

MAGNESIO REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS: UN MATERIAL PROMISORIO

Asdrúbal Valencia Giraldo¹

1: Profesor Emérito, Universidad de Antioquia

RESUMEN

Algunas aleaciones de magnesio, en razón de su bajo peso específico y su biodegradabilidad, son materiales con muchas posibilidades, en campos como el transporte de superficie, en la industria aeroespacial y en las aplicaciones biomédicas. Su limitación es la reactividad y la moderada resistencia mecánica, por esta razón, en la presente revisión, se hace un recuento de los distintos tipos de refuerzos y procedimientos utilizados para mejorar sus propiedades mecánicas y químicas. Empezando por la acción de varios elementos aleantes y las clases de aleaciones desarrolladas, así como los mecanismos y métodos para su mejora, se continúa con los compuestos con matriz magnésica y los tipos de refuerzos utilizados y se termina con las matrices reforzadas con nanopartículas de distintas clases, que han originado materiales con propiedades únicas y son en la actualidad una frontera de la investigación en metalurgia.

Palabras Clave: Magnesio, aleaciones de magnesio, materiales compuestos con matriz de magnesio, nanomateriales compuestos con matriz de magnesio

REINFORCED MAGNESIUM WITH NANOPARTICLES: A PROMISORY MATERIAL

ABSTRACT

Some magnesium alloys, due to its low specific weight and biodegradability, are materials with many possibilities in areas such as surface transport, aerospace industry and biomedical applications. But their use is limited by their high chemical reactivity and moderate mechanical strength, for this reason, in this review, a recount is done on the several types of reinforcements and procedures used to improve their chemical and mechanical properties. Beginning with the various alloying elements and different kinds of alloys developed, as well as the mechanisms and methods for their improvement, it continues with metal matrix composites based on Mg and the types of reinforcements used. It ends with the different nanoparticles reinforced matrix, which have originated materials with unique properties and are, nowadays, a frontier in metallurgical research.

Keywords: Magnesium, magnesium alloys, magnesium metal matrix composites, magnesium metal matrix nano composites)

1. MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

El magnesio puro tiene estructura hcp, su densidad es $1,74 \text{ g/cm}^3$ —que es $2/3$ de la del aluminio y sólo $1/4$ de la del hierro—. Las aleaciones de magnesio son los materiales metálicos estructurales más livianos y además tienen propiedades ventajosas, como elevadas rigidez específica y resistencia específica, buena capacidad de amortiguamiento —que es 30 veces la de las aleaciones de aluminio—, buena conductividad térmica —que es 200 veces mejor que la de los plásticos—; bajo coeficiente de expansión térmica —que es como la mitad de la de los plásticos—, también son buenas en la habilidad de interferencia anti electromagnética y la maquinabilidad. Además, estas aleaciones son colables, lo que las hace muy adecuadas para el vaciado en molde permanente. Otro factor

importante es que la Tierra es rica en magnesio, ya sea en la corteza o en el mar, y las aleaciones son reciclables y tienen potencial en muchos campos de aplicación [1].

Por otra parte, el magnesio tiene desventajas, como resistencia mecánica moderada, insuficiente ductilidad (ver Figura 1) y bajas resistencias al calor y la corrosión. Su corrosividad se debe al contenido de metales como hierro, níquel y cobre. El problema se disminuye aumentando la pureza del magnesio. Sin embargo, el potencial electroquímico indica que el magnesio se corroerá en contacto con cualquier otro metal, por tanto, el magnesio debe ser tratado superficialmente antes de utilizarlo [2].

Otro asunto crítico es la inherente fragilidad del magnesio debido a su estructura hcp a temperatura ambiente. Tal fragilidad limita la cantidad de trabajo en frío que se le puede aplicar a las aleaciones de Mg. Por ello la deformación se debe realizar por encima de 225° C (donde tiene buena deformabilidad), lo que incrementa el tiempo y el costo del procesamiento [3].

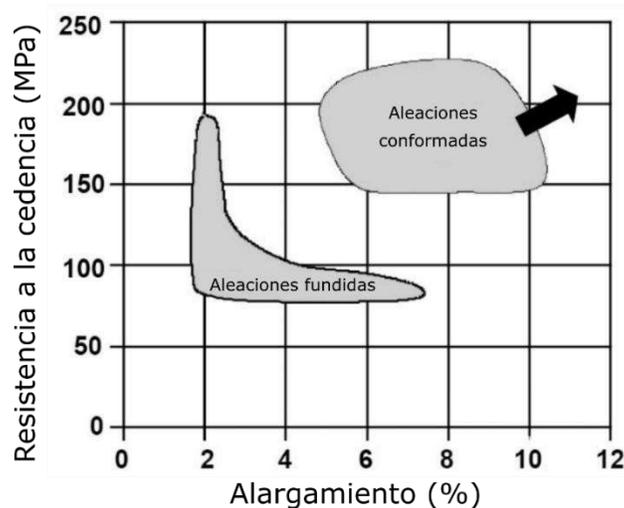


Figura 1. Resistencia y ductilidad de las aleaciones de Mg. Modificado a partir de [4].

Muchos de los problemas mencionados se han buscado solucionar mediante la adición de elementos de aleación, por ejemplo, el aluminio ha sido el principal aleante desde el decenio de 1920, porque aumenta la resistencia a la tracción mediante la formación de la fase de refuerzo $Mg_{17}Al_{12}$. Las tierras raras como el Ytrio y el Neodimio se usan cada vez más, pues mejoran las propiedades mediante el endurecimiento por precipitación. Lo cierto es que las continuas investigaciones metalúrgicas producen aleaciones de magnesio con propiedades mejoradas, adecuadas para un amplio espectro de aplicaciones.

En términos del método de producción las aleaciones de magnesio se pueden dividir en las vaciadas y las conformadas. De las muchas aleaciones en uso las más comunes son las Mg – Al, Mg – Mn, Mg – Li, Mg – Zn, Mg – Zr y Mg – RE (tierras raras). Estas aleaciones binarias se han modificado mediante la adición de otros elementos, por ejemplo, en la industria aeroespacial es usada la aleación Mg – Al – Zn (AZ) [5].

Así, las principales aleaciones comerciales incluyen las series AZ (Mg – Al - Zn), AM (Mg – Al - Mn), AE (Mg – Al - RE), EZ (Mg – RE - Zn), ZK (Mg – Zn - Zr), y WE (Mg – RE – Zr). Cerca del 90% de las aleaciones de Mg usadas en elementos estructurales se producen vaciadas. Pero

cada vez se trabaja más en las AZ conformadas, especialmente las AZ91 (Mg – 8.25Al – 0.63 Zn – 0.35Si – 0.22Mn) y AZ31 (Mg - 3.0Al – 1.0Zn – 0.2Mn min. – 0.05Si máx.)

Las aleaciones Mg – Zr – Al tienden a usarse en piezas pequeñas vaciadas o producidas por extrusión o forja. Además, al aumentar el tamaño resulta más chatarra, por ello se han desarrollado aleaciones que tengan las propiedades adecuadas y además sean fácilmente reciclables, como es el caso de la Mg – 4.97Al – 0.3 Mn [6].

Las aleaciones que tradicionalmente se han usado más en la industria automotriz son las AZ y AM, como las AZ91D (Mg – 9.0Al – 0.5 Zn – 0.2Mn), AM50A (Mg – 5.0Al – 0.4Mn – 0.22Zn) y AM60B (Mg – 6.0 Al – 0.4Mn – 0.111Zn). Tienen excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y son fácilmente vaciables. Sin embargo, es limitada su resistencia a la termofluencia por encima de 125° C. Esto se debe a la baja estabilidad térmica de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ y a la precipitación discontinua, que da como resultado deslizamiento sobre los límites de grano a temperaturas elevadas. Esto se ha tratado de solucionar usando aleantes más afines al aluminio para evitar la formación de $Mg_{17}Al_{12}$ en la microestructura de las aleaciones basadas en Mg – Al. También se introducen partículas de segunda fase en los límites de grano para frenar el fenómeno de deslizamiento o se introduce una dispersión fina de precipitados estables [7], o un soluto que sea atraído fuertemente hacia las dislocaciones y se difunda lentamente en la matriz [8].

La mejora de la resistencia al calor de las aleaciones vaciadas incluye tres categorías: aleando las Mg – Al con Ca y formando las AX, con Zn y Ca para formar las AZX, con Sr se forman las AXJ, con tierras raras las AE, con Si y Sb las ACM y las MRI, con Zn, Ca y tierras raras formando las ZACE, con Zn y Sn las ASZ; desarrollando nuevos grupos como las Mg-RE-Zr, que incluyen las Mg-Y-Nd-Zr (WE), Mg-Gd-Nd-Zr (GN), Mg-Dy-Nd-Zr (DN) y las Mg-Gd-Y-Zr (GW); desarrollo de aleaciones Mg-RE-Zn (MEZ).

Para aumentar la resistencia a la termofluencia se han patentado aleaciones como las de la empresa Dead Sea Magnesium Ltd., estas son la MRI 153 M basada en Mg – Al – Ca – Sr y la MRI 230D basada en Mg – Al – Ca – Sr – Sn. La primera, libre de berilio es muy durable hasta temperaturas hasta de 150° C bajo grandes tensiones; a su vez la segunda resiste hasta 190° C. Pero, en general, se ha encontrado que la mejor manera de mejorar el desempeño de las aleaciones de magnesio en cuanto a su resistencia al calor –y además las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión– es aleando con tierras raras y se debe buscar la interacción entre muchos aleantes y los elementos traza [9].

La soldabilidad es importante en las estructuras aeronáuticas, por ejemplo, en general, la aleación AZ31B (Mg - 3.0%Al - 0.3%Mn) se puede soldar fácilmente por diferentes métodos. Para la soldadura con láser ha sido muy adecuada la AZ61 (Mg - 5.9%Al - 0.5%Zn - 0.2%Mn), por esta razón es una de las más usadas en la industria automotriz.

En las aleaciones conformadas la investigación se ha enfocado principalmente en el comportamiento durante la deformación plástica y su efecto sobre la microestructura y las propiedades. En este caso las adiciones de aleantes se pueden dividir en tres categorías: *i*) Los que pueden mejorar la resistencia y ductilidad del magnesio. En orden de aumento de la resistencia están Al, Zn, Ca, Ag, Ce, Ni, Cu, Th. En orden de aumento de la ductilidad se usan Th, Zn, Ag, Ce, Ca, Al, Ni, Cu. *ii*) Elementos que solo pueden aumentar la ductilidad, pero con poco efecto sobre la resistencia del magnesio. En orden están Cd, Ti, y Li. *iii*) Elementos que disminuyen la ductilidad, pero aumentan la resistencia del magnesio y su efecto. Se ordenan así: Sn, Pb, Bi y Sb.

Para lograr propiedades mecánicas favorables, se debe entender el comportamiento de las aleaciones de Mg en distintas condiciones de conformación, es decir la temperatura y la tasa de deformación. También es extremadamente importante poder correlacionar el efecto de cambiar las condiciones, con la microestructura resultante y sus propiedades mecánicas. Zhang et al [10] estudiaron la formabilidad de láminas de la aleación de AZ31 (Mg – 3.0Al – 1.0Zn) respecto a las propiedades mecánicas durante el laminado en caliente. Observaron que las propiedades mecánicas cambiaban con la temperatura, al aumentarla decrecía la resistencia a la tracción mientras aumentaba el alargamiento. La relación se muestra en la Figura 2, donde se ve cómo cambian las propiedades en función de la temperatura a una tasa de deformación constante. De otro lado, el alargamiento disminuyó al aumentar la tasa de deformación a temperatura constante. Eso mostró que la aleación se ablandaba y mejoraba su ductilidad con la temperatura [9].

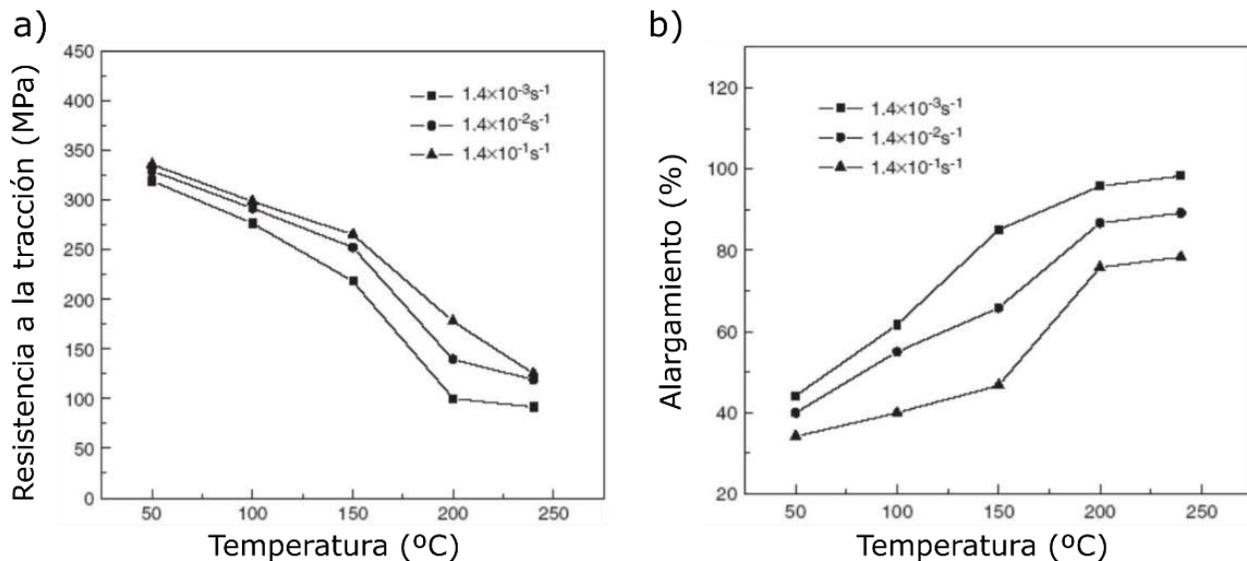


Figura 2. Influencia de la temperatura y la tasa de deformación sobre la resistencia a a) La tracción y b) La ductilidad en una aleación AZ31. Modificado a partir de [10].

