.

## ÍNDICE

<b>Capítulo 1: Introducción</b> .....	1
1.1 El Magnesio y sus aleaciones.....	1
1.2 Sistema Mg-TR-Zn.....	4
1.3 Evaluación de las deformaciones internas mediante radiación sincrotrón.....	15
1.4 Fluencia de las aleaciones de magnesio.....	17
Referencias.....	21
<b>Capítulo 2: Objetivos de la Memoria</b> .....	25
<b>Capítulo 3: Materiales y Técnicas Experimentales</b> .....	29
3.1 Preparación de materiales.....	29
3.2 Caracterización microestructural.....	34
2.2.1 Difracción de rayos X.....	34
2.2.2 Microscopía.....	35
3.3 Estabilidad térmica.....	39
2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	40
2.3.2 Tratamientos térmicos.....	41
3.4 Caracterización mecánica.....	41
3.4.1 Dureza.....	41
3.4.2 Microindentación.....	42
3.4.3 Ensayos de tracción y compresión.....	43
3.4.4 Ensayos de fluencia.....	45
3.4.5 Medidas de deformaciones internas mediante ensayos de tracción in-situ.....	46
Referencias.....	51
<b>Capítulo 4: Resultados</b> .....	53
4.1 Microestructura.....	53
4.1.1 Aleaciones coladas.....	53
4.1.1.1 Estabilidad térmica de la fase LPSO de las aleaciones coladas.....	62
4.1.2 Aleaciones extruídas.....	70
4.1.3 Aleación $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$ .....	82
4.2 Propiedades mecánicas.....	93

4.2.1 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente.....	93
4.2.1.1 Dureza Vickers y Microindentación.....	93
4.2.1.2 Ensayos de tracción.....	96
4.2.1.3 Medida de tensiones internas.....	99
4.2.2 Propiedades mecánicas a alta temperatura.....	104
4.2.3 Dependencia de las propiedades mecánicas con la velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) .....	107
4.2.3.1 Aleación MgY <sub>7</sub> Zn <sub>5</sub> colada.....	108
4.2.3.2 Efecto del tratamiento térmico en la aleación colada MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> .....	111
4.2.3.3 Aleaciones Mg <sub>100-3x</sub> Y <sub>2x</sub> Zn <sub>x</sub> extruídas.....	119
4.2.3.4 Aleación MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> extruída tratada térmicamente.....	134
Referencias.....	137
<b>Capítulo 5: Discusión.....</b>	<b>139</b>
5.1 Microestructura.....	139
5.1.1 Efecto del tratamiento térmico.....	139
5.1.2 Efecto del proceso de extrusión.....	141
5.2 Influencia de la fase LPSO en las propiedades mecánicas.....	145
5.2.1 Temperatura ambiente.....	145
5.2.2 Alta temperatura.....	148
5.2.3 Comportamiento en fluencia.....	148
5.2.3.1 MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> colada y tratada térmicamente.....	148
5.2.3.2 Aleaciones extruídas.....	155
5.2.3.3 Aleaciones extruídas y tratadas térmicamente.....	166
Referencias.....	168
<b>Capítulo 6: Conclusiones.....</b>	<b>173</b>
<b>Apéndices</b>	
Apéndice 1: Modos de deformación del magnesio.....	177
Apéndice 2: Diagrama de equilibrio del sistema Mg-Zn y estructuras de las fases intermetálicas de los sistemas Mg-Zn y Mg-Y-Zn.....	183
Apéndice 3: Posiciones atómicas en las estructuras 18R y 14H.....	185
Apéndice 4: Fluencia de materiales metálicos.....	205

**Anexos: Artículos a los que ha dado lugar el estudio presentado**

**en esta Memoria**..... 215

The evolution of internal strain in Mg-Y-Zn alloys with a long period stacking ordered structure.

Effect of microstructure on creep behaviour of cast Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy.

Effect of the LPSO volume fraction on the microstructure and mechanical properties of Mg-Y<sub>2</sub>X-ZnX alloys.

High temperature mechanical behaviour of extruded Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy.

Capítulo 1:

# INTRODUCCIÓN

# INTRODUCCIÓN

## 1.1 El Magnesio y sus aleaciones

El empleo del magnesio como material estructural está experimentando una expansión importante en los últimos años, especialmente en las industrias aeroespacial, de las telecomunicaciones y del transporte, ya que las aleaciones de magnesio son los materiales estructurales metálicos con mejor relación resistencia/masa. Ello está relacionado básicamente con su baja densidad ( $1,7 \text{ g/cm}^3$ ) que es  $2/3$  de la del aluminio [1]. Otras propiedades importantes del magnesio se ilustran en Tabla 1-1.

**Tabla 1-1. Propiedades generales del magnesio puro [1].**

Densidad a $T_{\text{ambiente}}$	$1,738 \text{ gcm}^{-3}$
Densidad a $T_{\text{fusión}}$	$1,584 \text{ gcm}^{-3}$
Radio atómico	150 pm
Módulo de Young	45 GPa
Tensión de rotura	80-180 MPa
Deformación a rotura	1-12%
Resistencia a tracción (extruído)	165-205 MPa
Resistencia a tracción (laminado)	180-220 MPa
Temperatura de fusión	650 °C
Temperatura de ebullición	1090 °C
Capacidad específica térmica	$1,05 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Calor de fusión	$195 \text{ kJkg}^{-1}$
Coefficiente de expansión lineal	$26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Contracción (durante el cambio de estado líquido-sólido)	4,20%
Contracción (durante el enfriamiento en estado sólido)	5%
Conductividad eléctrica específica a temperatura ambiente	$22,4 \text{ m}\Omega^{-1}\text{mm}^{-2}$
Potencial normal	-2,37 V
Presión de vapor (a 20 °C)	189 kPa

Su estructura cristalina es hexagonal compacta (hcp) y la relación axial  $c/a$  es 1,62, muy cercana a la ideal de empaquetamiento de 1,61.

En la Figura 1-1 se ilustra la red cristalina del magnesio y sus planos cristalográficos principales.

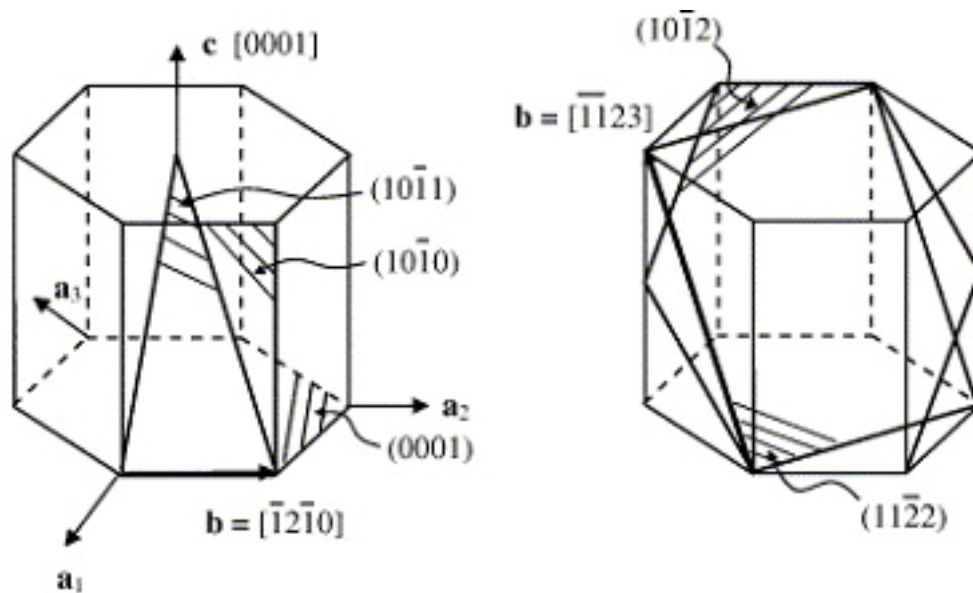


Figura 1-1. Red cristalina del magnesio y sus planos principales.

Otras características atractivas del magnesio y sus aleaciones son su relativamente alta conductividad térmica y eléctrica, no son magnéticas, pueden mecanizarse por métodos convencionales y no presentan problemas de toxicidad. Además, el magnesio es el octavo elemento en abundancia en la tierra, encontrándose como mineral en solución en el agua marina. Sus principales minerales son la dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), la magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y la carnalita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). El magnesio se obtiene por dos métodos diferentes. En el primero se reduce el mineral en hornos eléctricos con carburo de calcio u otros reductores. En el segundo, el metal se obtiene en dos fases: cloración del mineral y electrólisis del cloruro fundido a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . El metal se acumula en

la superficie del baño y el cloro desprendido se recoge y se aprovecha para la fase de cloración.

Los principales inconvenientes que presentan las aleaciones de magnesio, razón que ha limitado su uso en la industria aeronáutica y del transporte en general, son su baja resistencia a la corrosión y limitada resistencia mecánica. Factores como la composición de la aleación, presencia de impurezas metálicas, microestructura, tensiones internas, naturaleza de la atmósfera y temperatura, influyen notablemente en la resistencia a la corrosión. Ésta es especialmente baja cuando la aleación contiene impurezas metálicas y/o está expuesta en atmósferas que contienen especies electrolíticas agresivas como los iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ). Las impurezas, principalmente hierro, níquel, cobre y cobalto, y las segundas fases actúan como pares galvánicos que aumentan la velocidad de corrosión. En los años 80 se avanzó en el desarrollo de aleaciones de magnesio más resistentes a la corrosión reduciendo, en los productos colados, el nivel de impurezas de elementos pesados y empleando elementos de aleación como aluminio, zinc o manganeso. En los últimos años se han conseguido mejorar, aún más, los procesos de colada y en la actualidad se dispone de aleaciones más limpias cuya resistencia a la corrosión es notablemente superior.

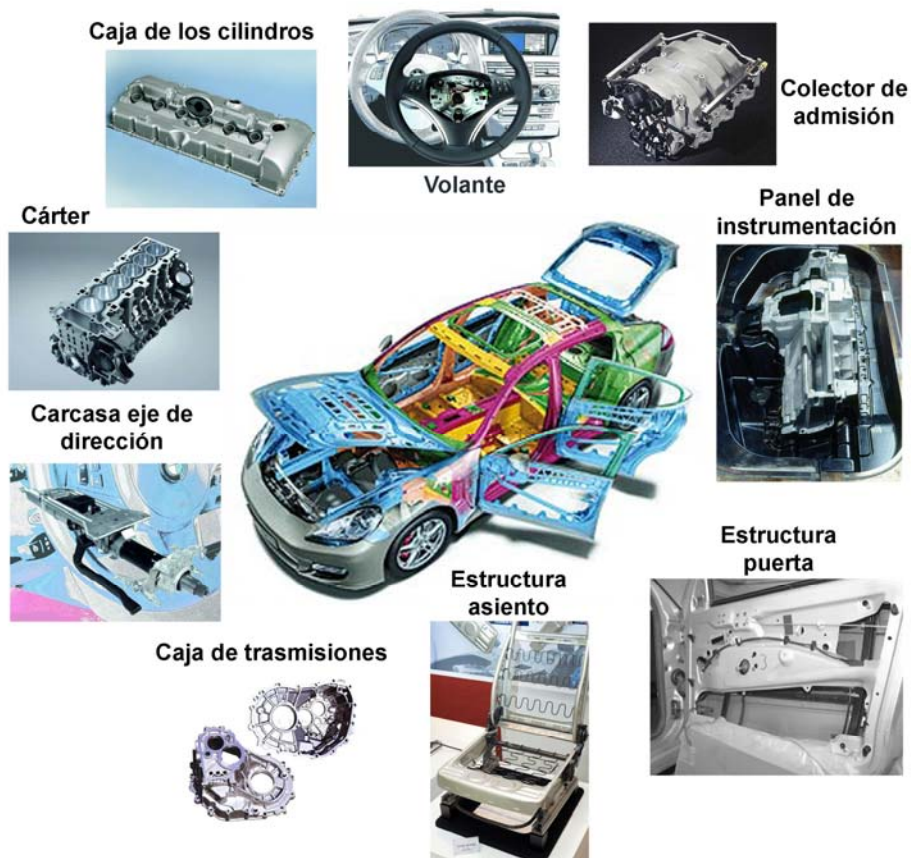
Desde el punto de vista mecánico, las aleaciones de magnesio presentan limitaciones significativas. Entre ellas, las más importantes son su baja tenacidad y ductilidad a temperatura ambiente, lo que dificulta su conformado en frío, su limitada resistencia mecánica a altas temperaturas y su baja resistencia a la fluencia. La dificultad de conformar las aleaciones de magnesio a temperatura ambiente se debe al número

limitado de sistemas de deslizamiento y de maclaje que posee como consecuencia de su estructura hexagonal compacta (Apéndice 1). A medida que crece la temperatura, la activación de más sistemas de deslizamiento así como la activación de procesos como el deslizamiento de fronteras de grano y la recristalización dinámica contribuyen a aumentar la ductilidad de estas aleaciones, que va acompañada una rápida pérdida de resistencia mecánica. Por ello, en estos últimos años se ha desarrollado una gran actividad investigadora encaminada al diseño de nuevas aleaciones de magnesio más resistentes a alta temperatura.

## 1.2 Sistema Mg-TR-Zn

Las aleaciones de magnesio que se han empleado tradicionalmente en la industria aeroespacial y del transporte así como en componentes electrónicos están basadas en el sistema binario Mg-Al, como la aleación AZ91D (Mg-9%Al-0,7%Zn), la AM50A (Mg-5%Al-0,4%Mn) o la AM60B (Mg-6%Al-0,4%Mn). Todas ellas poseen buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión y tienen buena colabilidad [2]. Sin embargo, su resistencia a la fluencia a temperaturas superiores a 125 °C es baja, por lo que su uso está limitado a la fabricación de cobertores, paneles de instrumentación, volantes, etc. (Figura 1-2). La extensión del empleo de aleaciones de magnesio en la fabricación de componentes del motor requiere un buen comportamiento en condiciones de servicio ya que, por ejemplo, la caja automática de transmisión en un vehículo puede alcanzar 175 °C, el bloque del motor 200 °C y los pistones 300 °C. Por lo tanto, los requisitos necesarios que han de cumplir estas aleaciones es que puedan soportar temperaturas entre 150-200 °C y tensiones

comprendidas entre 50-70 MPa. [3]. Estas exigencias han impulsado la investigación y el desarrollo de nuevas aleaciones de magnesio con buenas propiedades mecánicas a temperaturas intermedias y altas, como lo demuestra la cantidad de artículos publicados desde el año 2003 dedicados al desarrollo de aleaciones de magnesio resistentes a la fluencia [4-9].



**Figura 1-2. Aplicaciones de las aleaciones de magnesio.**

Dentro del diseño de aleaciones de magnesio de alta resistencia, los procedimientos seguidos se basan en el control de la microestructura. Una de las opciones más eficientes es el control de la composición mediante la adición en proporciones adecuadas de ciertos elementos. Así se desarrollaron diferentes familias de aleaciones como las de los sistemas Mg-Al-Zn, Mg-Al-Mn, Mg-Zn-Zr, Mg-Y-TR, Mg-TR-Ag o Mg-

Al-Si [10] en las cuales, la máxima resistencia se alcanza tras un tratamiento térmico de envejecimiento. Sin embargo, los valores del límite elástico a temperatura ambiente no superan los 250 MPa y por encima de 100 °C la resistencia disminuye notablemente, salvo en el caso de las aleaciones con adiciones de tierras raras, que mantienen valores relativamente altos hasta 200 °C. La principal limitación de estas aleaciones está asociada a su inestabilidad microestructural durante exposiciones prolongadas a temperaturas superiores a 150 °C debido a fenómenos de sobre-envejecimiento y engrosamiento de grano. La Tabla 1-2 muestra el efecto de diferentes elementos aleantes en las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio.

**Tabla 1-2. Influencia de los elementos de aleación en las propiedades mecánicas**

**Elementos que aumentan la resistencia y la ductilidad**

Criterio resistencia: Al, Zn, Ca, Ag, Ce, Ga, Ni, Cu, Th, Y

Criterio ductilidad: Th, Y, Ga, Zn, Ag, Ce, Ca, Al, Ni, Cu

**Elementos que aumentan la resistencia a costa de una pérdida de la ductilidad**

Sn, Pb, Bi, Sb

**Elementos que mejoran la ductilidad pero no la resistencia**

Cd, Li, Mn

**Elementos que aumentan la resistencia a la fluencia**

TR, Y, Ca, Cu, Th, Ag

La siguiente generación de aleaciones de magnesio se basaron en aleaciones Mg-Al y Mg-Zn con pequeñas adiciones de tierras raras, calcio, silicio, itrio o estroncio [6]. Posteriormente, se ha comprobado que la combinación de un metal de transición con una tierra rara y/o el itrio, como las aleaciones de los sistemas Mg-MT-Y y Mg-MT-Y-

TR (MT=Ni, Cu o Zn y TR=La, Ce, Nd, Gd), da lugar a un incremento significativo de los valores de límite elástico [11-13]. Dentro de este grupo de aleaciones, los sistemas Mg-Zn-Y y Mg-Zn-TR son los que presentan mejores propiedades mecánicas [14-16]. Este reforzamiento es debido a la formación de fases intermetálicas duras MgTR, estructuras ordenadas con apilamiento de periodo largo (Long Period Stacking Ordered, LPSO) o fases cuasicristalinas (Apéndice 2). Además, el itrio aumenta la resistencia mecánica del magnesio a través de dos mecanismos: refuerzo por solución sólida y/o precipitación de diversas fases Mg-Y ( $\beta''$ ,  $\beta'$  o  $\beta$ ) [17,18]. También, la sustitución parcial del itrio por una tierra rara produce un endurecimiento adicional debido a la formación de las fases intermetálicas  $Mg_{17}TR_2$  o  $Mg_{12}TR$  [19,20].

Durante la solidificación de las aleaciones Mg-Zn-Y, lo primero que solidifica es la fase  $\alpha$ -Mg, de modo que el líquido remanente se va enriqueciendo en zinc y en itrio. Dependiendo de la concentración de estos dos elementos, pueden solidificar en el espacio interdendrítico la fase cuasicristalina I ( $Mg_3YZn_6$ -Icosaédrica), la fase W ( $Mg_3Y_2Zn_3$ -CCC) o la fase ordenada de largo periodo (LPSO).

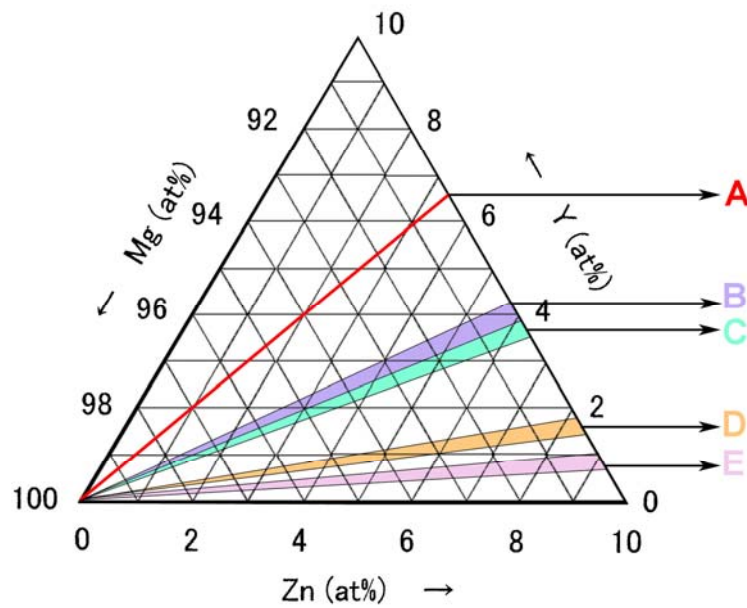


Figura 1-3. Campos de existencia y co-existencia a temperatura ambiente de las diferentes fases del sistema Mg-Y-Zn, en la región rica en magnesio.

Está bien establecido que la presencia y coexistencia de estas fases depende de la relación atómica Zn/Y presente en la composición de la aleación. En el diagrama de la Figura 1-3 se muestran los campos de co-existencia de las mencionadas fases y en la Tabla 1-3 se detallan su composición y estructura cristalina.

Tabla 1-3. Fases presentes en función de la relación atómica Zn/Y.

	$\sim \text{Zn/Y}$	Fases
A	0,5	$\alpha\text{-Mg} + \text{LPSO}$
B	1,5-2	$\alpha\text{-Mg} + \text{W} (\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3\text{-CCC})$
C	2-2,5	$\alpha\text{-Mg} + \text{I} (\text{Mg}_3\text{YZn}_6\text{-Icosaédrica}) + \text{W}$
D	5-7	$\alpha\text{-Mg} + \text{I}$
E	10	$\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_7\text{Zn}_3 (\text{Ortorrónica})$

Desde el punto de vista de propiedades mecánicas, las aleaciones de magnesio con fase I y con fases LPSO son las más interesantes.

La fase I ( $Mg_3YZn_6$ ) tiene una estructura cuasicristalina icosaédrica. Sus principales características son su elevada dureza, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de fricción y baja energía interfacial [21,22]. Las partículas de fase I ejercen un efecto de refuerzo importante en la matriz de magnesio ya que dificultan el deslizamiento de las dislocaciones y debido a la baja energía interfacial de estos cuasicristales, la interfase entre la matriz y la fase I es muy resistente [23]. Mediante tratamientos termomecánicos es posible conseguir aleaciones de magnesio con distribuciones finas y homogéneas de estas fases, lo que confiere a la aleación una elevada resistencia y ductilidad. Además, la fase I dificulta el crecimiento de grano y ancla las fronteras de grano y las dislocaciones [24]. También se ha observado una mejora importante de las propiedades mecánicas en aleaciones Mg-Zn-Y que contienen la fase I y han sido laminadas en caliente, debido a la precipitación de nanopartículas de la fase cuasicristalina [25].

Por otra parte, la importancia de las aleaciones Mg-Zn-Y con fase LPSO fue demostrada por Inoue y sus colaboradores mediante el estudio realizado en la aleación  $MgY_2Zn_1$  (% at.) procesada por una ruta pulvimetalúrgica. Estos investigadores encontraron que la aleación presentaba a temperatura ambiente, valores de límite elástico de 610 MPa y una elongación de 5% [16]. Estas excelentes propiedades mecánicas se atribuyeron al efecto combinado de un tamaño de grano fino, la presencia de partículas de  $Mg_{24}Y_5$  homogéneamente distribuidas en la matriz

de magnesio y a la presencia de una nueva fase con una estructura ordenada de periodo largo (LPSO). Esta fase es una solución sólida de itrio y cinc en magnesio con estos átomos dispuestos periódicamente en los planos basales del magnesio, lo que da lugar a una estructura ordenada. A partir del trabajo de Inoue, el interés por el desarrollo de aleaciones en las que está presente esta nueva fase ha ido creciendo y han sido muchos los autores dedicados al estudio de la estructura cristalográfica de la fase LPSO [28-31] y de su influencia en las propiedades mecánicas.

Los estudios llevados a cabo para establecer la estructura cristalina de la fase LPSO, principalmente mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, han conducido a la identificación de diferentes empaquetamientos, diferenciándose las estructuras 10H, 14H, 18R y 24R [30-33], en las que la letra H y R designan el tipo de red hexagonal y romboédrica, respectivamente. Las estructuras LPSO más comúnmente observadas son la 18R y 14H. Recientemente Zhu y sus colaboradores han observado estas dos estructuras en la aleación colada Mg-8Y-2Zn-0.6Zr (% peso) tratada térmicamente a 500 °C [34]. Este estudio se llevó a cabo empleando técnicas de análisis de imagen y difracción de electrones con Microscopía Electrónica de Transmisión en campo claro (bright-field TEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión en barrido en campo oscuro de alto ángulo con detector anular (HAADF-STEM), obteniéndose las estructuras que se muestran en la Figura 1-4 para la estructura cristalográfica 18R y en la Figura 1-5 para la estructura 14H.

A diferencia de lo propuesto en estudios anteriores, en los que la estructura 18R se describía como una estructura hexagonal ( $a=0,321$  nm,  $c=4,86$  nm) con una secuencia

de apilamiento ACBCBCBACACACBABABA, en este caso, queda definida como una estructura monoclinica centrada en la base ( $a=1,112$  nm,  $b=1,926$  nm,  $c=4,689$  nm,  $\beta=83,25^\circ$ ) formada por tres bloques de secuencias de apilamiento ABCA, CABC y BCAB, separados por dos capas de magnesio. Los átomos de itrio y cinc están ordenados en las dos capas centrales de cada bloque (Figura 1-4). La relación de orientación entre la estructura 18R y la matriz de magnesio es  $(001)_{18R} // (0001)_{\alpha-Mg}$  y  $[010]_{18R} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha-Mg}$ . Por último, es importante destacar que los tres bloques están dispuestos en la misma dirección de cizalla, con un ángulo de  $6.75^\circ$  respecto a la matriz de magnesio (Figura 1-4 b), por lo que la energía de cizalla resultante es distinta de cero. Esta estructura no es termodinámicamente estable y durante tratamientos térmicos prolongados o tratamientos termomecánicos es gradualmente reemplazada por la estructura 14H.

La fase con estructura 14H es hexagonal ( $a=1,112$  nm,  $c=3,647$  nm) y está formada por dos bloques con secuencias de apilamiento ABCA y ACBA separados por tres láminas de magnesio (Figura 1-5). La relación de orientación de la estructura 14H y la matriz de magnesio es  $(0001)_{14H} // (0001)_{\alpha-Mg}$  y  $\langle 0\bar{1}10 \rangle_{14H} // \langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle_{\alpha-Mg}$ . En este caso, la orientación de cizalla de los bloques es opuesta, con lo que la estructura será termodinámicamente estable.

En el Apéndice 3 se detalla la posición de los átomos en cada una de las estructuras.

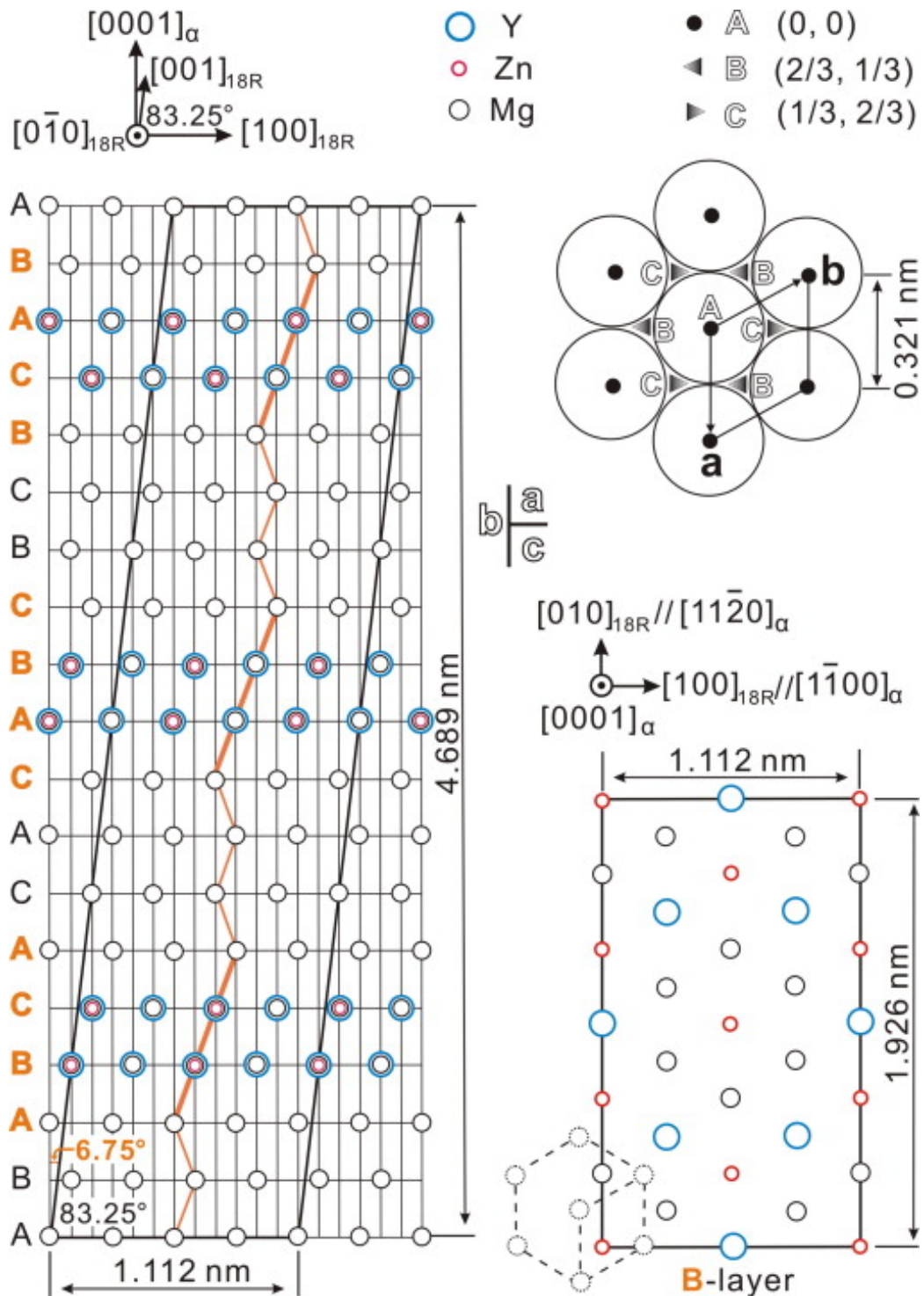


Figura 1-4. Modelo atómico de la celda unidad de la fase 18R y sus relaciones de orientación con la matriz de Magnesio: a) tres posiciones distintas de los planos de empaquetamiento compacto; b) celda unidad 18R vista a lo largo de la dirección  $[010]_{18R}$ ; y c) ordenación de los átomos en la unidad repetitiva más pequeña para la capa B. [34].

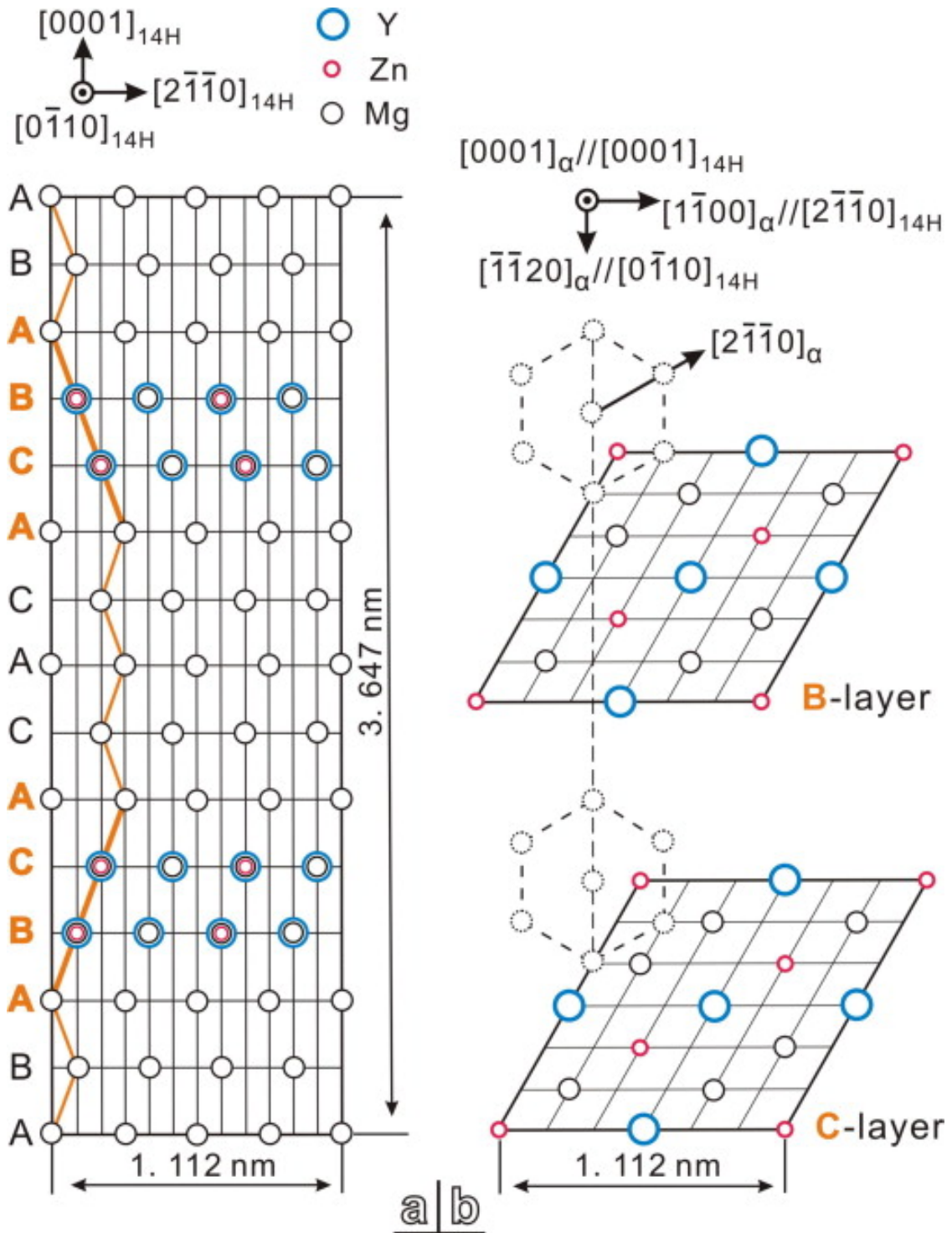


Figura 1-5. Modelo atómico de la estructura 14H y sus relaciones de orientación con la matriz de Magnesio: a) celda unidad 14H vista a lo largo de la dirección  $[0\bar{1}\bar{1}0]_{14H}$ ; b) ordenación de los átomos en la unidad repetitiva mas pequeña para las capa B y C. [34].

Algunos autores clasifican las aleaciones de magnesio con fases LPSO en dos tipos. Las aleaciones Tipo I que incluyen las Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Dy, Mg-Zn-Ho, Mg-Zn-Er y Mg-Zn-Tm en las cuales la fase LPSO se forma como segunda fase durante la solidificación y las aleaciones Tipo II como la Mg-Zn-Gd y Mg-Zn-Tb en las que la fase LPSO precipita desde una solución sólida sobresaturada de Mg- $\alpha$ , mediante un recocido a alta temperatura [32]

Para conocer la influencia de la fase LPSO en las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio, se han hecho numerosos estudios en materiales preparados por distintas rutas termomecánicas convencionales como extrusión [33-39], laminación [40], o extrusión por canal angular, ECAE (Equal Channel Angular Extrusion) [41].

Para explicar el mecanismo de refuerzo de la fase LPSO se han propuesto diferentes modelos. Matsuda y colaboradores observaron la presencia de dislocaciones de tipo  $\langle c + a \rangle$  en planos basales de magnesio que contenían precipitados de la fase LPSO, en lugar de dislocaciones tipo  $\langle a \rangle$ . Este resultado indica que la presencia de precipitados de fase LPSO en la matriz de magnesio aumenta la tensión crítica de cizalla del plano basal y por lo tanto se activan otros sistemas de deslizamiento [42]. También, este mismo autor observó que las maclas en planos  $\{10\bar{1}2\}$  son desviadas o frenadas cuando se encuentra con la fase LPSO [43].

Debido a las diferencias en módulo de Young entre la fase LPSO y el magnesio (67 y 40 GPa, respectivamente) algunos autores han sugerido que el comportamiento mecánico de las aleaciones bifásicas Mg-LPSO puede explicarse como en los materiales compuestos reforzados con fibras cortas, es decir, transfiriendo la matriz

parte de su carga a la fase LPSO [44]. Sin embargo, hasta el momento, no hay evidencia experimental de que esta transferencia de carga tenga lugar. La difracción de neutrones o de radiación sincrotrón es una técnica muy adecuada para medir las tensiones medias de la matriz en materiales compuestos.

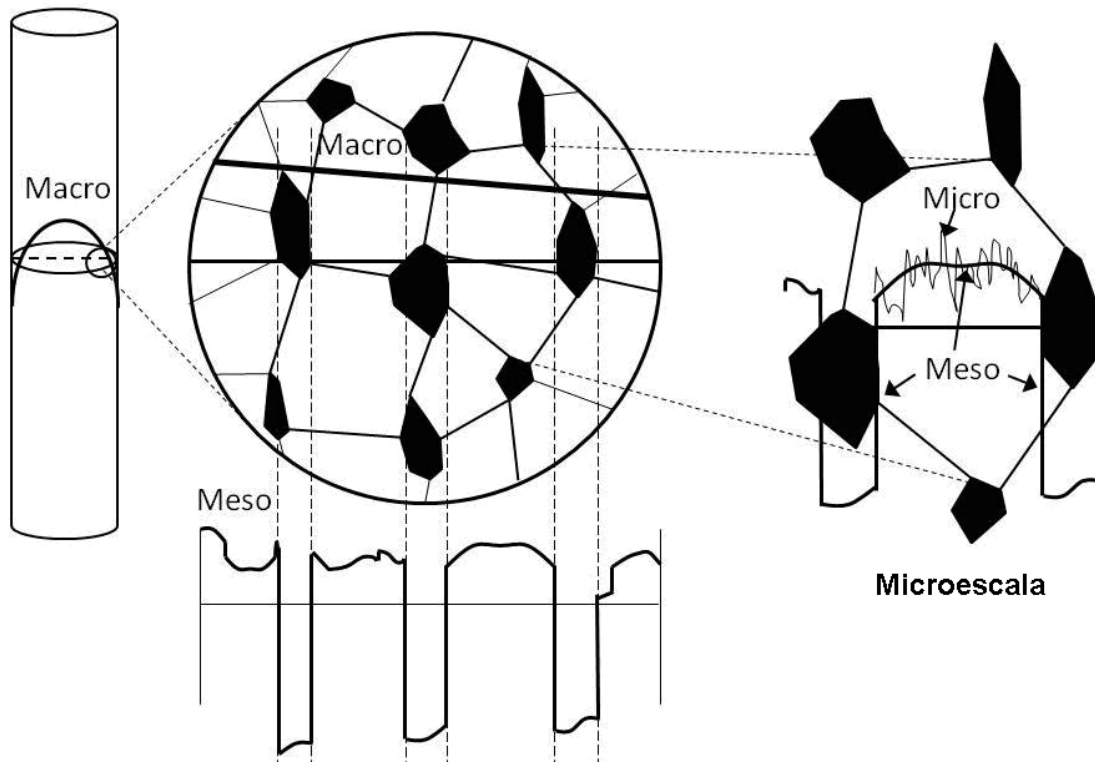
### **1.3 Evaluación de las deformaciones internas mediante radiación sincrotrón.**

El empleo de la difracción por radiación sincrotrón o por neutrones para determinar las tensiones internas y/o tensiones residuales en policristales es una técnica relativamente nueva y muy útil en el caso de materiales bifásicos.

Las tensiones internas que existen en un material policristalino dependen de la historia de la muestra y el estado final puede ser expresado en varias escalas de interés. Las tensiones o deformaciones de primer orden (macrotensiones y macrodeformaciones), que varían en una escala espacial grande (normalmente toda la muestra), considerando un gran número de granos. En un material compuesto se considera que se extienden a lo largo de las fases [45] (Figura 1-6). Las tensiones de segundo orden varían en una escala mucho menor que las macrotensiones, del orden del tamaño de grano del material o del orden del espaciado interparticular en un material compuesto (Figura 1-6). Estas tensiones proporcionan información de la deformación individual de cada grupo de planos en función de la orientación de los granos.

Las tensiones de tercer orden ocurren en la escala más pequeña, a distancias inferiores al tamaño de grano, (Figura 1-6) y se deben a las tensiones generadas alrededor de defectos cristalinos como dislocaciones, inclusiones y defectos puntuales.

### Macroescala



**Figura 1-6. Tensiones internas de primer (macroescala), segundo (mesoescala) y tercer orden (microescala)**

Las aleaciones de magnesio, debido a su anisotropía plástica, son especialmente adecuadas para estudiar tensiones internas y la evolución de la textura. El magnesio, es el único metal hexagonal en el que las constantes elásticas y los coeficientes de expansión térmica son casi isótropos mientras que la plasticidad es claramente anisótropa y por tanto, las tensiones y deformaciones de segundo orden (intergranulares) se deben sólo a esta anisotropía plástica.

Más novedoso es todavía, el uso de la radiación sincrotrón para la medida de tensiones internas generadas “in situ” durante un proceso de deformación del material. El uso de esta técnica es especialmente interesante para materiales compuestos de matriz metálica en los que las propiedades mecánicas de la matriz y el refuerzo son muy distintas. La combinación de la deformación plástica altamente anisótropa de la matriz de magnesio, con la deformación elástica casi isotropa de las partículas de refuerzo, hace que la respuesta del material frente a los esfuerzos no sea homogénea. Las tensiones nunca van a estar uniformemente distribuidas entre las fases, por lo que para poder mejorar las propiedades mecánicas, es importante poder conocer y representar la transferencia de carga desde la matriz a las fases de refuerzo y las restricciones en la deformación plástica.

Lo que hace a la radiación sincrotrón tan adecuada para llevar a cabo estos estudios, es que se trata de una luz blanca, polarizada, muy brillante y con una longitud de onda equiparable a las distancias interatómicas que permite obtener información del comportamiento de cada grupo de planos cristalográficos en un material compuesto, al ser sometido a una deformación. El conocimiento de la distribución de tensiones específicas para cada fase es de gran interés ya que afecta de manera significativa a la respuesta macroscópica.

## **1.4 Fluencia de las aleaciones de magnesio**

Como se ha comentado en el apartado 1.2, uno de los principales problemas que hasta el momento ha impedido el empleo de las aleaciones de magnesio en la fabricación de componentes de motores de automóvil es su baja resistencia a la

fluencia. En el Apéndice 4 se repasa brevemente qué es la fluencia de materiales metálicos, las ecuaciones que describen este comportamiento y los mecanismos de deformación que controlan el proceso en función del exponente  $n$  de la tensión y de la energía de activación del proceso,  $Q$ .

La Tabla 1-4 recoge una recopilación de datos correspondientes a resultados experimentales del comportamiento en fluencia de aleaciones de magnesio comerciales. En esta tabla se observa, de acuerdo con la teoría, que para valores del exponente  $n$  cercanos a 2 el mecanismo de deformación está controlado por el deslizamiento de fronteras de grano (GBS), para valores de  $n$  cercanos a 3 por el deslizamiento de dislocaciones (DG), para  $n$  entre 4 y 7 es el trepado de dislocaciones (DC) el mecanismo que controla la deformación y finalmente, para valores de  $n$  superiores a 7 la deformación está asociada al endurecimiento debido a la presencia de partículas (segundas fases, refuerzos, etc.). El trepado de dislocaciones requiere, en una primera fase, el reordenamiento de las mismas, lo que facilita la recuperación y relajación de la matriz de magnesio. Por su parte, el deslizamiento de fronteras de grano trae como consecuencia la formación de cavidades y la pérdida de resistencia a la fluencia. Estos dos fenómenos pueden reducirse mediante el diseño y control de la microestructura.

El tamaño de grano es el factor microestructural que más influye en el comportamiento en fluencia de una aleación. Un tamaño de grano grueso aumenta la resistencia a fluencia ya que dificulta el deslizamiento de las fronteras de grano. El tamaño de grano puede controlarse durante el proceso de colada [46]. También, la

presencia de partículas térmicamente estables situadas tanto en puntos triples, que contribuyen a disminuir el deslizamiento en frontera de grano, como en lugares que impidan el movimiento de las dislocaciones es una buena estrategia para mejorar el comportamiento a fluencia de una determinada aleación. Por tanto, el control de la morfología, tamaño y distribución de partículas, junto con el control del tamaño de grano, son decisivos a la hora de diseñar un material con buenas propiedades en fluencia.

El diseño de la aleación implica la selección adecuada de la naturaleza y concentración de los elementos aleantes. En el caso de las aleaciones de magnesio, tal y como se ha comentado anteriormente, elementos como el Al, Zn, Gd, Y y Ce pueden reforzar por solución sólida la matriz de magnesio al dificultar el movimiento de las dislocaciones en las cercanías de las zonas que distorsionan. Si las adiciones de estos elementos superan el límite de solubilidad se forman fases intermetálicas que, situadas en los bordes de grano o en el interior de éstos, pueden actuar como obstáculos al movimiento de dislocaciones e impedir el deslizamiento de las fronteras de grano. También los tratamientos térmicos conducentes a la precipitación de segundas fases contribuyen a mejorar las propiedades en fluencia. Algunos ejemplos del efecto de los tratamientos térmicos en el aumento de la resistencia en fluencia de aleaciones de magnesio son la aleación AZ91 con un tratamiento T4 [47], o la WE43 con un T6 [48].

Tabla 1-4. Resumen de los mecanismos de fluencia para las aleaciones de magnesio [9].

Aleación (%peso)	T(K)	$\sigma$ (MPa)	n	Q(KJ/mol)	Mecanismo
Mg	450-550		5.5	117	DC
	>750		4.0	218	DC
Mg	<600-750	$\sigma > 2.5$	5.2	135±10	DC
	>600-750	$\sigma < 2.5$	6.0	140±10	DC
Mg	423-523	20-50	5.86	106	DC
Mg-0.8Al	<600-750	Low $\sigma$	3.0	140±10	DG
	<600-750	High $\sigma$	6.0	140±10	DC
	>600-750		4.0	230±15	DC
AM60B	453	20-60	4.0		DC
AZ91	343	High $\sigma$	9	132.7	
AZ91D	393-433	40-115	11	189-220	
	433-453		3	94-105	DG
AZ91D	398	26-60	1.5		GBS
		60-100	5.0		DC
	423	20-40	1.6		GBS
		40-80	5.7		DC
398-448	30		44	GBS	
MR1153	423	50-120 (Low $\sigma$ )	-6.0		DC
AZ91+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473-673	Low $\sigma$	>3	130	DG
AS21	398	30-80	2.1		GBS
		20-60	2.1		GBS
	423	60-90	5.4		DC
		30		36	GBS
		50		42	GBS
398-448	>50		94	GBS	
Mg-4Al-(1-3)Sr	423-473	50-80	5.1-5.2	92-123	DC
Mg-4Al-(1-2)Sr-1Ca	423-473	50-80	3.4-3.8	70-83	DC
Mg-4Al-2Sr-1Ca	448-498	50-70	4.4-6.6	68-340	DC
AE42	398-448	20-40	2.0	30-45	GBS
		40-80	5.0		DC
AE42	423-513	40-120	2.9-4.9		DC y DG
AE42+20%Saffil	448-573	40-140	3.8		DC
Mg-3Zn-1Ca-1.5Ce-0.5La	473	<85	2-3		GBS
	-523	>85	7		DC
Mg-4.1Zn-0.2Y	423	30-50	4.2		DC
Mg-2Nd	423-523	30-90	4.7-7.1	70-250	DC
Mg-(0.2-2.4)Y	550	Low $\sigma$	5		DC
		High $\sigma$	12		
Mg-7.9Y	530-550	50-150	5	200-250	DC
Mg-8.7Y-0.68Zr	523-573	50-100	5.2	240±20	DC
WE43	423-523	Low $\sigma$	4.0-5.7	232.9	DC
		High $\sigma$	10.1-10.7	118.7	
WE43A	503-543	32-80	4.0	170±10	DC
WE54A	523-573	31.5-125	4.0	230	DC
WE54A	523-573	50-100	5.1	220±20	DC
Mg-(3-15)Gd-(2-8)Y	523-573	50-100	3.7-5.2	160-240	DC
Mg-5Sn	423-448		4-4.2		DC
Mg-5Sn-2Di	423-448		6.8-7		DC
Mg-8Sn-3Al-1Si	423	50-75	6.9	132.9	DC

**REFERENCIAS**

- [1] Magnesium Alloys and Technology Ed.2003 WILLEY – VCH Verlag GMBH & Co KG aA. Weinheim.
- [2] A.A. Luo, Mater. Sci. Forum 57(2003)419.
- [3] M.O. Pekguleryuz, Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications, Magnesium: Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications, 2006.
- [4] B.L. Mordike, Mater. Sci. Eng. A 324(2002)103.
- [5] C.J. Bettles, M.A. Gibson, Adv. Eng. Mater. 5(2003)859.
- [6] A.A. Luo, International Materials Reviews 49(2004)13.
- [7] M.O. Pekguleryuz, A.A. Kaya, Adv. Eng. Mater. 5(2003)866.
- [8] H. Westengen, P. Bakke, in: *2nd International Conference on Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys*, edited by Y. Kojima, T. Aizawa, K. Higashi and S. Kamado, Trans Tech Publications Ltd, Osaka, Japan (2003)35.
- [9] K.U. Kainer, Y. Huang, H. Dieringa, N. Hort, Mat. Sci. Forum, 638-642(2010)73.
- [10] Magnesium and Magnesium alloys. ASM specialty handbook. Edited by M. M. Avedesian, H. Baker. ASM international 1999.

- [11] P. Pérez, S. González, G. Garcés, G. Caruana, P. Adeva, *Mat. Sci. Eng. A* 485(2008)194.
- [12] G. Yuan, Y. Liu, C. Lu, W. Ding, *Mat. Sci. Eng. A* 472(2008)75.
- [13] G. Yuan, Y. Liu, W. Ding, C. Lu, *Mat. Sci. Eng. A* 474(2008)348.
- [14] S. Yi, E.S. Park, J.B. Ok, W.T. Kim, D.H. Kim, *Mat. Sci. Eng. A* 300(2001)312.
- [15] D.H. Bae, S.H. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, *Acta Mater.* 50(2002)2343.
- [16] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* 42(2001)1172.
- [17] M. Sagumata, S. Hanawa, J. Kaneko, *Mat. Sci. Eng. A* 226(1997)861.
- [18] S.Y. Chang, T. Nakagaido, S.K. Hong, D.H. Shin, T. Sato, *Mater. Trans. JIM* 42(2001)1332.
- [19] T. Mohri, M. Mabuchi, N. Saito, M. Nakamura, *Mat. Sc. Eng. A* 257(1998)287.
- [20] K. Nakashima, H. Iwasaki, T. Mori, M. Mabuchi, M. Nakamura, T. Asahina, *Mat. Sc. Eng. A* 293(2000)15.
- [21] [17] F.S. Pierce, S.J. Poon, Q. Guo, *Science* (1993)261.
- [22] J.M. Dubois, P. Plaindoux, E. Belin-Ferre, N. Tamura, D.J. Sordelet. In: Fujiwara, Takeuchi, editors. *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*. Singapore: World Scientific (1997).

[23] X.Q. Zeng, Y. Zhang, C. Lu, W.J. Ding, Y.X. Wang, Y.P. Zhu, *J. Alloys and Compounds* 395(2005)213.

[24] A. Singh, A.P. Tsai, *Scr. Mater.* 53(2005)1083.

[25] J.Y. Lee, D.H. Kim, H.K. Lim, *Mater. Letters* 59(2005)3801.

[26] A. Inoue, Y. Kawamura, M. Matsushita, K. Hayashi, J. Koike, *J. Mater. Res.* 16(2001)1894.

[27] E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, *Acta Mater.* 50(2002)3845.

[28] T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, M. Hirohashi, *Scr. Mater.* 51(2004)107.

[29] Y. Chino, M. Mabuchi, S. Hagiwara, H. Iwasaki, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *Scripta Mater.* 51(2004)711.

[30] Y. Kawamura, M. Yamashaki, *Mater Trans* 48(2007)2986.

[31] M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, M. Nishida, *Mater Sci. Eng. A* 393(2005)269.

[32] M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga, Y. Kawamura, *Acta Mater.* 55(2007)6798.

[33] M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto, Y. Kawamura, *Scripta Mater.* 53(2005)799.

[34] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, *Acta Mater.* 58(2010)2936.

[35] S. Yoshimoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Mater Trans*, 47(2006)959.

[36] T. Morikawa, K. Kaneko, K. Higashida, D. Kinoshita, M. Takenaka, Y. Kawamura, Mater Trans, 49(2008)1294.

[37] K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H.Y. Yasuda, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010)1259.

[38] M. Hirano, M. Yamasaki, K. Hagihara, K. Higashida, Y. Kawamura, Mater Trans, 51(2010)1640.

[39] E. Oñorbe, G. Garcés, P. Pérez, P. Adeva, J. Mater. Sci. 47(2012)1085.

[40] T. Itoi, K. Takahashi, H. Moriyama, M. Hirohashi, Scripta Mater. 59(2008)1155.

[41] S. Yoshimoto, Y. Miyahara, Z. Horita, Y. Kawamura, Mater. Sci. Forum 503(2006)769.

[42] M. Matsuda, S. Ando, M. Nishida, Mater. Trans. 46(2005)36.

[43] M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, M. Nishida, Mater. Sci. Eng. A 386(2004)447.

[44] K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H.Y. Yasuda, Y. Umakoshi, Acta Mater. 58(2010)6282.

[45] J.E. Wyatt, J.T. Berry, A.R. Williams, J. Mat. Processing Tec. 191(2007)170.

[46] S.M. Zhu, B.L. Mordike, Mater. Sci. Eng. A 483(2008)583.

[47] M. Regev, E. Aghion, Mat. Sci. Eng. A 252(1998)6.

[48] B. L. Mordike, T. Ebert, Mater. Sci. Eng. A 302(2001)37.

Capítulo 2:

# OBJETIVOS

## OBJETIVOS DE LA MEMORIA

Como se ha comentado en la Introducción, el diseño de aleaciones de magnesio para aplicaciones en el sector del transporte requiere aleaciones resistentes mecánicamente hasta temperaturas al menos de 250 °C. Para ello es necesario emplear elementos de aleación que además de formar fases reforzantes, éstas sean estables térmicamente en el intervalo de temperaturas de trabajo.

Las aleaciones de la familia Mg-Y-Zn, con relación atómica Y/Zn=2/1 son muy prometedoras ya que su estructura bifásica constituida por magnesio y la fase LPSO (Long Period Stacking Ordered structure), es altamente resistente debido al efecto reforzante de la segunda fase. Experimentos llevados a cabo por algunos autores para clarificar los mecanismos de deformación de la fase LPSO indican que el único modo de deformación independiente que posee a baja temperatura es el deslizamiento basal  $(0001)\langle 1120 \rangle$  lo que indica que su comportamiento plástico es anisótropo y depende de la dirección de la carga. Por tanto, el comportamiento mecánico de las aleaciones bifásicas es muy sensible a la microestructura y su control es esencial para conseguir las propiedades mecánicas deseadas. Por otra parte, la microestructura de tipo laminar asociada a la fase LPSO permite esperar de estas aleaciones un buen comportamiento en fluencia.

De acuerdo a lo anterior, el objetivo de la investigación expuesta en la presente Memoria ha consistido en el diseño y estudio de nuevas aleaciones de magnesio del sistema Mg-Zn-Y con estructuras ordenadas de periodo largo (LPSO), para su empleo

en la fabricación de componentes estructurales. Para ello y de acuerdo con los estudios previos realizados por el Grupo en el que se ha llevado a cabo el trabajo de Tesis Doctoral, el estudio se ha abordado mediante la optimización de la composición y el control de la microestructura a través del proceso termomecánico de extrusión y/o tratamiento térmico.

La selección de la composición de las aleaciones se realizó asegurando la presencia de la fase LPSO pero con diferentes fracciones en volumen, por lo que se mantuvo constante la relación atómica  $Y/Zn=2$ . Se prepararon tres aleaciones  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x$  ( $x=0,5, 1, 1,5$ ). Además y dado que el gadolinio es también un elemento formador de la fase LPSO, con un diámetro atómico semejante al del itrio (1,79 y 1,80 Å respectivamente) y que las aleaciones binarias Mg-Gd son envejecibles, también se ha estudiado la influencia en la microestructura y las propiedades mecánicas de la adición de un 0.5 at.% Gd a la aleación ternaria  $MgY_2Zn_1$ . Para la fabricación de las aleaciones y posterior optimización de su microestructura con el fin de conseguir la mejor relación composición-microestructura-propiedades mecánicas, se han empleado técnicas convencionales de fusión y colada en molde seguida de extrusión y/o tratamientos térmicos.

Para la caracterización microestructural de las aleaciones y especialmente para determinar la secuencia de apilamiento de la fase LPSO ha sido indispensable emplear Microscopía Electrónica de Transmisión y la técnica de difracción de electrones mediante selección de área. El estudio de las propiedades mecánicas se ha abordado mediante ensayos de tracción/compresión como de fluencia. También y para comprender cómo se produce la transferencia de carga desde la matriz de magnesio a

la fase LPSO durante la deformación plástica, se han realizado medidas de tensiones internas durante ensayos in situ empleando radiación sincrotrón.

El estudio de la dependencia de las propiedades mecánicas con la microestructura, la naturaleza de la fase LPSO (secuencia de apilamiento) y de los mecanismos de deformación y de refuerzo por parte de la fase LPSO ha constituido una parte importante de esta investigación.

Capítulo 3:

**TÉCNICAS**

**EXPERIMENTALES**

# MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

## 3.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES

Las aleaciones objeto de este estudio se han preparado íntegramente en las instalaciones disponibles en el Departamento de Metalurgia Física del CENIM. La Tabla 3-1 muestra su composición nominal.

Tabla 3-1. Designación y composición nominal de las aleaciones (% at).

Designación	Mg	Y	Zn	Gd
MgY <sub>1</sub> Zn <sub>0.5</sub>	98,5	1	0,5	
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub>	97	2	1	
MgY <sub>3</sub> Zn <sub>1.5</sub>	95,5	3	1,5	
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> Gd <sub>0.5</sub>	96,5	2	1	0,5
MgY <sub>7</sub> Zn <sub>5</sub>	88	7	5	

Las cinco aleaciones se prepararon mediante técnicas de fusión y colada empleando dos tipos de hornos. Primeramente, para fijar las composiciones y comprobar que las microestructuras eran las deseadas, se prepararon pequeñas cantidades empleando un horno de inducción bajo atmósfera de argón. A continuación, para preparar de manera masiva las aleaciones seleccionadas, se utilizó un horno de resistencia donde se pueden fabricar hasta 10 Kg de aleación.

Las aleaciones ternarias se prepararon a partir de Mg puro (99,95% de pureza), Zn electrolítico (99,99% de pureza) y una aleación madre de composición eutéctica Mg-

22%Y (% masa) suministrada por la empresa Metagram Co. Ltd. Se utilizó una aleación madre en vez de itrio puro para solventar los problemas de oxidación del itrio durante la colada y se eligió la composición eutéctica por ser ésta la que presenta un menor punto de fusión.

