

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UNA ALEACIÓN DE MAGNESIO AE44

Y. S. Barón*, J. Reyes, I. Berrocal

Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas - Venezuela

* Autor de correspondencia, E-mail: ylianabaron@usb.ve, phone 02129063930, fax 02129063932.

Recibido: Mayo 2018. Aprobado: Diciembre 2018.

Publicado: Diciembre 2018.

RESUMEN

Se caracterizó la microestructura de una aleación de magnesio AE44 mediante el uso de la microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X; encontrándose que la aleación evaluada presenta una estructura dendrítica parcialmente desarrollada, con α -Mg como fase primaria y precipitados de Al_4RE , Al_2RE y $Al_{11}RE_3$ en la zona interdendrítica. La presencia de estas fases es atribuida a la relación entre el La y Ce que favorece la aparición de la fase Al_4RE , lo que permitiría el uso de esta aleación a temperaturas superiores a los 200°C bajo condiciones de termofluencia.

Palabras clave: aleación de magnesio, AE44, estructura dendrítica, precipitados, termofluencia.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF AN AE44 MAGNESIUM ALLOY

ABSTRACT

Optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to characterize the microstructure of an AE44 magnesium alloy. The evaluated alloy showed a primary α -Mg partially dendritic structure with Al_4RE , Al_2RE and $Al_{11}RE_3$ precipitates in the interdendritic zone. The presence of these phases is related with the balance between La and Ce, which allows the formation of the Al_4RE phase and the use of the alloy at temperatures above 200°C.

Keywords: magnesium-alloy, AE44, dendritic-structure, precipitates, creep.

INTRODUCCIÓN

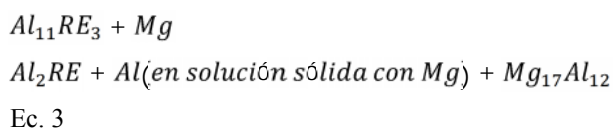
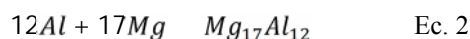
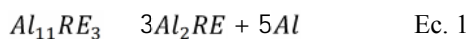
Las aleaciones de magnesio son cada vez más utilizadas por la industria aeroespacial y automotriz, ya que debido a su bajo peso, conducen a una reducción importante del peso de los componentes en donde son utilizados. Con la reducción del peso de los vehículos se reducen las emisiones de gases con efecto invernadero y se mejora el rendimiento del combustible, lo que incide de manera positiva sobre el ambiente. Sin embargo, la inestabilidad de las aleaciones de magnesio frente a la corrosión limita su uso bajo condiciones agresivas [1].

Con la adición de aluminio y otros elementos aleantes se mejoran las propiedades de las aleaciones de magnesio. La aleación AZ91D se utiliza en la fabricación de algunas partes de vehículos, como tapaválvulas; mientras que las

aleaciones AM50 y AM60 son frecuentemente utilizadas en la construcción de paneles de instrumentos. La microestructura de estas aleaciones está formada por una matriz de α -Mg, con precipitados de $Mg_{17}Al_{12}$ y fase Al_8Mn_5 ; sin embargo, su uso está limitado a temperaturas inferiores a 120°C debido a la inestabilidad de los precipitados. Las aleaciones diseñadas para trabajo a altas temperaturas incluyen la adición de aluminio para mejorar la moldeabilidad y de tierras raras para aumentar la resistencia a la termofluencia [2].

Entre las aleaciones de magnesio aleadas con aluminio y tierras raras, la aleación AE42 presenta la formación de las fases $Al_{11}RE_3$ y Al_2RE en zonas interdendríticas, donde esta última es la responsable de la resistencia a la

termofluencia. A temperaturas superiores a los 150°C, la fase $Al_{11}RE_3$ se descompone en Al_2RE y libera aluminio (ver ecuación 1), el cual puede reaccionar con el magnesio para formar $Mg_{17}Al_{12}$ a través de la ecuación 2 [3]. De modo que se induce la formación de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ inestable a altas temperaturas, de manera general (sin balancear) dicha formación se puede expresar a través de la ecuación 3.