Para mejorar la capacidad de deformación, incluso a temperatura ambiente se han usado, con éxito, los procedimientos de deformación superplástica. En el caso del comportamiento superplástico, Yin et al. [11] reportaron que además de la temperatura y el tamaño de grano, la tasa de deformación también juega un papel importante sobre la superplasticidad de la aleación AZ31. Sus estudios mostraron que la máxima ductilidad de alrededor de 360% se logra a 400° C bajo la tasa más baja de $0.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Wanatabe et al. [12] encontraron que una temperatura elevada de 500° C con una tasa menor de $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ daba mayor ductilidad y menor resistencia. Yang et al. [13] reportaron que la clave para lograr la superplasticidad en una aleación de Mg es obtener una microestructura uniforme de grano fino. Por tanto, para que una aleación de Mg sea superplástica se debe procesar temperaturas elevadas y menores tasas de deformación si el grano es relativamente grueso. Sin embargo, la superplasticidad se puede lograr a elevadas tasas de deformación con tamaños de grano ultra finos [14] Estos comportamientos se ven en la Figura 3 [11].

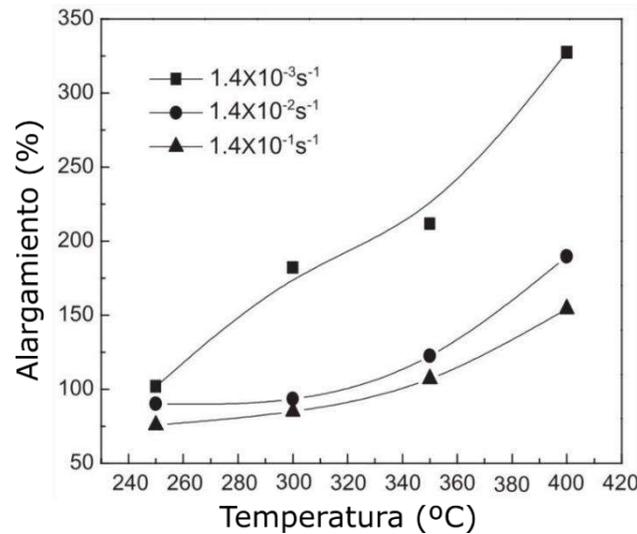


Figura 3. Influjo de la temperatura sobre el alargamiento a varias tasas de deformación en una aleación AZ3. Modificado a partir de [15].

El refinamiento de grano de las aleaciones de Mg vaciadas se lleva a cabo por diferentes métodos que se resumen a continuación. El primero que se utilizó fue el sobrecalentamiento, es decir, calentar el baño hasta una temperatura elevada (generalmente entre 150° C y 260° C por encima de la temperatura de liquidus en equilibrio), con un enfriamiento rápido hasta la temperatura de vaciado y mantenerla por un período de tiempo antes de colar [16]. El tiempo de sostenimiento requerido a la temperatura de sobrecalentamiento disminuye con el contenido de aluminio, la cantidad de chatarra en la carga, el tamaño del crisol y la tasa de calentamiento. El refinamiento del grano por sobrecalentamiento tiene las siguientes características.

- Sólo se refina significativamente si hay aluminio y si este pasa de 8% el refinamiento es más fácil, con menos de 1% no es posible [17].
- El Fe y el Mn promueven el refinamiento de grano, pero más de 1% de Mn lo inhibirá [18]. Además, el Zr, el Be, el Ti y otros elementos también suprimen el refinamiento.
- La temperatura de sobrecalentamiento y el tiempo de sostenimiento son fundamentales
- El enfriamiento rápido hasta la temperatura de vaciado y el tiempo hasta colado son cruciales. Mantener la colada por debajo de 820° C y, sobre todo, por debajo de 750° C, engrosará el grano.

Los mecanismos que provocan estos efectos son varios y no se entrará a discutirlos acá, lo cierto es que la pureza del magnesio inicial es fundamental (ver Figura 4).

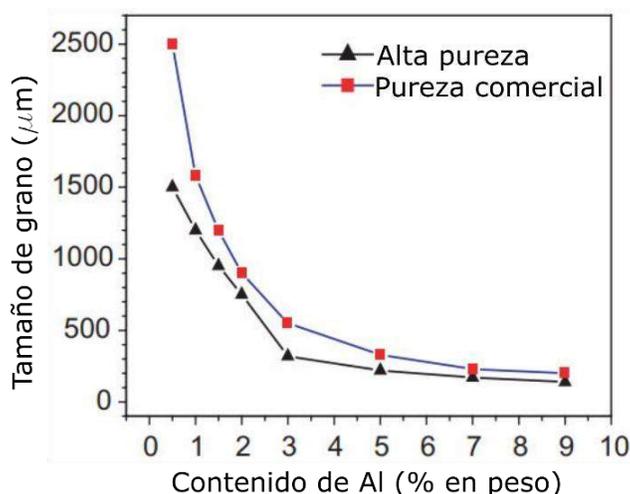


Figura 4. Efecto de la pureza del Mg sobre el tamaño de grano de las aleaciones Mg – Al refinadas por sobrecalentamiento. Modificado a partir de [19].

Otro método para refinar el grano de las aleaciones de Mg es la inoculación de carbono, un método desarrollado en el decenio de 1940, y sólo es aplicable a aleaciones con más 2% Al. Además, la presencia de Be, Zr, Ti y tierras raras interfiere con el refinamiento de grano por inoculación de carbono. Este se puede añadir como grafito granulado, carburo de calcio en el fundente, compuestos orgánicos (hexacloroetano, hexaclorobenzeno), parafina, negro de humo, gases carbonos negros (CO , CO_2 , CH_4) e incluso trozos de magnesita (MgCO_3). Parece que las partículas de Al_4C_3 son los nucleones efectivos en este caso. Sin embargo, se ha encontrado que los núcleos están compuestos de Al, C y O y se considera que las partículas de Al_2CO son las partículas nucleantes efectivas [18].

Al mismo tiempo que la inoculación con carbono se desarrolló, el proceso final –que consiste en introducir FeCl_3 anhidro en el baño a temperaturas entre 740 y 750°C – es efectivo para aleaciones Mg – Al y aleaciones Mg – Zn sin Al. En las Mg – Al el Zr y el Be inhiben el refinamiento; y el Al, el Si y el Th lo inhiben en las aleaciones Mg – Zn. Se sugiere que el mecanismo se debe al ataque de los gases sobre el crisol, lo cual genera las partículas nucleantes Al_4C_3 , pero el proceso en un crisol sin carbono también produce refinamiento, (ver Figuras 5a y 5b), de modo que el asunto precisa más estudio.

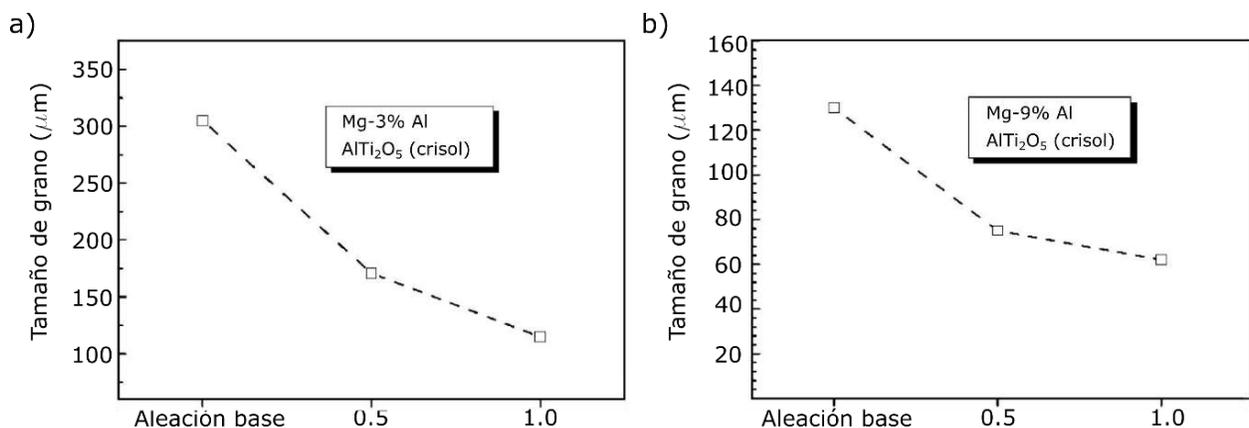


Figura 5. Refinamiento de grano en aleaciones a) Mg - 3Al con FeCl_3 a 750°C y b) Mg - 9Al con FeCl_3 a 750°C . Modificado a partir de [18].

En el caso de la Figura 6, el mecanismo aceptado es el peritético, es decir, las partículas de zirconio primero se precipitan como magnesio rico en Zr, lo que promueve la nucleación de granos primarios de magnesio en la reacción peritética.

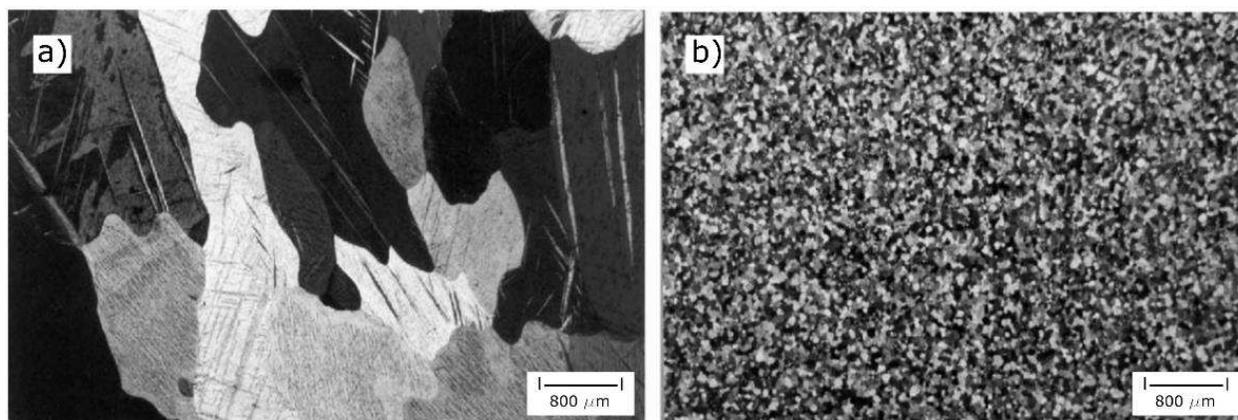


Figura 6. Tamaño de grano de muestras solidificadas bajo las mismas condiciones de enfriamiento desde 730° C: (a) Magnesio puro (750 μm) y (b) Aleación Mg – 0.56Zr (50μm). Modificado a partir de [20].

Así como el Zr, también el Ca, el Sr y el Sb pueden ser adiciones efectivas para refinar el grano en algunas aleaciones de magnesio.

Además de las partículas que se precipitan *in situ* también se pueden añadir al baño como partículas externas o como aleaciones madre que las contienen. Se ha reportado que partículas de Al_4C_3 , AlN , SiC , TiB_2 , y TiC se pueden usar como sitios heterogéneos para los granos primarios de Mg y los refinan efectivamente [21].

En cuanto a las tierras raras (RE), se ha encontrado que aumentan la dureza y la microdureza y que, a mayor velocidad de enfriamiento mayor dureza. Las tierras raras tienen poco efecto sobre la resistencia última de la aleación Z91 a temperatura ambiente, pero aumentan fuertemente la de una aleación Mg – 6Al. Sin embargo, cuando se ensayan a 150° C la resistencia y la ductilidad de estas aleaciones con tierras raras, aumentan fuertemente, así como la resistencia a la cedencia. Mucha adición de estos elementos causa el engrosamiento del $Al_{11}RE_3$ y tiene poco efecto sobre las propiedades mecánicas, por ello el contenido aceptable es entre 1 y 2%. Además, por su costo, no es económico usarlos en cantidades mayores [22].

En general, cuando se consideran la microestructura y las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas de Mg – RE, cada uno se comporta distinto. De modo que se debe indicar el tipo específico y la composición de la adición de tierra rara para poder atribuir el efecto de tal adición sobre las propiedades.

Después de revisar muchos de estos sistemas se puede concluir que la mejor combinación de resistencia y ductilidad se observa en los sistemas binarios Mg – Y, en Mg – Zn – RE en los ternarios y los basados en esta última para sistemas más aleados.

Más aún, en las aleaciones Mg – RE, cada tierra rara tiene un nivel de toxicidad y un período de autodegradación únicos, por eso el uso de Mischmetal –que es lo más usado– hace complicado el diseño de estas aleaciones. Entre paréntesis se puede recordar que Mischmetal es un término, de origen alemán, que significa “mezcla de metales” y se refiere a una aleación de tierras raras, que

no tiene una composición muy definida, pero, más o menos, contiene 50% Ce, 25% La, 15% Nd y 10% de otras tierras raras y de hierro [23].

Tras revisar varios sistemas binarios, se ha concluido que la aleación Mg – La exhibe la mayor tasa de corrosión *in vitro*, seguida por las aleaciones Mg – Ce y Mg – Nd. La Mg – Nd también tiene la menor tasa de corrosión *in vivo*. Además, la Mg – Ce mostró una citotoxicidad más severa. Pero se puede decir que todas se corroen lentamente *in vivo* sin aumentar el crecimiento del hueso [24].