A continuación se describen las etapas seguidas para realizar la fusión y colada de las aleaciones en el horno de resistencia:

- 1) Calentamiento del horno hasta 800 °C para fundir el magnesio puro. Se utilizó un flux de cobertura, Magrex 60, suministrado por la empresa Foseco S.A. para evitar fenómenos de oxidación del caldo.
- 2) Adición de la aleación madre Mg-22%Y (% masa) y cinc puro en las cantidades adecuadas para las composiciones elegidas.
- 3) Mantenimiento del caldo fundido a 800 °C durante 20 minutos para conseguir su homogeneización.
- 4) Colada en moldes cilíndricos de acero, de 42 mm de diámetro interno, precalentados. La Figura 3-1 muestra una parte de la coquilla y una barra colada de la aleación  $MgY_2Zn_1$ .



**Figura 3-1. Coquilla utilizada para la colada de las aleaciones del sistema Mg-Y-Zn y ejemplo de una barra colada.**

Para fabricar la aleación cuaternaria  $MgY_2Zn_1Gd_{0.5}$ , se preparó previamente una aleación madre de composición eutéctica Mg-20%Gd (% masa). La aleación cuaternaria se obtuvo siguiendo el procedimiento previamente descrito y empleando Mg y Zn puros y aleaciones madre Mg-20%Gd y Mg-22%Y.

La composición de las aleaciones fue analizada mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda, en el Laboratorio de Análisis Químico del CENIM. Las medidas se realizaron con un espectrómetro Philips PW1404 con un tubo de 3 kW de cátodo de Rh. Los valores semicuantitativos se calculan a partir de las intensidades obtenidas mediante el software Uniquant®. La Tabla 3-2 muestra las composiciones en % atómico.

**Tabla 3-2. Composición real de las aleaciones, % at.**

Designación	Mg	Y	Zn	Gd
$MgY_1Zn_{0.5}$	98,4	1,1	0,5	
$MgY_2Zn_1$	96,9	2,1	1,0	
$MgY_3Zn_{1.5}$	95,6	3,0	1,4	
$MgY_2Zn_1Gd_{0.5}$	96,3	2,1	1,1	0,5

La extrusión es un proceso de conformado por el cual la sección de un bloque metálico se reduce forzándolo a pasar mediante una alta presión, a través del orificio de una matriz. Debido a que este proceso requiere grandes esfuerzos, la mayoría de los metales se extruyen en caliente, a las temperaturas para las que la resistencia es más baja.

La extrusora disponible en el Departamento de Metalurgia Física del CENIM (Figura 3-2) es una prensa horizontal capaz de alcanzar una presión máxima de 1900 MPa, velocidades de extrusión entre 0,3 y 12 mm s<sup>-1</sup> y una temperatura máxima de 500 °C. El diámetro inicial del material a extruir ha de ser de 40 mm, por lo que las barras de las aleaciones de magnesio coladas de 42 mm se mecanizaron para reducir el diámetro y eliminar el oxido superficial de la barra.



**Figura 3-2. Esquema de la extrusora horizontal instalada en el CENIM.**

El proceso tiene lugar según el esquema que se muestra en la Figura 3-3 y sigue los siguientes pasos:

- 1) El cilindro de la aleación de magnesio se coloca en el horno de la prensa, denominado contenedor, durante 20-30 minutos para que alcance la temperatura de extrusión.
- 2) En la prensa de extrusión se coloca la matriz que impone la reducción al cilindro de magnesio, la cual está precalentada a una temperatura superior a la de extrusión.
- 3) El cilindro es empujado a través de la matriz por la presión del pistón hidráulico produciendo una barra de la sección impuesta.

La extrusión de las aleaciones estudiadas en esta memoria se llevó a cabo a una temperatura de 450 °C, con una relación de extrusión de 18:1 (diámetro final: 10,4 mm) a una velocidad de 0,5 m/s. Para minimizar la fricción entre el cilindro y las paredes del contenedor se empleó como lubricante una pasta basada en polvo de cobre (Loctite 8008). Las presiones alcanzadas al inicio de la extrusión en todas las aleaciones fueron cercanas a 1000 MPa.

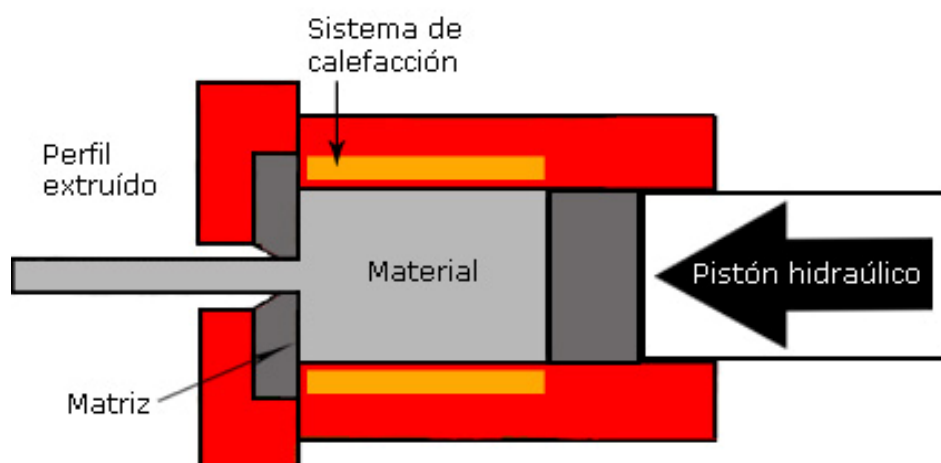


Figura 3-3. Esquema del proceso de extrusión.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural de las aleaciones en el estado de colada, tras la extrusión y tras diferentes tratamientos térmicos ha permitido determinar la naturaleza de las fases presentes, fracción en volumen, morfología y tamaño de grano así como su evolución por efecto del procesado. Se emplearon técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Óptica (MO), Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET) así como Microscopía Cuantitativa.

### 3.2.1 Difracción de rayos X

Esta técnica se empleó para identificar la naturaleza de las fases presentes y su evolución por efecto de la extrusión y de los tratamientos térmicos posteriores.

Se utilizó un difractómetro Siemens D5000 equipado con un anillo de Euler. La radiación utilizada fue la  $K_{\alpha}$  de cobre con una longitud de onda de 0,15406 nm. En la Figura 3-4 se muestra el difractómetro utilizado, instalado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC).



Figura 3-4. Difractómetro Siemens D5000.

La preparación metalográfica de las probetas para realizar estos estudios consistió en un desbaste en papel esmerilado hasta FEPA 1600, seguido de un pulido con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ .

La identificación de las fases se llevó a cabo mediante el uso de patrones del JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). En el caso de la fase LPSO, puesto que esta fase no se encuentra en la mencionada base de datos, se simuló su estructura con el programa CaRIne Crystallography 3.1 a partir de las estructuras propuestas por Zhu y colaboradores [1]. Toda la información acerca de la simulación de las estructuras cristalinas de las fases LPSO está recogida en el Apéndice 3.

### 3.2.2 Microscopía

La Microscopía Óptica (MO) se realizó con un microscopio Olympus dotado de cámara digital. Mediante esta técnica y con el ataque adecuado de las muestras, se calculó el tamaño de grano empleando el software SigmaScan Pro 4.0.

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se ha realizado en un equipo HITACHI S-4800 (Figura 3-5 a)) y un JEOL JSM-6500F (Figura 3-5 b)) dotado de un sistema de microanálisis por Dispersión de Energía de la marca Oxford. Mediante microscopía cuantitativa, a partir de imágenes de electrones retrodispersados de al menos 10 campos tomados al azar, se determinó la fracción en volumen de las fases presentes empleando el software SigmaScan Pro 4.0.

La caracterización microanalítica de las fases mediante microanálisis por Dispersión de Energía se realizó a 15 keV para minimizar en lo posible el efecto matriz como

consecuencia del volumen de excitación, asegurando que éste no fuera mayor que la zona analizada. Los resultados microanalíticos presentados son el promedio de al menos tres áreas analizadas.

Por último, la Microscopía Electrónica de Transmisión se ha realizado en un equipo JEOL 2010 (Figura 3-5 c)), también de sistema de microanálisis por Dispersión de Energía.

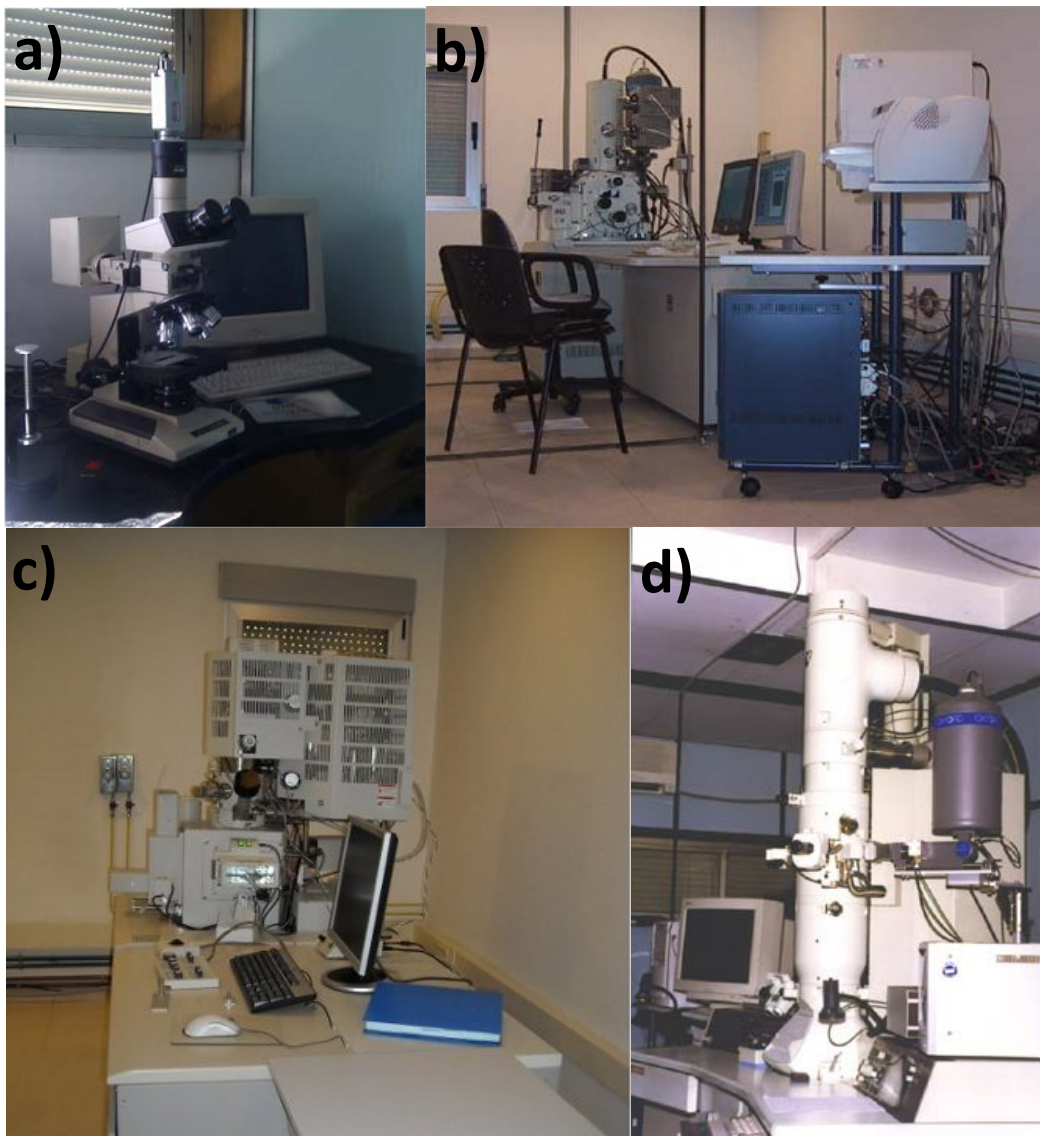


Figura 3-5. : a) Microscopio óptico Olympus. Microscopios electrónicos del CENIM, b) JEOL JSM6500F, c) HITACHI S-4800 y d) JEOL 2010.

La preparación metalográfica de las muestras para su observación en el Microscopio Óptico y en los Microscopios Electrónicos de Barrido se ha llevado a cabo siguiendo los siguientes pasos:

- 1) Desbaste en papel esmerilado hasta FEPA 1600.
- 2) Pulido mecánico con pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ .
- 3) Pulido final empleando una suspensión de sílice coloidal durante no más de 15 segundos para evitar el posible ataque de la muestra.

Para revelar las fronteras de grano se empleó un ataque químico consistente en una mezcla de 10 ml de ácido acético, 5 ml de agua y 25 ml de solución de ácido pícrico en etanol.

La preparación de muestras para su estudio mediante Microscopía Electrónica de Transmisión fue más compleja. En primer lugar se prepararon probetas de 3 mm de diámetro empleando un equipo de corte por abrasión de la marca South Bay Technology Mod 350. Seguidamente se adelgazaron mecánicamente hasta un espesor comprendido ente 200-300  $\mu\text{m}$ . El adelgazamiento final se realizó mediante electropulido empleando un equipo de doble chorro de la marca Struers. Se utilizó como reactivo una solución de 25% de ácido nítrico en metanol. Las condiciones experimentales empleadas fueron 20 V y -20 °C. Debido a que el magnesio es altamente reactivo, en las muestras electropulidas se suele formar una película superficial amorfa que es necesario eliminar para realizar una observación adecuada. Para ello y previamente a su observación al MET, las muestras se limpiaron mediante

adelgazamiento iónico, utilizando un equipo de la marca FISCHIONE 1010. Se emplearon iones de argón durante un tiempo aproximado de 90 minutos a 8° de inclinación a la temperatura del nitrógeno líquido.

El estudio de las aleaciones por MET permitió identificar las segundas fases y/o precipitados presentes en las aleaciones así como su estructura cristalográfica, especialmente de la fase LPSO. La identificación del tipo de estructura cristalográfica se realizó siguiendo los dos procedimientos siguientes:

a) a partir del diagrama de difracción de electrones orientado la muestra al eje de

zona  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle_{\alpha}$

b) a partir de las imágenes de campo claro de la fase LPSO en el eje de zona

$\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle_{\alpha}$ , excitando el vector de difracción (0002). En estas condiciones

aparecen franjas perpendiculares a la dirección [0002], que corresponden a la separación de los planos enriquecidos con itrio y cinc (franjas oscuras de la Figura 3-6). Para medir la separación de estas franjas (entre 1-2 nm), se tomaron micrografías con los aumentos adecuados para poder medir al menos 30 franjas y así minimizar el error de la medida.

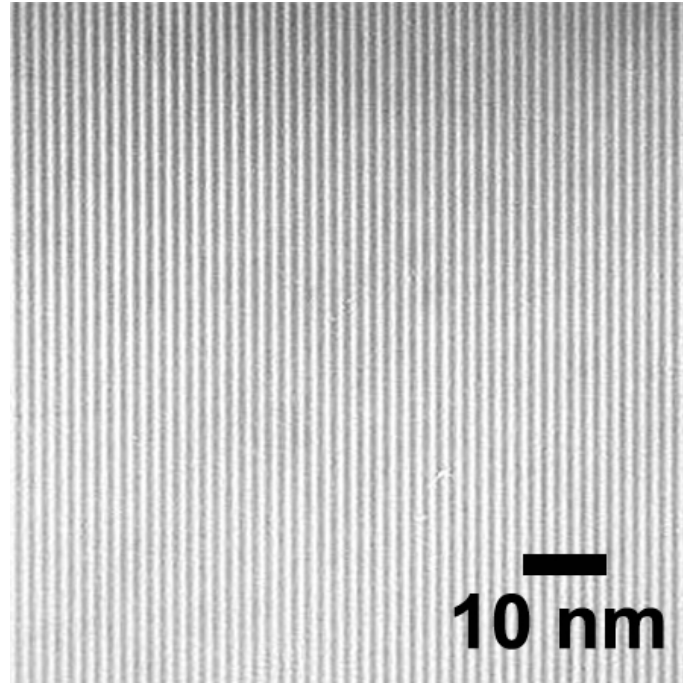


Figura 3-6. Franjas formada por los planos basales enriquecidos en itrio y cinc.

### 3.3 ESTABILIDAD TÉRMICA

El estudio de las aleaciones de esta memoria requiere el conocimiento de las diferentes transformaciones que pueden tener lugar durante un calentamiento continuo o durante un recocido isoterma, siendo imprescindible determinar el inicio de la fusión de las diferentes aleaciones para poder establecer los parámetros de procesado así como su máxima temperatura de trabajo. Además, este estudio ha sido indispensable para poder optimizar la microestructura mediante el control de la temperatura de tratamiento térmico. La técnica experimental empleada para estudiar la estabilidad térmica de las aleaciones, ha sido la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

### 3.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades y transformaciones físicas y/o químicas en una atmósfera específica con alta precisión, sensibilidad y exactitud. Esta técnica funciona por compensación de potencia ya que el sistema dispone de dos hornos iguales en uno de los cuales se sitúa la muestra problema y en el otro una de referencia. Cuando la muestra problema sufre una transformación la muestra libera o absorbe energía por lo que el horno ha de suministrar menos o más potencia para mantener iguales la temperatura de la muestra problema y de referencia. La diferencia de potencia suministrada instantáneamente a los dos hornos es una medida de la energía liberada o absorbida por la muestra problema por unidad de tiempo. El equipo empleado es un Calorímetro Diferencial de Barrido Mettler Toledo 822, disponible en el Departamento de Metalurgia Física del CENIM (Figura 3-7).



Figura 3-7. Calorímetro Diferencial de Barrido Mettler Toledo 822.

Los ensayos se realizaron hasta una temperatura máxima de calentamiento de 575 °C a velocidades de calentamiento y enfriamiento comprendidas entre 10 °C/min y 40

°C/min, empleando crisoles de aluminio. Se utilizaron probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro y 1 mm de altura.

### 3.3.2 Tratamientos térmicos

Con el fin de modificar la microestructura y valorar la influencia de ésta en las propiedades mecánicas, las aleaciones extruídas  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$  se sometieron a un tratamiento térmico consistente en una rampa de calentamiento a  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  hasta  $540\text{ }^\circ\text{C}$ , mantenimiento durante 24 h y enfriamiento a  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . La optimización de este tratamiento se realizó a partir de los resultados de los ensayos de DSC.

## 3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

La caracterización mecánica de los materiales se llevó a cabo mediante medidas de dureza, microindentación y ensayos de tracción, compresión y fluencia. Además, para comprender el efecto de refuerzo que ejerce la fase LPSO en estas aleaciones, se realizaron medidas de tensiones internas mediante radiación sincrotrón durante ensayos in-situ de tracción en la línea EDDI del Sincrotrón Bessy (Berlín).

### 3.4.1 Dureza

La dureza de las aleaciones se determinó con un microdurómetro Vickers modelo Wilson Wolpert disponible en el Laboratorio de Ensayos Mecánicos del CENIM. Se aplicó una carga de 500 g durante 15 s. Los resultados son el promedio de al menos 10 medidas.

### 3.4.2 Microindentación

La microindentación se utilizó para determinar el Módulo de Young de las aleaciones y la dureza de las diferentes fases.

La Figura 3-8 muestra el microindentador utilizado que es de la compañía Micro Materials modelo NanoTest 600, el cual está disponible en el Laboratorio de Ensayos Mecánicos del CENIM.

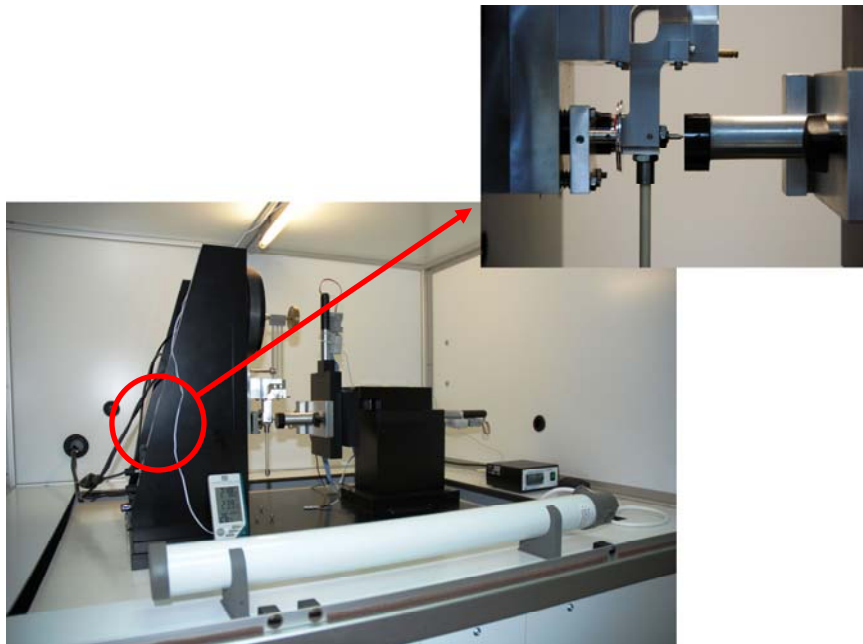


Figura 3-8. Micro Materials NanoTest 600.

Las indentaciones se realizaron en la dirección normal a la superficie pulida de las muestras, empleando una punta tipo Berkovich. Los ensayos se realizaron fijando la carga aplicada (50 mN) o fijando la profundidad (500 nm). Ambos métodos dieron resultados similares. La dureza,  $H$ , y el módulo de Young,  $E$ , se evaluaron a partir de las curvas de carga y profundidad de indentación teniendo en cuenta el método de Oliver y Pharr [2] y utilizando las siguientes ecuaciones:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_C} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.2)$$

donde  $P_{\max}$  y  $A_C$  representan la carga máxima y el área de contacto proyectada entre el indentador y la muestra, respectivamente,  $\nu$  y  $\nu_i$ , y  $E$  y  $E_i$ , representan el coeficiente de Poisson y el módulo de Young para la muestra y el indentador, respectivamente.  $E_r$  hace referencia al módulo de Young reducido de la muestra, que se determina mediante el programa del equipo. El módulo de Young ( $E_i$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu_i$ ) de la punta Berkovich son 1141 GPa y 0,07 respectivamente.

### 3.4.3 Ensayos de tracción y compresión

El estudio de las propiedades mecánicas de las aleaciones a diferentes temperaturas y velocidades de deformación, tanto en el estado de colada como tras la extrusión, se realizó mediante ensayos de tracción y compresión.

Para los ensayos de tracción, se mecanizaron probetas cilíndricas a lo largo de la dirección de extrusión, de radio 3 mm y longitud útil de probeta de 10 mm, como se muestra en el esquema de la Figura 3-9.

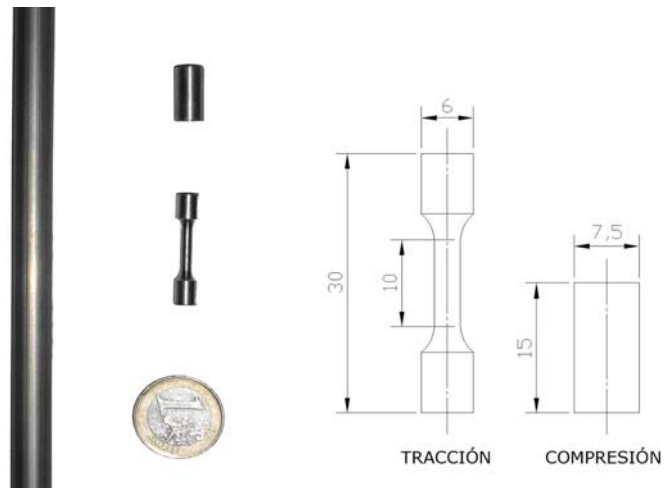


Figura 3-9. Probeta de tracción y compresión.

Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos INSTRON (Figura 3-10 a)), disponible en el Laboratorio de Ensayos Mecánicos del CENIM, utilizando una celda de carga de 10 KN. Para alcanzar la temperatura de ensayo se utilizó un horno parabólico controlado por un termopar en contacto con la probeta. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, 100, 200, 250, 300, 350 y 400 °C a una velocidad inicial de deformación comprendida entre  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

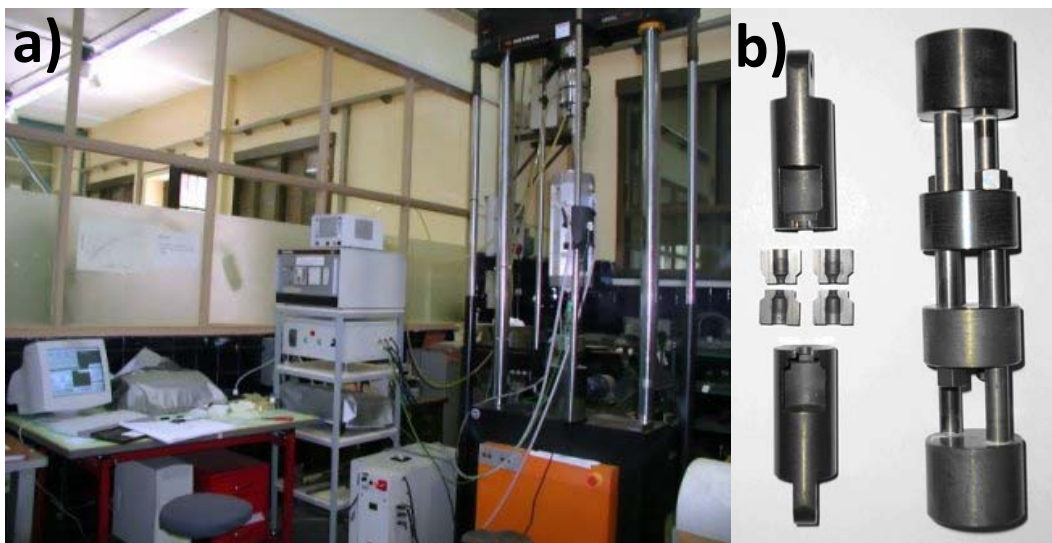


Figura 3-10. Máquina de ensayos universales INSTRON (CENIM) y utillaje de tracción y compresión.

Para los ensayos de compresión, se mecanizaron probetas cilíndricas de 7.5 mm de diámetro y 15 mm de longitud (Figura 3-9). En los materiales extruidos se mecanizaron a lo largo de la dirección de extrusión. Los ensayos se realizaron empleando el utillaje de retro-tracción que se presenta en la Figura 3-10 b).

#### **3.4.4 Ensayos de fluencia**

Los ensayos de fluencia se llevaron a cabo en el Instituto de Física de Materiales de la Academia de Ciencias de la República Checa en Brno (Figura 3-11). Se emplearon probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro y 9 mm de longitud mecanizadas en la dirección de extrusión. Los ensayos se realizaron con pasos de carga constante a temperaturas comprendidas entre 200 y 400 °C. Durante el ensayo, la temperatura se mantuvo constante, siendo la estabilidad de los hornos de  $\pm 1$  °C. La carga se cambiaba una vez alcanzado el estado estacionario de velocidad de deformación. Los ensayos se realizaron en atmósfera de argón para evitar la oxidación de las aleaciones. La sensibilidad de las medidas de elongación es del orden de  $10^{-5}$ .



Figura 3-11. Máquinas de fluencia del Laboratorio de fluencia del Instituto de Física de Materiales (Brno).

#### 3.4.5 Medida de deformaciones internas mediante ensayos de tracción in situ

Las medidas de deformaciones internas se llevaron a cabo mediante experimentos de difracción durante los ensayos mecánicos in situ, utilizando radiación sincrotrón, en la línea EDDI en el Sincrotrón Bessy de Berlín. Las muestras se deformaron uniaxialmente, aplicando pasos de tensión o deformación y se empleó una máquina servohidráulica, la cual alcanza una fuerza máxima de 20 KN. La máquina de ensayos está situada en un dispositivo que puede girar  $90^\circ$  en el eje del haz, como se muestra en Figura 3-12 a). Para realizar los ensayos de tracción, se mecanizaron probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro y 150 mm de longitud efectiva.

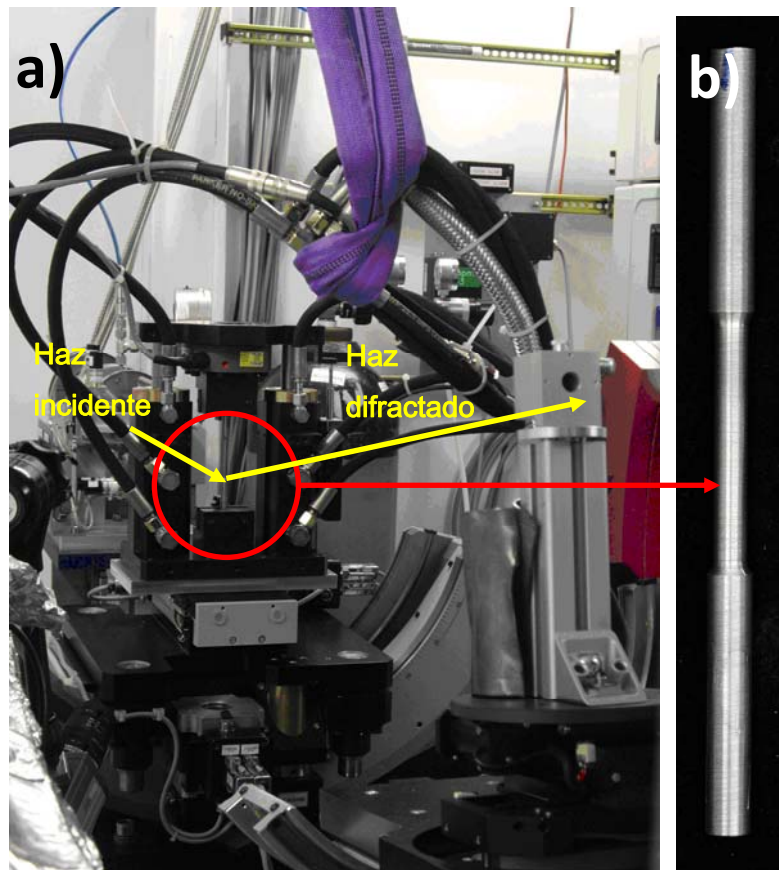


Figura 3-12. a) Dispositivo de medida de tensiones internas disponible en la línea EDDI de Bessy y b) Detalle de la probeta de tracción.

Debido a la anisotropía plástica que presentan las aleaciones de magnesio es necesario emplear un haz blanco para poder obtener información de todas las familias de planos cristalográficos. El rango de energías del haz blanco del sincrotrón utilizado está comprendido entre 10 y 135 KeV. El ángulo de difracción utilizado fue de  $\theta=9,5^\circ$ . Las rejillas primaria y secundaria utilizadas se optimizaron para obtener un volumen de análisis, en forma de prisma romboédrico, de dimensiones 0,5x0,5x5,6 mm y posicionado siempre en el centro de la probeta.

La muestra se gira desde el ángulo  $\Psi=0$  (dirección axial) hasta  $\Psi=90^\circ$  (dirección radial), siendo  $\Psi$  el ángulo entre el vector de difracción ( $q$ ) y el eje de extrusión. Se

utiliza un sistema de coordenadas cilíndricas (dirección radial y axial) debido a la simetría del proceso de extrusión. De este modo, si el eje de extrusión es paralelo al vector de difracción  $q$ , se obtiene la componente de deformación axial, mientras que si el eje de extrusión es perpendicular a  $q$ , entonces se obtiene la componente de deformación radial (Figura 3-13).

La deformación elástica en la dirección principal  $i$  (axial o radial) se puede obtener determinando la posición del pico de difracción para los ensayos de tracción a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_i = \frac{d_i - d_0}{d_0} \quad (2.3)$$

donde  $d_0$  es el espaciado interplanar de la familia de planos (hkl) cuando no se aplica tensión y  $d_i$  es el espaciado interplanar medido cuando se aplica una cierta tensión.

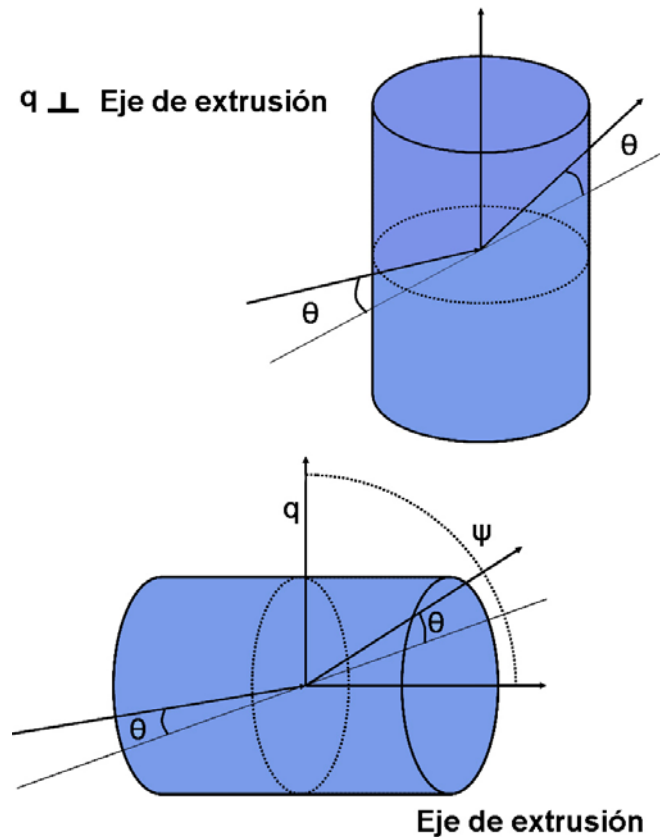


Figura 3-13. Esquema de las geometrías para las dos disposiciones perpendiculares con respecto al eje de aplicación de la carga: a) axial b) radial. Se indica también el vector de difracción ( $q$ ) y el ángulo de inclinación ( $\psi$ ).

El espaciado interplanar,  $d$ , en la dirección axial o radial se obtiene a partir de la posición de los picos de energía obtenidos experimentalmente, utilizando la ley de Bragg:

$$d = \frac{hc}{2 \sin \theta E} \quad (2.4)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $E$  la energía correspondiente al pico de difracción. Los picos de difracción se ajustan mediante una función tipo gaussiana utilizando el programa desarrollado por el grupo

dirigido por el Prof. Christoph Genzel, Responsable de la línea EDDI. Por tanto, la deformación elástica en la dirección  $i$  se calcula mediante el desplazamiento de la posición del pico de difracción:

$$\varepsilon_i = \frac{d_i - d_0}{d_0} = \frac{hc}{2\text{sen}\theta} \left( \frac{E_0 - E_i}{E_i} \right) \quad (2.5)$$

**REFERENCIAS**

[1] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, *Acta Mater.* 58 (2010) 2936-2947

[2] W. C. Oliver and G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (6) (1992) 1564-1583

Capítulo 4:

# RESULTADOS

# RESULTADOS

## 4.1 MICROESTRUCTURA

Como se ha comentado anteriormente, el principal objetivo de esta memoria es disponer de aleaciones de magnesio de elevada resistencia mecánica controlando la composición y la microestructura. En este apartado se presenta el estudio llevado a cabo para caracterizar microestructuralmente las tres aleaciones  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x$  ( $x=0,5, 1$  y  $1,5$ ) en el estado de colada, tras un tratamiento térmico y tras el proceso de extrusión en caliente. Por motivos comparativos se incluye una breve caracterización microestructural de la aleación  $MgY_7Zn_5$  que esta constituida por fase LPSO prácticamente en su totalidad. Para establecer la temperatura óptima del tratamiento térmico fue necesario realizar un estudio previo de la estabilidad térmica de estas aleaciones, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Finalmente se presentan los resultados correspondientes a la aleación  $MgY_2Zn_1$  modificada con 0,5% de Gd.

### 4.1.1 Aleaciones coladas

En las micrografías ópticas de la Figura 4-1(a-c) se muestra la microestructura de las aleaciones  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$  en el estado de colada. Se diferencian claramente dos fases, dendritas de magnesio, con una tonalidad gris clara, y una segunda fase de tonalidad oscura distribuida en el espacio interdendrítico, que a superiores aumentos muestra una morfología laminar (Figura 4-1 d)). De estas micrografías se deduce que la fracción en volumen de segunda fase varía con la

composición de la aleación, aumentando a medida que crece el contenido en elementos aleantes.

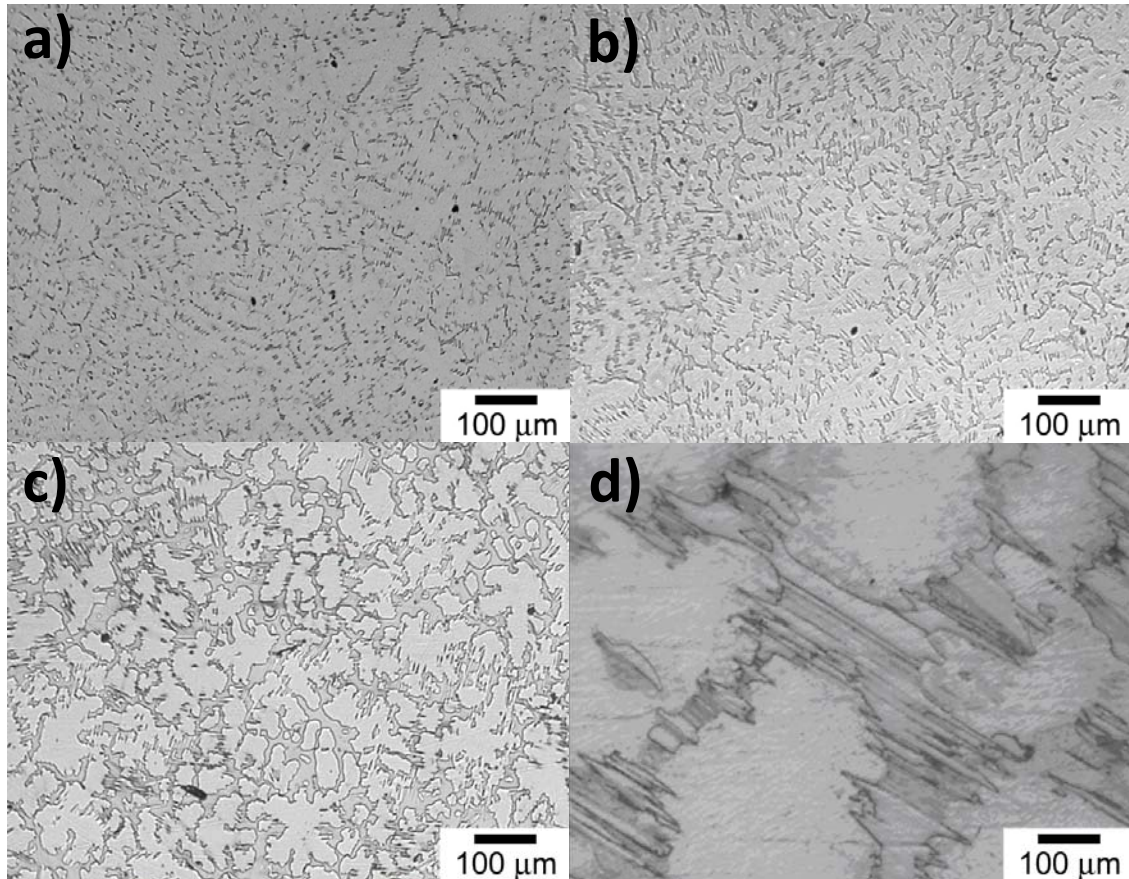


Figura 4-1. Microestructura de las aleaciones en el estado de colada: a)  $MgY_1Zn_{0,5}$ , b)  $MgY_2Zn_1$ , c)  $MgY_3Zn_{1,5}$  d) detalle de la estructura bifásica mostrando el aspecto laminar de la fase LPSO.

La composición de ambas fases obtenida mediante microanálisis semicuantitativo por dispersión de energía (EDS) realizado a 15 keV, cuyos espectros se muestran en la Figura 4-2, indica que la matriz es principalmente magnesio con átomos de itrio y cinc en solución sólida, mientras que la segunda fase es una fase ternaria que presenta una concentración atómica de itrio superior a la de cinc y que se ha relacionado con la fase LPSO. Los resultados del análisis semicuantitativo se muestran en la Tabla 4-1. A medida que aumenta la concentración de itrio y cinc en la aleación, la segunda fase

tiende a la concentración  $MgY_7Zn_5$ , correspondiente a la composición de la fase LPSO. Este efecto podría ser causado por el tamaño de la fase LPSO, que en el caso de la aleación  $MgY_1Zn_{0,5}$  no es lo suficientemente grande como para que el área excitada por el haz esté contenida completamente dentro de la fase LPSO.

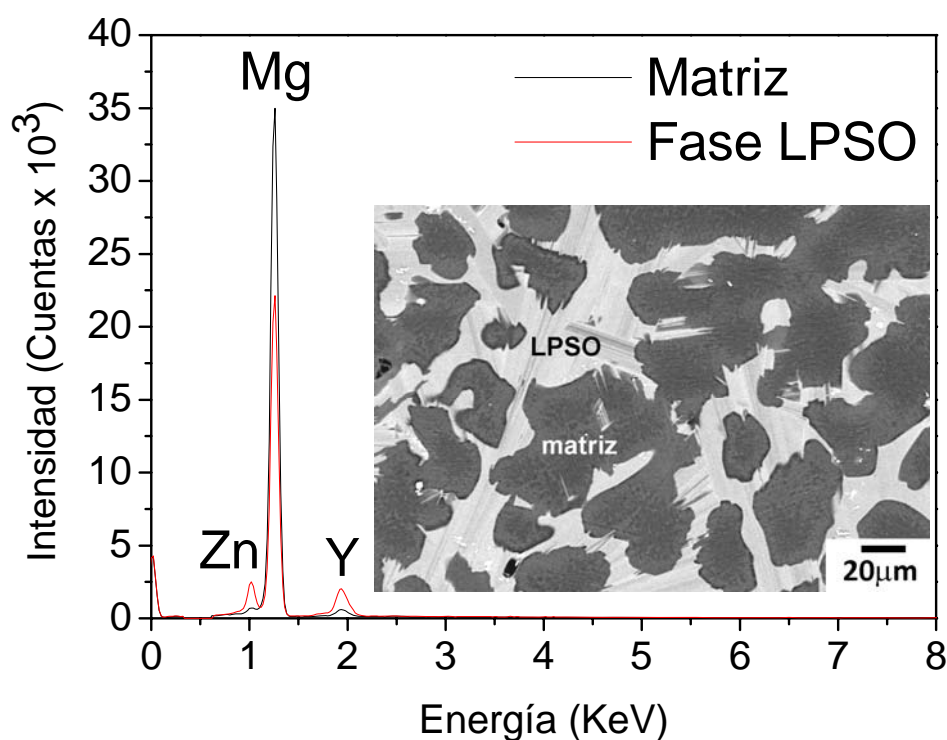


Figura 4-2. Espectros de dispersión de energía de la matriz y de la fase LPSO en la aleación  $MgY_3Zn_{1,5}$ .

Tabla 4-1. Resultados del microanálisis semicuantitativo en % at. para las aleaciones  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$  en estado de colada.

Aleación	Fase	Mg	Y	Zn
$MgY_1Zn_{0,5}$	Matriz	99,6	0,3	0,1
	LPSO	89,5	5,9	4,6
$MgY_2Zn_1$	Matriz	98,1	1,4	0,5
	LPSO	86,9	7,6	5,5
$MgY_3Zn_{1,5}$	Matriz	98,1	1,6	0,3
	LPSO	87,3	7,3	5,4

La fracción en volumen de esta fase se ha medido utilizando técnicas de microscopía semicuantitativa y los resultados se presentan en la Tabla 4-2. Como era de esperar, la fracción en volumen de fase LPSO aumenta al aumentar los contenidos de itrio y cinc de la aleación.

Tabla 4-2. Fracción en volumen de fase LPSO para las tres aleaciones coladas.

Aleación	% LPSO
$MgY_1Zn_{0,5}$	$9\pm 1$
$MgY_2Zn_1$	$21\pm 1$
$MgY_3Zn_{1,5}$	$35\pm 1$

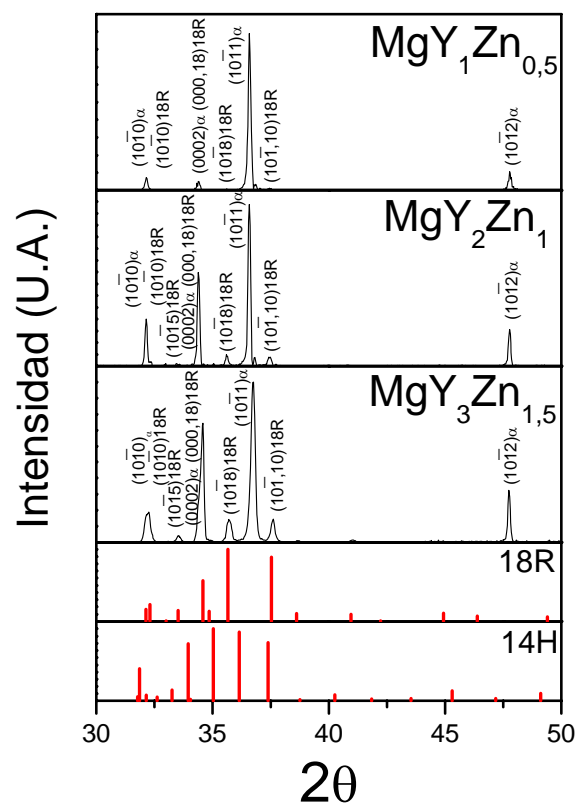


Figura 4-3. Diagramas de difracción de rayos X de las aleaciones  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$  en estado de colada y posición teórica de los picos de difracción para las estructuras 14H y 18R.

Para identificar la estructura cristalina de la fase LPSO se empleó difracción de rayos X. En la Figura 4-3 se muestran los espectros de las tres aleaciones coladas y la simulación de las estructuras 18R y 14H de acuerdo con lo descrito en el apartado 1.2 de la Introducción.

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 4-3 parece que la estructura cristalina de la fase LPSO presente en las aleaciones coladas es la 18R. Dado que muchos de los picos de la estructura 14H solapan con los picos de la estructura 18R o con los picos del magnesio, mediante esta técnica no es posible identificar con fiabilidad la presencia o no de esta estructura. A esto hay que unir el hecho de que, si hubiese fase con estructura 14H, es posible que su fracción en volumen estuviera por debajo del límite de detección de esta técnica. Por ello se hizo necesario estudiar las muestras mediante MET.

La Figura 4-4 a) y b) correspondiente a la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  en estado de colada, muestra la imagen en campo claro y el diagrama de difracción de electrones de la fase LPSO en el eje de zona  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Se observan franjas perpendiculares a la dirección  $[0002]$  cuando se excita el vector de difracción  $\mathbf{g}$   $(0002)$ . El espacio entre franja es de 1,6 nm y su formación está relacionada con la distancia de separación entre las capas (planos basales) enriquecidas en átomos de itrio y cinc. Además, en el diagrama de difracción de electrones se aprecian líneas difusas (*streaks*) a lo largo de la dirección  $\mathbf{g}$   $(0002)$  en las posiciones  $\pm 1/2 \{1\bar{1}00\}_\alpha$ . Estos *streaks* dan cuenta de la existencia de un orden químico, es decir, de que los átomos de itrio y cinc están ordenados en los planos basales de la estructura LPSO. Durante la observación al MET no se aprecian

fácilmente estos *streaks*, debido a su baja intensidad, y solamente son observables en la micrografía realizada con un tiempo de exposición relativamente largo.

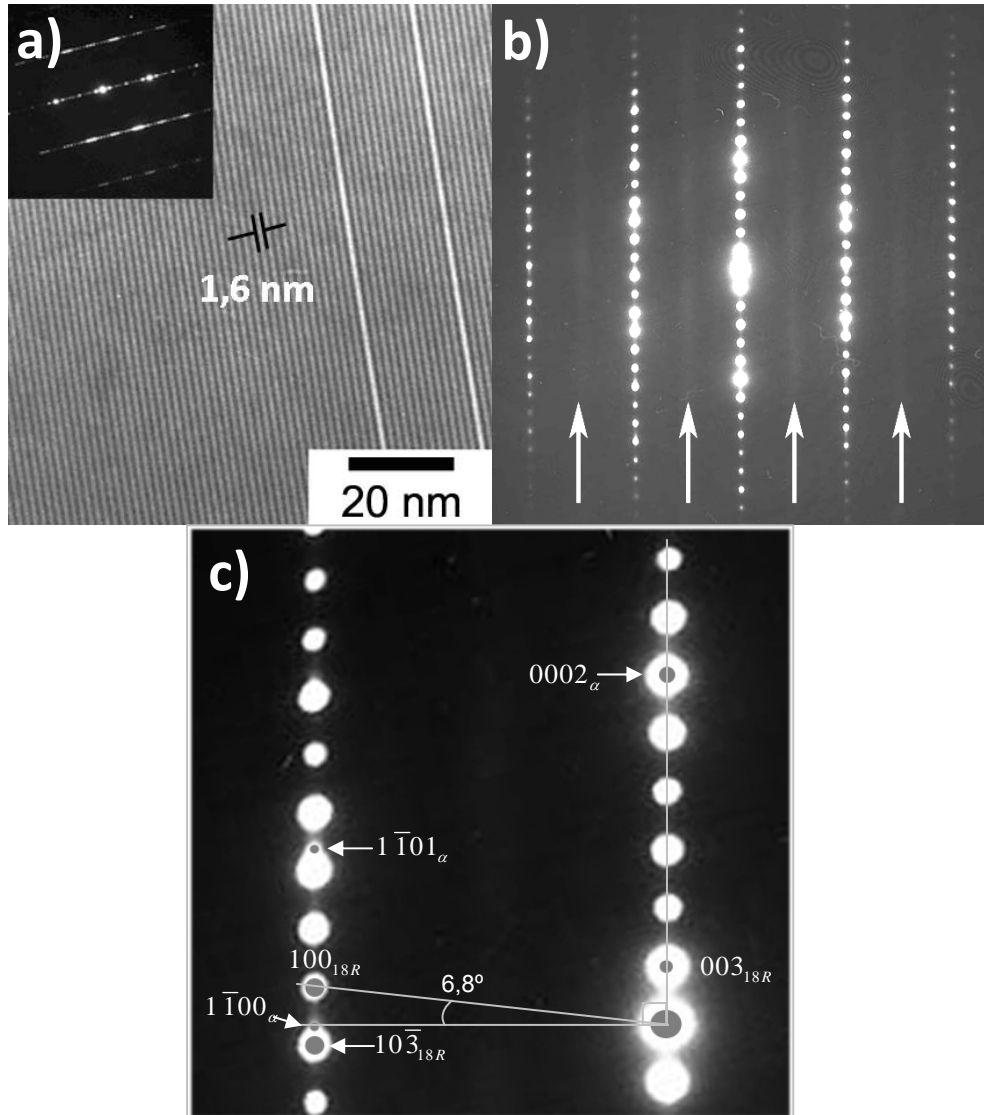


Figura 4-4. a) Imagen en campo claro y diagrama de difracción de electrones en el eje de zona  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de la fase LPSO en la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  en estado de colada, b) diagrama de difracción de la estructura 18R en el que se indican, mediante flechas blancas, las líneas difusas (*streaks*) a lo largo de la dirección  $[0002]$  y c) detalle del diagrama de difracción donde se indican las reflexiones de la estructura 18R y del  $\text{Mg}_\alpha$  respectivamente.

Finalmente, en la Figura 4-4 c), se indican las reflexiones correspondientes a la estructura ordenada y al  $\text{Mg}_\alpha$  así como el ángulo de cizalla resultante por el

apilamiento que es de  $6,8^\circ$ . Todos estos resultados permiten concluir que la estructura cristalográfica de la fase LPSO presente en las aleaciones en el estado de colada es la 18R, lo que está de acuerdo con estudios realizados por otros autores [1]. En el Apartado 1.2 de la Introducción se describe detalladamente la estructura 18R.

Para poder completar el estudio, se preparó una aleación con la composición correspondiente a la de la fase LPSO,  $\text{MgY}_7\text{Zn}_5$ . La microestructura de la aleación (Figura 4-5) en el estado de colada consiste en dendritas de magnesio, en una fracción en volumen muy baja, y el resto,  $96,8 \pm 0,2$ , esta ocupado por la fase LPSO, fácilmente distinguible por su morfología acicular.

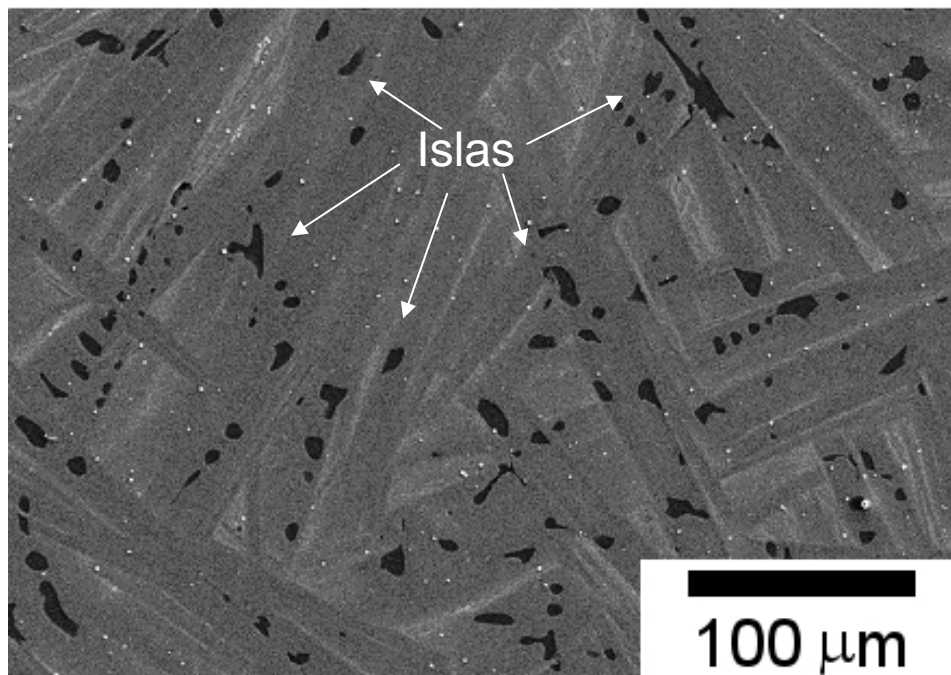


Figura 4-5. Microestructura de la aleación  $\text{MgY}_7\text{Zn}_5$  (% at.) en estado de colada.

La caracterización microanalítica de la fase LPSO se llevó a cabo mediante microanálisis semicuantitativo por dispersión de energía y los resultados se presentan en la Figura 4-6 y en la Tabla 4-3. En la Figura 4-6 se indican los puntos sobre los que

se ha realizado el microanálisis. Los resultados demuestran que el magnesio disuelve hasta un 2% at. de itrio en solución pero prácticamente nada de cinc, por lo que este elemento está constituyendo la fase LPSO. Los microanálisis realizados permiten asignar a esta fase LPSO la estequiometría  $MgY_7Zn_5$ . En la imagen de electrones retrodispersados de esta fase a mayores aumentos se resuelven áreas de diferente contraste. Las más pesadas tienen una composición química media ligeramente superior en itrio y cinc,  $MgY_9Zn_7$ . También, se observan partículas poligonales con una elevada concentración de itrio.

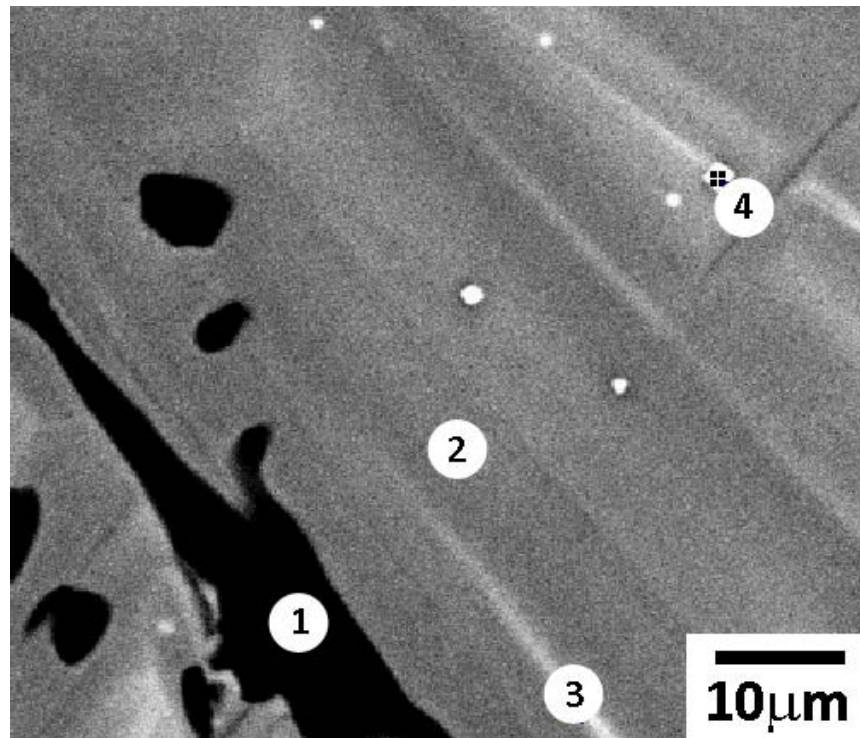


Figura 4-6. Imagen de electrones retrodispersados de la fase LPSO y regiones de magnesio. Se indican los lugares sobre los que se ha hecho el microanálisis.

Tabla 4-3. Composición química de las fases observadas en la aleación MgY<sub>7</sub>Zn<sub>5</sub> en el estado de colada (% at.).

Punto	Fase	Mg	Y	Zn
1	Isla magnesio	97,6	2,3	0,1
2	LPSO 1	86,8	7,6	5,6
3	LPSO 2	83,4	9,2	7,4
4	Partícula	21,5	76,7	1,7

La estructura cristalográfica de la fase LPSO se estudió mediante MET. La imagen de campo claro (Figura 4-7 a)) indica que el espaciado entre las franjas es de 1,6 nm, correspondiendo a la estructura 18R, como además confirma el diagrama de difracción de electrones ((Figura 4-7 b)).