Incrementando la concentración de tierras raras es posible suprimir la formación de la fase $Mg_{17}Al_{11}$ [3], permitiendo el uso de la aleación a temperaturas superiores; sin embargo, algunos autores detectan pequeñas fracciones de $Mg_{17}Al_{11}$ [2], $Al_{11}RE_3$ [4,5] y/o Al_2RE en las aleaciones AE44 [6,7,8], de modo que la caracterización de la aleación no ha sido concluyente. Igualmente, algunos autores atribuyen la pérdida de propiedades mecánicas, como termofluencia [9], o químicas, como corrosión [10], a la presencia de la fase $Mg_{17}Al_{12}$, producto de la desestabilización del $Al_{11}RE_3$ en zonas interdendríticas mientras que otros autores descartan el efecto [11].

En el presente estudio se presenta la caracterización de la aleación de magnesio AE44 por diferentes técnicas como una vía para elucidar la microestructura de la aleación, las fases presentes en la zona interdendrítica y poder estimar las propiedades mecánicas del mismo a altas temperaturas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la caracterización del material, se utilizaron cupones de 10x10 mm² de una aleación de magnesio AE44 obtenida por un proceso de fundición a alta presión. Los

cupones se desbastaron con papeles de carburo de silicio de 240, 320, 400 y 600 grit y se pulieron con suspensión de alúmina de 0,3µm. Las muestras pulidas hasta obtener superficie especular se atacaron químicamente con HF al 24% para oscurecer la zona interdendrítica.

Los cupones pulidos y atacados químicamente fueron evaluados mediante el uso de un microscopio óptico marca Olympus y un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6390. La composición química semi-cuantitativa fue evaluada mediante un espectrómetro EDS Oxford INCA x-sight acoplado al MEB. Las fases presentes fueron evaluadas con un difractómetro marca Bruker Modelo D8 Advance bajo configuración Bragg-Bretano (θ -2 θ), con radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), velocidad de rotación de 30rpm, barrido 2 θ de 15° a 50° y un paso de 0,02° cada 1,5s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las aleaciones Mg-Al solidifican formando brazos dendríticos primarios bien desarrollados y secundarios de α -Mg, mostrando simetría hexagonal o de orden 6 para porcentajes de aluminio cercanos al 9%, similar a un copo de nieve [12] con la fase eutéctica (solución sólida rica en aluminio y $Mg_{17}Al_{12}$) en la zona interdendrítica. En la figura 1 se presenta la microestructura de la aleación de AE44 tomada mediante un microscopio óptico, en la cual la fase primaria o α -Mg presenta una morfología de transición entre celular y dendrítica. En la figura 2 se presenta el detalle de una dendrita, cuyos brazos primarios tienden a la formación de una estructura parcialmente hexagonal, sin embargo, por el bajo contenido de aluminio (3,59%wt) la estructura dendrítica no está completamente desarrollada.

La aleación AE44 pertenece a la serie Mg-Al-RE, donde las siglas RE corresponden a tierras raras (rare earth). Dichos elementos son agregados para suprimir la precipitación de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ producto de la reacción eutéctica [13]. En este tipo de aleaciones, las tierras raras son agregadas en forma de mezclas, con combinaciones

entre La, Ce, Pr y Nd; sin embargo, el elemento predominante será el responsable de los precipitados encontrados en la zona interdendrítica. Así, las aleaciones con relación $La/Nd < 0,7$ tienden a formar precipitados de tipo Al_2RE , pero para relaciones $La/Nd > 0,7$ se forma $Al_{11}RE_3$ [4]. Así mismo, para aleaciones Mg-Al con 4%wt de La se forma preferencialmente la fase $Al_{11}La_3$, mientras que para aleaciones con 4%wt Ce se forma $Al_{11}Ce_3$ y Al_2Ce [14]. En la tabla 1 se presenta la composición de la aleación AE44 estudiada, la cual presenta mezcla de La y Ce, la cual fue obtenida mediante análisis por EDS realizado sobre un área de la muestra (ver figura 3).