En las aleaciones de Mg también se puede refinar el grano por solidificación rápida o mediante los métodos físicos, usando fuerzas como la vibración y otras [25].

La refinación del grano mediante deformación plástica severa (DPS) permite obtener tamaños de grano entre los sub micrómetros (100 – 1000) nm y los nanómetros (< 100nm). Pero, como el procesamiento de muchas aleaciones de Mg es relativamente difícil a bajas temperaturas, por su estructura hcp, que produce agrietamientos prematuros o segmentación, el procesamiento bajo deformación plástica severa se debe llevar a cabo a temperaturas elevadas. Un resultado de ello es la recristalización dinámica y el crecimiento de grano, de modo que las propiedades mecánicas después de la DPS son el resultado de efectos combinados de refinamiento de grano y cambios en la textura cristalográfica.

Por estas razones es difícil lograr una microestructura ultrafina homogénea a partir de granos gruesos y el desarrollo de esa microestructura depende del tamaño de grano inicial y del nivel de deformación unitaria impuesto. En este caso, durante la DPS en varios pasos, contribuyen diferentes mecanismos de refinamiento de grano. Se sabe que la recristalización discontinua ocurre en las primeras etapas de la deformación, mientras que el refinamiento continuo del grano recristalizado se lleva a cabo en los pasos consecutivos. La formación de bandas de cizallamiento y de maclas juega un papel importante en el refinamiento de grano de las aleaciones de magnesio. También, a mayor temperatura de proceso más homogénea es la microestructura que se puede lograr con mayor cantidad de límites de grano de ángulo bajo [26].

Desde otra perspectiva, una de las ventajas de las aleaciones de Mg es su maquinabilidad, que se define en función de las fuerzas de corte, como el consumo de potencia y la forma de las virutas. Hay algunas propiedades que hacen que el magnesio sea más fácil de maquinar que otros metales. Las principales propiedades son velocidad de corte, vida de la herramienta, formación de viruta, profundidad de corte, fuerzas de corte y acabado superficial. En el magnesio la energía de corte es muy baja comparada con metales como el aluminio o el hierro. La velocidad de corte también es grande como se ve en la Figura 7.

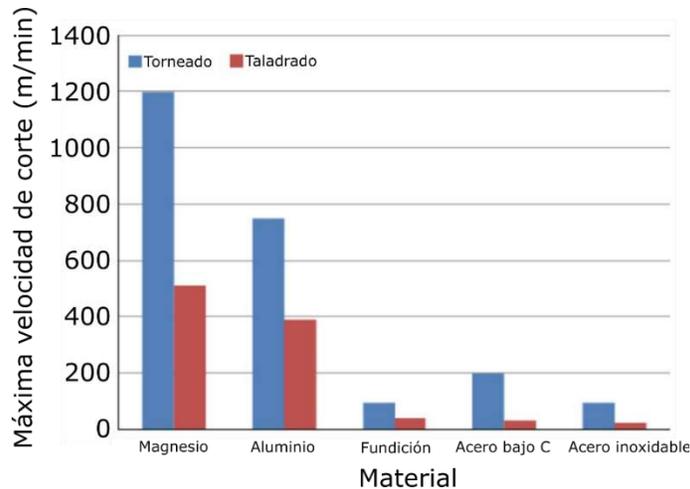


Figura 7. Velocidad de corte del magnesio comparado con otros metales. Modificado a partir de [26].

Un campo de aplicación de las aleaciones de Mg es el biomédico, porque son extremadamente biocompatibles y tienen propiedades mecánicas similares a las del hueso natural. Estos materiales tienen potencial para funcionar como sustituto osteoconductor y biodegradable en aplicaciones para soportar carga en el campo de la ingeniería de tejidos duros. Sin embargo, los efectos de la corrosión y la degradación en el ambiente fisiológico del cuerpo, ha impedido su amplio uso para este propósito.

Para las aplicaciones biomédicas, la composición es crucial porque muchos elementos presentes en los materiales comerciales son tóxicos para el cuerpo humano. Por tanto, además de las propiedades mecánicas el material debe ser biocompatible, idealmente debe ser biodegradable, no tóxico y no carcinogénico. Sería ventajoso que el material estuviera compuesto por elementos y minerales que ya están presentes en el cuerpo como Mg, Ca y Zn. Por ello, para propósitos biomédicos hay tres grupos principales: 1. Magnesio puro; 2. Aleaciones con Al como las AZ91, AZ31 y tierras raras (RE) como AE21; y un grupo final de aleaciones libres de Al como Mg - Ca, WE, MZ y WZ (Mg - RE - Zn).

El uso de aleantes como Al, Ca, Li, Mn, Y, Zn, Zr y tierras raras (RE) en las aleaciones de Mg, puede mejorar significativamente las propiedades físicas y químicas mediante: 1. La refinación de la estructura granular; 2. la mejora de la resistencia a la corrosión; 3. la formación de fases intermetálicas que aumentan la resistencia; y 4. la ayuda en la manufactura y conformación de las aleaciones de Mg. Las impurezas que se hallan comúnmente son Be, Cu, Fe y Ni, cuyos niveles se deben mantener en límites estrictos durante la producción.

En este campo una de las aplicaciones son los stents coronarios degradables, esto porque promueven la regeneración estable de las venas o conductos a diferencia de los stents permanentes [27]. Sin embargo, cuando los defectos de la vena se hacen mayores, son muy importantes los materiales biodegradables más fuertes para la regeneración estable de la vena. El soporte de esta es necesario solo durante un tiempo limitado, por eso el stent permanente no es ventajoso. Es en estos casos donde las aleaciones de aluminio han mostrado gran potencial (ver Figura 8) [28].

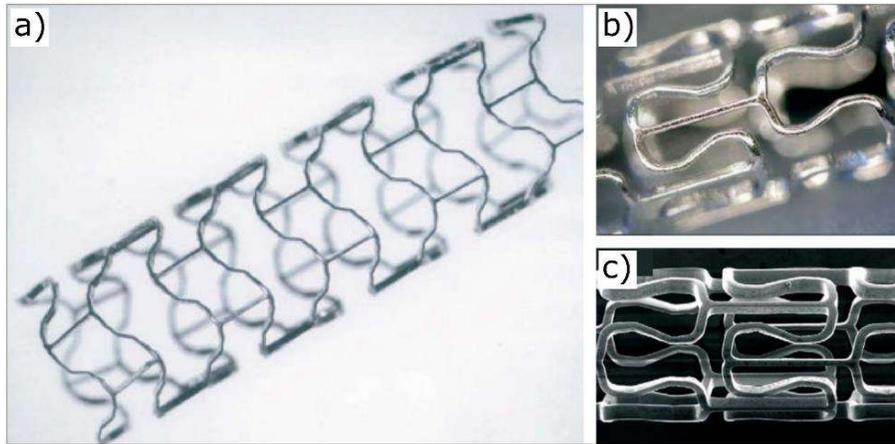


Figura 8. Stent bioabsorbible de magnesio (Biotronik, Berlín, Alemania). a) Después de expansión, b) Antes de expansión y c) En una magnificación de microscopía electrónica. Modificado a partir de [28].

A su vez, para resistir la corrosión sin contaminar y con buen comportamiento mecánico en otros ambientes, se ha trabajado con aleaciones como las Mg – Al - Zn, Mg – Zn – Zr – Re y Mg – Y – Re [29].

Todos estos usos implican modificación superficial de las aleaciones de Mg mediante una serie de métodos que no se discuten aquí, como tratamiento térmico alcalino [30,31] oxidación con microarco [32], tratamiento de fosfatado [33], electrodeposición [34] y recubrimientos con polímeros [35]. Otro método efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión son las aleaciones con estructura diferente, por ejemplo, el vidrio metálico masivo (VMM). Un estudio reciente mostró que un VMM de Mg – Zn – Ca mejoró la resistencia a la corrosión y exhibió una microestructura de corrosión mucho más uniforme que en las aleaciones cristalinas de magnesio [36]. Zberg et al. [37] indicaron que un VMM de Mg-Zn-Ca exhibió una gran reducción en la evolución de hidrógeno in vivo y buena compatibilidad con los tejidos [38].

En resumen, este breve vistazo permite comprender las ventajas y limitaciones de las aleaciones de magnesio, los desarrollos que se realizan y lo mucho que hay por investigar.

2. COMPUESTOS CON MATRIZ DE MAGNESIO

Como se repasó, los aleantes y el endurecimiento por precipitación, así como el procesamiento, mejoran el desempeño de las aleaciones de Mg comparado con el del metal base. Sin embargo, hay aplicaciones donde las nuevas propiedades, obtenidas mediante tales métodos, todavía no son suficientes. El próximo paso en las mejoras de las propiedades se ha logrado mediante el desarrollo de compuestos con matriz de Mg, en los cuales se usan refuerzos, como partículas, barbas metálicas (whiskers) o fibras. Los refuerzos más comunes han sido la alúmina (Al_2O_3) el carburo de silicio (SiC), el grafito, carburo de titanio (TiC), el boruro de titanio (TiB_2), la ceria (CeO_2) y la ytria (Y_2O_3), así como el compuesto intermetálico Mg_2Si y otros, como los fosfatos. En estos materiales el tamaño típico de los refuerzos es del orden de 2 a 20 micrones.

Las propiedades relevantes de los compuestos de matriz de magnesio son:

- Baja densidad
- Alta rigidez (módulo de elasticidad)
- Elevada resistencia al desgaste
- Buena resistencia aún a temperatura elevada
- Buena resistencia a la termofluencia

Los compuestos iniciales, basados, sobre todo, en refuerzos con SiC, se han usado ampliamente en la industria automotriz. Sin embargo, su ductilidad es reducida, lo que ha limitado su aplicación más amplia [39,40]. Pero, las propiedades deseadas se pueden lograr con la selección juiciosa del tipo y tamaño de las partículas de refuerzo, así el SiC puede aumentar la resistencia última a la tracción, la resistencia a la cedencia, la ductilidad y la resistencia al desgaste del Mg y sus aleaciones [41]. La distribución de las partículas juega un papel fundamental en las propiedades mecánicas de los compuestos de matriz magnésica, que se mejora con cizallamiento intensivo. Las partículas de TiC desempeñan un rol vital en el comportamiento de amortiguación del Mg y sus aleaciones, pues mejoran de manera significativa la resistencia a la cedencia en tracción y el módulo de elástico, aunque la ductilidad se reduce algo. El refuerzo con Al₂O₃ induce buena resistencia a la termofluencia y da resistencia a la compresión. La resistencia a la termofluencia se debe a la transferencia efectiva de carga entre el flujo plástico en la matriz y las fibras [42]. El carburo de boro (B₄C) es uno de los materiales más duros, tiene un elevado módulo de elasticidad y buena tenacidad a la fractura. La adición de este carburo a la matriz de magnesio aumenta la resistencia de la unión interfacial, la resistencia a la flexión del compuesto y la resistencia al desgaste [43].

Las fibras son las clases más importantes de refuerzos, al afectar la resistencia direccional y la estabilidad de los compuestos. Ellas transfieren la resistencia de la matriz constituyente aumentando sus propiedades como se desea. Por ejemplo, los compuestos reforzados unidireccionalmente con fibras continuas de carbono muestran fácilmente una resistencia a la flexión de 1000 MPa, con una densidad tan baja como 1.8g/cm³ [44].

Estas mejores propiedades mecánicas de los compuestos se pueden retener hasta temperaturas de 400° C. Más aun, hay flexibilidad en la selección de los constituyentes de estos materiales compuestos, de modo que sus propiedades se pueden lograr a la medida. La mayor desventaja es el elevado costo de la fabricación, por ello un procesamiento de costo adecuado es esencial para expandir sus aplicaciones. Afortunadamente, los compuestos de magnesio reforzados con partículas se pueden producir por muchos métodos diferentes, como la metalurgia de polvos, la fundición agitada, la deposición por rociado, etc., [45]. Por ejemplo, la aplicación de vibración ultrasónica al baño aumenta la uniformidad de la distribución de partículas, evita la aglomeración y disminuye la porosidad en las piezas vaciadas [46].

Además de métodos bien establecidos, como los mencionados, se han explorado otras técnicas como la síntesis *in situ*, la aleación mecánica, la infiltración sin presión y la inyección de gas. La síntesis *in situ* es un proceso donde el refuerzo se forma en la matriz mediante una reacción metalúrgica controlada. Uno de los elementos que reaccionan es usualmente un constituyente de la matriz fundida. Los otros elementos de la reacción se añaden como polvo fino o fase gaseosa. Uno de los productos de la reacción final es el refuerzo disperso homogéneamente en la matriz. Esto

tiene muchas ventajas, este refuerzo es más coherente con la matriz y tiene un tamaño más fino y una distribución más homogénea. Pero esto requiere un control muy preciso de la reacción y unas condiciones termodinámicas favorables. Una de las primeras aleaciones trabajadas con este método fue la Mg – Si, donde se forma el Mg_2Si , un candidato ideal como refuerzo por elevado punto de fusión ($1085^{\circ}C$), alto módulo de elasticidad (20 GPa) y baja densidad ($1.88g/cm^3$) [47].

Hay que tener en cuenta que, aunque las últimas tecnologías buscan obtener componentes con la forma final, la tolerancia y el acabado superficial, requeridos en los componentes industriales, necesitan el proceso de maquinado como algo inevitable. La maquinabilidad de los compuestos de matriz metálica ha recibido mucha atención porque la presencia de las partículas de refuerzo duro desgasta muy rápido las herramientas y esto es un gran problema industrial [48].