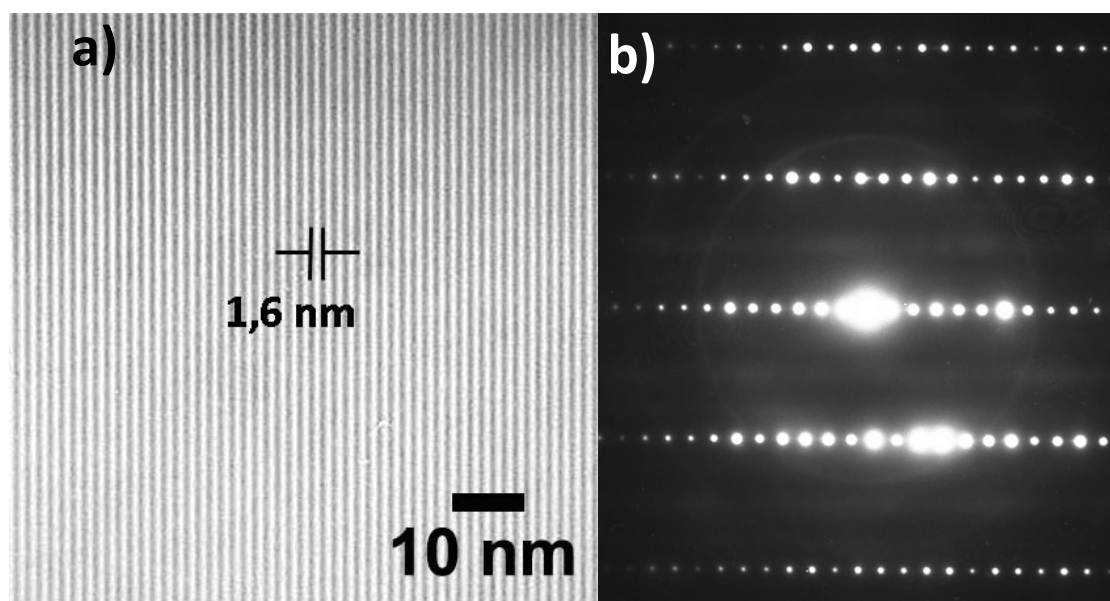


Figura 4-7. a) Imagen en campo claro de la estructura 18R en el eje de zona  $\langle \bar{1} \bar{1} 20 \rangle_{\alpha}$  y b) diagrama de difracción.

#### 4.1.1.1 Estabilidad térmica de la fase LPSO de las aleaciones coladas.

La estabilidad térmica de las aleaciones se estudió mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Muestras de las tres aleaciones,  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$  en estado de colada, se calentaron hasta 570 °C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °Cmin<sup>-1</sup>, empleando crisoles de aluminio. En la Figura 4-8, se presenta el ciclo de calentamiento y enfriamiento para las tres aleaciones. En los tres casos se observa una transformación reversible, situándose la temperatura del pico endotérmico próxima a 550 °C y la del pico exotérmico a 530 °C. Esta transformación se ha asociado a la fusión/solidificación de la fase ordenada LPSO 18R. Tanto en el ciclo de calentamiento como en el de enfriamiento, la intensidad del pico aumenta a medida que crece la fracción en volumen de fase LPSO. Las temperaturas de comienzo y final de la transformación se muestran en la Tabla 4-4 para cada una de las aleaciones.

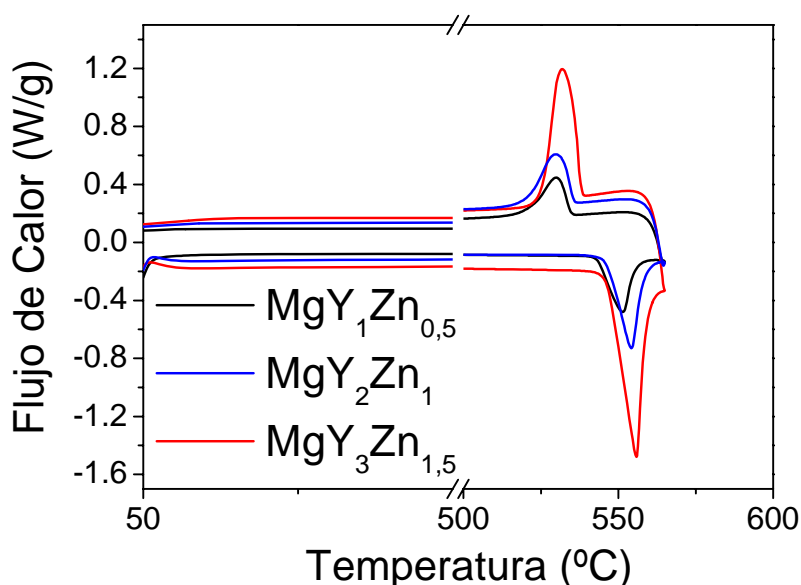


Figura 4-8. Curvas de calentamiento/enfriamiento a 10 °Cmin<sup>-1</sup> de las aleaciones  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$  en estado de colada.

Hay un ligero aumento de la temperatura del pico de la transformación (final de la transformación) a medida que la fracción en volumen de segunda fase aumenta. En cuanto al inicio de la transformación, la variación en la temperatura de unas aleaciones respecto a otras es despreciable y se puede asociar a las diferencias de peso de las muestras a pesar de que las curvas estén normalizadas.

**Tabla 4-4. Temperatura de las transformaciones observadas durante un ciclo de calentamiento/enfriamiento a  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  de las aleaciones  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$**

Aleación	Proceso	Inicio de la transformación ( $^{\circ}\text{C}$ )	Final de la transformación ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$	Calentamiento	543,6	551,2
	Enfriamiento	535,6	530,0
$\text{MgY}_2\text{Zn}_1$	Calentamiento	545,9	554,1
	Enfriamiento	536,6	530,0
$\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$	Calentamiento	546,6	555,9
	Enfriamiento	539,3	531,9

La Figura 4-9 muestra la microestructura de la aleación  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$  tras el ciclo térmico de fusión y solidificación de la fase LPSO. En la imagen de electrones retrodispersados se observa la fase LPSO de tonalidad clara, situada en frontera de grano con su característica morfología. Además, en el interior de los granos aparece una estructura de tipo laminar constituida por bandas de distinto contraste.

Es de esperar que esta estructura laminar del interior de los granos ejerza un efecto de refuerzo ya que las láminas pueden constituir una barrera adicional al movimiento de las dislocaciones durante la deformación. Por ello, se llevó a cabo un estudio para establecer el tratamiento térmico que condujera a una microestructura similar a la que

se obtiene tras el ciclo de DSC, pero evidentemente sin llegar a la fusión de la fase LPSO.

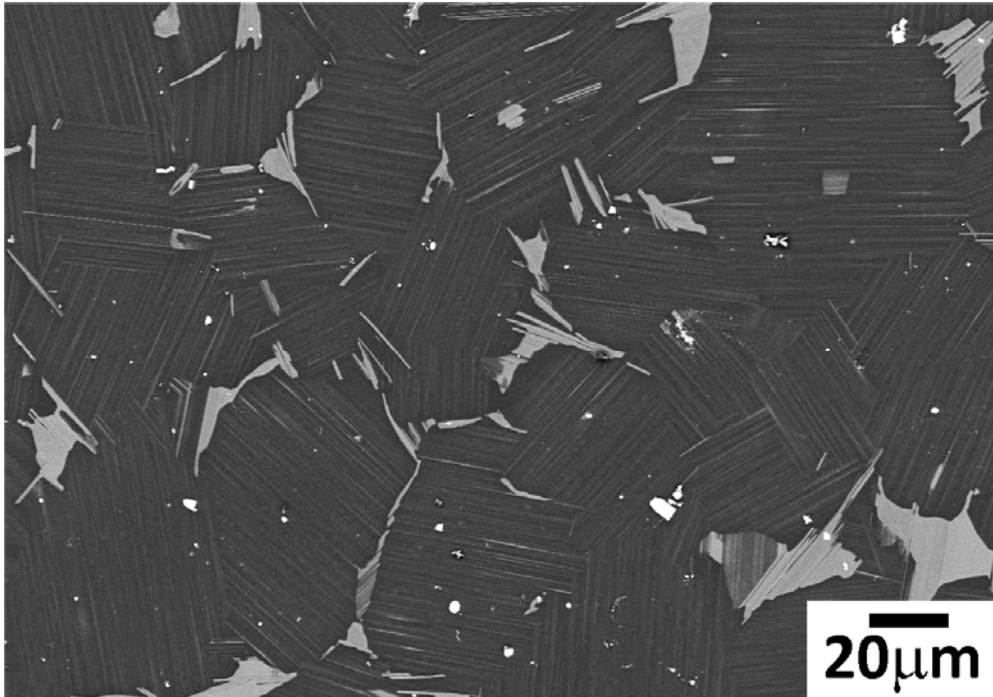
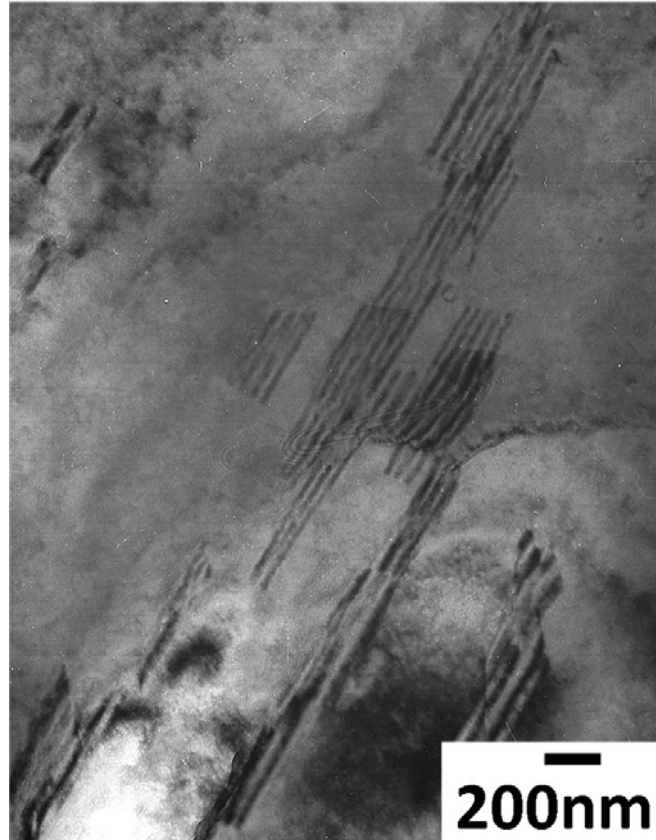


Figura 4-9. Microestructura de la aleación MgY<sub>1</sub>Zn<sub>0,5</sub> tras el ciclo de DSC.

Los distintos tratamientos térmicos que se llevaron a cabo hasta llegar al óptimo, dieron lugar a distintas microestructuras, algunas de ellas muy interesantes. Se estudió la microestructura resultante tras un calentamiento hasta 540 °C seguido de un temple en agua y posterior recocido a 250 °C durante distintos periodos de tiempo. Así se consiguió observar la evolución de la estructura en el interior de los granos de magnesio. Como ejemplo, se muestra el resultado tras 5 días de recocido en la imagen en campo claro de la Figura 4-10. Cuando se excita el vector de difracción  $\mathbf{g}=(0111)$  en el eje de zona  $\langle 1\bar{2}13 \rangle$ , se observan pequeños precipitados laminares. Estas láminas están inclinadas respecto al plano basal del magnesio, por ello, las franjas que se observan se relacionan con la falta de apilamiento propia de una

estructura LPSO y corresponden a los primeros estadios de formación de la fase LPSO con estructura 14H.



**Figura 4-10.** Imagen de campo claro de los primeros estadios de formación de la fase LPSO en el interior de los granos.

Este tratamiento térmico no conduce a una estructura completamente laminar y homogénea en el interior de los granos de magnesio. Por ello, se optó por someter a las aleaciones a un recocido durante distintos periodos de tiempo a 540 °C, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

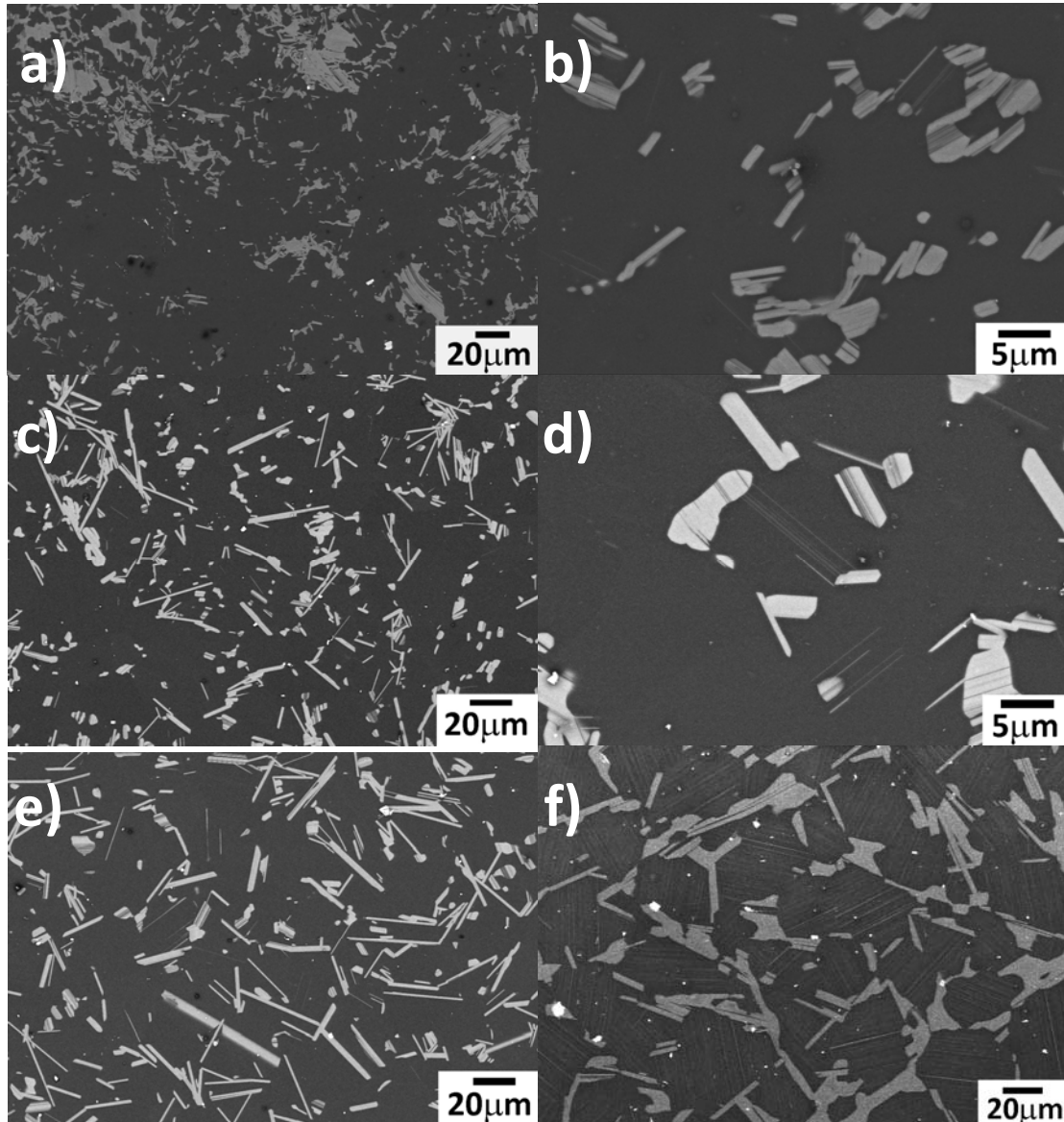
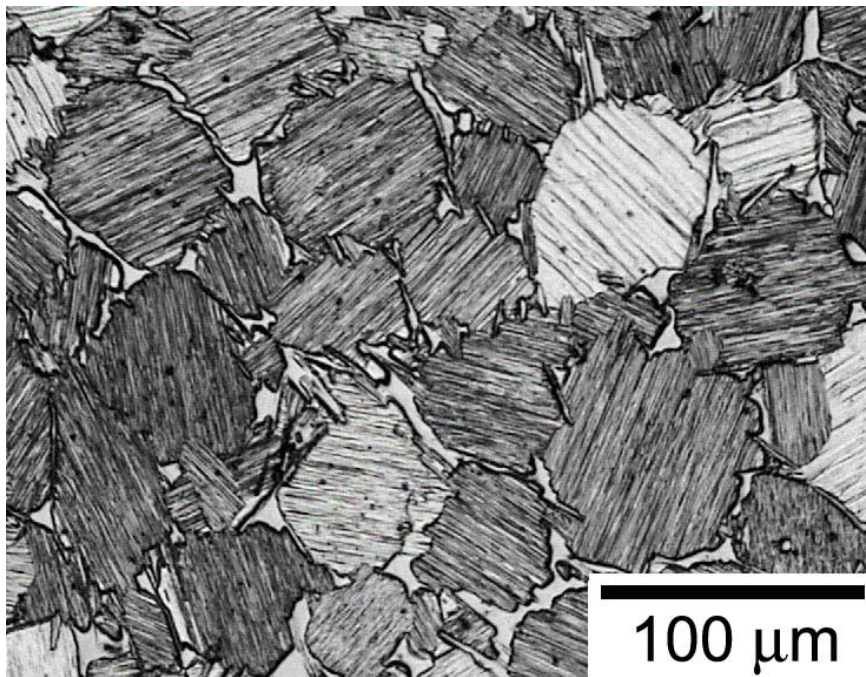


Figura 4-11. Microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  sometida a un recocido a 540 °C. Tiempos de recocido: a,b) 1h, c,d) 6h, e) 17h y f) 24h.

En la Figura 4-11, se muestra la evolución de la microestructura para tiempos de tratamiento de 1h, 6h, 17h y 24h. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento la distribución de la fase LPSO situada en frontera de grano es más homogénea y la tendencia es a una morfología acicular. Además, poco a poco, se aprecia la formación de un mayor número de láminas en el interior de los granos. La estructura de la aleación tras 1h de recocido a 540 °C se muestra en la Figura 4-11 a). La distribución

de la segunda fase es muy heterogénea. Además no se observan láminas en el interior de los granos de magnesio (Figura 4-11 b)). Tras 6h de recocido la distribución de la fase LPSO en el borde de grano es mucho más homogénea (Figura 4-11 c)) y ya se aprecian regiones donde los granos tienen la estructura laminar (Figura 4-11 d)). Tras 17h de tratamiento hay una mayor presencia de láminas en el interior de los granos de magnesio (Figura 4-11 e)). Finalmente, para 24h de tratamiento, la microestructura es completamente laminar y la distribución de fase LPSO en frontera de grano homogénea (Figura 4-11 f)).



**Figura 4-12.** Microestructura de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> sometida a un recocido a 540 °C durante 24h y enfriamiento lento a 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

Los resultados de este estudio permitieron seleccionar como tratamiento óptimo el recocido a 540 °C durante 24h. La micrografía óptica de la Figura 4-12 muestra la estructura de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> tras el ciclo de calentamiento a 540 °C durante 24h

y enfriamiento a  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . Esta estructura es similar a la generada tras el ciclo de calentamiento y enfriamiento realizado en el DSC de la Figura 4-9.

Se hizo un análisis mas detallado mediante MET. El diagrama de difracción de electrones realizado en la fase LPSO situada en frontera de grano, en el eje de zona  $[11\bar{2}0]$ , así como el cálculo del espaciado entre las franjas obtenidas en las mismas condiciones que en el caso de la Figura 4-4 (1,8 nm), indican que la fase LPSO es diferente a la observada en las aleaciones en el estado de colada y de acuerdo con la bibliografía, este espaciado corresponde a la estructura 14H. Por lo tanto la fase LPSO que originalmente tenía la estructura 18R se ha transformado en la 14H (Figura 4-13 a)). Por otra parte, la Figura 4-13 b) muestra la imagen en campo claro y el diagrama de difracción de electrones en el eje de zona  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  del interior del grano de magnesio. Se observa claramente la presencia de precipitados laminares orientados perpendicularmente a la dirección  $[0002]$ . El análisis de estos precipitados revela que también presentan la estructura cristalográfica 14H. Se deduce por lo tanto que se han formado durante el tratamiento térmico por la difusión de átomos de cinc e itrio desde la fase LPSO situada en frontera de grano hasta los planos basales de los granos de magnesio. La presencia de líneas difusas (*streaks*) a lo largo dirección  $[0002]$  en el diagrama de difracción, indica que son coherentes con la matriz de magnesio.

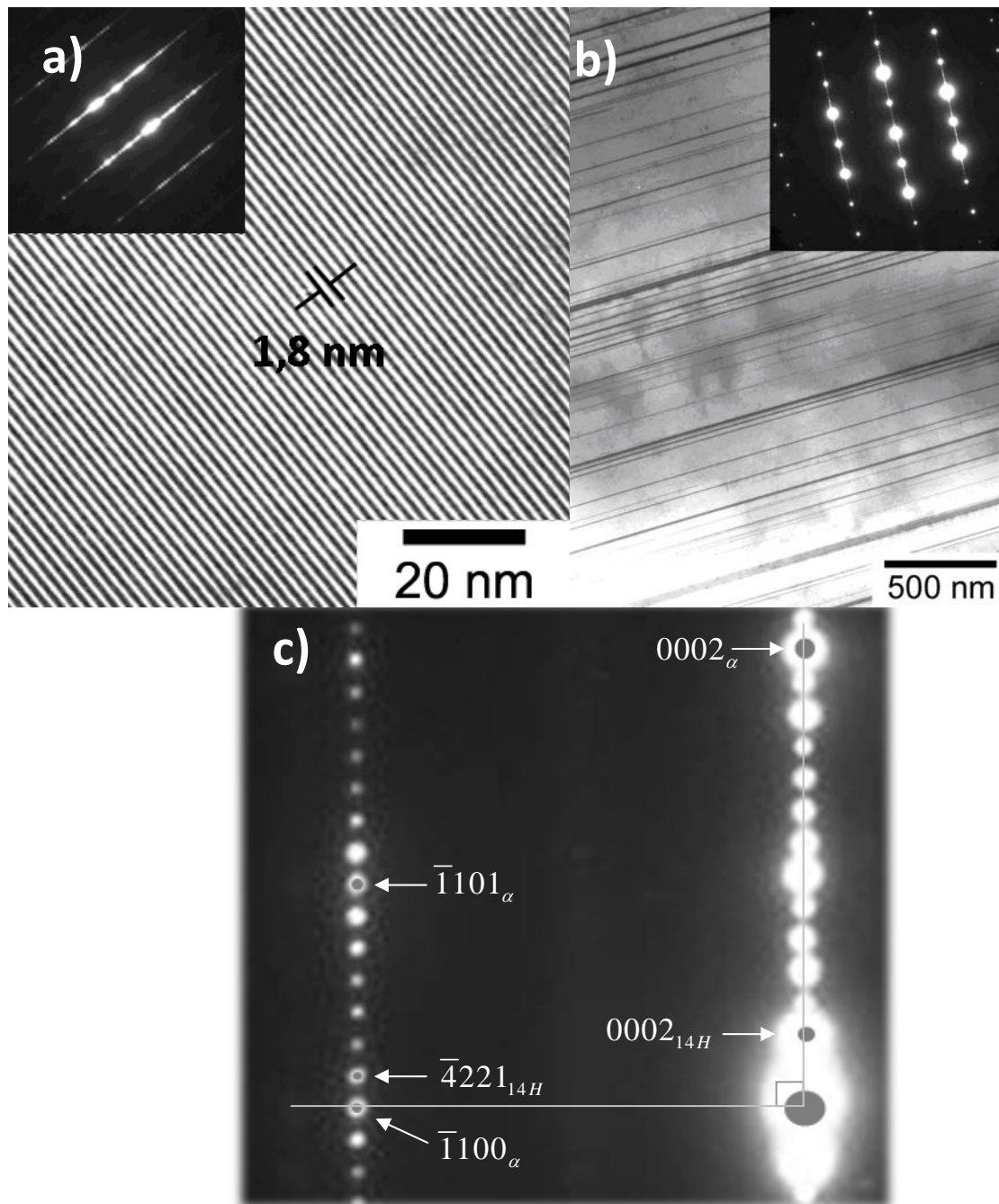


Figura 4-13. a) Diagrama de difracción e imagen en campo claro de la fase LPSO situada en borde de grano, b) Diagrama de difracción de electrones e imagen en campo claro de los precipitados laminares de LPSO-14H. Vector de difracción  $g=0002$ . c) Detalle del diagrama de difracción de electrones de la estructura 14H.

Para confirmar esta hipótesis se calculó la fracción en volumen de fase LPSO situada en borde de grano para las tres aleaciones  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$  tratadas

térmicamente. Los resultados recogidos en la Tabla 4-5 indican una disminución de la fracción en volumen con respecto a las aleaciones en el estado de colada.

**Tabla 4-5. Fracción en volumen de fase LPSO en borde de grano para las tres aleaciones tras el tratamiento térmico de 24h a 540 °C.**

Aleación	% LPSO
MgY <sub>1</sub> Zn <sub>0.5</sub>	8±1
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub>	17±1
MgY <sub>3</sub> Zn <sub>1.5</sub>	30±1

#### 4.1.2 Aleaciones extruídas

Como se ha comentado en la parte experimental, los cilindros de las aleaciones coladas fueron extruídos a 450 °C con una relación de extrusión de 18:1.

Los diagramas de difracción de rayos X (Figura 4-14) realizados en las tres aleaciones, demuestran que la estructura cristalográfica 18R sigue estando presente en las aleaciones extruídas. La intensidad de los picos correspondientes a la fase LPSO aumenta al aumentar la concentración de itrio y cinc en la aleación, y por tanto, con el aumento de la fracción en volumen de fase LPSO. Es interesante resaltar el aumento de intensidad del pico correspondiente al plano  $\{10\bar{1}0\}$  en comparación con los diagramas de las aleaciones coladas (Figura 4-3). Esto indica que las aleaciones desarrollan una textura de fibra, típica en aleaciones de magnesio extruídas, con los planos basales paralelos a la dirección de extrusión.

La presencia de la fase 14H en estas aleaciones tampoco queda confirmada de una forma clara en el diagrama de difracción de rayos X, ya que, como se ha comentado

en el caso de las aleaciones coladas, muchos de los picos de difracción de esta fase solapan con los del magnesio puro y con los de la estructura 18R y además si su fracción en volumen es baja, se hace difícil su detección. En estudios previos se ha confirmado que, durante tratamientos termomecánicos en torno a 350 °C, la estructura 18R se transforma de forma gradual en la 14H [2-5], por lo que es previsible, que durante el proceso de extrusión, parte de la fase 18R original se haya transformado a la 14H. Por ello se hizo una observación de las muestras al MET.

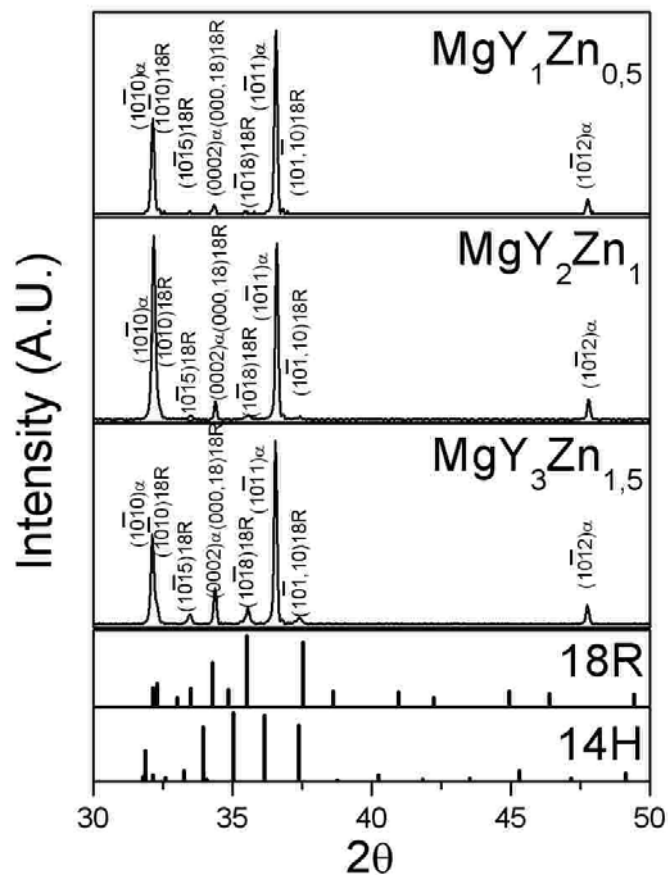


Figura 4-14. Espectro de difracción de rayos X de las aleaciones MgY<sub>1</sub>Zn<sub>0.5</sub>, MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> y MgY<sub>3</sub>Zn<sub>1.5</sub> tras la extrusión en caliente y posición teórica de los picos de difracción para las estructuras 14H y 18R.

En la Figura 4-15 se presenta la sección metalográfica en la dirección de extrusión de las tres aleaciones, MgY<sub>1</sub>Zn<sub>0.5</sub>, MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> y MgY<sub>3</sub>Zn<sub>1.5</sub>. La fase LPSO, originalmente

situada en el espacio interdendrítico, por efecto de la extrusión se rompe, se alarga y se distribuye homogéneamente orientándose en la dirección de extrusión.

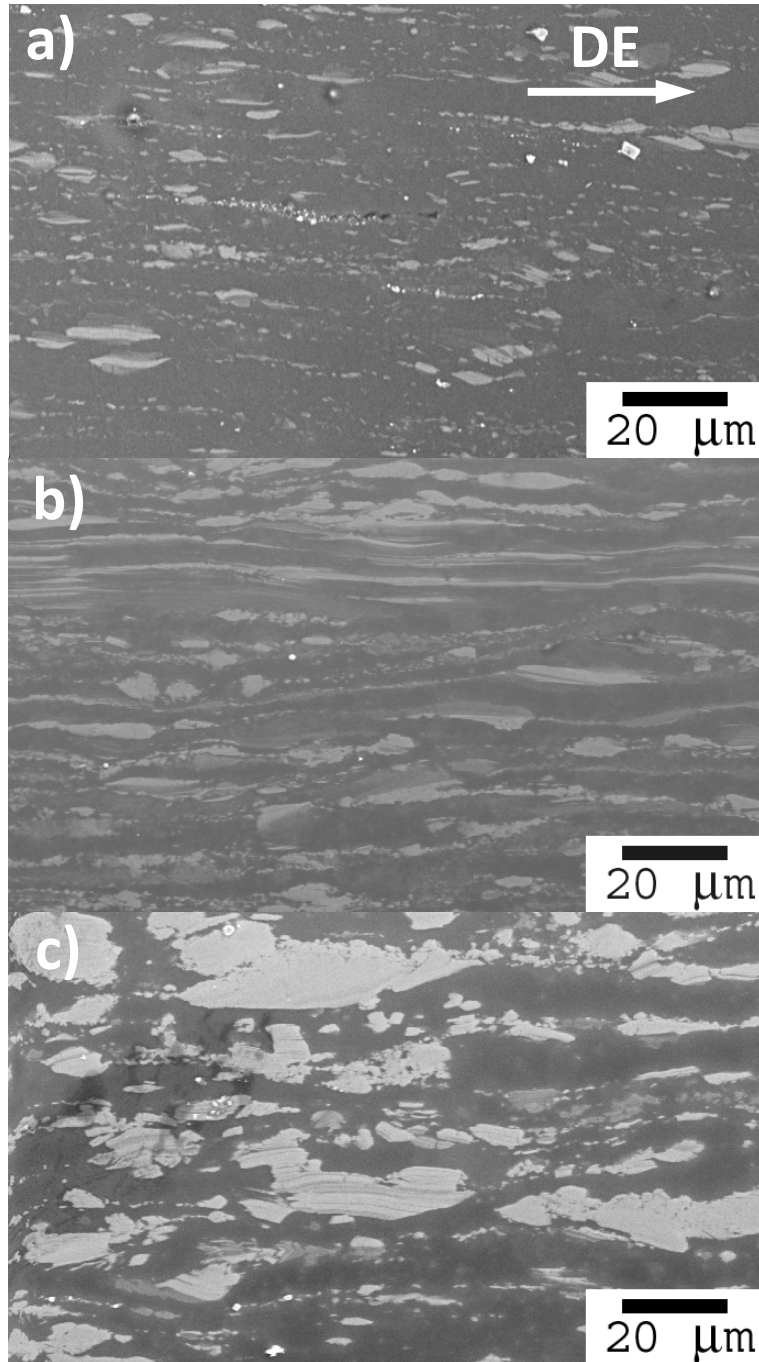


Figura 4-15. Sección metalográfica longitudinal de las aleaciones extruídas: a)  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ , b)  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y c)  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$

La Figura 4-16 muestra un detalle mediante MET de la microestructura de las aleaciones  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$  extruídas. Debido a la gran deformación producida durante la extrusión en caliente, la fase LPSO se fragmenta en pequeñas partículas. Además, es importante señalar la formación de codos o pliegues (*kinks*) de deformación dentro de las partículas de la fase LPSO, de lo que se concluye que las partículas están altamente deformadas.

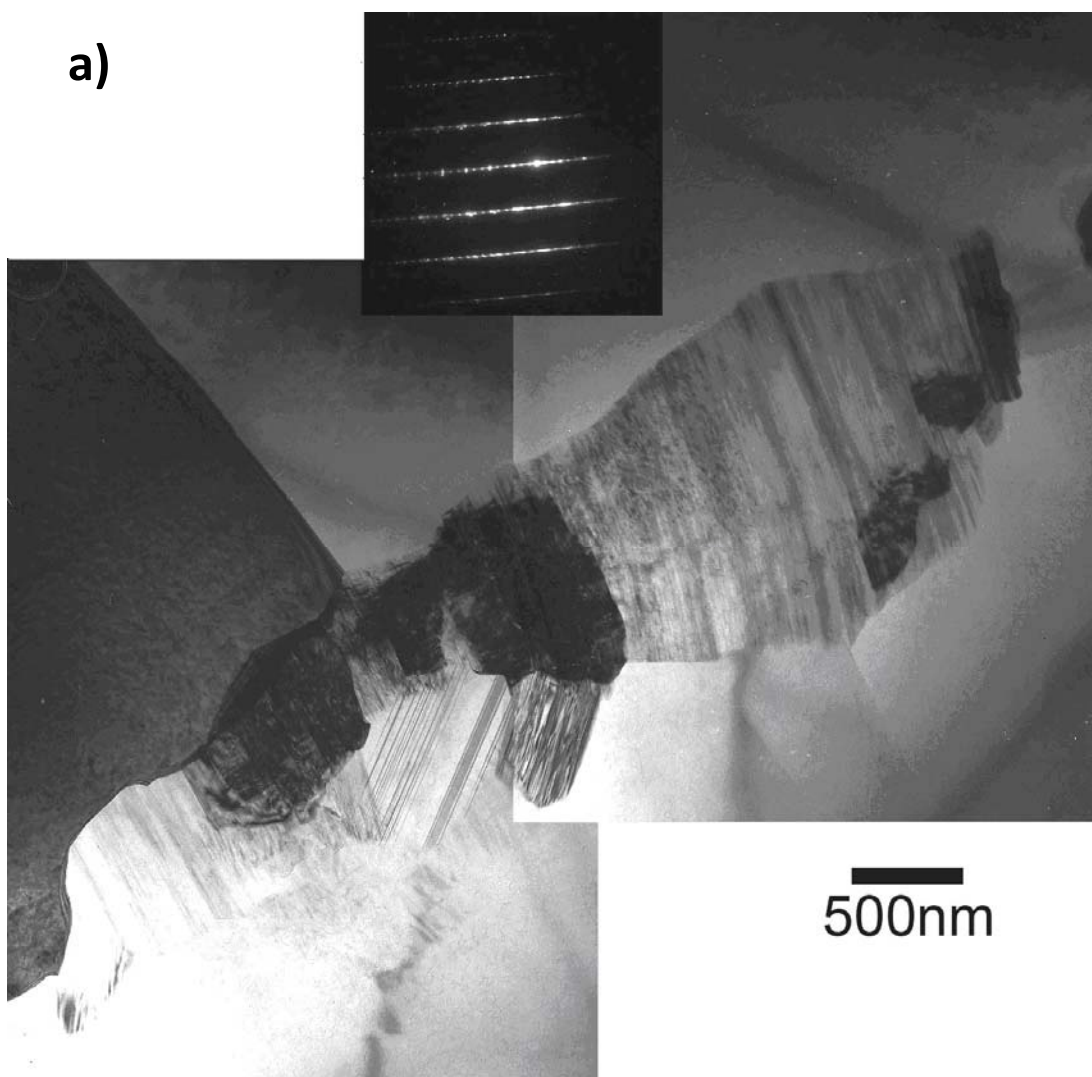


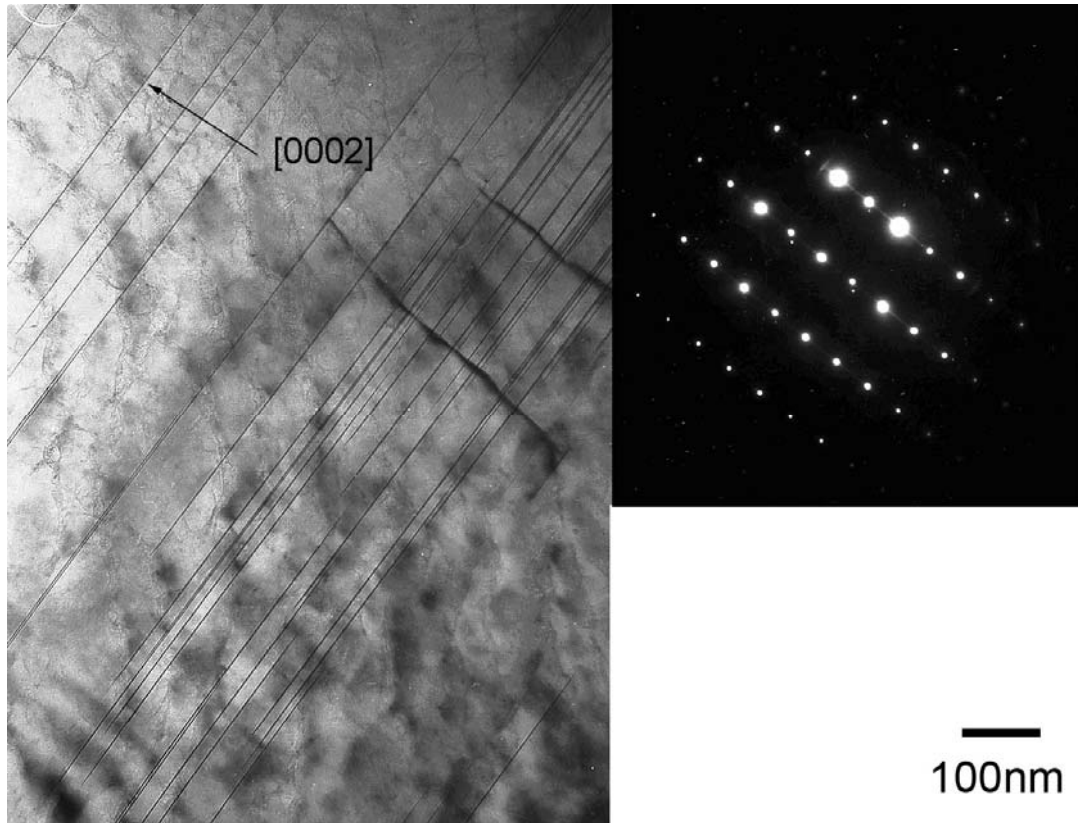


Figura 4-16. a) Imagen en campo claro de la aleación extruída  $MgY_2Zn_1$  con un detalle de la fase LPSO y diagrama de difracción de la fase LPSO en el eje de zona  $[11\bar{2}0]$ . b) Imagen en campo claro de la aleación extruída  $MgY_3Zn_{1.5}$  que muestra un detalle de la fase LPSO delaminada.

En el caso de la aleación  $MgY_3Zn_{1.5}$ , se ha observado que aparece delaminada a lo largo de los planos basales del magnesio (Figura 4-16 b)).

En el interior de los granos de las tres aleaciones extruídas aparecen precipitados laminares, orientados perpendicularmente a la dirección  $[0002]$  (Figura 4-17). Estos precipitados tienen la estructura cristalográfica 14H y son similares a los observados en el caso de las aleaciones coladas y tratadas térmicamente. Este hecho indica que

la transformación de la estructura 18R a la 14H ha comenzado durante la extrusión. La presencia en el diagrama de difracción de electrones de líneas difusas (*streaks*) a lo largo de la dirección [0002], indica que son coherentes con la matriz de magnesio.



**Figura 4-17.** Imagen en campo claro y diagrama de difracción de electrones tomado en el eje de zona  $[11\bar{2}0]$  de un grano de magnesio mostrando precipitados laminares en la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  extruída.

Como se comentó anteriormente, los estudios de MET también han sido imprescindibles para esclarecer la coexistencia de las estructuras 18R y 14H en la fase LPSO situada en frontera de grano en las aleaciones extruídas, ya que por difracción de rayos X no fue posible. El estudio realizado en la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  sobre dos partículas de fase LPSO diferentes (Figura 4-18) demuestra la presencia de las dos estructuras 18R y 14H. En la Figura 4-18 a) el espaciado entre franjas, medido en

el eje de zona  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$ , es de 1,6 nm correspondiendo a la estructura 18R. En el diagrama de difracción de electrones de esta misma zona se observan unas tenues líneas a lo largo de la dirección  $g(0001)_{\alpha}$  y en las posiciones  $\pm 1/2\{1\bar{1}00\}_{\alpha}$ .

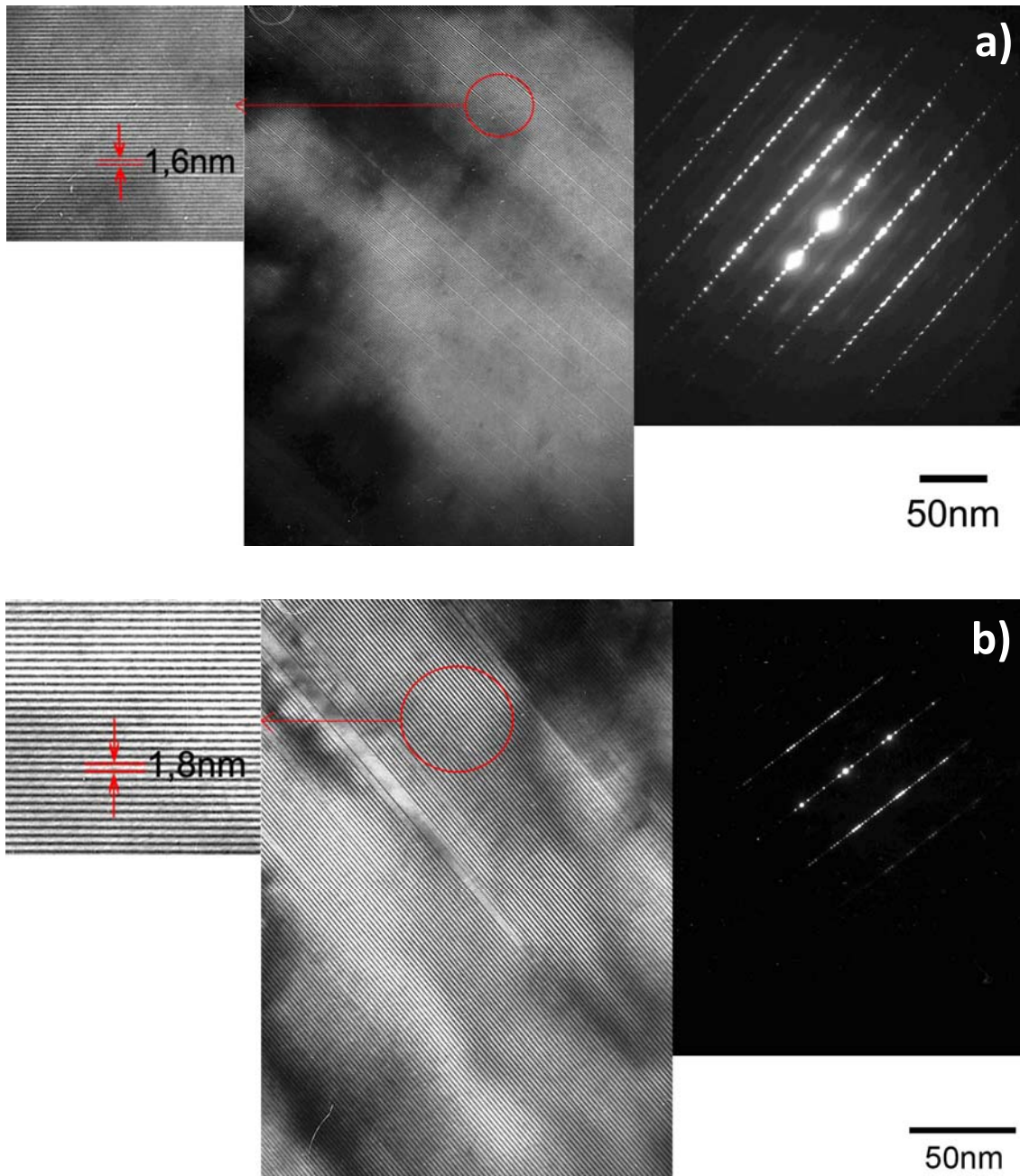


Figura 4-18. Imágenes en campo claro y diagramas de difracción de la fase LPSO en la aleación extruída  $MgY_2Zn_1$  a) 18R y b) 14H.

Por otra parte, la imagen en campo claro de la Figura 4-18 b) correspondiente a otra zona de fase LPSO situada en frontera de grano, confirma la presencia de la estructura 14H. En este caso, el espaciado entre las láminas es de 1,8 nm y el diagrama de difracción de electrones corresponde al eje de zona  $\langle \bar{1} \bar{1} 20 \rangle_{\alpha}$ .

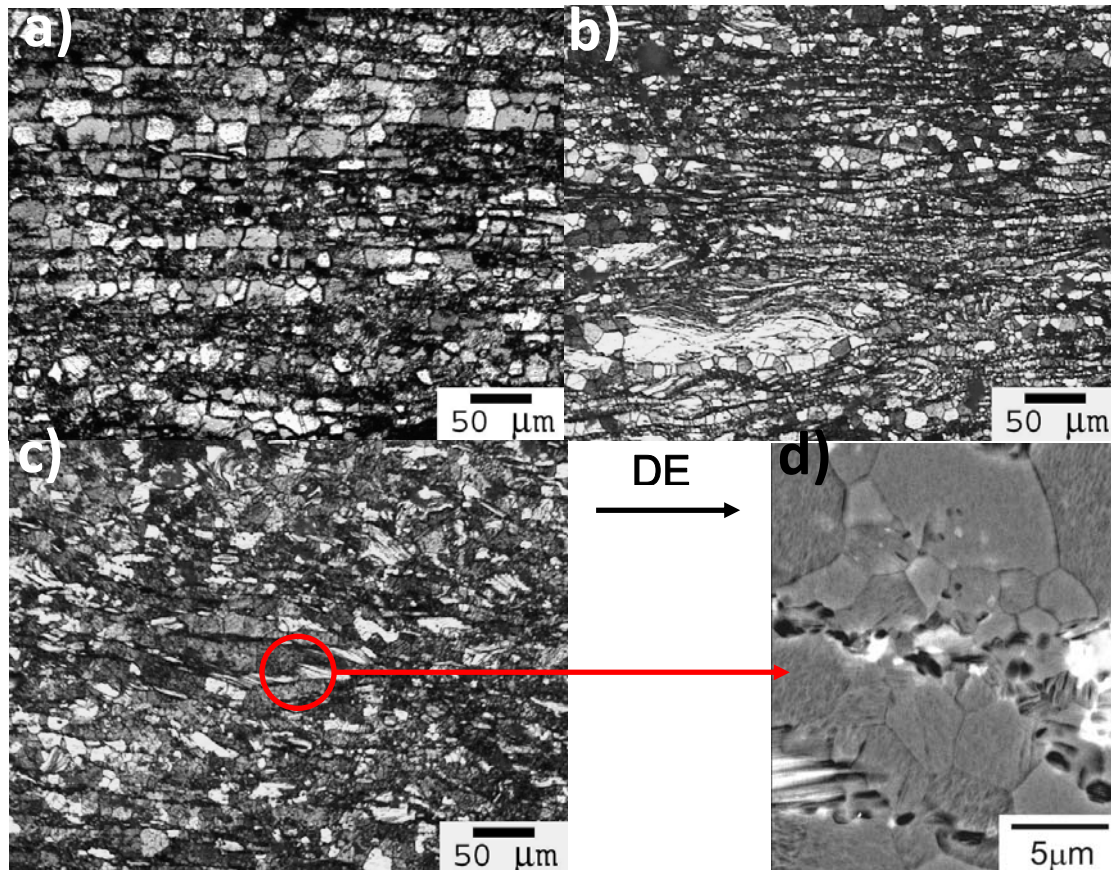


Figura 4-19. Sección metalográfica longitudinal de las aleaciones extruídas a)  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ , b)  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y c)  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$ . d) Detalle de la imagen anterior en las vecindades de la fase LPSO.

Otro efecto importante de la extrusión en la microestructura de estas aleaciones es el afinamiento de grano. La Figura 4-19 muestra la sección metalográfica longitudinal atacada de las tres aleaciones. El tamaño de grano no es homogéneo, observándose regiones de tamaño de grano más grueso que aparecen en forma de bandas. Las áreas de

tamaño de grano más fino se encuentran localizadas en las proximidades de la fase LPSO (Figura 4-19 d)).

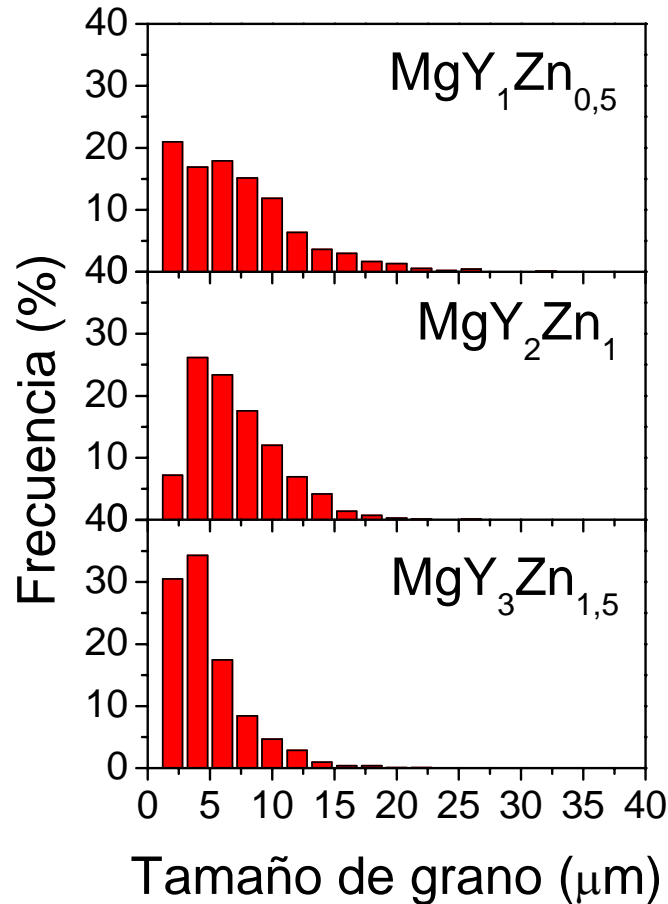


Figura 4-20. Distribución de tamaños de grano para las tres aleaciones.

Se determinó mediante microscopía cuantitativa el tamaño de grano medio en las tres aleaciones, teniendo en cuenta tanto las áreas de grano grueso como las de grano fino. La medida se realizó sobre 1500 granos mediante la medida del diámetro más largo en cada uno de los granos. En la Figura 4-20 se presenta el histograma de la distribución de tamaño de grano. En las zonas de grano fino, próximas a las partículas de la fase LPSO, el tamaño de grano oscila entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ . En el caso de las áreas de grano grueso, el tamaño varía entre 8 y 30  $\mu\text{m}$ . El tamaño de grano parece seguir una

distribución log-normal en las tres aleaciones, siendo la fracción en volumen de las áreas de grano fino mayor al aumentar la fracción en volumen de fase LPSO.

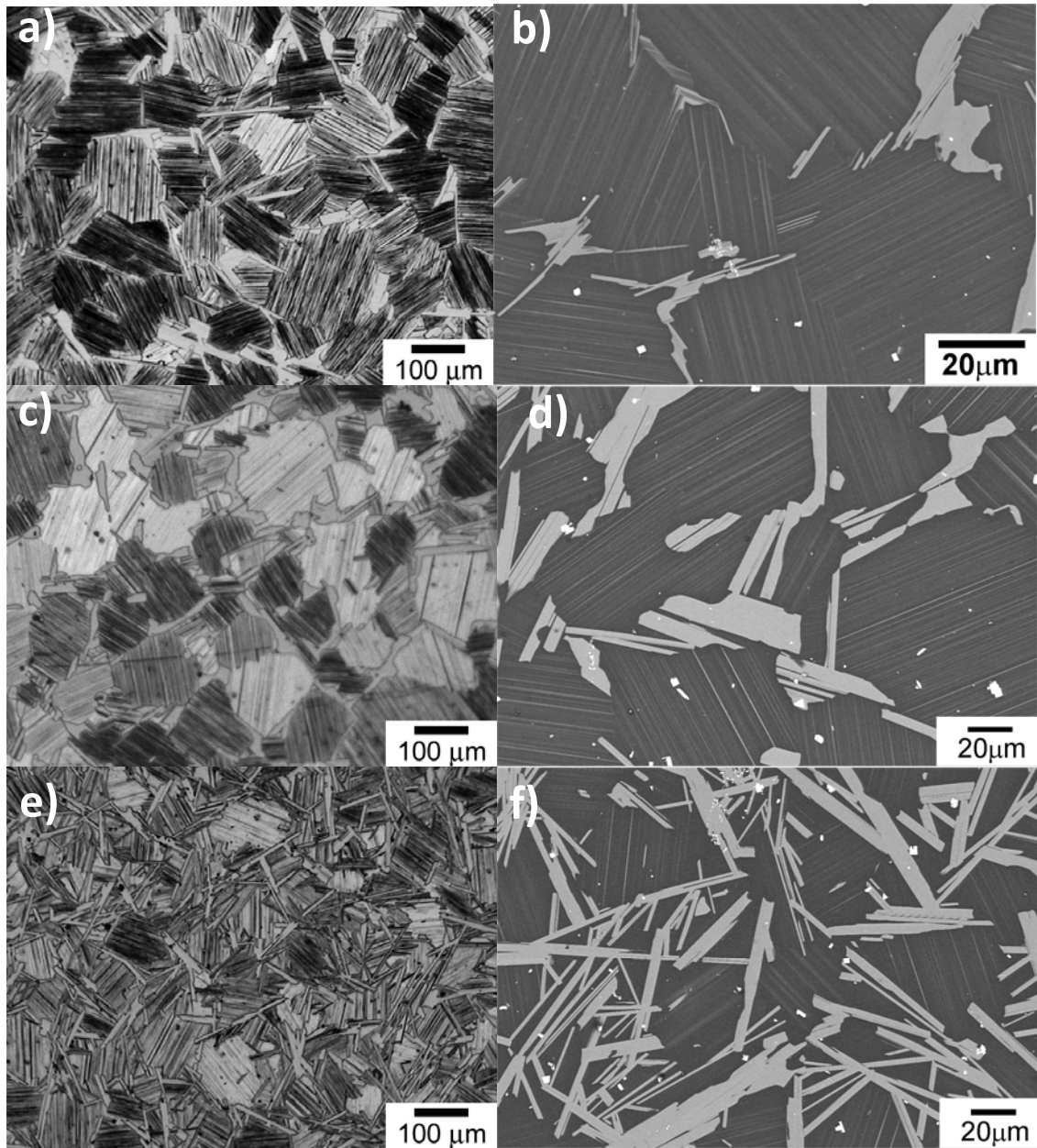


Figura 4-21. Microestructura de las aleaciones extruídas y tratadas térmicamente a 540°C durante 24h. a,b)  $MgY_1Zn_{0.5}$ , c,d)  $MgY_2Zn_1$  y e,f)  $MgY_3Zn_{1.5}$ .

Al igual que en las aleaciones coladas, las tres aleaciones extruídas se sometieron al tratamiento térmico consistente en un recocido durante 24h a 540 °C seguido de un enfriamiento a 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

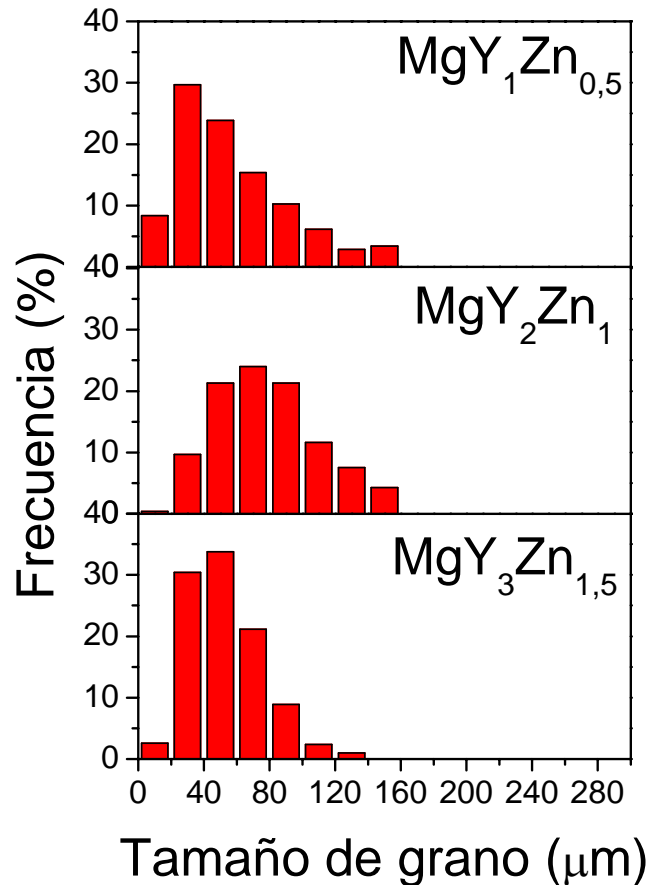


Figura 4-22. Histograma de la distribución de tamaños de grano para las tres aleaciones extruídas y tratadas térmicamente a 540°C.

