



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**OBTENCIÓN DE ALEACIONES DE MAGNESIO TIPO  
AZ POR PULVIMETALURGÍA Y PRENSADO  
ISOSTÁTICO EN CALIENTE**

**Yineth Patricia Galindez Buesaquillo**

**Tutor: Félix Echeverría**

**Universidad de Antioquia**

**Facultad de Ingeniería, Departamento de materiales,  
Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de  
Materiales (CIDEMAT)**

**Medellín, Colombia**

**2020**



Obtención de aleaciones de magnesio tipo AZ por pulvimetalurgia y prensado isostático en caliente

Yineth Patricia Galindez Buesaquillo

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de:

**Magister en Ingeniería de Materiales**

Director. Félix Echeverría

Yineth Patricia Galindez, Ingeniera de Materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Departamento de materiales, Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT)

Ciudad, Colombia

2020

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco primero a Dios, por haberme permitido culminar este peldaño de mi proyecto de vida, por haberme dado la fortaleza y sabiduría necesarias para saber actuar y afrontar con éxito todos los obstáculos que se presentaron en el camino, por abrir mi mente y acompañarme en todo momento.

A mi esposo, Guido Cantero, gracias por su paciencia, apoyo incondicional, por ser mi polo a tierra y por el acompañamiento en cada momento de esta etapa.

A mis padres por ser mi ejemplo a seguir, por sus enseñanzas, por confiar en mí y apoyarme totalmente en todos los proyectos de mi vida, a mis hermanos por estar siempre a pesar de la distancia.

Agradezco profundamente al profesor Félix Echeverría por brindarme la oportunidad de pertenecer al grupo CIDEMAT, por su confianza, por ser mi tutor, infinitas gracias por compartir su conocimiento y experiencia, por el acompañamiento en la realización de este trabajo de maestría. Igualmente, agradecerle a la profesora Maryory Gómez, por ser quien deposito su confianza en mí, gracias a ella por abrirme las puertas en el grupo, por su apoyo absoluto, por su nobleza y enseñanzas para la vida académica, profesional y personal. A todos los profesores que pertenecen al grupo CIDEMAT, por compartir su conocimiento para ser cada día mejor en el camino científico.

A todas las personas del grupo CIDEMAT que de una u otra manera estuvieron ayudándome, compartiendo sus conocimientos a lo largo de mi recorrido en el laboratorio y la universidad. A Marllory Isaza quien ha sido una compañera y amiga incondicional, Nathaly Arias, Diego Carrillo, por estar a mi lado y brindarme en su momento un buen consejo, una buena tertulia o un “detente piensa de nuevo”, para reorientar mis conceptos.

Al excelente grupo de investigación de magnesio, gracias por el apoyo, no fue fácil, pero valió la pena, todo el esfuerzo puesto para lograr el cumplimiento de los objetivos.

Mil gracias de corazón a todas las personas, ha sido una excelente experiencia en el ámbito investigativo y personal.

## RESUMEN

Se molieron polvos comerciales de magnesio y aleación de magnesio AZ91, se estudió el efecto de la molienda de alta energía (MAE) sobre la morfología de los polvos, la composición química, el tamaño del cristalito y la compactación de diferentes mezclas para obtener piezas de aleaciones AZ31, AZ61 y AZ91. Los resultados mostraron que a medida que aumenta la velocidad y el tiempo de molienda, la aleación AZ91, así como los polvos de Mg se deformaron y se fracturaron hasta tamaños inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Los patrones de difracción de rayos X para ambos polvos que se molieron por separado (Mg y AZ91), revelaron que el proceso de molienda indujo cambios en las fases  $\alpha\text{-Mg}$  y  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Al aumentar la velocidad de molienda, el tamaño del cristalito disminuye hasta en un 70% para los polvos AZ91 y en un 80% para los polvos de magnesio. Se realizó una compactación a 600 MPa para obtener piezas de 10x5x5 mm, logrando densidades relativas superiores al 85%; luego, las muestras fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas midiendo nuevamente tanto la densidad como la dureza, obteniendo valores en la dureza hasta de 84.3 HR15T para las muestras sinterizadas a 450°C- 5h, con los cuales se realizaron cálculos teóricos de resistencia a tracción, encontrando resultados muy alentadores para las tres aleaciones de Mg.

Seguidamente, fueron seleccionadas las temperaturas de 550 y 600°C para ser evaluadas en prensado isostático en caliente (HIP) bajo una presión de 14500 psi. Luego de realizar este proceso, se alcanzaron densidades relativas hasta de 99% y cambios microestructurales asociadas a la MAE, específicamente a la variación en la velocidad. Para las aleaciones AZ con 900 rpm, se presentó una precipitación homogénea de la fase  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , mientras que para las aleaciones con molienda a 600 rpm se exhibió esta fase separada en forma laminar, este comportamiento se atribuyó a la alta densidad de dislocaciones, defectos cristalinos que condujo a una mejor difusión y homogenización de los precipitados en las aleaciones con molienda a 900 rpm. Los Resultados de dureza Rockwell B superficial y Vickers fueron comparables con los reportados en la literatura por procesos de fundición.

Para realizar las pruebas de tracción y fatiga, fue necesario escalar el proceso, produciendo muestras más grandes de 60x8x8 mm. Debido a la presencia de grietas en las probetas, se usó una presión de compactación menor a 600 MPa, conllevando a realizar cambios en la

temperatura y tiempo de sinterización por HIP, lo que provocó un aumento en la precipitación de la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, ocasionando una reducción en los resultados de dureza con respecto a los obtenidos con anterioridad. Los valores de densidad relativa estuvieron entre 92 y 94% con resistencias a tracción iguales y/o superiores a las obtenidas por fundición en las aleaciones AZ91. Usando los modelos propuestos por Goodman, Gerber y Soderberg, con un esfuerzo máximo de 100 MPa se obtuvo una resistencia a fatiga de 51,34 y 69 MPa respectivamente para la aleación AZ91-900, sin daño en la muestra después de 10<sup>7</sup> ciclos.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPITULO 1</b> .....	10
1.    INTRODUCCIÓN .....	10
2.    PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	11
3.    OBJETIVOS .....	13
3.1.    Objetivo General.....	13
3.2.    Objetivos específicos .....	13
4.    MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE.....	14
4.1.    El magnesio y sus aleaciones.....	14
4.2.    Aleaciones de Magnesio Tipo AZ.....	16
4.3.    Aplicaciones de las aleaciones de magnesio tipo AZ.....	17
4.4.    Proceso de pulvimetalurgia en aleaciones de magnesio .....	18
4.5.    Avances de la pulvimetalurgia (PM) en aleaciones de magnesio tipo AZ.....	20
4.6.    Proceso isostático en caliente (HIP) .....	21
<b>CAPITULO 2</b> .....	23
5.    PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	23
5.1.    Materias primas .....	23
5.2.    Molienda de alta energía (MAE) .....	24

5.3.	Mezcla .....	26
5.4.	Compactación .....	26
5.5.	Obtención de aleaciones sinterizadas .....	27
5.6.	Sinterización por prensado isostático en caliente (HIP).....	27
5.7.	Caracterización química, morfológica y microestructural .....	28
5.8.	Medidas de dureza .....	29
<b>CAPITULO 3 .....</b>		<b>29</b>
6.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>29</b>
6.1.	Molienda de alta energía (MAE) .....	29
6.2.	Compactación .....	44
6.3.	Sinterización de las piezas compactadas de 10x5x5 mm, en horno tubular... 47	
6.4.	Medición de dureza para las muestras sinterizadas en horno .....	52
6.5.	Sinterización por HIP para las muestras AZ de 10x5x5 mm .....	55
<b>CAPITULO 4 .....</b>		<b>68</b>
7.	<b>ESCALAMIENTO .....</b>	<b>68</b>
7.1.	Compactación en verde de los polvos AZ.....	69
7.2.	Sinterización de las muestras AZ compactadas por HIP .....	72
8.	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>88</b>
9.	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>89</b>

### **LISTA DE TABLAS**

<b>CAPITULO 1 .....</b>	<b>10</b>
<b>CAPITULO 2 .....</b>	<b>23</b>
Tabla 1. Composición química para los polvos comerciales de aleación AZ91D .....	23
Tabla 2. Composición química para los polvos comerciales de Magnesio .....	23

Tabla 3. Parámetros utilizados durante la molienda de polvos de aleación AZ91 y magnesio puro.....	25
<b>CAPITULO 3 .....</b>	<b>29</b>
Tabla 4. Composición química de los polvos comerciales de Mg, Zn y aleación AZ91 obtenidos por análisis EDX .....	31
Tabla 5. Composición química de las mezclas de aleaciones de magnesio obtenidas de polvos previamente molidos a 600 y 900 rpm, determinado por análisis EDX.....	40
Tabla 6. Resultados del tamaño de cristalito para las dos fases cristalinas en las diferentes muestras .....	44
Tabla 7. Composición química de las muestras después de HIP, determinado por análisis EDX.....	62
Tabla 8. Tamaño de cristalito para la fase $\alpha$ -Mg en las diferentes muestras con HIP a 550°C y 600°C.....	66
<b>CAPITULO 4 .....</b>	<b>68</b>
Tabla 9. Composición química de las muestras después de HIP a 25000 psi, determinado por análisis EDX.....	81
Tabla 10. Cálculos de las pruebas de fatiga realizadas a las aleaciones AZ91. ....	85

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de tamaño de partícula reportada por el proveedor para los polvos de Magnesio (a) y aleación AZ91 (b).....	24
Figura 2. Molino de alta energía EMAX (a), recipiente de molienda(b) y contracuerpos de zircón de 10 mm de diámetro (c).....	24
Figura 3. Equipo para prensado isostático en caliente (HIP) .....	28
Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido, distribución de tamaño y análisis EDX para polvos recibidos de (a) Mg puro, (b) aleación AZ91 y (c) Zn.....	30
Figura 5. Micrografías electrónicas y distribución del tamaño de los polvos AZ91 después de la etapa 1 de MAE. (a) AZ91-400 rpm-20 h, (b) AZ91-600 rpm-6 h, (c) AZ91-600 rpm-10 h y (d) AZ91-900 rpm-6 h.....	32

Figura 6. Micrografías electrónicas de barrido y distribución del tamaño de los polvos AZ91 después de la etapa 2 de HEM. (a) AZ91-600rpm-3h, (b) AZ91-600 rpm-5h y (c) AZ91-900 rpm-3h .....	34
Figura 7. Micrografías electrónicas de barrido y distribución del tamaño de los polvos de magnesio después de la etapa 1 de molienda. (a) Mg-600 rpm-6 h, (b) Mg-600 rpm-10 h y (c) Mg-900 rpm-6 h .....	36
Figura 8. Micrografías electrónicas de barrido y distribución de tamaño de los polvos de magnesio después de la etapa 2 de molienda. (a) Mg-600 rpm-3 h, (b) Mg-600 rpm-5 h, (c) Mg-900 rpm-3 h .....	37
Figura 9. Micrografías electrónicas de barrido y distribución de tamaño de partícula de las mezclas de polvos AZ31 a (a) 600 rpm, (b) 900 rpm y mezcla de AZ61 a (c) 600 rpm, (d) 900 rpm .....	39
Figura 10. Patrones DRX de (a) polvos de aleación AZ91 sin molienda (SM), polvos de aleación AZ91 molidos a 600 y 900 rpm, y mezclas de aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 obtenidas de polvos previamente molidos a 600 y 900 rpm. (b) Polvo de magnesio puro sin molienda (SM) y polvos de magnesio molidos a 600 y 900 rpm .....	42
Figura 11. Matriz de compactación y pieza compactada de 10x5x5 mm.....	45
Figura 12. Densidad obtenida a 300 y 600 MPa para los polvos de Mg, AZ31 y AZ61 con las diferentes condiciones de molienda.....	46
Figura 13. Micrografías ópticas de muestras compactadas (a) Mg-SM, (b) Mg-600, (c) Mg-900, (d) AZ31-SM, (e) AZ31-600, (f) AZ31-900, (g) AZ61-SM, (h) AZ61-600, (i) AZ61-900, (j) AZ91-SM, (k) AZ91-600 y (l) AZ91-900.....	47
Figura 14. Diagrama de tratamiento térmico aplicado a las muestras compactadas .....	48
Figura 15. Micrografías ópticas y de electrones para las muestras después del tratamiento térmico a 450 ° C .....	50
Figura 16. Sinterización de los compactos AZ31-600 en horno tubular con temperaturas de (a) 550°C, (b) 570°C, (c) 585°C y (d) 600°C .....	51
Figura 17. Densidad de las muestras sinterizadas a 450°C durante 5 h. ....	52
Figura 18. Valores de dureza Rockwell-B superficial (HR15T) y Vickers (HV) en las muestras AZ después del tratamiento térmico a 450°C.....	53



Figura 19. Límite elástico ( $\delta_{YS}$ ) y resistencia última a tracción ( $\delta_{UTS}$ ) calculado a partir de los resultados de dureza en las muestras sinterizadas a 450°C .....	55
Figura 20. Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a las muestras AZ de 10x5x5 mm.....	56
Figura 21. Micrografías ópticas y electrónicas (electrones secundarios) de las muestras después de HIP a 550°C .....	57
Figura 22. Muestras sin molienda y AZ91 con molienda a 600, 900 rpm después de HIP a 600°C.....	58
Figura 23. Micrografías ópticas y electrónicas (electrones secundarios) de las muestras después de HIP a 600°C .....	59
Figura 24. Micrografías electrónicas de barrido (electrones secundarios) de las muestras AZ31, AZ61 y AZ91 con HIP a 550°C.....	60
Figura 25. Micrografías electrónicas de barrido (electrones secundarios) de las muestras atacadas AZ31 y AZ61 con HIP a 600°C.....	61
Figura 26. Patrones DRX realizados después del proceso de HIP a 550°C en las muestras (a) AZ31-SM, AZ31 a 600 y 900 rpm, (b) AZ61-SM, AZ61 a 600 y 900 rpm, y (c) AZ91-SM, AZ91 a 600 y 900 rpm.....	64
Figura 27. Patrones DRX realizados después del proceso de HIP a 600°C en las muestras (a) AZ31 a 600 y 900 rpm y (b) AZ61 a 600 y 900 rpm .....	65
Figura 28. Densidad de las muestras después de HIP a 550 y 600 °C durante 3h .....	67
Figura 29. Valores de dureza para las muestras AZ después del proceso de sinterización por HIP a 550 y 600°C.....	68
Figura 30. (a) Prensa neumática uniaxial usada en el proceso de compactación y (b) matriz de compactación para pieza rectangular de 60x8x8 mm.....	69
Figura 31. Muestras AZ91, compactadas a 600 MPa, 400 MPa y 300 MPa con fracturas..	70
Figura 32. Muestras AZ31-900, AZ61-900 y AZ91-900, compactadas a 200 MPa .....	71
Figura 33. Micrografías ópticas de las muestras compactadas a 200 MPa (a) AZ31-900, (b) AZ61-900, (c) AZ91-900 .....	71
Figura 34. Densidad obtenida a 200 MPa para las muestras de 60x8x8 mm, compactadas de mezclas en polvo AZ31, AZ61 y AZ91 con molienda a 900 rpm .....	72

Figura 35. Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a 580°C-7h en las muestras AZ con 900 rpm .....	73
Figura 36. Microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (SEM) de las muestras AZ después del ataque químico .....	74
Figura 37. Dureza Vickers y densidad relativa de las muestras después de HIP a 580°C - 14500 psi .....	75
Figura 38. Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a 580°C-3h en las muestras AZ con 900 rpm .....	76
Figura 39. Microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (SEM) de las muestras AZ91 después del proceso de HIP-580°C-3h .....	77
Figura 40. Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a las diferentes mezclas AZ bajo una presión de 25000 psi .....	77
Figura 41. Microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (SEM) de las muestras AZ31, AZ61 y AZ91 después del proceso de HIP a 611°C, 592°C y 580°C, respectivamente .....	79
Figura 42. Dureza Vickers y densidad relativa de las muestras AZ después del HIP realizado a diferentes temperaturas con una presión de 25000 psi. ....	80
Figura 43. Muestras AZ maquinadas para ensayo de tracción .....	82
Figura 44. Esfuerzo a tracción y elongación para las muestras AZ después de HIP.....	83
Figura 45. Imágenes SEM de la falla a tracción en la aleación AZ91-7h .....	84
Figura 46. Vida a fatiga calculada para la aleación AZ91 siguiendo los modelos propuestos, en función del número de ciclos .....	87

# CAPITULO 1

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de magnesio han recibido gran atención debido a su baja densidad, buena capacidad de amortiguación, buena soldabilidad y maquinabilidad. Dentro de las aleaciones comerciales, la familia que comprende el sistema ternario Mg-Al-Zn (etiquetado como aleaciones AZ), se usa ampliamente para aplicaciones industriales debido a su buena resistencia específica, buena resistencia a la corrosión y mejor resistencia mecánica comparada con el magnesio [1,2]. El interés en este tipo de materiales viene en aumento, como consecuencia de la crisis energética mundial. Las investigaciones actuales se centran en la utilización de polvos que puedan ser moldeados para obtener la forma final de la pieza, reduciendo costo, tiempo de fabricación, eliminando el maquinado y mejorando la eficiencia energética. En la última década, las investigaciones se han centrado en las aleaciones de magnesio con la adición de elementos de tierras raras (RE) y el refinamiento de grano por métodos de deformación plástica severa, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de estas aleaciones, para lo cual, se han reportado mejoras con adiciones mayores al 10% en RE, lo que causa alto costo y aumento en el peso de estas. Estudios realizados por pulvimetalurgia y extrusión en aleaciones de magnesio AZ han mostrado una mejora significativa de las propiedades mecánicas, con resistencia a tracción que oscilan entre 379-448 MPa y deformaciones menores al 6% [3,4]. Aunque se han presentado avances en las propiedades mecánicas, estas aun no son lo suficientemente óptimas para aplicaciones que requieran alto desempeño; debido a la porosidad presente después del proceso de sinterización, que actúa como concentradores de esfuerzo ocasionando reducción en la resistencia mecánica. Se ha informado que la utilización de técnicas de procesamiento en las que se aplica presión y temperatura en simultaneo a preformas elaboradas de polvos metálicos, ayuda a lograr un aumento considerable en la densidad, hasta en un 98%, reduciendo la cantidad poros y aumentando propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a tracción[5]. El prensado isostático en caliente desempeña un papel importante en el desarrollo e investigación de diferentes materiales metálicos, esta técnica combina temperatura y presión que se aplica en simultaneo a las piezas de trabajo, lo que resulta en propiedades mecánicas totalmente mejoradas, convirtiéndose en una técnica eficaz para la reducción de poros y defectos que se

producen en las aleaciones fabricadas por pulvimetalurgia convencional, dando como resultado mejoras en la resistencia a la fatiga [6,7]. Considerado lo anterior y con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio tipo AZ, contribuir con el desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento para estas aleaciones y así incentivar la industria del mismo; se propone utilizar polvos comerciales de magnesio, zinc y aleación AZ91 para obtener piezas de aleaciones AZ31, AZ61 y AZ91 mediante mezclas de polvos molidos usando molienda de alta energía, compactación uniaxial y sinterización por prensado isostático en caliente.

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Las aleaciones de magnesio tienen un gran potencial en la industria automotriz y aeroespacial debido a su baja densidad, alta resistencia específica y rigidez; sin embargo, la baja ductilidad y la poca resistencia mecánica han limitado la aplicación de las aleaciones de magnesio [8,9]. Hasta la fecha, la mayor parte de la investigación y desarrollo de aleaciones de Mg ha sido realizada por la industria automotriz, debido al interés que tiene este tipo de industria en reducir el consumo de combustible aumentando la eficiencia de los vehículos, logrando así, mitigar las emisiones de gases contaminantes a la atmosfera, manteniendo el rendimiento y eficiencia de los mismos. Para lograr este objetivo se ha propuesto disminuir el peso en la estructura, con el fin de hacerlos más eficientes en cuanto al uso de combustible y energía eléctrica [10]. Dentro de los metales estructurales promisorios para lograr una reducción significativa en el peso, se encuentra el magnesio, el cual es considerado como el metal más liviano en el campo de la ingeniería, con una densidad de  $1.74 \text{ g/cm}^3$  que lo hace 35% más liviano que el aluminio ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) y 78% más liviano que el hierro ( $7.87 \text{ g/cm}^3$ ) [11,12], esta característica junto a su buena resistencia específica, buena capacidad de amortiguación, soldabilidad, maquinabilidad y reciclabilidad, hacen que el interés por el magnesio vaya en aumento. Sin embargo, las aleaciones de magnesio forjado de alta resistencia comercial todavía no pueden igualar la resistencia de las aleaciones de aluminio forjado como 2024 Al y 7075 Al, por lo tanto, la resistencia de las aleaciones de Mg debe mejorarse aún más a fin de reemplazar aleaciones comerciales de Al y aceros a gran escala. Las investigaciones sobre el desarrollo de aleaciones de Mg de alta resistencia se centran principalmente en la adición de elementos de tierras raras (RE) y el refinamiento del grano [13–15], como se viene mencionando, se ha logrado un aumento en las propiedades mecánicas con la adición de altas

cantidades en los elementos de tierra rara (10 y 20%, porcentaje en peso), ocasionado un incremento significativo en el costo y el peso para estos materiales [14,16]. Por otra parte, se conoce que el refinamiento de grano es una forma efectiva para el aumento de las propiedades mecánicas en los materiales metálicos; teniendo en cuenta la relación de Hall-Petch, la cual puede darse a través de procesos como la pulvimetalurgia (PM) [3,13]. Entre las ventajas que ofrece la técnica de PM, está el uso de polvos solidificados rápidamente (RS) con refinamiento de grano y precipitados que proveen mejoras en la resistencias de las piezas finales, adicionalmente, se tienen una producción de la forma final sin necesidad de mecanizado posterior para las aleaciones de Mg [4]. Se ha informado que los metales nanocristalinos presentan mejores propiedades químicas, físicas, mecánicas y un alto volumen de los límites del grano que favorecen la resistencia a tensión y compresión, con altas ductilidades a temperatura ambiente [17]. Uno de los métodos reportados para obtener aleaciones metálicas nanocristalinas con refinamiento de grano entre 30-50 nm, es la molienda mecánica; en especial para las aleaciones de magnesio utilizando esta técnica se han obtenido tamaños de grano nanométricos, mostrado una excelente resistencia al crecimiento durante el tratamiento térmico o procesos de consolidación a temperaturas altas, conllevando a una mejora en las propiedades mecánicas de estas aleaciones producidas a partir polvos [3,9,18,19]. Como proceso de consolidación en la pulvimetalurgia tradicional se tiene el prensado en frío y rutas como la extrusión, las investigaciones en aleaciones de magnesio tipo AZ se centran en la sinterización con extrusión, obteniendo como resultado ductilidades menores al 5%, resistencias a tracción y compresión que no superan las reportadas por procesos de fundición, las cuales son atribuidas en su mayoría a la presencia de poros [3,20]. Es por esto, que el uso de tecnologías avanzadas en la pulvimetalurgia, como el HIP (hot isostatic pressing) toman gran importancia para la consolidación de estas aleaciones, debido a que esta técnica se usa generalmente para producir materiales completamente densos gracias a la aplicación simultánea de presión isostática que conduce a una distribución uniforme de densidad/porosidad en la parte sinterizada; adicionalmente el HIP tiene ventajas con respecto a la disminución del tiempo de difusión en estado sólido. Además del procedimiento de HIP tradicional, también se ha descrito HIP libre de cápsulas, en el cual el polvo se prensa en frío y luego se calienta a temperaturas moderadas para crear una pieza sinterizada que no requiere una cápsula de soporte y que puede someterse

directamente al procedimiento. Por otra parte, esta técnica permite tener enfriamientos rápidos controlados con presiones de gas inerte, lo que conlleva a reducir el tiempo de proceso, ahorrar costos y mejorar en gran medida la calidad de las aleaciones aumentando las propiedades mecánicas [21,22].

Hasta la fecha este tipo de método de procesamiento no se ha reportado usando polvos de magnesio, es por tal razón que se considera de particular interés aplicarlo en aleaciones de dicho material, con el fin de mejorar la densidad, así como sus propiedades mecánicas, promover el uso industrial y desarrollar procesos que reduzcan las limitaciones en estos materiales sin afectar el bajo peso que caracteriza estas aleaciones. Teniendo en cuenta lo anterior se plantea como hipótesis, que, mediante el uso de la pulvimetalurgia como método de fabricación de aleaciones, utilizando molienda de alta energía y prensado isostático en caliente es posible obtener mejores propiedades mecánicas en aleaciones de magnesio tipo AZ; llegando a igualar o superar las propiedades obtenidas por procesos como fundición. Adicionalmente este estudio puede contribuir en el fomento del reciclaje y procesamiento de las aleaciones de magnesio a nivel industrial, utilizando procesos de manufactura avanzada, así como en el fortalecimiento de la capacidad científica e investigativa con respecto a las aleaciones de magnesio por pulvimetalurgia.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1.Objetivo General**

Estudiar el efecto de la molienda de alta energía y prensado isostático en caliente en la obtención de aleaciones de magnesio AZ31, AZ61 y AZ91.

#### **3.2.Objetivos específicos**

- ✓ Establecer parámetros de velocidad y tiempo de molienda para la reducción del tamaño de partícula de polvos comerciales AZ91 y Mg.
- ✓ Evaluar la influencia del tamaño de partícula, la presión y temperatura de sinterización por prensado isostático en caliente (HIP) de las aleaciones de magnesio AZ31, AZ61 y AZ91 en sus propiedades mecánicas de resistencia a tracción y dureza.
- ✓ Evaluar la resistencia a fatiga de las aleaciones con mejores propiedades mecánicas de dureza y tracción.

## **4. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE**

### **4.1.El magnesio y sus aleaciones**

El magnesio es uno de los elementos principales de la tierra, se encuentra en un 1.93% en masa de la corteza terrestre, adicionalmente también se puede encontrar en el agua de mar con una representación aproximada del 0.13% en masa de los océanos. Comúnmente se encuentra en forma de compuestos, como los clorhidratos, en el agua marina, como carnalita en salmueras y depósitos salados, como carbonatos en piedras dolomita y magnesita [23]. Uno de los países con mayor producción de magnesio es China, el cual produce aproximadamente el 80% a nivel mundial (aproximadamente 800.000 toneladas métricas en 2010). Según el Servicio Geológico de los Estados Unidos, el principal uso del magnesio (41%) se encuentra en las aleaciones de aluminio, seguido por piezas estructurales (piezas moldeadas y productos forjados) que representan aproximadamente el 32%, la desulfuración de hierro así como de acero representan el 13% del consumo y otros usos el 14% [24].

El magnesio se caracteriza por su baja densidad que es de 1.5 a 1.8 g/cm<sup>3</sup>, siendo 35% más ligero que Al y aproximadamente 77% más ligero que Fe, su baja densidad lo convierte en el metal estructural más liviano utilizado como base para aleaciones de construcción y un metal promisorio para el reemplazo de materiales como acero, hierro fundido, aleaciones de cobre y aleaciones de aluminio utilizadas en la fabricación de automóviles [8,25]. Otras ventajas en la utilización de magnesio como matriz en aleaciones, se encuentran su alta resistencia específica, buena moldeabilidad, puede ser molido a velocidades altas y tiene buena soldabilidad bajo atmosfera controlada. Al comparar las aleaciones de magnesio con materiales poliméricos, estas presentan mejores propiedades mecánicas, mejor conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia al envejecimiento y son reciclables[26]. Aunque el magnesio tiene una variedad de ventajas, este presenta algunas limitaciones, entre las que se encuentran, su poca resistencia a la intemperie, alta resistencia a la fluencia a elevadas temperaturas, alto grado de encogimiento cuando se solidifica, alta reactividad química, poca resistencia a la corrosión y su bajo módulo de elasticidad, debido a su estructura hexagonal compacta (HCP) con pocos sistemas de deslizamiento ( basal y hermanamiento) a temperatura ambiente que no favorecen la ductilidad [27,28], sin embargo, esta última puede mejorarse mediante procesos de refinamiento de grano que ayudan a generar una reducción de tensiones permitiendo mejores deslizamientos y rotación del límite de grano [17].

En términos de procesamiento, las aleaciones de magnesio son desarrolladas comúnmente por procesos de fundición y forja, entre las más comerciales se encuentran las de la serie AZ que contienen en su composición magnesio, aluminio y zinc, de la serie AM que contienen Mg-Al-Mn, la serie AE (Mg-Al-RE), la serie EZ (Mg-RE- Zn), la serie ZK (Mg-Zn-Zr) y la serie WE (Mg-RE-Zr) [29]. Las aleaciones de la serie AZ y AM se caracterizan por tener buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y buena moldeabilidad. Sin embargo, tienen una pobre resistencia a la fluencia por encima de 125°C, que limita las aplicaciones para estas aleaciones [26]. Esta poca resistencia a elevadas temperaturas puede estar relacionada con la disminuida estabilidad térmica de la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> presente en este tipo de aleaciones, con una temperatura eutéctica de 437°C, que contribuye en un deslizamiento de los límites de granos, también puede ocasionarse por la difusión acelerada del aluminio en la matriz del magnesio y la autodifusión de magnesio a estas temperaturas [29].

Aproximadamente el 90% de las aleaciones de magnesio se fabrican por procesos de fundición, sin embargo, las aplicaciones todavía son limitadas. Una de las razones principales se debe a que estas aleaciones no presentan buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas comparadas con aleaciones de Aluminio [28]. Adicionalmente se han presentado algunas desventajas en la fundición a presión como por ejemplo la porosidad, baja resistencia y falta de precisión en las piezas finales por lo que se deben de hacer mecanizados posteriores [30]. La revisión de la literatura muestra resistencias de 600 MPa para una aleación de Mg-2.5Zn-6.8Y (% en peso) fabricada por solidificación rápida [31], para el caso de aleaciones fundidas, se tiene reportes de resistencia a tracción hasta de 414 MPa, lograda en una aleación de Mg-18.2Gd-1.9Ag-0.34Zr (% en peso), sin embargo, estos sistemas de aleación de Mg contiene grandes cantidades de elementos de tierras raras y metales nobles para el fortalecimiento de soluciones sólidas, lo que resulta en altos costos para muchas aplicaciones comerciales y un aumento considerable en el peso de la misma [12,31]. Estos resultados han impulsado a realizar investigaciones en el campo de las aleaciones de magnesio, buscando mejorar propiedades mecánicas, resistencia a elevadas temperaturas y desarrollos a bajo costo sin afectar su baja densidad.



#### 4.2. Aleaciones de Magnesio Tipo AZ

Las aleaciones de Mg-Al-Zn o grupo AZ, son las más utilizadas para la fabricación de piezas por fundición, en su composición tienen aluminio, que es uno de los elementos más utilizados en las aleaciones de magnesio, este le provee mejores propiedades de dureza así como resistencia, normalmente, se caracterizan por presentar un comportamiento aceptable ante la corrosión y una buena resistencia mecánica [32,33]. Las aleaciones más comunes contienen hasta un 10% en masa de aluminio, entre las que se encuentran las aleaciones de la serie AZ, AE y AM. La solubilidad máxima del Al en Mg es 12.7% en peso a 437°C y disminuye hasta aproximadamente 2% en peso a temperatura ambiente [34]. Por encima del límite de solubilidad, precipita un intermetálico frágil tipo  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> que tiende a ubicarse en los límites de grano, cuando esta fase se presenta en cantidades reducidas produce un aumento en la ductilidad de la aleación, ya que los cambios en su morfología permiten la activación de mecanismos de deformación como el deslizamiento de límites de grano, que puede mejorar la ductilidad. Sin embargo, una mayor cantidad de esta fase ocasiona una reducción en la resistencia de la aleación, debido a que adquiere una morfología irregular ocasionando la propagación de micro fracturas [35,36], tal es el caso de las aleaciones con altas cantidades de aluminio, en el que la morfología de los precipitados  $\beta$  en los límites de grano puede llegar a ser irregular, ocasionando pérdida en la ductilidad y resistencia mecánica, sobre todo bajo condiciones de alta temperatura [37]. Se dice que las propiedades óptimas, se consiguen con la adición de un 6% en peso de Aluminio [38], aunque las propiedades de resistencia no se alcanzan solamente con la adición de Al, se debe de adicionar otro elemento aleante, para el caso de las aleaciones AZ, es el zinc. Este elemento proporciona un aumento de la resistencia sin disminuir la ductilidad, así como reducción de la solubilidad sólida del Al en Mg, incrementando la fase precipitada, que se traduce en un aumento moderado de la resistencia [33]. De otro lado, la cantidad de este elemento se debe limitar, ya que puede provocar la fractura en caliente, cuando la aleación se está solidificando. Por otra parte se tiene que en este tipo de aleaciones se presentan fases de Fe y Ni que afectan negativamente la resistencia a la corrosión [39].

Dentro del grupo de las aleaciones de magnesio AZ se encuentran la aleación tipo AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn, % en peso) la cual presenta buena solubilidad y ductilidad a temperaturas entre 300 y 450°C, una deformación del 10% con una mediana resistencia [3], comparada con la

aleación AZ61 (Mg-6%Al-1%Zn, % en peso) la cual presenta una resistencia superior, pero una deformación menor al 9%; este tipo de aleación presenta buena resistencia a la corrosión pero limitada soldabilidad. La aleación AZ81 (Mg-8%Al-1%Zn, % en peso) presenta alta resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión; comparada con las demás aleaciones, presenta una ductilidad muy baja debido a la gran cantidad de fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. La aleación AZ91 (Mg-6%Al-1%Zn, % en peso) es una de las aleaciones más estudiadas y utilizadas debido a su resistencia mecánica de alrededor de 300 MPa con durezas que están entre 60-65 en la escala Brinell y deformación similar a la aleación AZ81 [40–42].