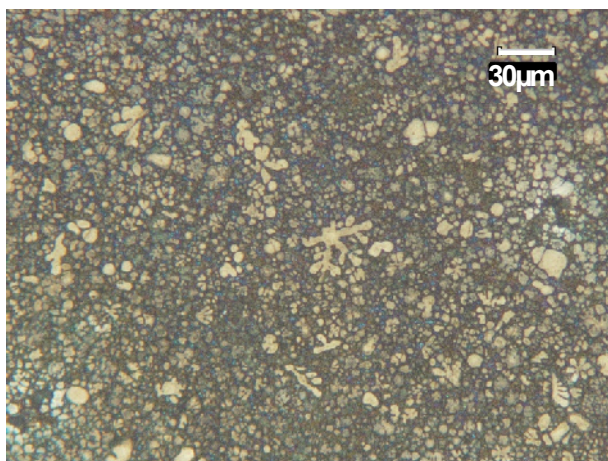


Fig. 1. Microestructura de la aleación AE44

Tabla 1. Composición de la aleación AE44 estimada de los análisis por EDS (% en peso)

Aleación	Mg	Al	La	Ce
AE44	92,44	4,22	1,35	1,99

Para determinar las fases presentes en la zona interdendrítica de la aleación AE44 en estudio, se tomaron imágenes en distintas zonas del material a través del MEB en modo de electrones retro dispersados. En función de los distintos contrastes encontrados, se realizaron análisis por EDS y se asoció la composición a cada morfología. De este modo se encontraron 3 morfología predominantes, partículas brillantes con bordes definidos (A), bastones alargados (estructura laminar) con tonalidades grises (B) y partículas con bordes difusos (C); siendo B la fase

mayoritaria. Igualmente, se tomaron EDS para estimar la composición de cada fase (ver figura 4). Las composiciones y fases determinadas se presentan en la tabla 2; de este modo, si $RE=Ce/La$ [4], se puede considerar que las partículas brillantes son de fase Al_4RE , mientras que los bastones pueden ser $Al_{11}RE_3$ y las partículas difusas o C están formadas por fase Al_2RE .

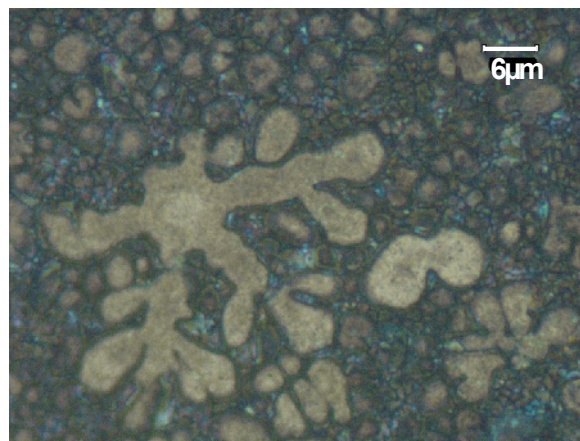


Fig. 2. Detalle de una dendrita parcialmente hexagonal de la aleación AE44

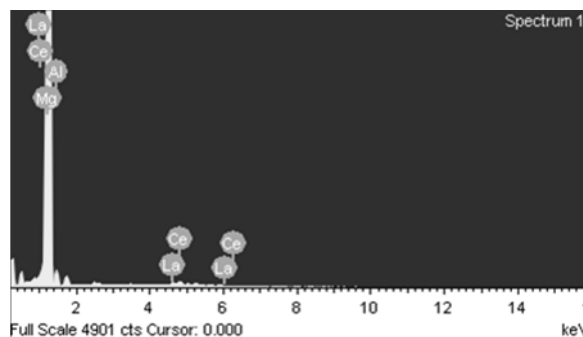


Fig. 3. Análisis por EDS realizado sobre la muestra

Tabla 2. Composición elemental, estimada de los análisis de EDS, de las distintas morfologías presentadas por la muestra estudiada.