La evolución microestructural de las aleaciones extruídas causada por el tratamiento térmico, se hace evidente en las imágenes de las aleaciones atacadas y en el detalle de las imágenes de electrones retodispersados de la Figura 4-21. Se observa un cambio en la morfología y distribución de la fase LPSO que tiende adoptar una forma acicular y una distribución más aleatoria. Además, como en el caso de las aleaciones coladas y tratadas térmicamente, aparece la estructura completamente laminar en el

interior de los granos. El tamaño de grano sigue siendo muy heterogéneo aunque el recocido a 540 °C ha producido un importante crecimiento de grano como queda reflejado en el histograma de la Figura 4-22. La medida de tamaños de grano es complicada debido a su heterogeneidad y por tanto solamente ha de tomarse como una aproximación. Siguen existiendo zonas de tamaño de grano grueso, en torno a las 120  $\mu\text{m}$  y zonas de tamaño de grano fino en torno a las 30  $\mu\text{m}$ . Es evidente que la fase LPSO impide el crecimiento de grano como lo demuestra el hecho de que la aleación con la mayor fracción en volumen de fase LPSO (Figura 4-22 e)) es la que tiene menores áreas de grano grueso.

Finalmente y mediante MET se analizó la estructura cristalina de la fase LPSO, tanto la que constituye la estructura laminar del interior del grano como la de la segunda fase, y ambas presentaron la estructura 14H. No se observó la presencia de la estructura 18R, lo que indica que durante el tratamiento térmico se ha producido la transformación completa de 18R a 14H.

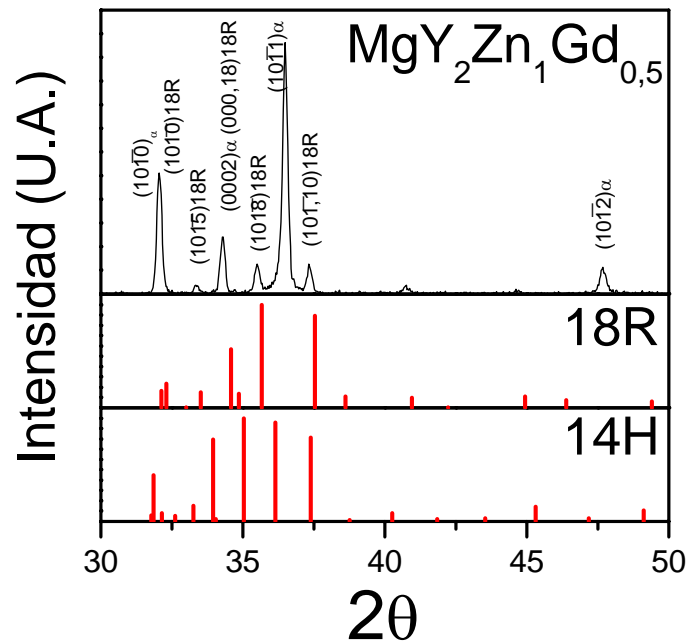


Figura 4-23. Rayos X de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$  en el estado de colada y de las estructuras 18R y 14H.

#### 4.1.3 Aleación $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$

De acuerdo a lo comentado en el Capítulo 2, a continuación se muestran los resultados de la caracterización microestructural de la aleación modificada con la adición de un 0,5% (% at) de gadolinio.

La estructura de colada se analizó mediante difracción de rayos X y como en el caso de las aleaciones ternarias queda confirmada la presencia de las fases magnesio y LPSO con estructura 18R.

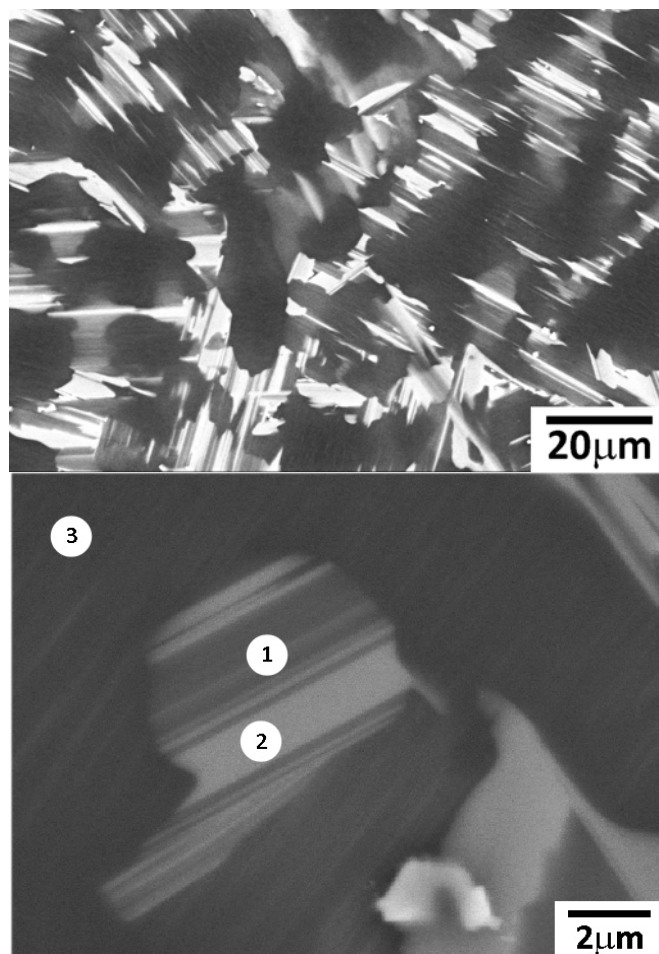


Figura 4-24. a) Microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$  (% at.) colada b) Detalle de las áreas correspondientes a los resultados del microanálisis.

Tabla 4-6. Resultados microanalíticos de las fases en la aleación  $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$  colada (%at.)

Área	Fase	Mg	Y	Zn	Gd
1	LPSO 1	94,5	3,0	1,9	0,7
2	LPSO 2	89,4	4,9	4,3	1,4
3	Matriz	98,0	1,5	0,1	0,4

La microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$  en el estado de colada es muy similar a la de la aleación  $MgY_2Zn_1$ . Se observan nuevamente las dos fases claramente diferenciadas, la matriz de magnesio y las partículas de fase LPSO como muestra la imagen de electrones retrodispersados de la Figura 4-24a). Una observación más

detallada de la segunda fase, permite distinguir la heterogeneidad composicional de esta fase, observándose bandas de muy diferente contraste (Figura 4-24 b)). Los resultados del microanálisis semicuantitativo mediante dispersión de energía mostrados en la Tabla 4-6, indican que el gadolinio está principalmente en la segunda fase (fase LPSO) sustituyendo al itrio. Las bandas de diferente contraste muestran importantes diferencias composicionales. Así, las regiones mas pesadas tienen una mayor concentración de itrio, cinc y gadolinio, acercándose a la estequiometría de la fase  $MgY_7Zn_5$ , observada en la aleación ternaria. La presencia de bandas de diferente contraste en el interior de la segunda fase se asocia a una distribución heterogénea de la estructura LPSO y el magnesio. Es importante mencionar que la matriz muestra una pequeña concentración de itrio y gadolinio, siendo imposible mediante esta técnica distinguir si los elementos están en solución sólida o formando pequeños precipitados. La fracción en volumen de segunda fase medida mediante análisis de imagen, es  $20,8 \pm 0,9 \%$ , similar a la de la aleación  $MgY_2Zn_1$  en el estado de colada. La estructura cristalográfica de la fase LPSO analizada al MET mediante difracción de electrones, indica que se trata de la estructura 18R.

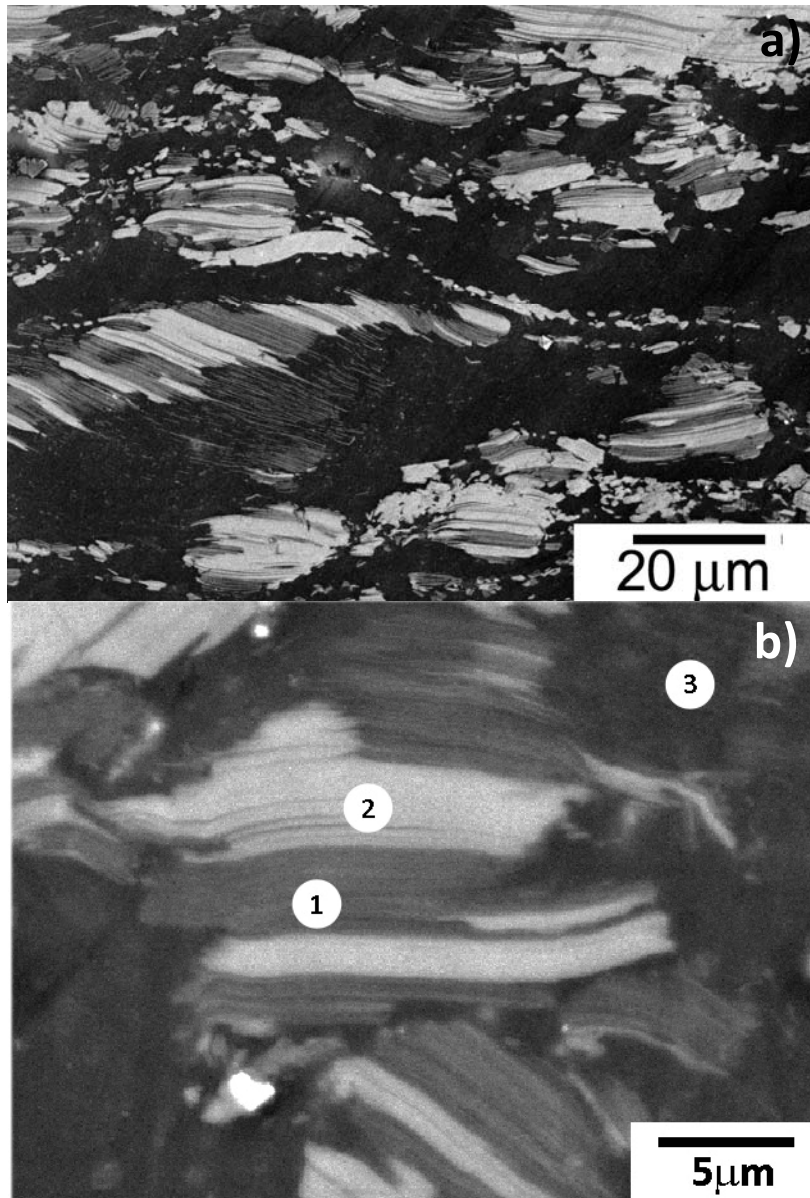


Figura 4-25. Detalle de la fase LPSO en la aleación extruída  $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$  donde se indican las áreas correspondientes a los resultados del microanálisis.

Esta aleación se sometió también a un proceso de extrusión en las mismas condiciones que en las aleaciones ternarias. La sección metalográfica longitudinal en la dirección de extrusión se presenta en la Figura 4-25. Se observan las partículas de segunda fase rotas, alargadas y orientadas en la dirección de extrusión. Además, estas micrografías de electrones retrodispersados indican que la heterogeneidad

composicional de la segunda fase se mantiene tras la extrusión. En la Tabla 4-7 se presentan los resultados de los microanálisis realizados en las diferentes zonas y comparándolos con los obtenidos en la aleación colada, no se observan diferencias significativas. Resaltar que, aunque estos resultados se deben considerar semicuantitativos, sí se observa un aumento de los contenidos de itrio y cinc en la zona de fase LPSO más pesada designada por LPSO 2, acercándose su composición aún más al valor de la composición estequiométrica  $Mg(Y+Gd)_7Zn_5$ , considerando que el gadolinio sustituye al itrio.

**Tabla 4-7. Composición analítica de las fases en la aleación extruída  $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$  (%at.)**

Área	Fase	Mg	Y	Zn	Gd
1	LPSO 1	94,5	2,8	1,8	0,9
2	LPSO 2	88,2	5,4	4,9	1,5
3	Matriz	99,0	0,9	0	0,1

Una observación más detallada de la zona 2 de la fase LPSO en la Figura 4-25 b) permite distinguir una sucesión de bandas oscuras finas y bandas más claras gruesas. Esto se puede explicar por un aumento en la separación de las zonas enriquecidas en itrio, gadolinio y cinc como consecuencia de la disolución de la fase LPSO por efecto de la temperatura de extrusión.

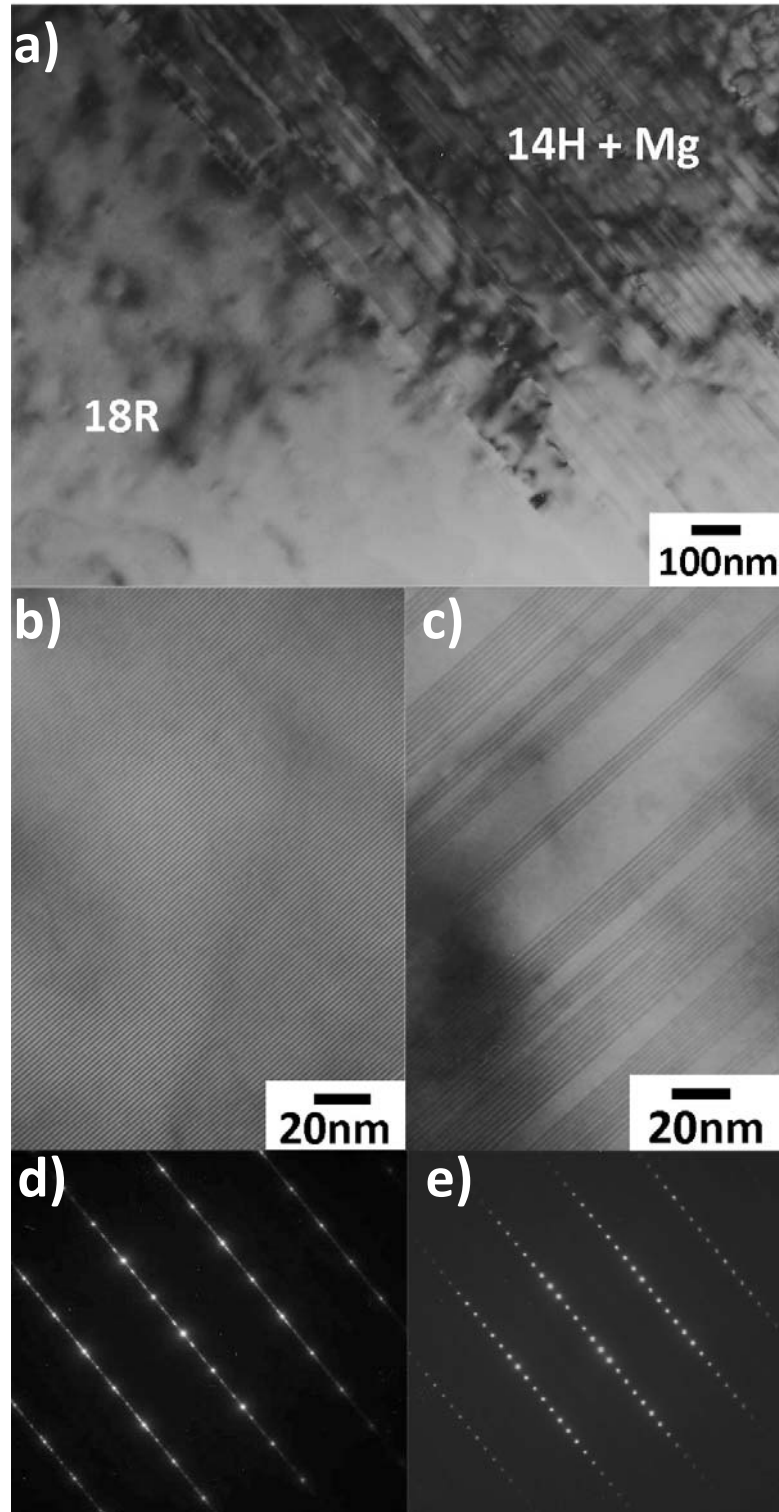


Figura 4-26. Microestructura de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>0.5</sub> extruída. a) Imagen en campo claro de la fase LPSO en borde de grano b) Imagen en campo claro de la estructura 18R en borde de grano c) Imagen en campo claro de la estructura 14H en borde de grano alternada con magnesio d) Diagrama de difracción de la estructura 18R y e) Diagrama de difracción de la estructura 14H.

Para confirmar esta hipótesis y caracterizar la estructura cristalina de la fase LPSO se realizaron observaciones al MET. En la Figura 4-26 a) se presenta una imagen en campo claro de la fase LPSO situada en frontera de grano, donde están presentes las estructuras 18R y 14H. Además, bloques de distinto número de láminas de 14H están separados por magnesio. La Figura 4-26 b) y c) muestra la zona de fase LPSO con estructuras 14H y 18R. La estructura 18R (Figura 4-26 b)) tiene un espaciado entre franjas de 1,6 nm medidos en el eje de zona  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$ . En el diagrama de difracción de electrones de esta misma estructura se observan unas tenues líneas a lo largo de la dirección  $g(0001)_{\alpha}$  y en las posiciones  $\pm 1/2\{1\bar{1}00\}_{\alpha}$ . La imagen en campo claro de la Figura 4-26 c) muestra la estructura 14H. En este caso, el espaciado entre las láminas es de 1,8 nm y el diagrama de difracción de electrones corresponde al eje de zona  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle_{\alpha}$ .

La Figura 4-27 muestra la sección metalográfica longitudinal atacada de la aleación extruída. Se observan zonas alargadas claras que corresponden a la matriz de magnesio, donde la recristalización aún no se ha producido. Por lo tanto, la matriz de magnesio presenta una distribución de tamaño de grano bimodal constituida por áreas con granos recristalizados que se localizan en las zonas próximas a donde se encuentra la segunda fase y áreas con granos sin recristalizar. La distribución de tamaño de grano de la zona recristalizada ( Figura 4-27 c)) se puede aproximar a una distribución lognormal con el máximo situado en 2,9  $\mu\text{m}$ . Como en el caso de las aleaciones  $\text{Mg}_{100-3x}\text{Y}_{2x}\text{Zn}_x$ , la segunda fase estimula la recristalización.

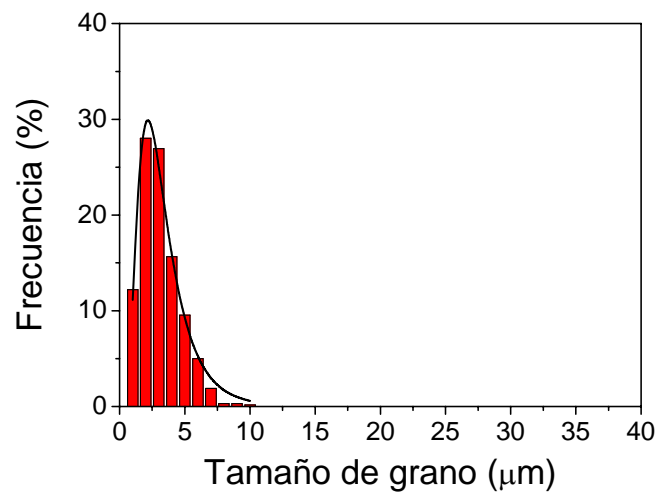
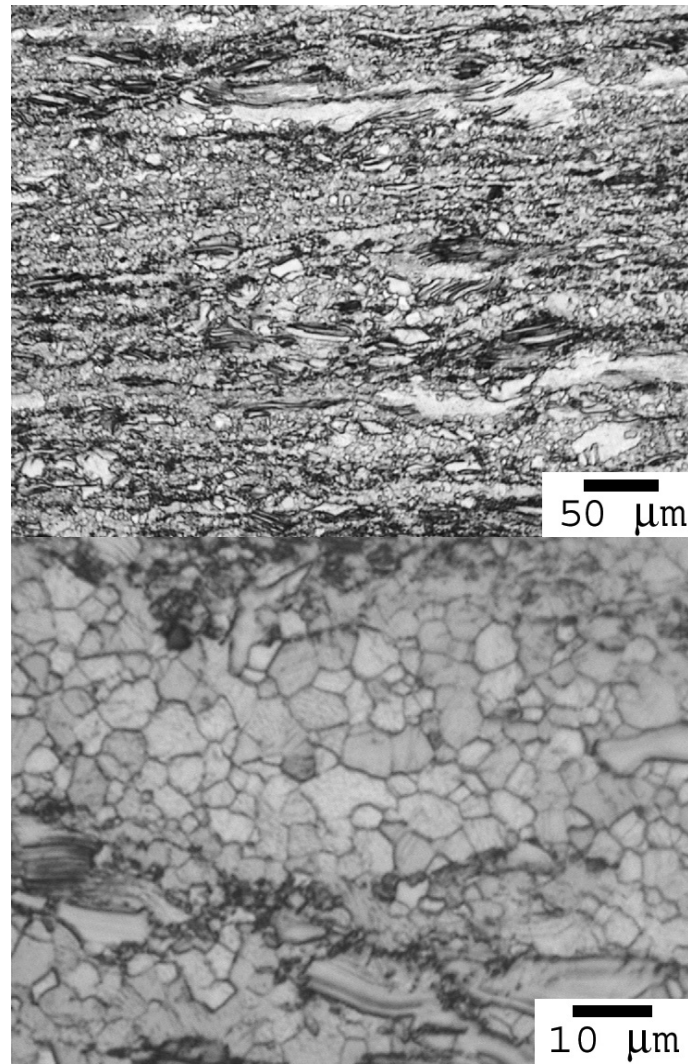


Figura 4-27. (a,b) Sección metalográfica longitudinal atacada de la aleación  $MgY_2Zn_1Gd_{0.5}$  extruida c) Histograma de la distribución de tamaño de grano correspondiente a la zona recristalizada.

Por lo tanto, de este estudio se puede concluir que la adición de gadolinio a la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  produce dos efectos importantes, una distribución más homogénea de tamaño de grano junto a una ligera disminución de éste. Sin embargo, el efecto más evidente es que su presencia retrasa la recristalización.

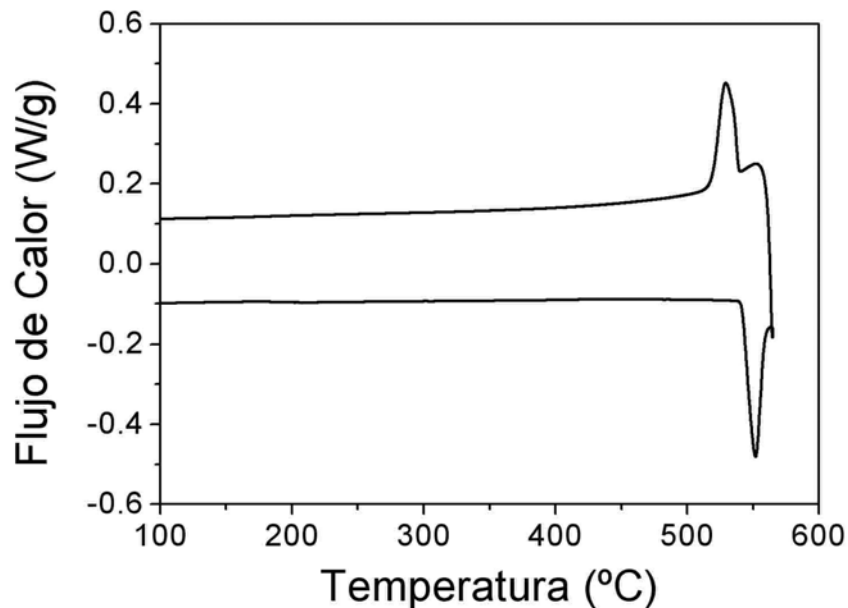


Figura 4-28. Curva de calentamiento/enfriamiento a 10K/min de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$ .

Para estudiar el efecto del gadolinio en la estabilidad térmica de la fase LPSO se realizó mediante DSC, un ciclo de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 10  $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . La Figura 4-28 muestra la curva de DSC en la que, al igual que en el caso de las aleaciones ternarias, se observa una transformación reversible, que durante el calentamiento se produce en torno a los 550  $^{\circ}\text{C}$  y que ha de corresponder a la fusión de la fase LPSO. Las temperaturas de comienzo y final de las transformaciones tanto para el calentamiento como para el enfriamiento se muestran en la Tabla 4-8.

Tabla 4-8. Temperatura de la transformación.

Aleación	Proceso	Inicio (°C)	Final (°C)
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> Gd <sub>0.5</sub>	Calentamiento	540	550
	Enfriamiento	541	528

Comparando el inicio de la fusión de la fase LPSO en esta aleación con la ternaria, se observa que ésta se ha adelantado unos 5 °C. Por lo tanto, la presencia de gadolinio en el interior de la fase LPSO, disminuye ligeramente su punto de fusión.

La Figura 4-29 (a,b) muestra la microestructura de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>0.5</sub> tras el DSC. La fase LPSO sigue presente en el borde de grano y además, de nuevo, la estructura de morfología laminar se resuelve en el interior de los granos como en el caso de las aleaciones ternarias. La concentración de itrio, cinc y gadolinio en esta fase es ligeramente inferior que en el caso de la estructura 18R original. Por el contrario, la presencia de los elementos de aleación ha aumentado en la composición de la matriz, especialmente el cinc. Este aumento está asociado a la formación de láminas de fase 14H en el interior de los granos de magnesio.

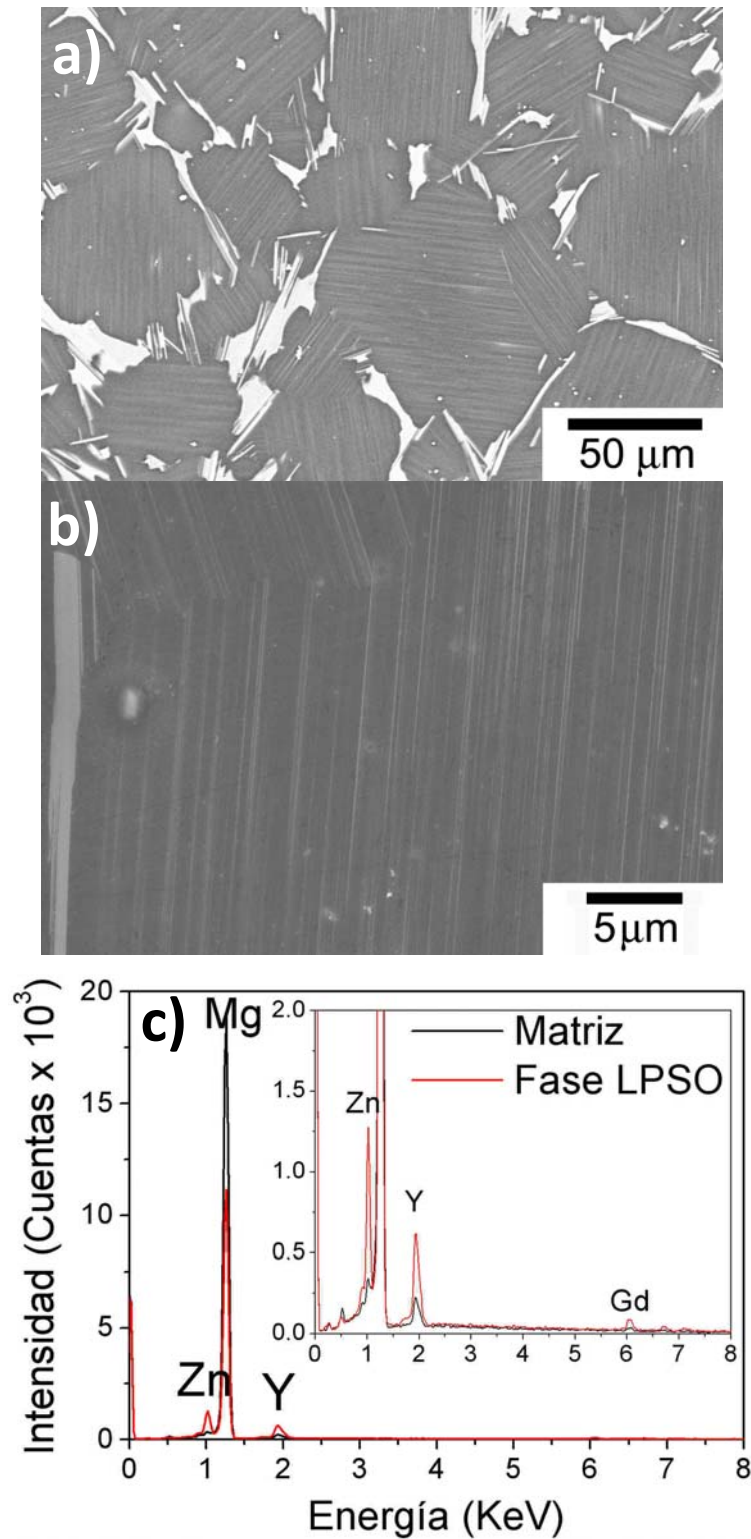


Figura 4-29. Microestructura de la aleación extruída  $MgY_2Zn_1Gd_{0.5}$  tras el ciclo calentamiento/enfriamiento en el DSC y b) comparación de los espectros de dispersión de energía de la matriz y de la fase LPSO .

## 4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

### 4.2.1 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente.

Con el fin de evaluar el efecto de la presencia de la fase LPSO y la influencia de su fracción en volumen en las propiedades mecánicas de las aleaciones del sistema  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x$ , se realizaron ensayos de dureza y ensayos de tracción en las aleaciones extruídas con composición  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$ ,  $MgY_3Zn_{1,5}$  y  $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$ .

#### 4.2.1.1 Dureza Vickers y Microindentación (Berchovick)

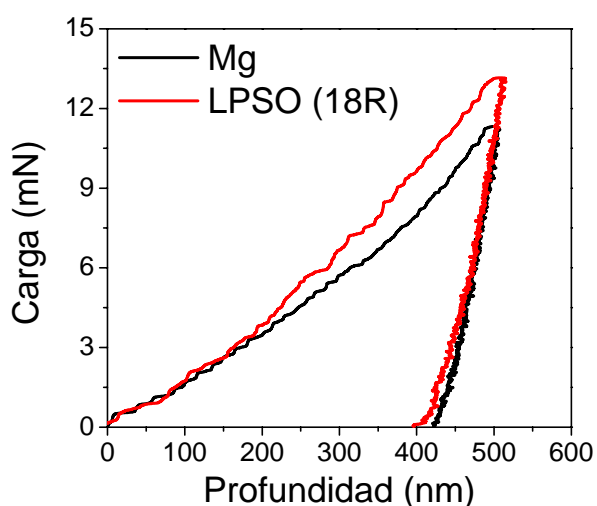
Los resultados de dureza de las tres aleaciones ternarias y de la aleación con gadolinio extruídas se muestran en la Tabla 4-9, en la que se ha incluido la fracción en volumen de fase LPSO. En el caso de las aleaciones ternarias se observa que la dureza aumenta a medida que crece la fracción en volumen de fase LPSO, lo que es indicativo del efecto de refuerzo que ejerce esta fase. Sin embargo, otros parámetros como el tamaño de grano, concentración de elementos en solución sólida, etc., también tienen que influir en la dureza de estos materiales, ya que las aleaciones  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$  presentan dureza similar, aunque la fracción en volumen sea claramente superior en el caso de la aleación con mayor concentración de itrio y cinc.

En el caso de la aleación con gadolinio, la dureza es muy superior a la de las aleaciones ternarias. Puesto que la fracción en volumen de fase LPSO no es mayor, la dureza más alta tiene que estar asociada al menor tamaño de grano que tiene esta

aleación y fundamentalmente a la presencia de regiones de matriz sin recristalizar como se demostró en el apartado 4.1.3 en el que se describía su microestructura.

**Tabla 4-9. Fracción en volumen de fase LPSO y Dureza Vickers para las tres aleaciones**

Aleación	% LPSO	HV
MgY <sub>1</sub> Zn <sub>0,5</sub>	9	65,4±1,1
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub>	21	82,5±0,7
MgY <sub>3</sub> Zn <sub>1,5</sub>	35	84,7±0,6
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> Gd <sub>0,5</sub>	21	95,2±1



**Figura 4-30. Curva carga-profundidad para la matriz de magnesio y la fase LPSO con estructura 18R en la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>0,5</sub> en estado de colada.**

Para estimar la resistencia mecánica de cada fase, matriz de magnesio y fase LPSO y el efecto de la adición de gadolinio, se determinó el valor del Módulo de Young de ambas fases mediante ensayos de micro-indentación en las aleaciones MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> y MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>0,5</sub>. En el caso de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>, las medidas se llevaron a cabo en dos estados, en el estado de colada en el que la fase LPSO del borde de grano tiene estructura 18 R y tras el tratamiento térmico donde la matriz de magnesio presenta

una estructura laminar compuesta por magnesio y láminas de LPSO con estructura 14H y la fase LPSO en borde de grano se ha transformado completamente a la estructura 14H. Como ejemplo, la Figura 4-30 muestra la dependencia de la carga aplicada con la profundidad que alcanza la punta en la matriz de magnesio y en la fase LPSO en el caso de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$ . La evolución de las curvas es similar hasta aproximadamente 200 nm de profundidad. A partir de ese momento, la fase LPSO soporta una mayor carga para valores iguales de profundidad. El Módulo de Young de la fase LPSO, calculado a partir de la pendiente de la curva durante la descarga, es prácticamente el doble que el obtenido para la matriz de magnesio.

**Tabla 4-10. Módulos de Young de la matriz de magnesio y de la fase LPSO en las aleaciones  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$ .**

Aleación	Fase	Módulo de Young (GPa)
$\text{MgY}_2\text{Zn}_1$ colada	Matriz de magnesio	$49 \pm 1$
	LPSO (18R)	$102 \pm 5$
$\text{MgY}_2\text{Zn}_1$ Colada +24h 540 °C	Matriz de magnesio	$55 \pm 1$
	LPSO (14H)	$92 \pm 5$
$\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$ colada	Matriz de magnesio	$48 \pm 4$
	LPSO (18R)	$75 \pm 5$

Los valores de Módulo de Young obtenidos para los tres materiales estudiados se muestran en la Tabla 4-10. Los valores obtenidos de las fases LPSO, 18R y 14H, son similares, dentro del error experimental. La adición de gadolinio disminuye sensiblemente el modulo de Young. Este efecto tiene que relacionarse con el módulo de Young del gadolinio más bajo que el del itrio y el cinc (55, 66 y 105 GPa respectivamente [6]) En el caso de la matriz, los valores obtenidos para las aleaciones

en el estado de colada son muy parecidos y cercanos al valor del magnesio (45 GPa[6]). La presencia de láminas de fase LPSO-14H en el interior de los granos de magnesio produce un aumento del módulo de Young de alrededor de un 10%. Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos por Chino y sus colaboradores que encontraron valores de  $67 \pm 5$  GPa para la estructura laminar en la aleación  $MgY_8Zn_4$ [7].

#### 4.2.1.2 Ensayos de tracción

La Figura 4-31 muestra las curvas tensión real-deformación real a temperatura ambiente, para las cuatro aleaciones extruídas  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$ ,  $MgY_3Zn_{1,5}$  y  $MgY_2Zn_1Gd_{0,5}$ , ensayadas a una velocidad de deformación inicial de  $10^{-4} s^{-1}$ . En el caso de las aleaciones ternarias, se observa un aumento importante del límite elástico y de la resistencia a la tracción (Ultimate Tensile Stress, UTS), a medida que la fracción en volumen de fase LPSO pasa del 9 al 21% (Tabla 4-11), lo que está en acuerdo con los resultados de dureza recogidos en la Tabla 4-9. Sin embargo no existen diferencias importantes entre las aleaciones ternarias  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_1$ .

Las curvas de tracción de las aleaciones ternarias muestran un cierto grado de endurecimiento que disminuye tras el 0.7% de deformación. Por otra parte, el alargamiento en las tres aleaciones es superior al 15%. Esta ductilidad refleja la capacidad de la fase LPSO para deformar.

La adición de gadolinio a la aleación  $MgY_2Zn_1$  produce un aumento importante del límite elástico, alrededor de 50 MPa, sin embargo, disminuye el alargamiento. Es

interesante comentar que las curvas de tracción de las dos aleaciones son paralelas y el coeficiente de endurecimiento es similar, por lo que los valores más altos de límite elástico y resistencia mecánica que tiene la aleación con gadolinio, igual que en el caso de los resultados de dureza, ha de asociarse al tamaño de grano ligeramente más fino que tiene esta aleación.

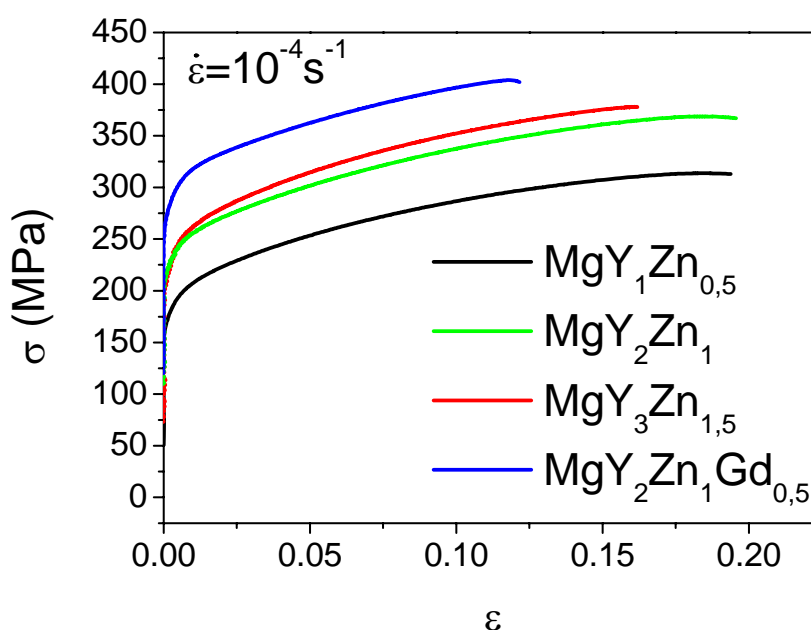


Figura 4-31. Curvas tensión real-deformación real a temperatura ambiente para las aleaciones extruídas.

Tabla 4-11. Valores de Límite Elástico al 0,2% y de Resistencia a Tracción (Rm) para las aleaciones extruídas

Aleación	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	Rm (MPa)	Alargamiento (%)
MgY <sub>1</sub> Zn <sub>0,5</sub>	178	314	19.4
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub>	226	369	19.6
MgY <sub>3</sub> Zn <sub>1,5</sub>	220	378	16.2
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> Gd <sub>0,5</sub>	285	403	12.0

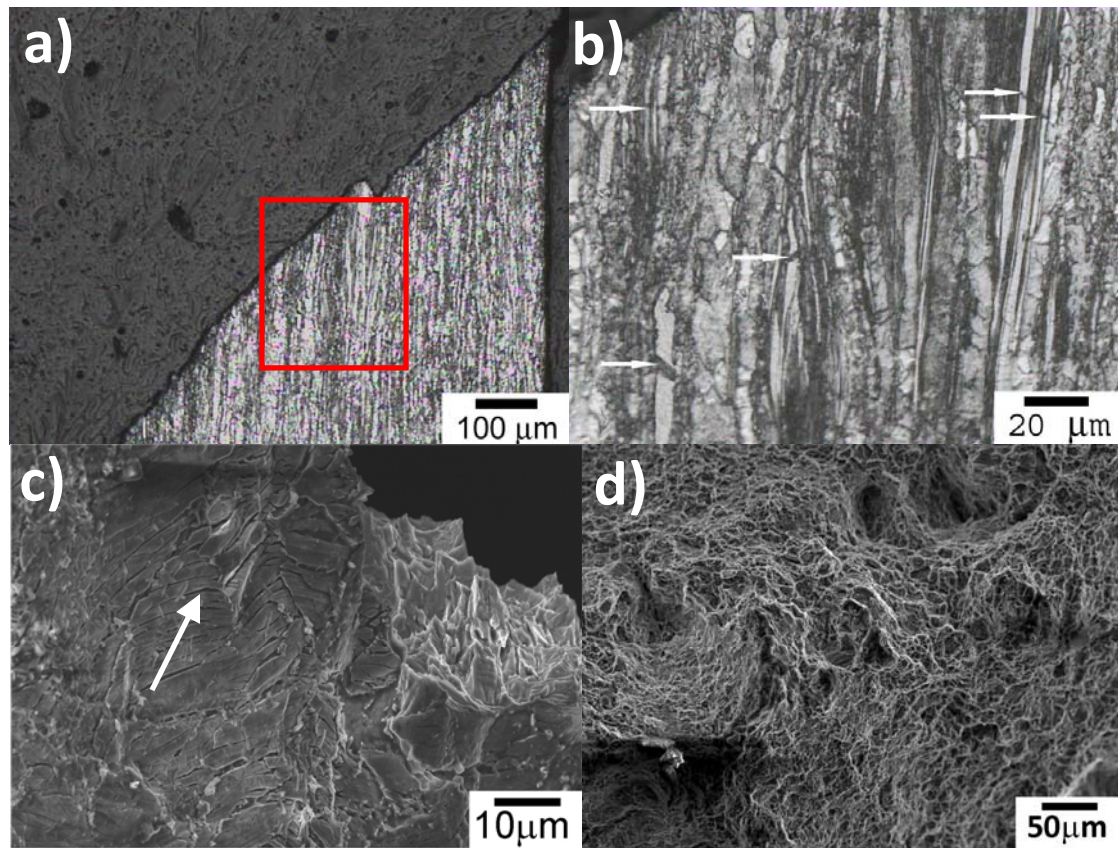


Figura 4-32. Fractura de la aleación extruída  $MgY_2Zn_1$  a), b) y c) sección longitudinal y d) sección transversal.

Se analizaron las zonas de rotura de las probetas ensayadas para entender la fractura de estos materiales. La Figura 4-32 muestra, como ejemplo, la sección metalográfica longitudinal de una probeta de la aleación extruída  $MgY_2Zn_1$  ensayada hasta la rotura. La fractura se produce por la rápida propagación de la grieta alrededor del perímetro exterior de la estricción, por deformación de cizalla, formando un ángulo de  $45^\circ$  con respecto al eje de tracción, donde la tensión de cizalla es máxima. En el detalle de la zona de fractura (Figura 4-32 b)) se observan microgrietas en la fase LPSO situada en el borde de grano (indicado mediante flechas blancas) que mediante su coalescencia dan lugar a la fractura de dicha fase. En la Figura 4-32c), correspondiente a la superficie longitudinal de la probeta en la región próxima a la superficie de fractura, se

observan con más claridad las microgrietas generadas en las partículas de fase LPSO. Este modo de fractura es similar en todas las aleaciones estudiadas. Finalmente, en la Figura 4-32 d) se muestra un detalle de la superficie de fractura. Se observa que el mecanismo de fractura es la coalescencia de cavidades, típica de una fractura dúctil.

#### 4.2.1.3 Medida de tensiones internas

Los resultados obtenidos hasta el momento permiten concluir que la presencia de la fase LPSO aumenta la resistencia mecánica del magnesio ya que el módulo de elasticidad de la fase LPSO es casi dos veces el del magnesio. Para evaluar más profundamente el efecto reforzante de la fase LPSO en estas aleaciones, se han medido las tensiones internas durante ensayos de tracción in-situ, empleando difracción por dispersión de energía de un haz blanco. Esta técnica es una herramienta muy poderosa para evaluar los mecanismos de refuerzo en materiales bifásicos y en materiales compuestos. La medida de la evolución de las tensiones internas se realizó en la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0,5}$  extruída que es la que presenta los valores más altos de límite elástico y resistencia y un tamaño de grano más fino. Como ya se ha mencionado anteriormente, la matriz de magnesio y la fase LPSO están distribuidas homogéneamente y orientadas a lo largo de la dirección de extrusión pero la matriz de magnesio está constituida por áreas recristalizadas de tamaño de grano muy fino y áreas sin recristalizar (Figura 4-25).

En el espectro de difracción de rayos X obtenido en la línea EDDI del sincrotrón de Bessy (Figura 4-33), ambas fases quedan claramente identificadas. Se ha estudiado la evolución de los picos de difracción correspondiente a la familia de planos

$(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$  y  $(11\bar{2}0)$  en el caso del magnesio y  $(10\bar{1}8)$  en el caso de la estructura 18R.

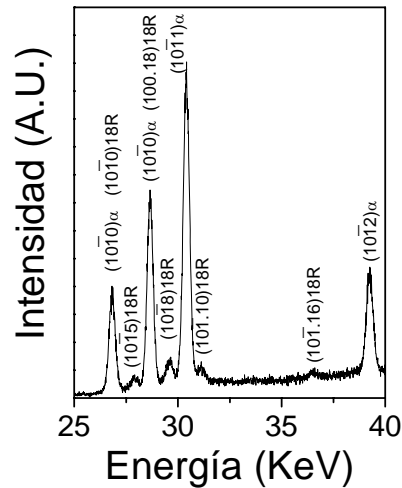


Figura 4-33. Diagrama de difracción de la aleación  $MgY_2Zn_1Gd_{0.5}$  extruida obtenido en la línea EDDI de Bessy.

La Figura 4-34 muestra la curva de tensión-deformación tras aplicar pasos de tensión o deformación durante los ensayos in situ (cada punto de la curva corresponde a un paso de carga o de deformación). Se puede dividir en dos partes: una primera zona elástica hasta alcanzar aproximadamente 250 MPa y una región plástica hasta aproximadamente un 9% de deformación.

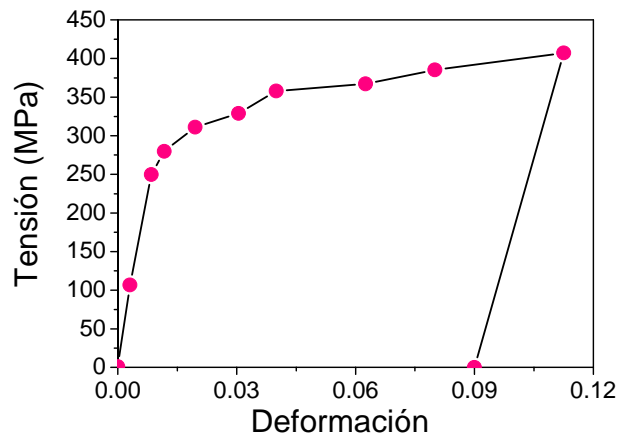


Figura 4-34. Curva de tensión aplicada frente a la deformación ingenieril para la aleación  $MgY_2Zn_1Gd_{0.5}$  extruida.

Mediante el ajuste de los picos de difracción, se obtiene la posición, intensidad y anchura de cada pico. Utilizando la ecuación 2.3, se calcula la deformación elástica en función de la tensión aplicada para las direcciones axial y radial.

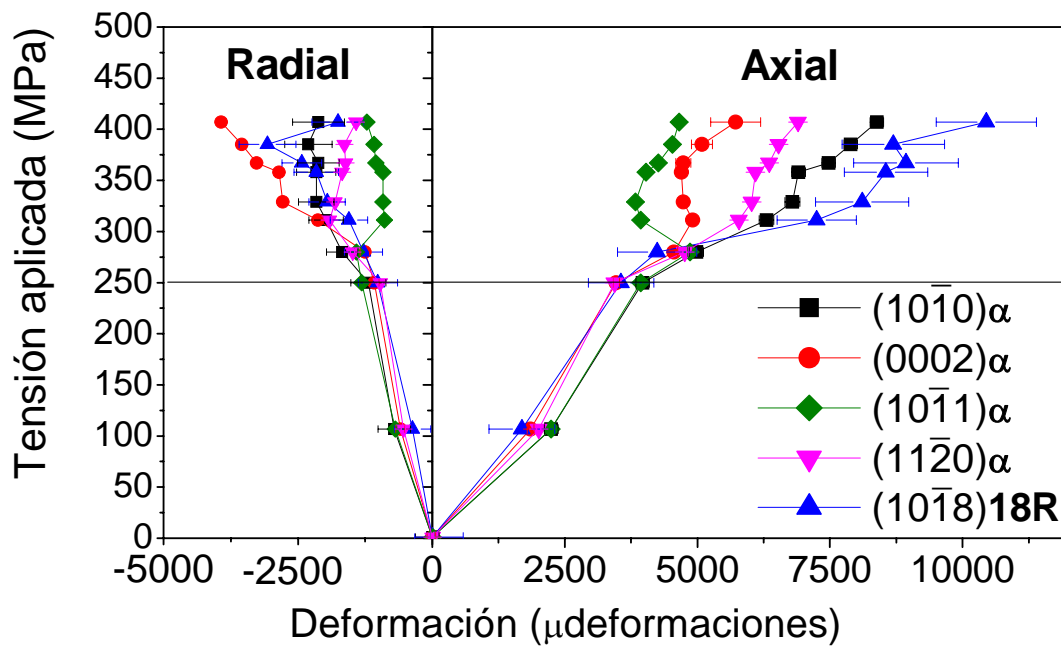


Figura 4-35. Deformaciones internas elásticas axiales y radiales en la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$  (% at.) extruída en función de la tensión aplicada.

En la Figura 4-35 se representa la evolución de las deformaciones internas elásticas de los planos  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{0002\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{11\bar{2}0\}$  de la matriz de magnesio y del plano  $\{10\bar{1}8\}$  de la estructura LPSO-18R durante los ensayos de tracción in situ, en las direcciones paralela (axial) y perpendicular (radial) a la tensión aplicada. En la dirección axial, independientemente de la orientación, los granos muestran un comportamiento similar hasta alcanzar el límite elástico. A partir de esta tensión, la evolución de la deformación interna varía en función de la orientación cristalográfica de cada grano. La orientación de los planos  $\{10\bar{1}1\}$  es adecuada para que se active el

sistema de deslizamiento basal  $\langle a \rangle$ , de forma que la deformación interna no cambia con la tensión aplicada ya que estos granos deforman plásticamente.

Por otra parte, los granos orientados con los planos  $\{10\bar{1}0\}$  y  $\{11\bar{2}0\}$  perpendiculares a la dirección de aplicación de la carga, se comportan, en la dirección axial, de forma elástica, incluso para altos niveles de carga. Es interesante mencionar que tras superar el límite elástico, hay una disminución de la pendiente de la deformación interna con la tensión aplicada, con respecto al régimen elástico lineal. Este comportamiento indica que estos granos asumen una carga adicional. En estudios previos llevados a cabo en aleaciones de magnesio extruídas se ha comprobado, que durante el régimen plástico, el comportamiento mecánico es similar al el de un material compuesto de modo que los granos denominados “duros” son capaces de asumir carga y los granos denominados “blandos” de cederla [8].

La fase LPSO con estructura 18R, presenta un comportamiento similar al del magnesio. En régimen elástico, tiene comportamiento lineal con una pendiente ligeramente superior a la de los planos del magnesio. Una vez superado el límite elástico, la deformación interna aumenta considerablemente siendo superior a la de los granos “duros” de la matriz de magnesio (planos  $\{10\bar{1}0\}$  y  $\{11\bar{2}0\}$  perpendiculares a la dirección de tracción). Este hecho revela que, durante el régimen plástico, la fase LPSO asume mayor carga que la que está siendo aplicada, lo que indica que los granos de magnesio están transfiriendo parte de su carga a la fase LPSO. Por encima de 350 MPa este efecto disminuye considerablemente.

En la dirección radial, la mayoría de los granos se orientan con su plano basal (0002) perpendicular a esta dirección. Cuando la aleación plastifica debido a la activación de los sistemas no basales  $\langle a \rangle$ , la deformación elástica de los planos (0002) diverge (aumento de la deformación para pequeñas tensiones aplicadas). Estos granos “duros” junto con la fase LPSO empiezan a asumir una mayor proporción de deformación plástica transversal, mientras que todos los demás ceden su carga debido a la relajación plástica.

En la Figura 4-36 se presenta la microestructura de la aleación tras el ensayo de tracción. En la fase LPSO aparecen grietas perpendiculares a la dirección de aplicación de la carga. Este mecanismo de daño podría explicar que la fase LPSO pierda su capacidad de asumir carga por encima de 350 MPa.

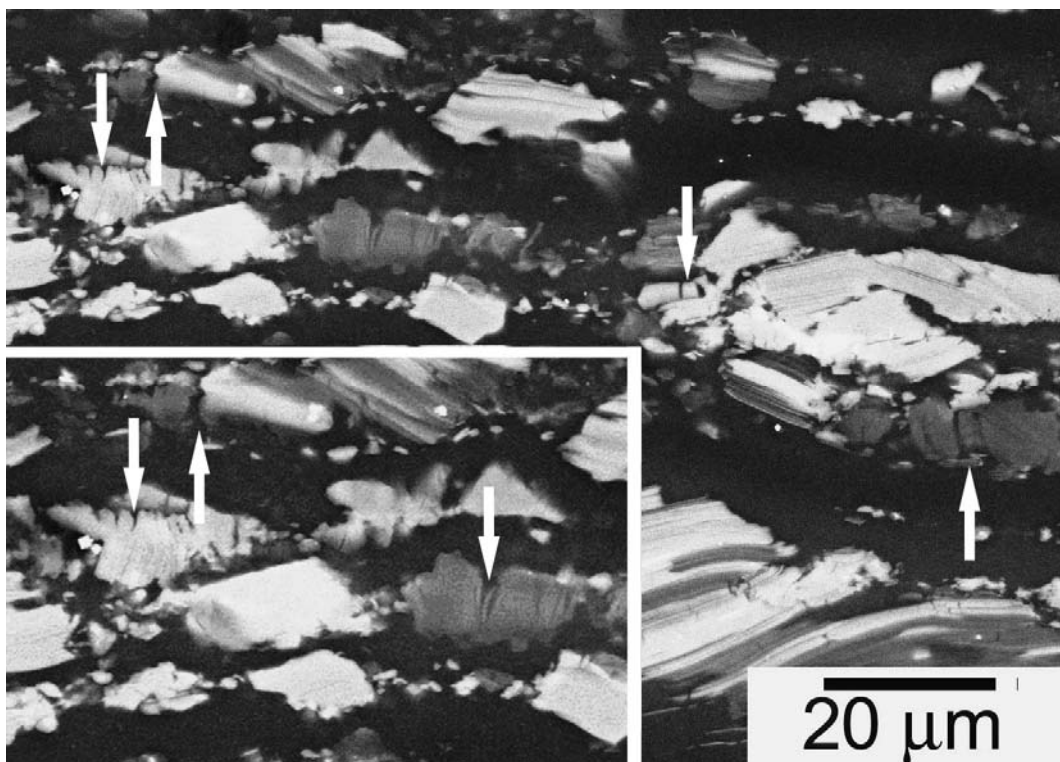


Figura 4-36. Microestructura de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_{0.5}$  deformada. Las flechas blancas indican las grietas que aparecen en la fase LPSO.

### 4.2.2 Propiedades mecánicas a alta temperatura

En el apartado anterior se ha demostrado que la fase LPSO actúa como un refuerzo muy efectivo a temperatura ambiente. Para analizar si este efecto también tiene lugar a temperaturas superiores, se estudió el comportamiento mecánico en tracción de las aleaciones  $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$  extruídas, en el intervalo 100 °C-400 °C, a una velocidad inicial de deformación de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La Figura 4-37 muestra las curvas tensión real–deformación real de las tres aleaciones. En los tres casos se observa un descenso gradual del límite elástico y de la resistencia mecánica a medida que crece la temperatura, siendo el descenso más acusado por encima de 250 °C. A 300 °C, los valores del límite elástico de las tres aleaciones son inferiores a 100 MPa.

Las curvas de las tres aleaciones muestran un cierto grado de endurecimiento hasta 250 °C lo que indica que el efecto de refuerzo de la fase LPSO deja de actuar por encima de esa temperatura.

A temperaturas superiores a 300 °C las aleaciones presentan una gran ductilidad, alcanzando deformaciones a la rotura superiores al 200%.

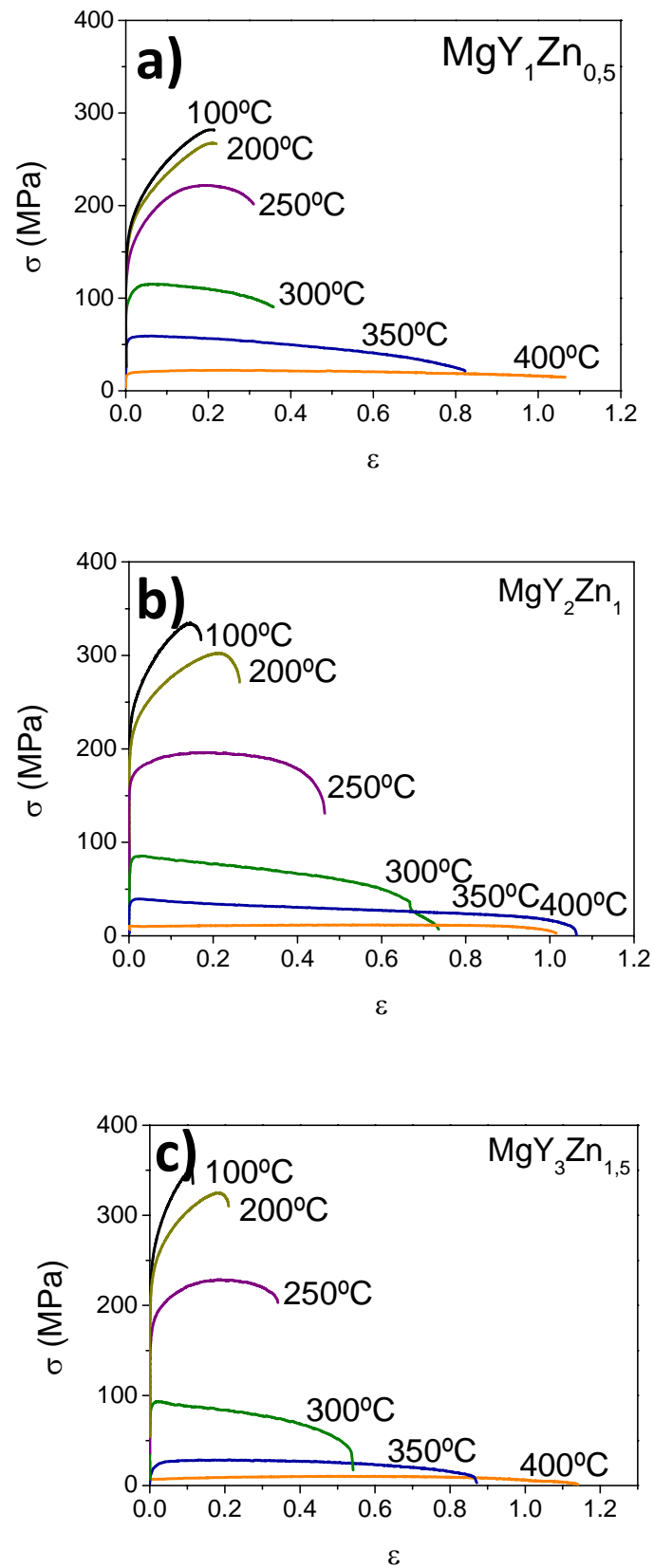


Figura 4-37. Curvas de tensión real-deformación real a diferentes temperaturas para las tres aleaciones extruidas.