#### **4.3. Aplicaciones de las aleaciones de magnesio tipo AZ**

Las aleaciones de Mg-Al-Zn, se han utilizado en una variedad de campos industriales, tal es el caso de la industria automotriz, aeronáutica, tecnológica y en implementos deportivos. Específicamente en carcasas de dispositivos electrónicos portátiles, en el motor de los automóviles, cajas de transmisión, caja de transferencia, componentes de dirección, soporte del radiador y en partes individuales de motores para aviones [43–45]. La mayoría de las aplicaciones de magnesio están cubiertas por aleaciones de tipo AZ91, fabricadas por fundición [26,32]. Esta aleación ha sido estudiada ampliamente para ser usada en algunos componentes estructurales de automóviles, aviones y computadoras [29]. Recientemente, se ha reportado el uso de aleaciones de magnesio en nueve partes de la estructura interna de la compuerta de un carro Chrysler pacífica 2017, dando como resultado una reducción en el peso de aproximadamente el 50% [10], así mismo la BMW introdujo un bloque de motor compuesto Mg/Al que consiste en un inserto de aluminio (alrededor de 2/3 del peso total de bloques) rodeado de magnesio (1/3 del peso total) en la sección superior de las camisas de cilindros y camisa de refrigeración [29], reduciendo el peso en un 24% en comparación con el bloque de aleación de aluminio, lo que mejoró aproximadamente un 12% la densidad de potencia y redujo el consumo de combustible en alrededor de un 10% [46].

Otra de las aleaciones utilizadas comercialmente es la aleación AZ31 (Mg-3%Al-1% Zn, % en peso) la cual se fabrica en productos tales como chapas, placas, barras y formas extruidas [20]. La demanda de las aleaciones de magnesio en la industria automotriz ha ido en aumento, lo que ha conllevado a que las exigencias en las propiedades de este tipo de aleaciones se vuelvan mayores, obteniendo así aleaciones más ligeras que puedan sustituir aleaciones de

acero convencional, de hierro fundido, logrando reducir el peso de los vehículos y el consumo de combustible [44].

#### **4.4. Proceso de pulvimetalurgia en aleaciones de magnesio**

La Pulvimetalurgia (PM) como proceso técnico e industrial se aceptó en el siglo XX e inició con el procesamiento de metales refractarios como el tungsteno, molibdeno y tántalo [47], para el magnesio empieza a tomar importancia a nivel tecnológico e investigativo en 1960 [48]. Con este proceso se han logrado preparar aleaciones mezclando los polvos secos o húmedos e incluso combinándolos con cerámicos o polímeros en la fabricación de materiales compuestos [49]. La pulvimetalurgia convencional implica una mezcla, compactación y sinterización, comúnmente la mezcla se realiza por molienda de bolas, donde factores como la relación bola a polvo, tiempo, velocidad y temperatura tienen un efecto en las propiedades finales de los materiales resultantes [50]. En la molienda de bolas, inicialmente se presenta un contacto entre los contracuerpos y las partículas de polvo ocasionando una deformación así como fractura, que con el paso del tiempo pueden originar procesos como la soldadura en frío, produciendo un material particulado con la composición de la mezcla, por lo tanto, la fractura y soldadura continua que se da como acción repetida son los procesos más importantes que conducen a la transformación del material y de la estructura cristalina, producto de las reacciones en estado sólido [51]. El proceso de pulvimetalurgia brinda ventajas en el refinamiento del grano, la reducción de las segregaciones, la obtención de una microestructura homogénea, la extensión de la solubilidad y la formación de diferentes fases, para la sinterización, se usan bajas temperaturas que evitan en gran medida la oxidación y finalmente la fabricación de piezas de alta calidad con formas complejas y dimensiones muy próximas al tamaño final [5,48,52], convirtiéndose en una tecnología rentable para la fabricación de componentes a gran escala, aprovechado el 98% de la materia prima inicial [53]. Para la mejora de las propiedades mecánicas en las aleaciones de magnesio se ha propuesto una reducción en el tamaño de grano que aumente la solubilidad de los elementos de aleación y la dispersión de óxido generando buenas propiedades a bajas temperaturas [54,55]. Teniendo en cuenta la relación de Hall-Petch, este comportamiento se puede presentar, debido al número limitado de sistemas de deslizamiento del Mg y su correspondiente factor de Taylor que mejora notablemente las propiedades mecánicas tanto del Mg como de sus aleaciones [30]. Por otra parte, se ha establecido que los metales

nanocristalinos y las aleaciones con tamaños de grano menores de 100 nm generalmente muestran una resistencia significativamente mejorada [12]. Por medio de pulvimetalurgia se han logrado obtener aleaciones de magnesio con un menor tamaño de grano y mejores propiedades mecánicas [48].

Se han realizado diversas investigaciones con el fin de mejorar la resistencia mecánica del magnesio adicionándole elementos aleantes como óxidos de titanio, carburo de silicio, alúmina, carburo de titanio y nanotubos de carbono por medio de pulvimetalurgia, obteniendo como resultado una mejora en la resistencia a compresión, tensión, dureza, deformación, módulo y fatiga, así como las propiedades de amortiguación y estabilidad térmica [56–59]. Otro elemento aleante que se ha estudiado es el Zn, el cual a mostrando resultados óptimos en densidad, refinamiento de grano, resistencia a la flexión y dureza, mejorando en un 58% y 45% estas propiedades comparadas con las muestras de magnesio puro, adicionalmente el zinc ha mejorado la resistencia a la corrosión del magnesio en un 34.6% [60]. En la última década la pulvimetalurgia ha mostrado un aumento en el número de estudios de aleaciones de magnesio, debido al gran potencial que tiene este tipo de material en la industria automotriz y aeroespacial [61]. Recientemente, la asociación europea de pulvimetalurgia, EPMA, ha revelado que la industria crece con una producción de 8 kg en piezas elaboradas por PM para el vehículo promedio del 2017, usando métodos de producción tradicionales y se espera que esta producción aumente como consecuencia de la incentivación en el uso de carros eléctricos, de igual manera se espera un crecimiento por parte de la industria aeroespacial y médica en el uso de la PM mediante manufactura aditiva [62].

Estudios realizados usando esta técnica en aleaciones de magnesio con polvos nanoestructurados, han dado resultados óptimos con respecto a propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y límite elástico, tal es el caso de las aleaciones tipo Mg-0.8Zn-2.1Y y Mg-6Al-0.5 Mn-2Ca las cuales han arrojado resistencias a la tensión de 610 MPa y 425 MPa con elongaciones de 5 y 9.6 % respectivamente [63]. M. Matsuda y colaboradores [64], han reportado resistencias a compresión de 616 MPa en aleaciones de magnesio  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  fabricadas por metalurgia de polvos, siendo estas resistencias mayores comparadas con aleaciones comerciales tipo AZ91 y ZK60 fabricadas por fundición,

adicionalmente no observaron cambios o disminución en las propiedades mecánicas después de realizarle tratamiento térmico a  $673^{\circ}\text{K}$ , siendo este comportamiento óptimo para aplicaciones que requieran alta temperatura. Igualmente, estudios realizados por medio de pulvimetalurgia combinada con aleación mecánica y consolidación en caliente reportan resistencias a compresión de 690 MPa y una deformación plástica superior al 9%, utilizando polvos de Mg–7.4%Al con tamaño de grano de 300 nm [19]. Basados en estos resultados la metalurgia de polvos es una alternativa óptima para obtener aleaciones de magnesio con mejores propiedades mecánicas y de corrosión.

#### **4.5. Avances de la pulvimetalurgia (PM) en aleaciones de magnesio tipo AZ**

Estudios realizados en aleaciones tipo AZ91 han reportado resistencias a tensión por encima de 300 MPa por el método de pulvimetalurgia, siendo este valor tres veces mayor comparados con aleaciones AZ91 fabricadas por fundición [52], aunque en esta investigación se reportan buenos resultados con respecto a propiedades mecánicas, en la aleación de magnesio AZ31 utilizando PM, seguido de sinterización y extrusión muestran resultados bajos de tensión debido a la falta de enlaces fuertes durante la sinterización [20]. Otras investigaciones alcanzan resistencias a tensión de 340 MPa con una elongación del 18% a temperatura ambiente y buena conformabilidad utilizando extrusión en caliente de polvos AZ31 atomizados con gas [52]. Se ha mencionado que uno de los parámetros importantes para mejorar las propiedades mecánicas en el proceso de PM, es el tamaño de grano; estudios realizados en aleaciones de magnesio AZ31 revelan que con la reducción del tamaño de grano aproximadamente a 180 nm se obtienen resistencias a tensión de 379 MPa y a compresión de 417 MPa con una elongación del 5%, para una aleación obtenida por molienda mecánica, seguido de sinterización y extrusión [65]. Utilizando esta misma ruta de procesamiento, investigaciones realizadas a una aleación AZ31 reportan una resistencia última a compresión de 512 MPa con un límite elástico de 508 MPa, atribuyendo este buen comportamiento en las propiedades mecánicas al tamaño de grano manométrico de la aleación (246 nm) obtenido a una temperatura de extrusión de  $423^{\circ}\text{K}$  [14]. Aunque se han presentado avances en las propiedades mecánicas para las aleaciones AZ, se sigue investigando en la mejora de la densidad, sinterización, resistencia a temperaturas altas, entre otras, que logren cumplir requerimientos para aplicaciones de alto desempeño.

#### **4.6. Proceso isostático en caliente (HIP)**

La PM convencional presenta desventajas en cuanto a la porosidad, la cual puede llegar a ser del 5-15% en las piezas finales, ocasionando una reducción de las propiedades mecánicas, razón por la cual existen técnicas de PM avanzadas como el HIP

con sus siglas en inglés, hot isostatic pressing [53]. El HIP es un proceso de fabricación moderno que produce piezas complejas, grandes, en cantidades altas, con formas finales, usando una amplia variedad de materiales metálicos y cerámicos, como piezas para aplicación en la industria del petróleo que pesan hasta 30 toneladas métricas [66–68]. El prensado isostático en caliente es un proceso de producción relativamente nuevo, este fue desarrollado en 1955 por un equipo del Battelle Memorial Institute (EE.UU.) dirigido por Ch.B. Boyer y se utilizó inicialmente para la soldadura por difusión durante la producción de elementos combustibles en la ingeniería nuclear la cual se denominó "soldadura por presión de gas"[69]. Este nuevo proceso permitió la creación de súper aleaciones complejas y la unión de materiales compuestos que no se podían producir por los métodos existentes, adicionalmente también ha permitido la fabricación de componentes de PM con dimensiones de forma casi neta, eliminando la necesidad de forjar y procesos de mecanizado en la mayoría de los casos, logrando reducir la porosidad de dichos materiales [70]. En esta tecnología, la temperatura alta y presión de gas pueden aplicarse simultáneamente a las piezas de trabajo, dando como resultado propiedades del material totalmente isotrópicas, brindando solución en la fabricación de componentes donde se requieran aplicaciones críticas y altamente exigentes con respecto a las técnicas convencionales, esta técnica se puede utilizar directamente para consolidar un polvo o para densificar aún más una pieza prensada en frío, sinterizada o moldeada.

El proceso HIP permite producir materiales de todas las formas y tamaños, incluyendo palanquillas cilíndricas, palanquillas de barras rectangulares planas, formas sólidas con geometría externa compleja y formas complejas con cavidades internas, puede producir materiales a partir de composiciones metálicas difíciles o imposibles de forjar o fundir. La compactación a una temperatura elevada sirve para eliminar los efectos del endurecimiento; reducir la tensión que se produce por la deformación plástica y permite que la densificación continúe durante el tiempo en que se mantiene la temperatura y la presión. Se ha encontrado

que el HIP puede conseguir un grado sorprendente en el control de forma y precisión que hacen que esta técnica tome una fuerza importante para su desarrollo comercial [7]. Las aleaciones de fundición de aluminio, titanio, níquel y aceros inoxidable de alta resistencia han sido mejoradas por el proceso HIP, algunos resultados muestran que las propiedades de los materiales de las fundiciones HIP se aproximan a los valores alcanzados por sus contrapartes fundidas y forjadas [70]. Este proceso se ha usado ampliamente para eliminar la porosidad, cavidades, grietas en caliente, homogenizar la estructura de superaleaciones y componentes metálicos que se encuentran fundidos, logrando mediante la alta temperatura y presión isostática reducir el tamaño de poros cerrados sin modificar la forma de la pieza [71], logrando obtener densidades hasta del 100% [53].

Teniendo en cuenta las investigaciones realizadas, es claro que el HIP es un proceso industrial excepcionalmente efectivo y prometedor en la metalurgia de polvos que puede utilizarse para fabricar grandes productos de aleaciones de alta calidad, mientras que los procesos tradicionales de pulvimetalurgia, prensado uniaxial, sinterización y forja, permiten obtener productos de hasta 10 kg de peso, HIP puede ser utilizado para fabricar productos de alta calidad que pesan más de 10 toneladas [22]. El prensado isostático en caliente, evoluciona dinámicamente y su potencial está lejos de agotarse, esto puede explicarse por la mejora del equipo, lo que ha llevado a una gran disminución en el costo del tratamiento HIP en los últimos 15 años, facilitando sin lugar a dudas su gama de aplicaciones industriales [69], estas mejoras realizadas han logrado reducir el costo del procesamiento, en 1998 el costo de un kilogramo de polvo fue de 0.9 euros y en 2014 el costo paso a 0.3 euros, logrando aumentar las ventajas competitivas del HIP con respecto a las tecnologías metalúrgicas tradicionales [22]. Cabe mencionar que por medio de pulvimetalurgia con HIP hasta la fecha no se han publicado investigaciones en aleaciones de magnesio, por tanto, este proceso se ha convertido en un potencial grande de investigación en este tipo de aleaciones y particularmente prometedor en la producción de materiales para el sector automotriz y aeroespacial.

# CAPITULO 2

## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.1. Materias primas

Como materias primas, se utilizaron polvos comerciales (P.C) de magnesio, aleación AZ91 y Zinc. Los polvos de Mg y AZ91 fueron importados por la empresa Tangshan weihao magnesium powder co ltd, la composición química reportada por el proveedor se encuentra en las Tabla 1 y Tabla 2 y la distribución de tamaño de partícula se ilustran en la Figura 1. Los polvos de Zn fueron adquiridos localmente de la empresa EYM (insumos y servicios para la industria minera). El proceso de obtención de los polvos fue por atomización en gas de argón.

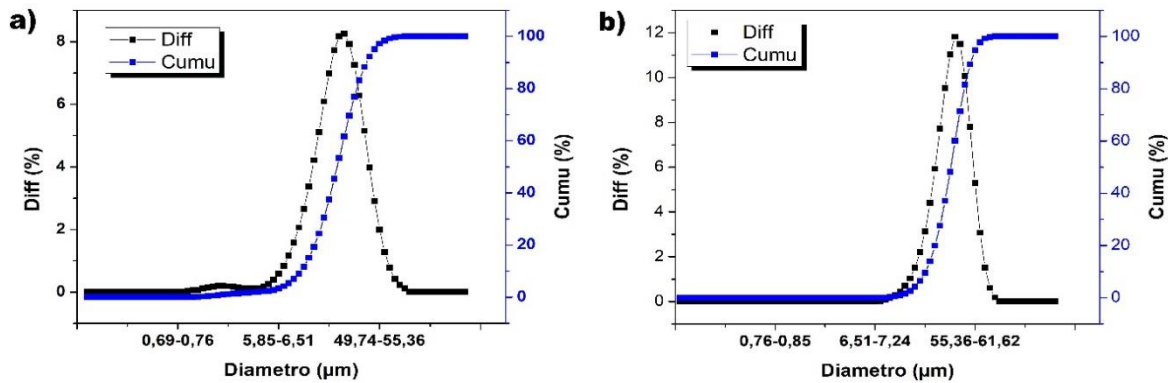
**Tabla 1.** Composición química para los polvos comerciales de aleación AZ91D

AZ91D	Mg	Al	Zn	Cu	Mn	Fe	Be	Ni	Si
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	90.40	8.93	0.43	0.0008	0.190	0.010	0.001	0.003	0.029

**Tabla 2.** Composición química para los polvos comerciales de Magnesio

Mg	Mg (%)	Zn (%)	Fe (%)	C (%)	Otras impurezas (%)	Material volátil (%)
		99.81	0.0077	0.008	0.004	0.09

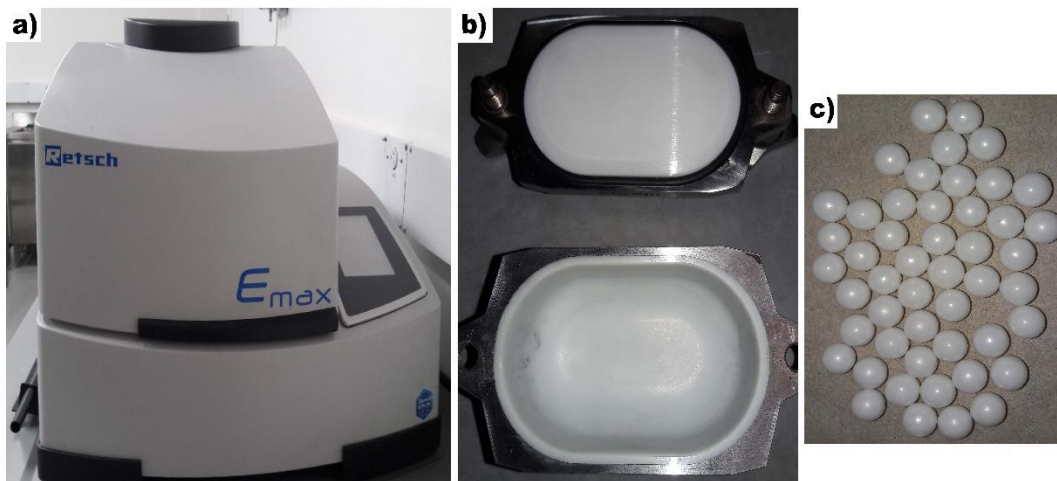




**Figura 1.** Distribución de tamaño de partícula reportada por el proveedor para los polvos de Magnesio (a) y aleación AZ91 (b)

### 5.2. Molienda de alta energía (MAE)

Con el fin de obtener una distribución heterogénea en el tamaño de partícula y un refinamiento de grano, se decidió realizar molienda de alta energía a los polvos comerciales, mediante un molino de bolas de alta energía Retsch Emax, el cual reduce el tamaño del material mediante una combinación de alta fricción e impacto usando velocidades que van desde 300 a 2000 rpm, los recipientes usados en esta investigación fueron de acero inoxidable con recubrimiento de zirconio y contracuerpos de zirconio de 10 y 3 mm de diámetro (ver Figura 2).



**Figura 2.** Molino de alta energía EMAX (a), recipiente de molienda (b) y contracuerpos de zirconio de 10 mm de diámetro (c)

Antes de realizar la molienda de los polvos, el recipiente fue cerrado dentro de una caja de guantes llena de argón de alta pureza (99.9% de pureza) para asegurar una atmósfera inerte en la molienda. Como agente controlador de proceso (ACP) se empleó ácido esteárico (2 % en peso) para evitar el exceso de soldadura en frío. Teniendo en cuenta la literatura y las condiciones de velocidad mínima y máxima que tiene el molino, así como lo recomendado para los contracuerpos de zircón (máximo 1200 rpm), se inició el proceso de molienda con la velocidad más baja del equipo (300 rpm) y tiempo prolongados hasta de 20 horas. Inicialmente se realizó molienda a la mezcla de los polvos de Mg, AZ91 y Zn teniendo en cuenta una relación de balance de masas para obtener AZ61 (6% Al y 1%Zn, porcentaje en peso), con velocidades de 300 y 400 rpm durante 20 h utilizando contracuerpos de zircón de 10 mm de diámetro con una relación de carga 10:1 (peso contracuerpos-peso material). Luego de obtener los resultados de molienda en la mezcla se pudo observar que no hubo una variación significativa en el tamaño de los polvos probablemente por la diferencia entre las durezas del magnesio y la aleación AZ91, por lo que se decide realizar molienda por separado a estos polvos, usando velocidades más altas (400, 600 y 900 rpm) disminuyendo el tiempo y logrando una reducción en el tamaño de la partícula, evitando aglomeración del material y aumentos significativos en la temperatura. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, los cuales se discutirán en el próximo capítulo, se decidió estudiar dos velocidades (600 y 900 rpm) tanto en los polvos comerciales de magnesio como en los de aleación AZ91. Los polvos se molieron por separado en dos etapas, en la primera etapa, se utilizaron contracuerpos de zircón de 10 mm de diámetro mientras que para la segunda etapa se emplearon contracuerpos de zircón de 3 mm de diámetro. La relación empleada del peso de los contracuerpos con respecto al polvo para todas las moliendas fue de 8:1. El polvo de Zn no se molió ya que el material recibido se consideró lo suficientemente pequeño ( $\bar{D}_{0.8} = 2.9 \mu\text{m}$ ). Las condiciones de molienda se pueden encontrar en la

Tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros utilizados durante la molienda de polvos de aleación AZ91 y magnesio puro

<b>Muestra</b>	<b>Descripción</b>	<b>Etapas 1</b>	<b>Etapas 2</b>
AZ91-300	P.C de aleación AZ91	300 rpm-20h	--

AZ91-400	P.C de aleación AZ91	400 rpm-6 h	--
AZ91-600	P.C de aleación AZ91	600 rpm-6 h	600 rpm-3 h
AZ91-600	P.C de aleación AZ91	600 rpm-10 h	600 rpm-5 h
AZ91-900	P.C de aleación AZ91	900 rpm-6 h	900 rpm-3 h
Mg-600	P.C de Magnesio	600 rpm-10 h	600 rpm-5 h
Mg-900	P.C de Magnesio	900 rpm-6 h	900 rpm-3 h

### 5.3.Mezcla

Una vez encontrados los parámetros de velocidad y tiempo para los polvos de Mg y AZ91, se mezclaron estos dos materiales obtenidos bajo las mismas condiciones de molienda, con P.C de zinc para obtener mezclas de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 teniendo en cuenta el balance de masas para lograr las composiciones teóricas en cada caso: AZ31 (33.3% AZ91 - 66% Mg - 0.7% Zn en peso) y AZ61 (66.7% AZ91 - 33% Mg - 0.3% Zn, porcentaje en peso). La mezcla se realizó en el molino de alta energía a una velocidad de 400 rpm utilizando bolas de zirconio de 3 mm durante 2 horas. Para evaluar el efecto de la molienda de polvo, se hicieron mezclas manuales de los polvos recibidos (Mg, AZ91 y Zn), considerando la composición química de las aleaciones AZ31 y AZ61 ya descritas.

### 5.4.Compactación

Los polvos de las aleaciones AZ (AZ91, AZ61 y AZ31) se consolidaron mediante prensado uniaxial, usando una matriz de compactación metálica con forma rectangular para obtener muestras con dimensiones de 10x5x5 mm; la presión de compactación se varió entre 300 y 600 MPa con un tiempo de sostenimiento de 15 minutos. Para evitar la soldadura del material en las paredes del molde y facilitar el desmoldeo de la pieza, se utilizó estearato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ ) como lubricante para la matriz. La densidad media de cada muestra compactada fue calculada a partir de medidas de masa y volumen. Para pesar las probetas después de compactadas, se utilizó una microbalanza electrónica Mettler Toledo-UMX5 (precisión de  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ ) y el volumen se calculó como la multiplicación del promedio de siete medidas realizadas en el largo, ancho y altura de cada muestra, estas mediciones se realizaron utilizando un micrómetro Mitutoyo con precisión de 0,001 mm. Para los cálculos de la

densidad relativa se utilizaron densidades teóricas de 1.81, 1.80 y 1.77 g cm<sup>-3</sup> para las aleaciones AZ91, AZ61 y AZ31, respectivamente [24].

### **5.5. Obtención de aleaciones sinterizadas**

Con el fin de encontrar la temperatura y el tiempo óptimos para lograr una sinterización de la pieza compactada; se realizaron ensayos en un horno tubular con flujo constante de argón a las diferentes mezclas obtenidas. Teniendo en cuenta el diagrama de fases del Mg-Al y Mg-Zn, así como reportes de la literatura, se decidió empezar el proceso de sinterización con un temperatura de 450°C, la cual está por encima de la temperatura eutéctica en el diagrama de fases Mg-Al para las composiciones de las muestras AZ, el tiempo de sostenimiento fue de cinco horas, luego se ensayaron temperaturas más altas (550, 570, 585 y 600°C) que proporcionarán una pequeña cantidad de fase líquida para mejorar la sinterización, disminuyendo el tiempo de sostenimiento a tres horas. Después del tratamiento térmico, las muestras se pulieron hasta obtener un acabado de espejo y para observar la metalografía se atacaron con una mezcla de 1 ml de ácido nítrico y 50 ml de etanol durante 20 segundos. Se tomaron micrografías ópticas con un microscopio Nikon eclipse E200 y una cámara DFK MKU130-10X22 utilizando el programa IC-Capture 2.4. Las muestras también se analizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM), usando un equipo JEOL JSM-6490LV.

### **5.6. Sinterización por prensado isostático en caliente (HIP)**

Con los resultados obtenidos en el horno tubular y reportes de literatura para procesos de HIP realizados en otros materiales, en dónde obtienen buenos resultados con temperaturas cercanas al punto de fusión del elemento principal [72], se escogieron dos temperaturas (550 y 600°C) para realizar el proceso de sinterización por HIP en las piezas compactadas de forma rectangular con dimensiones 10x5x5 mm. Estudios realizados mediante HIP han informado mejoras en la densificación y reducción de poros con una presión de 100 MPa (14500 psi) [66,73,74], bajo esta premisa se decidió utilizar dicha presión. El proceso se llevó a cabo en un equipo de HIP, AIP modelo HP 830 (Figura 3) con atmósfera de argón.



**Figura 3.** Equipo para prensado isostático en caliente (HIP)

### **5.7. Caracterización química, morfológica y microestructural**

La morfología y topografía de los polvos (polvos metálicos sin moler, molidos mezclados y sinterizados) se analizaron en un microscopio electrónico de barrido SEM referencia JEOL JSM-6490LV en alto vacío. Se emplearon los detectores de imagen, electrones secundarios (SEI) para evaluar la morfología y tamaño de partícula, mientras que se usó electrones retrodispersados (BES) para inferir la composición química de las mezclas y probetas sinterizadas. Esta composición se verificó mediante una microsonda de rayos X-EDX, referencia INCApentaFET-x3 Oxford instruments. Para las muestras en polvo, el análisis EDX se realizó escaneando ~ 14% del peso total de las diferentes mezclas, colocando polvos molidos en varios soportes SEM usando cinta de carbón de doble cara, para las muestras sinterizadas, se realizaron siete mediciones EDX por área a 500X en diferentes zonas a lo largo de la longitud en cada muestra y los resultados promedio son los reportados. La distribución del tamaño de partícula se midió a partir de micrografías SEM con un área de imagen de  $3.11 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ , utilizando el software Image J [75] analizando cada partícula bajo el parámetro Feret, que permite calcular el diámetro promedio de las partículas en cada micrografía considerando el valor de la distancia entre 2 tangentes paralelas a la silueta proyectada de una partícula y que es perpendicular a una dirección fija. Los cálculos estadísticos del tamaño de partícula promedio en los diferentes cuartiles, así como el factor de intervalo relativo (RSF) se realizaron siguiendo el estándar ASTM E799-03 [76]. La composición de la fase y la cristalinidad de los polvos tanto recibidos como molidos se evaluaron utilizando un difractor EMPYREAN en modo- $2\theta$  con un ánodo de Co; una

longitud de onda de  $\lambda = 0.1540598$  nm, rango de exploración de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  y  $0.02^\circ$  paso por segundo, a 45 kV y 40 mA. Se utilizó el software X'pert High Score Analysis para calcular el ancho a la altura media de los picos de difracción (FWHM) empleando la base de datos de ICSD: magnesio HCP (98-016-2414) y aluminio magnesio 12/17 (98-002-3607), para el análisis e identificación de picos. El tamaño de cristalito se determinó mediante la ecuación de Scherrer que relaciona el FWHM y el tamaño de cristalito [77] de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{(k)*(\lambda)}{(FWHM)*(COS\theta)} \quad (1)$$

Donde  $\beta$  es el tamaño del cristalito;  $k$  es el factor de forma cristalina, cuyo valor puede estar entre 0.9 y 1,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada; FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra y  $\theta$  es el ángulo del pico de difracción.

### **5.8. Medidas de dureza**

De acuerdo con la norma ASTM E18-18a [78], se realizaron mediciones de dureza superficial Rockwell-B, también se realizaron medidas de dureza Vickers para evaluar el éxito del proceso de pulvimetalurgia. Un penetrador de bola de acero con 1.588 mm de diámetro se introdujo en la superficie utilizando una carga aplicada de 15 kg<sub>f</sub> para las mediciones de dureza Rockwell-B superficial. Las mediciones de dureza Vickers (HV) se llevaron a cabo utilizando un probador de dureza Shimadzu Micro Vickers HMV-G 21 bajo una carga de 2 kg con un tiempo de permanencia de 15 s. Los valores de dureza reportados son el promedio de cinco mediciones.

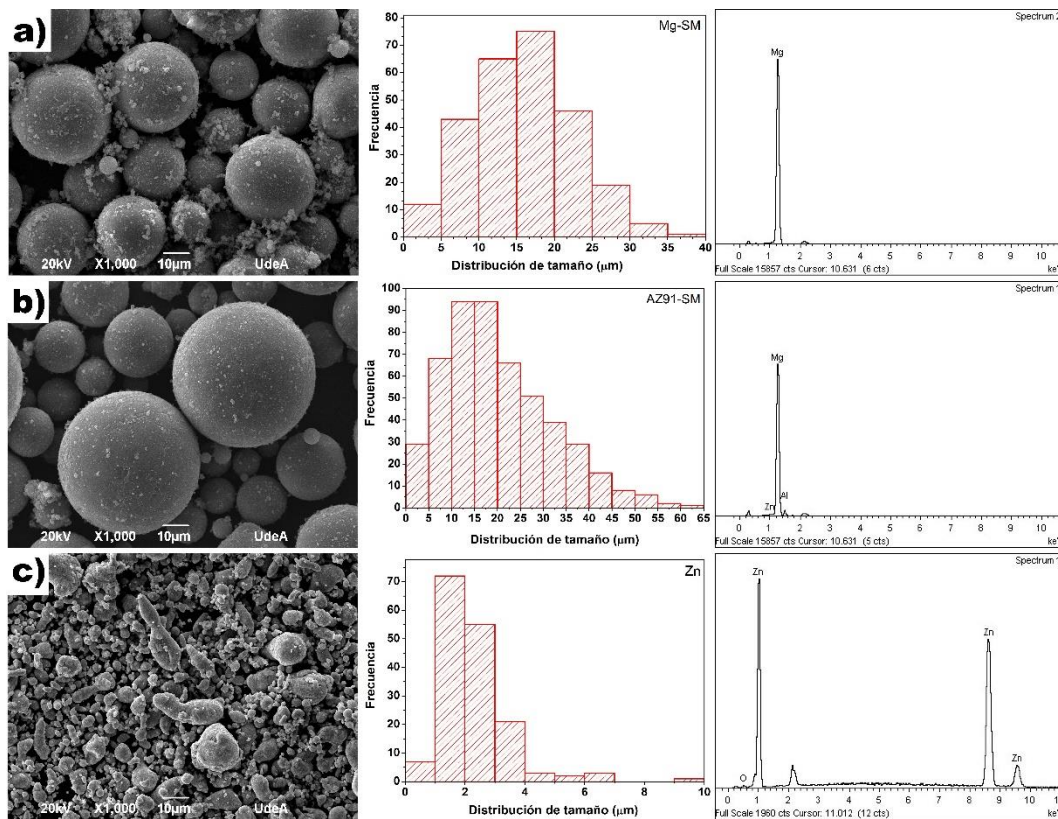
## **CAPITULO 3**

### **6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **6.1. Molienda de alta energía (MAE)**

Antes de empezar con la molienda, se realizó la caracterización de los materiales de partida, la Figura 4 presenta micrográficas electrónicas de barrido de la condición recibida de magnesio comercialmente puro (PC-Mg), aleación de magnesio AZ91 (PC-AZ91) y polvos

de zinc junto con sus respectivos gráficos de distribución de tamaño y análisis EDX. Se encontró que los polvos de magnesio y aleación AZ91 exhiben formas esféricas con un  $\bar{D}_{0.8}$  menor o igual a 21.8 y 30.1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Los polvos de zinc tenían una morfología irregular con un 80% de las partículas en tamaños inferiores o iguales a 2,9  $\mu\text{m}$  ( $\bar{D}_{0.8}$ ).



**Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido, distribución de tamaño y análisis EDX para polvos recibidos de (a) Mg puro, (b) aleación AZ91 y (c) Zn

La

Tabla 4 presenta los resultados del análisis de composición química obtenido para cada polvo por medio de EDX. Se puede observar que el porcentaje de pureza de los polvos comerciales fue superior al 94%.