Además, las propiedades mecánicas cambian con la forma, y la ubicación de los refuerzos en la matriz metálica determina el modo de formación de la viruta (cizallamiento, labrado y agrietado) y por tanto influye sobre la maquinabilidad del compuesto. El mayor desgaste en los compuestos es el desgaste lateral de la cara de la herramienta y más aún, se observan ligeras adhesiones. Las mejores herramientas en este caso son las de nitruro de boro cúbico (NTC) seguidas por las de diamante policristalino (DPC), preferibles a las de carburo. Las herramientas de DPC se recomiendan para las operaciones de acabado debido a su larga vida, mientras que las de carburo pueden ser económicas para operaciones menos pulidas [49].

Otro asunto fundamental es que estos compuestos son frágiles y el mecanismo de fractura está controlado por la interfaz fibra/matriz y la rotura de la fibra [50]. La matriz de Mg exhibe una fractura cuya superficie tiene una ligera deformación plástica por encima de $200^{\circ}C$ [51].

Por esta y otras razones, el tipo de intercara es un asunto básico en estos materiales, en la Figura 9 se presentan esquemáticamente distintos tipos de interfaces matriz/refuerzo. En la interfaz tipo I (Figura 9a), los productos de la reacción interfacial –que pueden ser de distintos tipos– pueden estar en contacto directo con el refuerzo. Para la intercara tipo II (Figura 9b), la zona de reacción interfacial consiste en dos capas distintas. La primera capa está constituida por los productos de la reacción interfacial y está en contacto directo con la matriz. La segunda capa, está en contacto directo con el refuerzo y consiste en matriz que se extiende sobre la superficie del refuerzo. Entonces, para la intercara tipo II los productos de la reacción interfacial no están en contacto directo con el refuerzo. La intercara tipo III es muy limpia (Figura 9c) y los productos de la reacción interfacial ni siquiera se han formado [52]. Si la interfaz no moja el refuerzo, habrá grietas e intercara de desunión entre ellos. Esta intercara se puede denominar tipo IV (Figura 9d).

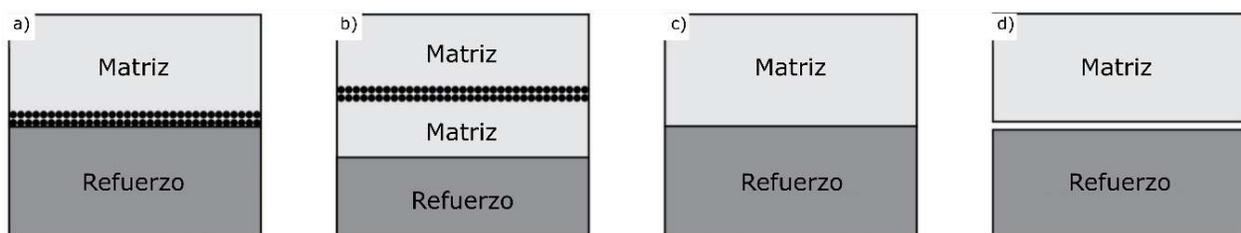


Figura 9. Representación esquemática de las distintas intercara: a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III y d) Tipo IV. Modificado a partir de [53].

Un ejemplo de lo anterior son las intercara en un compuesto con matriz de AZ91 (Mg – 9Al) reforzado con partículas de SiC (SiCp). Se debe anotar que la microestructura debería consistir de

tres partes: matriz de magnesio (A), partículas de SiC (B) y precipitado de Mg₂Si (C) (ver Figura 10) y que la matriz de AZ91 y las SiCp deberían estar bien unidas, con pocos precipitados en la intercara. Pero ese no es el caso, por lo común se observan las tres intercaras (ver Figura 11).

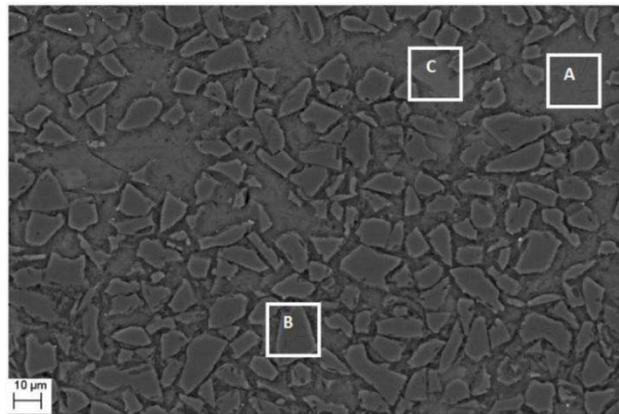


Figura 10. Imagen por retrodispersión de la microestructura del compuesto AZ91 – SiCp [54].

La razón de existencia de las tres clases de intercaras en este compuesto pueden surgir de su procesamiento, la fundición con agitación, cuyas condiciones son muy complicadas, pues ocurre fricción entre el baño y las SiCp y causa cizallamiento durante el vaciado. Eso puede causar la formación de la interfaz tipo III al alejar los productos de la reacción interfacial –que en este caso pueden ser Al₄C₃, MgO, Mg₂Si, MgAl₂O₄, AlN– de la partícula de SiCp. Sin embargo, los productos de la reacción interfacial están separados de SiCp y estos es frecuente que sean empujados por el frente de solidificación hacia las regiones que solidifican de últimas, lo que lleva a la formación de la intercara tipo II [53]. Cuando los productos de la reacción interfacial no se alejan de la SiCp durante la agitación, se formará la intercara tipo I.

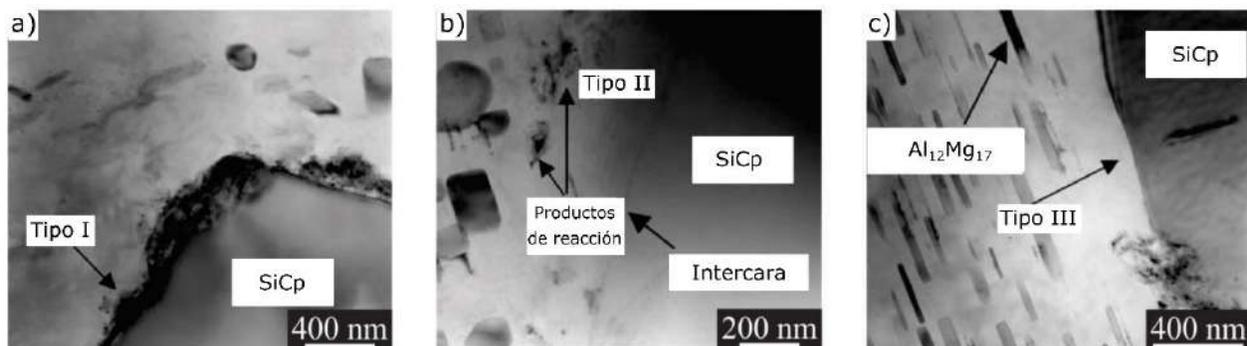


Figura 11. Imágenes TEM de tres distintos tipos de intercaras entre AZ91 y SiCp. a) Tipo I, b) Tipo II y c) Tipo III. Modificado a partir de [53].

Idealmente, en este caso, se debería obtener la fuerte unión entre la matriz y el refuerzo, sin productos de reacción en las intercaras. Sin embargo, en la práctica, las intercaras está cubiertas de productos de reacción. Esto significa que los sistemas aleación de magnesio –refuerzo (SiC, Al₂O₃ y SiO₂) son termodinámicamente inestables. Los principales productos de la reacción interfacial son MgO y Mg₂Ti. Su tamaño aumenta con la temperatura de vaciado y el mayor tiempo de reacción mientras que el aumento del contenido de Al en la matriz reduce las reacciones interfaciales. Los tipos de productos de la reacción interfacial también dependen del proceso de

manufactura. Por consiguiente, para lograr propiedades adecuadas, es necesario escoger combinaciones apropiadas de los constituyentes y procesos de manufactura adecuados.

En cuanto a los ensayos de abrasión de estos compuestos, se encuentra que hay cinco mecanismos de desgaste: abrasión, oxidación, delaminación, adhesión, ablandamiento térmico y fusión. A cargas bajas el mecanismo dominante es la oxidación y el compuesto muestra mejor resistencia (15 -30%) debido a capacidad de carga superior y a su habilidad para mantener una capa estable de óxido, que protege contra el contacto metal-metal. Si se aumenta un poco la carga se pasa de oxidación a delaminación y abrasión y la resistencia al desgaste se deteriora porque la presencia de la segunda fase promueve el desgaste por delaminación. Si se aumenta la velocidad del deslizamiento y la carga, se pasa de delaminación y abrasión a adhesión y el compuesto mejora su resistencia al desgaste por su mayor capacidad de carga. A velocidades mayores aún, el calentamiento friccional creciente lleva al ablandamiento y la fusión. La deformación plástica masiva limita el uso de la aleación Mg - Al y su compuesto. La presencia de SiCp no parece ser benéfica en reducir las tasas de desgaste o en retardar tales procesos activados [55].

En el caso de la aleación AZ91 reforzada con whiskers (barbas) de SiC (SiCw) –donde los whiskers se dispersan con un ligante de fosfato de aluminio ácido ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, en agua, se revuelven y luego se filtran– se observa que hay productos discretos de la reacción interfacial, como MgO, en la intercara del compuesto SiCw/AZ91 con $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ como ligante, que se forman en la reacción entre el ligante y el magnesio fundido.

Las partículas de MgO tienen una dirección de orientación definida con el SiCw: $\{111\}_{\text{MgO}} // \{111\}_{\text{SiCw}}$, $\langle 101 \rangle_{\text{MgO}} // \langle 101 \rangle_{\text{SiCw}}$. Comparado con los compuestos SiCw/AZ91 sin ligante, estos logran un mejor módulo de Young y una mayor resistencia a la tracción. Los productos finos y discontinuos de la reacción interfacial, MgO, son favorables para aumentar la transferencia efectiva de carga de la matriz al whisker durante la tracción, mejoran la resistencia de los compuestos de SiCw/AZ91 con ligante de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [56].

A su vez en las aleaciones AZ91 reforzadas con Al_2O_3 hay una rápida reacción de estas partículas con el baño y también se disuelve Al en aquel. Es interesante la formación *in situ* de estas partículas de MgO, de tamaño submicroscópico, que son mucho más estables en la matriz de Mg que en la alúmina. Esta gran estabilidad aumenta la mojabilidad de las partículas por la matriz y reduce el efecto de empuje, lo que evita la aglomeración de las partículas. Un efecto que se puede usar en otros casos [57].

Los compuestos de magnesio reforzados con TiC se preparan, preferentemente, por la formación del refuerzo *in situ*. Un ejemplo es usar una técnica de fabricación que consiste en la preparación de una aleación maestra de TiC – Al que contiene aluminio puro y partículas de TiC y añadir la aleación maestra a la aleación fundida de magnesio, en una cantidad acorde con la fracción volumétrica deseada de TiC. La aleación maestra de Ti – Al se procesa por una reacción de síntesis por autopropagación a temperatura elevada (SATE) del sistema Ti – C – Al. Las partículas de TiC y el aluminio en la aleación maestra se usan como refuerzo y elemento de aleación, respectivamente.

Como se ve en la Figura 12a, para el compuesto de AZ91 con 10% en volumen de TiC, las partículas están distribuidas uniformemente en la matriz de aleación de magnesio y no se da aglomeración de las partículas de TiC. A mayores aumentos (ver Figura 12b), se ve claramente una

intercara limpia entre las partículas de TiC y la matriz cosa que, como se señaló, es común que ocurra en los compuestos con SiC. Obviamente, las propiedades mecánicas de este tipo de aleación son hasta 50% superiores que las de la aleación no reforzada [58].

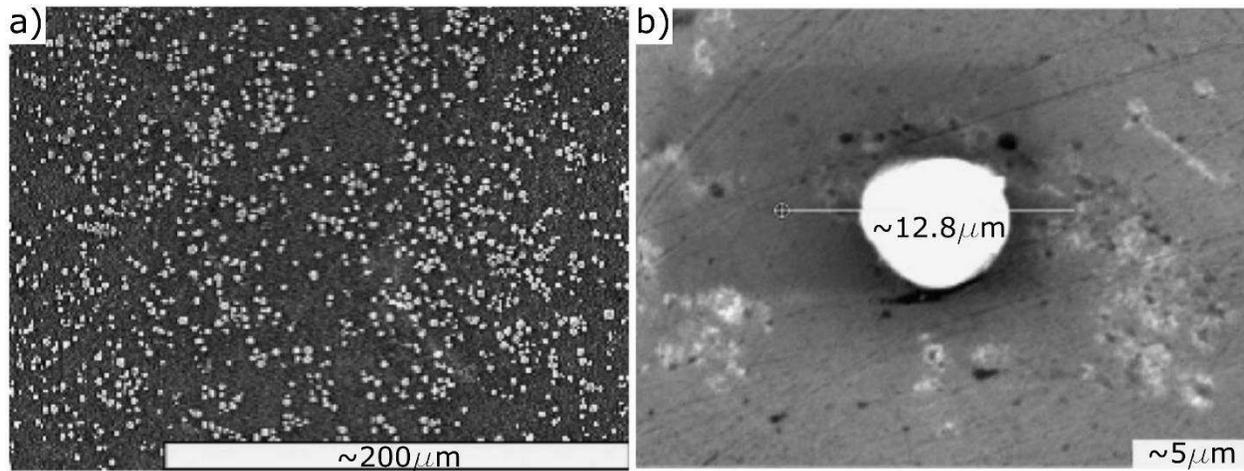


Figura 12. a) Imagen SEM del compuesto AZ91 – 10% vol. TiC. b) Vista a mayor aumento. Modificado a partir de [58].