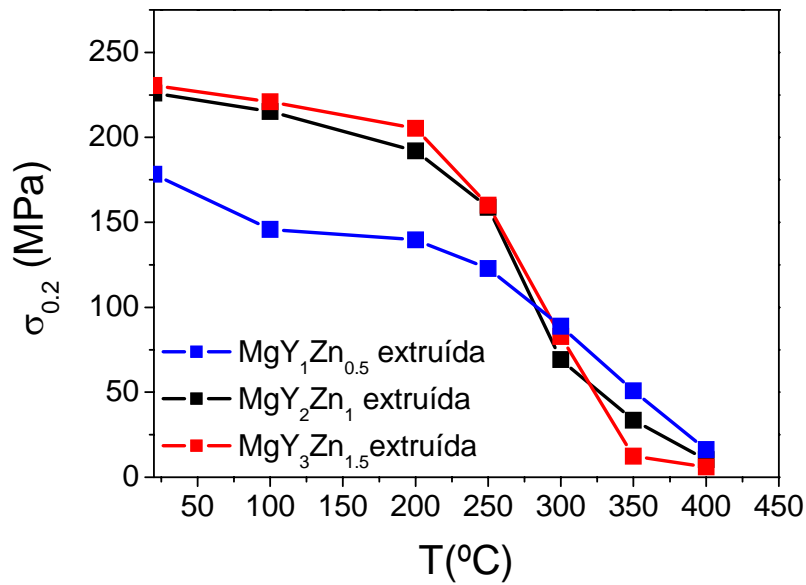


Figura 4-38. Variación del límite elástico con la temperatura para las tres aleaciones.

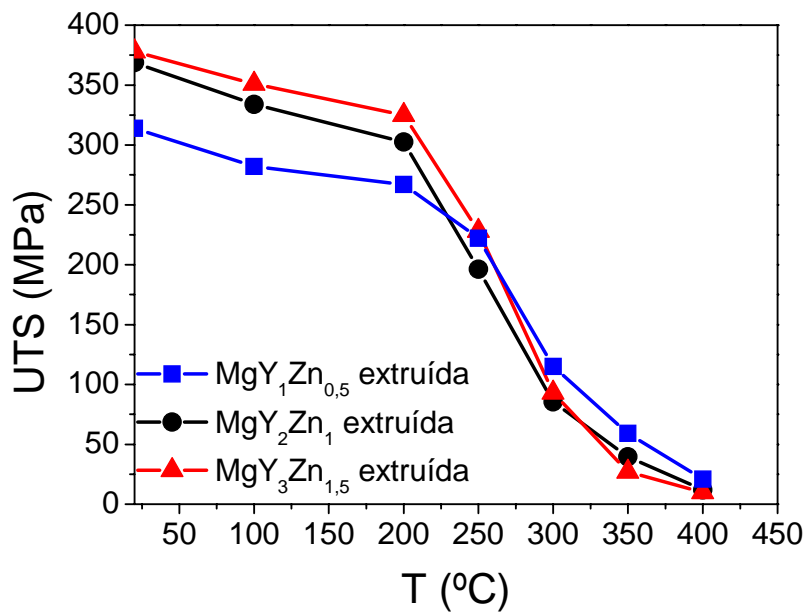


Figura 4-39. Variación de la resistencia mecánica la temperatura para las tres aleaciones.

Los valores del límite elástico y de resistencia a la tracción, en función de la temperatura de ensayo, para las tres aleaciones se comparan en la Figura 4-38 y en la Figura 4-39. En estas gráficas también se incluyen los resultados correspondientes a los ensayos realizados a temperatura ambiente. Se observa que el límite elástico y la

resistencia a la tracción aumentan al aumentar la fracción en volumen de fase LPSO, hasta 250 °C. Por encima de esta temperatura, este efecto se invierte y la aleación con la menor fracción en volumen de fase LPSO ( $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ ) es la que presenta valores más altos.

#### 4.2.3 Dependencia de las propiedades mecánicas con la velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ )

Para entender los mecanismos de deformación que tienen lugar a alta temperatura en este tipo de aleaciones, se estudió la dependencia de las propiedades mecánicas con la velocidad de deformación.

1. En primer lugar se evaluó el comportamiento de la aleación de composición  $\text{MgY}_7\text{Zn}_5$  en el estado de colada, por presentar una microestructura basada principalmente en laminas aciculares de fase LPSO con una estructura cristalográfica 18R (Figura 4-5).
2. En segundo lugar se estudio la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  en el estado de colada y tras el tratamiento térmico a 540°C, para conocer la influencia de la estructura laminar ( $\text{Mg} + \text{LPSO-14H}$ ) del interior de los granos (Figura 4-12) en el comportamiento mecánico.
3. Por último, se estudiaron las aleaciones  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$  extruídas. Además, en el caso de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  se llevó a cabo el estudio de la aleación extruída y tratada térmicamente a 540 °C para analizar la influencia en la deformación de la presencia de la estructura laminar  $\text{Mg} + \text{LPSO-14H}$  en el interior de los granos.

Los tres casos han permitido entender la influencia de la microestructura y de la fracción en volumen de fase LPSO en los mecanismos de fluencia de aleaciones  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x$  reforzados con fase LPSO.

#### 4.2.3.1 Aleación $MgY_7Zn_5$ colada.

La dependencia de la tensión aplicada ( $\sigma$ ) con la velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) en el rango de temperaturas de 250 °C a 400 °C para la aleación  $Mg_{88}Y_7Zn_5$  en estado de colada se muestra en la Figura 4-40. A 250 °C la aleación endurece constantemente y no presenta un estado estacionario. En el intervalo de 300-400 °C se observa una dependencia lineal muy similar.

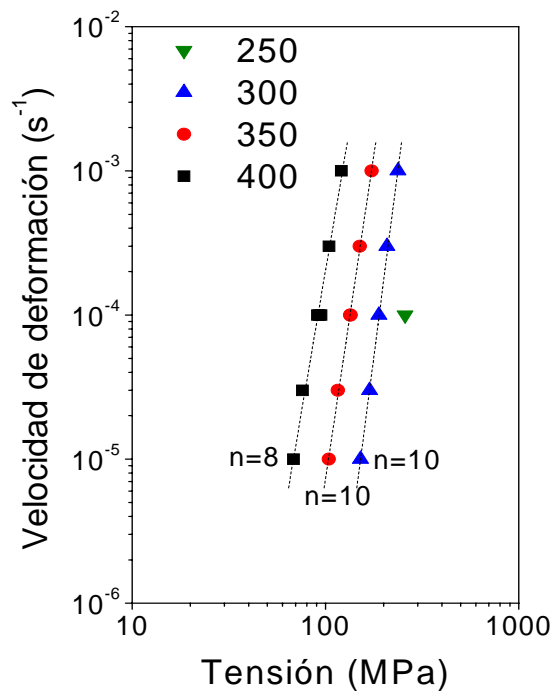


Figura 4-40. Curva de dependencia de la velocidad de deformación con la tensión aplicada para la aleación  $Mg_{88}Y_7Zn_5$ .

En la Tabla 4-12 se presentan los valores del exponente  $n$  de la tensión en función de temperatura de ensayo, calculados mediante la ecuación:

$$n = \left( \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma} \right)_T \quad (4.1)$$

La aleación presenta a las tres temperaturas valores muy elevados del exponente de la tensión, incluso a 400 °C.

**Tabla 4-12. Evolución de exponente de tensión con la temperatura para la aleación MgY<sub>7</sub>Zn<sub>5</sub> en el estado de colada.**

<b>MgY<sub>7</sub>Zn<sub>5</sub> colada</b>	Altas velocidades de deformación (por encima de 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	n=10	300°C
		n=10	350°C
		n=8	400°C

Se calculó la energía de activación a partir de la ecuación:

$$Q = -R \left( \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial 1/T} \right)_\sigma \quad (4.2)$$

La energía de activación, fijando la velocidad de deformación a 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>, es 231 kJmol<sup>-1</sup> valor muy superior a la energía de activación para la difusión del magnesio a través de la frontera de grano y a la de autodifusión que son 92 KJmol<sup>-1</sup> y 135 KJmol<sup>-1</sup> respectivamente [9,6].

La microestructura de la aleación deformada a 400 °C y 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> se muestra en la Figura 4-41. Los granos aciculares de fase LPSO están doblados y delaminados. Además, aparecen cavidades en la dirección transversal a las láminas de fase LPSO.

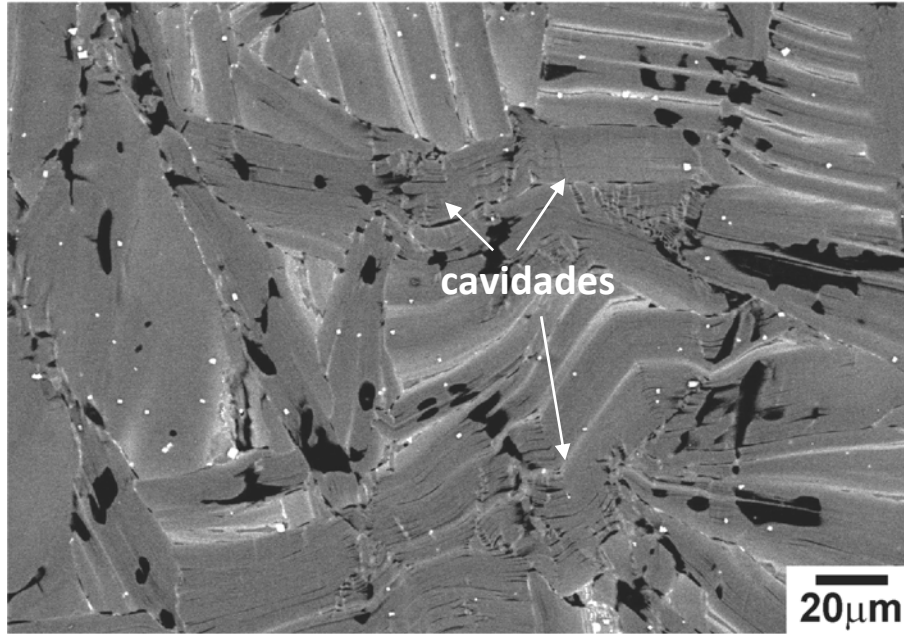


Figura 4-41. Microestructura de la aleación MgY<sub>88</sub>Y<sub>7</sub>Zn<sub>5</sub> deformada a 400 °C y 10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>.

La Figura 4-42 muestra la estructura de dislocaciones del material deformado tanto en la fase LPSO como en las regiones aisladas de magnesio. En el caso de las láminas de fase LPSO, se han excitado dos vectores de difracción, el  $g$   $(000,18)$  y el  $(10\bar{1}\bar{1})$  en el eje de zona  $[11\bar{2}0]$  para corroborar que las dislocaciones que se crean en la fase LPSO deslizan en el sistema de deslizamiento  $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Por otro lado, la presencia de una alta densidad de dislocaciones en la fase de magnesio indica que está altamente deformada.

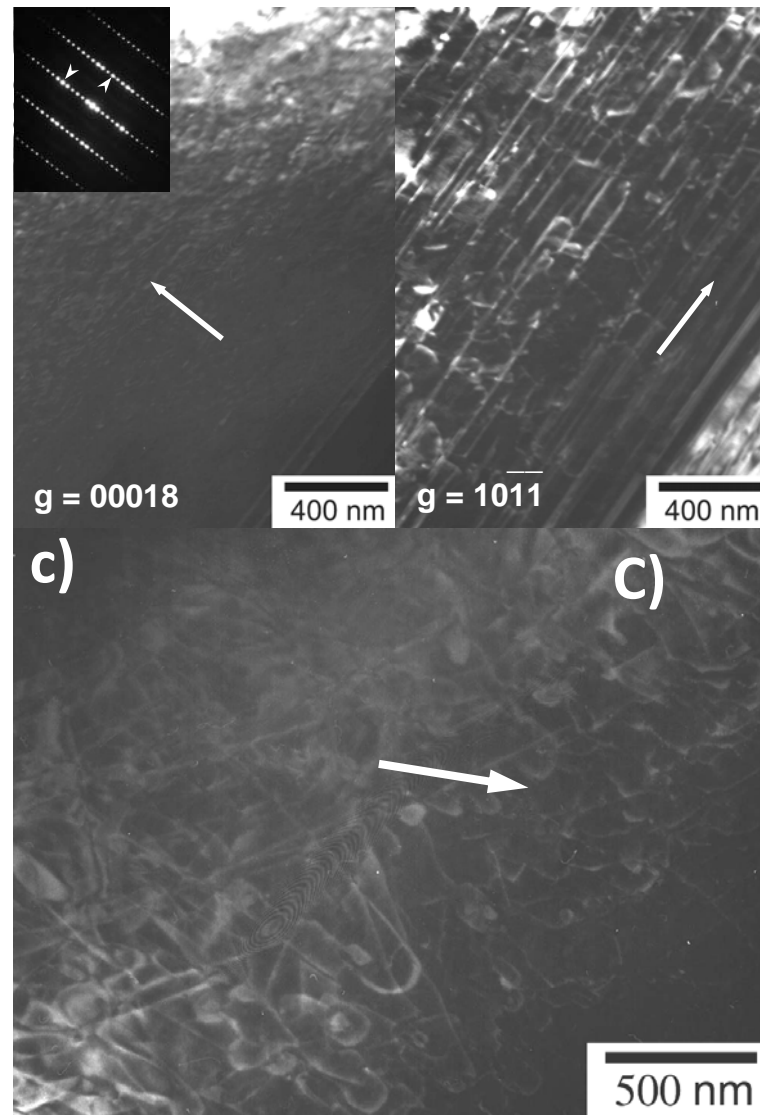


Figura 4-42. a), b) Dislocaciones en la fase LPSO en la aleación  $Mg_{88}Y_7Zn_5$  deformada a 400 °C y  $10^{-4} s^{-1}$  y c) Dislocaciones en la fase magnesio en la misma aleación.

#### 4.2.3.2 Efecto de tratamiento térmico en la aleación colada $MgY_2Zn_1$

La dependencia de la tensión aplicada ( $\sigma$ ) con la velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) en el rango de temperaturas de 200 °C a 350 °C para la aleación  $MgY_2Zn_1$  en estado de colada y tras el tratamiento térmico a 540 °C, se muestra en la Figura 4-43. A bajas temperaturas, la aleación sometida a tratamiento térmico y que tiene una estructura laminar en el interior de los granos de magnesio, muestra mayor resistencia a la fluencia que la aleación colada. A medida que la temperatura aumenta, la resistencia a

fluencia de ambas aleaciones se va igualando, e incluso, a alta temperatura, la aleación colada presenta una ligera mejora con respecto a la aleación tratada térmicamente.

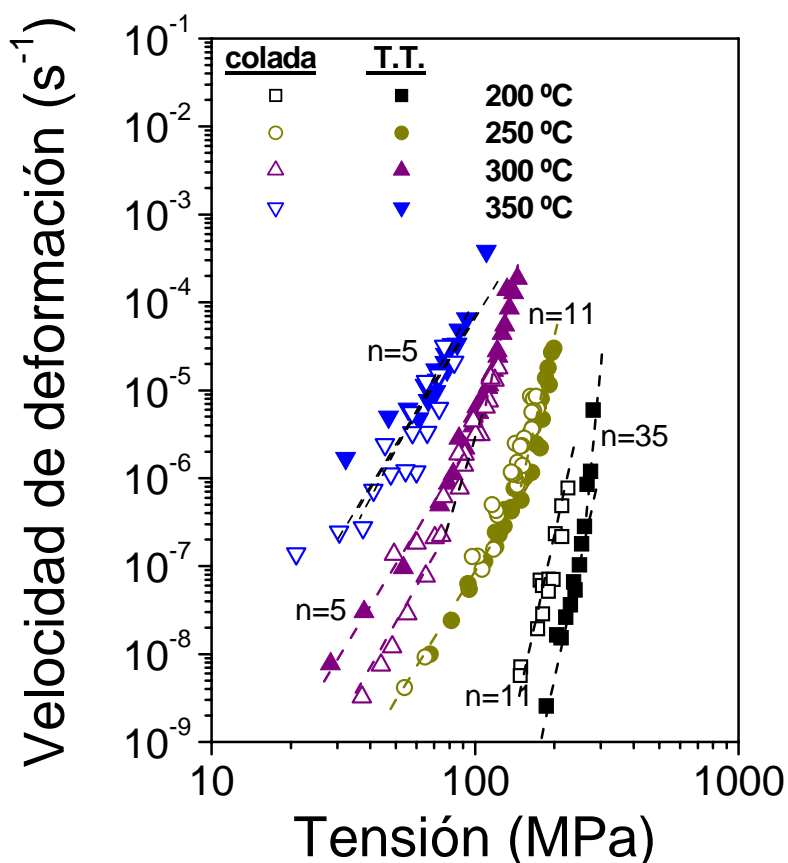


Figura 4-43. Curvas de dependencia de la velocidad de deformación con la tensión aplicada para la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> en estado de colada y tratada térmicamente a 540 °C.

Del mismo modo que en el apartado anterior, el exponente de tensión,  $n$ , se puede calcular a partir de la ecuación (4.1). Mientras que la aleación MgY<sub>7</sub>Zn<sub>5</sub> presenta un valor del exponente similar para todas las temperaturas y velocidades de deformación estudiadas, la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> presenta diferentes regiones con diferentes exponentes dependiendo de la temperatura y la velocidad de deformación. En la Tabla 4-13 se presenta la evolución de los exponentes de la tensión en función de la velocidad de deformación y de la temperatura de ensayo para ambos materiales. Así,

mientras que a 200 °C, el exponente de la tensión es muy elevado en los dos casos, a medida que aumenta la temperatura, el exponente disminuye alcanzando valores de 5.

**Tabla 4-13. Evolución de exponente de la tensión con la velocidad de deformación y la temperatura a) MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> colada y b) MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> colada y tratada térmicamente a 540 °C durante 24 horas.**

MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> colada	Altas velocidades de deformación (por encima de 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	n=35	200°C
		n=11	250-300°C
		n=5	350°C
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> colada + tt 540°C	Velocidades de deformación intermedias y bajas (<10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	n=35	200°C
		n=11	250°C
		n=5	300-350°C
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> colada + tt 540°C	Altas velocidades de deformación (por encima de 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	n=35	200°C
		n=11	250-300°C
		n=5	350°C
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> colada + tt 540°C	Velocidades de deformación intermedias y bajas (<10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	n=35	200°C
		n=11	250°C
		n=5	300-350°C

Los valores de la energía de activación para cada una de las regiones con exponente de la tensión constante se muestran en la Tabla 4-14. En todos los casos son superiores a los valores de la energía de activación de difusión en frontera de grano y de autodifusión del magnesio

**Tabla 4-14. Valores de la energía de activación del proceso para las dos aleaciones a) MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> colada y b) MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> colada y tratada térmicamente a 540°C durante 24 horas.**

MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> colada	n=5	Q=182 kJ/mol <sup>-1</sup>
	n=11	Q=250 kJ/mol <sup>-1</sup>
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> colada + TT 540°C (Estructura laminar)	n=5	Q=292 kJ/mol <sup>-1</sup>
	n=11	Q=365 kJ/mol <sup>-1</sup>

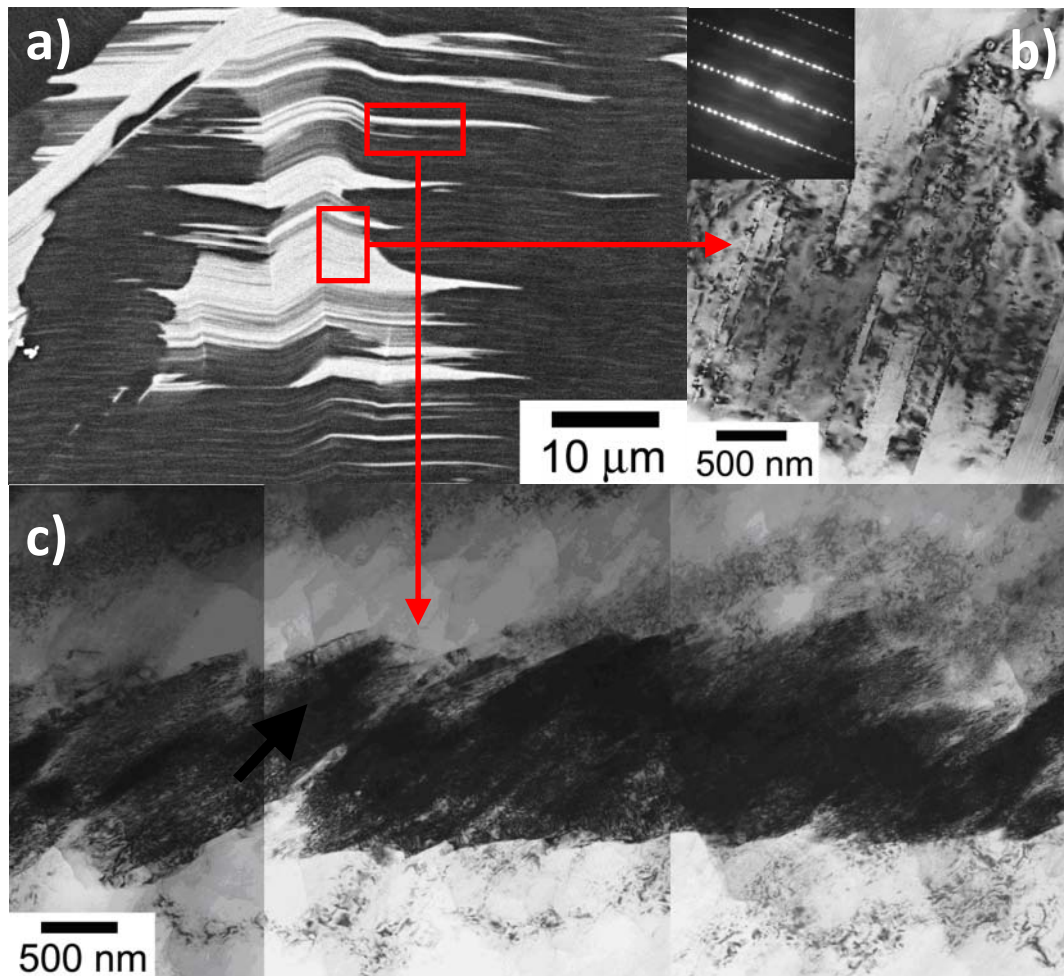


Figura 4-44. a) Microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  colada deformada a  $200^\circ\text{C}$ . b) y c) detalle de la fase LPSO deformada.

Para establecer los mecanismos de deformación que tienen lugar en cada región, se ha estudiado la microestructura tras los ensayos de fluencia en las muestras deformadas en caliente a  $200^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , en donde ambas aleaciones presentan un exponente constante en todo el intervalo de velocidades de deformación. La Figura 4-44 muestra la microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  colada tras el ensayo de fluencia a  $200^\circ\text{C}$ . La deformación está localizada principalmente en la fase LPSO que deforma por un proceso de formación de bandas de “*kinks*”. Las imágenes b y c son detalles de la fase LPSO deformada, donde se observa una alta densidad de

dislocaciones que se acumulan en esta zona. Esta acumulación de dislocaciones es especialmente relevante en el caso de la fase LPSO con forma acicular. En estas zonas se aprecia, incluso, la formación de grietas.

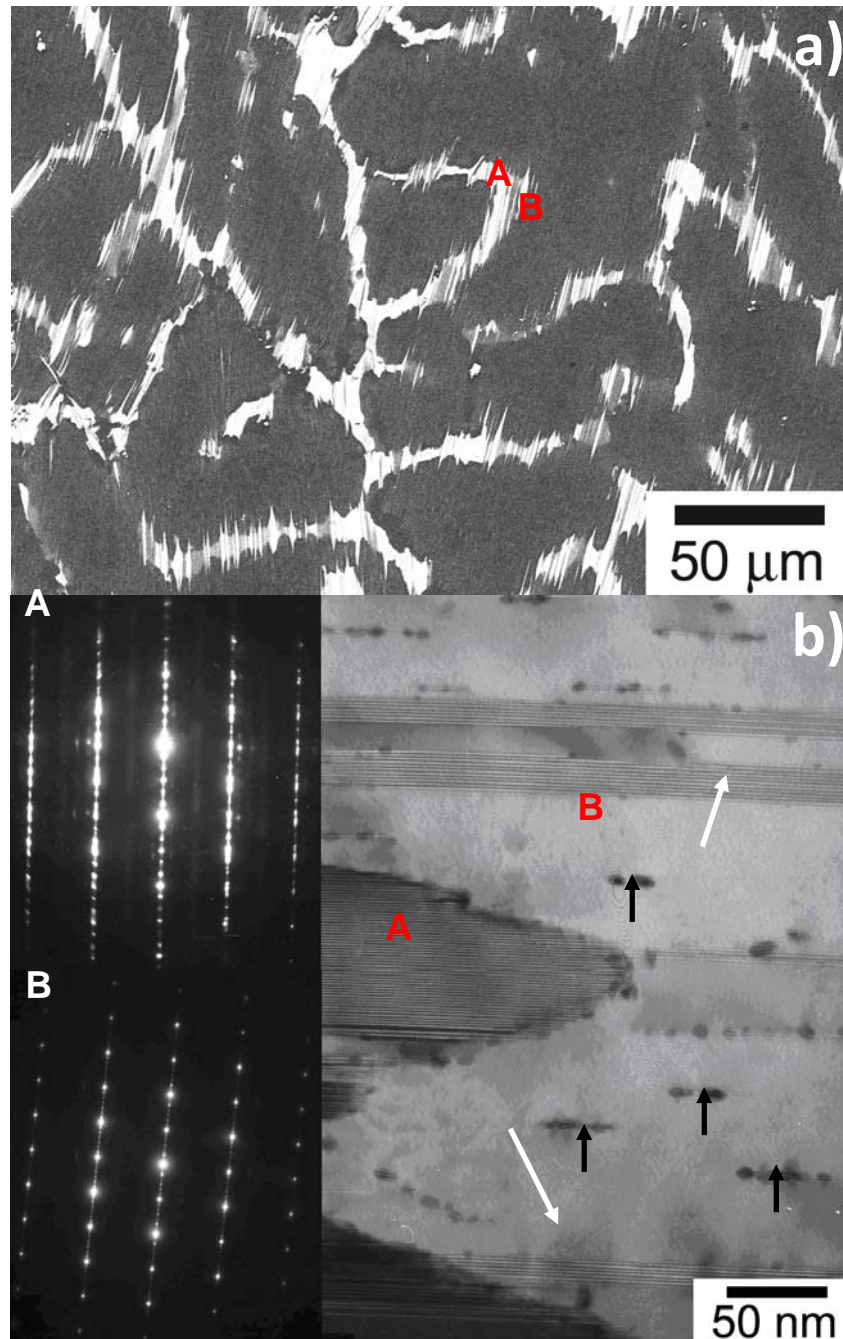


Figura 4-45. a) Imagen de electrones retrodispersados de la aleación colada  $MgY_2Zn_1$  ensayada a  $350^\circ C$  b) Imagen de campo claro de la matriz y de la fase LPSO deformadas y diagramas de difracción correspondientes.  $B = \langle 11\bar{2}0 \rangle$  y  $g = (0002)$ .

Al aumentar la temperatura del ensayo, la microestructura de la aleación evoluciona sensiblemente. La Figura 4-45 muestra la microestructura de la aleación en el estado de colada y ensayada a 350 °C, donde el exponente de la tensión es 5 en todo el rango de velocidades de deformación. En este caso no se observa la formación de bandas de "kinks" en la fase LPSO.

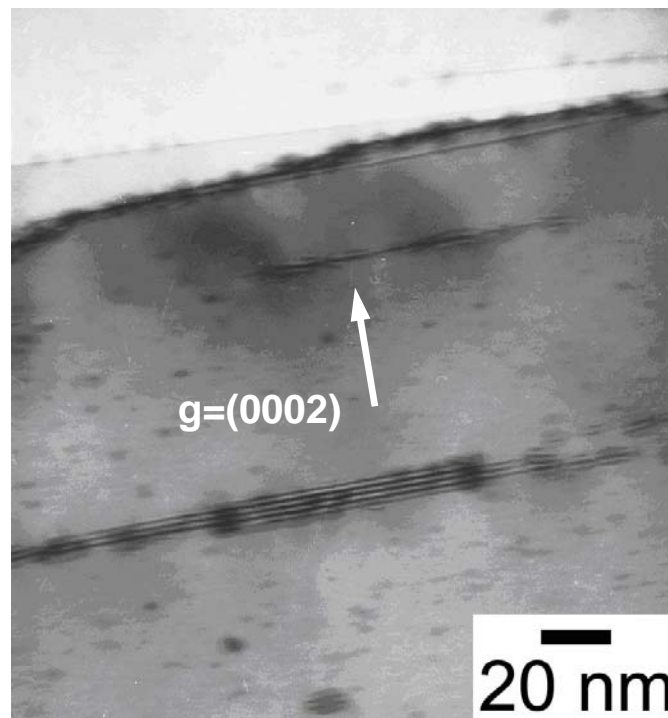


Figura 4-46. Detalle de los precipitados formados en el interior de los granos de magnesio correspondientes a la fase LPSO-14H.

La fase LPSO con estructura 18R situada en el borde de grano (zona A de la Figura 4-45) parece que se está disolviendo. Además, en el interior de los granos de magnesio se observan láminas con estructura cristalográfica 14H (zona B de la Figura 4-45). Estas láminas se han ido formando durante el proceso de deformación por fluencia. También aparecen pequeños precipitados (flechas negras de la Figura 4-45 b). Un detalle de estos precipitados se muestra en la Figura 4-46. La medida de la separación

entre las franjas, cuando se excita el vector difracción  $g=(0002)$  en el eje de zona  $[11\bar{2}0]$ , resultó ser de 1,8 nm, lo que indica que se tratan de precipitados de la fase LPSO con estructura 14H.

En el caso de la aleación  $MgY_2Zn_1$  tratada térmicamente, la Figura 4-47 muestra su microestructura tras ser deformada a 200 °C. Al igual que en el caso de la aleación colada, la fase LPSO situada en frontera de grano aparece deformada mediante un proceso de *kinking*. Además, la estructura laminar del interior de los granos de magnesio está ondulada, como ocurre en el estadio inicial de un proceso de deformación por formación de bandas de “*kinks*”. La formación de estas ondulaciones se debe a la rotación local de los granos a lo largo de la dirección  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . En este caso el ángulo de rotación, medido experimentalmente, es de  $\sim 8,5^\circ$ . Además, las dislocaciones generadas durante la deformación interaccionan con las láminas de la fase LPSO-14H, acumulándose y generando fronteras de bajo ángulo (Figura 4-47 b).

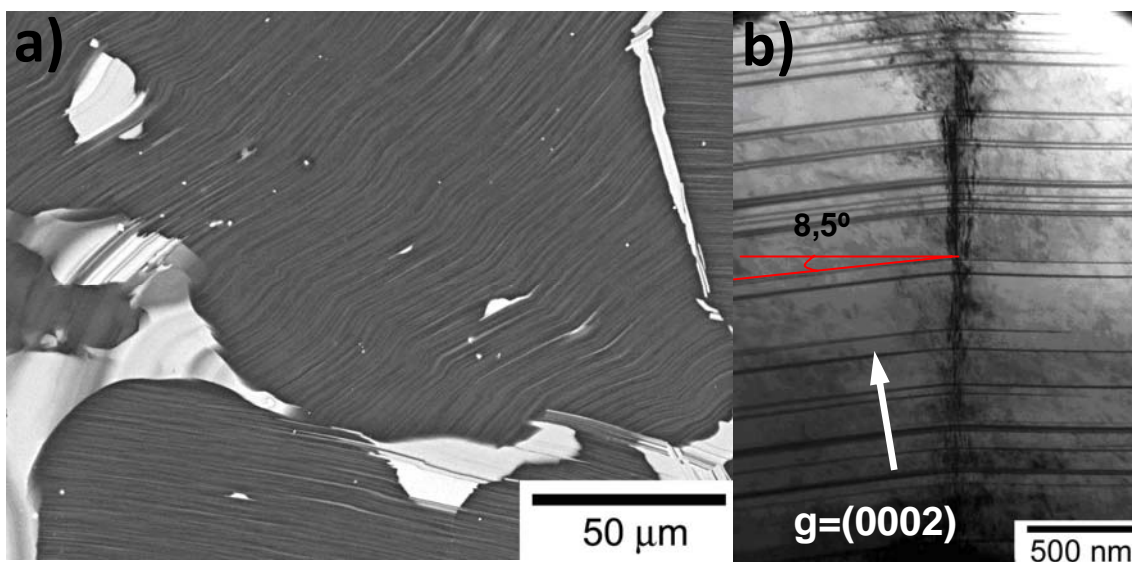


Figura 4-47. a) Microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  tratada térmicamente deformada a 200°C b) detalle de la matriz.

Para temperaturas de deformación superiores se ha observado que la deformación de la aleación se localiza en la matriz de magnesio (Figura 4-48). Las láminas del interior de los granos tienen una forma serrada debido a la deformación por formación de bandas de "kinks". A mayores aumentos se aprecia una fuerte interacción de las dislocaciones con las bandas deformadas por *kinking*.

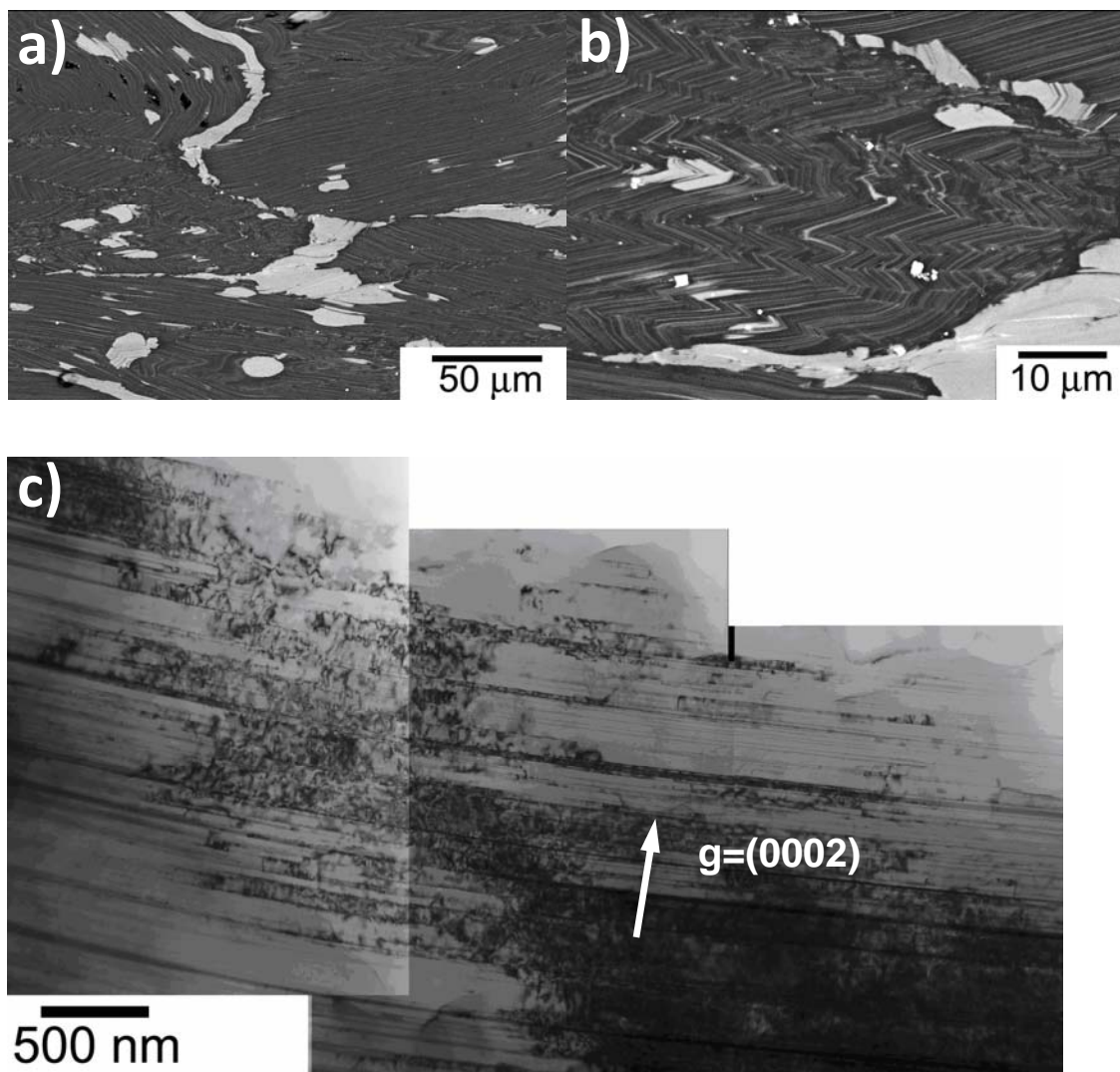


Figura 4-48. a) y b) Microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  tratada térmicamente deformada a 350 °C b) Detalle de la interacción de las dislocaciones con la estructura laminar Mg + LPSO-14H.

Durante el proceso de deformación se generan grietas en la zona laminar, en la interfase entre las láminas de LPSO-14H y el magnesio (Figura 4-49). Este efecto es similar al que aparece en la aleación  $\text{MgY}_7\text{Zn}_5$  donde se observaba la formación de grietas por efecto de la delaminación de las láminas de fase LPSO (Figura 4-41).

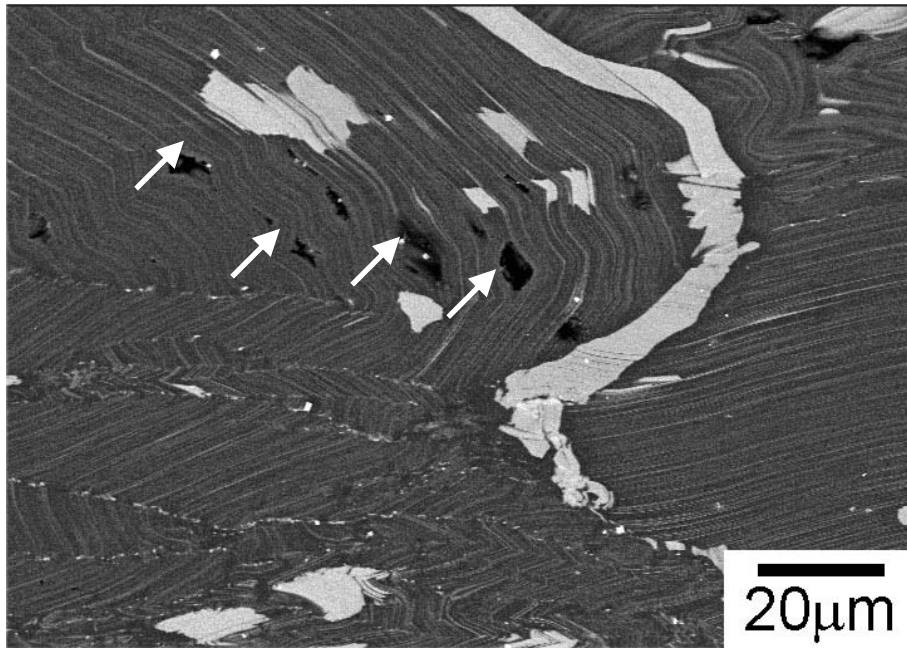


Figura 4-49. Detalle de las grietas que aparecen en la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  tratada térmicamente y deformada a  $350^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.3.3 Aleaciones $\text{Mg}_{100-3x}\text{Y}_{2x}\text{Zn}_x$ extruídas

La dependencia de la tensión aplicada ( $\sigma$ ) con la velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) en el intervalo de temperaturas  $200 - 400^\circ\text{C}$  para las tres aleaciones extruídas  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ ,  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$  se muestra en la Figura 4-50. En la gráfica se presentan los resultados obtenidos mediante ensayos de tracción y de compresión, existiendo una gran concordancia entre ellos. La forma sigmoïdal de las curvas es indicativa de los cambios que se producen en el mecanismo de deformación que controla el proceso de fluencia, en función de la velocidad de deformación y de la tensión aplicada. Es

importante resaltar que, a medida que aumenta la temperatura, la inflexión de la curva se hace más evidente.

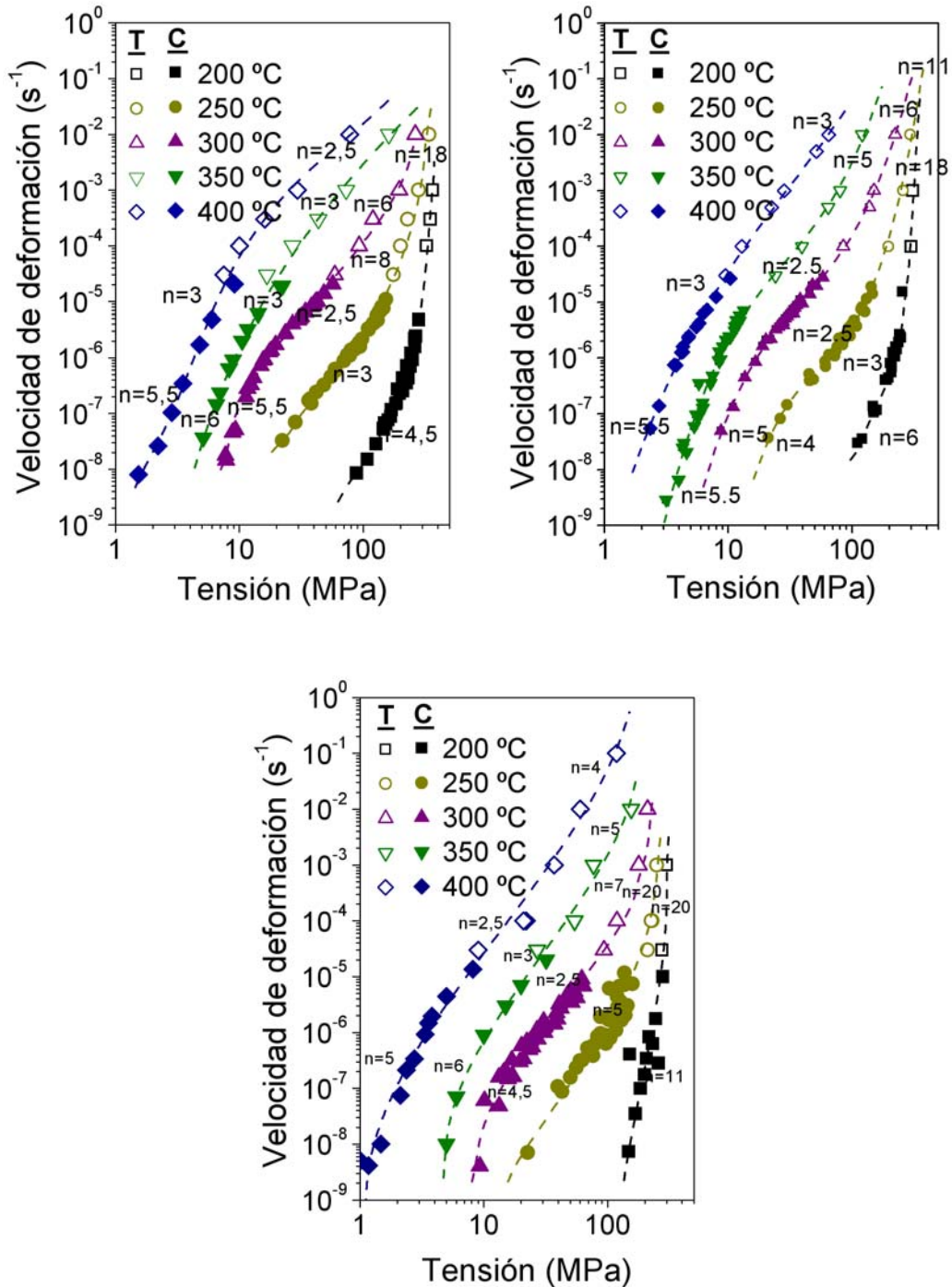


Figura 4-50. Curvas de dependencia de la velocidad de deformación con la tensión aplicada para las tres aleaciones extruídas a)  $MgY_1Zn_{0,5}$ , b)  $MgY_2Zn_1$  y c)  $MgY_3Zn_{1,5}$ .

Tabla 4-15. Evolución de exponente de tensión con la velocidad de deformación y la temperatura para las tres composiciones a)  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$ , b)  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  y c)  $\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$ .

$\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$	Altas velocidades de deformación (por encima de $10^{-4}\text{s}^{-1}$ )	n=20 n=5-7 n=4	250-200°C 300-350°C 400°C
	Velocidades de deformación intermedias (desde $10^{-4}$ hasta $10^{-6}\text{s}^{-1}$ )	n=2,5-3	
	Bajas velocidades de deformación ( $<10^{-6}\text{s}^{-1}$ )	n=4-6	
$\text{MgY}_2\text{Zn}_1$	Altas velocidades de deformación (por encima de $10^{-4}\text{s}^{-1}$ )	n=18 n=5-6 n=3	200°C 300-350°C 400°C
	Velocidades de deformación intermedias (desde $10^{-4}$ hasta $10^{-6}\text{s}^{-1}$ )	n=2,5-3	
	Bajas velocidades de deformación ( $<10^{-6}\text{s}^{-1}$ )	n=4-6	
$\text{MgY}_3\text{Zn}_{1,5}$	Altas velocidades de deformación (por encima de $10^{-4}\text{s}^{-1}$ )	n=18 n=6-8 n=3	200°C 250-300°C 350-400°C
	Velocidades de deformación intermedias (desde $10^{-4}$ hasta $10^{-6}\text{s}^{-1}$ )	n=2,5-3	
	Bajas velocidades de deformación ( $<10^{-6}\text{s}^{-1}$ )	n=3-6	

Se calcularon los valores del exponente de tensión,  $n$ , siguiendo el mismo procedimiento que para los casos anteriores. La evolución de los valores del exponente de tensión en función de la velocidad de deformación y la temperatura, se muestran en la Tabla 4-15 y así como en las curvas de la tensión aplicada frente a la velocidad de deformación. En general, los valores del exponente de tensión son altos a altas velocidades de deformación y baja temperatura, decrecen en el intervalo intermedio de velocidades de deformación a valores en torno a 2,5-3 y vuelven a

crecer a bajas velocidades de deformación. Es importante mencionar que a medida que aumenta la fracción en volumen de fase LPSO, el material presenta una mayor resistencia a fluencia. Esto es especialmente significativo a baja temperatura.

Se calcularon los valores de la energía de activación para regiones de velocidad de deformación intermedia y valores de  $n$  en torno a 3. Los resultados se muestran en la Tabla 4-16.

**Tabla 4-16. Valores de la energía de activación del proceso para valores de  $n=3$ .**

Aleación	Q(KJ/mol)
MgY <sub>1</sub> Zn <sub>0,5</sub>	198
MgY <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub>	164
MgY <sub>3</sub> Zn <sub>1,5</sub>	182

En los tres casos se obtienen valores de la energía de activación similares y, como en los casos anteriores, superiores a los valores de energía de activación para la difusión del magnesio a través de la frontera de grano y de autodifusión.

Debido a que las curvas de fluencia son similares en los tres casos, se realizó un estudio pormenorizado del efecto de la deformación en el caso de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>.

Así, en la Figura 4-51 se presenta la microestructura de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída tras ser deformada por fluencia a diferentes temperaturas. La dirección de compresión se indica mediante una flecha blanca.

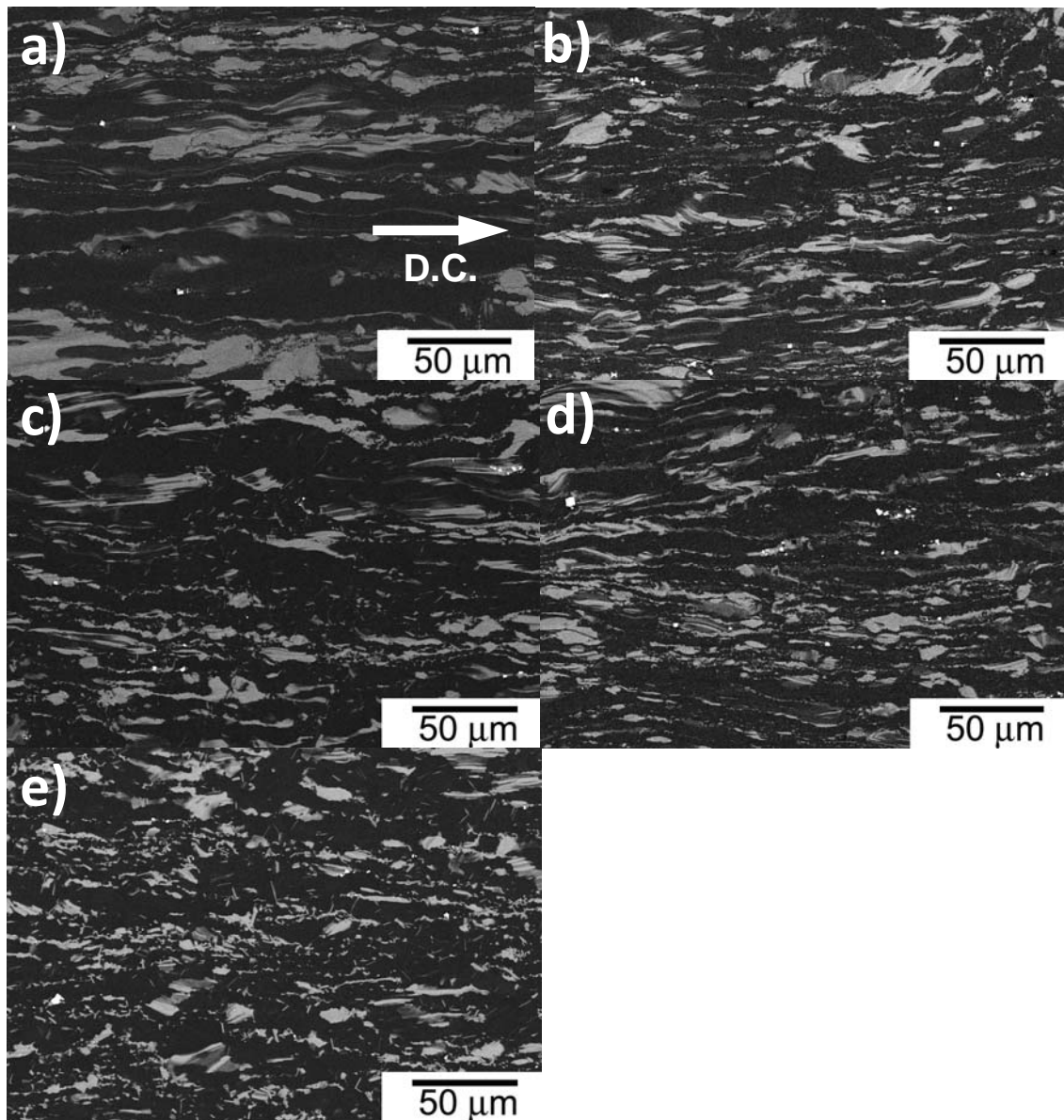


Figura 4-51. Microestructura de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída tras el ensayo de fluencia a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C y e) 400 °C.

Lo primero que se observa es una importante evolución de la microestructura a medida que la temperatura del ensayo aumenta. Para poder describirlas más fácilmente, se muestra un detalle de las aleaciones ensayadas a 200 °C y a 400 °C (Figura 4-52).

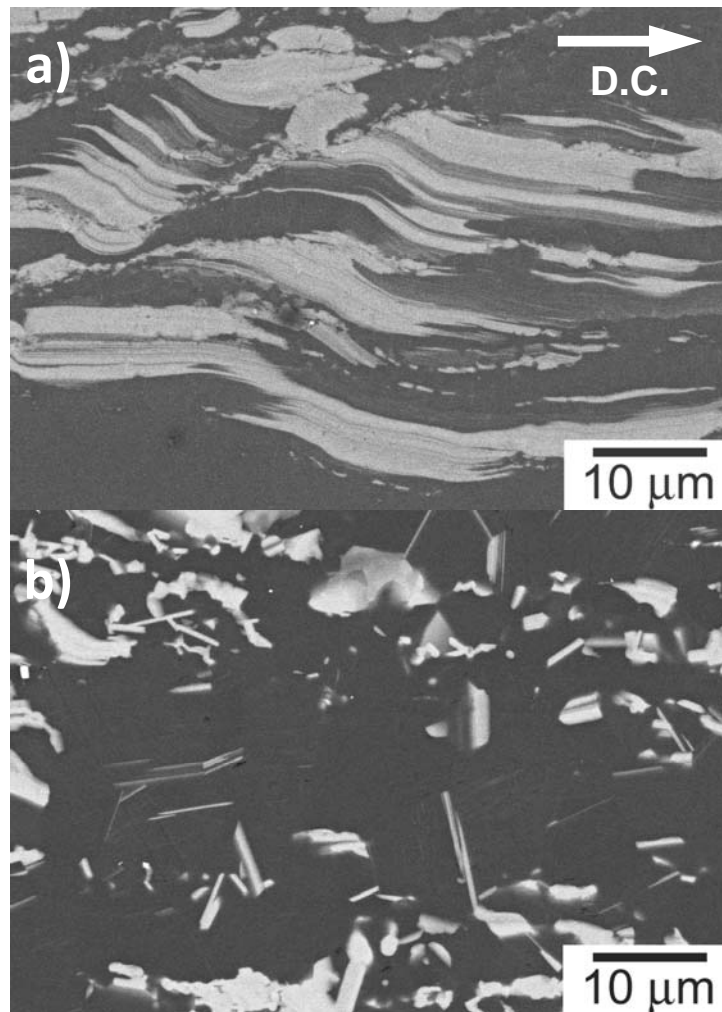


Figura 4-52. Detalle de la microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  extruída y ensayada a fluencia: a) 200 °C y b) 400 °C.

Tras la deformación a 200 °C, la fase LPSO orientada en la dirección de extrusión aparece doblada debido a la formación de bandas de *"kinks"* con un ángulo entre 20-30°. Esto mismo ocurría en el caso de la aleación colada y deformada a temperaturas intermedias (200-250 °C). En el caso de la muestra deformada a 400 °C, la fase LPSO, se ha roto, disuelto, redistribuido y reorientado en la matriz de magnesio (Figura 4-52 b)).

La imagen de campo claro de la Figura 4-53 muestra un detalle de la microestructura de la aleación deformada a 200 °C.

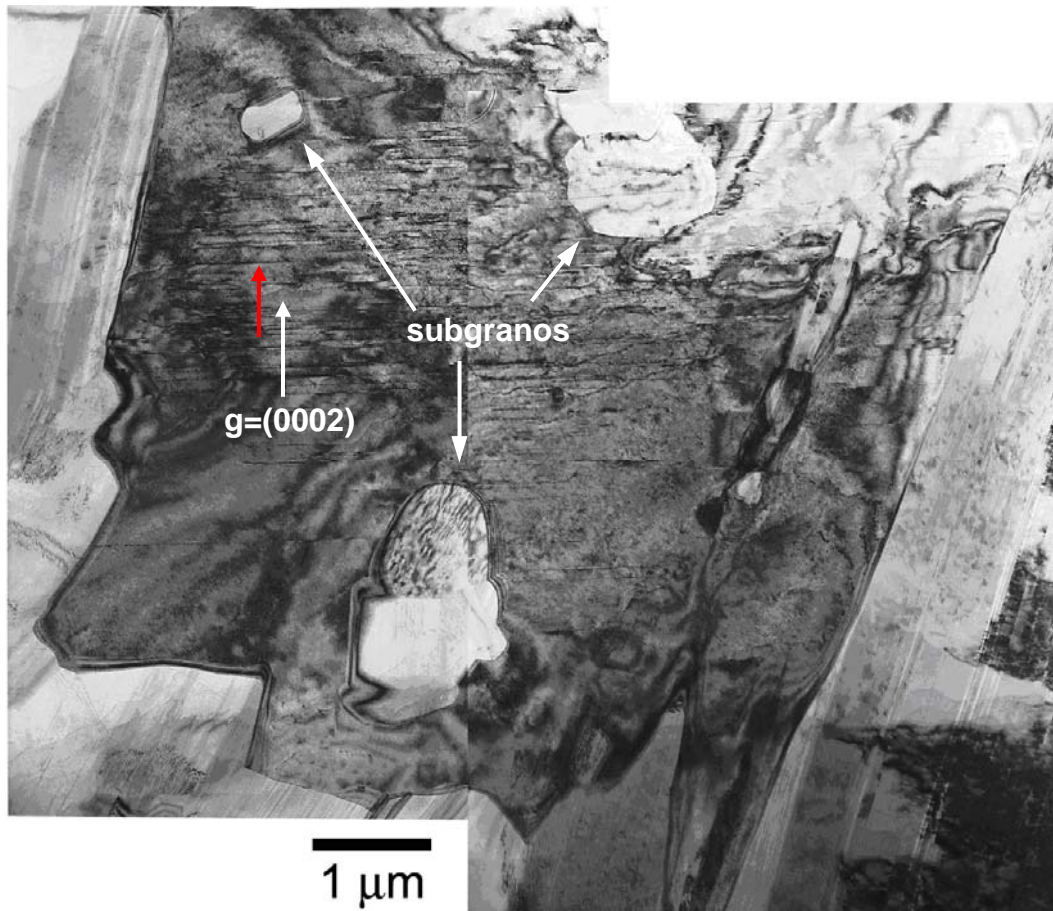


Figura 4-53. Imagen en campo claro de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída y deformada en fluencia a 200°C. Las flechas blancas indican la presencia de subgranos en la matriz de magnesio.