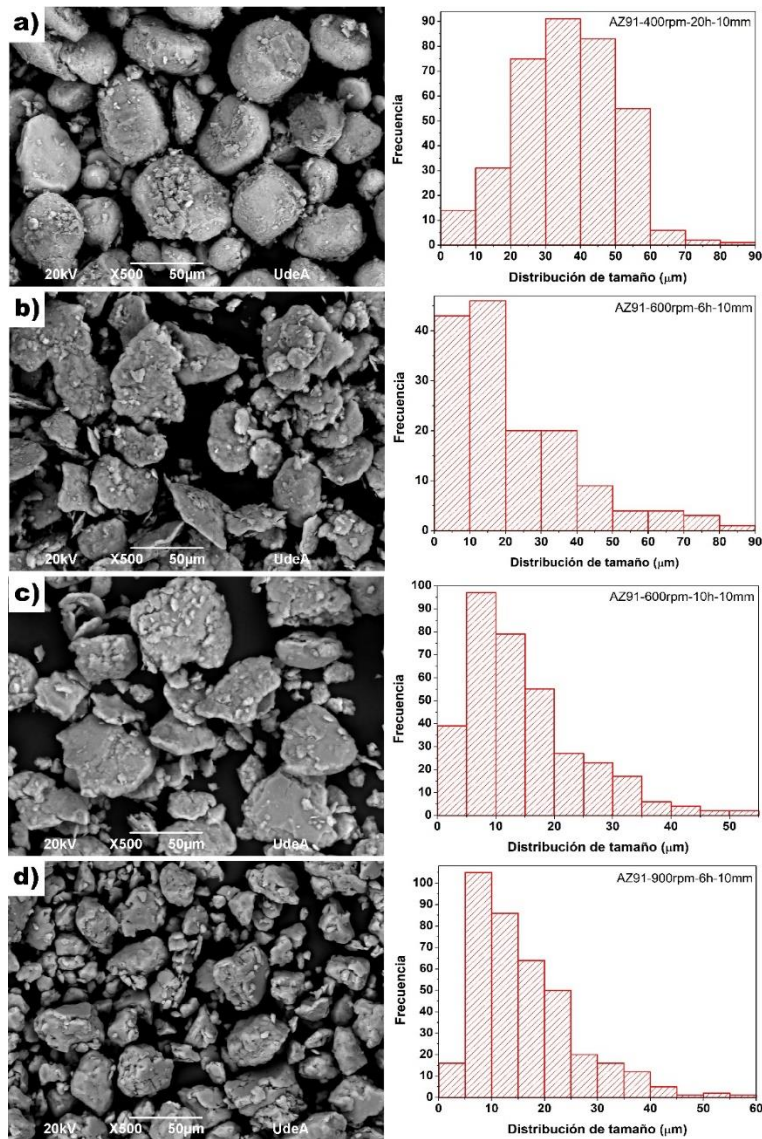
**Tabla 4.** Composición química de los polvos comerciales de Mg, Zn y aleación AZ91 obtenidos por análisis EDX

Material	Mg		Al		Zn		O	
	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)
Polvo de magnesio	96.4	94.6	-	-	-	-	3.7	5.4
Polvo de Zinc	-	-	-	-	99.1	96.5	0.9	3.5
Polvo de AZ91	90.0	91.1	8.0	7.3	1.2	0.5	1.2	1.9

La Figura 5 muestra las micrografías electrónicas de barrido y la distribución de tamaño para los polvos AZ91 después de la etapa 1 de molienda (MAE), independientemente de la velocidad o el tiempo, fue evidente que los polvos cambiaron su morfología después de MAE. En la Figura 5 (a) se puede ver que la mayoría de las partículas AZ91 molidas a una velocidad de 400 rpm durante 20 horas sufrieron deformación plástica sin fractura, mientras que una cantidad menor se fracturaron. En la gráfica de distribución se observa que la frecuencia más alta estaba entre 30 y 50  $\mu\text{m}$ , con un diámetro promedio ( $\bar{D}_{0.8}$ ) de 48.6  $\mu\text{m}$ , lo que indica un desplazamiento del 62% hacia tamaños más grandes en comparación con los polvos recibidos, que puede atribuirse a la deformación plástica de las partículas esféricas iniciales durante la primera etapa de MAE. A medida que continúa el proceso a una velocidad de 600rpm con 6 y 10 h, las partículas tienen una reducción en el tamaño, cambiando su forma a escamas o discos irregulares (Figura 5 (b) y (c)). La deformación y aglomeración de polvos se informa comúnmente durante la molienda de las aleaciones de magnesio donde las partículas, una vez deformadas, sufren soldadura en frío, endurecimiento y fractura, lo que al final provoca una reducción en el tamaño promedio [12,79]. Para la molienda realizada a 900 rpm por 6 horas durante la primera etapa (Figura 2 (d)) se obtuvieron partículas con una



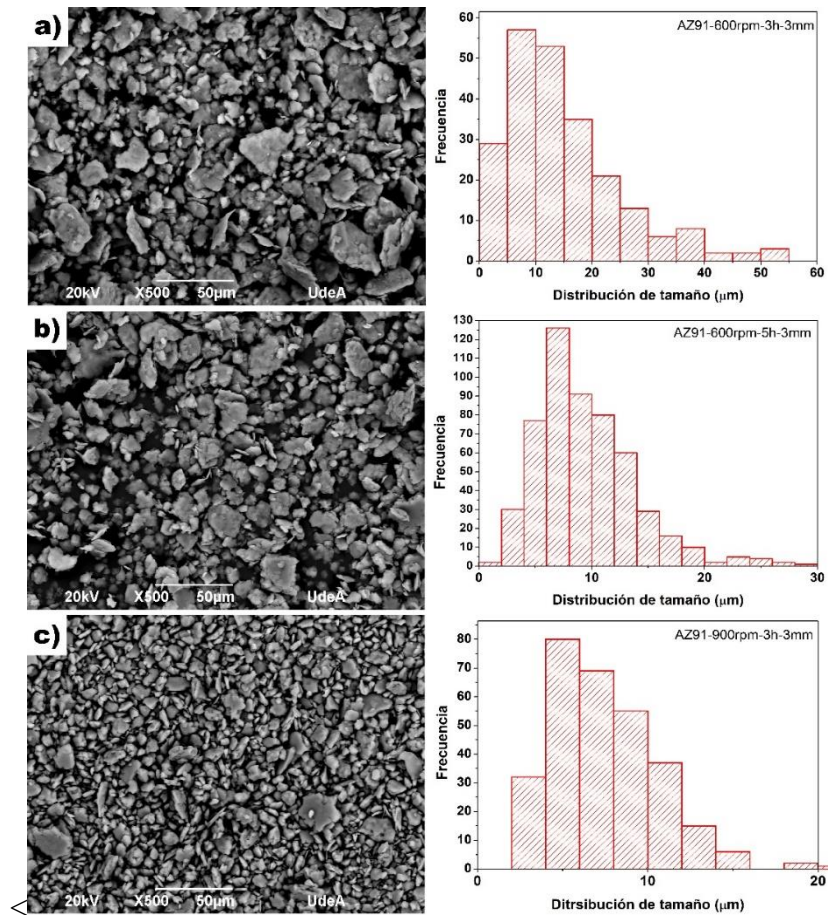
distribución ( $\bar{D}_{0.8}$ ) de 23.2  $\mu\text{m}$  y frecuencias altas alrededor de 10  $\mu\text{m}$ , siendo estos resultados comprables con estudios realizados en polvos AZ80 después de molienda criogénica [12].



**Figura 5.** Micrografías electrónicas y distribución del tamaño de los polvos AZ91 después de la etapa 1 de MAE. (a) AZ91-400 rpm-20 h, (b) AZ91-600 rpm-6 h, (c) AZ91-600 rpm-10 h y (d) AZ91-900 rpm-6 h

Para reducir la aglomeración de los polvos AZ91 molidos a 600 y 900 rpm, se decidió realizar un proceso de molienda posterior (etapa 2) utilizando contracuerpos de molienda más pequeños; en este caso bolas de zirconio de 3 mm de diámetro. La Figura 6 muestra las

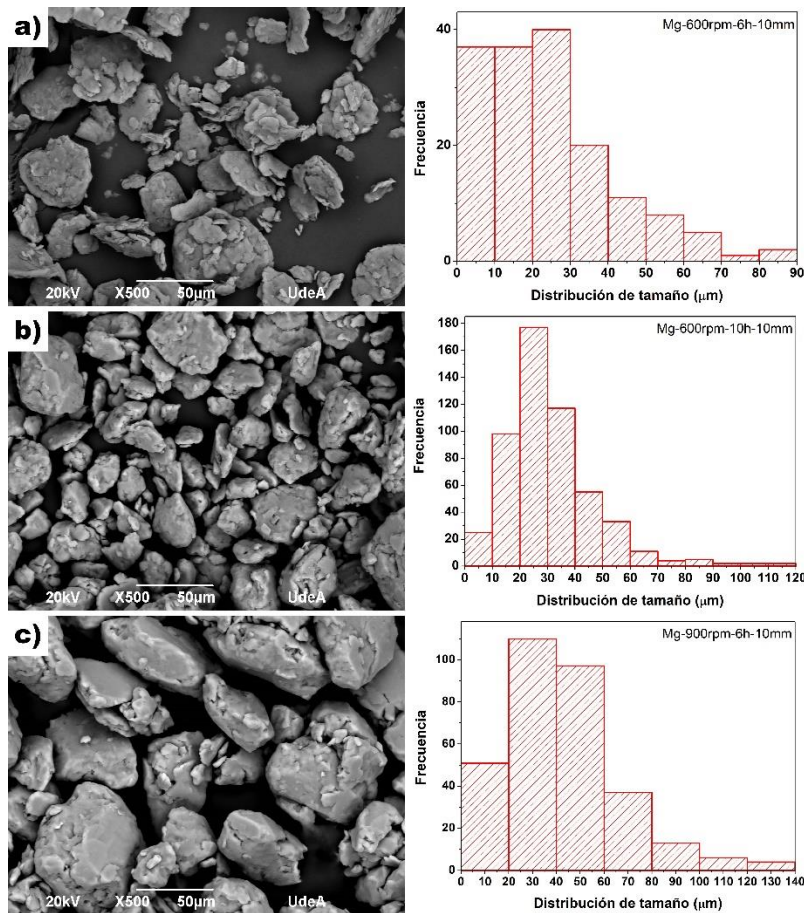
micrografías electrónicas de barrido y las gráficas de distribución de tamaño para polvos AZ91 después de la etapa 2 de MAE. Se observó dos efectos sobre el polvo AZ91: (i) separación de los aglomerados formados en la primera etapa y (ii) reducción adicional del tamaño de las partículas. Después de 3 horas de molienda a 600 rpm, se evidencian partículas irregulares y en forma de escamas, con partículas más pequeñas después de 5 horas de molienda (Figura 6 (a) y (b)). El diámetro medio de partícula ( $\bar{D}_{0.5}$ ) en la molienda a 600 rpm durante 3 h fue de 12.7  $\mu\text{m}$  con un valor RSF de 1.9, mientras que para las partículas molidas a la misma velocidad con 5 h fue de 8.4  $\mu\text{m}$  y un RSF de 1.2, esto significa una reducción de casi el 33% del diámetro medio al mantener la velocidad de rotación y aumentar el tiempo de molienda, obteniendo una distribución más homogénea después de 5 h de molienda. Después de tres horas de molienda a 900 rpm (Figura 6 (c)) tanto la imagen SEM y la gráfica de distribución, indican claramente el efecto positivo de aumentar la velocidad de molienda en la reducción del tamaño de partícula, obteniendo una distribución con la mayoría de partículas por debajo de 15  $\mu\text{m}$ , frecuencias más altas alrededor de 5  $\mu\text{m}$ , un diámetro medio ( $\bar{D}_{0.5}$ ) de 7.2  $\mu\text{m}$  y un  $\bar{D}_{0.8}$  igual a 10.2  $\mu\text{m}$ , que corroboran este comportamiento. A partir de estos resultados, se puede decir que, durante la primera etapa de molienda, predominantemente se produjo deformación y soldadura en frío de las partículas AZ91 (Figura 5). Durante la segunda etapa de la molienda, las partículas se vuelven más duras con un comportamiento frágil que facilita la fractura de aglomerados, mejorando la reducción en el tamaño, ocasionado un cambio en la morfología de las partículas en forma de escamas (Figura 5), a una forma irregular (Figura 6)[80].



**Figura 6.** Micrografías electrónicas de barrido y distribución del tamaño de los polvos AZ91 después de la etapa 2 de HEM. (a) AZ91-600rpm-3h, (b) AZ91-600 rpm-5h y (c) AZ91-900 rpm-3h

La Figura 7 muestra micrografías de los polvos comerciales de magnesio después de la primera etapa de MAE y las imágenes de distribución de tamaño para cada caso. Después de 6 horas de molienda a 600 rpm, el polvo de magnesio exhibió formas y bordes irregulares, como se muestra en la Figura 7(a); el aumento tanto del tiempo como la velocidad genera partículas de forma equiaxial como se ve en la Figura 7 (b) y (c). Según la literatura, dicha morfología se logra debido a la convergencia de varios fenómenos como la deformación plástica, la fractura frágil y la soldadura en frío [81]. La molienda de los polvos PC-Mg a 900 rpm condujeron a partículas de forma equiaxial con altas frecuencias ubicadas en tamaños más grandes en contraste con la molienda a 600 rpm, este comportamiento esta relacionado con el aumento en la energía superficial de las partículas, así como del sistema.

Subir la velocidad en la molienda de 600 a 900 rpm durante 6 horas genera un aumento en la energía superficial de las partículas, así como del sistema en general lo que produce una disminución en el tamaño y mayor aglomeración con el paso del tiempo, alcanzando un límite en la reducción del tamaño en la partícula [82]. Con respecto al valor  $\bar{D}_{0.8}$  en los polvos de Mg molidos a 600 rpm durante 6 horas fue de 38.1  $\mu\text{m}$ , mientras que para la misma velocidad durante 10 horas fue de 40.8  $\mu\text{m}$ , esta similitud en los dos valores significa que moler a 600 rpm con bolas de circonio de 10 mm y aumentar el tiempo no es preponderante con respecto a la reducción del tamaño en la partícula lo cual es evidente en las imágenes SEM (Figura 7 (a) y (b)). Para la molienda a 900 rpm y 6 h (Figura 7 (c)), la aglomeración presentada dio como resultado un aumento en tamaño promedio  $\bar{D}_{0.8}$  de 59  $\mu\text{m}$ . Al comienzo del proceso de molienda y debido a la colisión con las bolas, las partículas de Mg experimentaron tanto deformación plástica como fractura, cambiando su morfología, luego, debido al mecanismo de soldadura en frío, las partículas deformadas y fracturadas se aglomeraron, cambiando su forma de escamas a una forma equiaxial hasta alcanzar el equilibrio [79].

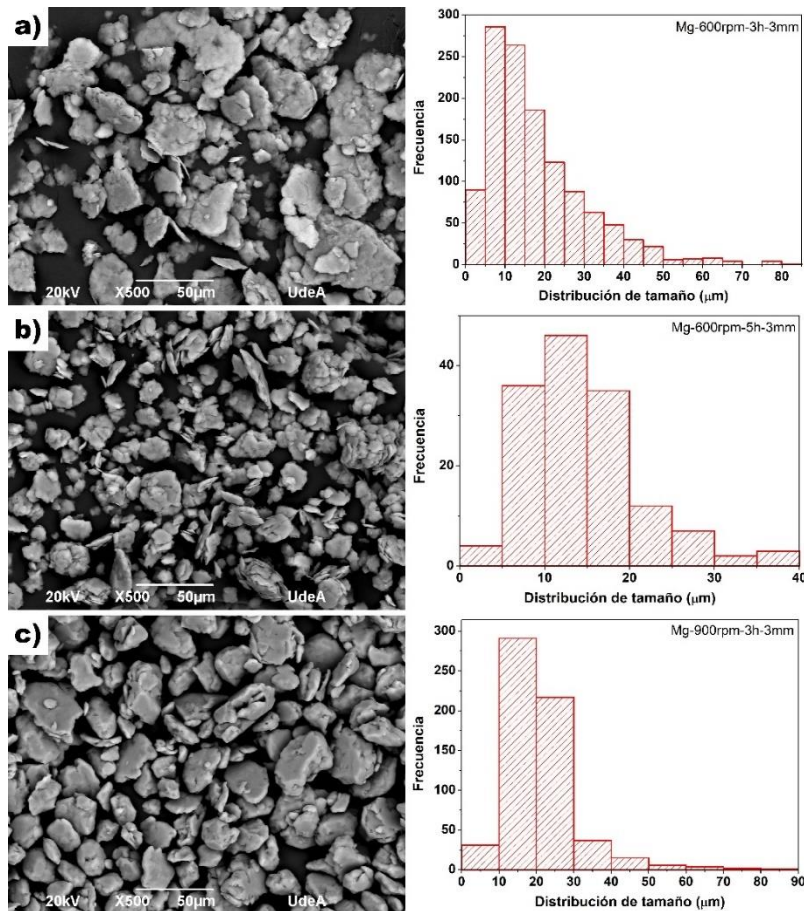


**Figura 7.** Micrografías electrónicas de barrido y distribución del tamaño de los polvos de magnesio después de la etapa 1 de molienda. (a) Mg-600 rpm-6 h, (b) Mg-600 rpm-10 h y (c) Mg-900 rpm-6 h

La Figura 8 muestra las micrografías electrónicas de los polvos de magnesio después de la etapa 2 de MAE con sus respectivas gráficas de distribución de tamaño. En todos los casos, el tamaño de partícula disminuyó en comparación con las partículas obtenidas después de la primera etapa de molienda. La molienda de CP- Mg a 600 rpm durante 3 horas (Figura 8 (a)) o 5 horas (Figura 8(b)) generaron partículas de forma irregular con un  $\bar{D}_{0.8}$  menor igual a 31.7 y 19.0  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Lo anterior indica la reducción en el tamaño de partícula al aumentar el tiempo de molienda utilizando una velocidad de 600 rpm y contracuerpos de circonio de 3 mm de diámetro. Para la molienda de los polvos PC- Mg a 900 rpm durante 3h se observaron partículas con un  $\bar{D}_{0.8}$  menor o igual a 26.4  $\mu\text{m}$ , este valor aumentó en aproximadamente un 39% en comparación con los polvos molidos a 600 rpm durante 5 horas,



además, el RSF calculado, mostró que la mayor homogeneidad se dio en la molienda a 900 rpm durante 3 horas con un valor de 1.0, mientras que para los polvos de Mg molidos a 600 rpm durante 3 horas el valor fue de 1.6.

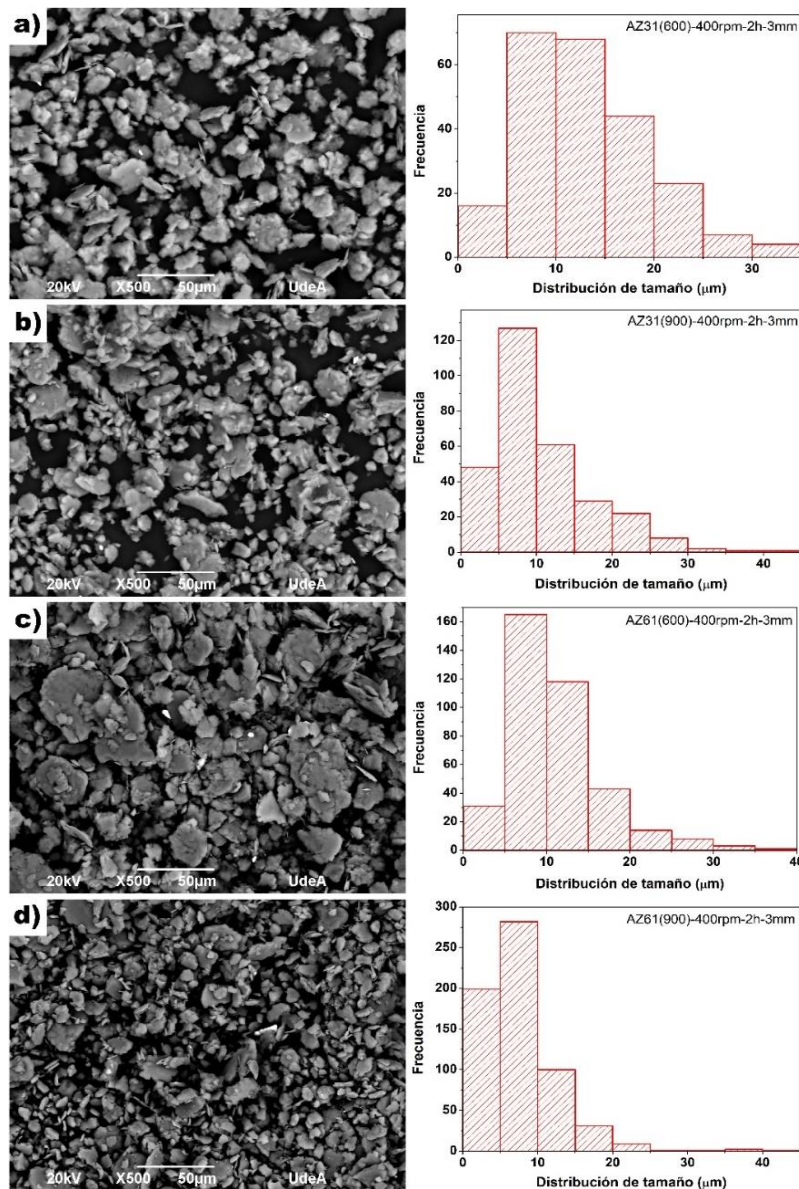


**Figura 8.** Micrografías electrónicas de barrido y distribución de tamaño de los polvos de magnesio después de la etapa 2 de molienda. (a) Mg-600 rpm-3 h, (b) Mg-600 rpm-5 h, (c) Mg-900 rpm-3 h

La deformación plástica, la fractura y la soldadura en frío fueron los mecanismos de molienda predominantes, independiente de la velocidad empleada (600 o 900 rpm), o la naturaleza de los polvos molidos (CP-Mg o CP-AZ91); el aumento en el tamaño de partícula se debió principalmente a la soldadura en frío y fractura, mientras que el cambio en la morfología fue causado por la deformación plástica. El efecto en el tamaño de los contracuerpos de molienda fue bastante importante, ya que el diámetro cambia tanto la cantidad de energía cinética como el área de superficie disponible para la transferencia de esa energía, de esta manera, los

contracuerpos más grandes proporcionaron una mayor energía de impacto durante la colisión, lo que aumentó la energía transferida al material [83]. De acuerdo con lo anterior, el uso de contracuerpos de 10 mm implicaba que los polvos sufrirían fractura y soldadura en frío, ocasionando un aumento en el tamaño de partícula debido a la aglomeración (Figura 7 (b) y (c)). Por el contrario, el uso de contracuerpos de menor diámetro implica que las partículas que se aglomeraron después de la primera etapa de molienda se separarán durante la segunda etapa, ya que la cantidad de energía transferida entre los contracuerpos de molienda y las partículas no fue suficiente para producir soldadura en frío. En otras palabras, el parámetro más importante durante MAE de los polvos de magnesio y aleación AZ91 fue la energía transferida entre los contracuerpos y el polvo. Además, la molienda adicional permitió la propagación de subgranos a través de la partícula [83], causando deformación plástica así como fractura, evitando que las partículas se aglomerasen, reduciendo su tamaño.

Se mezclaron polvos de aleación AZ91 molido a 600 rpm, polvos de Mg molido a la misma velocidad y Zn tal como se recibió para obtener mezclas que cumplieran con la composición química de las aleaciones de magnesio AZ61 y AZ31 (etiquetadas de aquí en adelante como AZ61-600 y AZ31-600). Del mismo modo, cantidades de polvos molidos a 900 rpm para obtener mezclas AZ61 y AZ31 a 900 rpm (etiquetadas de aquí en adelante como AZ61-900 y AZ31-900). La Figura 9 muestra las micrografías electrónicas de barrido y distribución de tamaños obtenidas. Se observan partículas en forma de escamas e irregulares con tamaños que van desde unos pocos nanómetros hasta aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula promedio para la mezcla AZ31-900 fue de  $10.6 \pm 6.8 \mu\text{m}$  (RSF = 2) mientras que el de la mezcla AZ31-600 fue de  $13.0 \pm 6.4 \mu\text{m}$  (RSF = 1.3). Además, el tamaño medio de partícula en la mezcla AZ61-900 fue de  $7.7 \pm 4.9 \mu\text{m}$  (RSF = 1.6) mientras que el de la mezcla AZ61-600 fue de  $11.0 \pm 5.5 \mu\text{m}$  (RSF = 1.3). Según los valores calculados de RSF, las mezclas de polvos molidos a una velocidad de rotación de 900 rpm exhibieron una distribución del tamaño de partícula más heterogénea en comparación con las obtenidas a 600 rpm.



**Figura 9.** Micrografías electrónicas de barrido y distribución de tamaño de partícula de las mezclas de polvos AZ31 a (a) 600 rpm, (b) 900 rpm y mezcla de AZ61 a (c) 600 rpm, (d) 900 rpm

La composición química de las mezclas de polvos previamente molidos a 600 y 900 rpm se muestra en la Tabla 5. Los resultados obtenidos estaban de acuerdo con los establecidos por la norma ASTM B951 [84], siendo las mezclas AZ31-600 y AZ61-900 las que mejor se ajustaron a los rangos estándar. Todas las mezclas en polvo se calcularon y prepararon usando el mismo balance de masa y las mismas materias primas, sin embargo, parece que la molienda y / o la mezcla posterior altera ligeramente la composición química de los materiales en



polvo. Tal alteración aún no está clara, lo que requiere una experimentación más extensa, que está fuera del alcance del presente trabajo.

**Tabla 5.** Composición química de las mezclas de aleaciones de magnesio obtenidas de polvos previamente molidos a 600 y 900 rpm, determinado por análisis EDX

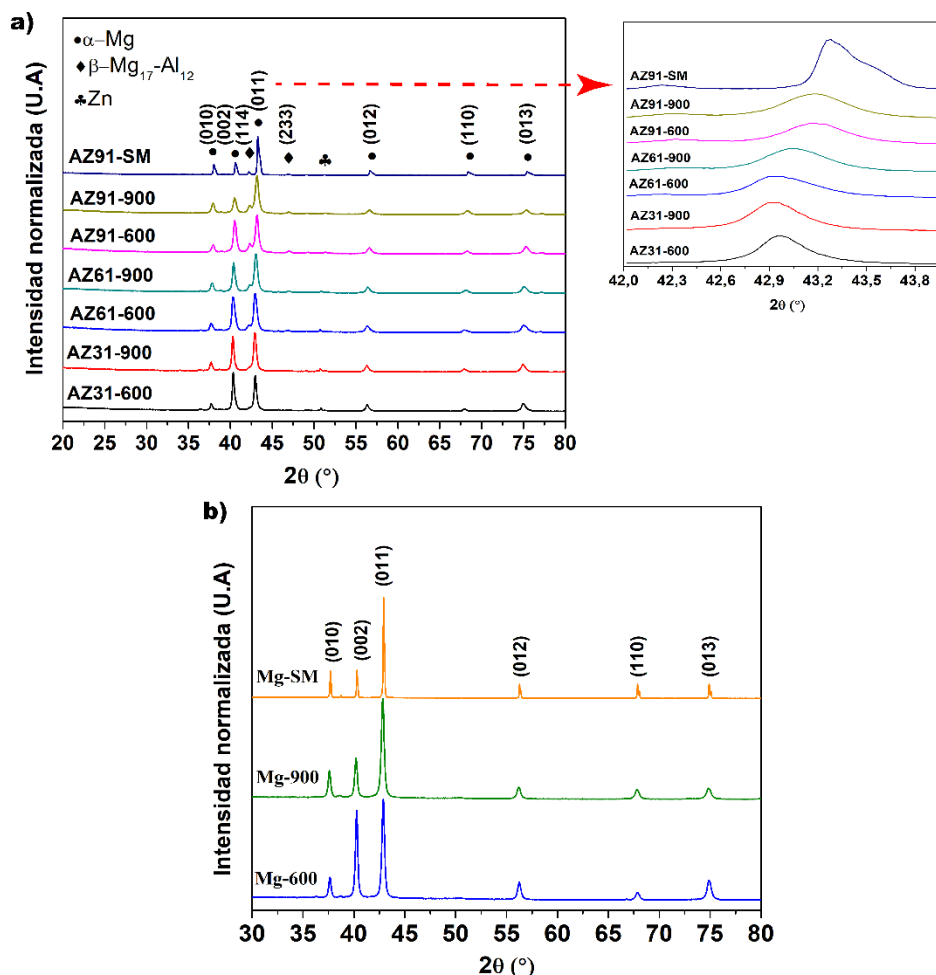
Muestra	Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
<b>AZ31-600</b>	O	3.9±0.1	5.4±0.1
	Mg	92.3±0.6	91.4±0.5
	Al	3.0±0.6	2.6±0.6
	Zn	0.8±0.2	0.6±0.1
<b>AZ31-900</b>	O	3.1±1.2	4.8±1.4
	Mg	89.4±1.8	89.9±2.4
	Al	4.9±1.4	4.3±1.2
	Zn	2.6±0.4	1.0±0.6
<b>AZ61-600</b>	O	3.4±0.2	5.1±0.4
	Mg	89.9±0.8	89.7±0.7
	Al	5.1±0.5	4.6±0.5
	Zn	1.6±0.5	0.6±0.2
<b>AZ61-900</b>	O	2.9±0.2	4.3 ±0.3
	Mg	89.1±0.4	89.0±0.5
	Al	7.0±0.4	6.2±0.3
	Zn	1.1±0.2	0.5±0.1

La evolución de la microestructura durante la molienda de AZ91 y Mg se investigó por DRX y los resultados se presentan en la Figura 10. El patrón DRX de la aleación AZ91 sin molienda (AZ91-SM) estaba compuesto de precipitados de  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>A<sub>12</sub> en la matriz de solución sólida de  $\alpha$ -Mg, que es típica en las aleaciones AZ91 por fundición. Por otro lado, los resultados DRX para los polvos PC- Mg sin molienda (Mg-SM) fueron los típicos presentes en este material. Después de la molienda de la aleación AZ91 y Mg, los patrones DRX exhibieron un mayor ancho en todos los picos, lo que se atribuyó a la reducción del tamaño del cristalito o una deformación no homogénea [85]; para el caso de la aleación AZ91

y de Mg molidos a 600 rpm (AZ91-600 y Mg-600) se observa una mayor intensidad del pico de  $\alpha$ -Mg (002) en comparación con los mismos polvos molidos a 900 rpm (AZ91-900 o Mg-900) o sin molienda (AZ91-SM o Mg-SM). Teniendo en cuenta la literatura, se tiene que a temperaturas bajas, los cristales individuales hexagonales cerrados (HCP) de magnesio exhiben solo dos sistemas de deslizamiento independientes; sin embargo, a altas temperaturas, se activan los deslizamientos mecánicos y no basales (prismáticos y piramidales) [86–88]. Además, según el trabajo de Koike y colaboradores [89], las aleaciones de magnesio con granos finos ( $<10\ \mu\text{m}$ ) inhiben la formación de hermanamiento, promoviendo la actividad de deslizamientos no basales y deslizamiento de límite de grano, incluso a bajas temperaturas. Por otra parte, durante la molienda es posible que las partículas de polvo experimenten un aumento en la temperatura local debido a la cantidad de energía transferida desde los contracuerpos al polvo, en ese sentido, el hermanamiento mecánico o los deslizamientos no basales se pueden activar en algunas partículas de polvo ya sea por un aumento en la temperatura o por la deformación plástica que sufren los polvos, lo cual puede generar que esas partículas de polvo exhiban recristalización dinámica y por lo tanto, es de esperar un aumento en la intensidad de algunos picos de DRX [14,89], lo que explicaría por qué el pico de  $\alpha$ -Mg (002) muestra una mayor intensidad tanto para la aleación AZ91 como para los polvos de Mg molidos a 600 rpm (AZ91-600 y Mg-600). Sin embargo, con los resultados disponibles no es posible explicar por qué este comportamiento no fue evidente para los polvos AZ91 y Mg molidos a 900 rpm (AZ91-900 y Mg-900). Además, también fue evidente un desplazamiento de aproximadamente  $0.3^\circ$  para el pico de  $\alpha$ -Mg (011) (Imagen ampliada en la Figura 10 (a)) de las aleaciones de magnesio AZ. Tal desplazamiento puede estar relacionado a dos posibles causas, (i) la disminución de la cantidad de aluminio presente en la matriz de Mg causada por la formación de fases intermetálicas ( $\beta$ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) que ocasiona un aumento del parámetro de red en el magnesio como lo predice la teoría de Lubarda [90,91], o también puede ser producto de (ii) una deformación de la estructura cristalina debido a tensiones residuales de compresión producto de la molienda de alta energía [77,92].

Otra característica interesante que se observa en la Figura 10, está relacionada con los picos de  $\beta$ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (114) y (233), los cuales, para la aleación AZ91, mostraron un ligero aumento en su intensidad después del proceso de molienda para cualquiera de las velocidades de

rotación. Este aumento en la intensidad es más fácilmente observado en el pico (233) en comparación con el pico (114); esto debido a un efecto de la superposición entre los picos (114) y (011) por el ensanchamiento del pico (011). Estos resultados son contradictorios con otro trabajo que informa la reducción en los picos de difracción de la fase  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  se debe al refinamiento de esta fase durante la molienda mecánica [90]. En contraste con , los picos de  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  (114) y (233) desaparecieron gradualmente de los patrones DRX en las mezclas de aleación AZ31 y AZ61 a medida que la cantidad de polvo AZ91 disminuyó en la composición [9]. También fue evidente un pequeño pico de alrededor de  $50.8^\circ$  correspondiente a la presencia de Zn, siendo este pico más intenso en los patrones DRX de las mezclas AZ31 y AZ61 debido al zinc agregado en la composición.