Una técnica diferente a la SATE para preparar este compuesto es la refusión y la dilución (RD), que comprende dos pasos: primero se prepara un bloque que contiene los refuerzos, el cual se diluye en el metal fundido para sintetizar los compuestos. Aluminio, titanio y grafito en polvo se mezclan en un molino de bolas, durante un tiempo, bajo atmósfera de argón. Luego el polvo se extruye en un cilindro, que se hace reaccionar en un horno a 1443° C bajo atmósfera de argón. A su vez el magnesio se sobrecalienta a 750° C en un crisol de acero. Se añade el bloque, se deja un tiempo y luego se mezcla para finalmente vaciar y obtener un compuesto AZ91/ 8% peso TiC. La distribución obtenida es uniforme y las propiedades muy buenas [59].

En el caso del refuerzo con boruro de Ti, TiB_2 , se usa una aleación maestra de $TiB_2 - TiC - Al$, preparada por los métodos descritos anteriormente, la cual se añade al baño de Mg y se revuelve con un agitador de grafito. Es difícil eliminar el frágil $TiAl_3$; sin embargo, cuando se añade la cantidad apropiada de C en los materiales de inicio, las fases de refuerzo TiB_2 y TiC se sintetizan simultáneamente y el $TiAl_3$ se elimina casi por completo. La estructura en el material recién vaciado revela una distribución uniforme de TiB_2 particulado, con un tamaño de unos 3 micrones (ver Figura 13) [60].

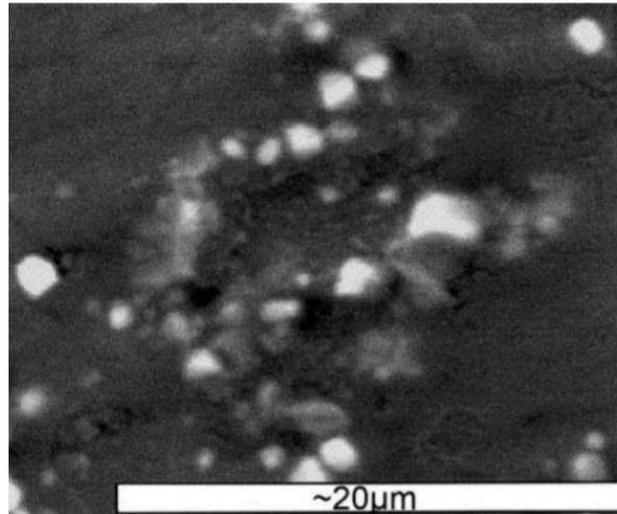


Figura 13. Microestructura, SEM, de un compuesto $(TiB_2 + TiC)/Mg$ fabricado añadiendo una aleación maestra de $(TiB_2 + TiC) - Al$ al magnesio fundido y aplicando agitación fuerte [60].

Otra manera de reforzar con TiC y TiB_2 es por infiltración reactiva *in situ*, donde estas fases de refuerzo se sintetizan a partir de los polvos iniciales de Ti y B_4C sin adición de un tercer metal en polvo, como el Al . El magnesio fundido se infiltra en la preforma de $3Ti - B_4C$ por medio de fuerzas capilares. Más aún, se añade polvo de Mg o MgH_2 , con diferentes porcentajes en peso, a las preformas de $3Ti - B_4C$ para aumentar el contenido de Mg . El Mg no sólo se infiltra en la preforma y la densifica actuando como matriz metálica, sino que también actúa como un intermediario que hace posible la reacción a temperaturas más bajas que las requeridas para la reacción de estado sólido entre Ti y B_4C y la acelera. Además, la presencia de Mg o MgH_2 en la preforma acelera la tasa de la reacción que ocurre en un tiempo menor [61].

La microestructura en la Figura 14 muestra una distribución relativamente uniforme de las fases de refuerzo TiC_x y TiB_2 en la matriz de magnesio. Las propiedades mecánicas de este compuesto son mucho mejores que las del magnesio o sus aleaciones, pero la ductilidad es menor. Pero esto se puede mejorar con la adición de polvo Mg o MgH_2 en la preforma. La fractura se observa que se inicia en la matriz y no en los refuerzos. La dureza y la resistencia al desgaste son similares a los de la aleación sin reforzar.

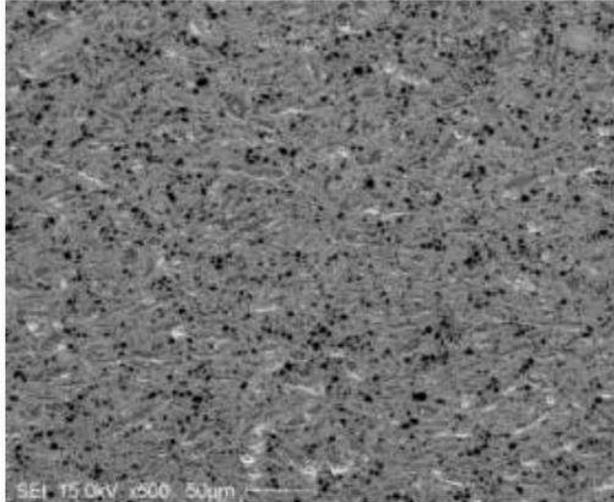


Figura 14. Microestructura, SEM, del compuesto AZ91D/(3Ti + B₄C) fabricado a 900° C durante 1 hora [61].

El refuerzo con partículas de Al₂O₃, se puede hacer añadiendo 1% en peso de estas a la aleación fundida de AZ91, con alta agitación y un campo externo de ultrasonido para homogenizar y enfriando con agua. En este caso también se forman in situ partículas submicroscópicas de MgO, más estables en la matriz que en la alúmina, lo cual aumenta el mojado de las partículas por la matriz de Mg, evitando la aglomeración [57].

Un caso aparte es el de los materiales compuestos con matriz magnésica para uso como implantes biodegradables. Ya se mencionaron las aleaciones, aunque en este caso se debe señalar la importancia del método de fabricación (ver Figura 15). Otros materiales promisorios para regenerar los huesos son los fosfatos de calcio, especialmente la hidroxiapatita (HA), el fosfato beta tricálcico (β -FTC) y el fosfato bicálcico (FBC), que es una combinación de AH y β -FTC. Su composición química y estructura cristalográfica, que son cercanas a las partes minerales del hueso lleva a las deseadas propiedades biológicas. La HA es atractiva por su bioactividad, pues puede formar un enlace químico directo con el tejido óseo. Una solución que está atrayendo cada vez más la atención de los profesionales que tienen que ver con los implantes ortopédicos son los compuestos de una matriz de Mg biodegradable y partículas de HA.

Se ha encontrado que los compuestos de Mg - Zn - Zr/x β - FTC ($x = 0.5\%$, 1% , 1.5%) tienen una resistencia última y una resistencia a la corrosión mayores que las de la aleación Mg-Zn-Zr debido al tamaño de grano más fino y la acumulación de dislocaciones (ver Figura 16). También puede contribuir la extrusión previa y la adición de Zr. La influencia del β -FTC también se ha ensayado en aleaciones Mg - Zn - Mn.

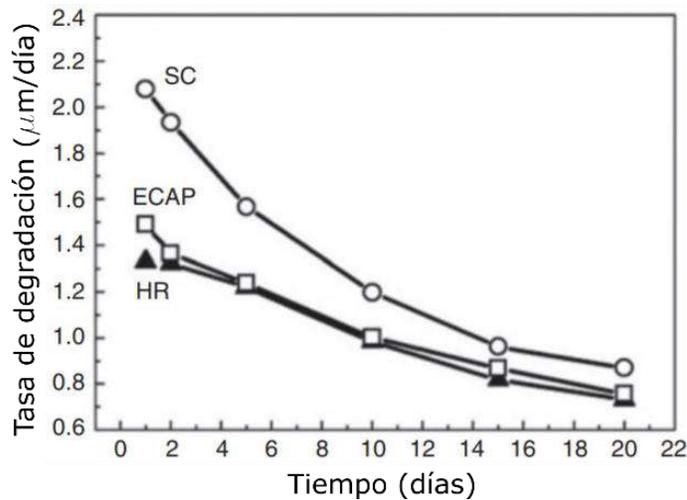


Figura 15. Tasa de degradación de la aleación AZ91 producida por fundición por escurrido (SC), plasticidad angular de canal igual (ECAP) y laminado en caliente (HR). Modificado a partir de [62].

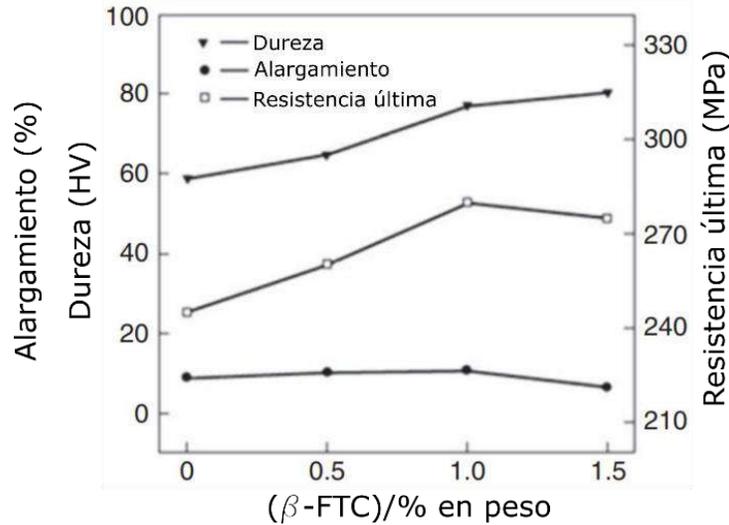


Figura 16. Propiedades mecánicas promedios de compuestos Mg-Zn-Zr/β - FTC con diferentes contenidos de partículas cerámicas. Modificado a partir de [62].

Esta es una rápida visión de los materiales compuestos con matriz de magnesio o sus aleaciones, pero, como se ha visto, las propiedades están fuertemente influidas por el tipo de partícula, su tamaño y distribución. La resistencia a la tracción y la ductilidad disminuyen al aumentar el tamaño del refuerzo. Es por ello que se ha buscado utilizar nanopartículas, porque serán mejores que las micropartículas y las propiedades de los nanocompuestos también. Por ello, en los últimos años la investigación de estos materiales ha aumentado exponencialmente.

3. REFUERZO CON NANOPARTÍCULAS

Una de las razones para usar nanopartículas es que su interacción con las dislocaciones es muy importante y, cuando se suma a otros mecanismos de endurecimiento –como el de Orowan– que se encuentran en los materiales compuestos de matriz metálica, dan como resultado un notable aumento de las propiedades mecánicas [63,64].

Varios tipos de metales y aleaciones se han acoplado con diferentes tipos de fases nanométricas. Los compuestos cerámicos como óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO y ZrO_2), carburos (SiC , B_4C y TiC), nitruros (BN , AlN y TiN), boruros (TiB_2 , SiB_6 , ZrB_2), materiales intermetálicos y alotropos del carbono –como el grafeno– se usan para reforzar Al, Mg, Cu y otros metales y aleaciones. De particular importancia son los nanotubos de carbono (NTC), que se caracterizan por su elevada resistencia, rigidez y conductividad eléctrica. Estas propiedades confieren mayor resistencia mecánica y mejoran las propiedades eléctricas y térmicas del material base [63–66]. Más aún, los nanocompuestos pueden mejorar otras propiedades ingenieriles interesantes, como la capacidad de atenuación [67,68], la resistencia al desgaste [69] y la resistencia a la termofluencia [70].

Para la producción en gran escala de los nanocompuestos de matriz metálica, el principal problema es la baja mojabilidad de las nanopartículas cerámicas, lo que no permite la preparación por métodos convencionales de fundición, porque resultaría una distribución no homogénea de las partículas en la matriz. La elevada energía superficial lleva a la formación de conglomerados de nanopartículas, que no son efectivos en retardar el movimiento de las dislocaciones y difícilmente pueden generar una unión fisicoquímica con la matriz, reduciendo la capacidad de endurecimiento de las nano partículas [71]. Por esta razón, se han propuesto varios métodos alternos para solucionar este problema, ya sea por la formación de los refuerzos por reacción *in situ* o por adición *ex situ* del refuerzo mediante técnicas específicas, es decir procesos sólidos o semisólidos.

Para la síntesis *ex situ* se han usado diferentes técnicas de metalurgia de polvos. Más aún, la fundición asistida con ultrasonido es importante, así como otros que se describirán más adelante. En general, los procesos se pueden clasificar en líquidos, semisólidos y sólidos.

En la fundición convencional ocurre segregación severa, aunque se aplique agitación fuerte antes de vaciar, esto se debe a la pobre mojabilidad y a la elevada viscosidad que se genera en el baño por la alta relación superficie/volumen de las nanopartículas. Tales partículas tan diminutas se supone que flotan, aunque su densidad sea mayor que la de la matriz. Este es un factor importante, pero lo son más otros efectos, como los inducidos por la extendida tensión superficial [72]. Es por ello que la agitación ultrasónica de alta intensidad ha dado tan buenos resultados [73].

Los nanocompuestos producidos *in situ* también se logran por metalurgia líquida, por ejemplo, se han producido compuestos con matriz de cobre y refuerzo de TiB_2 añadiendo B_2O_3 , C y T en un baño de Cu – Ti, para obtener un material con excelentes propiedades [74]. También se produce nanocompuesto de Al/ TiB_2 *in situ* añadiendo una mezcla de K_2TiF_6 y KBF_4 en un baño de Al bajo atmósfera de argón [75].

Otro método es la deposición del baño desintegrado (DBD) que consiste en calentar el metal en atmósfera de argón y añadir las partículas con un alimentador vibratorio. El baño se agita y se vacía y se desintegra con chorros de argón y depositado en un sustrato metálico, después se extruye para reducir la porosidad.

También se han usado la fundición selectiva con láser, la fundición agitada y vaciada en coquilla a alta presión.

Con los nanotubos de carbono es difícil el método líquido porque el metal líquido los puede dañar.