Estas imágenes ponen de manifiesto la presencia de una elevada densidad de dislocaciones, especialmente en las zonas próximas a la fase LPSO y que ésta fase se ha deformado por un proceso de formación de bandas de “*kinks*”. Excitando el vector difracción  $g=(0002)$  en el eje de zona del magnesio  $[11\bar{2}0]$ , es posible observar la formación de láminas (flecha roja en la Figura 4-53) en el interior de los granos de magnesio, que están interaccionando con las dislocaciones generadas durante la deformación. Otro cambio microestructural importante que se observa en el interior de los granos de magnesio es la formación de subgranos (flechas blancas Figura 4-53).



Figura 4-54. Detalle de la frontera de subgrano.

La Figura 4-54 muestra un detalle de estos subgranos. Se observa que están libres de dislocaciones y se puede calcular el ángulo de desorientación con respecto a los granos de magnesio a partir del eje de zona  $[11\bar{2}0]$  o midiendo su desviación respecto a las láminas del interior del grano. El ángulo de desorientación en este caso es aproximadamente de  $2,5^\circ$ .

La Figura 4-55 muestra un detalle de la microestructura de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  extruída deformada a  $400^\circ\text{C}$ . En primer lugar (Figura 4-55 a)), se identificó la estructura cristalina de la fase LPSO mediante el diagrama de difracción tomado en el eje de zona  $[\bar{1}\bar{1}20]_\alpha$  y midiendo el espacio entre láminas, que resultó ser de  $1,8\text{ nm}$ , confirmando que la estructura inicialmente  $18R$  se ha transformado completamente en  $14H$  durante la deformación a  $400^\circ\text{C}$ . Las fase LPSO de estructura  $14H$  aparece

deformada (flecha negra en Figura 4-55 a)) ya que esta fase puede deformar plásticamente, especialmente a alta temperatura.

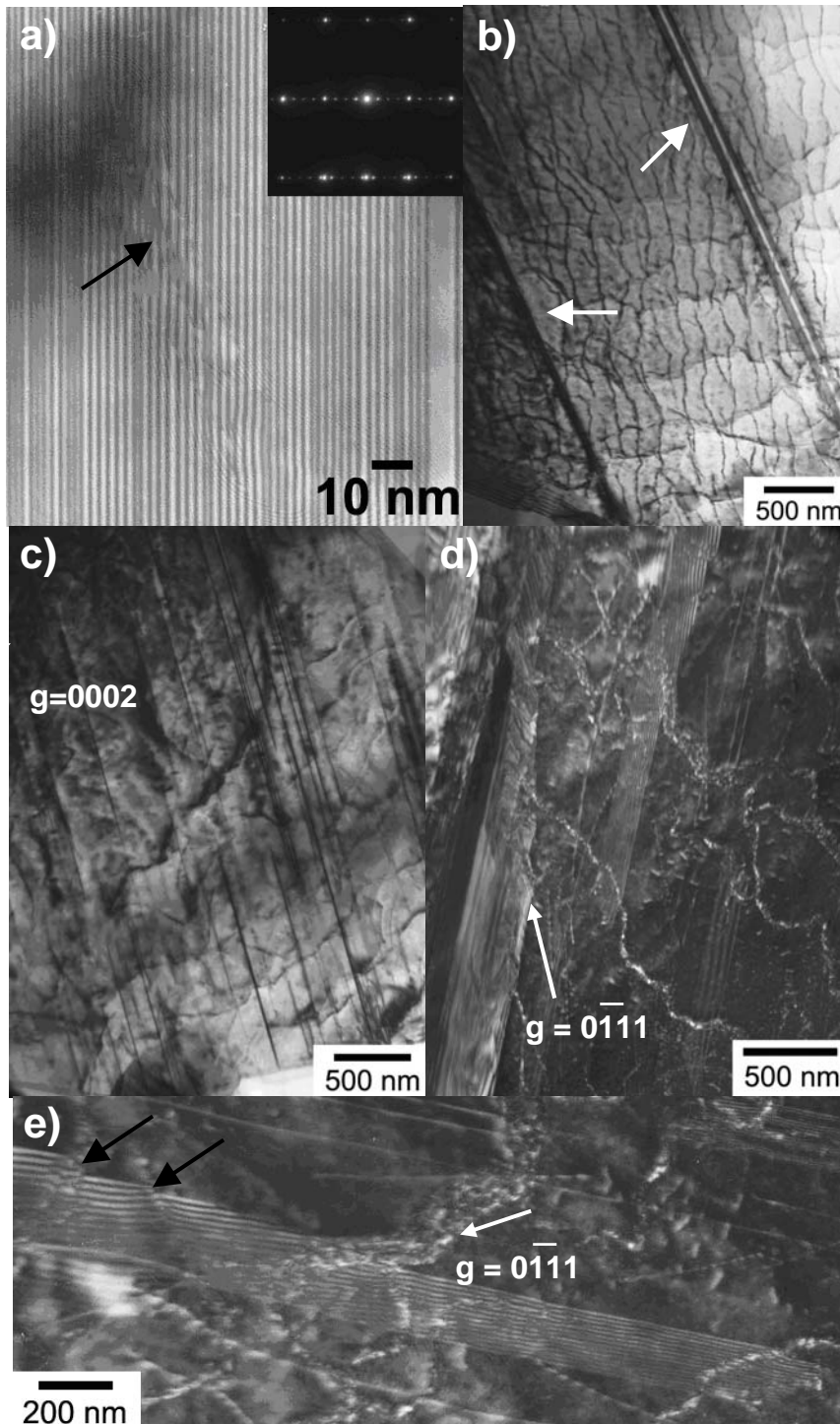


Figura 4-55. Detalle de la microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  ensayada en fluencia a  $400^\circ\text{C}$  a) fase LPSO-14H, b) coalescencia de láminas, c), d) y e) interacción de las dislocaciones con las láminas

En el interior de los granos, la fracción en volumen de láminas de fase LPSO aumenta con respecto a la aleación extruída y a las deformadas a temperaturas más bajas. Estas finas láminas de fase LPSO-14H coalescen para formar bloques más gruesos (flechas blancas en la Figura 4-55 b)). Finalmente, las Figura 4-55 c), d) y e), dan cuenta de la gran interacción de las dislocaciones con las láminas de LPSO-14H. Las dos últimas imágenes corresponden a la muestra inclinada hasta el eje de zona  $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\alpha}$ , donde esta interacción se aprecia más fácilmente.

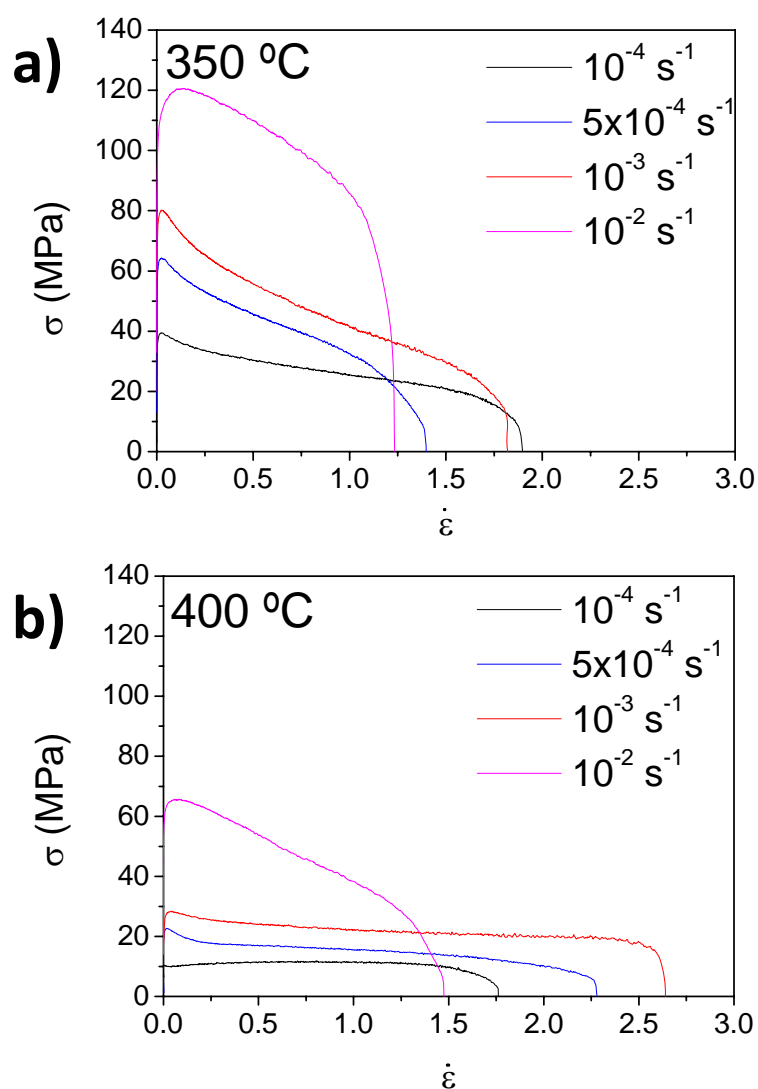


Figura 4-56. Curvas de tensión frente a velocidad de deformación en las que se muestra la elongación máxima alcanzada. a) 350 °C y b) 400 °C.

A velocidades de deformación intermedias y altas temperaturas, donde el exponente de tensión  $n$  toma valores en torno a 3, las muestras deformadas en tracción alcanzaron elongaciones superiores al 200% tal y como se muestra en las curvas de la Figura 4-56. Como ejemplo, se analizó la microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  extruída y deformada a  $350\text{ °C}$  a  $10^{-4}\text{ s}^{-1}$  y a  $400\text{ °C}$  a  $10^{-3}\text{ s}^{-1}$ .

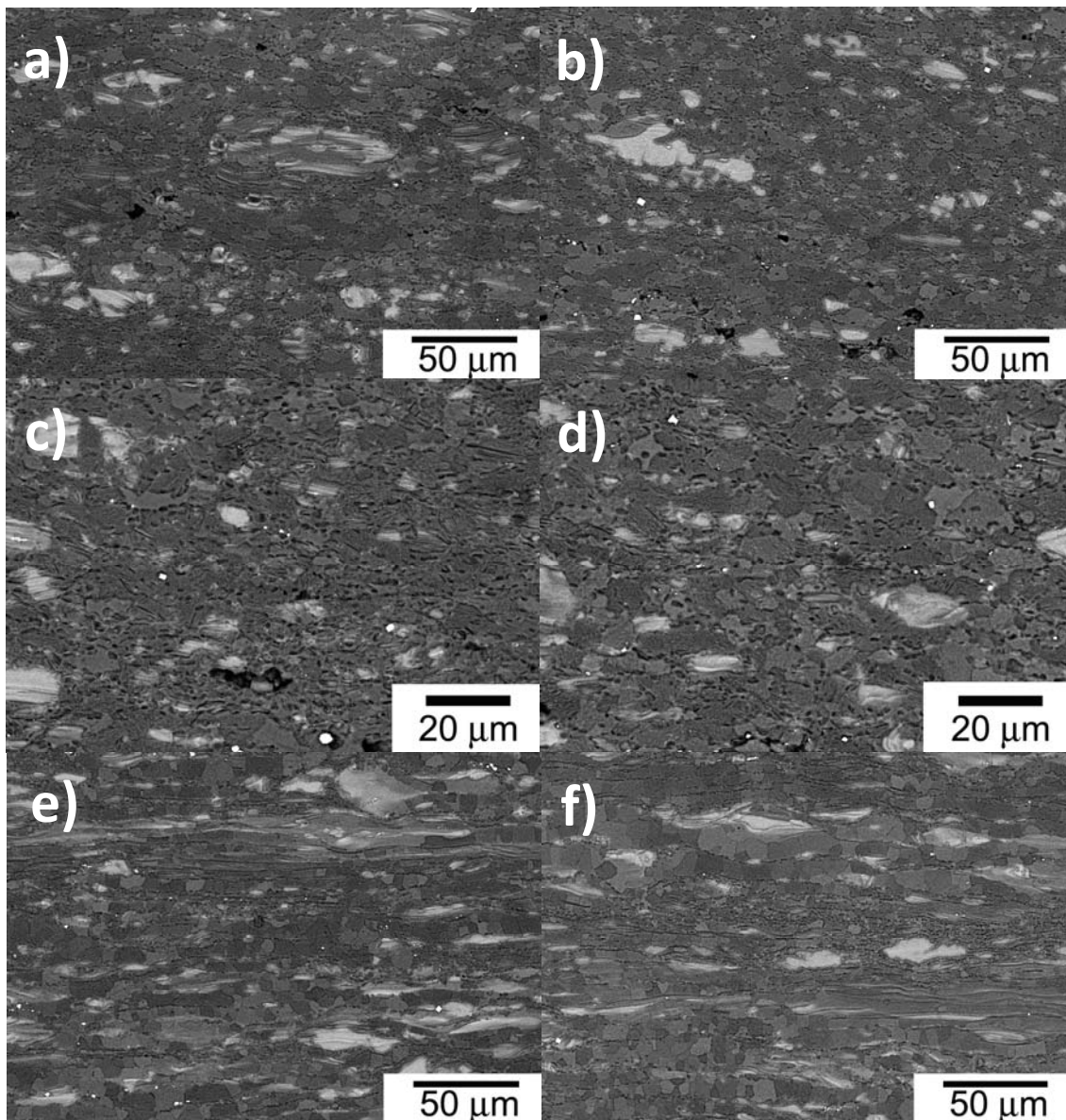


Figura 4-57. Microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  extruída y deformada a a,c,e)  $350\text{ °C}$  y  $10^{-4}\text{ s}^{-1}$  y b,d,f)  $400\text{ °C}$  y  $10^{-3}\text{ s}^{-1}$ . a,b,c,d) región deformada y e,f) región sin deformar.

Las micrografías de la Figura 4-57 muestran la microestructura de la zona deformada en ambas condiciones (Figura 4-57 a), b), c) y d)) y la microestructura de la zona sin deformar (Figura 4-57 e) y f)). Comparando la zona deformada con la zona sin deformar, se observa que los granos mantienen un tamaño pequeño y equiaxial incluso después de estar sometidos a grandes deformaciones. Hay un ligero aumento de tamaño de grano en la muestra deformada a 400 °C con respecto a la deformada a 350 °C pero aún así, el tamaño de grano sigue siendo muy pequeño si se compara con el de la zona sin deformar. Además, aparecen cavidades en las regiones próximas a la superficie de fractura que se inician en la interfase entre la fase LPSO y la matriz de magnesio (Figura 4-58 a)). Durante el proceso de deformación la fase LPSO se va rompiendo y la grieta que se genera se va ocupando con matriz de magnesio, lo que da cuenta de su capacidad para fluir (Figura 4-58 b)).

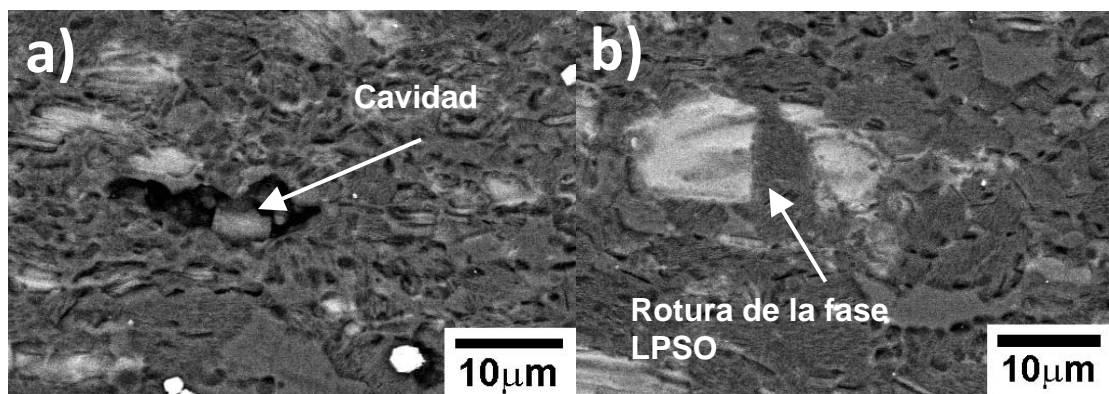


Figura 4-58. Detalle a) Cavidades generadas en la zona de fractura b) Grieta en la fase LPSO rellena de matriz de magnesio.

Para analizar más detalladamente como ocurre la fractura de la fase LPSO durante el proceso de deformación, se analizó la evolución de la microestructura de la aleación durante la deformación a 400 °C y  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . El estudio se realizó tras una deformación del 20%, del 110% y tras la fractura (Figura 4-59).

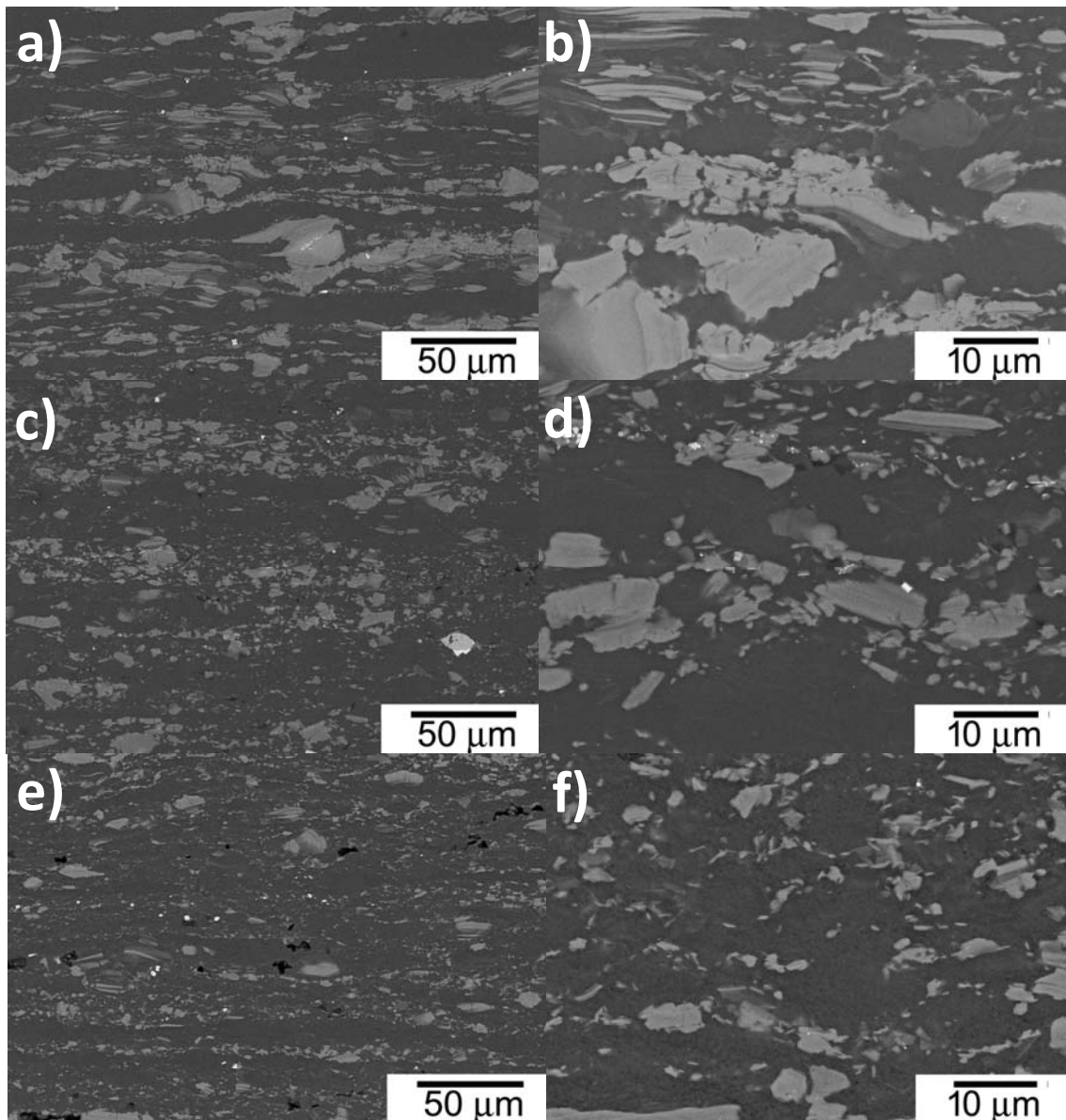


Figura 4-59. Microestructura de la aleación  $MgY_2Zn_1$  extruída deformada a  $400^\circ C$  y  $10^{-3}s^{-1}$ , a,b) 20% de deformación, c,d) 110% de deformación y e,f) fractura.

Estas micrografías indican que a medida que avanza el proceso de deformación, la fase LPSO se rompe y se distribuye homogéneamente en la matriz de magnesio la cual va rellenando los huecos que deja la fase LPSO al romperse.

La Figura 4-60 y la Figura 4-61 muestran a superiores aumentos mediante MET la evolución de la fase LPSO tras un 20% y un 110% de deformación, respectivamente.

En el caso de la muestra deformada un 20%, la fase LPSO aparece doblada y rota. Se

indica con una flecha la presencia de una grieta en la dirección perpendicular a la de aplicación de la carga. Además hay una alta densidad de dislocaciones en el interior de la fase LPSO, especialmente allí donde se inicia la propagación de las grietas.

Tras la deformación del 110%, la fase LPSO es más fina y aparece doblada y orientada a lo largo de la dirección de aplicación de la carga. Además, en los granos de magnesio se produce la formación de subgranos debido a la interacción de las dislocaciones con las láminas de fase LPSO-14H tal y como se observa en la micrografía de campo claro de la Figura 4-62

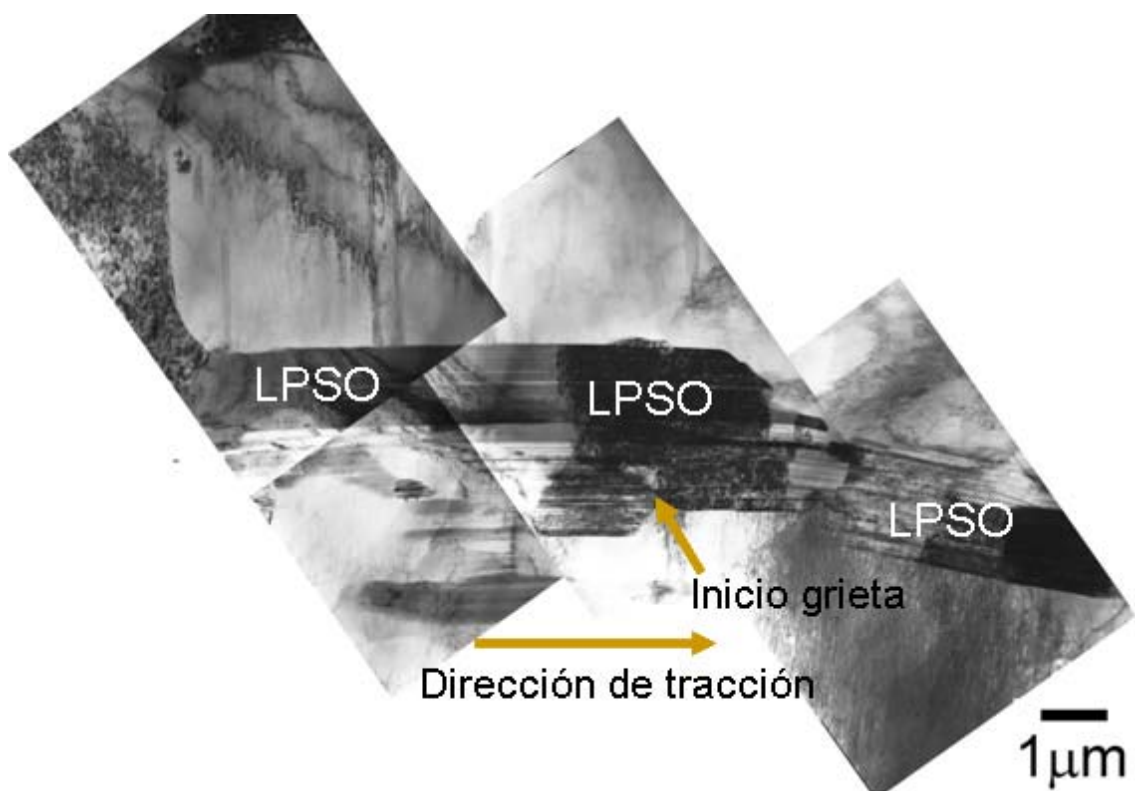


Figura 4-60. Imagen de campo claro correspondiente a la muestra MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída y ensayada a 400 °C a 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> tras un 20% de deformación.

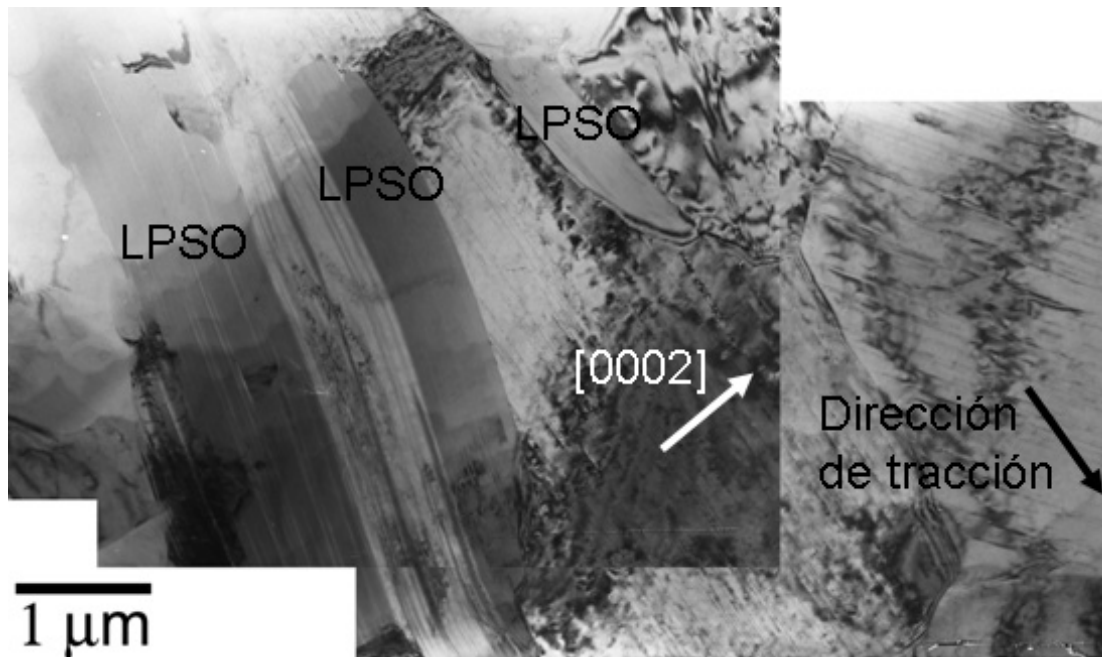


Figura 4-61. Imagen de campo claro correspondiente a la muestra MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída y ensayada a 400 °C a 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> tras un 110% de deformación.

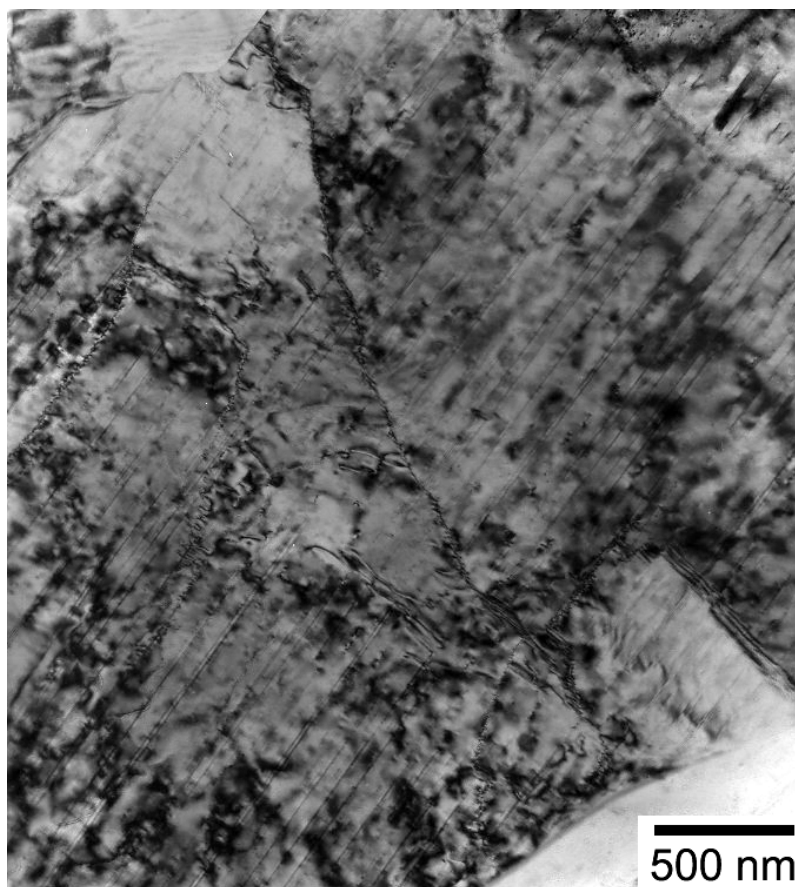


Figura 4-62. MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída y ensayada a 400 °C a 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> tras un 110% de deformación. Imagen de campo claro del interior de los granos de magnesio.

#### 4.2.3.4 Aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída tratada térmicamente

La dependencia de la tensión aplicada ( $\sigma$ ) con la velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 °C y 350 °C para la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída y tratada térmicamente a 540 °C, se muestran en la Figura 4-63. En todo el rango de temperaturas la aleación tratada térmicamente presenta mayor resistencia a la fluencia.

La Tabla 4-17 muestra la evolución de los exponentes de tensión en función de la velocidad de deformación y de la temperatura para ambas aleaciones obtenidos a partir de la ecuación (4.1).

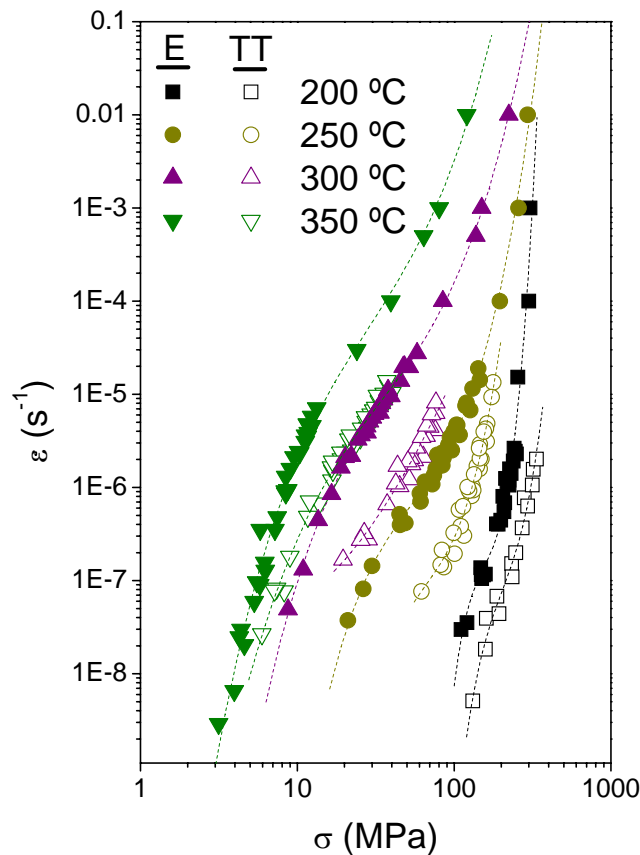


Figura 4-63. Curvas de dependencia de la velocidad de deformación con la tensión aplicada para la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> extruída y tratada térmicamente a 540 °C durante 24 h

Tabla 4-17. Evolución del exponente de tensión con la velocidad de deformación y la temperatura para la aleación  $MgY_2Zn_1$  a) extruída , b) extruída y tratada térmicamente a 540 °C durante 24 horas.

$MgY_2Zn_1$ extruída	Altas velocidades de deformación (por encima de $10^{-4}s^{-1}$ )	n=18 n=5-6	200°C 300-350°C
	Velocidades de deformación intermedias (desde $10^{-4}$ hasta $10^{-6}s^{-1}$ )		n=2,5-3
	Bajas velocidades de deformación ( $<10^{-6}s^{-1}$ )		n=4-6
$MgY_2Zn_1 + tt$ 540°C	Velocidades de deformación intermedias (desde $10^{-5}$ hasta $10^{-6}s^{-1}$ )	n=7-8 n=2,5-3,5	200-250 °C 300-350 °C
	Velocidades de deformación intermedias y bajas ( $<10^{-6}s^{-1}$ )	n=2,5-3,5 n=4	250-300 °C 350 °C

La energía de activación del proceso se calculó para velocidades de deformación intermedias y valores del exponente de la tensión, n, en torno a 3, obteniéndose un valor de  $172,5KJmol^{-1}$ .

La evolución de la microestructura durante los ensayos de fluencia a las distintas temperaturas de la aleación tratada térmicamente es similar al de la aleación extruída mostrada en las micrografías de la Figura 4-51. A medida que la temperatura del ensayo aumenta, la fase LPSO va adquiriendo forma acicular y se reorienta en la matriz de magnesio. En la imagen de la Figura 4-64 a) aparecen acículas de fase LPSO dobladas e incluso rotas (se indica con flechas blancas). La Figura 4-64 b) muestra un detalle de la deformación en el interior de una partícula de fase LPSO. Con respecto a las láminas de estructura 14H del interior del grano, al igual que ocurría en el caso de las aleaciones extruídas, hay una fuerte interacción de las dislocaciones con las láminas como se muestra en la (Figura 4-65).

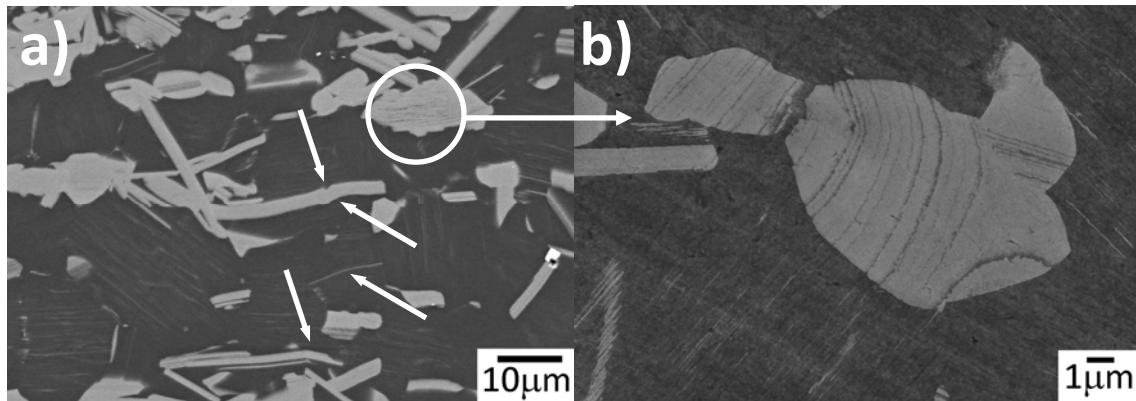


Figura 4-64. a) y b) Microestructura de la aleación extruída y tratada térmicamente MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> deformada a 350°C.

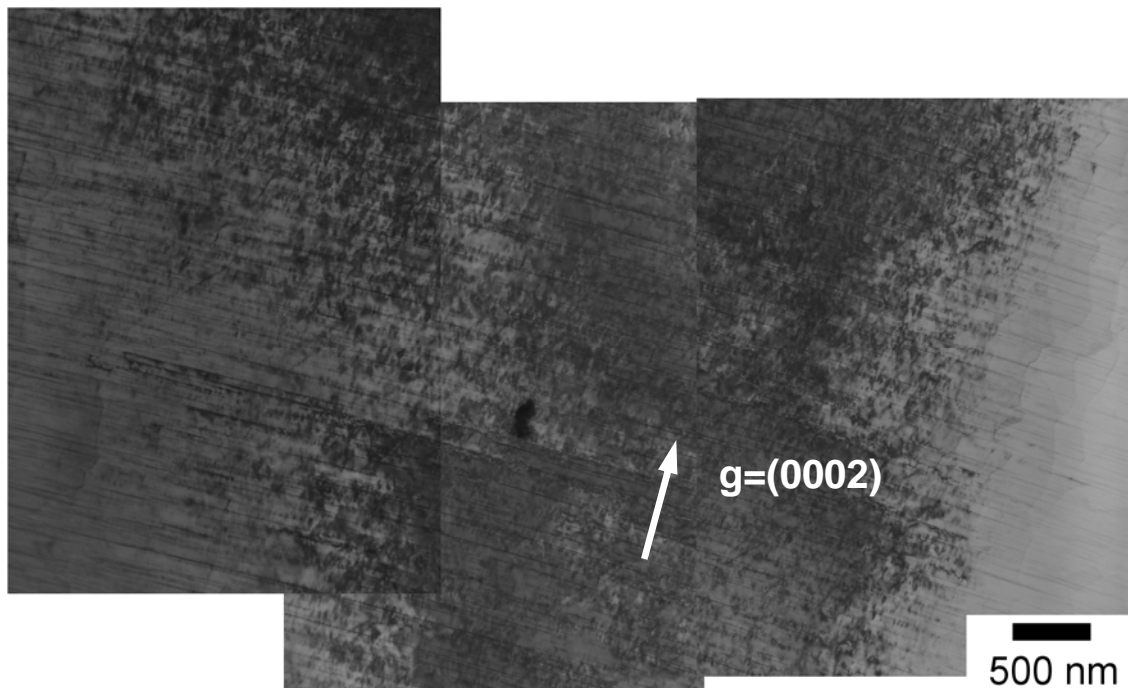


Figura 4-65. Detalle de la interacción de las láminas con las dislocaciones en la aleación extruída y tratada térmicamente MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> deformada a 350°C

**REFERENCIAS**

- [1] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, *Acta Mater.* 58(2010)2936–2947.
- [2] M. Matsuda, S. Li, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, M. Nishida, *Mat. Sci. Eng. A* 393(2005)269-274.
- [3] Yoshimoto S, Yamasaki M, Kawamura Y (2006) Microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn-Y alloys with 14H long period ordered structure. *Mater Trans* 47(4):959-965
- [4] R.S. Mishra, T.R. Bieler, A.K. Mukherjee, *Acta mater.* 45 (1997) 561
- [5] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto, *Material Transactions* 42 (2001) 1172-76
- [6] *Smithells Metals Reference Book*, Ed. E.A. Brandes and G.B. Brook, 1992
- [7] Y. Chino, M. Mabuchi, S. Hagiwara, H. Iwasaki, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *Scr. Mater.* 51 (2004) 711
- [8] S.R. Agnew, C.N. Tome, D.W. Brown, T.M. Holden, S.C. Vogel, *Scr. Mater.* 48 (2003) 1003
- [9] H.J. Frost, M.F. Ashby *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics* Pergamon, Oxford (1982) pp. 44

# Capítulo 5:

# DISCUSIÓN

# DISCUSIÓN

## 5.1 Microestructura

Uno de los resultados más importantes que se ha mostrado en el apartado anterior es que la microestructura de las aleaciones del sistema  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x(Gd)$  ( $X= 0,5, 1$  y  $1,5$ ) evoluciona sensiblemente durante tratamientos térmicos y/o termomecánicos.

A continuación se discutirá la evolución de la microestructura de colada por efecto del tratamiento térmico y por el proceso de extrusión, haciendo especial énfasis en la transformación de la fase LPSO. La evolución de la microestructura durante los ensayos mecánicos a alta temperatura se discutirán en detalle en el apartado correspondiente.

### 5.1.1 Efecto del tratamiento térmico

Como se comentó en la Introducción, las estructuras 18R y 14H están constituidas por bloques hexagonales con una secuencia de apilamiento ACBA. Cada uno de estos bloques se orienta en una determinada dirección de cizalla a la que se asocia una energía. En el caso de la estructura 18R, los tres bloques que forman la celda unidad se orientan en una misma dirección y por tanto la resultante de la energía de cizalla es positiva y la estructura metaestable. En cambio, en el caso de la estructura 14H los dos bloques que constituyen la celda unidad tienen orientación opuesta y por tanto la energía de cizalla resultante es cero y la estructura estable. Por ello, la transformación de la estructura 18R a la 14H se produce gradualmente al aplicar temperatura y así la estructura se relaja [1,2]. Itoi y colaboradores han mostrado que la estructura 18R de una aleación  $Mg_{97}Y_2Zn_1$  colada en molde de cobre, se transforma en la 14H mediante un

recocido a 500 °C durante 5 horas seguido de un enfriamiento lento. En este caso la microestructura está constituida por cristales aciculares de la fase 14H distribuidos al azar en los granos de magnesio [3]. En este trabajo, sin embargo, se ha comprobado que mediante la optimización del tratamiento térmico es posible conseguir, de manera controlada, una microestructura estable en esta familia de aleaciones. Aunque la estabilidad térmica de la estructura 14H es mucho mayor que la de la 18R, los estudios llevados a cabo indican que para conseguir la transformación total de la estructura 18R a la 14 H es necesario recocer a 540 °C, temperatura muy próxima a su punto de fusión, y durante un tiempo prolongado, 24 horas .

La evolución de la microestructura tras el tratamiento térmico ha sido, por una parte, la transformación de la segunda fase de estructura 18R en el estado de colada, a la 14H, así como la formación de láminas, también de estructura 14H, en el interior de los granos de magnesio. Esta evolución ha tenido lugar por la difusión de átomos de cinc e itrio desde la segunda fase hacia la matriz de magnesio y como resultado se produce la sobresaturación de la matriz y la precipitación de la fase LPSO con estructura 14H en su interior. A medida que avanza el tiempo de recocido estos precipitados crecen a lo largo del plano basal del magnesio hasta alcanzar una estructura estable caracterizada por la alternancia de láminas de fase magnesio y de fase LPSO con estructura 14H. Es importante mencionar que los átomos de cinc e itrio que llegan a la matriz y que proceden de la fase 18R están en exceso no solo como consecuencia del aumento de la solubilidad y difusividad por efecto de la temperatura sino también debido a que existen átomos sobrantes por el cambio de estructura de 18R a 14H. Así, calculando el número de átomos por nm<sup>2</sup> en la fase LPSO con estructura estable 14H se obtiene un valor de 3,41 frente a 3,60 átomos/nm<sup>2</sup>, en el caso de la estructura 18R. Por tanto, los átomos

sobrantes contribuyen a la formación de precipitados de fase 14H en el interior del grano dando lugar a la formación de una estructura laminar Mg+LPSO-14H.

### 5.1.2 Efecto del proceso de extrusión

Debido a que el proceso de extrusión lleva implícito una alta temperatura (en este caso 450 °C) y altas presiones (en torno a 1000 MPa), la microestructura de colada de las aleaciones experimenta cambios significativos tras la extrusión. La fase LPSO se fragmenta en pequeñas partículas, se reorienta a lo largo de la dirección de extrusión y se distribuye homogéneamente en la matriz de magnesio. Además, aparecen codos o pliegues (*kinks*) de deformación dentro de las partículas de la fase LPSO. La formación de estas bandas de *kinks* indica la alta deformación que experimenta la fase LPSO durante el proceso de extrusión. Este hecho ya se había observado con anterioridad en la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> tras ser deformada por compresión a alta temperatura [4]. La deformación por un proceso de formación de bandas de *kinks* ocurre cuando se aplica una carga en la dirección del plano basal y sólo se activa el deslizamiento basal. Las bandas contribuyen a acomodar la deformación y se forman por la rotación local de la red debido a la elevada densidad de pares de dislocaciones generadas en el plano basal (Figura 5-1)[5].

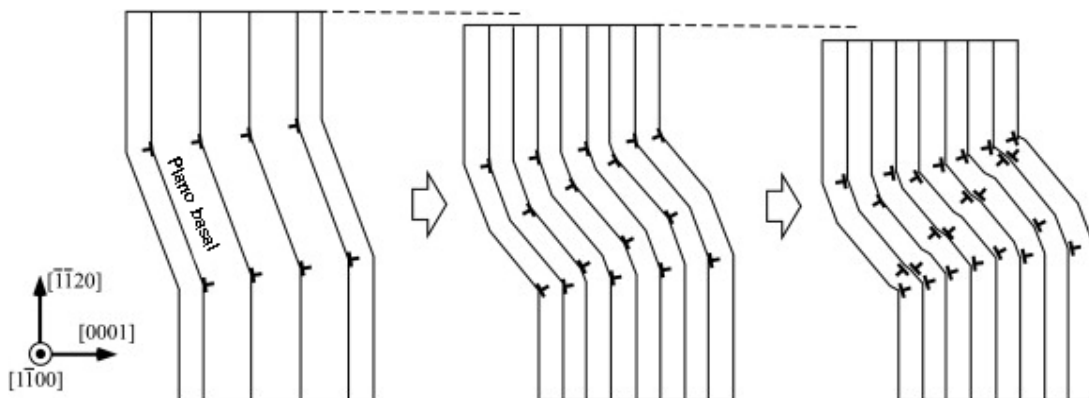


Figura 5-1. Formación de una banda de kink por el movimiento de dislocaciones en el plano basal [6].

Se ha observado además, que el material extruído ha recrystalizado. Como se ha visto en los resultados, el tamaño de grano de las aleaciones extruídas no es homogéneo (Figura 4-19). Las aleaciones presentan una estructura de grano bimodal, existiendo zonas de grano más fino en las vecindades de la fase LPSO (Figura 4-19 d)). También se observan aisladamente áreas sin recrystalizar, siendo especialmente significativo en el caso de la aleación con gadolinio. Se tratan de granos originales procedentes de la estructura colada, alargados en la dirección de extrusión. El fenómeno de recrystalización se inicia en las zonas de mayor acumulación de tensiones como son las fronteras de grano e intercaras matriz/fase LPSO. A la temperatura de extrusión (450 °C) los sistemas de deslizamiento no basales se pueden activar, dando lugar a regiones rotadas y acomodando la tensión externa impuesta. A medida que el grado de deformación aumenta, se forman subgranos en estas zonas por un proceso de restauración dinámica y finalmente aparecen fronteras de gran ángulo por migración y coalescencia de subfronteras de grano

La formación de áreas de grano fino en las zonas adyacentes a las partículas de la fase LPSO, se atribuye al hecho de que la recrystalización está inducida por el mecanismo de nucleación estimulada por partículas (PSN, Particle Stimulated Nucleation). Este proceso se da principalmente en aleaciones que contienen segundas fases duras como es el caso de la fase LPSO ( $E_{LPSO} \gg E_{Matriz}$ ). Durante la recuperación del material las partículas de LPSO con un tamaño mayor de  $1\mu\text{m}$  estimulan la formación de núcleos de recrystalización en la zona de deformación que las rodea. La diferente capacidad para deformarse de las partículas duras de fase LPSO y de la matriz, provoca la acumulación de dislocaciones en la intercara y grandes gradientes de desorientación alrededor de la fase LPSO, convirtiéndose en sitios ideales para la formación de núcleos de recrystalización, cuando

la desorientación es la correspondiente a una frontera de alto ángulo (10-15°). Este proceso ocurre cuando la relación entre la fracción en volumen de refuerzo,  $f$ , y el tamaño característico de las partículas de refuerzo en micras,  $D$ , es inferior a 0,1 ( $f/D < 0,1$ ). En este caso, el tamaño de las partículas de fase LPSO varía entre 5-20  $\mu\text{m}$  (Figura 4-15) y su fracción de volumen entre 9 y 35 %. Por lo tanto, en todos los casos se cumple que  $f/D < 0,1$ . Así, tendrá lugar la nucleación estimulada por partículas dando lugar a una estructura de grano fino en las vecindades de la fase LPSO [7,8]. Un esquema del proceso está representado en la Figura 5-2. Este fenómeno se ha observado también en aleaciones de magnesio con fases intermetálicas de elevado módulo de Young así como en el caso de materiales compuestos de matriz de magnesio [9-12]. Este fenómeno induce también una reducción de la textura de fibra, habitualmente generada en las aleaciones de magnesio durante el proceso de extrusión, minimizando los procesos de anisotropía mecánica tracción-compresión.

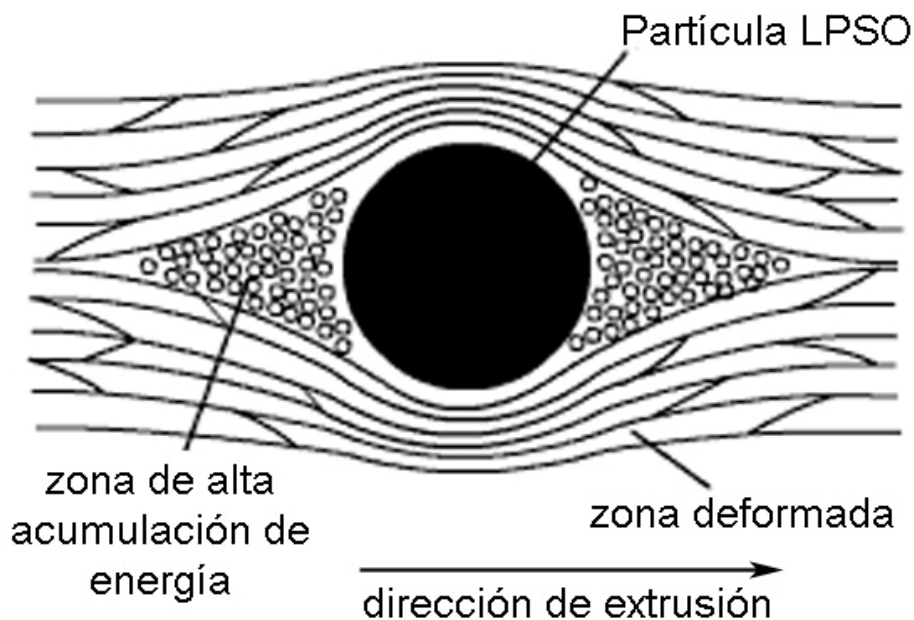


Figura 5-2. Mecanismo de nucleación estimulada por partículas.

La estructura de grano fino es muy estable ya que las partículas de fase LPSO anclan las fronteras de grano impidiendo su migración y crecimiento. Por tanto, cuanto mayor es la fracción en volumen de fase LPSO, la fracción en volumen de áreas de tamaño de grano fino también es mayor y el tamaño de grano de las áreas de grano grueso menor, tal y como se ha observado en los histogramas de distribución de tamaños de grano de las cuatro aleaciones estudiadas (Figura 4-20).

La presencia de zonas no recrystalizadas se ha observado en las aleaciones con mayor concentración de aleantes y podría explicarse de acuerdo a lo concluido por algunos autores respecto a la segregación de átomos de tierras raras en las fronteras de grano que tienden a retrasar los fenómenos de recrystalización cuando la temperatura de extrusión es inferior a 500 °C. [13-15]. En las aleaciones estudiadas en esta memoria se ha comprobado experimentalmente que a medida que crece el contenido de aleantes, aumenta la concentración de elementos en solución sólida en la matriz (Tabla 4-1) lo que concuerda perfectamente con la idea de Stanford y col.

Respecto a la naturaleza de las fases presentes, la microestructura de las muestras extruídas indica la coexistencia de partículas de fase LPSO con ambas estructuras cristalinas, 18R y 14H, así como la formación de láminas 14H en el interior de los granos. Todo esto indica que el proceso de transformación de la estructura 18R a 14H se ha iniciado durante el proceso de extrusión. Aunque la temperatura de extrusión es mucho más baja que la temperatura de tratamiento térmico para la cual tiene lugar la transformación de la fase 18R a 14H y la formación de la estructura laminar en los granos de magnesio, la deformación asociada al proceso de extrusión parece activar el proceso de transformación.

## 5.2 Influencia de la fase LPSO en las propiedades mecánicas.

### 5.2.1 Temperatura ambiente

Al analizar el comportamiento mecánico de las aleaciones extruídas con distinta fracción en volumen de fase LPSO ( $MgY_1Zn_{0,5}$ ,  $MgY_2Zn_1$  y  $MgY_3Zn_{1,5}$ ), se ha observado que, a medida que aumenta la fracción en volumen de segunda fase, la dureza de las aleaciones es más alta (Tabla 4-9). Este resultado demuestra que la fase LPSO cumple un importante papel de refuerzo en el magnesio. Por ello, se puede tratar este tipo de aleaciones bifásicas, como un material compuesto de matriz metálica donde la fase LPSO actúa como refuerzo de la matriz de magnesio. Esta suposición está de acuerdo con trabajos recientes realizados en esta misma línea [3,16]. Los valores obtenidos mediante medidas de microindentación para el Módulo de Young en ambas fases (Tabla 4-10) sustentan esta hipótesis. El hecho de que el valor del Módulo de Young en el caso de la fase LPSO sea el doble que el del magnesio, da cuenta de la resistencia adicional que suministra la presencia de esta fase a la aleación.

Por otra parte, las diferencias de dureza y límite elástico entre las aleaciones  $MgY_3Zn_{1,5}$  y  $MgY_2Zn_1$  son menores que las esperadas de acuerdo a la diferencia en fracción en volumen de fase LPSO entre ambas (35% frente a un 21%). Este hecho se ha relacionado con la morfología de esta fase (Figura 4-15). Durante el proceso de extrusión, la fase LPSO en la aleación  $MgY_2Zn_1$  se deforma y orienta a lo largo de la dirección de extrusión más fácilmente que en la aleación  $MgY_3Zn_{1,5}$ , generándose en el primer caso una microestructura constituida por fibras largas de fase LPSO. Por lo tanto, la superficie de contacto entre la matriz de magnesio y la fase LPSO en la aleación  $MgY_2Zn_1$  es mayor y la transferencia de carga más efectiva.

Las curvas de tracción de todas las aleaciones muestran un importante endurecimiento en los primeros estadios de la plasticidad, mayor a medida que aumenta la concentración de elementos aleantes (Figura 4-31). Este comportamiento es típico de materiales compuestos reforzados con fibras cortas [17-19] y se relaciona con la transferencia de carga desde la matriz al refuerzo. En el caso de estas aleaciones, el mecanismo de transferencia de carga es verdaderamente efectivo al comienzo de la deformación plástica. A medida que avanza la deformación, el daño en el refuerzo reduce rápidamente este mecanismo.

Las medidas de tensiones internas realizadas en la aleación  $MgY_2Zn_1Gd_{0.5}$  durante ensayos de tracción in situ empleando radiación sincrotrón, han permitido comprobar que realmente esta transferencia de carga existe, lo que refuerza la hipótesis de que estas aleaciones se comportan como materiales compuestos. Se seleccionó esta aleación para realizar el estudio por ser la que presentaba la mayor resistencia mecánica y por tanto, en la que se esperaba que el efecto de transferencia de carga fuera más notable. Es importante mencionar que la adición de gadolinio a las aleaciones ternarias no introduce cambios significativos en su microestructura, como se ha visto en el apartado de resultados. El gadolinio se encuentra formando parte de la fase LPSO ocupando las mismas posiciones que los átomos de itrio.

En la Figura 4-35, mostrada anteriormente en los resultados, está representada la evolución de la deformación elástica axial y radial, en función de la tensión aplicada, durante el ensayo de tracción. En estudios anteriores realizados en aleaciones de magnesio extruídas y materiales compuestos de matriz de magnesio procesados con una etapa final de extrusión [9,20], materiales con una fuerte textura de fibra con el plano basal paralelo a dirección de extrusión, se observó que en las curvas de deformación

elástica en la dirección axial, los granos orientados con los planos  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$  y  $\{10\bar{1}2\}$  perpendiculares a la dirección de extrusión presentaban un micro-límite elástico a tensiones menores (aproximadamente 100MPa) del límite elástico macroscópico [9]. Este mismo comportamiento parece que presenta la aleación aquí estudiada, en el caso de los granos orientados con el plano  $\{10\bar{1}1\}$  perpendicular a la dirección de extrusión, aunque el efecto es más pequeño ya que su textura es menor. La tensión necesaria para que se active el deslizamiento basal  $\langle a \rangle$  en los granos orientados con el plano  $\{10\bar{1}1\}$  perpendicular a la dirección de extrusión es menor que para los granos con otra orientación, para los que no se activa ningún sistema de deslizamiento ni de maclado y por tanto se comportan elásticamente hasta alcanzar el límite elástico macroscópico. Una vez alcanzado el régimen plástico, el comportamiento de los granos es distinto en función de su orientación. En la dirección radial (Figura 4-35) la mayoría de los granos se orientan con su plano basal  $\{0002\}$ , perpendicular a esta dirección. Cuando la aleación plastifica, debido a la activación de los sistemas no basales  $\langle a \rangle$ , la deformación elástica de los planos  $\{0002\}$  aumenta fuertemente para pequeñas tensiones aplicadas. Estos planos empiezan a asumir una mayor proporción de deformación plástica transversal, mientras que todos los demás ceden su carga debido a la relajación plástica.

En cuanto a la fase LPSO, en las curvas de la evolución de las deformaciones internas en las direcciones radial y axial, se observaba que esta fase presentaba un comportamiento similar al de los granos de magnesio durante el régimen elástico. Pero, tras superar el límite elástico, la deformación interna aumentaba significativamente, siendo comparable incluso con la de los planos  $\{10\bar{1}0\}$  y  $\{11\bar{2}0\}$ . Este hecho indica que la fase LPSO está asumiendo más carga que la correspondiente a la tensión aplicada. Por lo tanto, los

granos de magnesio están transfiriendo parte de su carga a la fase LPSO, debido a su mayor Módulo de Young. Esto es especialmente notable en el rango de tensiones de 250 a 350 MPa, donde las aleaciones presentan un fuerte endurecimiento (Figura 4-31). La capacidad de la fase LPSO para asumir carga disminuye ligeramente por encima de 350 MPa, como se observó en los resultados, debido probablemente al daño interno que trae consigo la fragmentación de la fase LPSO. Un comportamiento parecido ya ha sido observado por Wanner y Dunand en materiales compuestos de Co-Mo [21]. Este daño asociado a la fractura de la fase LPSO se refleja en la Figura 4-36.