**Figura 10.** Patrones DRX de (a) polvos de aleación AZ91 sin molienda (SM), polvos de aleación AZ91 molidos a 600 y 900 rpm, y mezclas de aleaciones de magnesio AZ31 y

AZ61 obtenidas de polvos previamente molidos a 600 y 900 rpm. (b) Polvo de magnesio puro sin molienda (SM) y polvos de magnesio molidos a 600 y 900 rpm

La Tabla 6 muestra el tamaño de cristalito de las fases  $\alpha$ -Mg y  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Para los polvos AZ91, la molienda a 900 rpm redujo el tamaño del cristalito en un 70% para la fase  $\alpha$ -Mg y en un 45% para la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Para los polvos de Mg, la reducción del tamaño del cristalito fue del 78% y del 80% cuando se molió a 600 y 900 rpm, respectivamente. Tal reducción en el tamaño del cristalito puede estar relacionada con el aumento de la energía cinética aplicada a los polvos durante la molienda a 900 rpm, causando deformación plástica, debido a la creciente fricción e impacto que ocurre entre los contracuerpos de molienda, las partículas de polvo y el recipiente [17,54]. Se ha informado, que una vez que se logra un tamaño de grano en la escala nanométrica, el movimiento de las dislocaciones y el deslizamiento de los límites del grano se vuelve difícil, evitando una mayor reducción [17,93]. Investigaciones llevadas a cabo con polvos de magnesio durante MAE a 150 rpm y 60 horas han reportado tamaños de cristalitos de 40 nm [80], siendo este valor más alto que el valor mínimo obtenido en este estudio (34 nm) para un tiempo de molienda total de 9 horas. El tamaño de cristalito de 34 nm es cercano al reportado para los polvos de Mg<sub>90</sub>-Al<sub>10</sub> sometidos a molienda criogénica, produciendo un tamaño promedio de 30 nm [90]. Al comparar los resultados obtenidos después de la molienda para los polvos comerciales de Mg, se observa cómo MAE fue más eficiente que la molienda convencional, ya que el tamaño de cristalito obtenido en el presente estudio fue menor que el informado por Hwang et al. [17], que obtuvo un tamaño de cristalito de 42 nm. Por otro lado, los resultados obtenidos para la molienda de los polvos AZ91 son comparables con estudios recientes que informan un tamaño de cristalito de 25 nm con MAE a 700 rpm durante 14 h, para esta misma aleación [9]. Para la mezcla AZ31, se obtuvieron tamaños de cristalitos de 23 nm, inferiores a los reportados en la literatura para este tipo de aleación con molienda mecánica realizada durante 20 h (46 nm) [14,94]. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el tamaño de cristalito de los polvos molidos (Mg y AZ91) y sus mezclas (AZ31 y AZ61), se puede decir que el tamaño promedio fue de entre 22 y 34 nm, lo que puede favorecer el comportamiento

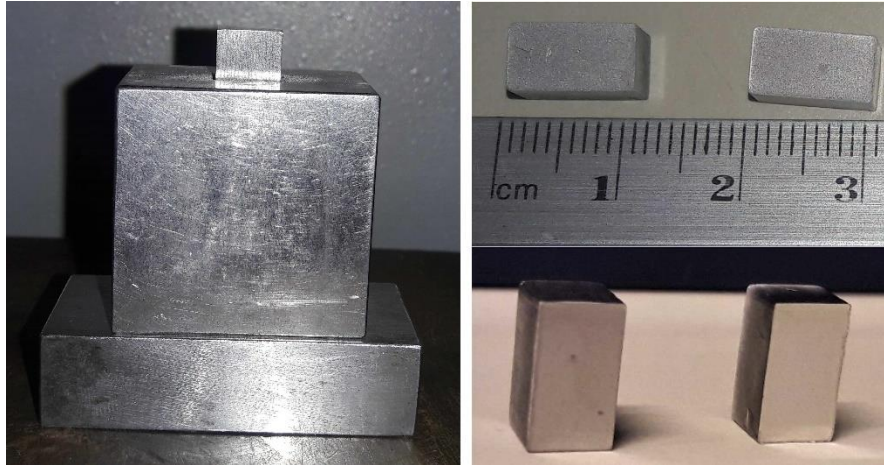
mecánico químico de estas aleaciones, considerando los buenos resultados reportados para materiales nanocristalinos [9,17].

**Tabla 6.** Resultados del tamaño de cristalito para las dos fases cristalinas en las diferentes muestras

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	
	$\alpha$ -Mg	$\beta$ -Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>
Mg- Sin moler	166.8	-
Mg-600	37.1	-
Mg-900	33.9	-
AZ91- Sin moler	74.7	44.4
AZ91-600	24.4	25.6
AZ91-900	22.2	24.4
AZ31-600	33.7	31.0
AZ31-900	29.0	28.4
AZ61-600	22.6	26.4
AZ61-900	23.3	27.3

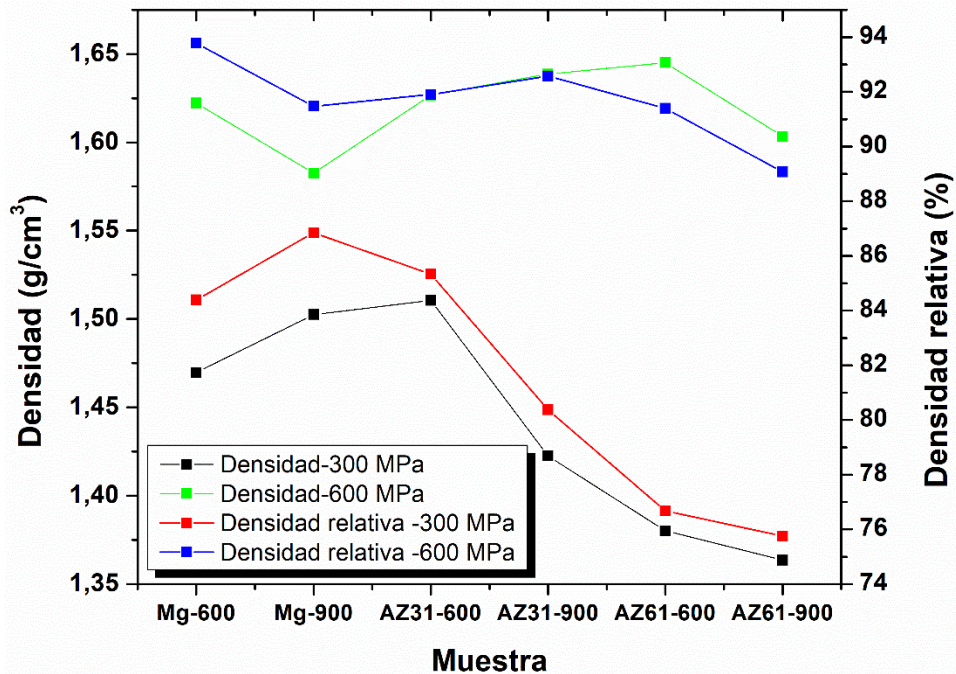
## 6.2.Compactación

Se procedió a realizar la compactación de las diferentes mezclas obtenidas, en la Figura 11 se muestra la matriz metálica utilizada y la forma obtenida. Se observa que las piezas después de la compactación se ven sólidas y de fácil manipulación para procesos posteriores.



**Figura 11.** Matriz de compactación y pieza compactada de 10x5x5 mm

Los resultados de densidad para las diferentes mezclas a las dos presiones utilizadas se presentan en la Figura 12. Se puede ver que para una presión de 300 MPa la densidad relativa de las muestras compactadas se encuentra en un rango entre 76-87 %, con la mayor densidad en el magnesio molido a 900 rpm (Mg-900) y la menor densidad en la muestra AZ61-900; este último comportamiento también se evidencia en la compactación a 600 MPa. Se puede observar que, al subir la presión de compactación al doble, la densidad en verde aumenta para todas las muestras, obteniendo una densidad relativa hasta de 93% para la muestra AZ31-900 y un incremento hasta del 15% en la muestra AZ61-600 con 600 MPa comparado con 300 MPa. Teniendo en cuenta estudios realizados en polvos metálicos de magnesio donde utilizan una presión de compactación uniaxial de 600 MPa obteniendo densidades relativas hasta de un 91% y resultados de dureza posteriores al sinterizado, hasta de 133 HV [9], se decide utilizar la presión de compactación más alta para realizar los primeros estudios de sinterización y medidas de dureza.

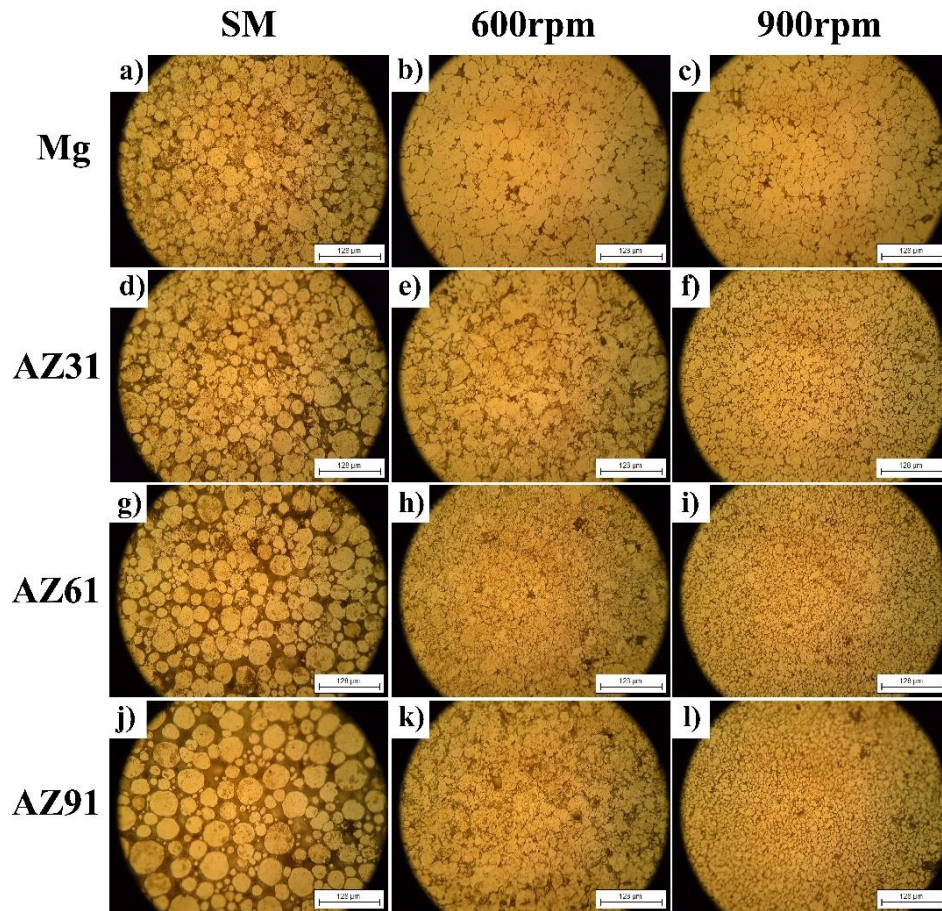


**Figura 12.** Densidad obtenida a 300 y 600 MPa para los polvos de Mg, AZ31 y AZ61 con las diferentes condiciones de molienda

Luego de realizar la compactación a 600 MPa de los polvos recibidos y las mezclas sin moler, así como de los polvos y las mezclas molidas, se tomaron micrografías ópticas para comprender el efecto de la molienda en la compactación en verde, las imágenes se ilustran en la Figura 13. Se puede observar que los espacios entre las partículas eran evidentes, siendo diferentes dependiendo del proceso de molienda aplicado, los polvos que mostraron una mejor compactación fueron AZ31-900 ( Figura 13 (f)), AZ61-600 (Figura 13 (h)) y AZ91-900 (Figura 13 (i)) ya que, aparentemente, había menos cantidad de espacios entre las partículas. Las micrografías para AZ31 y AZ61, muestran que el polvo molido a 600 rpm estaba compuesto principalmente por partículas grandes y aparentemente espacios más grandes comparados con el polvo molido a 900 rpm. Esto podría estar relacionado con la distribución de partículas obtenida para cada mezcla ya que a 600 rpm el tamaño de partícula promedio fue mayor que a 900 rpm. La muestra compactada que mostró una mayor heterogeneidad en el tamaño de partícula fue AZ31-900, donde se observan partículas pequeñas ubicadas entre partículas grandes, lo que está en acuerdo con los valores de RSF que indicaron una distribución de tamaño de partícula más amplia para esta mezcla. Con



respecto a los polvos compactados sin molienda (SM) se puede observar en general que estos presentan mayores espacios entre partículas comparados con los mismos molidos a 600 y 900 rpm, siendo la muestra Mg-SM la que mejor comportamiento presentó en la compactación en comparación con la AZ91-SM. En general los comportamientos concuerdan con el tamaño promedio y los valores de RSF en cada caso, discutidos anteriormente en el apartado 6.1.



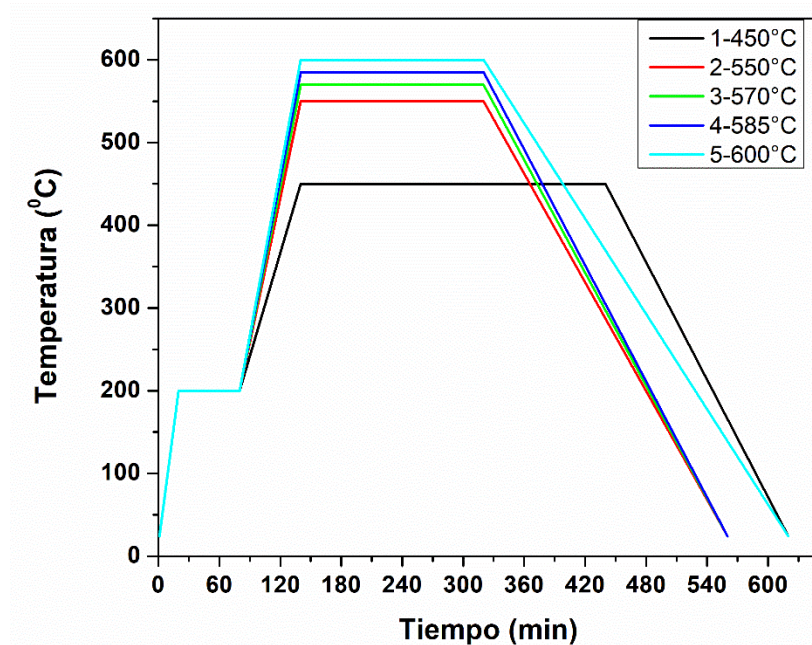
**Figura 13.** Micrografías ópticas de muestras compactadas (a) Mg-SM, (b) Mg-600, (c) Mg-900, (d) AZ31-SM, (e) AZ31-600, (f) AZ31-900, (g) AZ61-SM, (h) AZ61-600, (i) AZ61-900, (j) AZ91-SM, (k) AZ91-600 y (l) AZ91-900

### 6.3. Sinterización de las piezas compactadas de 10x5x5 mm, en horno tubular

Luego de compactadas las muestras, se sometieron a un proceso de sinterización, el cual implica el calentamiento de los compactos a temperaturas que normalmente son de dos



tercios o más del punto de fusión del material, teniendo en cuenta el diagrama de fase Mg-Al se determinó trabajar inicialmente por encima de la temperatura eutéctica, 450°C en este caso, con un sostenimiento de la temperatura por 5 horas, el cual se describe en la Figura 14. Debido a los resultados obtenidos a 450°C, se realizó un estudio a temperaturas superiores en la mezcla de polvos compactados AZ31, que tiene una mayor temperatura de fusión teniendo en cuenta el diagrama de fases Mg-Al (temperatura de fusión ~630°C). Las condiciones de temperatura y tiempo estudiadas se muestran en la Figura 14.

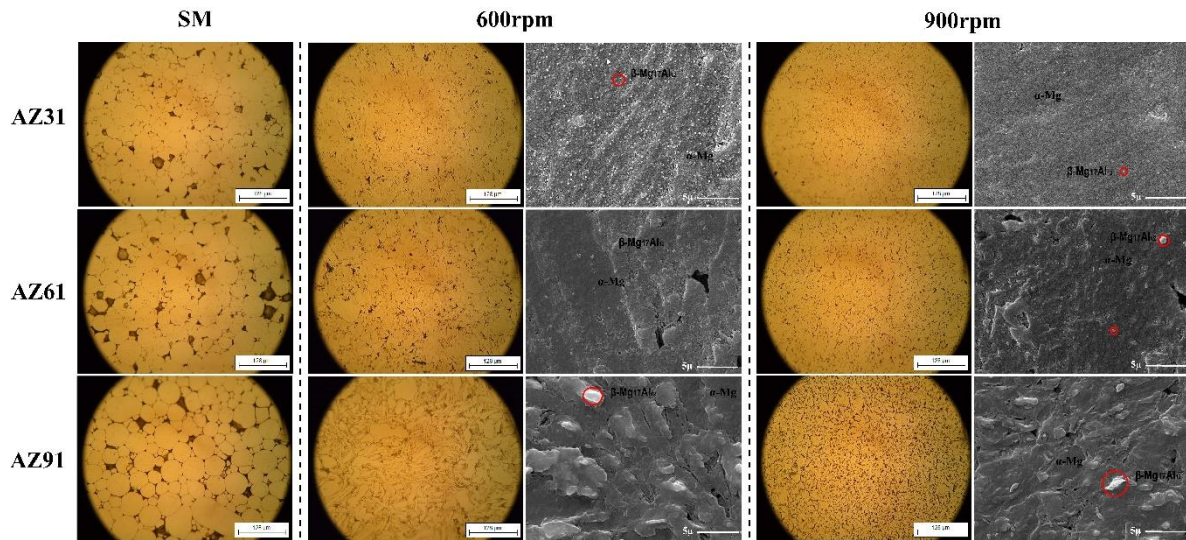


**Figura 14.** Diagrama de tratamiento térmico aplicado a las muestras compactadas

En la Figura 15, se muestran las imágenes obtenidas después de la sinterización a 450°C para todas las condiciones estudiadas. Se puede observar la sinterización de las partículas en todos los casos, mostrando un material más compacto en comparación con las micrografías de las muestras en verde (Figura 13). Aunque la presencia de espacios entre partículas o falta de unión en las mismas aún era evidente, ciertamente se redujo debido al tratamiento térmico. El empaquetamiento de partículas en las diferentes aleaciones, parece ser ligeramente mejor para las muestras con molienda a 900 rpm en comparación con 600 rpm y aquellas sin moler. De acuerdo con la literatura, esto podría estar relacionado con la alta densidad de defectos, el acomodamiento en las regiones interfaciales y la mayor energía superficial que tienen las

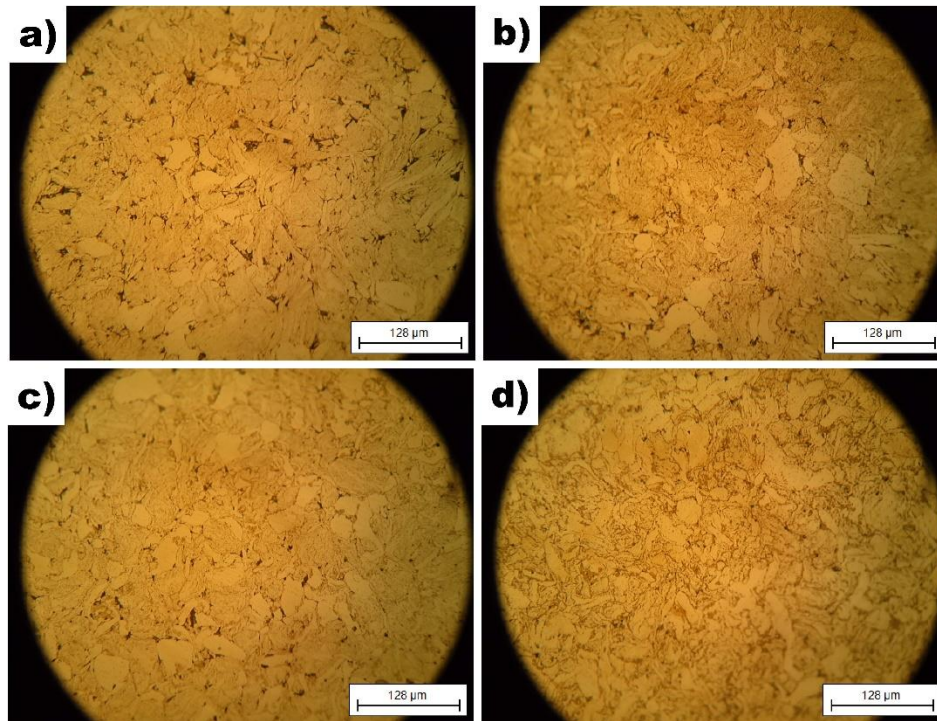
partículas de menor tamaño presentes en el polvo con 900 rpm, que conducen a una mejora de la sinterización con una reducción en el tiempo [52,95]. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la compactación y después del tratamiento térmico en la muestra AZ31-900, se podría inferir que las distribuciones heterogéneas de tamaño de partícula con altas frecuencias por debajo de 10  $\mu\text{m}$  ayudan a la compactación y la cohesión, mejorando la sinterización. También se puede inferir que la forma irregular de algunas partículas ayuda a lograr un mejor empaquetamiento en comparación con las formas circulares de las muestras tal como se recibieron, que presentaron mayores espacios entre las partículas (Figura 15). Este resultado es soportado por trabajos realizados a polvos molidos de titanio con distribuciones de partículas menores a 15  $\mu\text{m}$ , en donde obtuvieron una densidad relativa de 99.8%, después de la sinterización, atribuyendo esta mejora a la forma irregular de las partículas y la variedad de tamaños que hacen que los espacios producidos sean ocupados por las partículas de menor tamaño obtenidos por molienda [96].

A partir de las imágenes SEM en la Figura 15, se pueden observar dos fases diferentes, una oscura que corresponde a la fase sólida de  $\alpha\text{-Mg}$  y una clara que corresponde a la fase  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [4,5,97,98]. La presencia de estas fases confirma los resultados de DRX obtenidos para las mezclas AZ. Considerando el diagrama de fase Mg-Al, el proceso de disolución de la fase  $\beta$  en la matriz de magnesio ocurre cerca a 360° C, por lo tanto, en los resultados actuales a 450° C, se espera que esta fase haya tenido una disolución completa [97]. En las muestras molidas a 900 rpm, se observa que la cantidad de fase se redujo ya que era evidente una menor cantidad de precipitados (ver círculos rojos en la Figura 15), posiblemente debido a la molienda de alta energía que pudo haber disuelto la fase  $\beta$  en la matriz de  $\alpha\text{-Mg}$  de los polvos AZ91 [99]. Del mismo modo, la fase  $\beta$  se distribuye de manera homogénea y el tamaño del precipitado es menor en comparación con lo informado por otros investigadores [16,100] para aleaciones AZ obtenidas por fundición, lo que podría contribuir a un aumento en la difusión, una mejor disolución y una mayor dureza en muestras molidas a 900 rpm, como se muestra más adelante.



**Figura 15.** Micrografías ópticas y de electrones para las muestras después del tratamiento térmico a 450 ° C

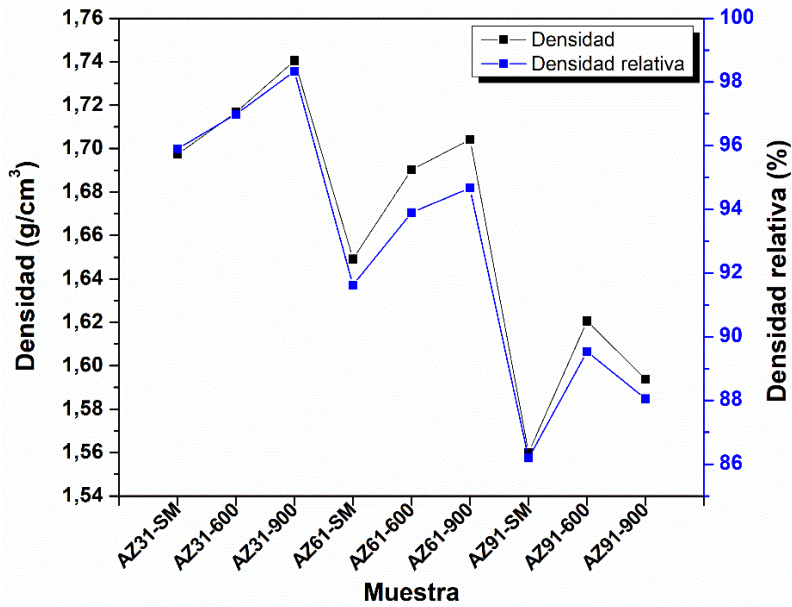
Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente con respecto a la sinterización a 450°C, se decide realizar el proceso de sinterización en la aleación AZ31-600 a temperaturas superiores, las cuales se describieron en la Figura 14. Los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas se muestran en la Figura 16. Se puede observar en la Figura 16 (a) que a 550°C se presentan algunos poros superficiales, pero en comparación con las imágenes a 450°C se redujeron en gran medida. Así, a una temperatura de 450°C parece tener lugar la primera etapa del proceso de sinterización, la cual hace referencia a la unión local entre las partículas adyacentes. Al aumentar la temperatura se pasa a la segunda etapa donde hay una contracción y redondeo de los poros, reduciendo el volumen de los mismos debido a que se produce difusión del volumen [101]. A medida que se aumenta la temperatura a 570 y 585°C (Figura 16 (b y c)) se observa una reducción de los poros, lográndose una mejor sinterización, a una temperatura de 600°C (Figura 16 (d)), la cual es muy cercana a la temperatura de fusión de esta aleación (~630°C), se observa una sinterización más sólida y homogénea; esto debido a que dentro de la mezcla para obtener la aleación AZ31 se tiene 1% de partículas de zinc y la fase  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  que tienen un punto de fusión de 420°C y 437°C [102], respectivamente, que forman una fase líquida, acelerando la unión entre las partículas, permitiendo una reducción en los espacios, mayor coalescencia y una sinterización homogénea.



**Figura 16.** Sinterización de los compactos AZ31-600 en horno tubular con temperaturas de (a) 550°C, (b) 570°C, (c) 585°C y (d) 600°C

En la Figura 17 se presentan los valores de densidad obtenidos después del tratamiento térmico a 450°C. Las muestras en verde exhibían densidades relativas superiores al 86%, después del tratamiento térmico, se observó un aumento en todos los casos, obteniendo resultados más altos en las diferentes condiciones de la aleación AZ31 (SM, 600 y 900 rpm). Sin embargo, las muestras AZ31 y AZ61 molidas a 900 rpm mostraron un mayor porcentaje en la densidad relativa en comparación con las molidas a 600 rpm, lo cual puede estar relacionado con la alta energía superficial presente en las partículas después de la molienda a 900 rpm, que genera una mejora en el proceso de difusión y sinterización. Para las muestras sin molienda se obtuvieron los valores más bajos, lo cual puede atribuirse a las bajas frecuencias de partículas pequeñas en la curva de distribución o el menor contacto que puede ocurrir cuando hay partículas con formas circulares, así como con la baja energía superficial. Los resultados de densidad obtenidos para las muestras después del tratamiento térmico son comparables con los obtenidos por otros autores, [5,9,20,65].





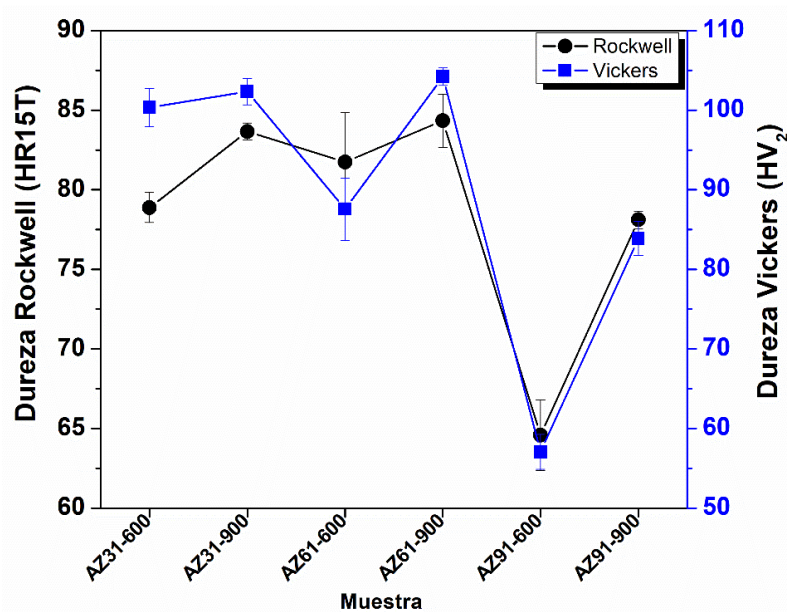
**Figura 17.** Densidad de las muestras sinterizadas a 450°C durante 5 h.

#### 6.4. Medición de dureza para las muestras sinterizadas en horno

Se realizaron mediciones de dureza Rockwell-B superficial y Vickers en todas las muestras después del tratamiento a 450°C. La Figura 18 muestra los valores obtenidos. Es importante mencionar que no se muestran resultados para ninguna de las muestras en la condición recibida y las muestras de magnesio ya que los valores obtenidos estaban por fuera del límite inferior recomendado para estas medidas. Esto puede atribuirse a la mayor distancia entre partículas presente en tales muestras (Figura 15) o debido a la falta de trabajo de endurecimiento de las mismas. Los resultados de dureza confirmaron el mejor comportamiento de las muestras molidas, que puede estar relacionado con la forma, la distribución de las partículas y la reducción en el tamaño de cristalito que afectaron positivamente la sinterización como su densidad.

En la Figura 18, se observa los valores de dureza más altos se obtuvieron para las muestras AZ31-900 y AZ61-900. De acuerdo con los resultados discutidos anteriormente para tales muestras, se puede confirmar que las partículas más pequeñas ayudan a mejorar la coalescencia y la difusión, mejorando la dureza del material. En estudios previos informaron valores de dureza entre 68 y 78 HV para las aleaciones de magnesio AZ31 obtenidas por pulvimetalurgia [52,103], siendo esos valores más bajos que los mencionados para AZ31 ( $\geq$

100 HV). En el caso de las aleaciones AZ61, se han informado valores de 80 HV para muestras sinterizadas a 350°C [44], que está por debajo de los conseguidos en esta investigación (AZ61-600 = 87.6 ± 3.9 HV y AZ61-900 = 104.2 ± 1.1 HV). Aunque los resultados de dureza para las aleaciones AZ91 fueron los más bajos, estos son similares a los valores informados por otros autores [5,97] y están de acuerdo con los requisitos de la norma ASTM B94 [104] para este tipo de aleaciones fabricadas por fundición. Los valores de dureza Rockwell-B superficial de las muestras AZ31, AZ61 y AZ91 molidas a 600 rpm estaban entre 3 y 17% por debajo de los valores de dureza de las muestras molidas a 900 rpm. Esta diferencia puede atribuirse a los beneficios de la molienda realizada a mayor velocidad, como el menor tamaño promedio de las partículas con forma irregular y la heterogeneidad que mejoraron la sinterización, según lo discutido en la Figura 15 . En general, se podría decir que MAE a 600 y 900 rpm ayuda a mejorar la dureza de las aleaciones de magnesio AZ.