El moldeo de metales en estado semisólido (SSM), conocido como thixocasting, rheocasting, thixoforming o thixomolding se ha usado también para producir nanocompuestos, incluso con la introducción de distintas mejoras.

En estado sólido se ha usado la metalurgia de polvos, la sinterización, sea por prensado caliente o extrusión en caliente, así como la deformación plástica severa –como la extrusión en canal angular de sección constante, ECAP– sola o combinada con los otros.

En el caso del magnesio, se ha usado la aleación mecánica para reforzar con partículas de TiC (3 – 7 nm); el polvo del metal y las partículas se cargan en un molino de bolas, de alta energía y durante el proceso de mezcla las partículas experimentan ciclos repetidos de soldadura en frío y fractura de las uniones interpartículas. Al final del proceso, el polvo se ha aleado a la composición deseada [76].

Para reforzar el Mg con alúmina o zirconia se ha usado una técnica de mezcla – prensado – sinterización. El Mg y los nanopolvos se mezclan en el molino durante un período largo, se prensa para formar un compacto “verde”, que se sinteriza a temperatura moderada (400 -500° C) bajo atmósfera de argón. Luego las piezas sinterizadas se extruyen a una temperatura entre 250 y 400° C [77]. En estos casos también se ha usado sinterización con microondas [78].

La fundición convencional con agitación es poco usada para producir los nanocompuestos de Mg, por ello se ha acudido a la agitación ultrasónica, a la DBD[79] y la fundición por rociado, donde el baño se echa en un atomizador de gas donde –normalmente con argón– se atomiza en finas gotas que se hacen caer sobre un sustrato para lograr un estado semisólido. Este enfriamiento rápido proporciona microestructuras equiaxiales de 10 a 100 μm .

De todas maneras, A. Matin et al. [80] han reportado la producción de compuestos de Mg y AZ80 reforzados con SiC, producidos por fundición agitada mecánicamente y vaciados bajo presión. En las Figuras 17 y 18 se ve la microestructura del material con base Mg. Se observa claramente el refinamiento de grano y como su tamaño decrece con la fracción de SiC. De la misma manera aumenta la resistencia. Sin embargo, a partir de cierto porcentaje de refuerzo empieza a manifestarse la aglomeración.

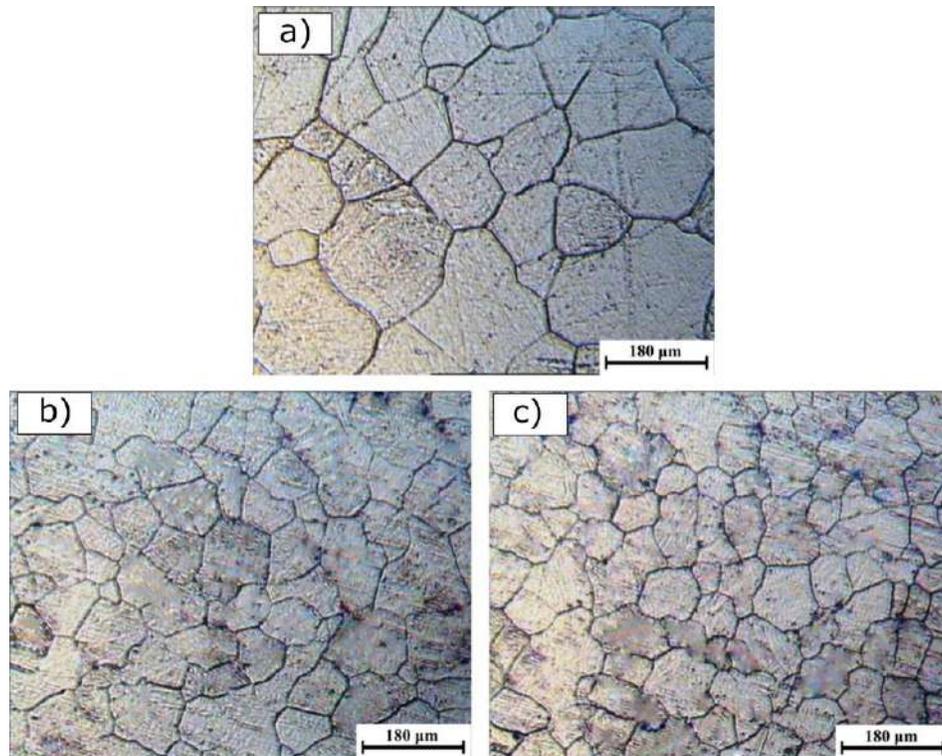


Figura 17. Microestructura del magnesio puro reforzado con (a) 1.5, (b) 2.5 y (c) 3.0 % de nano partículas de SiC. Modificado a partir de [80].

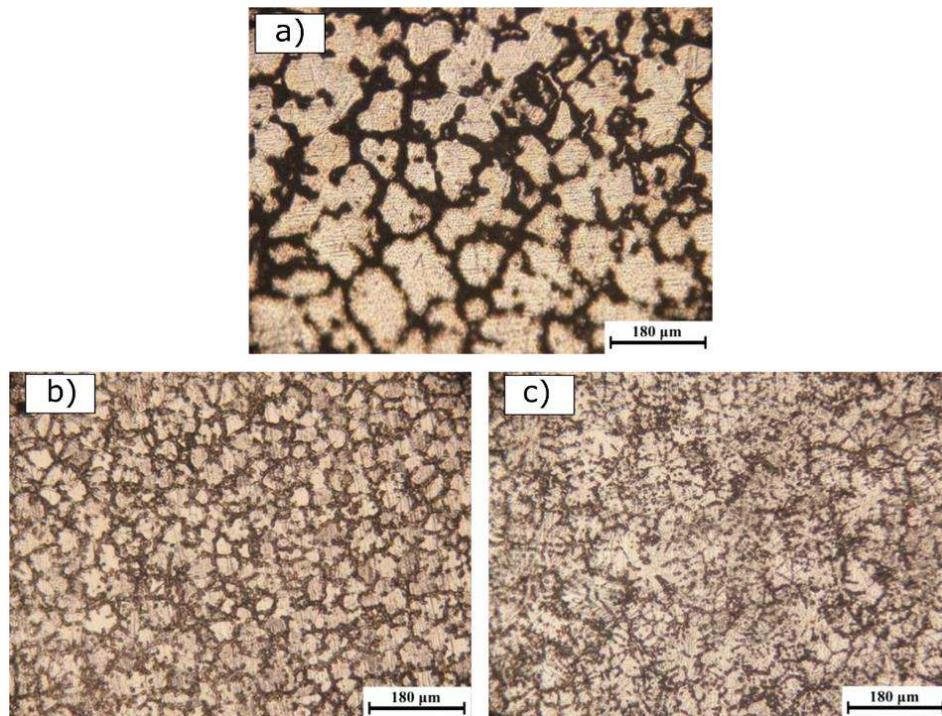


Figura 18. Microestructura de la aleación AZ80 reforzada con (a) 1.5, (b) 2.5 y (c) 3.0 % de nano partículas de SiC. Modificado a partir de [80].

También el refuerzo de Al_2O_3 se ha incorporado por fundición por rociado en la aleación AZ31 [81], en la Figura 19 se observa la microestructura de la aleación monolítica y reforzada con 1.5% de Al_2O_3 . El tamaño de grano del compuesto es más fino y las propiedades mecánicas se incrementan significativamente, excepto la ductilidad, que es inferior. Esto que se atribuye a la presencia de un mayor volumen de la fase eutéctica $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (β) presente, sobre todo, en los límites de grano del compuesto.

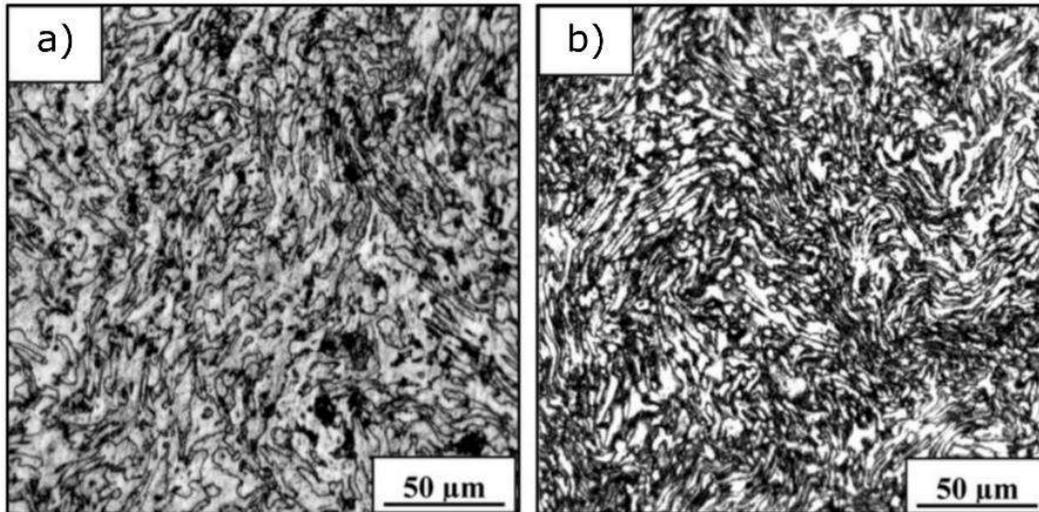


Figura 19. Microestructuras ópticas de las aleaciones a) AZ31 y (b) AZ31/1.5% vol. Al_2O_3 . Modificado a partir de [81].

Sin embargo, no se pretende acá presentar todos los métodos que se están ensayando y desarrollando para producir los nanocompuestos de Mg [3,82].

Un refuerzo nano usado en el magnesio y sus aleaciones es el Al_2O_3 por metalurgia de polvos mezclando polvo de magnesio y de alúmina en un molino de bolas a temperatura ambiente, en un cilindro de tungsteno y con bolas zirconia. Luego el polvo se calienta a unos 600°C a baja presión, en un horno de sinterización.

Se observa que en el polvo hay Mg, Al_2O_3 y MgO por las reacciones de intercambio que ocurren parcialmente entre el Mg y Al_2O_3 , pero todas las fases tienen dimensiones nanométricas. Al recocer a 600°C la reacción de intercambio mencionada ocurre más extensivamente produciendo las fases Al y MgO. Adicionalmente, la reacción entre el Al y el Mg forma compuestos intermetálicos de estos dos elementos. Es decir, que se logra un refuerzo de ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$) uniformemente distribuido, con buenas propiedades [82].

El mismo método se ha usado para reforzar con carburo de silicio nanométrico, con resultados similares [83,84].

El TiO_2 se ha usado para reforzar magnesio mezclando los dos polvos en un molino de bolas, pero sin bolas, y el polvo compacto se comprime a alta presión y luego se extruye en caliente. Se observa una distribución razonablemente uniforme de las partículas de TiO_2 , refinamiento de grano significativo y mínima porosidad en la matriz

En la Figura 20 se observa la mejora en las propiedades de una aleación de Mg con 0.66% de TiO_2 , respecto al magnesio puro. O sea que un pequeño porcentaje en volumen de partículas de dióxido

de titanio es capaz de aumentar la resistencia en tracción y también en compresión, sin perturbar la dureza y la resistencia última.

Desde su descubrimiento en 1991, los nanotubos de carbono (CNTs) se ha considerado como refuerzos para los materiales compuestos porque tienen resistencia última, módulo de elasticidad y conductividad eléctrica muy elevados. Sin embargo, como ya se mencionó, el principal problema es que los CNTs tienen una elevadísima área superficial específica ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que lleva a la formación de apiñamientos debido a las fuerzas de van der Waals, lo que dificulta su dispersión homogénea y fina. Es por ello que se han seguido diversos caminos para lograr un reforzamiento efectivo con este material.

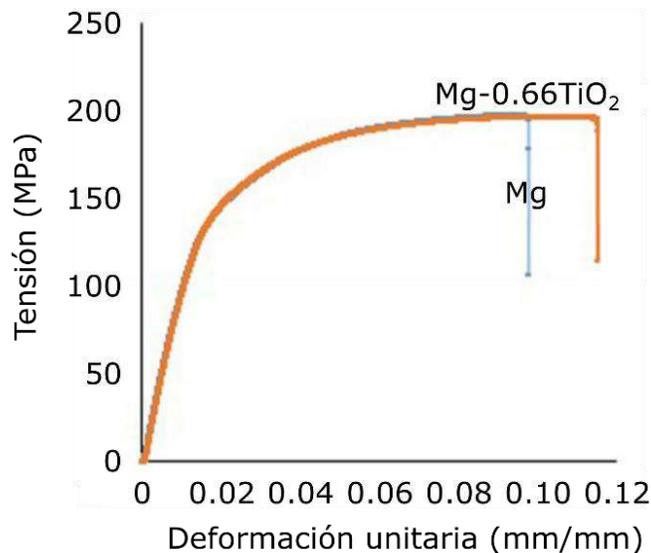


Figura 20. Curva tensión deformación de una aleación de Mg con 0.66% vol de TiO_2 . Modificado a partir de [85].

Los CNTs se dividen en dos grupos principales de acuerdo con su estructura y tamaño. En la Figura 21 se muestran las fibras de carbono y los CNTs. El primer grupo son los nanotubos de una sola capa, que tienen propiedades tremendas como un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia a la cedencia de 160 GPa [86]. Sin embargo, este tipo de nanotubos es demasiado costoso para las aplicaciones industriales normales. El segundo grupo son los nanotubos multicapa, que se producen masivamente y se pueden usar a un costo razonable, Por ello cuando acá de habla de CNTs como refuerzos, se hace referencia a los nanotubos multicapa.