Morfología	Composición (% en peso)				Relación Al/(Ce/La)
	Mg	Al	La	Ce	
A	91,82	7,24	0,33	0,61	3,94
B	91,14	7,55	0,42	0,88	3,60
C	94,69	3,65	0,59	1,07	2,00

Durante la solidificación de este tipo de aleaciones, la fase primaria de Mg- α se forma a partir del líquido a

temperaturas cercanas a 630°C [13], mientras que las tierras raras son segregadas preferencialmente hacia la intercara sólido-líquido [15] debido a su baja solubilidad en magnesio [16], donde se combinan con el aluminio para formar precipitados como los encontrados en la aleación en estudio: $Al_{11}RE_3$, Al_4RE y/o Al_2RE . La mayoría de los autores [2,4,6,10,14] indican la presencia de la estructura laminar en las aleaciones AE44, donde su composición coincide con la determinada mediante EDS en este estudio; en cuanto a los precipitados finos, algunos autores reportan precipitados globulares [2], cubos [15] o polígonos [14] de Al_2RE , polígonos irregulares [15] de $Al_{2,12}RE_{0,89}$ y partículas en forma de pétalo (*petal like*) sobre zonas de unión de varios bastones [14] con composición $Al_{11}RE_3$.

Algunos autores [17, 18] consideran que los precipitados Al_4RE y $Al_{11}RE_3$ son similares; sin embargo, Gao y sus colaboradores [19] han demostrado mediante mediciones de calorimetría diferencial (DSC) que los precipitados son distintos, ya que difieren en composición y estructura cristalina: el precipitado Al_4RE es un tetragonal centrado en el cuerpo con 10 átomos en su celda unitaria, mientras que el $Al_{11}RE_3$ es ortorrómbico centrado en el cuerpo con 28 átomos por celda unitaria [20]. La formación del precipitado Al_4RE consume el aluminio excedente y evita la formación de la fase $Mg_{17}Al_{12}$, [21] lo que mejora las propiedades de la aleación AE44. Igualmente, la formación de precipitados de distinta naturaleza, reduce la aparición del precipitado $Al_{11}RE_3$ [20] el cual puede conducir a la formación de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ producto de su desestabilización a altas temperaturas [3], lo que limitaría el uso de la aleación AE44 y reduciría su resistencia a la termofluencia.

Para corroborar la presencia de las fases determinadas mediante el análisis por EDS realizado a la aleación en estudio, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX). La presencia de tres picos fuertes entre 32-37° (2 θ) permitieron la identificación de la fase Mg- α como fase mayoritaria (ver figura 5). En cuanto a las fases

presentes en la zona interdendrítica, al estar en menor proporción en la aleación, presentan picos con bajas intensidades que dificultan su identificación; adicionalmente, las fases formadas entre aluminio y tierras raras presentan picos comunes. Para la identificación positiva de la presencia de la fase Al_4RE en la aleación de estudio, se tomó en consideración la presencia de dos picos pequeños de baja intensidad (entre 33-35° en 2 θ) ubicados entre dos picos de alta intensidad correspondientes a la fase Mg- α [22]. De manera general, la presencia de la fase $Al_{11}La_{13}$ se puede confirmar por la presencia de un pico de baja intensidad cercano al segundo pico de alta intensidad del Mg- α a 34° (2 θ); sin embargo, este pico es también común a la fase Al_4RE , por lo que no permite discernir la presencia de alguna de las dos fases. Powell y sus colaboradores, además de los dos picos anteriores considera la forma del pico a 22° (2 θ); de tal manera que confirma la presencia de la fase Al_4RE por la presencia de un pico ancho, mientras que la fase $Al_{11}RE_3$ presenta un pico doble para el mismo ángulo [3]; pero, debido a la baja intensidad de dicho pico, el mismo no fue utilizado para afirmar la presencia de alguna de las dos fases. En el caso de la aleación en estudio, se utilizó el pico cercano a 29° (2 θ) para confirmar la presencia de la fase $Al_{11}RE_3$ [2,3,4,20], ya que este pico no está asociado a difracciones provenientes de las otras dos fases detectadas por EDS (Al_4RE o Al_2RE). Así mismo, la presencia de la fase Al_2RE fue corroborada mediante la presencia del pico a 32° (2 θ) de baja intensidad ubicado antes del primer pico de alta intensidad del Mg- α [2,3]. Se descartó la presencia de la fase $Mg_{17}Al_{12}$, ya que esta fase presenta un pico principal alrededor de 40° (2 θ) que no fue observado en el patrón de difracción analizado [23].