**Figura 18.** Valores de dureza Rockwell-B superficial (HR15T) y Vickers (HV) en las muestras AZ después del tratamiento térmico a 450°C

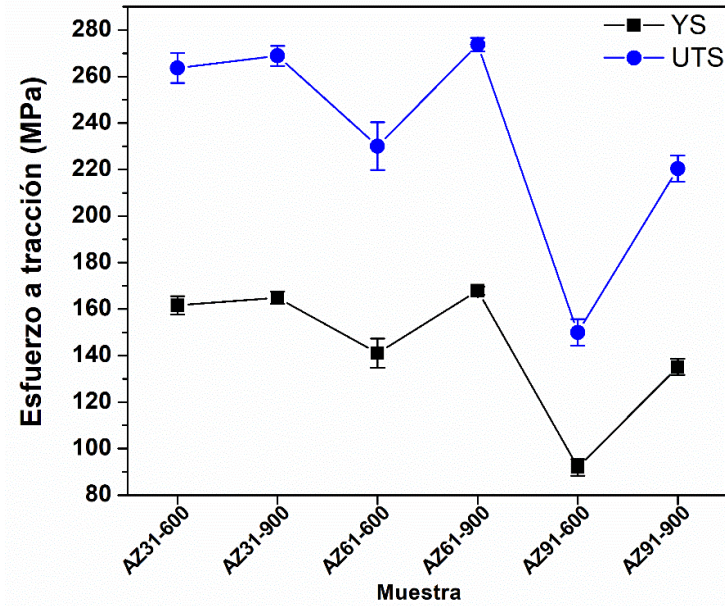
Como primera aproximación a la evaluación de la resistencia a tracción en las muestras con tratamiento térmico a 450°C, se decidió realizar predicciones del límite elástico ( $\delta_{YS}$ ) y la resistencia última a tracción ( $\delta_{UTS}$ ), las cuales fueron determinadas indirectamente utilizando los valores de dureza Vickers. Se han desarrollado varias relaciones empíricas para calcular esta resistencia, basada en valores de dureza para metales convencionales [105–108]. La

mayoría de estas ecuaciones involucran materiales con un tamaño de grano grueso y un comportamiento plástico ideal, F. Khodabakhshi y colaboradores [109], emplearon fórmulas matemáticas para calcular el rendimiento y las resistencias a la tracción a partir de mediciones de dureza de materiales sometidos a procesos de deformación plástica severa y endurecimiento por trabajo:

$$H_V = \frac{\delta_Y}{3} (0.1)^{-n} \quad (2)$$

$$H_V = \frac{\delta_{UTS}}{2,9} (1 - n) \left[ \frac{12.5 * n}{1 - n} \right]^n \quad (3)$$

Donde  $n$  es un exponente del endurecimiento del trabajo,  $\delta_y$  es el límite elástico y  $\delta_{UTS}$  es la resistencia a la tracción máxima basada en los datos de dureza Vickers. De acuerdo con esto, y considerando  $n = 0.27 \pm 0.03$ , que se ha informado en estudios anteriores para la aleación AZ91 con deformación plástica severa [110] y suponiendo que la composición química no afecta grandemente la dureza y la resistencia a la tracción [109], las propiedades mecánicas calculadas se muestran en la Figura 19. Se puede ver que se obtuvieron valores más altos para las muestras AZ31-900 y AZ61-900, lo cual concuerdan con los valores de densidad obtenidos para estas dos muestras después del tratamiento térmico. Los resultados obtenidos son comparables con estudios realizados en aleaciones AZ31 procesadas por pulvimetalurgia [20,111]. Además, estos resultados son superiores a los especificados en la norma ASTM B91[112] para las aleaciones AZ31 y AZ61 fabricadas por forja. Para la aleación AZ91-900, los resultados de resistencia ultima a tracción son solo un 4.3% inferiores a los requeridos por la norma ASTM B94 [104] para aleaciones AZ91 fabricadas por fundición. A diferencia de las aleaciones AZ31 y AZ61 que tienen en su composición partículas de magnesio molidas, así como un proceso de mezcla a 400 rpm por 2h, se puede decir que el menor valor obtenido en la aleación AZ91 puede estar relacionado con el tiempo de molienda que tal vez debió de ser mayor; adicionalmente, según los resultados DRX (Figura 10) se puede ver que esta aleación fue la que menor corrimiento en del pico (011) presentó, probablemente se deba a una menor deformación después de la molienda. En cualquier caso, estos valores de resistencia mecánica son una aproximación para la realización de las pruebas mecánicas para las muestras procesadas por HIP en el escalamiento (capitulo 4).

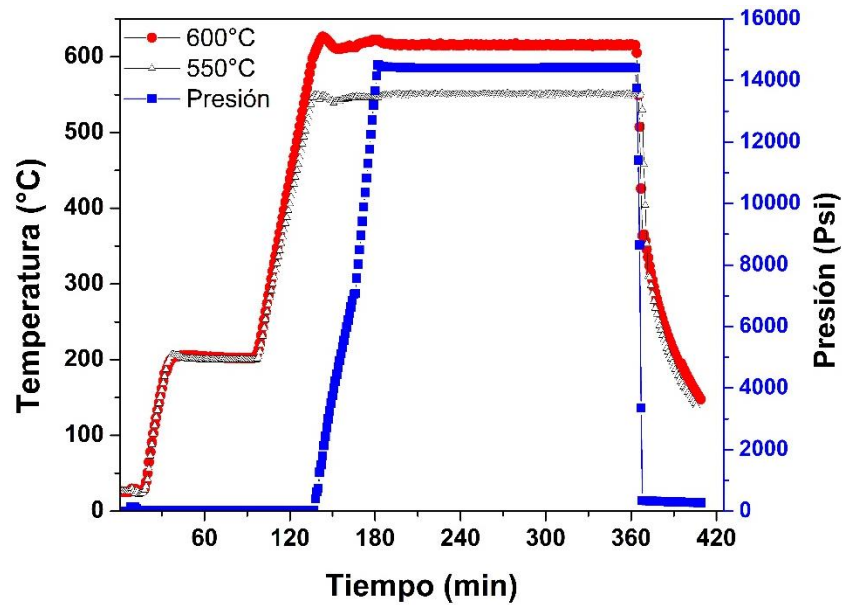


**Figura 19.** Límite elástico ( $\delta_{YS}$ ) y resistencia última a tracción ( $\delta_{UTS}$ ) calculado a partir de los resultados de dureza en las muestras sinterizadas a 450°C

### 6.5.Sinterización por HIP para las muestras AZ de 10x5x5 mm

De acuerdo a los resultados obtenidos en la compactación y en los tratamientos térmicos, se decidió realizar dos procesos de prensado isostático en caliente (HIP) a las muestras AZ compactadas a 600 MPa con las diferentes condiciones de molienda (600 y 900 rpm), así como a las muestras que no tenían molienda (SM). Las temperaturas y el tiempo de sostenimiento se escogieron en concordancia a lo discutido anteriormente en cuanto a la sinterización en horno tubular; optando por las temperaturas donde se presentó mayor homogeneidad y sinterización (550 y 600°C). El proceso de HIP se ilustra en la Figura 20 .

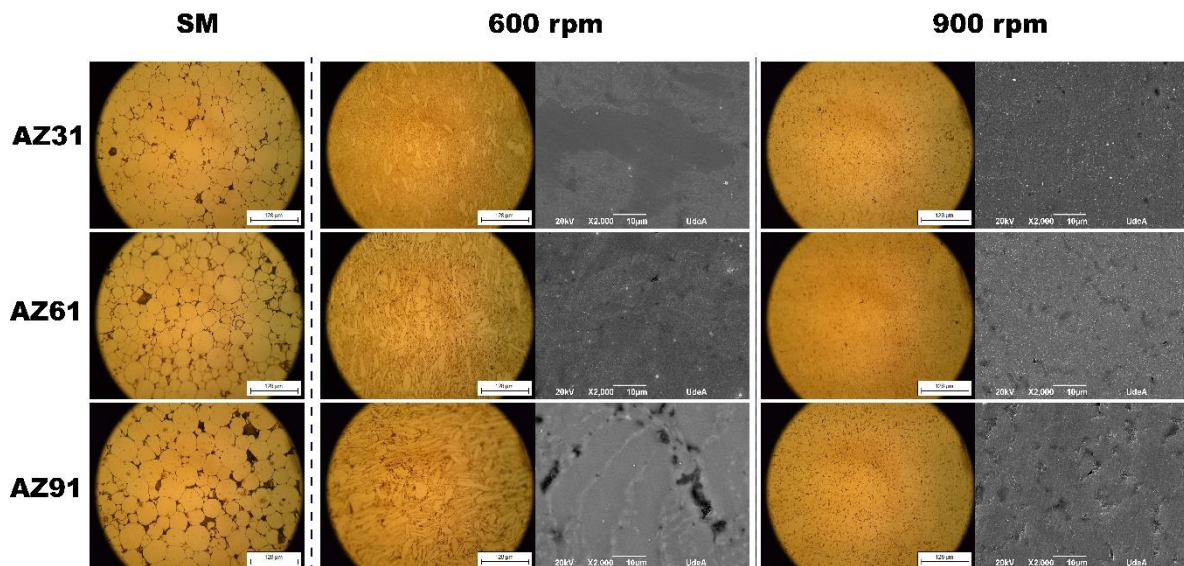




**Figura 20.** Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a las muestras AZ de 10x5x5 mm

Las imágenes obtenidas después de HIP a 550°C se presentan en la Figura 21. Se observa que para todas las probetas AZ sin molienda (SM), la sinterización fue menor, presentándose mayores espacios entre partículas en comparación con las AZ que tuvieron molienda. Este comportamiento confirma que la distribución de tamaño de partícula junto a las propiedades de los polvos molidos mejora la compactación y sinterización de las aleaciones; Talimian y colaboradores informaron un comportamiento similar al realizar molienda de alta energía y sinterización de polvos de espinela de aluminato de magnesio [113]. Adicionalmente se puede ver, que, aunque la molienda mejoró la sinterización entre las partículas, aún se presentan espacios, por tanto no hubo una sinterización total, observándose mayores poros en las muestras AZ91 tanto a 600 como a 900 rpm, lo cual puede estar relacionado con la temperatura que no fue suficientemente alta para sinterizar las partículas y que mediante el proceso de HIP se lograron reducir solo los poros mayores a 5  $\mu\text{m}$  [71]. Por otra parte, en todas las muestras se alcanzan a notar los bordes de las partículas, observándose en la muestra AZ91 una zona más clara que rodea las partículas y que forma la sinterización entre las mismas, la cual puede provenir de la fase líquida eutéctica que se presenta a esta temperatura y es más evidente en la aleación con mayor contenido de aluminio. Con respecto a la

distribución de tamaño de partículas, producto de la molienda realizada a 600 y 900 rpm se puede ver en las imágenes de microscopía óptica, que las partículas de las aleaciones con 600 rpm presentan unos bordes más delimitados en comparación con la mismas a 900 rpm, lo cual es atribuido al tamaño promedio de partícula que fue menor en las aleaciones con 900 rpm con frecuencias altas en tamaños pequeños, mientras que las aleaciones con 600 rpm presentaban distribuciones más amplias con un tamaño promedio mayor. Estudios realizados a una aleación austenítica por HIP usando polvos con diferentes tamaños de partícula, informaron que una distribución de tamaño estrecha, presenta una recristalización homogénea, debido a que las partículas pequeñas tienen mayor deformación durante el HIP comparado con las partículas grandes [68], lo que explicaría el mejor comportamiento presentando en las aleaciones con molienda a 900rpm. Adicionalmente, se ha informado que las partículas pequeñas pueden reorganizarse entre las partículas grandes, mejorando el empaquetamiento, aumentando la densidad en verde y generando mayor contacto entre partículas, que con el proceso de sinterización facilitan la formación de cuellos [113].



**Figura 21.** Micrografías ópticas y electrónicas (electrones secundarios) de las muestras después de HIP a 550°C

Luego de realizar el proceso de HIP a 600°C, las muestras AZ sin molienda (AZ31-AZ61 y AZ91) y las muestras AZ91 con molienda tanto a 600 como a 900 rpm, se deformaron en su

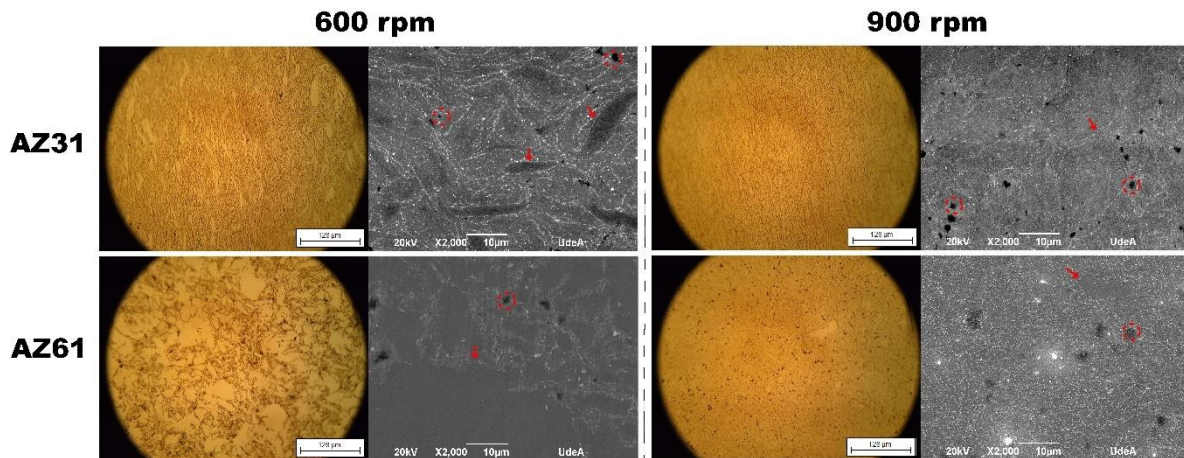
totalidad, tal como se observa en la Figura 22. Este comportamiento puede estar relacionado con la temperatura aplicada, la cual es alta para las aleaciones AZ91 y para las muestras que no tenían molienda. Teniendo en cuenta el diagrama de fases Mg-Al, se observa que con el aumento en el contenido de aluminio se reduce el punto de fusión de la aleación de magnesio y que la temperatura eutéctica (437°C), se ve disminuida con la presencia de zinc que se encuentra en la composición química de las aleaciones AZ91. Además, la disposición en los átomos presentes en la superficie de la muestra es diferente con respecto a los que se encuentran al interior de la matriz, por lo que las propiedades físicas y el punto de fusión en la superficie puede ser menor [102], generando formación de fase líquida. En estas condiciones del material y con el enfriamiento acelerado realizado en el momento de evacuar el gas del equipo de HIP, se puede haber inducido pérdida de material y deformación de las muestras, por tal razón estas no fueron caracterizadas.



**Figura 22.** Muestras sin molienda y AZ91 con molienda a 600, 900 rpm después de HIP a 600°C

Las muestras AZ31 y AZ61 con molienda de 600 y 900 rpm que salieron en buen estado después del proceso de HIP a 600°C presentaron microestructuras homogéneas con una reducción en la porosidad y una mejor sinterización (Figura 23) comparado con las mismas muestras después de HIP a 550°C (Figura 21). Esta reducción en la porosidad está relacionada con el aumento de la temperatura, que ocasionó mayor cantidad de fase líquida en las aleaciones AZ, mejorando la sinterización y creando poros más pequeños con una forma cercana a la circular (ver círculos rojos, Figura 23). Al comparar estos resultados con estudios realizados usando la técnica de HIP a polvos de 2A12 (AL-Cu-Mg-Si), informan que los límites entre partículas de forma esférica se da por un efecto entre la fase líquida y la

presión isostática que actúa igual en todos los lados generando un efecto de compresión en los puntos triples de las partículas que están por unirse, ocasionado esta morfología [67]. Adicionalmente, se puede observar que la delimitación de las partículas (flechas rojas, Figura 23) es más evidente en las aleaciones con 600 rpm, tal como se discutió para la Figura 21 después del HIP a 550°C.

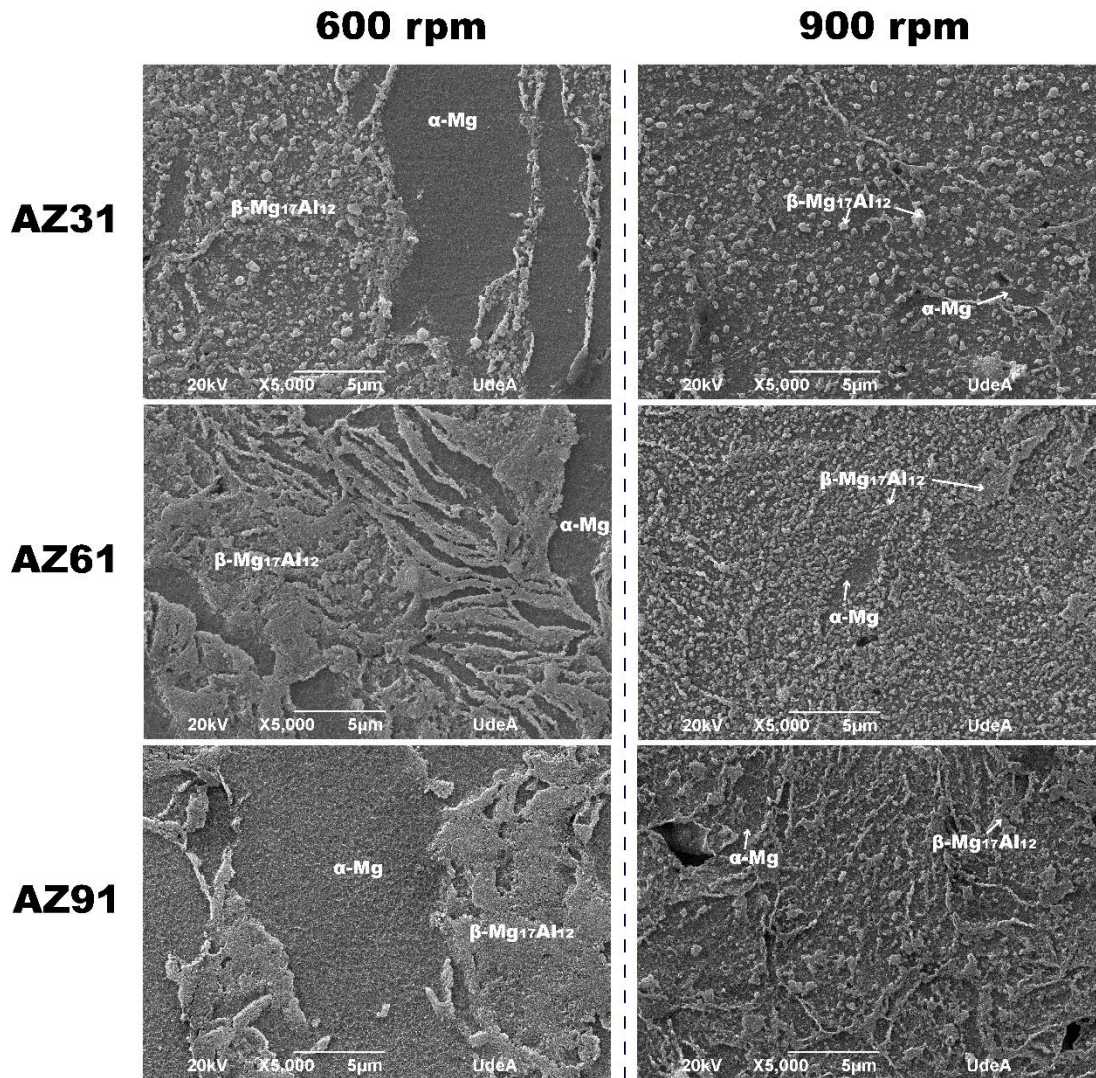


**Figura 23.** Micrografías ópticas y electrónicas (electrones secundarios) de las muestras después de HIP a 600°C

La Figura 24 muestra las micrografías de las aleaciones de magnesio AZ atacadas después del proceso de HIP a 550°C, se puede observar que la aleación AZ61 y AZ91 a 600 rpm presentan una estructura dendrítica, donde la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> se adhiere a la matriz de magnesio, observándose una precipitación en forma laminar, este comportamiento es típico en aleaciones de magnesio donde se presenta esta fase como precipitados discontinuos [98,114]. Para las aleaciones AZ con 900 rpm se puede ver que la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> precipita de forma homogénea en pequeñas partículas que se dispersan en toda la matriz de magnesio, en comparación con la misma aleación a 600 rpm. Mientras en las aleaciones AZ61 y AZ91 a 900 rpm se presentan algunas zonas donde tiende a formar dendritas sólidas más pequeñas a diferencia de las formadas en las muestras a 600 rpm. En términos generales, para las aleaciones AZ con 600 rpm se presenta una separación de las fases  $\alpha$ -Mg y  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, mientras que para las aleaciones con molienda a 900 rpm la fase  $\beta$  se encuentra distribuida homogéneamente en la matriz  $\alpha$ . Aunque hasta la fecha no hay reportes de HIP en aleaciones de magnesio AZ, teniendo en cuenta estudios realizados en aceros austeníticos [68,115], este



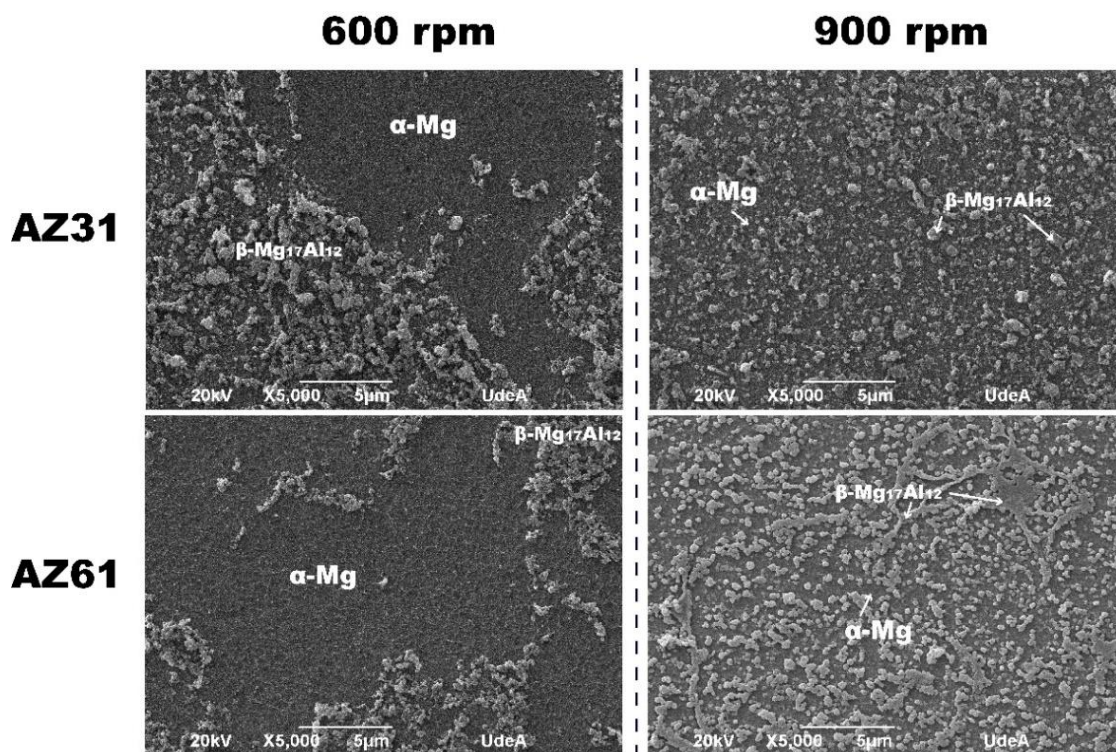
comportamiento podría ser atribuido a la mayor energía almacenada en los polvos con molienda a 900 rpm que pudo generar un aumento en la deformación plástica durante el HIP ocasionando una recristalización y homogenización de la estructura.



**Figura 24.** Micrografías electrónicas de barrido (electrones secundarios) de las muestras AZ31, AZ61 y AZ91 con HIP a 550°C

Las imágenes SEM de las muestras obtenidas después del proceso de HIP a 600°C se ilustran en la Figura 25. Se puede observar en general que las aleaciones AZ31 y AZ61 están conformadas por dos fases principales en su microestructura, la fase de  $\alpha$ -Mg y la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Adicionalmente se observa que para las aleaciones AZ31 y AZ61 con 600 rpm se

presenta una separación clara de las dos fases, con la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> distribuida en forma de partículas pequeñas separadas, mientras que en las aleaciones con 900 rpm la fase  $\beta$  se presenta distribuida en toda la matriz de magnesio; este comportamiento es similar al que se presentó en la aleaciones AZ de la Figura 24. Por otra parte, al comparar las micrografías de las aleaciones AZ31 y AZ61 (600 rpm) en la Figura 25 con las mismas aleaciones después de HIP a 550°C, se observa que la fase gruesa de  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> disminuye considerablemente al distribuirse dentro de la matriz de  $\alpha$ -Mg como pequeñas partículas, lo que puede conducir a una mejora en las propiedades mecánicas [98] de estas aleaciones después de HIP a 600°C. Para las aleaciones AZ31 y AZ61 con 900 rpm se puede observar que la precipitación de la fase  $\beta$  se da en forma de partículas esféricas, así como amorfas separadas y distribuidas homogéneamente en la matriz de magnesio, especialmente en la aleación AZ31-900, esto puede estar relacionado con la alta densidad de dislocaciones, así como defectos cristalinos, producto de la molienda de alta energía a una velocidad mayor, que condujo a una difusión más rápida de los átomos de aluminio reduciendo el crecimiento de los precipitados  $\beta$  después del HIP [98].



**Figura 25.** Micrografías electrónicas de barrido (electrones secundarios) de las muestras atacadas AZ31 y AZ61 con HIP a 600°C

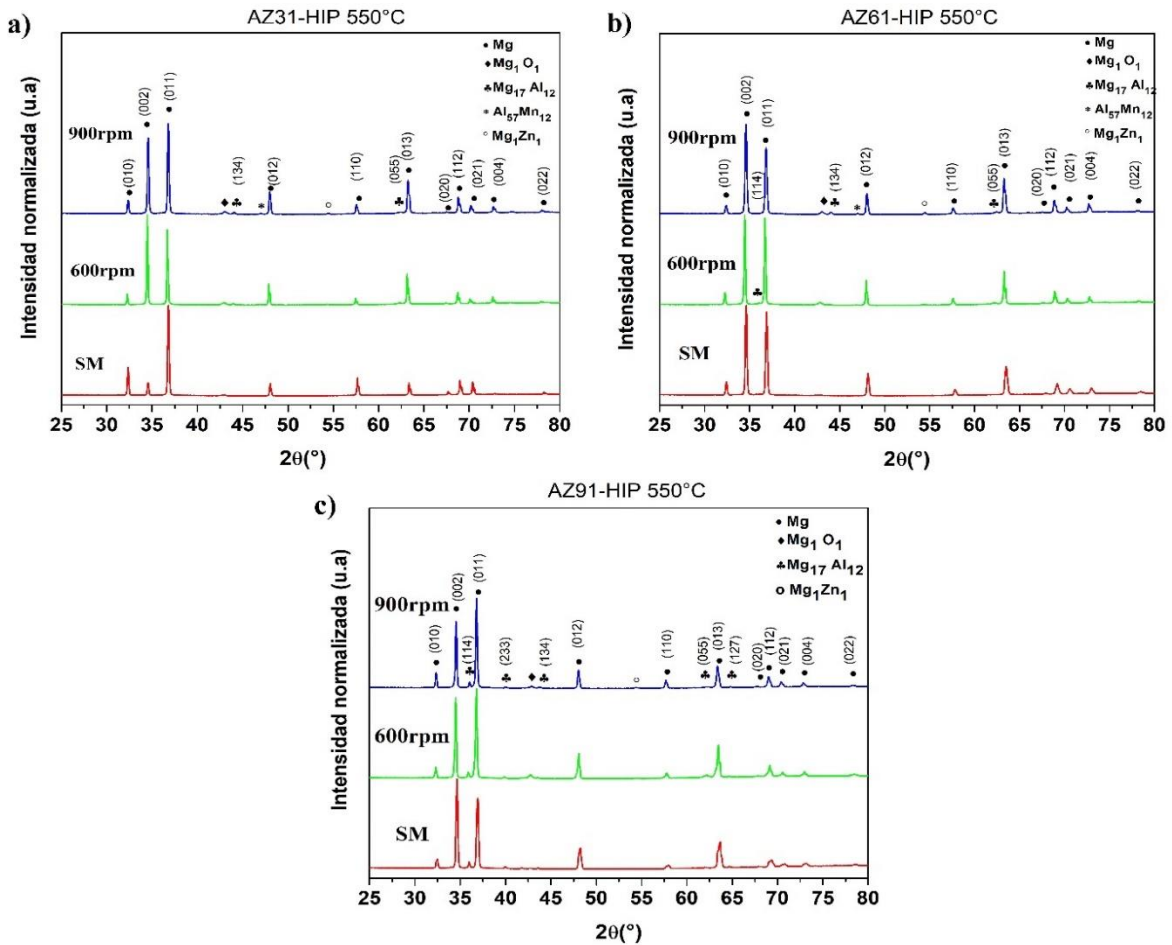
La composición química de las muestras sinterizadas por HIP se realizó mediante análisis EDX a lo largo de la longitud de la muestra y los resultados son un promedio de 7 análisis en diferentes zonas con un área total analizada de 0,35 mm<sup>2</sup> los cuales se presentan en la Tabla 7. Se puede decir, que en general se lograron obtener las composiciones de las aleaciones tipo AZ31 y AZ61 respectivamente, siendo las muestras AZ31-600 con HIP a 600°C , AZ31-900 con HIP a 550°C y AZ61-600 con HIP a 550°C las que mejor se ajustan en su composición de aluminio y zinc con lo establecido por la norma ASTM B951[84].

**Tabla 7.** Composición química de las muestras después de HIP, determinado por análisis EDX

Muestra	Elemento	HIP-550°C		HIP-600°C	
		Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)
AZ31-600	O	4.4±0.2	6.6±0.2	6.5±0.3	9.2±0.5
	Mg	91.5±0.2	90.6±0.3	89.2±0.3	87.4±0.4
	Al	2.5±0.2	2.3±0.2	2.9±1.0	2.7±0.1
	Zn	1.6±0.1	0.6±0.1	1.4±1.0	0.7±0.0
AZ31-900	O	3.3±0.2	5.0±0.2	3.8±0.3	5.5±0.4
	Mg	92.4±0.2	92.2±0.2	93.6±0.2	92.3±0.4
	Al	2.4±0.2	2.2±0.2	1.9±0.1	1.7±0.1
	Zn	1.9±0.1	0.7±0.1	0.7±0.1	0.5±0.0
AZ61-600	O	5.2±0.5	7.8±0.8	4.9±0.6	6.8±0.9
	Mg	86.6±0.8	85.7±0.8	88.7±1.3	87.9±1.5
	Al	6.7±0.2	6.0±0.2	4.9±0.8	4.5±0.7
	Zn	1.5±0.5	0.6±0.2	1.5±0.1	0.8±0.0
AZ61-900	O	4.7±0.1	7.0±0.2	2.8±0.2	4.2±0.3
	Mg	89.2±0.2	87.4±0.2	92.1±0.1	91.5±0.2
	Al	5.2±0.1	5.1±0.1	4.2±0.1	3.8±0.1
	Zn	0.9±0.2	0.5±0.1	0.9±0.2	0.5±0.1

Los patrones DRX obtenidos en las muestras después del proceso de HIP a 550°C se presentan en la Figura 26; se puede observar que para todas las aleaciones AZ se presentan picos característicos de  $\alpha$ -Mg y  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, así como para todas las aleaciones con molienda a 900 rpm, se alcanza a notar un pico de Mg-Zn en 54.4°. Así mismo, en la aleación AZ61-900 Figura 26 ((a) y (b)), se presenta a 46.9° un pico de Al-Mn, que se genera como producto del manganeso presente en la aleación AZ91D utilizada para todas las mezclas, la cual contiene 0.19% en peso de este elemento, teniendo en cuenta los resultados de composición emitidos por el proveedor. Las fases presentes y la presencia de Al-Mn en los difractogramas comprueban los resultados de SEM mostrados anteriormente y están en acuerdo con lo reportado por otros autores en aleaciones de magnesio [25,116]. Por otra parte, se observa que para las aleaciones AZ61 con 600 rpm (AZ61-600) y AZ91 con 600 y 900 rpm (AZ91-600 y AZ91-900), los picos de la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> son más evidentes; esto debido al aumento en el porcentaje de aluminio presente en estas aleaciones en comparación con la AZ31.

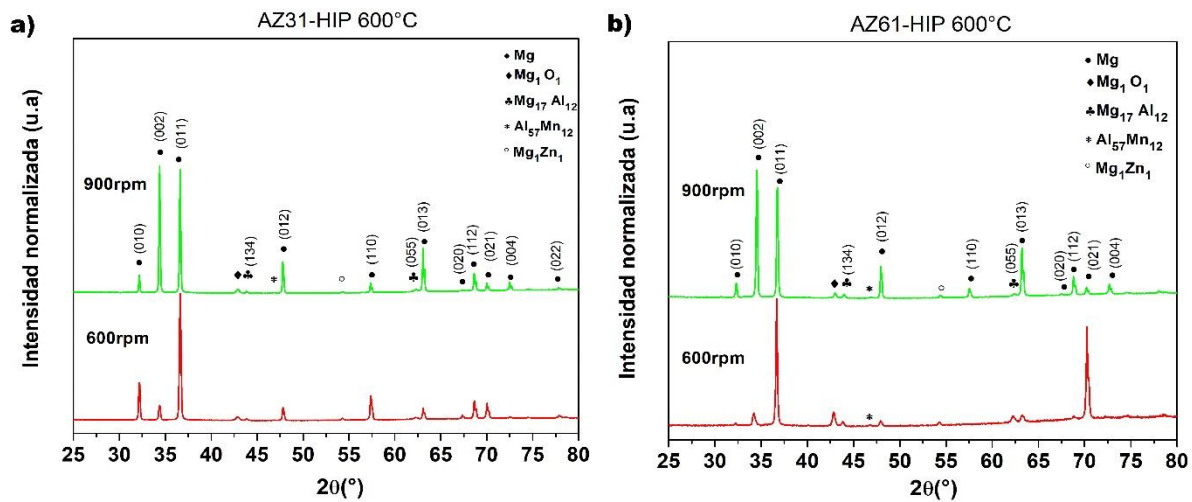




**Figura 26.** Patrones DRX realizados después del proceso de HIP a 550°C en las muestras (a) AZ31-SM, AZ31 a 600 y 900 rpm, (b) AZ61-SM, AZ61 a 600 y 900 rpm, y (c) AZ91-SM, AZ91 a 600 y 900 rpm

En la Figura 27, se presentan los patrones DRX de las muestras AZ31, AZ61 a 600 y 900 rpm después del proceso de HIP a 600°C, en general se presentan las fases características en este tipo de material,  $\alpha$ -Mg y  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Por otra parte, se observa que los picos de magnesio (002), (012) (013) (004) en las aleaciones AZ31 y AZ61 con molienda a 900 rpm presentan mayor intensidad con respecto a los mismos de las aleaciones a 600 rpm. Este comportamiento puede estar relacionado con la temperatura, la cual fue alta y cercana al punto de fusión de estas aleaciones, lo que pudo promover a que se diera una recrystalización [115,117], que junto a la presión aplicada en el proceso de HIP condujo a una mayor tensión de deformación generando un aumento en la energía interna; que es la fuerza impulsora de

la recristalización. Adicionalmente, se tiene que el tamaño de partícula más pequeño, obtenido con molienda a mayor velocidad probablemente ocasionó un aumento de los sitios de nucleación para que se presentara este comportamiento [16]. Sin embargo, esta mayor intensidad también podría ser atribuida a un aumento en la densidad de dislocaciones producto de la severa deformación que se originó en la molienda de los polvos con 900 rpm [27]. También fue evidente la presencia de picos de Al-Mn y Mg-Zn para todas las aleaciones con las diferentes condiciones de molienda, los cuales fueron comprobados por análisis EDX.