### 5.2.2 Alta temperatura

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de tracción realizados en las aleaciones extruídas, se observa que en el intervalo  $T_{\text{ambiente}}-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , los valores del límite elástico y resistencia a la tracción son más elevados a medida que aumenta la fracción en volumen de segunda fase en las aleaciones (Figuras 4-38 y 4-39). Por lo tanto el efecto de refuerzo de la fase LPSO es importante en estas aleaciones. Por encima de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, este comportamiento se invierte y la aleación  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0,5}$  es la que presenta la mayor resistencia. El mayor tamaño medio de grano de esta aleación (Figura 4-13) le confiere, una mayor resistencia a la deformación a alta temperatura. Este factor se va a discutir más detalladamente en el próximo apartado.

### 5.2.3 Comportamiento en fluencia

#### 5.2.3.1 $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$ colada y tratada térmicamente

En primer lugar se va a discutir la influencia de la microestructura en el comportamiento a fluencia en el caso de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$ . Para ello se ha estudiado la aleación con la estructura de colada y tras el tratamiento térmico de 24h a  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los exponentes de la

tensión y la energía de activación, calculados a partir de las curvas de dependencia de la velocidad de deformación con la tensión aplicada, mostradas en la (Figura 4-43), son a 200 °C muy elevados en ambos casos,  $n=35$  o  $n=11$ . También el valor de  $n=11$  obtenido para los dos materiales entre 250-300 °C, para altas velocidades de deformación es también muy alto respecto al del magnesio puro en el caso de fluencia difusional ( $n=1$ ) o en el de fluencia por movimiento de dislocaciones ( $n=5$ ) [22]. Además, la energía de activación obtenida es muy alta (Tabla 4-14) si se compara con la energía de activación de autodifusión del magnesio ( $135 \text{ kJmol}^{-1}$ ) y con la energía de difusión a través de frontera de grano ( $92 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Diferentes autores han presentado distintas teorías para explicar estos valores tan altos del exponente de la tensión en aleaciones Mg-(Y,TR). La aleación binaria Mg-Y ensayada en fluencia a 277 °C presenta una zona con un exponente de tensión entre 12-14 debido a la ruptura de la ley potencial de fluencia [23]. Por otro lado, Zhu y colaboradores [24] obtienen durante la fluencia de aleaciones Mg-TR, valores del exponente de la tensión comprendidos entre 6 y 9 y lo atribuyen a que el mecanismo de deformación que opera es el trepado de dislocaciones. Sin embargo, en el caso la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  no se ha observado una densidad de dislocaciones en los granos de magnesio que pueda explicar el mecanismo de trepado propuesto por Zhu. Sí se ha comprobado, sin embargo, que la fase LPSO experimenta una gran deformación (Figura 4-44). Esto también fue observado por Shao [4] en la misma aleación durante ensayos de compresión a alta temperatura. Durante el proceso de deformación que experimenta la fase LPSO por doblado de las láminas (formación de bandas de *kinks*), se produce una gran acumulación de dislocaciones. Estos autores propusieron que la formación de estos pliegues en la fase LPSO era el principal mecanismo de refuerzo y que contribuía a aumentar la plasticidad

ya que podía resistir gran cantidad de deformación plástica cuando la aleación era deformada en compresión. También se obtienen altos valores del exponente de la tensión  $n$ , en el caso de materiales compuestos de matriz metálica. Como ya se ha comentado, tanto los valores del Módulo de Young de la fase LPSO [25,16] como las medidas de tensiones internas realizadas, justifican el comportamiento de estas aleaciones como si de un material compuesto se tratasen. Cuando la fase LPSO tiene la apariencia de una fibra larga, la transferencia de carga parece más efectiva y la densidad de dislocaciones mayor (Figura 4-44 c)). En este caso, la fase LPSO se fractura cuando se excede una tensión crítica.

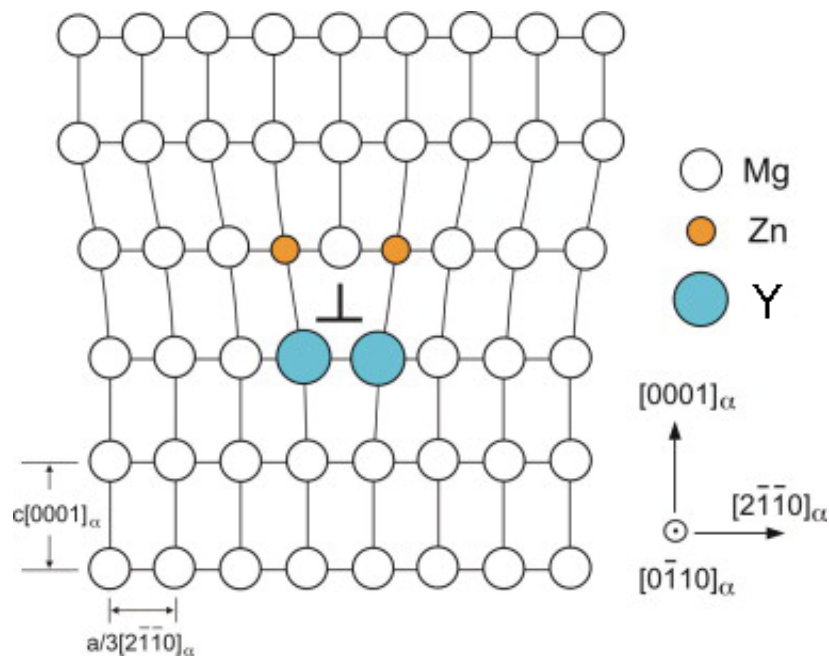
La resistencia a la fluencia a 200 °C de la aleación tratada térmicamente es un orden de magnitud mayor que la de la aleación con estructura de colada. La presencia de la fase laminar en el interior de los granos contribuye a este aumento ya que las láminas de fase LPSO-14H impiden el deslizamiento de las dislocaciones durante la deformación. Su efectividad es mayor cuando se activan sistemas de deslizamiento no basales [13]. Por lo tanto, la resistencia a la fluencia a 200 °C de la aleación  $MgY_2Zn_1$  tratada térmicamente se debe, por una parte a la fase LPSO presente en el borde de grano que asume parte de la carga que soporta la matriz de magnesio (las estructuras 18R y 14H presentan similar comportamiento mecánico (Tabla 4-10) [26,5], y por otra a las láminas de LPSO-14H presentes el interior del grano debido a la interacción con las dislocaciones no basales.

A medida que la temperatura del ensayo aumenta, el comportamiento de ambas aleaciones tiende a igualarse. Se produce una disminución de los exponentes de tensión a valores próximos a 5, lo que indica un cambio en el mecanismo de deformación pasando a ser el deslizamiento de dislocaciones el mecanismo que controla la fluencia. Además, como se observa en las imágenes de la Figura 4-45, hay una gran evolución en

la microestructura de la aleación colada durante la fluencia a 350 °C. Los cambios que se producen indican que la microestructura evoluciona hacia la de la tratada térmicamente, es decir, a la formación de láminas de fase LPSO-14H en el interior de los granos de magnesio y a la transformación parcial o total de la segunda fase de estructura 18R a la 14H. Resultados similares se obtuvieron durante la deformación a alta temperatura de cintas de  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  solidificadas rápidamente [27]. Es importante señalar que en la imagen de campo claro de la Figura 4-45 b), se observan en el interior de los granos de magnesio tanto láminas de fase LPSO-14H bien formadas, como pequeños precipitados que corresponden a los primeros estadios de formación de las láminas. Su formación tiene lugar por precipitación debido a la difusión, segregación y ordenamiento de los átomos de itrio y cinc en los planos basales del magnesio. Así, durante la deformación, las dislocaciones no basales que se crean en la matriz de magnesio tienen que interactuar en algún lugar con los átomos de itrio y cinc que están difundiendo, lo que producirá el anclaje de la dislocación. Ese punto será un lugar preferente de nucleación de un nuevo precipitado de fase LPSO-14H. De acuerdo a Nie y colaboradores, estos precipitados están delimitados por dislocaciones parciales tipo Schokley  $b = \pm \frac{1}{3} \langle 1 \bar{1} 00 \rangle$  [28]. El contraste oscuro que se observa en la imagen de campo claro de la Figura 4-46, al principio y al final de los precipitados, probablemente está relacionado con la presencia de dislocaciones parciales.

Por otra parte, Suzuki y colaboradores. [23] también concluyeron que el mecanismo que controla la deformación a alta temperatura en aleaciones Mg-Y es el deslizamiento no basal. Además comprobaron que las adiciones de cinc provocan la formación de defectos planares en los granos de magnesio, a lo largo del plano basal y que la densidad de estos defectos crece a medida que lo hace el contenido de cinc dificultando el movimiento

de las dislocaciones no basales [29]. Estos defectos planares podrían relacionarse con las láminas LPSO-14H presentes en las aleaciones estudiadas en este trabajo. Estudios llevados a cabo en aleaciones  $\text{MgGd}_1\text{Zn}_{0,4}$ (%at.) indican que, los átomos de gadolinio y cinc en solución sólida tienden a segregarse formando dímeros que minimizan la deformación elástica de la red de magnesio asociada al movimiento individual de estos átomos [28]. De acuerdo con esto y dado que los radios atómicos del gadolinio y del itrio son similares (1,79 y 1,80 Å, respectivamente), es probable que el itrio y cinc, que están difundiendo a lo largo de la matriz de magnesio, tiendan a segregarse formando un dímero y así minimizar la energía elástica de la red (Figura 5-3). Por lo tanto, y como ya se ha sugerido anteriormente, los átomos de itrio y de cinc nuclean juntos en las dislocaciones tipo Shockley, las anclan e inhiben su movimiento. Un comportamiento similar se ha descrito para las aleaciones Mg-(Y,TR) [23,30,31] donde hay una formación dinámica de precipitados durante el proceso de fluencia, que nuclean en las dislocaciones que se generan durante la deformación por fluencia, inhibiendo su movimiento.



**Figura 5-3. Diagrama en el que se muestra la segregación de átomos de itrio y cinc cerca del núcleo de una dislocación en la matriz de magnesio.**

El hecho de que la resistencia a la fluencia de estas aleaciones a alta temperatura sea similar indica que el comportamiento en fluencia es independiente de la microestructura, excepto para bajas velocidades de deformación, donde la aleación colada muestra una mayor resistencia. Por lo tanto, si la microestructura es distinta pero la resistencia a la fluencia similar, el control de la deformación para ambas aleaciones tiene que ser diferente. Mientras que el caso de la aleación colada el refuerzo de la aleación se debe al anclaje de las dislocaciones al interactuar con los dímeros de Y-Zn para formar la estructura 14H del interior del grano y al interactuar con las láminas ya formadas, en el caso de la aleación tratada térmicamente, las láminas de 14H ya están formadas y por lo tanto el único refuerzo que existe es el mismo que a bajas temperaturas, la interacción de las dislocaciones con las láminas.

Los valores de la energía de activación obtenidos en ambos materiales cuando el exponente de la tensión  $n$  tiene el valor 5, 182 y 292  $\text{kJmol}^{-1}$  para el material colado y para el tratado térmicamente, respectivamente (Tabla 4-14), se pueden explicar mediante la energía de activación para la difusión de átomos de soluto, cinc e itrio, en la matriz de magnesio, que son 120  $\text{kJmol}^{-1}$  y 214,8  $\text{kJmol}^{-1}$  respectivamente [29,32]. De este modo, en este intervalo de temperaturas y velocidades de deformación parece que la fluencia está controlada por el soluto con la mayor energía de activación para su difusión en el magnesio, en este caso el itrio.

Los valores de energía de activación tan altos, también podrían sugerir la presencia de una tensión umbral. Son numerosos los autores que han comprobado que la introducción de un refuerzo en una aleación metálica conlleva un incremento del valor de  $n$  y  $Q$

[33,34]. El análisis del efecto del refuerzo en estos materiales se realiza normalizando estos parámetros para obtener los respectivos de la aleación sin reforzar, ya que es ésta la que deforma plásticamente durante la fluencia. Para ello, se introduce el valor de la tensión umbral en la ecuación de fluencia (Apéndice 4). De esta manera, el valor de la energía de activación normalizada, se ajustaría al de la energía del mecanismo de deformación correspondiente a la matriz ya que se elimina el efecto de la transferencia de carga. Así, las diferencias en la microestructura de la aleación colada y la tratada térmicamente, en el intervalo en el que se han calculado las energías de activación, podrían explicar su diferencia (182 y 292 kJmol<sup>-1</sup>, respectivamente), siendo más efectivo el efecto de la fase LPSO en el caso de la aleación tratada térmicamente. En las curvas de fluencia de estas aleaciones (Figura 4-43) no es posible apreciar la presencia de la tensión umbral ya que las velocidades de deformación que se alcanzan no son lo suficientemente bajas, aunque es razonable su existencia.

**Tabla 5-1. Velocidad de deformación mínima para diferentes aleaciones de magnesio resistentes a fluencia obtenidas de las referencias [35,36]**

Alloy	T (°C)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (s <sup>-1</sup> )
Mg <sub>97</sub> Y <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> (Mg-7Y-2.5Zn)colada	300	40	4.0 10 <sup>-9</sup>
Mg <sub>97</sub> Y <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> (Mg-7Y-2.5Zn) TT	300	40	3.7 10 <sup>-8</sup>
Mg-5Gd-0.3Sc-1Mn	300	40	1.5 10 <sup>-8</sup>
Mg-10Gd-0.8Sc-1Mn	300	40	1.3 10 <sup>-8</sup>
Mg-4Y-1Sc-1Mn	300	40	1.7 10 <sup>-8</sup>
WE54	300	40	1.6 10 <sup>-7</sup>
Mg <sub>97</sub> Y <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> (Mg-7Y-2.5Zn)colada*	200	60	1.0 10 <sup>-13</sup>

Mg <sub>97</sub> Y <sub>2</sub> Zn <sub>1</sub> (Mg-7Y-2.5Zn) TT*	200	60	1.0 10 <sup>-15</sup>
WE43GZ	200	60	7.3 10 <sup>-10</sup>
WE43T6	200	60	1.2 10 <sup>-10</sup>
QE22T6	200	60	4.2 10 <sup>-9</sup>
MgGd4GZ	200	60	7.2 10 <sup>-10</sup>
MgGd9GZ	200	60	1.3 10 <sup>-10</sup>
MgGd9T6	200	60	1.1 10 <sup>-10</sup>
MgGd15GZ	200	60	6.8 10 <sup>-11</sup>
MgGd15T6	200	60	1.9 10 <sup>-12</sup>

Finalmente, en la Tabla 5-1 se comparan los resultados obtenidos del estudio del comportamiento en fluencia de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> con valores procedentes de la bibliografía, correspondientes a distintas aleaciones resistentes a la fluencia, alguna de ellas comerciales. Para 300 °C y una tensión de 40 MPa, la velocidad de deformación de la aleación MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> es menor que la de las aleaciones del sistema WE y que la de otros sistemas más complejos basados en Mg-Gd-Sc-Mn. Aunque a 200 °C no se disponen de datos de velocidad de deformación de la aleación estudiada para 60 MPa, los valores obtenidos por extrapolación son muy prometedores ya que las velocidades de deformación serían tres y cinco órdenes de magnitud más bajas, para la aleación colada y para la tratada térmicamente, respectivamente, que en el caso de la aleación WE43GZ.

### 5.2.3.2 Aleaciones extruídas

El estudio del comportamiento en fluencia de las aleaciones extruídas MgY<sub>1</sub>Zn<sub>0,5</sub>, MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> y MgY<sub>3</sub>Zn<sub>1,5</sub>, es complejo, ya que como se ha visto en los resultados, los

mecanismos que controlan la deformación varían mucho a cada temperatura, dependiendo de la velocidad de deformación. Además, para temperaturas superiores a 350 °C, la microestructura evoluciona significativamente durante el ensayo. Por lo tanto los resultados se van a discutir de acuerdo a los intervalos de valores del exponente de la tensión  $n$  calculados y expuestos en la Tabla 4-15.

#### Intervalo en el que el exponente de la tensión $n > 10$

Las tres aleaciones presentan valores del exponente  $n$  de la tensión superiores a 10 para velocidades de deformación por encima de  $10^{-4}\text{s}^{-1}$ , en el intervalo 200-250 °C. En estas condiciones, la microestructura de las aleaciones no cambia, de modo que la fase LPSO es mayoritariamente 18R aunque también está presente la estructura 14H. Valores del exponente  $n$  tan altos también se han obtenido en el caso de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  colada, cuyo comportamiento a fluencia se ha asimilado al de un material compuesto de matriz metálica. Por lo tanto, también en las aleaciones extruídas puede pensarse que la matriz de magnesio transfiere parte de su carga a la fase LPSO. Hay que tener en cuenta, no obstante, que el refuerzo generado por una estructura LPSO tridimensional, como es el caso de la aleación  $\text{MgY}_2\text{Zn}_1$  colada, es mucho mayor que el que proporcionan partículas aisladas. De la misma manera que ocurría en el caso de la aleación colada y la tratada térmicamente, la carga adicional que soporta la fase LPSO, se traduce en una deformación plástica por un proceso de formación de bandas de *kinks* (Figura 4-52 a)). Por tanto, la presencia de bandas de *kinks*, los altos valores del exponente  $n$  y los resultados obtenidos en las medidas de tensiones internas en este tipo de aleaciones, permiten concluir que la transferencia de carga es el mecanismo predominante que controla la fluencia a altas velocidades de deformación y temperaturas en torno a 200 °C.

Un comportamiento similar se ha observado también en la aleación extruída  $Mg_{96}Ni_2Y_1CeMM_1$  [37].

Aunque a lo largo de la memoria se ha explicado el comportamiento mecánico de las aleaciones como si se trataran de materiales compuestos de matriz metálica, es importante resaltar que estas aleaciones experimentan mayores alargamientos a rotura. La ductilidad de estas aleaciones se relaciona con el hecho de que la fase LPSO es capaz de deformar plásticamente a alta temperatura. Generalmente, en los materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas cerámicas, el daño interno, que está relacionado con la fragilidad del refuerzo, provoca la fractura de las partículas y/o la descohesión de la interfase matriz/refuerzo, afectando de forma negativa a la resistencia y la ductilidad del material compuesto. Esto no ocurre en el caso de las aleaciones  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x$ , lo que prueba que la interfase entre la fase LPSO y la matriz es muy resistente.

### Intervalo $5 < n < 10$

A velocidad de deformación altas en el intervalo 300-350 °C y en prácticamente todo el rango de temperaturas para el caso de bajas velocidades de deformación (Figura 4-50), los valores del exponente  $n$  para las tres aleaciones extruídas tienden a disminuir (Tabla 4-15). En este caso, la deformación está controlada principalmente por el deslizamiento de las dislocaciones a través de los granos de magnesio. Este mecanismo es el que opera en cualquier aleación de magnesio cuando los valores del exponente  $n$  están en torno a 5 [38]. Por otra parte, la microestructura de las aleaciones extruídas, generada durante el proceso de extrusión debido a la temperatura (450 °C) y al grado de deformación que se alcanza con este proceso termomecánico, no es una estructura estable por lo que continuará evolucionando durante la fluencia a alta temperatura, de manera similar a lo que ocurre en la aleación  $MgY_2Zn_1$  colada. Por lo tanto, la presencia

de láminas LPSO-14H en el interior de los granos de magnesio va a tener una gran influencia en el deslizamiento de las dislocaciones, tal y como ocurre en la aleación colada. Recientemente, se ha comprobado que cuando la temperatura de fluencia es tal que solo se activa el deslizamiento basal, el efecto del refuerzo es despreciable ya que no puede inhibir el deslizamiento basal [39,40]. Sin embargo, por encima de 200 °C los sistemas de deslizamiento no basales se activan fácilmente y pueden interactuar con las láminas de fase LPSO-14H. Este hecho, también puede explicar la formación de subgranos durante los ensayos de fluencia a temperaturas en torno a los 200-250 °C (Figura 4-53). Las láminas de fase LPSO actúan como un obstáculo efectivo al movimiento de las dislocaciones y como consecuencia éstas se acumulan hasta formar apilamientos. Estos apilamientos de dislocaciones tienden a configuraciones de menor energía mediante la formación de subgranos libres de dislocaciones.

#### **Intervalo en el que $n=2,5-3$**

El comportamiento en fluencia a 400 °C de las aleaciones extruídas para velocidades de deformación intermedias y altas y para el rango de temperaturas entre 300 a 400 °C para velocidades intermedias, viene dado por un exponente  $n$  de la tensión próximo a 3. Existen diferentes mecanismos que podrían explicar este valor de  $n$ . El mecanismo de arrastre de soluto podría ser válido debido a que los átomos de itrio y de cinc están difundiendo durante el ensayo de fluencia, desde la fase LPSO-18R hacia el interior del grano de magnesio ya que se está produciendo la transformación de la fase LPSO-18R a la 14H. No obstante, en este rango de temperaturas y velocidades de deformación, las aleaciones presentan valores de alargamiento a rotura superiores al 200%, por lo que se puede considerar que las aleaciones presentan superplasticidad (Figura 4-56). Durante la deformación superplástica el mecanismo que gobierna la deformación es el deslizamiento

de fronteras de grano (DFG). Otro hecho experimental que hace suponer que el mecanismo que controla la deformación en este intervalo es el DFG, es la naturaleza equiaxial de los granos de las aleaciones deformadas [41,42]. Sin embargo, el exponente de la tensión es superior a 2, que es el que se observa cuando el mecanismo que controla la deformación es el deslizamiento de fronteras de grano. Además, las energías de activación que se obtienen para las tres aleaciones (Tabla 4-17) son mucho más altas que las asociadas a la difusión a través de fronteras de grano y de autodifusión del magnesio (92kJmol<sup>-1</sup> y 135kJmol<sup>-1</sup>, respectivamente). Por lo tanto, y como ya se ha explicado en el caso de la aleación colada, la presencia de una alta fracción en volumen de fase LPSO y el hecho de que pueda deformar plásticamente, podría explicar los valores del exponente  $n$  y las energías de activación. Para evaluar la influencia de la presencia de la fase LPSO en las aleaciones  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x$ , se hizo un estudio adicional en la aleación  $Mg_{88}Y_7Zn_5$ , constituida mayoritariamente por fase LPSO. Los resultados de los ensayos realizados en esta aleación se presentaron en la Figura 4-40. Se observa una fuerte dependencia de la tensión con la velocidad de deformación y valores del exponente  $n$  de la tensión entre 8 y 10.

Es evidente que la deformación por fluencia de estas aleaciones a estas altas temperaturas tiene que estar controlada principalmente por la matriz de magnesio, aunque la fracción en volumen de fase LPSO, que llega a ser hasta del 35 % en el caso de la aleación  $MgY_3Zn_{1,5}$ , tiene que influir significativamente. Así de acuerdo con los resultados obtenidos en el caso de la aleación  $Mg_{88}Y_7Zn_5$ , la elevada fracción en volumen de la fase LPSO en las aleaciones extruídas contribuye a elevar el exponente de la tensión y la energía de activación, pero la matriz de magnesio puede deformar por DFG. Sin embargo, la tensión a la cual la fase LPSO deforma es mucho mayor que la medida

en las aleaciones extruídas. Además, mediante la observación de la microestructura de estas aleaciones para distintos grados de deformación (20%, 110% y fractura) se ha comprobado que la fase LPSO se rompe gradualmente desde los primeros estadios de la deformación, redistribuyéndose homogéneamente en la matriz de magnesio (Figura 4-57). Un comportamiento similar ha sido observado en la aleación  $Mg_{94}Ni_3Y_{1.5}CeMM_{1.5}$  durante la deformación superplástica [43]. La microestructura de esta aleación está constituida por la fase LPSO y partículas intermetálicas de la fase  $Mg_{17}TR_2$  distribuidas en los límites de grano del magnesio. La fractura y redistribución de las partículas que actúan como refuerzo impide el crecimiento de grano durante la deformación superplástica y por ello el mecanismo de deslizamiento de frontera de grano puede operar durante la deformación. Este mecanismo deja de dominar cuando el tamaño de grano supera un cierto valor crítico. La fractura de la fase LPSO durante la deformación por fluencia de estas aleaciones es sorprendente ya que la tensión a la que la aleación fluye es mucho menor que la que se requiere para que la fase LPSO deforme plásticamente en este rango de velocidades de deformación como se deduce de la Figura 4-42. Por tanto, este hecho solo puede deberse a la concentración de tensiones en regiones localizadas de la fase LPSO y próximas a la interfase matriz de magnesio-fase LPSO.

El mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano requiere buena compatibilidad entre la matriz de magnesio y la fase LPSO en el sentido de que los granos de magnesio puedan deslizar a lo largo de la interfase con la fase LPSO. Las dislocaciones que se generan en los granos de magnesio, probablemente se eliminan fácilmente bajo las condiciones de ensayo, determinadas por la temperatura y velocidad de deformación. Sin embargo, las tensiones que se generan en la fase LPSO, en la región cercana a la

interfase, no pueden eliminarse fácilmente. Un ejemplo de la concentración de estas tensiones se ve en la imagen de la Figura 4-58 en el punto en el que se está iniciando la grieta y que queda señalado con una flecha. Los deslizamientos sucesivos de los granos de magnesio van introduciendo cada vez más tensiones en estas zonas hasta que finalmente se alcanza la tensión de fractura de la fase LPSO.

**Tabla 5-2. Comportamiento superplástico en aleaciones de magnesio**

Material	D, $\mu\text{m}$	T, $^{\circ}\text{C}$	$\dot{\epsilon}$ , $\text{s}^{-1}$	$\sigma$ , MPa	$e_{\text{max}}$ , %	1/n	Ref
MA8	0,3	180	$5 \times 10^{-4}$	33	>150	0,38	[44]
EA55RS	-	200	$1 \times 10^{-4}$	-	270	-	[45]
AZ91	0,5	200	$6,2 \times 10^{-5}$	25	661	0,5	[46]
AZ91	1	270	$1 \times 10^{-3}$	16,9	190	0,5	[47]
AZ91	1,2	250	$3,3 \times 10^{-3}$	-	>500	0,52	[48]
AZ91	4,1	250	$3,2 \times 10^{-3}$	11,5	425	0,5	[47]
ZK60	2,2	250	$1 \times 10^{-3}$	31,4	450	0,5	[47]
ZK60	3,4	150	$1 \times 10^{-5}$	66	340	0,3	[49]
ZK60	3,7	250	$1,1 \times 10^{-4}$	8,4	680	0,55	[50]
ZK60	6,5	225	$1 \times 10^{-5}$	15	449	0,5	[51]
ZK61	0,65	200	$1 \times 10^{-3}$	21,7	659	0,5	[52]
ZK61	1,2	250	$1 \times 10^{-2}$	24,7	350	0,5	[47]
ZK60/SiC/17p	1,7	190	$1 \times 10^{-4}$	29,1	337	0,38	[53]
PMMgNi <sub>2</sub> Y <sub>1</sub> CeMM <sub>1</sub>	0,5	350	$1 \times 10^{-2}$	45	350		[54]
PMMgNi <sub>2</sub> Y <sub>1</sub> CeMM <sub>1</sub>	0,5	400	$1 \times 10^{-2}$	11	510		[54]

MgNi <sub>2</sub> Y <sub>1</sub> CeMM <sub>1</sub>	4	350	1 x 10 <sup>-4</sup>	8	720	[37]
MgZn <sub>2</sub> Y <sub>1,5</sub> CeMM <sub>1,5</sub>	4	300	1 x 10 <sup>-4</sup>	31	125	[55]
MgZn <sub>2</sub> Y <sub>1,5</sub> CeMM <sub>1,5</sub>	4	350	1 x 10 <sup>-4</sup>	24	380	[55]
MgZn <sub>2</sub> Y <sub>1,5</sub> CeMM <sub>1,5</sub>	4	400	1 x 10 <sup>-4</sup>	6	725	[55]

Es importante señalar, que aunque existe superplasticidad, los alargamientos máximos que se alcanzan, en torno al 200%, son pequeños si se comparan con otras aleaciones de magnesio (Tabla 5-2). Esto puede estar relacionado con la presencia de las láminas de LPSO-14H en el interior de los granos de magnesio. Durante el deslizamiento de fronteras de grano, las dislocaciones que se generan en los puntos triples de las fronteras de grano y/o en las interfases matriz-fase LPSO, pueden deslizar en el plano de deslizamiento más favorable con el fin de relajar la concentración de tensiones generada. Así, las dislocaciones se van apilando en los bordes de grano opuestos, desapareciendo por trepado. Las láminas de 14H del interior de los granos van a impedir el movimiento de las dislocaciones y se van a formar subgranos como así se ha comprobado (Figura 4-62) Esta nueva estructura en los granos de magnesio puede afectar al flujo superplástico desde el punto de vista de acomodación del deslizamiento y como la velocidad de relajación de tensiones es menor que la velocidad de deformación, se favorece la formación de cavidades.

Se ha comentado anteriormente que, por encima de 250 °C, existe una inversión en el comportamiento del límite elástico y la resistencia mecánica con la fracción en volumen de fase LPSO. Este comportamiento no es extensible a todas las velocidades de deformación y solamente se cumple en el intervalo de velocidades de deformación

inferiores a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , intervalo en el que todas las aleaciones presentan comportamiento superplástico. Como es bien conocido, el comportamiento de un material metálico a alta temperatura normalmente se representa por una ley potencial que relaciona el flujo de tensión con la velocidad de deformación [56]:

$$\dot{\varepsilon} = A \left( \frac{DGb}{kT} \right) \left( \frac{\sigma}{E} \right)^n \quad (1)$$

donde  $\dot{\varepsilon}$  es la velocidad de deformación, A una constante,  $\sigma$  la tensión aplicada, E el Módulo de Young, k la constante de Boltzmann, n el exponente de tensión, T la temperatura absoluta y D el coeficiente de difusión. Dependiendo del mecanismo de deformación que actúe, como puede ser el deslizamiento de fronteras de grano, la dependencia con el tamaño de grano es importante. Por ello la dependencia con el tamaño de grano se incluye en la ecuación (1):

$$\dot{\varepsilon} = A \left( \frac{DGb}{kT} \right) \left( \frac{b}{d} \right)^p \left( \frac{\sigma}{E} \right)^n \quad (2)$$

donde d es el tamaño de grano, b el vector de Burgers y p el exponente del tamaño de grano. Por tanto, en el rango de velocidades de deformación inferiores a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , el mayor tamaño de grano de la aleación  $\text{MgY}_1\text{Zn}_{0.5}$  resultaría también en un aumento de la resistencia a la fluencia.

A bajas velocidades de deformación, también se observó que para pequeños cambios de la tensión se produce una caída drástica de la velocidad de deformación que permite deducir la presencia de una tensión umbral. El valor de esta tensión umbral, se ha calculado representando la tensión de fluencia frente a la raíz enésima de la velocidad de deformación, para varios valores de n (2, 3, 4 y 5 en nuestro caso). El ajuste lineal que proporcione mejor coeficiente de correlación determina el valor del exponente n y el punto

de corte de la recta de regresión con el eje de abscisas define el valor de la tensión umbral,  $\sigma_0$ . En la Figura 5-4 se representan, como ejemplo, los ajustes lineales que se llevaron a cabo para el material extruído  $MgY_2Zn_1$  ensayado a 300 °C. Los datos obtenidos a partir de esos ajustes se presentan en la Tabla 5-3.

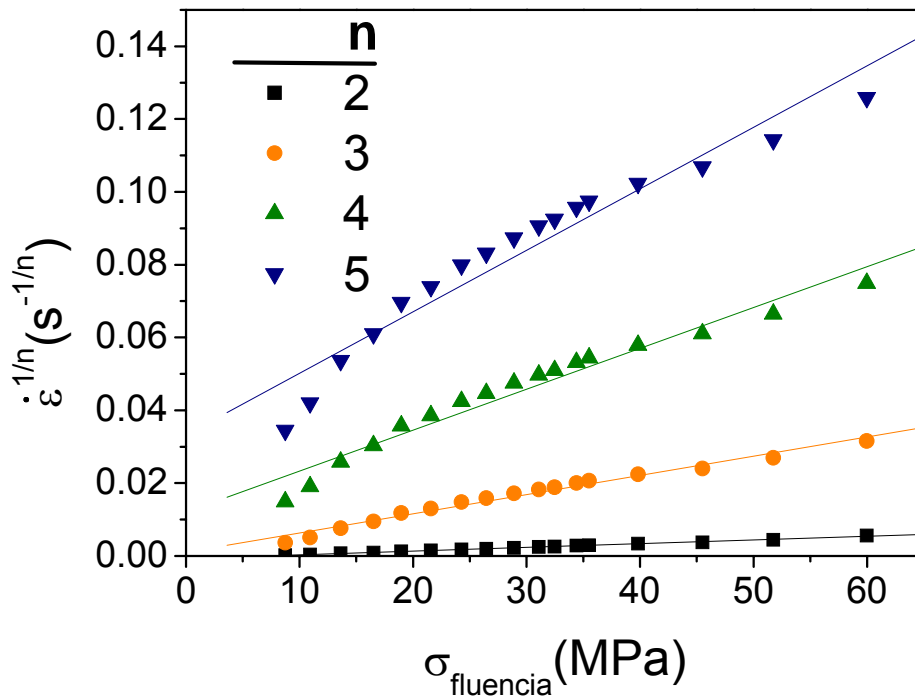


Figura 5-4. Representación de la raíz enésima de la velocidad de deformación en función de la tensión de fluencia para el material extruído  $MgY_2Zn_1$  ensayado a 300 °C.

El mejor ajuste se obtuvo para un valor de  $n=2$  (sombreado amarillo en la Tabla 5-3), con una tensión umbral de 7,0 MPa. El resto de valores proporcionados por los ajustes lineales para las tres aleaciones en el rango de temperatura de 300-400 °C se muestran en la Tabla 5-4.

Tabla 5-3. Parámetros obtenidos de los ajustes lineales para diferentes valores del exponente  $n$  para el material extruído  $MgY_2Zn_1$  ensayado a 300 °C.

$n$	$R^2$	A	B	$\sigma_0$ (MPa)
2	0,998	-0,00071	0,00010	7,0
3	0,990	0,00101	0,00052	-1,2
4	0,978	0,01213	0,00112	-10,8
5	0,968	0,03325	0,00169	-19,7

Tabla 5-4. Valores del exponente de tensión y la tensión umbral obtenidos de los ajustes lineales.

Material extruído	$T_{\text{ensayo}}$ (°C)	$n$	$\sigma_0$ (MPa)
$MgY_1Zn_{0,5}$	300	2	6,079
	350	2	4,259
	400	3	0,957
$MgY_2Zn_1$	300	2	6,987
	350	2	4,170
	400	3	1,521
$MgY_3Zn_{1,5}$	300	2	6,526
	350	2	4,893
	400	3	1,278

Se han propuesto diferentes modelos teóricos de deformación para explicar el origen y la magnitud de la tensión umbral. Según estos modelos, la tensión umbral puede relacionarse con:

- a) la tensión requerida para que las dislocaciones se curven entre las partículas [57-59] (tensión de Orowan),  $\sigma_0$ .

- b) la tensión extra necesaria,  $\sigma_b$ , para crear una dislocación adicional que trepa sobre la partícula (trepado local) [60,61].
- c) la tensión necesaria para que se despeguen las dislocaciones de la partícula una vez finalizado el trepado [62-64].

Sin embargo como se ha comentado anteriormente, el mecanismo que controla la deformación en estos casos, es el deslizamiento de fronteras de grano. Es cierto que para conseguir grandes alargamientos, es necesario un proceso de acomodación mediante movimiento de dislocaciones y por ello, es de esperar que las partículas de LPSO en frontera de grano y, especialmente, las láminas presentes en el interior, afecten al deslizamiento de estas dislocaciones. Sin embargo, la tensión umbral tiene que estar relacionada con algún fenómeno que inhiba el deslizamiento de los granos por debajo de una cierta tensión (Tabla 5-4). Así, podría ser una fuerza de rozamiento que se tuviera que superar para iniciar la rotación de los granos.

### 5.2.3.3 Aleaciones extruídas y tratadas térmicamente

En el apartado de Resultados se ha descrito detalladamente la microestructura de las aleaciones extruídas y tratadas térmicamente. La presencia de las láminas de estructura 14H en el interior de los granos de magnesio y la homogénea distribución de la fase LPSO en borde de grano, resultan en una ligera mejora de la resistencia a fluencia en todo el rango de temperaturas y velocidades de deformación con respecto a las aleaciones extruídas. En cuanto a los mecanismos de deformación en cada intervalo, coinciden con los expuestos para las aleaciones extruídas, obteniéndose los mismos valores para el exponente de la tensión  $n$ , y un valor de la energía de activación del mismo orden.

En el caso de la aleación colada, se observó que a medida que se aumentaba la temperatura del ensayo, la resistencia a la fluencia tendía a igualarse, e incluso, para 350 °C, la aleación colada presentaba una mayor resistencia a la fluencia que la aleación tratada térmicamente. Sin embargo, en el caso de la aleación extruida, la aleación con el tratamiento térmico presenta una mayor tensión de fluencia en todo el rango de temperatura estudiado. Mientras que en el caso de la aleación colada, el mecanismo de deformación era el movimiento de dislocaciones, en el caso de la aleación extruida, la deformación del material esta controlado por DFG. Este mecanismo es dependiente del tamaño de grano. El tamaño de grano tras el tratamiento térmico crece en un orden de magnitud lo que debe aumentar la tensión de fluencia significativamente en todo el rango de temperatura.

**REFERENCIAS**

- [1] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, *Acta Mater.* 58(2010)2936.
- [2] G. Garcés, E. Oñorbe, F. Dobes, P. Pérez, J.M. Antoranz, P. Adeva, *Mat. Sci. Eng. A*, 539(2012)48.
- [3] T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, M. Hirohashi, *Scripta Mater.* 51(2004)107.
- [4] X.H. Shao, Z.Q. Yang, X.L. Maa, *Acta Mater.* 58(2010)4760.
- [5] K. Hagihara, N. Yokotani, Y. Umakoshi, *Intermetallics* 18(2010)267.
- [6] J.B. Hess, C.S. Barrett, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 185(1949)599.
- [7] F. J. Humphreys, *Scr. Metal. Mater.* 27(1992)1557.
- [8] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul-Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, *Mater. Sci. Eng. A* 238(1997)219.
- [9] G. Garcés, E. Oñorbe, P. Pérez, M. Klaus, C. Genzel, P. Adeva, *Mat. Sci. Eng. A* 533(2012)119.
- [10] G. Garcés, M. Rodríguez, P. Pérez, P. Adeva, *Comp. Sci. Tec.* 67(2007)632.
- [11] G. Garcés, P. Pérez, P. Adeva, *Scr. Mater.* 52(2005)615.
- [12] G. Garcés, A. Müller, E. Oñorbe, P. Pérez, P. Adeva, *J. Mat. Pro. Tec.* 206(2008)99.
- [13] N. Stanford, G. Sha, J.H. Xia, S.P. Ringer, M.R. Barnett, *Scripta Mater.* 65(2011)919.
- [14] N. Stanford, M.R. Barnett, *Mat. Sci. Eng. A* 496(2008)399.
- [15] N. Stanford, D. Atwell, M.R. Barnett, *Acta Mater.* 58(2010)6773.
- [16] E. Oñorbe, G. Garcés, P. Pérez, S. Cabeza, M. Klaus, C. Genzel, E. Frutos, P. Adeva, *Scripta Mater* 65(8)(2011)719.
- [17] B. Johansson, S.L. Ogil, *Acta Metall. Mater.* 43(1995)4337.
- [18] G. Garcés, G. Bruno, A. Wanner, *Scr. Mater.* 55(2006)163.

- [19] G. Garcés, G. Bruno, A. Wanner, *Acta Mater.* 55(2007)5389.
- [20] S.R. Agnew, D.W. Brown, C.N. Tomé, *Acta Mater.* 54(2006)4841.
- [21] A. Wanner, D.C. Dunand, *Metall. Mater. Trans. A* 31(2000)2949.
- [22] H.J. Frost, M.F. Ashby, in *Deformation Mechanisms Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, Pergamon: Oxford: 1982, 44.
- [23] M. Suzuki, H. Sato, K. Maruyama, H. Oikawa, *Mater. Sci. Eng. A* 252(1998)248.
- [24] S.M. Zhu, M.A. Gibson, M.A. Easton, J.F. Nie, *Scr. Mater.* 63(2010)698.
- [25] Y. Chino, M. Mabuchi, S. Hagiwara, H. Iwasaki, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *Scr. Mater.* 51(2004)711.
- [26] K. Hagihara, Y. Sugino, Y. Fukusumi, Y. Umakoshi, T. Nakano, *Mater. Trans.* 52(2011)1096.
- [27] G. Garces, M. Maeso, I. Todd, P. Perez, P. Adeva, *J. Alloys Comp.* 432(2007)L10.
- [28] J.F. Nie, K. Oh-ishi, X. Gao, K. Hono, *Acta Mater.* 56(2008)6061.
- [29] M. Suzuki, T. Kimura, J. Koike, K. Maruyama, *Scr. Mater.* 48(2003) 997.
- [30] K. Maruyama, M. Suzuki, H. Sato, *Metall. Mater. Trans.* 33A(2002)875.
- [31] S.M. Zhu, M.A. Gibson, J.F. Nie, M.A. Easton, G.L. Dunlop, *Metall. Mater. Trans.* 40A(2009)2036.
- [32] H. Mehrer, in *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III. Springer, Berlin 1990, 93.
- [33] Y. Li, T.G. Langdon, *Acta Metall.* 47(1999)3395.
- [34] G. González-Doncel, O.D. Sherby, *Acta Metall.* 41(1993)2797.
- [35] B.L. Mordike, *J. Mater. Proc. Tech.* 117(2001)391.
- [36] B.L. Mordike, *Mater. Sci. Eng. A* 324(2002)103.

- [37] P. Pérez, S. González, G. Garcés, G. Caruana, P. Adeva, *Mat. Sci. Eng. A* 485(2008)194.
- [38] M.E. Kassner, M.T. Pérez-Prado, *Progress in Mat. Sci.* 45(2000)1.
- [39] Y.B. Chun, J. Geng, N. Stanford, C.H.J. Davies, J.F. Nie, M.R. Barnett, *Mat. Sci. Eng. A* 528(2011)3653.
- [40] J. Geng, Y.B. Chun, N. Stanford, C.H.J. Davies, J.F. Nie, M.R. Barnett, *Mat. Sci. Eng. A* 528(2011)3659
- [41] J.W. Edington, K.N. Melton, C.P. Culter, *Prog. Mat. Sci.* 21(1976)61.
- [42] W.J. Kim, S.W. Chung, C.S. Chung, D. Kum, *Acta Mater.* 49(2001)3337.
- [43] P. Pérez, M. Eddahbi, S. González, G. Garcés, P. Adeva, *Scripta Mater.* 64(2011)33.
- [44] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, *Mat. Sci. Eng. A* 137(1991)35.
- [45] S.K. Das, C.F. Chang, D. Raybould, J.F. King, S. Thislethwaite, *Magnesium Alloys and Their Applications*, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1992, 487.
- [46] M. Mabuchi, K. Ameyama, H. Iwasaki, K. Higashi, *Acta Mater.* 47(1999)2047.
- [47] M. Mabuchi, T. Asahina, H. Iwasaki, K. Higashi, *Mat. Sci. Tech.* 13(1997)825.
- [48] J.K. Solberg, J. Torklep, O. Bauger, H. Gjestland, *Mat. Sci. Eng. A* 134(1991)1201.
- [49] H. Watanabe, T. Mukai, K. Higashi, *Superplasticity and Superplastic Forming*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1998, 179.
- [50] A.M. Galiev, R.O. Kaibyshev, *A Supplemental Volume to Superplasticity and Superplastic Forming*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1998, 20.
- [51] H. Watanabe, T. Mukai, K. Higashi, *Scripta Mater.* 40(1999)477.
- [52] H. Watanabe, T. Mukai, M. Mabuchi, K. Higashi, *Scripta Mater.* 41(1999)209
- [53] H. Watanabe, T. Mukai, T.G. Nieh, K. Higashi, *Scripta Mater.* 42(2000)249.

- [54] S. González, Procesado y caracterización de aleaciones amorfas nanocristalinas y submicrométricas del sistema Mg-Ni-Y-TR, Tesis Doctoral, 2008
- [55] Informe MAT/2003/02/845, Investigador principal: P.Pérez.
- [56] R.S. Mishra, T.R. Bieler, A.K. Mukherjee, *Acta Mater.* 45(1997)561.
- [57] W.C. Oliver, W.D. Nix, *Acta Metall.* 30(1982)1335.
- [58] E. Orowan, en M. Cohen (ed.), *Dislocations in Metals*, AIME, New York, 1954, 131.
- [59] U.F. Kocks, *Philos. Mag.* 13(1996)541.
- [60] R.S.W. Shewfelt, L.M. Brown, *Philos. Mag.* 35(1977)945.
- [61] E. Arzt, M.F. Ashby, *Scr. Metall.* 16(1982)1285.
- [62] E. Arzt, D.S. Wilkinson, *Acta Metall.*, 34(1986)1893.
- [63] E. Arzt, J. Rösler, *Acta Metall.* 36(1988)1053.
- [64] J. Rösler, E. Arzt, *Acta Metall.* 38(1990)671.

Capítulo 6:

# CONCLUSIONES

# CONCLUSIONES

Del estudio llevado a cabo en las aleaciones del sistema Mg-Y-Zn con estructuras ordenadas de periodo largo (LPSO), con composiciones  $Mg_{100-3x}Y_{2x}Zn_x(Gd_{0,5})$  ( $x = 0,5, 1$  y  $1,5$ ) se puede concluir lo siguiente:

1. Todas las aleaciones estudiadas son bifásicas constituidas por una matriz de magnesio con itrio y cinc en solución sólida y una segunda fase con estructura ordenada de periodo largo (LPSO) de estructura 18R. Las adiciones crecientes de itrio y cinc aumentan la fracción en volumen de segunda fase desde el 9% hasta un 35%, en el caso de la aleación con mayor concentración de aleantes.
2. Durante el tratamiento térmico a alta temperatura se produce la transformación de la fase LPSO con estructura 18R en 14H. Se ha observado que durante el recocido a 540 °C durante 24h, la fase con estructura 18R se transforma completamente en la 14H. Además, esta fase precipita en el interior de los granos de magnesio dando lugar a una estructura laminar.
3. La microestructura de la aleación extruída se caracteriza por la coexistencia de las estructuras 18R y 14H de la fase LPSO en frontera de grano y la aparición de láminas de estructura 14H en el interior de los granos. Las aleaciones presentan una estructura de granos bimodal y el tamaño de grano de las áreas recristalizadas disminuye con el aumento de los elementos de aleación debido a que el proceso de recristalización está controlado por el proceso de nucleación estimulado por partículas (PSN). La evolución de la microestructura

- durante la extrusión se debe tanto a la temperatura como a la tensión aplicada en el proceso.
4. La presencia de tierras raras en solución sólida en la matriz retrasa los fenómenos de recristalización durante el proceso de extrusión. Esto es especialmente notable en el caso de la aleación con gadolinio.
  5. Al igual que ocurre en las aleaciones coladas, el tratamiento térmico realizado a las aleaciones extruidas las conduce a alcanzar una estructura estable caracterizada por la transformación completa de la fase LPSO de estructura 18R en 14H y la formación de una estructura laminar en el interior de los granos de magnesio.
  6. Se ha evaluado el Módulo de Young de la matriz de magnesio y de la fase LPSO mediante técnicas de microindentación. Los valores medidos son 102, 92 y 49 GPa para las estructuras 18R, 14H y matriz de magnesio, respectivamente.
  7. El límite elástico y la resistencia mecánica desde temperatura ambiente hasta 250 °C, aumentan al aumentar la fracción en volumen de segunda fase. En este rango de temperaturas el material se comporta como un material compuesto en el que la matriz de magnesio transfiere parte de su carga a la fase LPSO. La adición de un 0,5 % at. de gadolinio aumenta un 20% el límite elástico con respecto al de las aleaciones ternarias.
  8. En este mismo rango de temperaturas el comportamiento a fluencia de las aleaciones está caracterizado por altos valores del exponente de tensión  $n$  y

altas energías de activación. Por ello, nuevamente, el material se comporta como un material compuesto en el que la matriz de magnesio transfiere parte de su carga a la fase LPSO. Además, en el caso de los materiales tratados térmicamente, la presencia de una estructura laminar en el interior del grano produce un aumento de la resistencia a la fluencia debido a la interacción de las dislocaciones con las láminas.

9. Por encima de 250 °C se han observado mayoritariamente valores del exponente  $n$  en torno a 5, lo que indica que la deformación está controlada por el deslizamiento de dislocaciones no basales. La activación de los procesos de difusión, facilitan la transformación de la fase LPSO con estructura 18R en 14H. El exceso de átomos de itrio y cinc nuclean en las dislocaciones parciales tipo Shockley, formando precipitados de 14H en el interior del grano.
10. En el caso de las aleaciones extruídas existe un rango de velocidades de deformación y temperaturas en el que el material experimenta superplasticidad. La fractura de la fase LPSO en pequeñas partículas y su distribución en la matriz de magnesio, facilita la deformación superplástica impidiendo el crecimiento de grano.

# APÉNDICES

## MODOS DE DEFORMACIÓN DEL MAGNESIO

El principal requisito para deformar plásticamente un grano, en particular dentro de un material policristalino, es activar al menos cinco modos independientes de deformación [1-6].

Los posibles sistemas de deslizamiento que pueden ser activados en la estructura hexagonal compacta se muestran en Figura A1-1 y en la Tabla A1-1. El plano de deslizamiento dominante en aleaciones de magnesio es el  $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (basal  $\langle a \rangle$  Schmid y Wasserman, 1931). Para el deslizamiento basal, el número total de sistemas de deslizamiento es tres, y sólo dos de ellos son independientes [2]. Además, ninguno de ellos son capaces de contribuir a la deformación plástica en la dirección normal al plano basal. Así, el magnesio no puede satisfacer la condición de Von Mises o Taylor de deformación homogénea con la única activación del deslizamiento basal. De esta manera se explica la poca ductilidad del magnesio a temperatura ambiente.

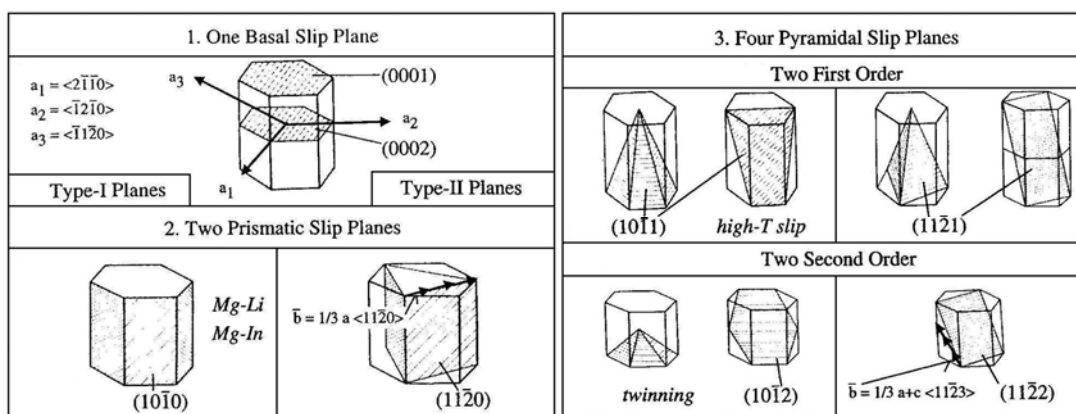


Figura A1-1. Estructura cristalina y sistemas de deslizamiento en el magnesio puro.

Tabla A1-1. Sistemas de deslizamiento del magnesio

Vector de Burgers	Plano de deslizamiento	Dirección de deslizamiento	Sistemas de deslizamiento	
			Totales	Independientes
<a>	basal	$\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	3	2
<a>	prismático	$\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	3	2
<a>	piramidal	$\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	6	4
<c+a>	piramidal	$\{1\bar{1}\bar{2}\} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$	6	5

Los modos de deslizamiento  $(0001)$  basal <a>,  $(10\bar{1}0)$  prismático <a> y  $(10\bar{1}1)$  piramidal <a> son los mecanismos de deformación más comunes observados a temperatura ambiente para los metales con empaquetamiento hexagonal compacto (hcp). El número total de sistemas de deslizamiento independientes, representados por estos modos de deslizamiento, nuevamente son inferiores a los necesarios para cumplir el criterio de Taylor. El deslizamiento piramidal <c+a> que en principio daría el sistema de deslizamiento adicional necesario, es difícil de activar a temperatura ambiente debido a su alta tensión de cizalladura crítica resuelta (CRSS) y a la facilidad con que se disocian en dislocaciones sesiles <c> que suprimen el deslizamiento continuo [7]. A alta temperatura, la activación del deslizamiento piramidal <c+a> y otros deslizamientos no basales producen una menor CRSS, reduciendo la tensión de fluencia y mejorando la capacidad de conformado de la aleación.

En los metales y aleaciones con empaquetamiento hexagonal compacto, la ductilidad y el conformado están muy influenciados por la deformación por maclado. En los metales hcp se han observado cuatro tipos de modos de maclado  $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$ ,

$\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2\rangle$ ,  $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$  y  $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26\rangle$ . En el magnesio se han observado dos modos más,  $\{10\bar{1}3\}$  y  $\{30\bar{3}4\}$ . La magnitud de la cizalla para los modos de maclado viene determinada por la relación  $c/a$  [8]. Esta relación es 1,624 para el magnesio puro, muy cercano al valor ideal de 1,633, que corresponde a un empaquetamiento ideal de átomos esféricos. Los modos de maclado más comunes en el magnesio son el  $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}\bar{1}\rangle$  y el  $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2\rangle$ , siendo el primero el que se activa más fácilmente [8, 9]. La CRSS para el maclado, aunque es baja, no está bien establecida, ya que la nucleación de maclas no es homogénea y depende de la concentración de tensiones causadas por las características microestructurales.

Una macla  $\{10\bar{1}2\}$  en el magnesio, con una relación  $c/a$  menor que  $\sqrt{3}$  es una macla en tensión, en la que la activación está relacionada con la extensión paralela al eje  $c$  en la estructura cristalina hcp, y con la contracción en la dirección normal a  $\langle c \rangle$ . Debido a la naturaleza polar del maclado, la cizalla solo puede ocurrir en una dirección en vez de en las direcciones opuestas. De esta manera, una contracción a lo largo del eje  $c$ , no puede ser acomodada por una macla  $\{10\bar{1}2\}$ . Después del maclado, el eje  $c$  se reorientará aproximadamente en el plano basal original hasta estar paralelo a la dirección de deformación en compresión [10]. La limitación en los modos de deformación en el magnesio y sus aleaciones da lugar a una fuerte respuesta anisotrópa de los monocristales asociada a la deformación plana de compresión. La tensión más alta se debe a la compresión paralela al eje  $c$ , mientras que la tensión menor se debe a la compresión que activa el deslizamiento basal. El alto grado de

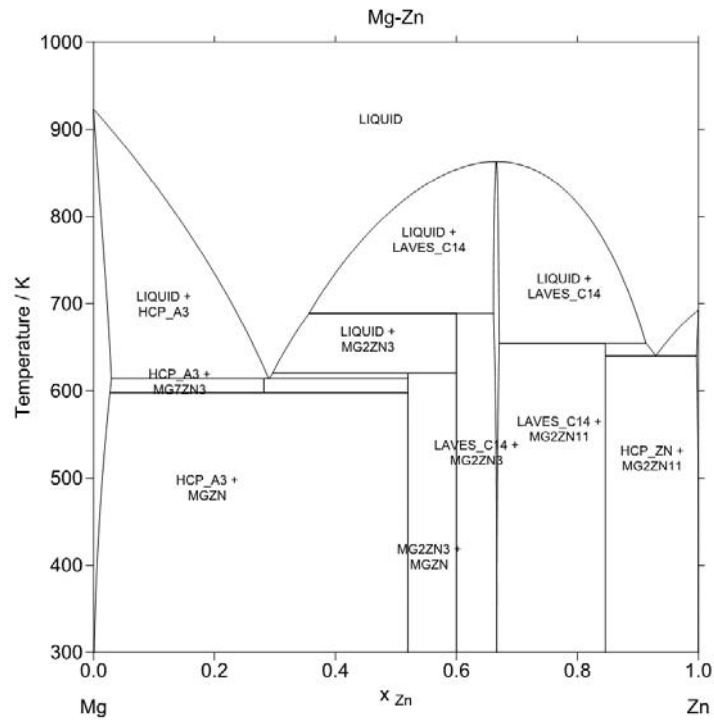
anisotropía indica que el comportamiento plástico del magnesio y sus aleaciones está fuertemente relacionado con su textura.

A medida que aumenta la temperatura, la activación de otros sistemas de deslizamiento (piramidales y prismáticos) mejora la plasticidad de las aleaciones de magnesio. Además, la deformación por mecanismos de difusión en fronteras de grano es especialmente importante al aumentar la temperatura. Esto es debido a que el coeficiente de difusión en frontera de grano en magnesio es muy alto (dos órdenes de magnitud mayor que en el caso del aluminio). La activación de más sistemas de deslizamiento a alta temperatura, así como la alta difusividad en las fronteras de grano, provoca la rápida pérdida de resistencia mecánica.

## REFERENCIAS

- [1] B.C. Wonsiewicz, W.A. Backofen, Trans. Metall. Soc., AIME 239(1967)1422.
- [2] E.W. Kelley, W.F. Hosford, Trans. AIME 242(1968)5.
- [3] E.W. Kelley, W.F. Hosford, Trans. AIME 242(1968)242.
- [4] J.W. Christian, S. Mahajan, Prog. Mater. Sci., 39(1995)1.
- [5] M.D. Nave, M.R. Barnett, Scr. Mater., 51(2004)881.
- [6] M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A.G. Beer, D. Atwell, Acta Mater. 52(4)(2004)5093.
- [7] T. Obara, H. Yoshinaga, and S. Morozumi, Mat. Sci. Eng. 12(1973)255.
- [8] M. Yoo, Metall. Trans., 12A(1981)409.
- [9] C.S. Roberts, Magnesium and Its Alloys, Ney York and London: John Wiley, 1960.
- [15] M.D. Nave, M. R. Barnett, Scr. Mater., 50 (2004) 943-947.

Diagrama de equilibrio del sistema Mg-Zn y estructuras de las fases intermetálicas de los sistemas Mg-Zn y Mg-Y-Zn.