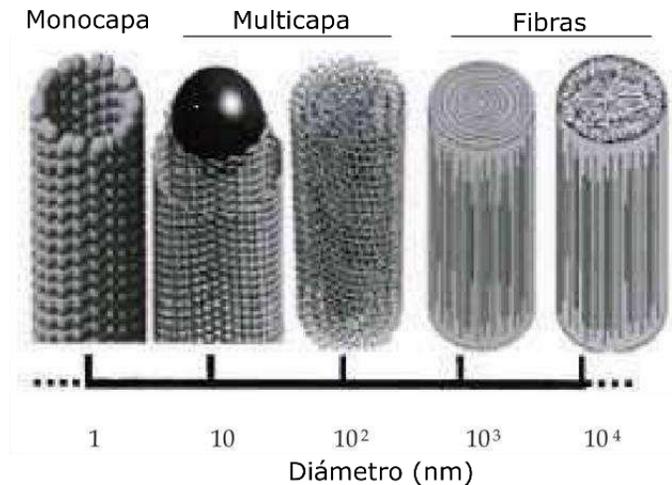


Figura 21. Ilustración de los nanotubos y las fibras de carbono. Modificado a partir de [87].

En un caso se utilizó un proceso en dos pasos. En la primera etapa, se usó un bloque de copolímero como agente dispersor para pre dispersar los CNTs en virutas de AZ91. Entonces las virutas con los CNTs bien dispersos en su superficie se fundieron y al mismo tiempo se agitaron vigorosamente. El compuesto fundido se vació en un molde cilíndrico para que solidificara rápidamente. Al medir las propiedades mecánicas mediante el ensayo de compresión se encontró que la resistencia aumentó 36% con la adición de sólo 0.1 % en peso de CNTs.

No se encontró cambio en el tamaño de grano del compuesto comparado con el de aleación AZ91 original, o sea que los CNTs no actúan como refinadores de grano de la matriz. Las contribuciones de la transferencia de carga, el endurecimiento de Orowan y desajuste térmico contribuyeron a la mejora de las propiedades, pero este fue apenas un intento que se está perfeccionando [88].

En otro caso se usó metalurgia de polvos para obtener el compuesto; primero se preparó polvo de AZ91D en diámetros de 100 μ o menos en un molino de bolas triaxial, a partir de virutas de torno. Entonces, este polvo se mezcló con los nanotubos con bolas de zirconio en el mismo molino bajo atmósfera de argón. La ausencia de aglomerados de CNTs en el polvo de aleación con 1% peso de CNTs indica que éstos están incrustados homogéneamente en la superficie de las partículas de la aleación. Al sinterizar, la aleación se movió sobre la superficie externa de los nanotubos sin formar nuevos productos, como (Al_2MgC_2) que se ha observado en otros casos.

Respecto a las propiedades, se observan hechos interesantes, como que aumentan la resistencia y la ductilidad simultáneamente y que los refuerzos son estables a alta temperatura [87,89].

Los nanotubos también se han usado como refuerzos combinados con otras nano partículas, por ejemplo, de SiC. Zhou et al. [90] estudiaron las propiedades mecánicas y los mecanismos de refuerzo de una aleación AZ91 reforzada híbridamente con nanotubos y nano partículas carburo de silicio, con diferentes relaciones CNTs/SiC, en todos los casos las propiedades mejoraron.

La Figura 22 muestra las curvas tensión – deformación de los compuestos híbridos AZ91/(CNT + SiC) con diferentes proporciones. Se ve que los compuestos híbridos tienen curvas similares a las de los compuestos reforzados con CNT o SiC, pero el cambio de la deformación lineal a la no lineal ocurre a tensiones mayores en el primer caso debido, probablemente, a la coexistencia de los dos refuerzos.

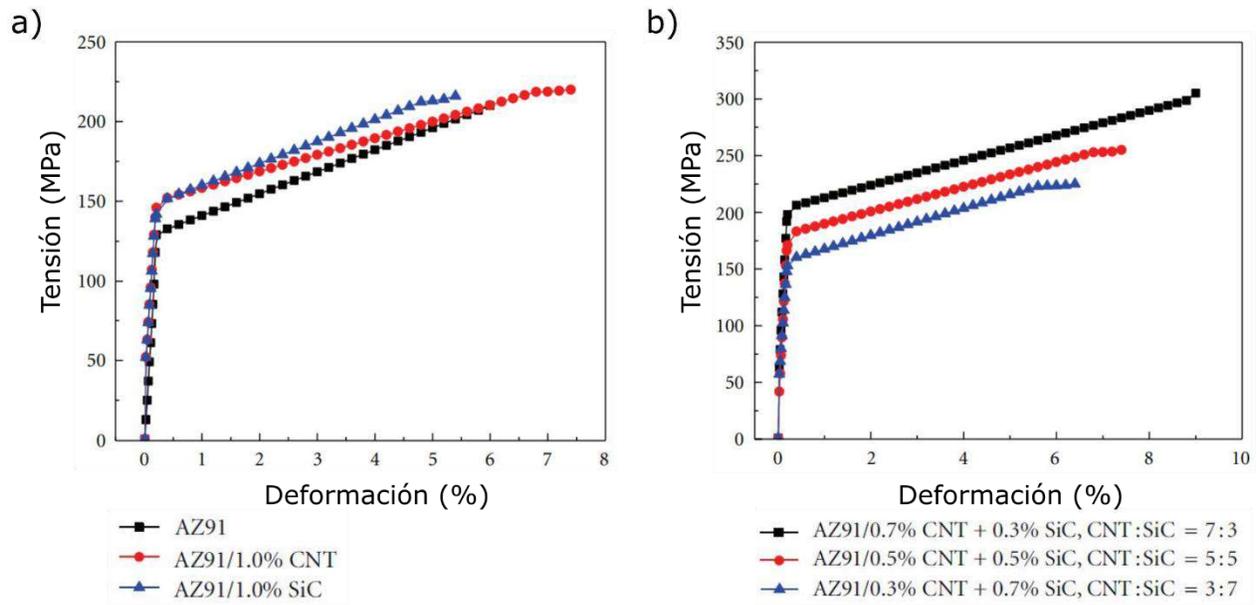


Figura 22. Curvas tensión - deformación. a) Para la aleación sin reforzar y reforzada con CNT o con SiC y b) Con los dos refuerzos, en distintas proporciones. Modificado a partir de [90].

La resistencia a la cedencia, la tensión máxima y la tasa de deformación en el punto de ruptura aumenta con la relación CNT/SiC. Como revelan las superficies de fractura de las pruebas de tracción de la Figura 23, los aumentos significativos en las propiedades están acompañados de la transición de fractura frágil de una aleación AZ91 vaciada a una de cuasi clivaje para el compuesto AZ91/(0.7% CNT + 0.3% SiC). Se demostró que las propiedades de los compuestos mejoraron considerablemente para la relación 7:3 de CNT a SiC. La cedencia y la resistencia última aumentaron alrededor de 50% respecto a la aleación AZ91 vaciada. Esto se atribuye a. (i) la mayor relación entre los dos refuerzos, (ii) el desacople en el coeficiente de expansión de los refuerzos y la matriz (iii) efectos dispersivos como el de Orowan y (iv) el refinamiento de grano

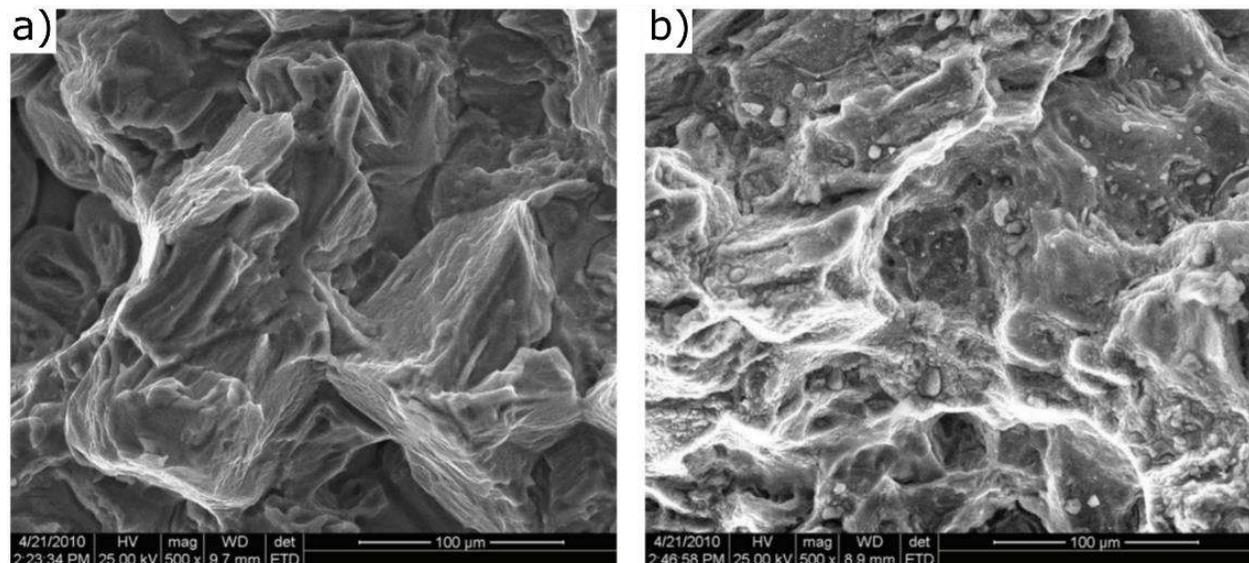


Figura 23. Fractografías SEM. a) Aleación AZ91 y b) AZ91/(0.7% CNT + 0.3% SiC). Modificado a partir de [90].

Para usos biomédicos se ha utilizado la hidroxiapatita (HAp) como refuerzo, pues se sabe que esta tiene una composición similar a la parte mineral del hueso. Es excelente porque es biocompatible, biodegradable, osteoconductiva y no tóxica. Pero, la hidroxiapatita no es adecuada para implantes que soporten carga por su baja resistencia a la fatiga, fragilidad, insuficientes resistencias a la flexión y al impacto. Sin embargo, estas propiedades se pueden potenciar cuando se usa como refuerzo en el magnesio por ello se ha utilizado en un acero compuesto producido por sinterización en caliente mediante inducción de alta frecuencia.

La adición de hidroxiapatita disminuye el tamaño cristalino de los nanocompuestos. Y se observó una distribución uniforme de partículas de HAp en los límites de grano. Las propiedades mecánicas aumentan hasta un contenido de 2% en peso de HAp, si se sobrepasa este la resistencia a la compresión disminuye debido a la aglomeración de las partículas de HAp, que degrada la unión entre la matriz y el refuerzo [91].

3. CONCLUSIÓN

Tras esta corta revisión de los distintos métodos para fortalecer el magnesio y lograr aprovechar todas sus ventajas, hay que mencionar un método que fue presentado hace poco y parece lograr resistencias elevadísimas. Se sabe que, para lograr materiales con resistencias cercanas a la teórica, una tarea difícil, hay que controlar los defectos para limitar el movimiento de las dislocaciones. Las aleaciones nanocristalinas monofásicas y los vidrios metálicos monofásicos pueden ser muy resistentes, pero normalmente se ablandan a deformaciones tan bajas como el 2%, debido, respectivamente, al efecto Hall Petch reverso [91] y a la formación de bandas de cizallamiento. Por ello es novedoso que investigadores de la Universidad de Hong Kong hayan combinado los beneficios de la nanocristalinidad con los de la amorfización para producir un material bifásico con una resistencia cercana a la ideal a temperatura ambiente. Se trata de núcleos nanocristalinos de $MgCu_2$ embebidos en cáscaras vítreas enriquecidas en magnesio (ver Figura 24).

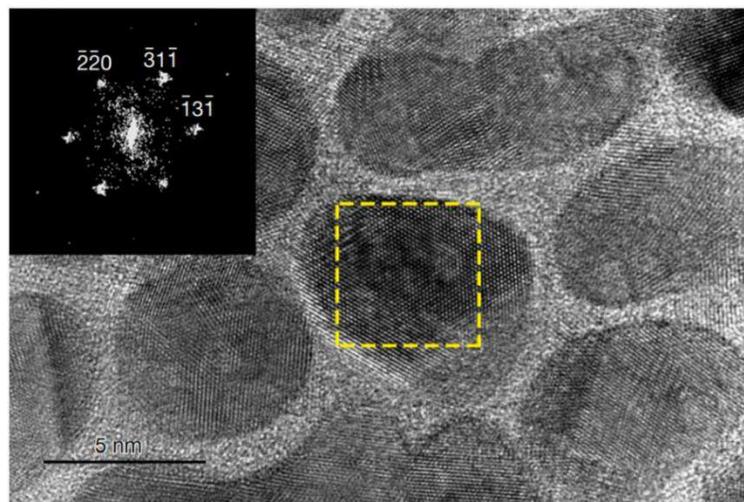


Figura 24. Imagen TEM de alta resolución de los núcleos policristalinos de $MgCu_2$ dentro de las cáscaras amorfas. Inserta una imagen de la región cristalina demarcada (obtenida por FFT, el método rápido de la transformada de Fourier) [92].

En este caso la fase cristalina (constituida por granos de unos seis nanómetros de diámetro, casi libres de dislocaciones) bloquea la propagación de las bandas de cizallamiento localizadas durante

la deformación; más aún, dentro de las bandas de cizallamiento que puedan aparecer, los granos cristalinos embebidos se dividen y rotan, contribuyendo al endurecimiento y contrarrestando el efecto ablandador de las bandas de deslizamiento.

Se obtiene así una resistencia de 3.3 gigapascales (ver Figura 25), es decir, la película de magnesio más resistente obtenida hasta ahora [92].