**Figura 27.** Patrones DRX realizados después del proceso de HIP a 600°C en las muestras (a) AZ31 a 600 y 900 rpm y (b) AZ61 a 600 y 900 rpm

La Tabla 8 muestra el tamaño de cristalito de las fases  $\alpha$ -Mg para las aleaciones AZ con HIP a 550 y 600°C. En las aleaciones AZ con HIP a 550°C y molienda de 600 rpm, el tamaño de cristalito de la fase  $\alpha$ -Mg fue más alto en comparación con las muestras sin molienda y las muestras con 900 rpm. En general, la aleación AZ91 con HIP a 550°C presentó el menor tamaño de cristalito en comparación con la AZ31 y AZ61. Al comparar los resultados después del proceso de HIP a 550°C en las aleaciones AZ con 600 rpm y los obtenidos para los polvos luego de la molienda (

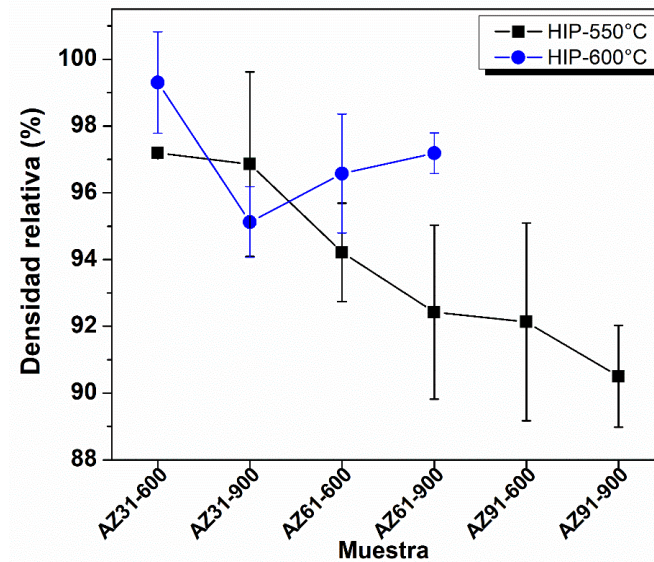
Tabla 6), el tamaño de cristalito de la fase  $\alpha$ -Mg aumento en un 48% para la aleación AZ31 un 100% para la AZ61 y un 70% para la AZ91. Tal aumento en el tamaño de cristalito puede estar relacionado con el aumento en la temperatura aplicada para la sinterización de las

muestras. Luego de aplicar altas temperaturas para el proceso de sinterización, las partículas grandes se unen a las partículas pequeñas formando cuellos, como producto de una interacción entre una fase líquida-sólida, que proporciona una reducción de la energía interfacial y una fuerza impulsora al crecimiento de grano [117].

**Tabla 8.** Tamaño de cristalito para la fase  $\alpha$ -Mg en las diferentes muestras con HIP a 550°C y 600°C.

Muestra	Tamaño de cristalito $\alpha$ -Mg (nm)	
	HIP-550°C	HIP-600°C
AZ31-600	50.0	40.6
AZ31-900	41.2	50.9
AZ31-SM	43.0	-
AZ61-600	46.3	40.2
AZ61-900	33.1	41.8
AZ61-SM	35.5	-
AZ91-600	41.4	-
AZ91-900	41.4	-
AZ91-SM	30.2	-

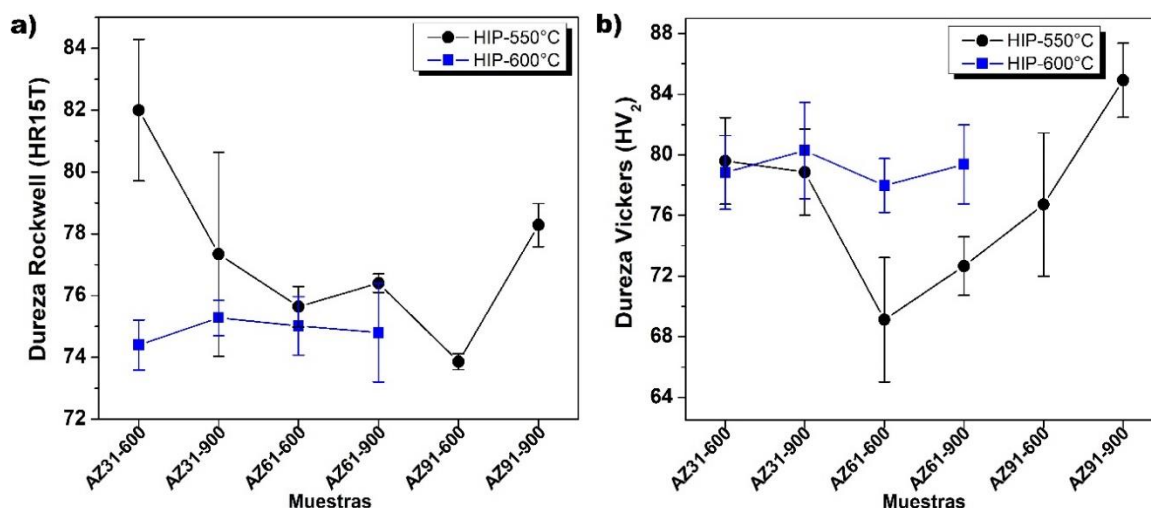
En la Figura 28 se observa las densidades medidas a las muestras después del proceso de HIP a 550 y 600°C. En general las densidades relativas obtenidas para los dos procesos de HIP se encuentran por encima del 90%, con densidades más altas en las muestras con HIP a 600°C, adicionalmente se puede ver que para el proceso de HIP a 550°C se obtuvieron densidades relativas similares, independiente del proceso de molienda realizado. La mejora en las densidades obtenidas a 600°C, corrobora el éxito en el proceso de sinterización y la menor porosidad presentada anteriormente en las imágenes ópticas y microscópicas (SEM) para las muestras con mayor temperatura. Se ha informado que la presencia de fase líquida para una aleación de aluminio producida por HIP mejoró la densidad de las muestras ya que esta fase actuó como aglutinante en el proceso de sinterización [67], lo que puede explicar el mejor comportamiento en la densidad para las aleaciones sinterizadas a 600°C.



**Figura 28.** Densidad de las muestras después de HIP a 550 y 600 °C durante 3h

En La Figura 29 se muestran los valores de dureza realizados a las muestras AZ después del proceso de HIP a 550 y 600°C, es importante mencionar que no se muestran resultados para ninguna de las muestras que se fabricaron con polvos sin moler ya que esos valores fueron inferiores al rango recomendado para las medidas de dureza Rockwell-B superficial, presentándose el mismo comportamiento mencionado de las muestras sinterizadas en horno tubular a 450°C, discutido en la Figura 18. En general, se puede observar que las muestras con molienda a 900rpm, independiente de la temperatura, presentaron valores de dureza un poco más altos. Lo anterior corrobora la mejora en la sinterización y densidad presente con esta velocidad de rotación, discutida anteriormente. Adicionalmente, se encontró que para las aleaciones AZ31 y AZ61 con el aumento de la temperatura de HIP (600°C), la dureza Vickers aumenta; esto puede deberse a que en estas aleaciones se dio una mejor sinterización como se mencionó anteriormente. Estudios realizados a una aleación de CuSnNiCo presentan el mismo comportamiento [118]. Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos en las dos escalas de medida de dureza con los ya mencionados en la Figura 18 para las aleaciones AZ con 450°C y 5 h de sinterización, se tiene una disminución en todas las condiciones, esto debido al aumento en la temperatura que aceleró la migración de los límites de grano, aumentando el tamaño y reduciendo la dureza [32].

Estudios realizados en aleaciones de magnesio AZ91 fundidas, con homogenización y tratamiento térmico, reportan durezas entre 63-83 HV [11], las cuales son similares e incluso menores a las reportadas para este estudio. Al comparar los resultados de dureza obtenidos con una aleación AZ61 producida por fundición (52 HV), se tiene un aumento del 52% para las aleaciones AZ61 producidas por HIP [25].



**Figura 29.** Valores de dureza para las muestras AZ después del proceso de sinterización por HIP a 550 y 600°C.

## CAPITULO 4

### 7. ESCALAMIENTO

Luego de obtener los resultados de molienda, presión de compactación, temperatura y tiempo para lograr una sinterización homogénea, con densidad superior al 95%, se puede concluir que los mejores resultados de dureza se obtuvieron en las muestras con molienda a 900 rpm, tratadas térmicamente a 450°C en horno como después de HIP a 550 y 600°C. Teniendo en cuenta lo anterior y lo discutido en el capítulo 3, se escogió como parámetro de molienda una velocidad de 900 rpm para los polvos de CP-Mg y AZ91, con los cuales se obtuvieron las mezclas AZ denominadas como AZ31-900, AZ61-900, bajo el mismo procedimiento descrito y analizado en el capítulo anterior. Los materiales procesados con estos parámetros se emplearán para fabricar las probetas en los estudios de resistencia a la tracción y fatiga, los cuales serán presentados y discutidos en este capítulo.

Sabiendo que para el proceso de compactación de la pieza de 10x5x5 mm se utilizó un molde de una sola cavidad sin divisiones, el proceso de expulsión de la muestra compactada se realizó por medio de presión axial, lo que condujo a que algunas piezas salieran fracturadas y tuviera que repetirse el proceso, razón por la cual para la etapa de escalamiento se decidió realizar un diseño de molde de varias partes que se lograra desarmar después de la compactación y así poder desmoldar fácilmente la pieza. La forma de la pieza compactada fue igual a la ya trabajada anteriormente (rectangular) y las dimensiones (60x8x8 mm), se basaron en las medidas necesarias para poder obtener las probetas para tracción y fatiga según establecen las normas correspondientes. El diseño del molde, así como el material utilizado hace parte de un estudio de simulación con cargas uniaxiales y deformación del material el cual fue realizado bajo una presión máxima de 700 MPa en el programa SolidWorks, arrojando como resultado final la fabricación del molde en un acero sleipner con un factor de seguridad de 1.6.

### 7.1. Compactación en verde de los polvos AZ

Una vez fabricada la matriz de compactación para obtener una forma rectangular de 60x8x8 mm, se realizó el proceso de prensado en verde a los polvos AZ91 con 900 rpm bajo los parámetros de presión y tiempo de sostenimiento (600MPa con 15 min) que fueron usados en la compactación de la probeta pequeña analizada en el capítulo 3; en la Figura 30 se muestra la matriz y la prensa universal utilizada para dicho proceso.



**Figura 30.** (a) Prensa neumática uniaxial usada en el proceso de compactación y (b) matriz de compactación para pieza rectangular de 60x8x8 mm

Aunque bajo presión de 600 MPa la densificación y forma de la probeta pequeña fue exitoso, para realizar la pieza de 60x8x8 mm, el proceso de distribución de la carga no fue el mismo,



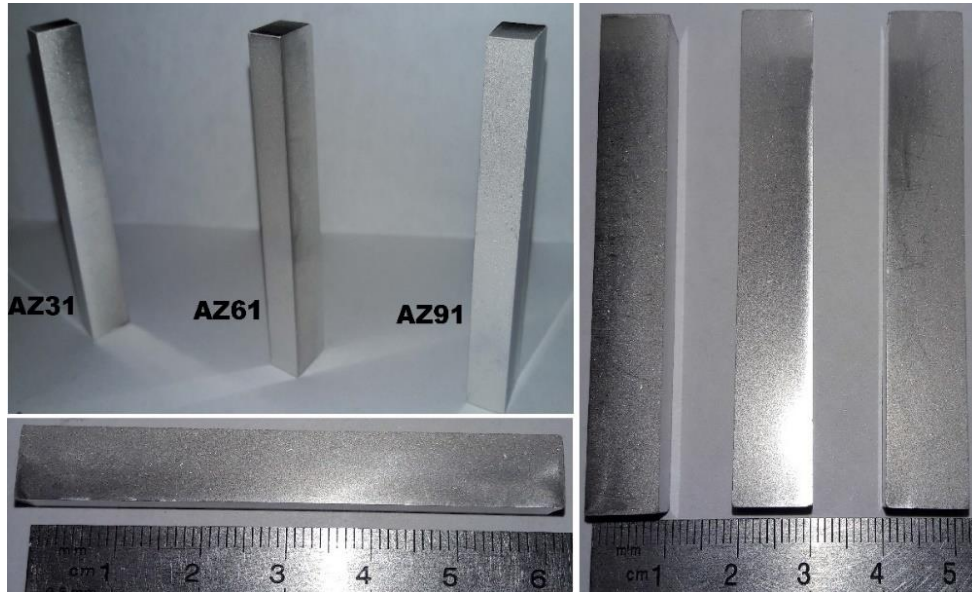
dando como resultado una pieza con fracturas para todas las aleaciones estudiadas en este trabajo (AZ31-AZ61 y AZ91). Teniendo en cuenta estudios previos que simulan la compactación uniaxial, se pudo inferir que debido a que la muestra a compactar tiene mayor área, la presión unidireccional que se aplica no se distribuye homogéneamente a lo largo y alto de la muestra, conllevando a generar gradientes de densidad en la parte inferior, particularmente en los bordes de la muestra que originan grietas las cuales se propagan con el aumento de la presión [119,120]. Según lo anterior, se estudió el efecto de menores presiones de compactación, 400 y 300 MPa, en la aleación AZ91. Como resultado se tiene (Figura 31) que aún para una presión de 300 MPa es evidente la grieta en la parte inferior de la muestra.



**Figura 31.** Muestras AZ91, compactadas a 600 MPa, 400 MPa y 300 MPa con fracturas

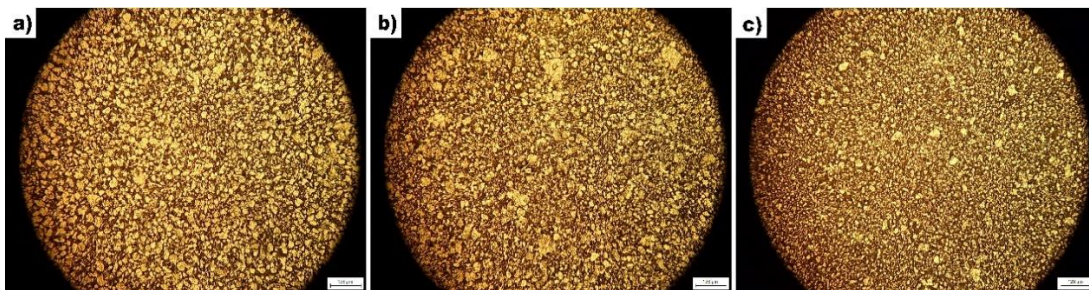
Debido a lo anterior se decidió reducir la presión de compactación a 200 MPa con un sostenimiento de un minuto, observando que luego del desmoldeo la aleación AZ91 no presentaba ningún tipo de grieta, siendo este resultado comprobado por un barrido visual en el microscopio óptico. Luego de verificar el comportamiento con esta presión, se realizó el mismo proceso para la aleación AZ61 y AZ31; en la Figura 32 se puede observar que las muestras obtenidas no presentaron fracturas, evidenciándose una definición de los bordes y forma con una estabilidad del material para la manipulación.





**Figura 32.** Muestras AZ31-900, AZ61-900 y AZ91-900, compactadas a 200 MPa

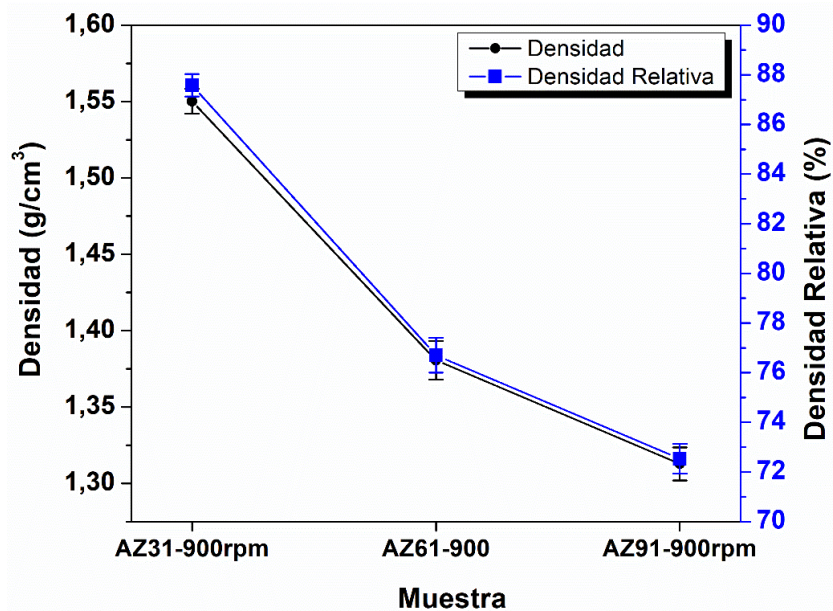
Después de realizar la compactación, se realizó una inspección en el microscopio óptico, en la Figura 33 se puede observar una micrografía tomada en el centro para cada de unas de las muestras en verde, en donde los espacios entre partículas son notorios en todos los casos, siendo mayores en la muestra AZ91 (Figura 33 (c)).



**Figura 33.** Micrografías ópticas de las muestras compactadas a 200 MPa (a) AZ31-900, (b) AZ61-900, (c) AZ91-900

Para medir la densidad en verde de las muestras compactadas y sinterizadas a lo largo de este capítulo, se procedió a tomar el peso en una balanza electrónica AB 204 (precisión  $\pm 0,1 \times 10^{-3}$  g) y el volumen se calculó mediante la multiplicación de un promedio de 10 medidas realizadas a lo largo de cada uno de los lados, usando un calibrador Mitutoyo CD-8 CSX-B

(precisión  $\pm 0.02$  mm). Los resultados obtenidos son un promedio de la densidad realizada a 8 probetas por cada condición y estos se describen en la Figura 34. Los datos indican que bajo una presión de compactación de 200MPa se presentó mayor densificación en la AZ31, seguido de la AZ61 y la AZ91. Estos resultados corroboran las imágenes de microscopía óptica mostradas en la Figura 33, en la que se describe mayor porosidad en verde para la AZ91. Por otra parte, es de anotar que la densidad se redujo en un 11%, 12% y 13% para las muestras AZ31, AZ61 y AZ91 respectivamente, en comparación con los datos obtenidos para las mismas condiciones en menor tamaño (10x5x5 mm), compactadas bajo una presión de 600MPa.

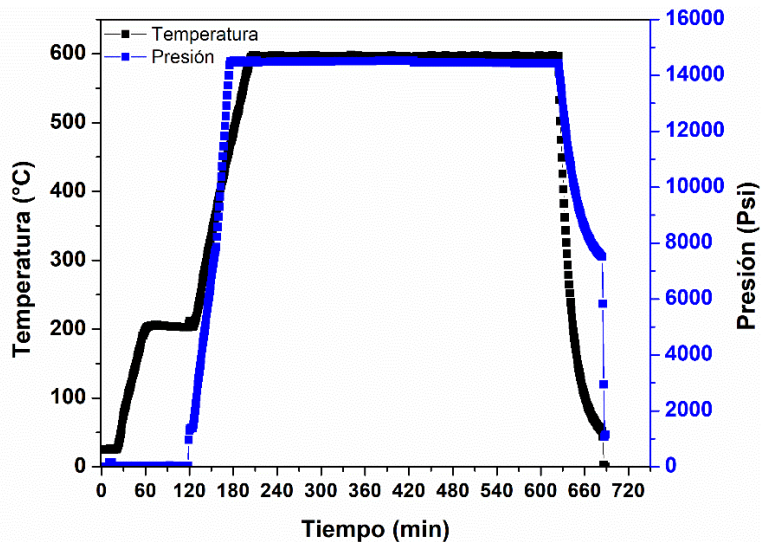


**Figura 34.** Densidad obtenida a 200 MPa para las muestras de 60x8x8 mm, compactadas de mezclas en polvo AZ31, AZ61 y AZ91 con molienda a 900 rpm

### 7.2. Sinterización con HIP de las muestras AZ compactadas

Luego de obtener los datos para la densidad en verde, se procedió a sinterizar las muestras usando el equipo de HIP. La temperatura de trabajo se escogió en base a los resultados obtenidos en los procesos realizados a las muestras de 10x5x5 mm (capítulo 3), los cuales mostraron buen comportamiento a 600°C en la aleación AZ31 y AZ61, pero no para la AZ91, por lo anterior, se decidió empezar haciendo un ensayo con una temperatura cercana a la fase líquida de la aleación con mayor contenido de aluminio (580°C), dando más tiempo de

sostenimiento. El ciclo de HIP aplicado se describe en la Figura 35, en donde se puede ver que la presión aplicada fue de 14500 psi con un sostenimiento de la presión y la temperatura por 7h, la velocidad de ascenso aplicada fue 5°C/min. Las muestras se sacaron del HIP cuando se llegó a temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento aproximada de 19°C/min.

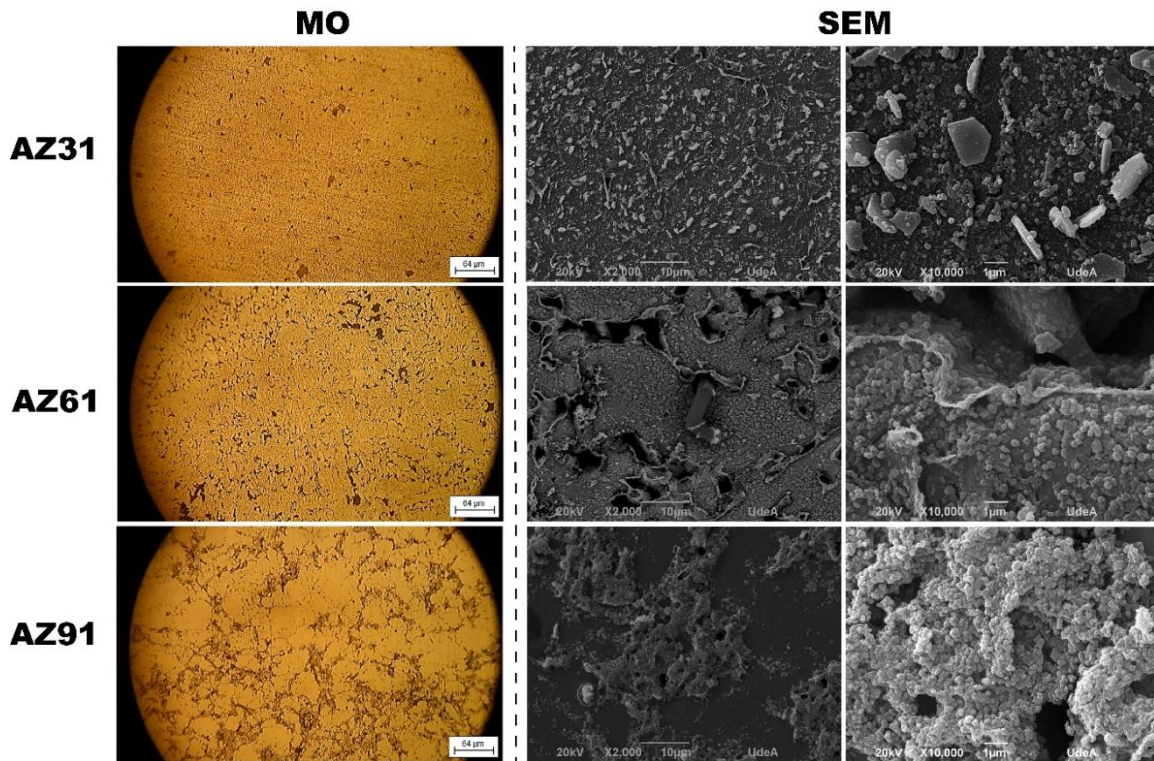


**Figura 35.** Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a 580°C-7h en las muestras AZ con 900 rpm

Después del proceso de HIP, se procedió a realizar un corte transversal en cada una de las muestras para observar la microestructura mediante pulido metalográfico hasta acabado espejo y ataque químico con una mezcla de 1 ml de ácido nítrico y 50 ml de etanol durante 10 segundos. Las imágenes se tomaron con un microscopio óptico (MO) Nikon eclipse E200, una cámara DFK MKU130-10X22 utilizando el programa IC-Capture 2.4 y microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 36, se observa que la aleación con mayor porosidad fue la AZ61 seguida de la AZ31, siendo la AZ91 la de mejor comportamiento en la sinterización y coalescencia de las partículas a 580°C; esto probablemente se debe a que esta temperatura se encuentra cercana a la fase líquida para esta aleación, lo que conlleva a que se presente más cantidad y mejor distribución debido a la presión isostática aplicada; mientras para las aleaciones AZ31 y AZ61, aún hace falta una temperatura más alta para lograr una mejor sinterización de la muestra. Por esto, se decide realizar el proceso de HIP



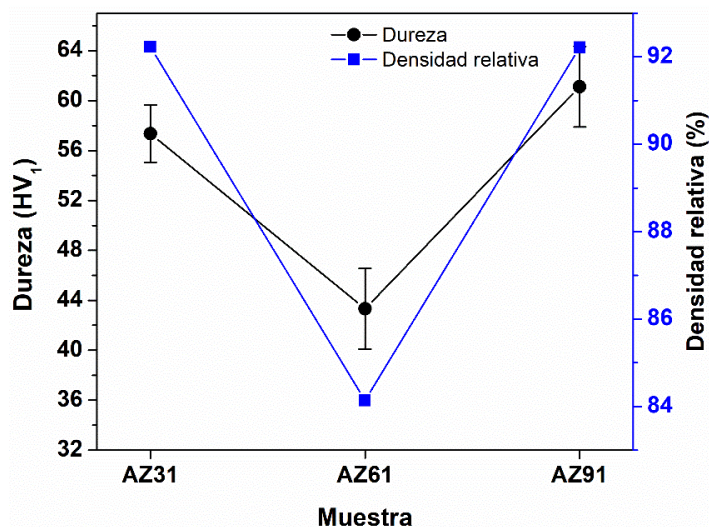
por separado para cada una de las aleaciones con temperaturas cercanas al punto de fase líquida. Adicionalmente, se decidió estudiar en la aleación AZ91 con 580°C un tiempo de sinterización menor a las 7 h de sostenimiento y aumentar la presión a 25000 psi para mejorar el proceso de densificación de la muestra.



**Figura 36.** Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras AZ después del ataque químico

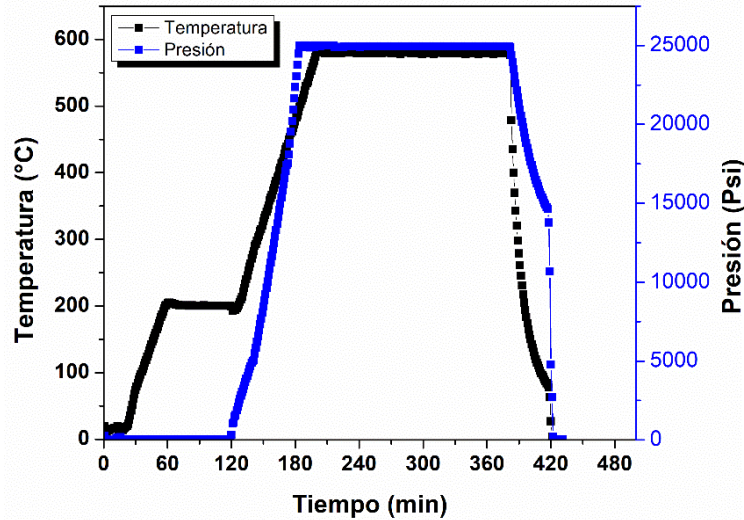
A las muestras obtenidas por HIP-580°C, se le realizaron medidas de densidad bajo la metodología descrita en este capítulo y ensayos de dureza Vickers, utilizando una carga de 1 kg con 15 s de sostenimiento. El valor de dureza final se determinó como el promedio de 5 mediciones, los resultados se muestran en la Figura 37. Se puede ver que después del proceso de HIP a 580°C se obtuvo la menor densidad en la muestra AZ61, con densidades relativas iguales en la aleación AZ31 y AZ91. Al comparar estos resultados con los conseguidos en las muestras antes del proceso de HIP (densidad relativa en verde AZ31=84%, AZ61=76% y AZ91=72%), se tiene un aumento en la densidad relativa de 8% para las aleaciones AZ31 y AZ91, y 20% para la aleación AZ61. Así mismo, se puede observar un comportamiento

directamente proporcional entre la densidad y la dureza, alcanzando un valor máximo de  $61.1 \pm 3.2$  Vickers en la aleación AZ91. El mejor comportamiento obtenido para la aleación AZ91 fue atribuido a la temperatura utilizada que condujo a una mejor sinterización y mejores resultados. Estudios realizados en polvos de Fe-Mo por pulvimetalurgia con HIP han sugerido utilizar temperaturas altas para el proceso de sinterización con el fin de mejorar la densidad y cerrar porosidad [53].



**Figura 37.** Dureza Vickers y densidad relativa de las muestras después de HIP a 580°C - 14500 psi

Algunos autores han reportado que una manera de disminuir el aumento en el tamaño de grano debido al uso de temperaturas altas, es con el aumento de la presión isostática, la cual produce una mayor energía de deformación que acelera la recrystalización reduciendo el aumento en el tamaño de grano [121]. Con base en esta premisa y con los resultados obtenidos en la aleación AZ91, se decidió realizar un segundo proceso de HIP a la misma temperatura (580°C) aumentando la presión isostática a 25000 psi con un tiempo de sostenimiento de la temperatura y presión de 3 h. En la Figura 38 se muestra el ciclo realizado en las muestras.

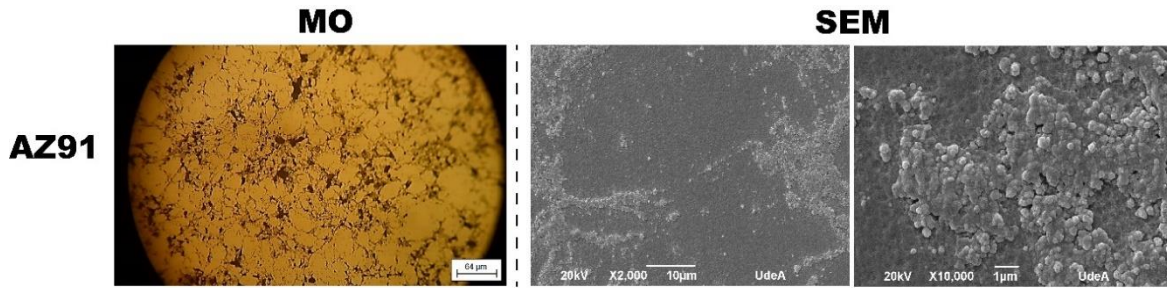


**Figura 38.** Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a 580°C-3h en las muestras AZ con 900 rpm

Después de realizar la preparación metalográfica a las muestras, se pudo observar en la imagen de MO (Figura 39) que la reducción en el tiempo afectó significativamente la sinterización, presentándose un aumento de la porosidad en comparación con los resultados obtenidos a 580°C-7h, adicionalmente se puede ver en las imágenes SEM que la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> se presenta separada de la fase de  $\alpha$ -Mg sin un cambio representativo en la distribución y tamaño en comparación con lo discutido anteriormente para la AZ91 con 580°C-7h y 14500 psi.

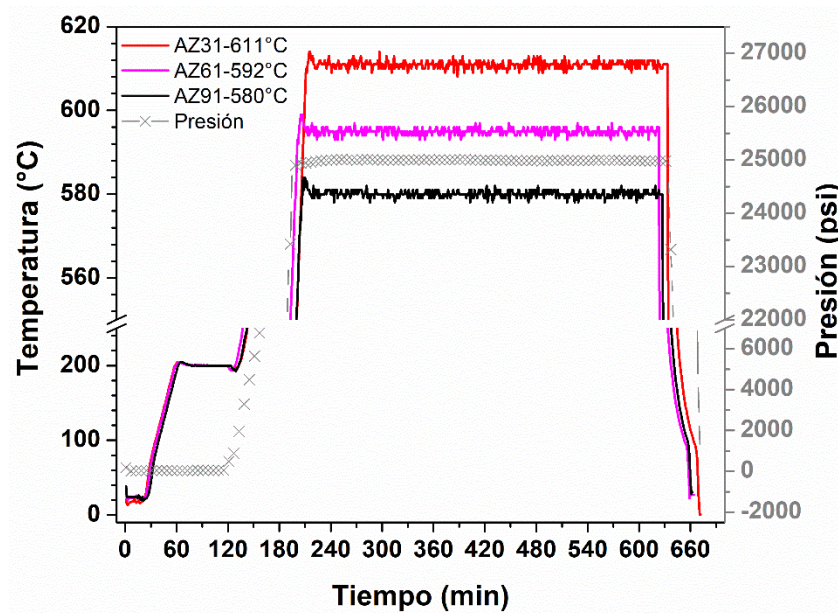
La densidad relativa en las muestras después del HIP a 580°C-3h-25000 psi fue de  $88.9 \pm 0.4$  %; siendo este valor menor a lo descrito en el proceso realizado a la misma temperatura con mayor tiempo (7h), lo que concuerda con el aumento en la porosidad que se observa en la Figura 39. Por otra parte, se midió la dureza Vickers arrojando como resultado  $49.6 \pm 1.4$  HV<sub>1</sub>. Estos resultados sugieren que para obtener una muestra con sinterización homogénea y mayores valores de densidad relativa se deben de utilizar altas temperaturas y tiempos largos.