De acuerdo a lo anterior, la aleación AE44 estudiada podría ser utilizada a temperaturas superiores a los 120°C debido a la ausencia de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ que va en detrimento de las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio. Así mismo, la presencia de la fase $Al_{11}RE_3$ limita el uso de la aleación durante tiempos prolongados a

temperaturas superiores a los 150°C, debido a la posibilidad de descomposición y posterior formación de la fase $Mg_{17}Al_{12}$. Pero, para la aleación estudiada, la relación Ce/La favorece la formación de la fase Al_4RE durante la solidificación de la aleación. La presencia esta fase favorece la reacción de la fase $Al_{11}RE_3$ con el aluminio disuelto en la matriz de Mg- α , previniendo la formación de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ por descomposición térmica [20, 21].

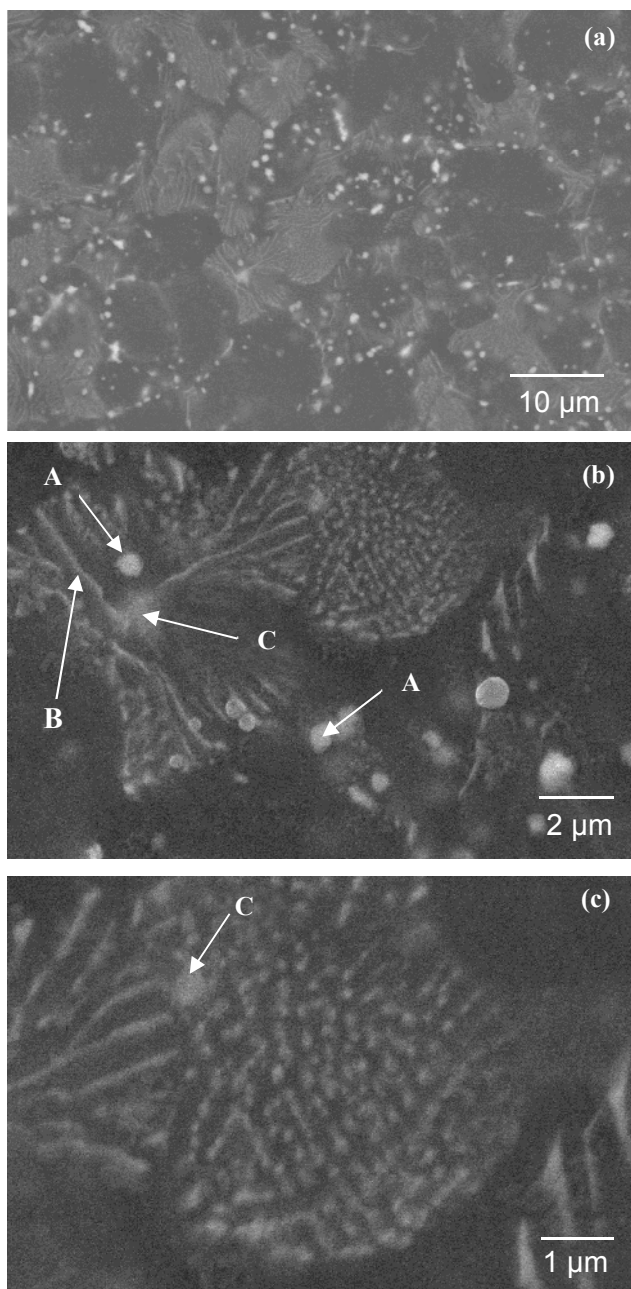


Fig. 4. Imágenes tomadas por MEB de la aleación AE44: (a) Modo de electrones retrodispersados, (b) y (c) detalle en modo de electrones secundarios.