Fase	Símbolo de Pearson, grupo espacial, tipo de estructura	Tipo de red	Parámetros de red			
			a(nm)	b(nm)	c(nm)	$\gamma(^{\circ})$
Mg <sub>7</sub> Zn <sub>3</sub> (Mg <sub>51</sub> Zn <sub>20</sub> )	oI158, Immm	Ortorrónica	1,408	1,499	1,403	
MgZn	?	?				
Mg <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	mC110, B2/m	Monoclónica	2,596	1,428	0,524	102,5
MgZn <sub>2</sub>	hP12, P6 <sub>3</sub> /mmm		0,525		0,857	120
	C14					
Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	cP39, Pm $\bar{3}$ , D8 <sub>c</sub>	Cúbica	0,855			
W-Mg <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	cF16, Fm3m	Cúbica	0,683			
Z-Mg <sub>26</sub> Y <sub>7</sub> Zn <sub>6,5</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Hexagonal	1,458	0,868		120
I-Mg <sub>3</sub> Y <sub>1</sub> Zn <sub>6</sub>	Fm53	Icosaédrica	a <sub>R</sub> =0,519			
H-Mg <sub>15</sub> Y <sub>15</sub> Zn <sub>70</sub>	?	Hexagonal	0,776		0,92	120

## Posiciones atómicas en las estructuras LPSO 18R y 14H

### Estructura 18R

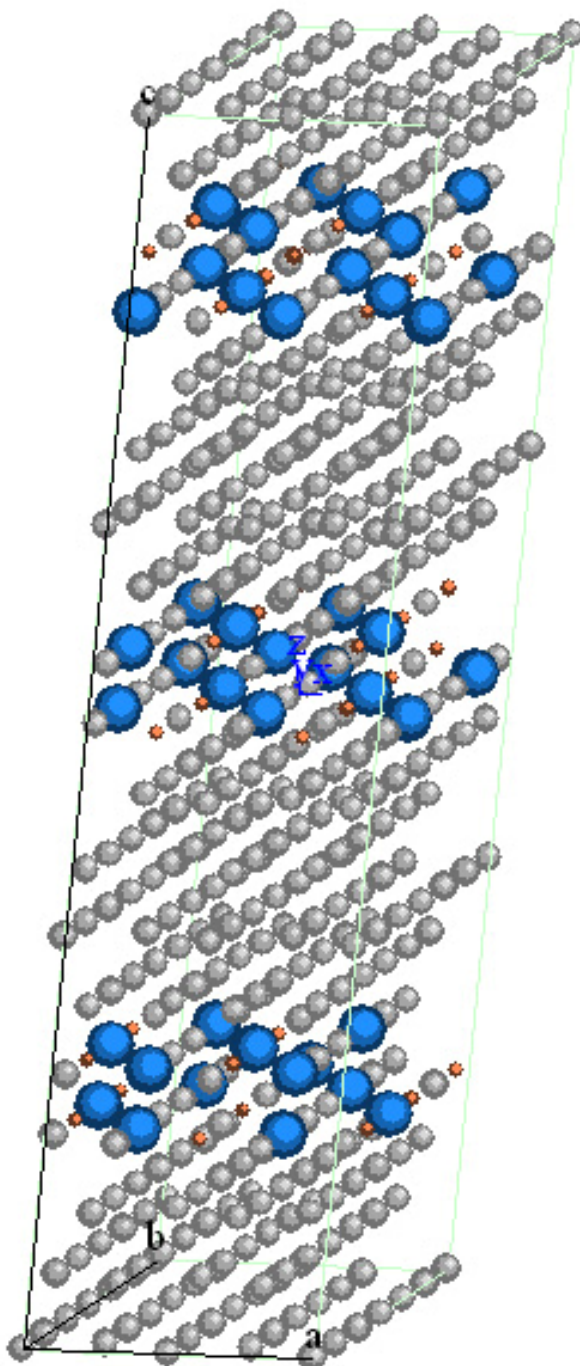
Red monoclinica:

$a=1,112\text{nm}$

$b=1,926\text{nm}$

$c=4,689\text{nm}$

$\beta=83,25^\circ$



Átomo	X	Y	Z
Mg	0	0	0
Mg	0	1/6	0
Mg	0	1/3	0
Mg	0	1/2	0
Mg	0	2/3	0
Mg	0	5/6	0
Mg	1/2	0	0
Mg	1/4	1/12	0
Mg	1/4	1/4	0
Mg	1/4	5/12	0
Mg	1/4	7/12	0
Mg	1/4	3/4	0
Mg	1/4	11/12	0
Mg	3/4	1/12	0
Mg	3/4	1/4	0
Mg	3/4	5/12	0
Mg	3/4	7/12	0
Mg	3/4	3/4	0
Mg	3/4	11/12	0
Mg	1/2	1/6	0
Mg	1/2	1/3	0
Mg	1/2	1/2	0
Mg	1/2	2/3	0
Mg	1/2	5/6	0
Zn	0	11/12	1/6
Mg	0	3/4	1/6
Zn	0	7/12	1/6
Y	0	5/12	1/6
Zn	0	1/4	1/6
Mg	0	1/12	1/6
Y	1/2	11/12	1/6
Zn	1/2	3/4	1/6
Mg	1/2	7/12	1/6
Zn	1/2	5/12	1/6
Mg	1/2	1/4	1/6

Zn	1/2	1/12	1/6
Mg	3/4	0	1/6
Y	3/4	1/6	1/6
Mg	3/4	1/3	1/6
Mg	3/4	1/2	1/6
Y	3/4	2/3	1/6
Mg	3/4	5/6	1/6
Mg	1/4	0	1/6
Y	1/4	1/6	1/6
Mg	1/4	1/3	1/6
Mg	1/4	1/2	1/6
Y	1/4	2/3	1/6
Mg	1/4	5/6	1/6
Mg	0,05545	1/12	1/18
Mg	0,05545	1/4	1/18
Mg	0,05545	5/12	1/18
Mg	0,05545	7/12	1/18
Mg	0,05545	3/4	1/18
Mg	0,05545	11/12	1/18
Mg	0,30540	0	1/18
Mg	0,30540	1/6	1/18
Mg	0,30540	1/3	1/18
Mg	0,30540	1/2	1/18
Mg	0,30540	2/3	1/18
Mg	0,30540	5/6	1/18
Mg	0,55500	1/12	1/18
Mg	0,55500	1/4	1/18
Mg	0,55500	5/12	1/18
Mg	0,55500	7/12	1/18
Mg	0,55500	3/4	1/18
Mg	0,55500	11/12	1/18
Mg	0,80500	0	1/18
Mg	0,80500	1/6	1/18
Mg	0,80500	1/3	1/18
Mg	0,80500	1/2	1/18
Mg	0,80500	2/3	1/18

Mg	0,80500	5/6	1/18
Mg	0,19450	0	1/9
Mg	0,19450	1/6	1/9
Mg	0,19450	1/3	1/9
Mg	0,19450	1/2	1/9
Mg	0,19450	2/3	1/9
Mg	0,19450	5/6	1/9
Mg	0,44500	1/12	1/9
Mg	0,44500	1/4	1/9
Mg	0,44500	5/12	1/9
Mg	0,44500	7/12	1/9
Mg	0,44500	3/4	1/9
Mg	0,44500	11/12	1/9
Mg	0,69450	0	1/9
Mg	0,69450	1/6	1/9
Mg	0,69450	1/3	1/9
Mg	0,69450	1/2	1/9
Mg	0,69450	2/3	1/9
Mg	0,69450	5/6	1/9
Mg	0,90500	1/12	1/9
Mg	0,90500	1/4	1/9
Mg	0,90500	5/12	1/9
Mg	0,90500	7/12	1/9
Mg	0,90500	3/4	1/9
Mg	0,90500	11/12	1/9
Mg	0,05545	0	7/18
Mg	0,05545	1/6	7/18
Mg	0,05545	1/3	7/18
Mg	0,05545	1/2	7/18
Mg	0,05545	2/3	7/18
Mg	0,05545	5/6	7/18
Mg	0,30540	1/12	7/18
Mg	0,30540	1/4	7/18
Mg	0,30540	5/12	7/18
Mg	0,30540	7/12	7/18
Mg	0,30540	3/4	7/18

Mg	0,30540	11/12	7/18
Mg	0,55500	0	7/18
Mg	0,55500	1/6	7/18
Mg	0,55500	1/3	7/18
Mg	0,55500	1/2	7/18
Mg	0,55500	2/3	7/18
Mg	0,55500	5/6	7/18
Mg	0,80500	1/12	7/18
Mg	0,80500	1/4	7/18
Mg	0,80500	5/12	7/18
Mg	0,80500	7/12	7/18
Mg	0,80500	3/4	7/18
Mg	0,80500	11/12	7/18
Mg	0,11100	1/12	17/18
Mg	0,11100	1/4	17/18
Mg	0,11100	5/12	17/18
Mg	0,11100	7/12	17/18
Mg	0,11100	3/4	17/18
Mg	0,11100	11/12	17/18
Mg	0,36100	0	17/18
Mg	0,36100	1/6	17/18
Mg	0,36100	1/3	17/18
Mg	0,36100	1/2	17/18
Mg	0,36100	2/3	17/18
Mg	0,36100	5/6	17/18
Mg	0,61100	1/12	17/18
Mg	0,61100	1/4	17/18
Mg	0,61100	5/12	17/18
Mg	0,61100	7/12	17/18
Mg	0,61100	3/4	17/18
Mg	0,61100	11/12	17/18
Mg	0,86100	0	17/18
Mg	0,86100	1/6	17/18
Mg	0,86100	1/3	17/18
Mg	0,86100	1/2	17/18
Mg	0,86100	2/3	17/18

Mg	0,86100	5/6	17/18
Mg	0,19450	1/12	7/9
Mg	0,19450	1/4	7/9
Mg	0,19450	5/12	7/9
Mg	0,19450	7/12	7/9
Mg	0,19450	3/4	7/9
Mg	0,19450	11/12	7/9
Mg	0,44500	0	7/9
Mg	0,44500	1/6	7/9
Mg	0,44500	1/3	7/9
Mg	0,44500	1/2	7/9
Mg	0,44500	2/3	7/9
Mg	0,44500	5/6	7/9
Mg	0,69450	1/12	7/9
Mg	0,69450	1/4	7/9
Mg	0,69450	5/12	7/9
Mg	0,69450	7/12	7/9
Mg	0,69450	3/4	7/9
Mg	0,69450	11/12	7/9
Zn	0,05545	0	8/9
Mg	0,05545	1/6	8/9
Zn	0,05545	1/3	8/9
Y	0,05545	1/2	8/9
Zn	0,05545	2/3	8/9
Mg	0,05545	5/6	8/9
Mg	0,30540	1/12	8/9
Y	0,30540	1/4	8/9
Mg	0,30540	5/12	8/9
Mg	0,30540	7/12	8/9
Y	0,30540	3/4	8/9
Mg	0,30540	11/12	8/9
Zn	0,55500	0	8/9
Mg	0,55500	1/6	8/9
Zn	0,55500	1/3	8/9
Y	0,55500	1/2	8/9
Zn	0,55500	2/3	8/9

Mg	0,55500	5/6	8/9
Mg	0,80500	1/12	8/9
Y	0,80500	1/4	8/9
Mg	0,80500	5/12	8/9
Mg	0,80500	7/12	8/9
Y	0,80500	3/4	8/9
Mg	0,80500	11/12	8/9
Y	0	1/12	5/6
Mg	0	1/4	5/6
Mg	0	5/12	5/6
Y	0	7/12	5/6
Mg	0	3/4	5/6
Mg	0	11/12	5/6
Mg	1/4	0	5/6
Zn	1/4	1/6	5/6
Y	1/4	1/3	5/6
Zn	1/4	1/2	5/6
Mg	1/4	2/3	5/6
Zn	1/4	5/6	5/6
Y	1/2	1/12	5/6
Mg	1/2	1/4	5/6
Mg	1/2	5/12	5/6
Y	1/2	7/12	5/6
Mg	1/2	3/4	5/6
Mg	1/2	11/12	5/6
Mg	3/4	0	5/6
Zn	3/4	1/6	5/6
Y	3/4	1/3	5/6
Zn	3/4	1/2	5/6
Mg	3/4	2/3	5/6
Zn	3/4	5/6	5/6
Mg	0	1/12	1/2
Y	0	1/4	1/2
Mg	0	5/12	1/2
Mg	0	7/12	1/2
Y	0	3/4	1/2

Mg	0	11/12	1/2
Zn	1/4	0	1/2
Mg	1/4	1/6	1/2
Zn	1/4	1/3	1/2
Y	1/4	1/2	1/2
Zn	1/4	2/3	1/2
Mg	1/4	5/6	1/2
Mg	1/2	1/12	1/2
Y	1/2	1/4	1/2
Mg	1/2	5/12	1/2
Mg	1/2	7/12	1/2
Y	1/2	3/4	1/2
Mg	1/2	11/12	1/2
Zn	3/4	0	1/2
Mg	3/4	1/6	1/2
Zn	3/4	1/3	1/2
Y	3/4	1/2	1/2
Zn	3/4	2/3	1/2
Mg	3/4	5/6	1/2
Mg	0,05545	0	5/9
Y	0,05545	1/6	5/9
Mg	0,05545	1/3	5/9
Mg	0,05545	1/2	5/9
Y	0,05545	2/3	5/9
Mg	0,05545	5/6	5/9
Mg	0,30540	1/12	5/9
Zn	0,30540	1/4	5/9
Y	0,30540	5/12	5/9
Zn	0,30540	7/12	5/9
Mg	0,30540	3/4	5/9
Zn	0,30540	11/12	5/9
Mg	0,55500	0	5/9
Y	0,55500	1/6	5/9
Mg	0,55500	1/3	5/9
Mg	0,55500	1/2	5/9
Y	0,55500	2/3	5/9

Mg	0,55500	5/6	5/9
Mg	0,80500	1/12	5/9
Zn	0,80500	1/4	5/9
Y	0,80500	5/12	5/9
Zn	0,80500	7/12	5/9
Mg	0,80500	3/4	5/9
Zn	0,80500	11/12	5/9
Mg	0,05545	0	2/9
Zn	0,05545	1/6	2/9
Y	0,05545	1/3	2/9
Zn	0,05545	1/2	2/9
Mg	0,05545	2/3	2/9
Zn	0,05545	5/6	2/9
Y	0,30540	1/12	2/9
Mg	0,30540	1/4	2/9
Mg	0,30540	5/12	2/9
Y	0,30540	7/12	2/9
Mg	0,30540	3/4	2/9
Mg	0,30540	11/12	2/9
Mg	0,55500	0	2/9
Zn	0,55500	1/6	2/9
Y	0,55500	1/3	2/9
Zn	0,55500	1/2	2/9
Mg	0,55500	2/3	2/9
Zn	0,55500	5/6	2/9
Y	0,80500	1/12	2/9
Mg	0,80500	1/4	2/9
Mg	0,80500	5/12	2/9
Y	0,80500	7/12	2/9
Mg	0,80500	3/4	2/9
Mg	0,80500	11/12	2/9
Mg	0	0	1/3
Mg	0	1/6	1/3
Mg	0	1/3	1/3
Mg	0	1/2	1/3
Mg	0	2/3	1/3

Mg	0	5/6	1/3
Mg	1/4	1/12	1/3
Mg	1/4	1/4	1/3
Mg	1/4	5/12	1/3
Mg	1/4	7/12	1/3
Mg	1/4	3/4	1/3
Mg	1/4	11/12	1/3
Mg	1/2	0	1/3
Mg	1/2	1/6	1/3
Mg	1/2	1/3	1/3
Mg	1/2	1/2	1/3
Mg	1/2	2/3	1/3
Mg	1/2	5/6	1/3
Mg	3/4	1/12	1/3
Mg	3/4	1/4	1/3
Mg	3/4	5/12	1/3
Mg	3/4	7/12	1/3
Mg	3/4	3/4	1/3
Mg	3/4	11/12	1/3
Mg	0,11100	0	5/18
Mg	0,11100	1/6	5/18
Mg	0,11100	1/3	5/18
Mg	0,11100	1/2	5/18
Mg	0,11100	2/3	5/18
Mg	0,11100	5/6	5/18
Mg	0,36100	1/12	5/18
Mg	0,36100	1/4	5/18
Mg	0,36100	5/12	5/18
Mg	0,36100	7/12	5/18
Mg	0,36100	3/4	5/18
Mg	0,36100	11/12	5/18
Mg	0,61100	0	5/18
Mg	0,61100	1/6	5/18
Mg	0,61100	1/3	5/18
Mg	0,61100	1/2	5/18
Mg	0,61100	2/3	5/18

---

Mg	0,61100	5/6	5/18
Mg	0,86100	1/12	5/18
Mg	0,86100	1/4	5/18
Mg	0,86100	5/12	5/18
Mg	0,86100	7/12	5/18
Mg	0,86100	3/4	5/18
Mg	0,86100	11/12	5/18
Mg	0,19450	1/12	4/9
Mg	0,19450	1/4	4/9
Mg	0,19450	5/12	4/9
Mg	0,19450	7/12	4/9
Mg	0,19450	3/4	4/9
Mg	0,19450	11/12	4/9
Mg	0,44500	0	4/9
Mg	0,44500	1/6	4/9
Mg	0,44500	1/3	4/9
Mg	0,44500	1/2	4/9
Mg	0,44500	2/3	4/9
Mg	0,44500	5/6	4/9
Mg	0,69450	1/12	4/9
Mg	0,69450	1/4	4/9
Mg	0,69450	5/12	4/9
Mg	0,69450	7/12	4/9
Mg	0,69450	3/4	4/9
Mg	0,69450	11/12	4/9
Mg	17/18	0	4/9
Mg	17/18	1/6	4/9
Mg	17/18	1/3	4/9
Mg	17/18	1/2	4/9
Mg	17/18	2/3	4/9
Mg	17/18	5/6	4/9
Mg	17/18	0	7/9
Mg	17/18	1/6	7/9
Mg	17/18	1/3	7/9
Mg	17/18	1/2	7/9
Mg	17/18	2/3	7/9

---

Mg	17/18	5/6	7/9
Mg	0,05545	1/12	13/18
Mg	0,05545	1/4	13/18
Mg	0,05545	5/12	13/18
Mg	0,05545	7/12	13/18
Mg	0,05545	3/4	13/18
Mg	0,05545	11/12	13/18
Mg	0,30540	0	13/18
Mg	0,30540	1/6	13/18
Mg	0,30540	1/3	13/18
Mg	0,30540	1/2	13/18
Mg	0,30540	2/3	13/18
Mg	0,30540	5/6	13/18
Mg	0,55500	1/12	13/18
Mg	0,55500	1/4	13/18
Mg	0,55500	5/12	13/18
Mg	0,55500	7/12	13/18
Mg	0,55500	3/4	13/18
Mg	0,55500	11/12	13/18
Mg	0,80500	0	13/18
Mg	0,80500	1/6	13/18
Mg	0,80500	1/3	13/18
Mg	0,80500	1/2	13/18
Mg	0,80500	2/3	13/18
Mg	0,80500	5/6	13/18
Mg	0	0	2/3
Mg	0	1/6	2/3
Mg	0	1/3	2/3
Mg	0	1/2	2/3
Mg	0	2/3	2/3
Mg	0	5/6	2/3
Mg	1/4	1/12	2/3
Mg	1/4	1/4	2/3
Mg	1/4	5/12	2/3
Mg	1/4	7/12	2/3
Mg	1/4	3/4	2/3

Mg	1/4	11/12	2/3
Mg	1/2	0	2/3
Mg	1/2	1/6	2/3
Mg	1/2	1/3	2/3
Mg	1/2	1/2	2/3
Mg	1/2	2/3	2/3
Mg	1/2	5/6	2/3
Mg	3/4	1/12	2/3
Mg	3/4	1/4	2/3
Mg	3/4	5/12	2/3
Mg	3/4	7/12	2/3
Mg	3/4	3/4	2/3
Mg	3/4	11/12	2/3
Mg	0,11100	1/12	11/18
Mg	0,11100	1/4	11/18
Mg	0,11100	5/12	11/18
Mg	0,11100	7/12	11/18
Mg	0,11100	3/4	11/18
Mg	0,11100	11/12	11/18
Mg	0,36100	0	11/18
Mg	0,36100	1/6	11/18
Mg	0,36100	1/3	11/18
Mg	0,36100	1/2	11/18
Mg	0,36100	2/3	11/18
Mg	0,36100	5/6	11/18
Mg	0,61100	1/12	11/18
Mg	0,61100	1/4	11/18
Mg	0,61100	5/12	11/18
Mg	0,61100	7/12	11/18
Mg	0,61100	3/4	11/18
Mg	0,61100	11/12	11/18
Mg	0,86100	0	11/18
Mg	0,86100	1/6	11/18
Mg	0,86100	1/3	11/18
Mg	0,86100	1/2	11/18
Mg	0,86100	2/3	11/18

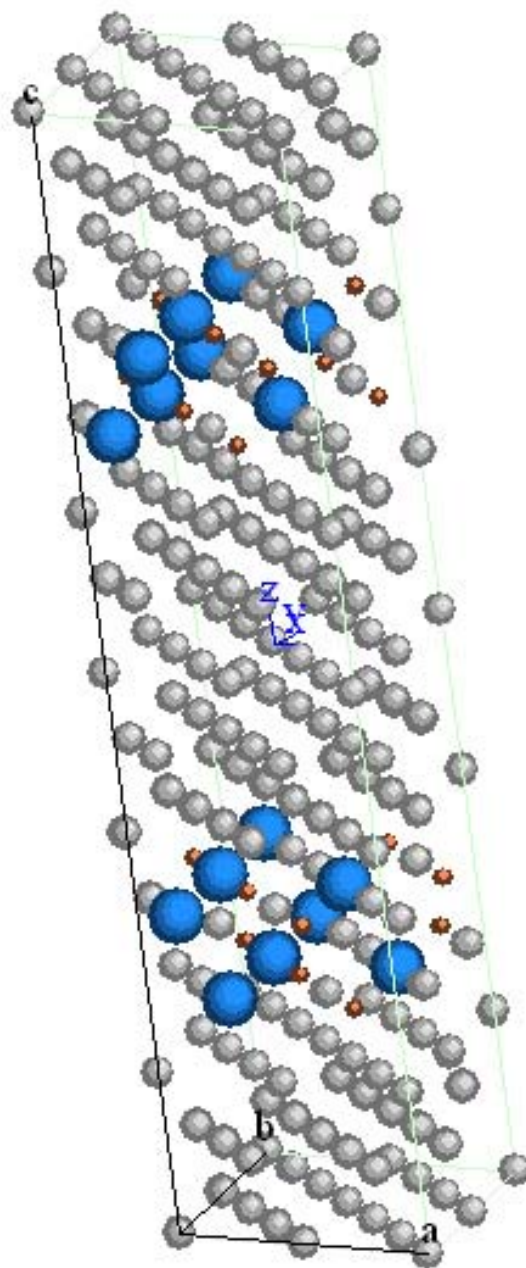
Mg	0,86100	5/6	11/18
----	---------	-----	-------

Estructura 14H

Red hexagonal:

$a=1,112\text{nm}$

$c=3,647\text{nm}$



Átomo	X	Y	Z
Mg	0	0	0
Mg	0	0	1/7
Mg	0	0	5/14
Mg	0	0	1/2
Mg	0	0	9/14
Mg	0	0	6/7
Mg	1/2	0	0
Mg	1/2	0	5/14
Mg	1/2	0	1/2
Mg	1/2	0	9/14
Mg	1/2	0	6/7
Mg	0	1/2	0
Mg	0	1/2	1/7
Mg	0	1/2	5/14
Mg	0	1/2	1/2
Mg	0	1/2	9/14
Mg	0	1/2	6/7
Mg	1/2	0	1/7
Mg	1/2	1/2	0
Mg	1/2	1/2	1/7
Mg	1/2	1/2	5/14
Mg	1/2	1/2	1/2
Mg	1/2	1/2	9/14
Mg	1/2	1/2	6/7
Mg	1/6	1/3	0
Mg	1/6	1/3	1/7
Mg	1/6	1/3	5/14
Mg	1/6	1/3	1/2
Mg	1/6	1/3	9/14
Mg	1/6	1/3	6/7
Mg	1/6	5/6	0
Mg	1/6	5/6	1/7

---

Mg	1/6	5/6	5/14
Mg	1/6	5/6	1/2
Mg	1/6	5/6	9/14
Mg	1/6	5/6	6/7
Mg	1/3	1/6	0
Mg	1/3	1/6	1/7
Mg	1/3	1/6	5/14
Mg	1/3	1/6	1/2
Mg	1/3	1/6	9/14
Mg	1/3	1/6	6/7
Mg	1/3	2/3	0
Mg	1/3	2/3	1/7
Mg	1/3	2/3	5/14
Mg	1/3	2/3	1/2
Mg	1/3	2/3	9/14
Mg	1/3	2/3	6/7
Mg	2/3	1/3	0
Mg	2/3	1/3	1/7
Mg	2/3	1/3	5/14
Mg	2/3	1/3	1/2
Mg	2/3	1/3	9/14
Mg	2/3	1/3	6/7
Mg	2/3	5/6	0
Mg	2/3	5/6	1/7
Mg	2/3	5/6	5/14
Mg	2/3	5/6	1/2
Mg	2/3	5/6	9/14
Mg	2/3	5/6	6/7
Mg	5/6	1/6	0
Mg	5/6	1/6	1/7
Mg	5/6	1/6	5/14
Mg	5/6	1/6	1/2
Mg	5/6	1/6	9/14
Mg	5/6	1/6	6/7
Mg	5/6	2/3	0
Mg	5/6	2/3	1/7

Mg	5/6	2/3	5/14
Mg	5/6	2/3	1/2
Mg	5/6	2/3	9/14
Mg	5/6	2/3	6/7
Zn	5/6	0	3/14
Zn	5/6	0	11/14
Mg	5/6	0	1/14
Mg	5/6	0	13/14
Zn	1/2	1/3	3/14
Zn	1/2	1/3	11/14
Mg	1/2	1/3	1/14
Mg	1/2	1/3	13/14
Zn	1/6	2/3	3/14
Zn	1/6	2/3	11/14
Mg	1/6	2/3	1/14
Mg	1/6	2/3	13/14
Y	1/3	0	3/14
Y	1/3	0	11/14
Mg	1/3	0	1/14
Mg	1/3	0	13/14
Y	1/3	1/2	3/14
Y	1/3	1/2	11/14
Mg	1/3	1/2	1/14
Mg	1/3	1/2	13/14
Y	5/6	1/2	3/14
Y	5/6	1/2	11/14
Mg	5/6	1/2	1/14
Mg	5/6	1/2	13/14
Mg	0	1/3	3/14
Mg	0	1/3	11/14
Mg	0	1/3	1/14
Mg	0	1/3	13/14
Mg	0	5/6	3/14
Mg	0	5/6	11/14
Mg	0	5/6	13/14
Mg	1/6	1/6	3/14

Mg	1/6	1/6	11/14
Mg	1/6	1/6	1/14
Mg	1/6	1/6	13/14
Mg	1/2	5/6	3/14
Mg	1/2	5/6	11/14
Mg	1/2	5/6	1/14
Mg	1/2	5/6	13/14
Mg	2/3	1/6	3/14
Mg	2/3	1/6	11/14
Mg	2/3	1/6	1/14
Mg	2/3	1/6	13/14
Mg	2/3	2/3	3/14
Mg	2/3	2/3	11/14
Mg	2/3	2/3	1/14
Mg	2/3	2/3	13/14
Zn	2/3	0	2/7
Zn	2/3	0	5/7
Mg	2/3	0	3/7
Mg	2/3	0	4/7
Zn	1/3	1/3	2/7
Zn	1/3	1/3	5/7
Mg	1/3	1/3	3/7
Mg	1/3	1/3	4/7
Y	1/6	0	2/7
Y	1/6	0	5/7
Mg	1/6	0	3/7
Mg	1/6	0	4/7
Y	1/6	1/2	2/7
Y	1/6	1/2	5/7
Mg	1/6	1/2	3/7
Mg	1/6	1/2	4/7
Y	2/3	1/2	2/7
Y	2/3	1/2	5/7
Mg	2/3	1/2	3/7
Mg	2/3	1/2	4/7
Mg	0	1/6	2/7

Mg	0	1/6	5/7
Mg	0	1/6	3/7
Mg	0	1/6	4/7
Mg	1/2	1/6	2/7
Mg	1/2	1/6	5/7
Mg	1/2	1/6	3/7
Mg	1/2	1/6	4/7
Mg	5/6	1/3	2/7
Mg	5/6	1/3	5/7
Mg	5/6	1/3	3/7
Mg	5/6	1/3	4/7
Mg	1/2	2/3	2/7
Mg	1/2	2/3	5/7
Mg	1/2	2/3	3/7
Mg	1/2	2/3	4/7
Mg	1/3	5/6	2/7
Mg	1/3	5/6	5/7
Mg	1/3	5/6	3/7
Mg	1/3	5/6	4/7
Mg	5/6	5/6	2/7
Mg	5/6	5/6	5/7
Mg	5/6	5/6	3/7
Mg	5/6	5/6	4/7

## FLUENCIA DE MATERIALES METALICOS

Las deformaciones elásticas y plásticas que sufren los materiales se suelen idealizar asumiendo que se producen de manera instantánea al aplicar la fuerza que las origina.

La deformación que puede desarrollarse posteriormente en algunas situaciones y que evoluciona con el tiempo, se conoce con el nombre de fluencia. La fluencia es, por tanto, un mecanismo de deformación en materiales gobernado por la fuerza aplicada, el tiempo y la temperatura.

Aunque muchas veces se compara con el límite elástico de un material, la fluencia debe tratarse de forma separada ya que:

- Se trata de un proceso activado térmicamente que puede darse a niveles de tensión inferiores al límite elástico del material a una temperatura dada.
- Es un proceso dependiente del tiempo mientras que el límite elástico depende únicamente de la tensión aplicada, en un intervalo determinado de velocidades de deformación

Así, en el ensayo de fluencia se produce la deformación del material con el tiempo a valores de tensión por debajo del límite elástico y en condiciones de temperatura constante elevada,  $\geq 0,5T_m$ . En estas condiciones se obtiene una evolución de la deformación con el tiempo que, en general, presenta tres estados o regiones, Figura A4-1.

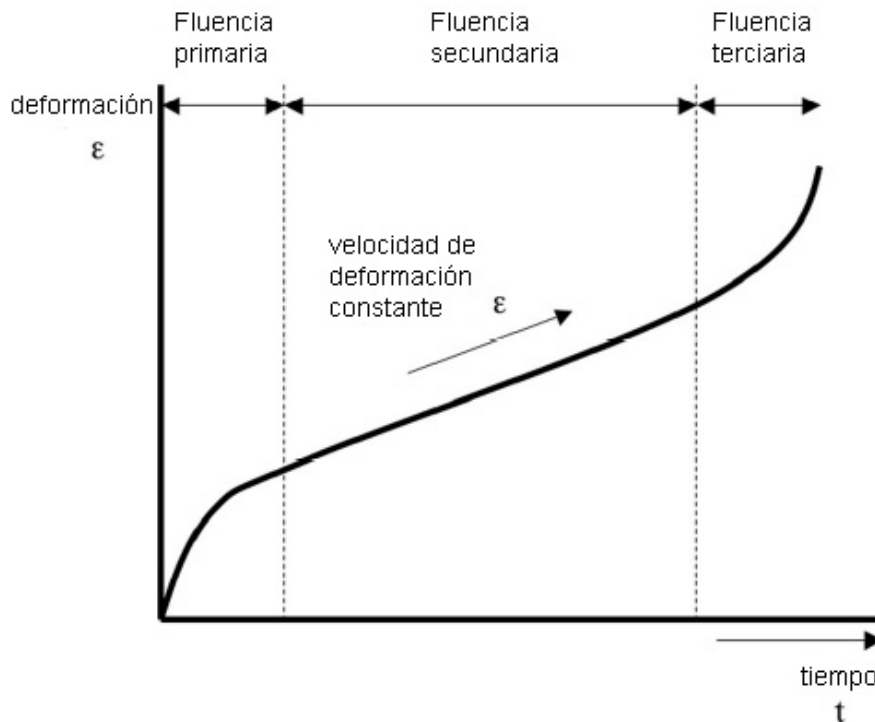


Figura A4-1. Curva hipotética de deformación frente al tiempo.

Los mecanismos de fluencia varían dependiendo del material, pero al estudio de la fluencia en el magnesio se le presta especial interés debido a su baja temperatura de fusión ( $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por lo que la temperatura necesaria para que se active la deformación por fluencia se encuentra próxima a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## MECANISMOS DE FLUENCIA

Los fenómenos de deformación por fluencia se atribuyen a características microestructurales y cristalográficas del material. Los mecanismos de fluencia dependen de las condiciones en las que tenga lugar la deformación. La base experimental del estudio de la fluencia es un simple ensayo de tracción a carga constante llevado a cabo a alta temperatura, para así obtener la dependencia de la

deformación con el tiempo a una tensión y temperatura dadas, como se indica en la curva de la Figura A4-1. La curva de fluencia presenta tres zonas conocidas como zonas de fluencia primaria, secundaria y terciaria. La evolución de la deformación con el tiempo en cada una de estas regiones viene dictada por la evolución microestructural del material. En el estado primario, tras una deformación instantánea  $\epsilon_0$ , la velocidad de deformación disminuye y la resistencia a fluencia aumenta por endurecimiento por deformación. El estado primario de la fluencia es difícil de analizar debido a que las dislocaciones acumuladas en el material comienzan a moverse rápidamente por efecto de la tensión aplicada y la energía térmica. Es evidente que este primer estado se verá influenciado por la cantidad de deformación primaria (ej; trabajo en frío) y con la facilidad de deslizamiento de las dislocaciones. Este estado termina cuando las dislocaciones se aniquilan y/o se anclan en los obstáculos y quedan inmovilizadas [1]. La velocidad de deformación cae considerablemente debido a este efecto, pero la tensión y la energía térmica son suficientes como para alcanzar el estado estacionario en el que la velocidad de deformación se mantiene constante (fluencia secundaria o estado estacionario). En este estado se alcanza un valor constante de la densidad de dislocaciones y de su velocidad de movimiento y la velocidad de deformación está relacionada con la tensión de manera potencial [2]. Finalmente, en el estado terciario se produce una progresiva acumulación de daño en el material y la velocidad de deformación aumenta rápidamente con el tiempo, hasta que se produce la fractura del material. En esta etapa se produce evolución microestructural (engrosamiento de las partículas de precipitados o segundas fases, crecimiento de grano, etc.), daño interno del material y la formación de cavidades en

las zonas más deformadas y como consecuencia el material colapsa y la velocidad de deformación aumenta hasta la rotura. Es evidente que la microestructura influye notablemente en la deformación por fluencia y es ésta la que impone los mecanismos de deformación que actúan.

El estudio de los mecanismos de deformación se realiza habitualmente en el estado estacionario ya que es donde tiene lugar la mayor parte de la deformación. Además en estas condiciones el problema se simplifica considerablemente. En este estado la velocidad de deformación es casi constante ( $\dot{\epsilon}=k\dot{t}$ ) ya que existe un balance entre el endurecimiento por deformación ( $h = \partial\sigma / \partial\epsilon$ ) y la velocidad de recuperación térmica por la reorganización y aniquilación de dislocaciones ( $r = -\partial\sigma / \partial t$ ). Este balance solo se da cuando la velocidad de endurecimiento por deformación es lo bastante lenta y la velocidad de recuperación lo bastante rápida.

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{r}{h} = -\frac{\partial\sigma / \partial t}{\partial\sigma / \partial\epsilon} \quad (1)$$

Este valor mínimo de velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_s$  suele ser usado como parámetro de diseño.

Se acepta de manera general que el estado estacionario de la velocidad de fluencia secundaria,  $\dot{\epsilon}_s$ , se describe por una ley potencial en los rangos de interés de tensión ( $\sigma$ ) y de temperatura (T) [3]:

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n \exp(Q/RT) \quad (2)$$

donde  $\sigma$  es la tensión aplicada al material, T la temperatura de ensayo, R es la constante de los gases, n se conoce como el exponente de tensión de fluencia (que se corresponde con el inverso de la sensibilidad a la velocidad de deformación), Q la energía de activación del proceso (en el caso de aleaciones metálicas coincide con la de autodifusión de la matriz) y A es una constante con unidades de  $s^{-1}$ . Esta descripción del comportamiento en fluencia de un material es válido para un rango de tensiones en el que típicamente  $\sigma < 10^{-3}$  GPa [4]. En el caso de las aleaciones de magnesio son  $\sigma = 20$  a 100 MPa y  $T = 100$  a 250 °C. A valores de tensión más elevados la ecuación potencial de la fluencia deja de ser válida obteniéndose un comportamiento exponencial de la velocidad de deformación con la tensión aplicada [4].

Para determinar los mecanismos de deformación que actúan en el estado estacionario de fluencia es necesario identificar los parámetros n y Q. Los valores del exponente de tensión n se obtienen representando  $\log \dot{\epsilon}$  frente al  $\log \sigma$ . Representando  $\ln \dot{\epsilon}$  frente a  $1/T$  se obtiene el valor de la energía de activación Q. Los valores de n y Q están relacionados con los mecanismos de fluencia que operan en este rango y varían en función de la temperatura y la tensión.

Los mapas de tensión y temperaturas normalizadas (Figura A4-2) [5] muestran las distintas regiones de fluencia: fluencia por movimiento de dislocaciones que tiene lugar a altas tensiones, donde la velocidad de deformación sigue una ley potencial dependiente de la tensión. La región de fluencia difusional a alta temperatura, con una dependencia lineal de la velocidad de deformación con la tensión y la región de

deslizamiento de fronteras de grano que tiene lugar a altas temperaturas y bajas velocidades de deformación. Los mecanismos de fluencia a nivel microscópico son mecanismos de recuperación que quedan resumidos en la Tabla 4-1.

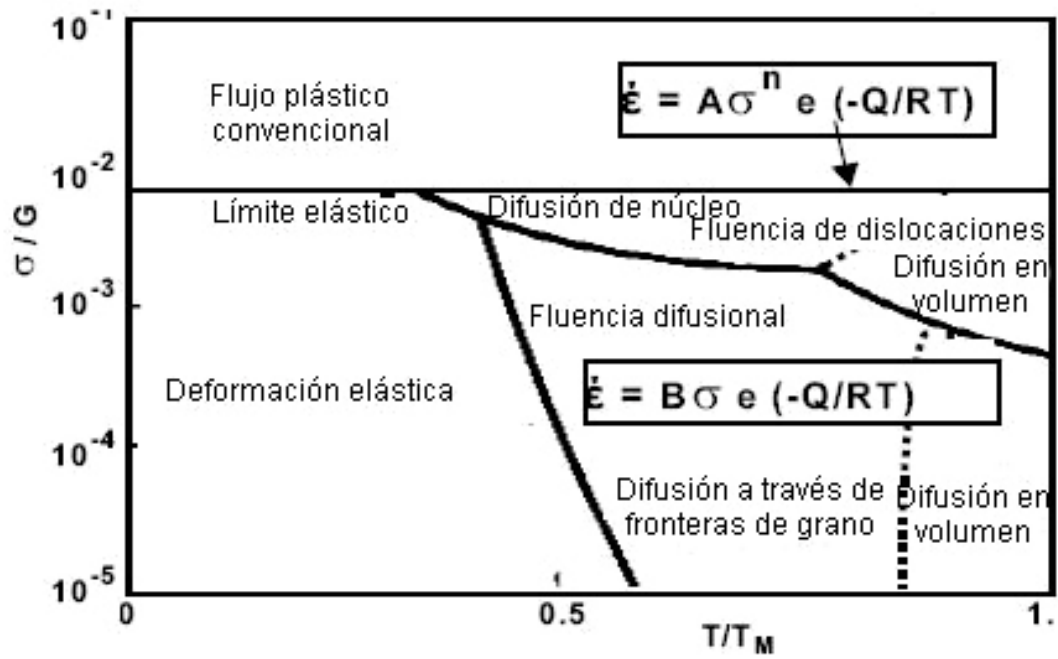


Figura A4-2. Mapa tension-temperatura normalizadas con las distintas regiones de deformación.

**Tabla 4-1. Mecanismos de fluencia**

Temperaturas bajas e intermedias: Recuperación activada por la tensión.	Altas temperaturas: Recuperación activada térmicamente	
	Fluencia por movimiento de dislocaciones	Fluencia difusional
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estructuras de subgrano: En las estructuras HC como el Mg, están alargadas y paralelas a los límites de grano.</li> <li>- En el Mg hay maclaje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intersección de dislocaciones</li> <li>- Trepado de dislocaciones</li> <li>- Movimiento de atmósferas de dislocaciones</li> <li>- Deslizamiento cruzado</li> <li>- Cizalla de borde de grano</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difusión rápida a través de núcleos de dislocación y de las fronteras de grano</li> <li>- Difusión en volumen (vacantes e intersticiales)</li> <li>- <math>T &gt; 0.4T_M</math></li> <li>- <math>n \sim 1</math></li> </ul>

**COMPORTAMIENTO EN FLUENCIA DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (MCMMS). TENSIÓN UMBRAL**

La introducción del refuerzo en una matriz metálica mejora el comportamiento en fluencia de las aleaciones sin reforzar. Dentro de estas partículas duras se incluyen las fibras y los whiskers como el C y la  $Al_2O_3$ . También se incluyen partículas como el Si, SiC y  $B_4C$  [6,7]. El tamaño, morfología, distribución del refuerzo y la intercara entre la matriz y el refuerzo tienen una gran influencia en las propiedades de fluencia. La presencia del refuerzo se refleja en un aumento de los valores de  $n$  y  $Q$  en la ecuación (2) respecto a los valores típicos de las aleaciones convencionales. La fase de refuerzo únicamente sufre deformación elástica. Puesto que la deformación plástica se produce en la matriz metálica, el comportamiento de los materiales compuestos

debería venir descrito por los valores de las aleaciones metálicas. Por lo tanto, para describir el efecto de la presencia del refuerzo en estos materiales, es necesario normalizar estos elevados valores a los de las aleaciones convencionales. De esta manera es posible conocer la contribución del refuerzo al fenómeno de fluencia cuantificando su influencia en el aumento de los parámetros de  $n$  y  $Q$ .

Entre los métodos mas destacados de normalización de los valores de los exponentes y energías de activación de materiales compuestos a los de aleaciones metálicas se encuentran los modelos micronuméricos, el modelo  $n$  y el concepto de tensión umbral. Los modelos micronuméricos, como el de Dutta y cols. [8] y el de Dlouhy y cols. [9], utilizan expresiones fenomenológicas que ligan la velocidad de deformación con las condiciones de ensayo, teniendo en cuenta ciertos aspectos microestructurales de los materiales. Una de sus premisas fundamentales es que la existencia de un estado estacionario exige que se produzca la difusión y el deslizamiento en la intercara matriz-refuerzo o la constancia de volumen [10].

En el modelo de Carreño y col. [11] se muestra, a partir de resultados experimentales, que la contribución del refuerzo consiste en aumentar el valor del exponente de la tensión. Sin embargo, es necesario establecer una base microestructural a esos resultados.

Sin duda, entre los métodos que normalizan los elevados valores del exponente  $n$  y de energía de activación  $Q$  de fluencia, destaca el concepto de tensión umbral [12-14] que es el más ampliamente aceptado y utilizado para estudiar el comportamiento en fluencia de materiales compuestos. La idea básica consiste en introducir en la

ecuación (2), una tensión umbral,  $\sigma_0$ , que caracteriza el efecto del refuerzo en el comportamiento en fluencia del material, obteniéndose la ecuación:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{E} \right)^n \exp\left(-Q/RT\right) \quad (3)$$

La presencia de esta tensión umbral en la ecuación (3) normaliza de manera natural los elevados valores de  $n$  y  $Q$  a los de las aleaciones metálicas. Aunque no se han encontrado hasta el momento evidencias microestructurales suficientemente sólidas que demuestren su existencia, sí que se tienen indicios que apuntan a la existencia de la tensión umbral, pero aún se deben realizar esfuerzos que establezcan de manera clara esta relación.

## REFERENCIAS

- [1] E. Nes, *Pro. Mat. Sci.* 41(1998)129.
- [2] O.D. Sherby, A.K. Miller, *J. Eng. Mat. Tech.* 101(1979)387.
- [3] O.D. Sherby, J.L. Lytton, J.E. Dorn, *Acta Metal.* 5(1957)219.
- [4] H.J. Frost, F. Asbhy “Deformation-Mechanism map”. Capítulo 2. Pergamon Press 1982
- [5] M.O. Pekguleryuz, A.A. Kaya, *Adv. Eng. Mater. DGM* 5(2004)866.
- [6] K.U. Kainer: “Compuestos metálicos”, Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [7] H.Z. Ye, X.Y. Liu, *J. Mater. Sci.* 39(2004)6153.
- [8] Dutta I, *Acta Mater.* 48(2000)1055.
- [9] A. Dlouhy, G. Eggeler, N. Merk, *Acta Metall. Mater.* 43(1995)535.
- [10] A. Madgwick, T. Mori, P.J. Whithers, K. Wakashima, *Mechanism of Mat.* 33(2001)493.
- [11] F. Carreño, O.A. Ruano, *Met. Trans. A* 29(1998)1.
- [12] Y. Li, F.A. Mohamed, *Acta Mater.* 45(1997)4775.
- [13] Y. Li, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 47(1999)3395.
- [14] G. González-Doncel, O.D. Sherby, *Acta Metall. Mater.* 41(1993)2797.

**ANEXOS**

## The evolution of internal strain in Mg–Y–Zn alloys with a long period stacking ordered structure

E. Oñorbe,<sup>a,\*</sup> G. Garcés,<sup>a</sup> P. Pérez,<sup>a</sup> S. Cabezas,<sup>a</sup> M. Klaus,<sup>b</sup> C. Genzel,<sup>b</sup>  
E. Frutos<sup>a</sup> and P. Adeva<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Physical Metallurgy, National Centre for Metallurgical Research CENIM-CSIC,  
Av. De Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin, Glienicker Str. 100, 14109 Berlin, Germany

Received 15 June 2011; revised 6 July 2011; accepted 7 July 2011

Available online 14 July 2011

Synchrotron radiation diffraction has been used to evaluate the evolution of internal elastic strains within the magnesium and the long period stacking ordered (LPSO) phase in an Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>0.5</sub> (at.%) alloy during in situ tensile testing. During plastic deformation, the LPSO phase carries an additional load transferred by magnesium grains due to its higher Young's modulus.  
© 2011 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Magnesium alloys; Long period stacking ordered structure; Synchrotron radiation; Internal stresses

Mg–Y–Zn alloys with an atomic Y/Zn ratio of 2:1 have attracted considerable attention due to the presence of long period stacking ordered (LPSO) structures that provide excellent mechanical properties. Inoue et al. [1] developed a Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy by warm extrusion of rapid solidified powders at 300 °C that exhibited a high yield strength (about 610 MPa) with 5% elongation at room temperature. The high strength of this alloy arises from its fine grain size and the presence of the LPSO structure.

Recently, Yamasaki et al. [2] developed extruded Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloys that combine a high yield stress (around 350 MPa) with appreciable ductility (around 8%) by controlling the cooling rate during casting. The microstructure is characterized by three different regions: fine dynamically recrystallized  $\alpha$ -Mg grains with random orientation; hot-worked coarse  $\alpha$ -Mg grains with a strong basal texture; and grains of a fiber-shaped LPSO phase. While the fine magnesium grain areas contribute to the improvement in ductility, the coarse  $\alpha$ -Mg grains as well as the LPSO phase contribute to the mechanical strength of the alloy.

Some authors have proposed that the Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy behaves as a metal matrix composite in which

the LPSO phase acts as the reinforcement [3]. In metal matrix composites, the matrix transfers part of its load to the reinforcement due to its higher Young's modulus. The LPSO phase has been reported to present a higher Young's modulus compared to the magnesium matrix (67 and 40 GPa, respectively) [4]. However, there is no experimental evidence of such a load transfer occurring in this kind of alloy. Neutron or synchrotron radiation diffraction has been shown to be a viable technique for the measurement of mean (i.e. volume-averaged) phase stresses in the matrix of whisker-, particle- and continuous-fibre-reinforced metal matrix composites [5,6]. The present paper examines whether the LPSO behaves as a reinforcement-accepting part of the matrix load. For this purpose, the evolution of the internal strains have been measured during in situ tensile tests of an Mg–LPSO system using synchrotron radiation diffraction.

Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>0.5</sub> (at.%) alloy was prepared by melting high-purity elemental Mg and Zn and Mg–20% Gd (wt.%) and Mg–22% Y (wt.%) master alloys in an electric resistance furnace. The alloy was cast in a 42 mm diameter cylindrical steel mould. The cast rods were then extruded at 450 °C, employing an extrusion ratio of 18:1. The microstructure of the alloy was studied before and after in situ tensile experiments by scanning electron microscopy.

Young's modulus and the hardness of the matrix and LPSO phase were determined with Micro Materials

\* Corresponding author. Tel.: +34 915 538 900x210; fax: +34 915 347 425; e-mail: [elvionorbe@gmail.com](mailto:elvionorbe@gmail.com)

# Effect of the LPSO volume fraction on the microstructure and mechanical properties of Mg–Y<sub>2x</sub>–Zn<sub>x</sub> alloys

E. Oñorbe · G. Garcés · P. Pérez · P. Adeva

Received: 25 May 2011 / Accepted: 24 August 2011 / Published online: 7 September 2011  
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

**Abstract** The influence of the volume fraction of long-period stacking ordered structure (LPSO) on the microstructure and mechanical properties in three extruded Mg<sub>100-3x</sub>Y<sub>2x</sub>Zn<sub>x</sub> alloys ( $x = 0.5, 1$  and  $1.5$  at.%) has been studied. Two structures of LPSO phase coexist in these extruded alloys, 18R and 14H. The 18R structure transforms to 14H structure gradually in the course of the extrusion process. For the three alloys, the grain size in the vicinity of LPSO phase particles is refined because of a particle-stimulated nucleation (PSN) mechanism. The reinforcing effect of the LPSO phase is active up to 523 K. Above this temperature, grain size effect becomes important. Accordingly, MgY<sub>1</sub>Zn<sub>0.5</sub> extruded alloy shows the Highest mechanical strength for temperatures greater than 523 K.

## Introduction

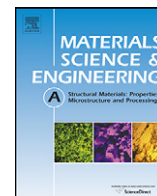
The use of magnesium alloys as structural materials has been motivated because of increasing social awareness of the need of energy saving and material recyclability. However, their industrial applications have been limited because conventional magnesium alloys show poor corrosion resistance, poor ductility and low mechanical and creep resistance. All these disadvantages limit their use for structural applications [1].

The addition of yttrium and/or rare-earth elements to magnesium improves its mechanical strength at room and high temperatures because of the fine dispersion of intermetallic second-phases. In the last decades, different systems based on magnesium–yttrium/rare earth elements have been developed, such as AE, WE and EZ alloys. These systems have shown a higher creep resistance than other commercial magnesium alloys [2].

The Mg–Zn–Y system seems particularly promising because it exhibits a higher mechanical performance with respect to commercial alloys based on the binary Mg–Zn system. The addition of yttrium promotes the formation of intermetallic phases whose stability is retained up to high temperature [3]. Depending on the atomic Zn/Y ratio, different ternary phases can be formed: I-phase Mg<sub>3</sub>YZn<sub>6</sub> (icosahedral), W-phase Mg<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub> (fcc), H-phase MgYZn<sub>3</sub> (hexagonal) or Z-phase Mg<sub>12</sub>YZn (hexagonal) [3–7].

Inoue et al. [7] developed a Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy by warm extrusion of rapid solidified powders at 573 K that exhibited a high yield strength, about 610 MPa, with 5% of elongation at room temperature. The high strength of this alloy arises from their fine grain size and the presence of a long-period stacking ordered structure (LPSO). This phase forms when the atomic Y/Zn ratio in the Mg–Zn–Y system is 2:1. The LPSO phase consists of a solid solution of Y and Zn in a magnesium matrix where these atoms are placed periodically in the magnesium basal planes forming an ordered structure [8]. Different LPSO structures have been reported in the bibliography, i.e., 6H, 10H, 14H, 18R and 24R [9–11] depending of the thermal history of the material. The 18R structure, which is the most commonly observed, presents the same structure of the X-Mg<sub>12</sub>YZn phase reported by Luo et al. [12]. Recently, Zhu et al. [13] have concluded that 6H-stacking sequence is a segment of the stacking in the 18R unit cell.

E. Oñorbe (✉) · G. Garcés · P. Pérez · P. Adeva  
Department of Physical Metallurgy, Nacional Center for Metallurgical Research, CENIM-CSIC. Av. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spain  
e-mail: elvionorbe@gmail.com



## Effect of microstructure on creep behaviour of cast Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy

G. Garcés<sup>a,\*</sup>, E. Oñorbe<sup>a</sup>, F. Dobes<sup>b</sup>, P. Pérez<sup>a</sup>, J.M. Antoranz<sup>c</sup>, P. Adeva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physical Metallurgy, National Center for Metallurgical Research, CENIM-CSIC, Av. Gregorio del Amo n° 8, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, Žitkova 22, 616 62 Brno, Czech Republic

<sup>c</sup> Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid. Pza. Cardenal Cisneros 3, 28040 Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 September 2011

Received in revised form

29 December 2011

Accepted 2 January 2012

Available online 18 January 2012

#### Keywords:

Mechanical characterization

Magnesium alloys

Casting

Creep

### ABSTRACT

The creep resistance of the Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy in the as-cast condition and after a isochronal thermal treatment up to 560 °C is evaluated from 200 °C to 350 °C. The as-cast alloy shows a microstructure characterized by magnesium dendrites and a Long-Period Stacking Ordered Structure in the interdendritic regions. The heat treated alloy shows a fully lamellar structure within magnesium grains. In both cases, the stress dependence of the creep rate presents two different regions. For low temperature and/or high strain rates, the creep behaviour shows a high stress exponent ( $n = 11$ ) and high activation energy. The alloy behaves as a metal matrix composite where the magnesium matrix transfers part of its load to the LPSO-phase. Moreover, the lamellar structure within the magnesium grains in the thermal treated alloy results in an additional barrier against creep deformation. At high temperature and/or low strain rates, creep is controlled by non-basal dislocation slip. The cast alloy showed higher creep resistance than the heat treated alloy at low stresses since the diffusion of Zn and Y atoms nucleate at Shockley partial dislocations inhibiting their movements.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The automotive industry is under increasing pressure to reduce both fuel consumption and the level of harmful emissions in the atmosphere. Reducing the overall weight of vehicles is the key to achieving these goals and magnesium alloys, with their low density, may often be a viable solution to this problem. Automotive use of magnesium is currently limited to a few select applications such as the instrument panel, the steering wheel, and the valve cover. Major growth areas in automotive use for Mg alloys are the powertrain applications, namely, the transmission case and the engine block. These applications require good high temperature performance under service conditions of 150–200 °C and stresses in the range of 50–70 MPa [1].

Commercial magnesium alloys do not possess this required high temperature performance and so there is a great interest in developing new magnesium systems with superior creep resistance at intermediate temperatures. The addition of yttrium and/or rare-earth elements to magnesium has shown an improvement in its creep resistance due to the presence of stable phases and precipitates at high temperature [1–9].

Recently, the Mg–Zn–Y system with Long-Period Stacking Ordered Structures (LPSO) has attracted much attention. Inoue et al.

[10] developed the Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy by warm extrusion of rapid solidified powders at 300 °C that exhibited a yield strength of about 610 MPa. This LPSO structure is a solid solution of Y and Zn in a magnesium matrix where these atoms are placed periodically in the magnesium basal planes forming ordered structures [11].

The LPSO phase presents a higher Young modulus compared to the magnesium matrix, 40 and 67 GPa for the magnesium matrix and the LPSO phase, respectively [12,13], and also shows appreciable ductility. Moreover, during high temperature deformation, kinks were initiated in the alloy and, to some extent, accommodated the strain when stress was loaded parallel to the (0001) plane, in which case the Schmid factor for basal slip was negligible. Kink deformation is an essential mechanism for generating homogeneous strain in crystals and which to some extent contributes to the ductility. During the kinking process, dislocations are accumulated inside the LPSO phase, which increases their hardness considerably [14].

Different LPSO structures have been reported in the bibliography, i.e., 6H, 10R, 14R, 18R and 24R [11,12,15–18] depending on the thermal history of the sample. The 18R structure is observed mainly in as-cast condition. However, it is not stable at high temperature and is gradually replaced by 14H structures [18]. Moreover, Zhu et al. [19] have also reported the formation of long plates with a 14H structure within the magnesium grain on to the basal plane. They often nucleate at grain boundaries and they are associated with Shockley partial dislocations  $b = \pm 1/3(1 \bar{1} 00)$ . In MgGd<sub>1</sub>Zn<sub>0.4</sub> (at.%) alloys, 14H long plates ( $\gamma$  precipitates) are also formed

\* Corresponding author.

E-mail address: [ggarces@cenim.csic.es](mailto:ggarces@cenim.csic.es) (G. Garcés).

# HIGH TEMPERATURE MECHANICAL BEHAVIOR OF EXTRUDED MgY<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) ALLOY

E. Oñorbe<sup>a</sup>, G. Garcés<sup>a</sup>, F. Dobes<sup>b</sup>, P. Pérez<sup>a</sup> and P. Adeva<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Physical Metallurgy. National Centre for Metallurgical Research. CENIM-CSIC. Av. Gregorio del Amo n°8. 28040 Madrid. Spain

<sup>b</sup>Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic  
Žižkova 22, 616 62 Brno, Czech Republic

## Abstract

The high temperature mechanical behavior of an extruded Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> (at.%) alloy is evaluated from 473 to 673 K (200 to 400 °C). The microstructure of the extruded alloy is characterized by LPSO elongated particles within the magnesium matrix. At low temperature and high strain rates, its creep behavior shows a high stress exponent (n=11) and high activation energy. The alloy behaves as a metal matrix composite where the magnesium matrix transfers part of its load to the LPSO phase. At high temperature and/or low stresses, creep is controlled by non-basal dislocation slip. At intermediate and high strain rates at 673 K (400 °C) and at intermediate strain rates between 623 and 673 K (350 and 400 °C) the extruded alloy shows superplastic deformation with elongations of more than 200 %. Cracking of coarse LPSO second phase particles and their subsequent distribution in the magnesium matrix takes place during superplastic deformation, preventing magnesium grain growth.