**Figura 39.** Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras AZ91 después del proceso de HIP-580°C-3h

Basados en los resultados anteriores, se determinó sinterizar cada una de las aleaciones a temperaturas cercanas a la fase líquida para cada aleación y un tiempo de sostenimiento de 7 h, con presión de 25000 psi, tal como lo muestra la Figura 40. La velocidad de ascenso fue 5°C/min y el enfriamiento se realizó a la temperatura de enfriamiento del equipo HIP.

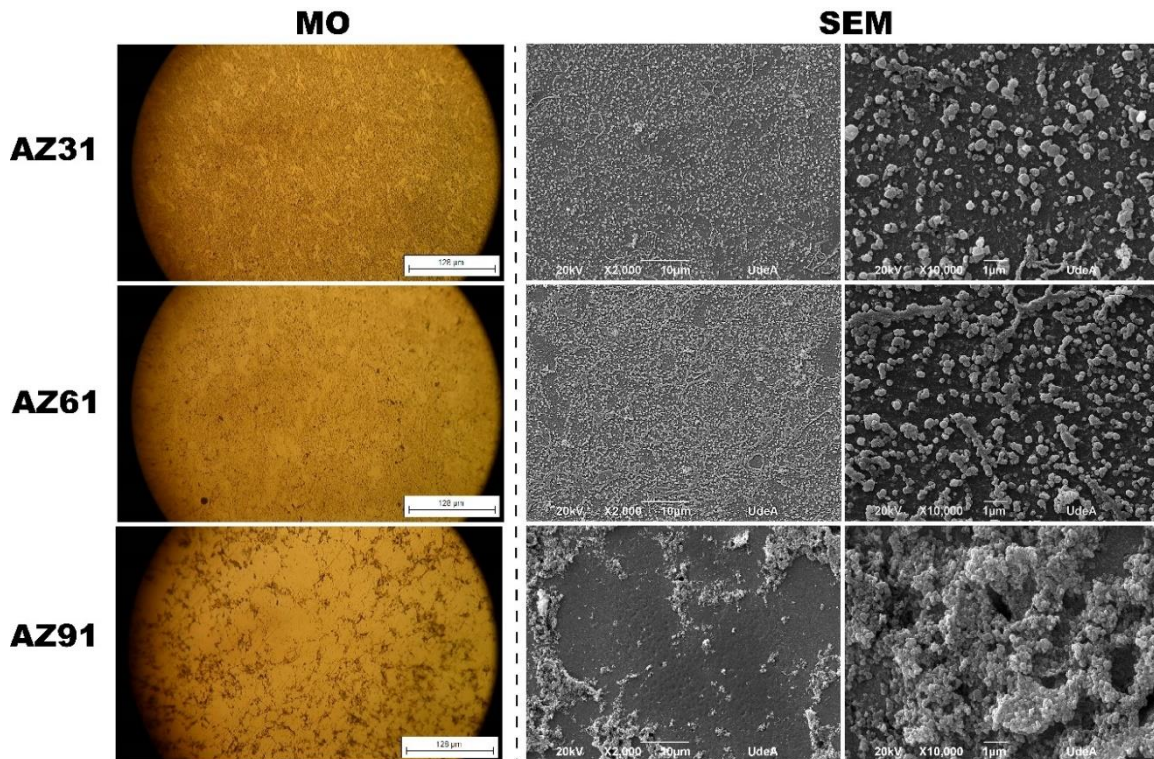


**Figura 40.** Proceso de prensado isostático en caliente (HIP) realizado a las diferentes mezclas AZ bajo una presión de 25000 psi



Una vez obtenidas las muestras por HIP a las diferentes temperaturas con la misma presión, se procedió a pulir a espejo y realizar ataque químico para revelar la microestructura de la sección transversal (corte a 30 mm); la Figura 41 representa los resultados obtenidos. Se puede observar en las imágenes de MO que después de HIP las aleaciones presentan buena sinterización con poca porosidad superficial, en la aleación AZ31 y AZ61 se observa una mejora significativa con las condiciones aplicadas en comparación con las mismas aleaciones después de HIP a 580°C-7h y 14500 psi, Figura 36. Este mejor comportamiento en la sinterización es atribuido al aumento de la temperatura y tiempo que condujo a una disminución en la resistencia de la mezcla en polvo y un aumento en la fluencia, producto de la presión aplicada en simultaneo, que mejoro la unión entre partículas [122].

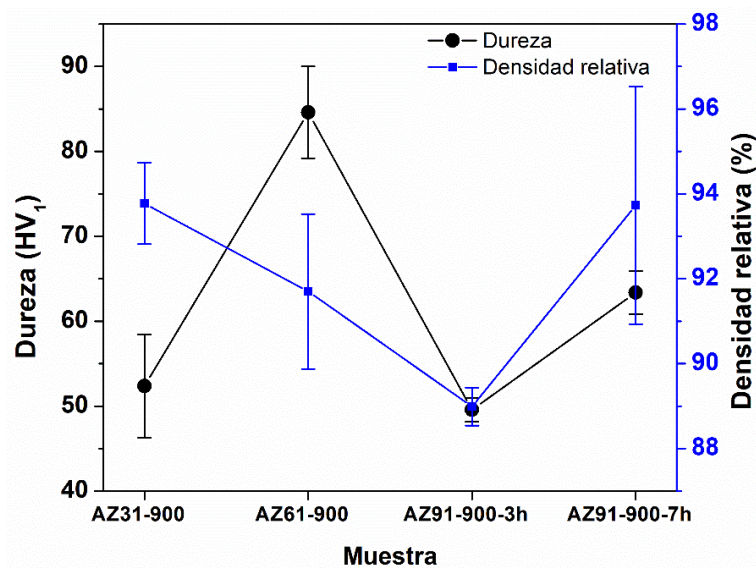
Las imágenes SEM muestran las fases características de las aleaciones AZ que se vienen presentando a lo largo de esta investigación. Se observa que la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> en la aleación AZ31 se encuentra distribuida homogéneamente en la matriz  $\alpha$ -Mg con un menor tamaño y una forma más circular en comparación con la misma aleación de la Figura 41 . En la aleación AZ61 se presenta un poco más de fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> con zonas donde tienden a unirse y formar fase sólida en forma de dendritas. Para la aleación AZ91 se presenta un comportamiento diferente, en donde la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> se observa separada de la fase  $\alpha$ -Mg, en forma sólida con un tamaño más grande en comparación con las otras dos aleaciones. Algunos estudios informan que la precipitación en el borde de partículas genera una afectación en las propiedades mecánicas con una menor ductilidad y menores propiedades de tensión, las cuales se pueden mitigar con tratamiento térmicos posteriores que permitan disolver los precipitados [121].



**Figura 41.** Microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (SEM) de las muestras AZ31, AZ61 y AZ91 después del proceso de HIP a 611°C, 592°C y 580°C, respectivamente

La densidad y dureza Vickers de las muestras sinterizadas por HIP se ilustran en la Figura 42. En general, se presentó un comportamiento similar en las densidades relativas para todas las condiciones estudiadas, con valores superiores al 92%; al comparan estos datos con los obtenidos después del proceso de HIP a 580°C-7h-14500 psi (Figura 37), se logró una mejora significativa en todas las aleaciones AZ, siendo más representativo en la aleación AZ61. Relacionando la densidad relativa de las muestras sinterizadas con las muestras compactadas se logró un aumento de 12, 14 y 20% para las aleaciones AZ31, AZ61 y AZ91, respectivamente. Los resultados de dureza evidencian un comportamiento proporcional con la densidad en las aleaciones AZ61 y AZ91, para la aleación AZ31 se presentó la menor dureza a pesar de que la densidad fue similar a la obtenida en la aleación AZ91. El mejor resultado de dureza fue de  $84.6 \pm 5.4$  HV en la aleación AZ61, el cual es mayor al reportado para una aleación fundida (52-54 HV) [25]. Para la aleación AZ91 la dureza es comparable

con el reportado para las misma por fundición (60 HV) [123]. Se tiene una disminución en los resultados de dureza obtenidos con los ya mencionados en el Capítulo 3, lo cual puede estar relacionado con el aumento en el tamaño de grano como consecuencia de las temperaturas elevadas que se utilizaron, lo que puede conllevar a un deterioro en la resistencia tracción y fatiga [53]. Estudios realizados a una aleación AZ80 por ECAP atribuyen la disminución en la dureza debido a un aumento en la temperatura de procesamiento que dio lugar al ablandamiento de la aleación [27]. Aunque en este estudio se buscaba lograr una buena sinterización por HIP, es bien sabido que las propiedades mecánicas se pueden mejorar con tratamiento térmicos posteriores.



**Figura 42.** Dureza Vickers y densidad relativa de las muestras AZ después del HIP realizado a diferentes temperaturas con una presión de 25000 psi.

La composición química de las muestras sinterizadas por HIP a las diferentes temperaturas, se realizaron en 10 zonas diferentes de la región transversal, abarcando un área total de 1.24 mm<sup>2</sup>; los resultados promedio para cada aleación se presentan en la Tabla 9. Se observa que el porcentaje de aluminio en la AZ31 es cercano al 3% en peso y para la AZ61 cercano a 6% en peso, que son los porcentajes de aluminio ideales para estas aleaciones. Por otra parte, se tiene que la aleación AZ61 cumple con los parámetros de composición de aluminio y zinc expuestos por la norma ASTM B951 [84]. En la aleación AZ91, la cual no se modificó y su

composición viene dada de polvos comerciales aleados en el proceso de atomización, el porcentaje de aluminio y zinc se conservan dentro de lo reportado por el proveedor.

**Tabla 9.** Composición química de las muestras después de HIP a 25000 psi, determinado por análisis EDX

<b>Muestra</b>	<b>Elemento</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Atómico (%)</b>
<b>AZ31-900</b>	O	5.2±0.5	5.9±0.1
	Mg	89.9±0.4	89.7±0.5
	Al	3.7±0.1	3.4±0.1
	Zn	1.2±0.2	1.0±0.1
<b>AZ61-900</b>	O	6.7±0.7	7.1±0.3
	Mg	86.0±0.4	86.2±0.4
	Al	6.0±0.1	5.7±0.1
	Zn	1.3±0.1	1.0±0.1
<b>AZ91-900</b>	O	7.1±0.5	7.5±0.2
	Mg	81.4±0.8	81.0±0.5
	Al	9.5±0.2	9.6±0.1
	Zn	2.0±0.3	1.9±0.1

Las pruebas de tracción se realizaron a temperatura ambiente utilizando una máquina universal Instron 5582 con velocidad constante de 0.3 mm/min. Se ensayaron tres probetas por condición y el mecanizado se realizó siguiendo la norma ASTM E8/E8M-16a [124], obteniendo una forma tipo hueso de perro con una longitud de 20 mm y un diámetro de 4 mm para la sección de la prueba. En la Figura 43 se pueden ver las piezas luego del maquinado, adicionalmente, se observa una forma totalmente sinterizada con un brillo metálico y sin deformaciones de maquinado.

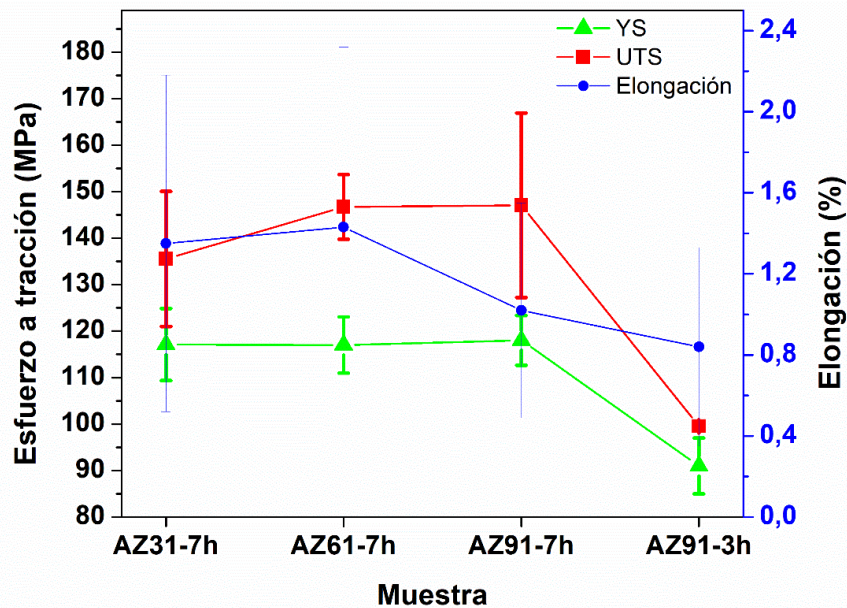


**Figura 43.** Muestras AZ maquinadas para ensayo de tracción

Los resultados de tracción para cada una de las aleaciones AZ se muestran en la Figura 44. En general se puede observar que el límite elástico (YS) es similar en todas las aleaciones sinterizadas con HIP-7h-25000 psi y los resultados obtenidos de esfuerzo último a tracción (UTS) no difieren mucho. La aleación AZ91-3h, presenta una disminución en la resistencia a tracción; esto probablemente se deba a la falta de sinterización y presencia de poros que se discutió anteriormente para esta muestra. El resultado del límite elástico para la aleación AZ91-7h, es comparable con aleaciones AZ91 fabricadas por fundición, donde los autores reportan valores entre 70-115 MPa [2,125–127], con una resistencia última a tracción de  $148 \pm 7$  MPa para una aleación AZ91 fundida con tratamiento de envejecimiento [128] y aproximadamente 130 MPa como UTS para una aleación fundida [123], siendo este último valor, menor al reportado en este estudio. Para la aleación AZ61 por proceso de fundición se han reportado datos de YS aproximados a 105 MPa con UTS de 135 MPa [129], los cuales son similares a los obtenidos para esta aleación por HIP. De manera general, se observa un porcentaje de deformación bajo en todas las aleaciones AZ, el cual puede estar relacionado con la presencia de poros o con un aumento en la cantidad y tamaño de la fase  $\beta$  [3,11]. Aunque los resultados de resistencia a tracción son comparables con las aleaciones fundidas, estos son bajos, si se comparan con otras técnicas de procesamiento como pulvimetalurgia-extrusión [4], laminado en caliente [98], sinterización por spark plasma (SPS) [97], unión por laminación acumulativa (ARB) [130] y prensado angular de canal igual (ECAP) [131,132]. Varios autores han relacionado el deterioro en la resistencia a tracción con la formación de



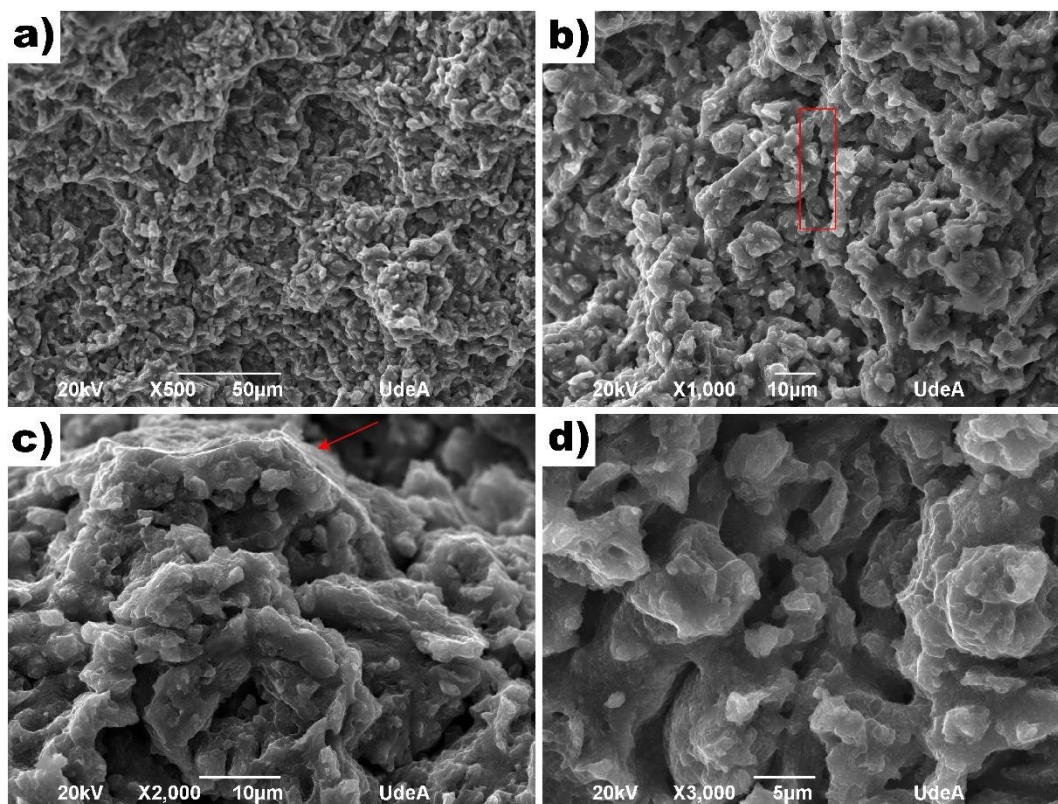
la fase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, que tiene un comportamiento frágil y se puede presentar de manera más pronunciada en las aleaciones con refinamiento de grano, causando una disminución en la resistencia a tracción y la deformación plástica cuando se forma en grandes cantidades [2,71,126]. Así mismo, podría atribuirse a un aumento en el tamaño de grano, producto de las temperaturas altas en la sinterización, mostrando una relación inversa entre el límite elástico y el tamaño de grano de acuerdo a de acuerdo a la relación de Hall-Petch [27,121]. Por otra parte, se conoce que las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio pueden ser mejoradas mediante tratamientos térmicos posteriores de homogenización y envejecimiento que ayudan a distribuir o disolver la fase  $\beta$  característica en este material [2,11,126,128]. Es de aclarar que en este estudio no se realizaron procesamientos posteriores al sinterizado.



**Figura 44.** Esfuerzo a tracción y elongación para las muestras AZ después de HIP

Para comprender el mecanismo de falla, se observó la superficie de fractura en una muestra AZ91-7h utilizando SEM, las imágenes se muestran en la Figura 45. Se presenta un comportamiento característico de las aleaciones de magnesio, con microestructuras superficiales en forma de hoyuelos los cuales aparentemente no son profundos (Figura 45 (a)). Varios autores asocian este comportamiento con un tipo de fractura dúctil [3,133]. En la Figura 45 (b), se alcanza a notar una micro-fisura así como pequeños poros en la muestra,

de acuerdo a Mallick [134], cuando se presentan hoyuelos suaves el mecanismo de fractura es dúctil con falla localmente frágil, otros estudios han informado un tipo de falla frágil en aleaciones de magnesio AZ como consecuencia de microgrietas localizadas que crecen y pueden formar morfologías de hoyuelos, relacionándolas con una fractura tipo cuasi-escisión [103,135].



**Figura 45.** Imágenes SEM de la falla a tracción en la aleación AZ91-7h

Considerando la similitud en los resultados de tracción para todas las aleaciones, se decide realizar ensayos de fatiga, solamente a la aleación AZ91 puesto que junto a la aleación AZ61 fueron las de mayor resistencia última a tracción, siendo la AZ91 la que mejor sinterización presentó. Los ensayos de fatiga se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Electroforce 1010FCN-1K-B, bajo cargas cíclicas en tensión, con una relación de carga  $R=2$ , un coeficiente de amplitud de 0.3 y a una frecuencia de 60 Hz. Teniendo en cuenta el comportamiento de las muestras en la resistencia a tracción, se usaron cargas de esfuerzo máximo de 100, 80, 60 y 40 MPa, que se encuentran por debajo del límite de cedencia a



tracción obtenido en las muestras AZ91. Las muestras se maquinaron en forma de hueso de perro siguiendo la norma ASTM E466-15 [136] con una longitud de 15.13 y un diámetro de 5.1, con un acabado hasta lija N°2000 en la sección de la prueba. Debido a que se está utilizando un esfuerzo medio diferente de cero, las amplitudes de tensión se calcularon a partir de los datos de resistencia a tracción y los cálculos de las diversas variables mostrados en la Tabla 10, siguiendo los modelos propuestos por Goodman, Gerber y Soderberg que tiene en cuenta una relación de esfuerzo medio con la vida de fatiga, los cuales se describen en las siguientes ecuaciones [137]:

$$\sigma_a = \sigma_0 \left[ \frac{1 - \sigma_m}{\sigma_{UTS}} \right] \quad \text{Goodman's}$$

$$\sigma_a = \sigma_0 \left[ 1 - \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_{UTS}} \right)^2 \right] \quad \text{Gerber's}$$

$$\sigma_a = \sigma_0 \left[ \frac{1 - \sigma_m}{\sigma_{YS}} \right] \quad \text{Soderberg's}$$

Donde  $\sigma_a$  es la amplitud de tensión,  $\sigma_0$  es la vida de fatiga,  $\sigma_{UTS}$  es la resistencia última a tracción y  $\sigma_{YS}$  es el límite de cedencia.

**Tabla 10.** Cálculos de las pruebas de fatiga realizadas a las aleaciones AZ91.

Muestras	Esfuerzo máximo- $\sigma_{max}$ (MPa)	Esfuerzo mínimo- $\sigma_{min}$ (MPa)	Rango de Esfuerzos - $\sigma$ (MPa)	Esfuerzo alterno- $\sigma_a$ (MPa)	Esfuerzo medio- $\sigma_m$ (MPa)
<b>M1</b>	40	20	20	10	30
<b>M2</b>	60	30	30	15	45
<b>M3</b>	80	40	40	20	60
<b>M4</b>	100	50	50	25	75

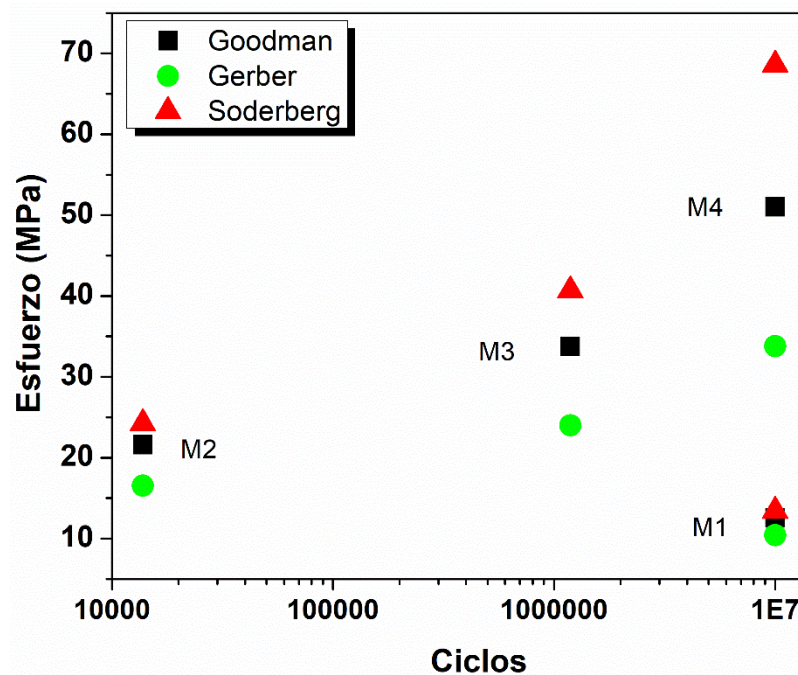
La Figura 46 muestra la amplitud de esfuerzo o vida a fatiga con los diferentes modelos y los cíclicos resultantes de la prueba en las muestras AZ91. Cabe señalar que las muestras que soportaron  $10^7$  ciclos no se fracturaron y el ensayo se detuvo, debido a que después de esta

cantidad de ciclos el material tiene una vida útil de fatiga y el resultado de esfuerzo se considera como el límite de fatiga [131,138]. El comportamiento presentando en la aleación AZ91 con la carga más alta puede estar relacionado con la unión de granos, debido a la absorción de mayor cantidad de energía que se ve reflejada con el incremento del número de ciclos, mejorando la resistencia a la fatiga. En adición, las aleaciones de magnesio presentan mejor tensión media con el aumento de los ciclos, lo que da como resultado una evolución dinámica de la tensión [139]. Estudios realizados a una aleación ZK60 informaron que cuando se tiene amplitudes de deformación de hasta 0.3% el comportamiento de la amplitud de tensión es casi constante, presentando un aumento cuando la amplitud es creciente lo que confirma un comportamiento de endurecimiento cíclico. También relacionan el aumento de los ciclos de carga con la densidad de dislocaciones que crecen y actúan como barreras contra el movimiento, aumentando la deformación plástica de las aleaciones de magnesio [138]. Wolf y colaboradores informaron que en las aleaciones AZ91 existe un debilitamiento de la aleación a bajos ciclos y con amplitudes de tensión altas se presenta un endurecimiento que mejora la vida de fatiga [140].

Adicionalmente, en este estudio la vida de fatiga se presenta en amplitudes bajas, esto debido a que el comportamiento en tracción reveló poca deformación, por lo que se espera que la vida a fatiga este por debajo del límite de cedencia para la aleación AZ91 (118 MPa). Por otra parte, se tiene una amplitud máxima de esfuerzo de 68 MPa con una cantidad de ciclos de  $10^7$  con el modelo de Soderbergs; este valor es cercano a la vida de fatiga predicha por otros autores para esta cantidad de ciclos en aleaciones AZ91 fabricadas por fundición [131,141–143].

El número de ciclos necesarios para generar la fractura de la pieza depende de varios factores, entre los que se encuentra la amplitud de la carga, la presencia de defectos superficiales, pequeñas grietas, micro fisuras e irregularidades de la pieza entre otras [137]. Específicamente, para las aleaciones de magnesio de la serie AZ normalmente se han reportado que las fallas se pueden producir por la presencia de poros, la cantidad de fase  $\beta$  que es frágil con poca deformación, en la interfaz entre la fase  $\beta$  y la fase  $\alpha$ , por propagación de grietas transgranular, bandas de deslizamiento presentes en la superficie [131,144]. El comportamiento en las muestras 2 y 3 (M2-M3), puede estar relacionado con algún modo de

falla expuesto anteriormente que no favoreció el ensayo de fatiga hasta  $10^7$  ciclos a diferencia de las muestras 3 y 4 (M3-M4). Aunque algunos estudios de fatiga presentan un comportamiento similar tomando solo 4 muestras ensayadas, este comportamiento podría tener un resultado contrario a medida que se incremente el número de muestras [131,145,146] en este caso en particular no se observó una reducción en el número de ciclos respecto al incremento del esfuerzo, esto debido a una limitante tecnológica dentro del proceso, que no permitió la fabricación de mayor cantidad de muestras grandes. Por otra parte, la investigación en fatiga para las aleaciones de magnesio AZ se centra en aleaciones obtenidas por proceso de fundición y forja, el comportamiento de las mismas por el proceso de PM con HIP puede diferir y se requieren mayores estudios que expliquen el comportamiento a fatiga por esta técnica. Como se mencionó en el transcurso del este escrito, no se tiene reportes de la literatura de procesamiento de aleaciones de magnesio AZ por HIP, por lo tanto, este estudio sirve como soporte para ampliar las investigaciones para esta técnica de procesamiento.



**Figura 46.** Vida a fatiga calculada para la aleación AZ91 siguiendo los modelos propuestos, en función del número de ciclos

## 8. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró reducir el tamaño de las partículas en menor tiempo comparado con reportes de la literatura, gracias a la energía transferida de los contracuerpos al polvo mediante MAE, evidenciándose mecanismos predominantes en la deformación plástica, fractura, así como la soldadura en frío, obteniendo una reducción importante en el tamaño del cristalito (entre 45 y 80%) para todas las muestras, sin cambios significativos en la composición de la fase cristalina; además, EDX reveló que la composición química de las muestras no variaba después de MAE.
- ✓ Se alcanzaron mejores valores de densidad y dureza en comparación con lo informado en la literatura; particularmente para las muestras AZ31 y AZ61 con formas de 10x5x5 mm compactadas a 600MPa y tratamiento térmico a 450°C por 5 h.
- ✓ Se obtuvieron aleaciones de magnesio AZ31, AZ61, AZ91 con formas de 10x5x5 mm por medio de sinterización con HIP, evaluando dos temperaturas (550°C y 600°C) bajo la misma presión y tiempo, consiguiendo un mejor comportamiento en las muestras que estaban conformadas por partículas con MAE en comparación con las obtenidas a partir de polvos sin moler, con óptimos resultados de sinterización, densidad relativa superior al 90% y durezas comparables a las reportadas por procesos de fundición en las probetas que tenían polvos molidos a 900rpm, lo cual fue atribuido a la distribución de tamaño en la partícula, con un tamaño promedio  $\leq 10\mu\text{m}$  y la precipitación homogénea de la fase  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ .
- ✓ Se obtuvieron muestras de 60x8x8 mm sinterizadas por HIP con temperaturas cercanas a la fase líquida para cada una de las aleaciones AZ, presiones de 25000 psi con tiempo de sostenimiento de 7h, alcanzando densidades relativas entre 92-94%, durezas hasta de  $84.6\pm 5.4$  HV y resistencia última a tracción comparables a las reportadas en procesos de fundición; la resistencia a fatiga se evaluó en la aleación AZ91-900 usando los modelos propuestos por Goodman, Gerber y Soderberg, bajo un esfuerzo máximo de 100 MPa obtenido una resistencia a fatiga de 51,34 y 69 MPa respectivamente, sin daño en la muestra después de  $10^7$  ciclos.

## 9. REFERENCIAS

- [1] L. Čížek, M. Greger, L. Pawlica, L.A. Dobrzański, T. Tański, Study of selected properties of magnesium alloy AZ91 after heat treatment and forming, *J. Mater. Process. Technol.* 157–158 (2004) 466–471. doi:10.1016/j.jmatprotec.2004.07.149.
- [2] J.U. Lee, S.H. Kim, W.K. Jo, W.H. Hong, W. Kim, J.H. Bae, S.H. Park, Grain-refined AZ92 alloy with superior strength and ductility, *Met. Mater. Int.* 24 (2018) 730–737. doi:10.1007/s12540-018-0097-4.
- [3] F. Wen-bin, F. Wa, S. Hong-fei, Preparation of high-strength Mg-3Al-Zn alloy with ultrafine-grained microstructure by powder metallurgy, *Powder Technol.* 212 (2011) 161–165. doi:10.1016/j.powtec.2011.05.006.
- [4] Z. Zhang, H. Yu, G. Chen, H. Yu, C. Xu, Correlation between microstructure and tensile properties in powder metallurgy AZ91 alloys, *Mater. Lett.* 65 (2011) 2686–2689. doi:10.1016/j.matlet.2011.05.089.
- [5] Y.J. Zhou, A.Y. Jiang, J.X. Liu, The Effect of Sintering Temperature to the Microstructure and Properties of AZ91 Magnesium Alloy by Powder Metallurgy, *Appl. Mech. Mater.* 377 (2013) 250–254. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.377.250.
- [6] A. Flodin, M. Andersson, A. Miedzinski, Full density powder metal components through Hot Isostatic Pressing, *Met. Powder Rep.* 72 (2017) 107–110. doi:10.1016/j.mprp.2016.02.057.
- [7] M.H. Bocanegra-Bernal, Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 6399–6420. doi:10.1023/B:JMSC.0000044878.11441.90.
- [8] Y. Xu, L. Hu, T. Deng, L. Ye, Hot deformation behavior and processing map of as-cast AZ61 magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 559 (2013) 528–533. doi:10.1016/j.msea.2012.08.137.
- [9] M. a. Jabbari-Taleghani, J.M. Torralba, Hot workability of nanocrystalline AZ91 magnesium alloy, *J. Alloys Compd.* 595 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.091.
- [10] J.P. Weiler, A review of magnesium die-castings for closure applications, *J. Magnes. Alloy.* 7 (2019) 297–304. doi:10.1016/j.jma.2019.02.005.
- [11] J.U. Lee, S.H. Kim, Y.J. Kim, S.H. Park, Effects of homogenization time on aging behavior and mechanical properties of AZ91 alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 714 (2018) 49–58. doi:10.1016/j.msea.2017.12.061.
- [12] B. Zheng, O. Ertorer, Y. Li, Y. Zhou, S.N. Mathaudhu, C.Y.A. Tsao, E.J. Lavernia, High strength, nano-structured Mg-Al-Zn alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 2180–

2191. doi:10.1016/j.msea.2010.11.073.