Adicionalmente, la presencia de compuestos intermetálicos es responsable del endurecimiento por dispersión de la fase α -Mg en este tipo de aleaciones. A altas temperaturas, la fase $Al_{11}RE_3$ se puede transformar a la fase Al_2RE , manteniendo su forma laminar pero engrosándose [24], lo que va en detrimento de las propiedades mecánicas de la aleación. Esto puede ocurrir a temperaturas superiores a los 150°C. Sin embargo, a esta temperatura, la fase Al_4RE mantiene sus propiedades y puede contribuir al endurecimiento de la aleación. Como consecuencia, se incrementa la temperatura de operación de la aleación, ya que la fase Al_4RE se descompone a temperaturas superiores a los 200°C [25].

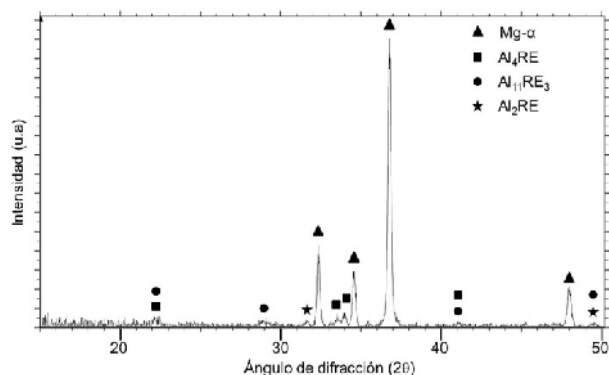


Fig. 5. Difractograma de rayos X de la aleación AE44.

CONCLUSIONES

La aleación AE44 estudiada presenta una estructura dendrítica parcialmente desarrollada, con α -Mg como fase primaria y precipitados de Al_4RE , Al_2RE y $Al_{11}RE_3$ en zona interdendrítica. Para la aleación estudiada, el balance entre las tierras raras presentes (Ce y La) pareciera favorecer la formación de precipitados Al_4RE . La presencia de esta fase brinda mayor estabilidad y resistencia a la termofluencia a altas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar por el financiamiento brindado para la realización del presente proyecto; igualmente se desea agradecer a la