- [13] T. Lee, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Y. Lee, C.S. Lee, High strain-rate superplasticity of AZ91 alloy achieved by rapidly solidified flaky powder metallurgy, *Mater. Lett.* 234 (2019) 245–248. doi:10.1016/j.matlet.2018.09.090.
- [14] J. Feng, H. Sun, X. Li, J. Zhang, W. Fang, W. Fang, Microstructures and mechanical properties of the ultrafine-grained Mg-3Al-Zn alloys fabricated by powder metallurgy, *Adv. Powder Technol.* 27 (2016) 550–556. doi:10.1016/j.apt.2016.02.008.
- [15] F. Khan MD, S.K. Panigrahi, Achieving excellent thermal stability and very high activation energy in an ultrafine-grained magnesium silver rare earth alloy prepared by friction stir processing, *Mater. Sci. Eng. A.* 675 (2016) 338–344. doi:10.1016/j.msea.2016.08.077.
- [16] T. Lee, M. Yamasaki, Y. Kawamura, J. Go, S.H. Park, High-Strength AZ91 Alloy Fabricated by Rapidly Solidified Flaky Powder Metallurgy and Hot Extrusion, *Met. Mater. Int.* 25 (2019) 372–380. doi:10.1007/s12540-018-0204-6.
- [17] S. Hwang, C. Nishimura, P.G. McCormick, Mechanical milling of magnesium powder, *Mater. Sci. Eng. A.* 318 (2001) 22–33. doi:10.1016/S0921-5093(01)01767-1.
- [18] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [19] A.K. Chaubey, S. Scudino, M. Samadi Khoshkhoo, K.G. Prashanth, N.K. Mukhopadhyay, B.K. Mishra, J. Eckert, High-strength ultrafine grain Mg-7.4%Al alloy synthesized by consolidation of mechanically alloyed powders, *J. Alloys Compd.* 610 (2014) 456–461. doi:10.1016/j.jallcom.2014.05.029.
- [20] P. Burke, G.J. Kipouros, Development of magnesium powder metallurgy AZ31 alloy using commercially available powders, *High Temp. Mater. Process.* 30 (2011) 51–61. doi:10.1515/HTMP.2011.007.
- [21] M.T. Andani, N. Shayesteh Moghaddam, C. Haberland, D. Dean, M.J. Miller, M. Elahinia, Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering, *Acta Biomater.* 10 (2014) 4058–4070. doi:10.1016/j.actbio.2014.06.025.
- [22] S. V. Ageev, V.L. Girshov, Hot Isostatic Pressing of Metal Powders, *Metallurgist.* 59 (2015) 647–652. doi:10.1007/s11015-015-0153-y.
- [23] G.J. Kipouros, D.R. Sadoway, A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl<sub>2</sub>, *J. Light Met.* 1 (2001) 111–117.
- [24] M.O. Pekguleryuz, K.U. Kainer, A.A. Kaya, Fundamental of magnesium alloy metallurgy., Woodhead Publishing Limited, Oxford Cambridge Philadelphia New Delh, 2013.
- [25] S.J. Huang, A. Abbas, B. Ballóková, Effect of CNT on microstructure, dry sliding

- wear and compressive mechanical properties of AZ61 magnesium alloy, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 4273–4286. doi:10.1016/j.jmrt.2019.07.037.
- [26] B.L. Mordike, T. Ebert, Magnesium Properties - applications - potential, *Mater. Sci. Eng. A.* 302 (2001) 37–45. doi:10.1016/S0921-5093(00)01351-4.
- [27] M. Avvari, S. Narendranath, Effect of Secondary Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase on AZ80 Alloy processed by Equal Channel Angular Pressing (ECAP), *Silicon.* 10 (2018) 39–47. doi:10.1007/s12633-015-9349-9.
- [28] F. Pan, M. Yang, X. Chen, A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 1211–1221. doi:10.1016/j.jmst.2016.07.001.
- [29] Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer, J. Robson, Review on Research and Development of Magnesium Alloys, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 21 (2008) 313–328. doi:10.1016/S1006-7191(08)60054-X.
- [30] M.A. Jabbari Taleghani, J.M. Torralba, Hot deformation behavior and workability characteristics of AZ91 magnesium alloy powder compacts-A study using processing map, *Mater. Sci. Eng. A.* 580 (2013) 142–149. doi:10.1016/j.msea.2013.04.071.
- [31] H. Pan, G. Qin, Y. Huang, Y. Ren, X. Sha, X. Han, Z.Q. Liu, C. Li, X. Wu, H. Chen, C. He, L. Chai, Y. Wang, J. feng Nie, Development of low-alloyed and rare-earth-free magnesium alloys having ultra-high strength, *Acta Mater.* 149 (2018) 350–363. doi:10.1016/j.actamat.2018.03.002.
- [32] S.H. Kim, J.U. Lee, Y.J. Kim, J.H. Bae, B.S. You, S.H. Park, Accelerated precipitation behavior of cast Mg-Al-Zn alloy by grain refinement, *J. Mater. Sci. Technol.* 34 (2018) 265–276. doi:10.1016/j.jmst.2017.11.019.
- [33] M. Ali, J. Taleghani, PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGH PERFORMANCE 7075 AL AND AZ91 MG POWDER METALLURGY ALLOYS, 2014. <http://www.dart-europe.eu/basic-search.php>.
- [34] A. Srinivasan, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, Effects of elemental additions (Si and Sb) on the ageing behavior of AZ91 magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 6543–6550. doi:10.1016/j.msea.2010.07.020.
- [35] A. Srinivasan, J. Swaminathan, M.K. Gunjan, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, Effect of intermetallic phases on the creep behavior of AZ91 magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 1395–1403. doi:10.1016/j.msea.2009.10.008.
- [36] W. Li, H. Zhou, P. Lin, S. Zhao, Microstructure and rolling capability of modified AZ31-Ce-Gd alloys, *Mater. Charact.* 60 (2009) 1298–1304. doi:10.1016/j.matchar.2009.06.003.
- [37] Q. Miao, L. Hu, X. Wang, E. Wang, Grain growth kinetics of a fine-grained AZ31 magnesium alloy produced by hot rolling, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 87–90.



doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.049.

- [38] W.A. Chaparro, G.R. Zamora, F. Franco, Comportamiento de la corrosión de aleaciones de magnesio AZ31-B en ambiente marino, modificadas por el proceso de fricción-agitación., *Corros. Behav. Mar. Environ. Magnes. Alloy AZ31-B Welded by Frict. Process.* 20 (2012) 119–125. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=fua&AN=79627462&lang=es&site=ehost-live>.
- [39] J.P. Mur, F.J. Gil, C. Aparicio, J. Manero, D. Rodríguez, J.M. Andrés, *Aleaciones ligeras*, 2001st ed., n.d.
- [40] W. Xie, Y. Liu, D.S. Li, J. Zhang, Z.W. Zhang, J. Bi, Influence of sintering routes to the mechanical properties of magnesium alloy and its composites produced by PM technique, *J. Alloys Compd.* 431 (2007) 162–166. doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.076.
- [41] Z. Li, J. Dong, X.Q. Zeng, C. Lu, W.J. Ding, Influence of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetallic compounds on the hot extruded microstructures and mechanical properties of Mg-9Al-1Zn alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 466 (2007) 134–139. doi:10.1016/j.msea.2007.02.029.
- [42] S.F. Liu, B. Li, X.H. Wang, W. Su, H. Han, Refinement effect of cerium, calcium and strontium in AZ91 magnesium alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 3999–4004. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.09.020.
- [43] M.O. Pekguleryuz, K.U. Kainer, A.A. Kaya, *Fundamental of magnesium alloy metallurgy*, 2013.
- [44] J.S. and Z.S. Z. Zulkoffli, Fabrication of AZ61 magnesium alloy from a pre-alloyed powder using PM process, *Eng. Postgrad. Conf.* (2008) 1–13.
- [45] F. Czerwinski, Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications, *Corros. Sci.* 86 (2014) 1–16. doi:10.1016/j.corsci.2014.04.047.
- [46] Z.M. Li, Q.G. Wang, A.A. Luo, L.M. Peng, P.H. Fu, Y.X. Wang, Improved high cycle fatigue properties of a new magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 582 (2013) 170–177. doi:10.1016/j.msea.2013.06.001.
- [47] S. Reichman, D.S. Chang, Powder metallurgy, in: *Manuf. Eng. Handb.*, 1987: pp. 459–493.
- [48] J. Alias, W.S.W. Harun, H. Mas Ayu, A review on the preparation of magnesium-based alloys prepared by powder metallurgy and the evolution of microstructure and mechanical properties, *Key Eng. Mater.* 796 (2019) 3–10. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.796.3.
- [49] C.M. Villar, *Pulvimetalurgia: En busca de nuevos materiales*, 2009.
- [50] M. Rashad, F. Pan, M. Asif, Room temperature mechanical properties of Mg-Cu-Al alloys synthesized using powder metallurgy method, *Mater. Sci. Eng. A.* 644 (2015)

129–136. doi:10.1016/j.msea.2015.07.061.

- [51] E.M. Ruiz Navas, C. Edil da Costa, F. Verlasco López, J.M. Torralba castelló, Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos, *Rev. Metal.* 36 (2000) 279–286. doi:10.3989/revmetalm.2000.v36.i4.578.
- [52] K. Matsuzaki, K. Hatsukano, K. Hanada, M. Takahashi, T. Shimizu, Mechanical Properties and Formability of PM Mg-Al Based Alloys, *Proc. 6th Int. Conf. Magnes. Alloy. Their Appl.* (2004) 171–175. doi:10.1002 / 3527603565.ch25.
- [53] M. Andersson, M. Bergendahl, U. Bjarre, A. Eklund, S. Gunnarsson, S. Haglund, H. Hansson, I. Heikkilä, A. Khodae, A. Melander, H. Nyberg, L. Nyborg, A. Strondl, M. Vattur Sundaram, Manufacturing full density powder metallurgy gears through HIP:ing, *Met. Powder Rep.* 74 (2019) 199–203. doi:10.1016/j.mprp.2018.12.076.
- [54] Z. Zhang, R. Yang, G. Chen, Y. Zhao, Y. Shao, Correlation between microstructure and tensile behavior in powder metallurgy ZK60 alloys, *Mater. Lett.* 89 (2012) 166–168. doi:10.1016/j.matlet.2012.07.029.
- [55] G. Garcés, F. Domínguez, P. Pérez, G. Caruana, P. Adeva, Effect of extrusion temperature on the microstructure and plastic deformation of PM-AZ92, *J. Alloys Compd.* 422 (2006) 293–298. doi:10.1016/j.jallcom.2005.11.069.
- [56] M. Rashad, F. Pan, W. Guo, H. Lin, M. Asif, M. Irfan, Effect of alumina and silicon carbide hybrid reinforcements on tensile, compressive and microhardness behavior of Mg-3Al-1Zn alloy, *Mater. Charact.* 106 (2015) 382–389. doi:10.1016/j.matchar.2015.06.033.
- [57] Z.S. and Z.D. Zuzanka Trojanová, Pavel Lukáč, Mechanical and Acoustic Properties of Magnesium Alloys Based ( Nano ) Composites Prepared by Powder Metallurgical Routs, (2014).
- [58] M. Rashad, F. Pan, M. Asif, L. Li, Enhanced ductility of Mg-3Al-1Zn alloy reinforced with short length multi-walled carbon nanotubes using a powder metallurgy method, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25 (2015) 276–281. doi:10.1016/j.pnsc.2015.08.002.
- [59] N.V. Ponraj, A. Azhagurajan, S.C. Vettivel, Microstructure, consolidation and mechanical behaviour of Mg/n-TiC composite, *Alexandria Eng. J.* 55 (2016) 2077–2086. doi:10.1016/j.aej.2016.06.033.
- [60] Y. Jingyuan, W. Jianzhong, L. Qiang, S. Jian, C. Jianming, S. Xudong, Effect of Zn on Microstructures and Properties of Mg-Zn Alloys Prepared by Powder Metallurgy Method, *Rare Met. Mater. Eng.* 45 (2016) 2757–2762. doi:10.1016/S1875-5372(17)30035-8.
- [61] M. Moss, R. Lapovok, C.J. Bettles, The equal channel angular pressing of magnesium and magnesium alloy powders, *JOM.* 59 (2007) 54–57.

- [62] K.J.A. Brookes, EPMA's Bilbao Congress Plenary opening showcases world PM, *Met. Powder Rep.* 74 (2019) 11–19. doi:10.1016/j.mprp.2018.11.002.
- [63] R. Tandon, D. Madan, Emerging applications for magnesium alloy powders, *Powder Metall.* 57 (2014) 236–240. doi:10.1179/0032589914z.000000000196.
- [64] M. Matsuda, Y. Kawamura, M. Nishida, Production of High Strength Mg 97 Zn 1 Y 2 Alloy by Using Mechanically Alloyed MgH<sub>2</sub> Powder, *Sci. Technol.* 44 (2003) 440–444. <https://academic.microsoft.com/#/detail/2151615006>.
- [65] F. Wen-bin, F. Wa, S. Hong-fei, Preparation of high-strength Mg-3Al-Zn alloy with ultrafine-grained microstructure by powder metallurgy, *Powder Technol.* 212 (2011) 161–165. doi:10.1016/j.powtec.2011.05.006.
- [66] C. Van Nguyen, Y. Deng, A. Bezold, C. Broeckmann, A combined model to simulate the powder densification and shape changes during hot isostatic pressing, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 315 (2017) 302–315. doi:10.1016/j.cma.2016.10.033.
- [67] G. Wang, L.H. Lang, W.J. Yu, X.N. Huang, F. Li, Influences of hot-isostatic-pressing temperature on the microstructure, tensile properties and tensile fracture mode of 2A12 powder compact, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 29 (2016) 963–974. doi:10.1007/s40195-016-0482-2.
- [68] S. Irukuvarghula, H. Hassanin, C. Cayron, M. Aristizabal, M.M. Attallah, M. Preuss, Effect of powder characteristics and oxygen content on modifications to the microstructural topology during hot isostatic pressing of an austenitic steel, *Acta Mater.* 172 (2019) 6–17. doi:10.1016/j.actamat.2019.03.038.
- [69] A.G. Padalko, V.A. Baklan, Transformation in metal materials during hot isostatic pressing, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 1226–1242. doi:10.1134/S0020168512130031.
- [70] G.-T. Kim, H.-C. Yang, J.-Y. Choe, The Effect of Hot Isostatic Pressing on Mechanical Properties of Cast Aluminum Alloy, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A.* 26 (2002) 461–470. doi:10.3795/KSME-A.2002.26.3.461.
- [71] J. Joseph, P. Hodgson, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, D.M. Fabijanic, Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 733 (2018) 59–70. doi:10.1016/j.msea.2018.07.036.
- [72] L. Chen, L. Zhu, Y. Guan, B. Zhang, J. Li, Tougher TiAl alloy via integration of hot isostatic pressing and heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A.* 688 (2017) 371–377. doi:10.1016/j.msea.2017.02.028.
- [73] W. Tillmann, C. Schaak, J. Nellesen, M. Schaper, M.E. Aydinöz, K.P. Hoyer, Hot isostatic pressing of IN718 components manufactured by selective laser melting, *Addit. Manuf.* 13 (2017) 93–102. doi:10.1016/j.addma.2016.11.006.
- [74] S. Ha, D. Lin, Y. Shin, D.Y. Park, S.J. Park, S.T. Chung, R. Bollina, S. See,

Experimental and Simulation Analysis of Hot Isostatic Pressing of Gas Atomized Stainless Steel 316L Powder Compacts, *Korean J. Met. Mater.* 54 (2016) 732–742. doi:10.3365/KJMM.2016.54.10.732.

- [75] W. Rasband, ImageJ, (1997). <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [76] A. International, ASTM E799-03: Standard Practice for Determining Data Criteria and Processing for Liquid Drop Size Analysis, 03 (2015) 1–5. doi:10.1520/E0799-03R09.2.
- [77] R.S. Joshi, S. Srivastava, H. Singh, Microstructural analysis of nanostructured aluminum alloy strips created from machining based deformation process, *Procedia CIRP.* 14 (2014) 130–135. doi:10.1016/j.procir.2014.03.036.
- [78] A. International, ASTM E18-1: Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials, (2018) 1–38. doi:10.1520/E0018-14.2.
- [79] J.. Fogagnolo, F. Velasco, M.. Robert, J.. Torralba, Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 342 (2003) 131–143. doi:10.1016/S0921-5093(02)00246-0.
- [80] A. Chaubey, S. Scudino, M. Khoshkhoo, K. Prashanth, N. Mukhopadhyay, B. Mishra, J. Eckert, Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Mg-7.4%Al Powders Produced by Mechanical Alloying, *Metals (Basel).* 3 (2013) 58–68. doi:10.3390/met3010058.
- [81] A. Wagih, Effect of milling time on morphology and microstructure of Al-Mg/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder produced by mechanical alloying, *Int. J. Adv. Eng. Sci.* 4 (2014) 1–7. <https://www.researchgate.net/publication/272421843>.
- [82] J. Liu, X. Lv, J. Li, X. Zeng, Z. Xu, H. Zhang, L. Jiang, Influence of parameters of high-energy ball milling on the synthesis and densification of magnesium aluminate spinel, *Sci. Sinter.* 48 (2016) 353–362. doi:10.2298/SOS1603353L.
- [83] R.K. Gupta, B.S. Murty, N. Birbilis, An Overview of High-energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys, 2017. doi:10.1007/978-3-319-57031-0.
- [84] A. International, ASTM B951-11: Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium- Alloys , Cast and Wrought, (2015) 1–7. doi:10.1520/B0951-11.2.
- [85] M. Rajabi, R.M. Sedighi, S.M. Rabiee, Thermal stability of nanocrystalline Mg-based alloys prepared via mechanical alloying, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 26 (2016) 398–405. doi:10.1016/S1003-6326(16)64128-6.
- [86] M.H. Yoo, S.R. Agnew, J.R. Morris, K.M. Ho, Non-basal slip systems in HCP metals and alloys: Source mechanisms, *Mater. Sci. Eng. A.* 319–321 (2001) 87–92. doi:10.1016/S0921-5093(01)01027-9.

- [87] S.R. Agnew, Ö. Duygulu, Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B, *Int. J. Plast.* 21 (2005) 1161–1193. doi:10.1016/j.ijplas.2004.05.018.
- [88] Q. Liu, J. Song, F. Pan, J. She, S. Zhang, P. Peng, The Edge Crack, Texture Evolution, and Mechanical Properties of Mg-1Al-1Sn-Mn Alloy Sheets Prepared Using On-Line Heating Rolling, *Metals (Basel)*. 8 (2018) 860. doi:10.3390/met8100860.
- [89] L.L.C. Catorceno, H.F.G. de Abreu, A.F. Padilha, Effects of cold and warm cross-rolling on microstructure and texture evolution of AZ31B magnesium alloy sheet, *J. Magnes. Alloy*. 6 (2018) 121–133. doi:10.1016/j.jma.2018.04.004.
- [90] M. Pozuelo, Y.W. Chang, J.M. Yang, Enhanced compressive strength of an extruded nanostructured Mg-10Al alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 594 (2014) 203–211. doi:10.1016/j.msea.2013.11.056.
- [91] A. Azimi, A. Shokuhfar, A. Zolriasatein, Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy prepared by mechanical alloying followed by hot pressing, *Mater. Sci. Eng. A*. 595 (2014) 124–130. doi:10.1016/j.msea.2013.11.094.
- [92] E. Contreras, Y. Galindez, M.A. Gómez, Microstructure, mechanical and tribological properties of TiBC coatings by DC magnetron sputtering onto AISI M2 steel using independent TiB<sub>2</sub> and graphite targets, *Surf. Coatings Technol.* 350 (2018) 298–306. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.079.
- [93] Y. Xun, R. Rodriguez, E.J. Lavernia, F.A. Mohamed, Processing and microstructural evolution of powder metallurgy Zn-22 Pct Al eutectoid alloy containing nanoscale dispersion particles, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 36 (2005) 2849–2859. doi:10.1007/s11661-005-0280-3.
- [94] W. Fang, W. Bin Fang, H.F. Sun, Bulk Mg-3Al-Zn alloy with ultrafine grain size produced by powder metallurgy, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4887–4890. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.200.
- [95] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling *Mechanical Engineering*, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [96] L. Marotta, R. De Vasconcellos, Y.R. Carvalho, R. Falchete, L. Gustavo, O. De Vasconcellos, M. Lima, D.A. Graça, C. Alberto, A. Cairo, Porous Titanium by Powder Metallurgy for Biomedical Application : Characterization , Cell Citotoxicity and in vivo Tests of Osseointegration, *Biomed. Eng. Tech. Appl. Med.* (2012) 48–74. doi:10.5772/2608.
- [97] M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, J. Guyon, N. Allain, T. Grosdidier, Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering, *Acta Mater.* 119 (2016) 55–67. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.006.

- [98] L. Zheng, H. Nie, W. Liang, H. Wang, Y. Wang, Effect of pre-homogenizing treatment on microstructure and mechanical properties of hot-rolled AZ91 magnesium alloys, *J. Magnes. Alloy.* 4 (2016) 115–122. doi:10.1016/j.jma.2016.04.002.
- [99] M.A. Jabbari Taleghani, J.M. Torralba, The microstructural evolution of a pre-alloyed AZ91 magnesium alloy powder through high-energy milling and subsequent isothermal annealing, *Mater. Lett.* 98 (2013) 182–185. doi:10.1016/j.matlet.2013.02.052.
- [100] Z. Wang, Y. Yang, B. Li, Y. Zhang, Z. Zhang, Effect of hot-deformation on microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 582 (2013) 36–40. doi:10.1016/j.msea.2013.06.018.
- [101] Höganäs, Production of sintered components, 2013. <https://www.hoganas.com/en/business-areas/sintered-components/downloads/>.
- [102] D. Lu, Q. Zhang, W. Wang, F. Guan, X. Ma, L. Yang, X. Wang, Y. Huang, B. Hou, Effect of cooling rate and the original matrix on the thermal diffusion alloyed intermetallic layer on magnesium alloys, *Mater. Des.* 120 (2017) 75–82. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.006.
- [103] R. Anish, M.S. Pragash, G.R. Singh, Development and Characterization of AZ31B Mg Alloy Using Powder Metallurgy Technique Followed by Hot Extrusion, *Adv. Mater. Res.* 984–985 (2014) 124–128. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.984-985.124.
- [104] A. International, ASTM B94-13:Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings, (2013) 1–6. doi:10.1520/B0094-13.2.
- [105] A.P. Sekhar, S. Nandy, K. Kumar Ray, D. Das, Hardness - Yield Strength Relation of Al-Mg-Si Alloys, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 338 (2018) 0–6. doi:10.1088/1757-899X/338/1/012011.
- [106] M. Tiryakioğlu, J.S. Robinson, M.A. Salazar-Guapuriche, Y.Y. Zhao, P.D. Eason, Hardness-strength relationships in the aluminum alloy 7010, *Mater. Sci. Eng. A.* 631 (2015) 196–200. doi:10.1016/j.msea.2015.02.049.
- [107] M. Tiryakioğlu, On the relationship between Vickers hardness and yield stress in Al-Zn-Mg-Cu Alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 633 (2015) 17–19. doi:10.1016/j.msea.2015.02.073.
- [108] C. Caceres, J. Griffiths, a Pakdel, C. Davidson, Microhardness mapping and the hardness-yield strength relationship in high-pressure diecast magnesium alloy AZ91, *Mater. Sci. Eng. A.* 402 (2005) 258–268. doi:10.1016/j.msea.2005.04.042.
- [109] F. Khodabakhshi, M. Haghshenas, H. Eskandari, B. Koohbor, Hardness-strength relationships in fine and ultra-fine grained metals processed through constrained groove pressing, *Mater. Sci. Eng. A.* 636 (2015) 331–339.



doi:10.1016/j.msea.2015.03.122.

- [110] H.Y. Wang, Z.P. Yu, L. Zhang, C.G. Liu, M. Zha, C. Wang, Q.C. Jiang, Achieving high strength and high ductility in magnesium alloy using hard-plate rolling (HPR) process, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9. doi:10.1038/srep17100.
- [111] X. Wang, M. Wu, W. Ma, Y. Lu, S. Yuan, Achieving Superplasticity in AZ31 Magnesium Alloy Processed by Hot Extrusion and Rolling, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 64–67. doi:10.1007/s11665-015-1826-1.
- [112] A. International, ASTM B91-17: Standard Specification for Magnesium-Alloy Forgings, (2017) 1–5. doi:10.1520/C0139-14.2.
- [113] A. Talimian, V. Pouchly, H.F. El-Maghraby, M. K, D. Galusek, Impact of high energy ball milling on densification behaviour of magnesium aluminate spinel evaluated by master sintering curve and constant rate of heating approach, *Ceram. Int.* 45 (2019) 23467–23474. doi:10.1016/j.ceramint.2019.08.051.
- [114] Y. Li, Y. Chen, H. Cui, B. Xiong, J. Zhang, Microstructure and mechanical properties of spray-formed AZ91 magnesium alloy, *Mater. Charact.* 60 (2009) 240–245. doi:10.1016/j.matchar.2008.09.007.
- [115] S. Irukuvarghula, H. Hassanin, C. Cayron, M.M. Attallah, D. Stewart, M. Preuss, Evolution of grain boundary network topology in 316L austenitic stainless steel during powder hot isostatic pressing, *Acta Mater.* 133 (2017) 269–281. doi:10.1016/j.actamat.2017.04.068.
- [116] I. Vicario, I. Crespo, D. Val, U. Weiss, D. Cao, I. Martinez de la pera, J.M. Sanchez, Development of a Squeeze Semisolid High-Pressure Die Casting Process for Magnesium Structural Parts, *J. Mater. Eng. Perform.* (2019) 0–5. doi:10.1007/s11665-019-03981-9.
- [117] Z. Zhao, Q. Chen, Y. Wang, D. Shu, Microstructural evolution of an ECAE-formed ZK60-RE magnesium alloy in the semi-solid state, *Mater. Sci. Eng. A.* 506 (2009) 8–15. doi:10.1016/j.msea.2008.12.042.
- [118] T. Yildiz, N. Kati, A.K. Gür, The effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of alloys produced by using hot isostatic pressing method, *J. Alloys Compd.* 737 (2018) 8–13. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.097.
- [119] W. Wang, H. Qi, P. Liu, Y. Zhao, H. Chang, Numerical Simulation of Densification of Cu–Al Mixed Metal Powder during Axial Compaction, *Metals (Basel)*. 8 (2018) 537. doi:10.3390/met8070537.
- [120] S.M. Tahir, A.K. Ariffin, Fracture in metal powder compaction, *Int. J. Solids Struct.* 43 (2006) 1528–1542. doi:10.1016/j.ijsolstr.2005.10.010.
- [121] L. Tan, G. He, F. Liu, Y. Li, L. Jiang, Effects of temperature and pressure of hot isostatic pressing on the grain structure of powder metallurgy superalloy, *Materials*

(Basel). 11 (2018). doi:10.3390/ma11020328.

- [122] D. Guan, W.M. Rainforth, J. Sharp, J. Gao, I. Todd, On the use of cryomilling and spark plasma sintering to achieve high strength in a magnesium alloy, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 1141–1150. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.162.
- [123] Q. Xu, A. Ma, B. Saleh, Y. Li, Y. Yuan, J. Jiang, Enhancement of strength and ductility of SiCp/AZ91 composites by RD-ECAP processing, *Mater. Sci. Eng. A.* 771 (2020) 138579. doi:10.1016/j.msea.2019.138579.
- [124] A. International, ASTM E8/E8M – 16a-Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, (2014) 1–28. doi:10.1520/E0008.
- [125] D.R. Ni, D. Wang, A.H. Feng, G. Yao, Z.Y. Ma, Enhancing the high-cycle fatigue strength of Mg-9Al-1Zn casting by friction stir processing, *Scr. Mater.* 61 (2009) 568–571. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.05.023.
- [126] K.B. Nie, X.J. Wang, K. Wu, M.Y. Zheng, X.S. Hu, Effect of ultrasonic vibration and solution heat treatment on microstructures and tensile properties of AZ91 alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 7484–7487. doi:10.1016/j.msea.2011.06.072.
- [127] J. Wang, L. Wang, J. An, Y. Liu, Microstructure and elevated temperature properties of die-cast AZ91-xNd magnesium alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* 17 (2008) 725–729. doi:10.1007/s11665-007-9168-2.
- [128] X.J. Wang, X.S. Hu, W.Q. Liu, J.F. Du, K. Wu, Y.D. Huang, M.Y. Zheng, Ageing behavior of as-cast SiCp/AZ91 Mg matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 682 (2017) 491–500. doi:10.1016/j.msea.2016.11.072.
- [129] A. El-Morsy, A. Ismail, M. Waly, Microstructural and mechanical properties evolution of magnesium AZ61 alloy processed through a combination of extrusion and thermomechanical processes, *Mater. Sci. Eng. A.* 486 (2008) 528–533. doi:10.1016/j.msea.2007.09.044.
- [130] Z. Trojanová, J. Džugan, K. Halmešová, G. Németh, P. Minárik, P. Lukáč, Effect of accumulative roll bonding of an AZ31 alloy on the microstructure and tensile stress, *Acta Phys. Pol. A.* 134 (2018) 863–866. doi:10.12693/APhysPolA.134.863.
- [131] S. Fintová, L. Kunz, Fatigue properties of magnesium alloy AZ91 processed by severe plastic deformation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 42 (2015) 219–228. doi:10.1016/j.jmbbm.2014.11.019.
- [132] X. Yu, Y. Li, L. Li, Fracture mechanism of AZ31 magnesium alloy processed by equal channel angular pressing comparing three point bending test and tensile test, *Eng. Fail. Anal.* 58 (2015) 322–335. doi:10.1016/j.engfailanal.2015.04.020.
- [133] J. Medina, P. Pérez, G. Garcés, P. Adeva, Effects of calcium, manganese and cerium-rich mischmetal additions on the mechanical properties of extruded Mg-Zn-Y alloy reinforced by quasicrystalline I-phase, *Mater. Charact.* 129 (2017) 195–206.

doi:10.1016/j.matchar.2017.04.033.

- [134] A. Mallick, Improvement of mechanical properties in light weight Mg-based materials, *Procedia Eng.* 149 (2016) 283–287. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.668.
- [135] M. Sivapragash, P.R. Lakshminarayanan, R. Karthikeyan, M. Hanumantha, R.R. Bhatt, Hot deformation behavior of ZE41A magnesium alloy, *Mater. Des.* 29 (2008) 860–866. doi:10.1016/j.matdes.2007.03.014.
- [136] A. International, ASTM E466 -15-Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials, *Test.* 03 (2002) 4–8. doi:10.1520/E0466-07.2.
- [137] K.C. Marc Meyers, *Mechanical behavior of materials*, 2008. [http://www.ghbook.ir/index.php?name=فرهنگ\\_و\\_رسانه\\_های\\_نوین&option=com\\_dbook&task=readonline&book\\_id=13650&page=73&chckhashk=ED9C9491B4&Itemid=218&lang=fa&tmpl=component](http://www.ghbook.ir/index.php?name=فرهنگ_و_رسانه_های_نوین&option=com_dbook&task=readonline&book_id=13650&page=73&chckhashk=ED9C9491B4&Itemid=218&lang=fa&tmpl=component).
- [138] S.M.H. Karparvarfard, S.K. Shaha, S.B. Behraves, H. Jahed, B.W. Williams, Fatigue characteristics and modeling of cast and cast-forged ZK60 magnesium alloy, *Int. J. Fatigue.* 118 (2019) 282–297. doi:10.1016/j.ijfatigue.2018.03.019.
- [139] A. Gryguc, S.B. Behraves, S.K. Shaha, H. Jahed, M. Wells, B. Williams, X. Su, Low-cycle fatigue characterization and texture induced ratcheting behaviour of forged AZ80 Mg alloys, *Int. J. Fatigue.* 116 (2018) 429–438. doi:10.1016/j.ijfatigue.2018.06.028.
- [140] B. Wolf, C. Fleck, D. Eifler, Characterization of the fatigue behaviour of the magnesium alloy AZ91D by means of mechanical hysteresis and temperature measurements, *Int. J. Fatigue.* 26 (2004) 1357–1363. doi:10.1016/j.ijfatigue.2004.04.005.
- [141] S.E.E. Profile, S.E.E. Profile, Cyclic Plastic Behavior and Fatigue Life of Az91 Alloy in As-Cast and Ultrafine-Grained State, *Mater. Eng.* 21 (2014) 109–115.
- [142] X.N. Gu, W.R. Zhou, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, S.P. Zhong, T.F. Xi, L.J. Chen, Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys - AZ91D and WE43 - In simulated body fluid, *Acta Biomater.* 6 (2010) 4605–4613. doi:10.1016/j.actbio.2010.07.026.
- [143] G. Murugan, K. Raghukandan, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, K. Mahadevan, High cyclic fatigue characteristics of gravity cast AZ91 magnesium alloy subjected to transverse load, *Mater. Des.* 30 (2009) 2636–2641. doi:10.1016/j.matdes.2008.10.032.
- [144] X. Li, S.M. Xiong, Z. Guo, Failure behavior of high pressure die casting AZ91D magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 672 (2016) 216–225. doi:10.1016/j.msea.2016.07.009.
- [145] B.J. Wang, S.D. Wang, D.K. Xu, E.H. Han, Recent progress in fatigue behavior of Mg

alloys in air and aqueous media: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 1075–1086. doi:10.1016/j.jmst.2017.07.017.

- [146] Y. Nakai, M. Saka, H. Yoshida, K. Asayama, S. Kikuchi, Fatigue crack initiation site and propagation paths in high-cycle fatigue of magnesium alloy AZ31, *Int. J. Fatigue.* 123 (2019) 248–254. doi:10.1016/j.ijfatigue.2019.02.024.