Prof. Aurora Molina del Centro de Ingeniería de Superficies de la Universidad Simón Bolívar por la realización del patrón de difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- [1] Neil W.C., Forsyth M., Howlett P.C., Hutchinson C.R., Hinton B.R.W. (2009) "Corrosion of magnesium alloy ZE41 – The role of microstructural features" *Corros Sci* 51:387-394.
- [2] Rzychoń T., Kielbus A. (2006) "Effect of rare earth elements on the microstructure of Mg-Al alloys" *JAMME* 17(1-2):149-152.
- [3] Powell B.R., Rezhets V., Balogh M.P., Waldo R.A. (2002) "Microstructure and Creep Behavior in AE42 Magnesium Die-Casting Alloy". *JOM* 54(8):34-38.
- [4] Zhang J., Zhang D., Tian Z., Wang J., Liua K., Lua H., Tang D., Menga J. (2008) "Microstructures, tensile properties and corrosion behavior of die-cast Mg–4Al-based alloys containing La and/or Ce" *Mat Sci Eng A* 489:113–119.
- [5] Moosa A.A. (2011) "Effect of Lanthanum Addition on the Microstructure of Mg-4Al Alloy". *Al-Khwarizmi Eng J* 7(2):75-82.
- [6] Gesing A.J., Sokolowski J.H., Marchwica P.C., Blawert C., Jekl J., Kozdras M., Kasprzak M., Wood J (2013) "Cooling curve and microchemical phase analysis of rapidly quenched magnesium AM60B and AE44 alloys" *JAMME* 58:59-73.
- [7] Martin H.J., Horstemeyer M.F., Wang P.T. (2010) "Comparison of corrosion pitting under immersion and salt-spray environments on an as-cast AE44 magnesium alloy" *Corros Sci* 52:3624–3638.
- [8] Chelliah N.M., Singh H., Surappa, M.K. (2017) "Microstructural evolution and strengthening behavior in in-situ magnesium matrix composites fabricated by solidification processing" *Mater Chem Phys* 194:65-76.
- [9] Moreno I.P., Nandy T.K., Jones J.W., Allison J.E., Pollock T.M. (2003) "Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys" *Scr Mater* 48:1029–1034.
- [10] Jiao Y., Zhang J., He L., Zhang M., Jiang F., Wang W., Han L., Xu L., Wu R. (2015) "Al-RE intermetallic phase stability and effects on corrosion behavior in Cold-Chamber HPDC AE44 alloy" *Adv Eng Mater* 18(1):148-155.
- [11] Yang Q., Qiu X., Lv S., Meng F., Guan K., Li B., Zhang D., Zhang Y., Liu X., Meng J. (2018) *Mater Sci Eng A* 716:120-128.
- [12] Dahle A.K., Lee Y.C., Nave M.D., Schaffer P.L., StJohn D.H. (2001) "Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys" *J Light Met* 1:61-72.
- [13] Khan M. N., Aljarrah M., Wood J.T., Medraj M. (2011) "The effect of cooling rate on thermophysical properties of magnesium alloys" *J Mater Res* 26:974-982.
- [14] Zhang J., Liu K., Fang D., Qiu X., Tang D., Meng J. (2009) "Microstructure, tensile properties, and creep behavior of high-pressure die-cast Mg-4Al-4RE-0.4Mn (RE= La,Ce) alloys" *J Mater Sci* 44:2046-2054.
- [15] Rzychon T., Kielbus A., Cwajna J., Mizera J. (2009) "Microstructural stability and creep properties of die casting Mg-4Al-4RE magnesium alloy". *Mater Charact* 60:1107-1113.
- [16] Arora H.S., Singh H., Dhindaw B. K. (2012) "Some observations on microstructural changes in a Mg-based AE42 alloy subjected to friction stir processing" *Metall Mater Trans B* 43:92-108.
- [17] Fletcher M., Bichler L., Sediako D. (2012) "The role of intermetallics on creep behavior of extruded magnesium alloys" *Magnesium Technology 2012*:449-454.
- [18] Czerwinski F., (2011) *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*, Intech, pp. 265-280.
- [19] Gao M., Unlu N., Shiflet G., Mihalkovic M., Widom M. (2005) "Reassessment of Al-Ce and Al-Nd

binary systems supported by critical experiments and first-principles energy calculations” *Metall Mater Trans A* 36:3269-3279.

- [20] Gao M., Rollett A., Widom M. (2007) “Lattice stability of aluminum-rare earth binary systems: a first-principles approach”. *Phys Rev B* 75:174120.
- [21] Wang Y, Wang Q, Ma C, Ding W, Zhu Y. (2003) “Effects of Zn and RE additions on the solidification behavior of Mg-9Al magnesium alloy”. *Mat Sci Eng A* 342:178-182.
- [22] Ji D., Yan Y., Zhang M., Wang P., Yang X., Jing X., Xue Y., Han W., Hartmann T. (2016) “Study on Electrochemical Behavior of La (III) and Preparation of Al-La Intermetallic Compound Whiskers in Chloride Melt”. *J Electrochem Soc* 163:D1-D8.
- [23] Nobuki T., Crivello J.C., Kuji T. (2008) “Synthesis of Mg-Al Alloys by Bulk Mechanical Alloying (BMA) and Their Hydrogen Solubility”. *Mater Trans* 49:2679-2685.
- [24] Xiao W., Easton M., Dargush M., Zhu S., Gibson M. (2012) “The influence of Zn additions on the microstructure and creep resistance of high pressure die cast magnesium alloy AE44”. *Mater Sci Eng A* 539:177-184.
- [25] Wan X., Cao L., Zhang F., Li Z. (2017) “Investigation on the Microstructures and Mechanical Properties of RE Containing Mg-5Zn-2Al Alloys”. *Asia-Pac Eng Tech Conf APECT* 2017: 1970-1975.