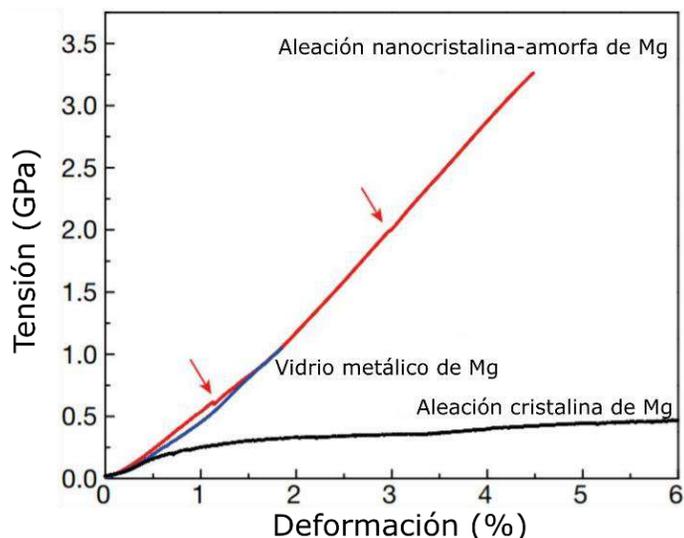


Figura 25. Curvas de tensión – deformación de ingeniería. Aleación nano cristalino-amorfa de Mg (rojo), vidrio metálico de Mg (azul) y aleación cristalina de Mg (negro). Modificado a partir de [92].

Es decir, los métodos que se han mencionado y otros, que se van desarrollando, permiten vislumbrar que las aleaciones y compuestos de magnesio serán cada vez más resistentes, lo que posibilitará su aplicación en los campos que se han puntualizado en estas páginas y en otros.

4. REFERENCIAS

- [1] Li, Y. Y., “Present and future of magnesium alloys researches”, *China Foundry*, p. 1, May. 2004.
- [2] Watarai, H., “Trend of research and development for magnesium alloys — reducing the weight of structural materials in motor vehicles —”, *Q. Rev. DC. Nurses. Assoc.*, p. 84, 2006.
- [3] Hammond, V. H., *Magnesium Nanocomposites: Current Status And Prospects For Army Applications*, MD, , Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, 2011.
- [4] Andres, E. A. W., “Recent developments in the manufacturing of components from aluminum, magnesium and titanium based alloys”, *Cosmos*, vol. 5, no. 1, p. 23, 2009.
- [5] Fechner, D., Blawert, C., Hort, N., & K., “Recycling of magnesium drive train components”, *Sci. China Ser. E Technol. Sci.*, vol. 52, no. 1, p. 148, 2009.
- [6] Yamashita, A., Z. H. and T. G. L., “Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation”, *Mater. Sci. Eng*, vol. A300, p. 142, 2001.
- [7] Moreno, I. P., “Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys”, *Scr. Mater.*, vol. 48, p. 1029, 2003.
- [8] Fu, S., Jing. X., Chen, Z. et al., “Review on research and development of heat resistant magnesium alloy,” In: *Proceedings Of 2012 International Conference On Mechanical Engineering And Material Science (MEMS 2012)*, p. 611, College of Mechanical Engineering Yangzhou University, Yangzhou 2012.

- [9] Zhang, S. et Al, "Effects of deformation parameters on microstructure and mechanical properties of magnesium alloy az31b", *Rare Met.*, vol. 25, p. 105, 2006.
- [10] Mohd Ruzi, H. et Al, *A Review Of Workability Of Wrought Magnesium Alloys*, N. A. N. M. and S. A. (eds. . A. K. Ariffin, , Universiti Kebangsaan Malaysia, Selangor, 2009.
- [11] Yin, D. L., "Superplasticity and cavitation in az31 mg alloy at elevated temperaturas", *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 14, p. 1714.
- [12] Watanabe, H. et Al, "Effect of temperature and grain size on the dominant diffusion process for superplastic flow in an az61 magnesium alloy", *J. Acta Mater.*, vol. 47, p. 3753, 1999.
- [13] Fu, S., Jing, X., Chen, Z. et al., "Review on research and development of magnesium alloys," In: *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, p. 313, Yangzhou University, Yangzhou, China 2008.
- [14] Monteiro, W. A., S. J. B. and L. V. da S., *Application Of Magnesium Alloys In Transport*, W. A. Monteiro, , InTech, Rijeka, Croacia, 2009.
- [15] Yin, D. L., Zhang, K. F., Wang, G. F., *et al.*, "Superplasticity and cavitation in az31 mg alloy at elevated temperatures", *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 14–15, pp. 1714–1718, 2005.
- [16] Lee, Y. C., Dahle, A. K., St John, D. H., *Grain Refinement Of Magnesium*, B. B. C. Howard I. Kaplan, John N. Hryn, vol. 36, no. 7, John Wiley, New York, 2000.
- [17] Cao, P., Ma, Q., St John, D. H., "Mechanism for grain refi nement of magnesium alloys by superheating", *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 7, p. 633, 2007.
- [18] Cao, P., Ma, Q., St John, D. H., "Effect of iron on grain refinement of high-purity mg - al alloys", *Scr. Mater.*, vol. 51, no. 2, p. 125, 2004.
- [19] P., C., Ma, Q., John, S., *et al.*, "Native grain refinement of magnesium alloys", *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 7, p. 841, 2005.
- [20] Ma, Q., John, S., H, D., *et al.*, "Characteristic zirconium-rich coring structures in mg-zr alloys", *Scr. Mater.*, vol. 46, no. 9, p. 649, 2002.
- [21] Song, Ch., Han, Q. and Zhai, Q., "Review of grain refinement methods for as-cast microstructure of magnesium alloy", *China Foundry*, vol. 6, no. 2, p. 93, 2009.
- [22] Willbold, E. et al., "Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium", *Acta Biomater.*, vol. 11, p. 561, 2015.
- [23] Tekumalla, S., S. Seetharaman, A. A. and M. G., "Mechanical properties of magnesium-rare earth alloy systems: a review", *Metals (Basel)*, vol. 5, p. 32, 2015.
- [24] Lu, Y. et Al, "Effects of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of mg-al alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 278, p. 66, 2000.
- [25] Fatemi, M., Zarei-Hanzki, A., "Review on ultrafined/nanostructured magnesium alloys produced through severe plastic deformation: microstructures", *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.*, vol. 48, no. 2, p. 69, 2015.
- [26] Singh, K. and N. M. S., "Magnesium alloys and its machining: a review", *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 03, no. 05, p. 2111, May. 2016.
- [27] Poinern, G. E. J, S. B. and D. F., "Biomedical magnesium alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopedic implant", *Am. J. Biomed. Eng.*, vol. 2, no. 6, p. 218, 2012.
- [28] Erbel, R. et al., "Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial", *Lancet*, vol. 369, no. 9576, p. 1869, 2007.
- [29] Hombergsmeier, E., "AEROMAG- magnesium suitable for aeronautic applications?," In: *Sixth European Aeronautics Days – Aerodays 2011* Mar. 2011.
- [30] Li, L., G. J. and W. Y., "Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 185, no. 1, p. 92, 2004.
- [31] Gu, X. N., Zheng W, Cheng Y, Et al., "A study on alkaline heat treated mg - ca alloy for the

control of the biocorrosion rate”, *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 7, p. 2790, 2009.

[32] Zhang X P, Zhao Z P, Wu F M, Et al., “Corrosion and wear resistance of az91d magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in hank’s solution”, *J. Mat. Sci.*, vol. 42, p. 8523, 2007.

[33] Xu, L., Pan F., Yu, G., Et al., “In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy”, *Biomaterials*, vol. 30, no. 8, p. 1512, 2009.

[34] Wang, H. X., Guan, S. K., Wang, X., Et al., “In vitro degradation and mechanical integrity of mg – zn - ca alloy coated with ca – deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process”, *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, p. 1743, 2010.

[35] Gu, X. N., Zheng, Y. F., Lan, Q. X., Et al., “Surface modification of mg-1ca alloy to slow down its biocorrosion by chitosan”, *Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 44109, 2009.

[36] Gu, X. N., Zheng, Y. F., Zhong, S. P., Et Al, “Corrosion of, and cellular responses to mg-zn-ca bulk metallic glasses”, *Biomaterials*, vol. 3, no. 6, p. 1093, 2010.

[37] Zberg, B., Uggowitzner, P. J. and Löffler, J. F., “Mg-zn-ca glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants”, *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, p. 887, 2009.

[38] Gu, X. N., Y. F. Z., “A review on magnesium alloys as biodegradable materials”, *Front. Mater. Sci. China*, vol. 4, no. 2, p. 111, 2010.

[39] Zheng, M.Y., W.C. Zhang, K. W. and C. K. Y., “The deformation and fracture behavior of sicw/az91 magnesium matrix composite during in-situ tem straining”, *J. Mater. Sci.*, vol. 38, p. 2647, 2003.

[40] Viswanathan, V., T. Laha, K. Balani, A. A. S. S., “Challenges and advances in nanocomposites processing”, *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 54, p. 121, 2006.

[41] Wong, W. L. E., Gupta, M., “Development of mg/cu nanocomposites using microwave assisted rapid sintering”, *Comp Sci Technol*, vol. 67, p. 1541, 2007.

[42] Pekguleryuz, M. and M. C., “Creep resistance in magnesium alloys”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, 197AD.

[43] Nie, C. Z., J. J. Gu, J. L. L. and D. Z., “Investigation on microstructures and interface character of b4c metal matrix composite fabricate by mechanical alloying”, *J Alloy. Compd*, vol. 454, p. 118, 2008.

[44] Capel, H., Et al., “Correlation between manufacturing conditions and properties fibre reinforced mg”, *Mater. Sci. Techn.*, vol. 16, p. 765, 2000.

[45] Jayamathy, M., S.V. Kailas, K. Kumar, S. S. and T. S. S., “The compressive deformation and impact response of a magnesium alloy: influence of reinforcement”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 393, p. 27, 2005.

[46] Dey, A. and K. M. P., “Magnesium metal matrix composites: a review”, *Adv. Mater. Sci.*, vol. 42, p. 58, 2015.

[47] Ye, H. Z. and X. Y. L., “Review of recent studies in magnesium matrix composites”, *J. Mater. Sci.*, vol. 39, p. 6153, 2004.

[48] Ponappa, K., *Fabrication Of Magnesium Based Metal Matrix Composites By Two Stir Casting And Their Grindability Studies*, Indian Institute of Technology Delhi, Delhi, India.

[49] Abdulgadir, M. M., Demir, B., “Magnesium matrix composites machining aspects: a review”, *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 04, no. 04, p. 11, 2017.

[50] Hu, B., Et al., “Interfacial and fracture behavior of short-fibers reinforced ae44 based magnesium matrix composites”, *J. Alloy. Compd*, p. 504, 2010.

[51] Trojanova, Z., Et al., “Magnesium alloys based composites,” In: *Magnes. Alloy. - Des. Process. Prop.*, F. Czerwinski, , Intech, Rijeka, Croatia, 2011.

[52] Wang, X. J., Et al., “The interfacial characteristics of sicp/az91 magnesium matrix composites fabricated by stir casting”, *J. Mater. Sci.*, vol. 44, p. 2759, 2009.

- [53] Matej Steinacher, M., P. M. and F. Z., “Interfaces in the magnesium-matrix composites”, *RMZ – M&G*, vol. 60, p. 239, 2013.
- [54] Shin, D., *Microstructural Characteristics Of Magnesium Metal Matrix Composites*, Sc. Thesis, M. Sc, Florida, USA, 2012.
- [55] Lim, C. Y. and M. G., “Wear behavior of sicp – reinforced magnesium matrix composites”, *Wear*, vol. 255, p. 629, 2003.
- [56] Zheng, M., K. W. and C. Y., “Effect of interfacial reaction on mechanical behavior of sicw/az91 magnesium matrix composites”, *Mater. Sci. Eng.*, vol. A318, p. 50, 2001.
- [57] Mounib, M., Et al., “Reactivity and microstructure of al₂o₃-reinforced magnesium-matrix composites”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 5, 2014.
- [58] Qi-Chuan Jiang, Q.-C. and H. W., “Fabrication of tic particulate reinforced magnesium matrix composites”, *Scr. Mater.*, vol. 48, p. 715, 2003.
- [59] Zhang, X., L. Lihuab, M. N. and W. H., “New in-situ synthesis method of magnesium matrix composites reinforced with tic particulates”, *Mater. Res.*, vol. 9, no. 4, 2006.
- [60] Wang, H. Y., Et al, “Fabrication of tib₂ and tib₂-tic particulates reinforced magnesium matrix composites”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 372, p. 109, 2004.
- [61] Shamekh, M. E., *Processing And Characterization Of Mg Matrix Composites Reinforced With TiC And TiB₂ Phases Using An In-Situ Reactive Infiltration Technique*, Ph D Thesis, Ph D Thesis, (Mechanical Engineering), Concordia University, Montreal, Montreal, 2001.
- [62] Kusnierczyk, K. and M. B., “Recent advances in research on magnesium alloys and magnesium–calcium phosphate composites as biodegradable implant materials”, *J. Biomater. Appl.*, vol. 0, p. 1, 2016.
- [63] Zhang, Z., Chen, D. L., “Contribution of {orowan} strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites”, *Mat. Sci. Eng.*, vol. 483?484, p. 148, 2008.
- [64] Sanaty-Zadeh, A., “Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of hall–petch effect”, *Mat. Sci. Eng A*, vol. 531, p. 112, 2012.
- [65] Uddin, S. M., Et al., “Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites”, *Comp. Sci. Technol.*, vol. 70, p. 2253, 2010.
- [66] Bakshi, S.R.; Lahiri, D. and Agarwal, A., “Carbon nanotube reinforced metal composites-a review”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, p. 42, 2010.
- [67] Trojanova, Z.; Lukac, P.; Ferkel, H. and R. W., “Internal friction in microcrystalline and nanocrystalline mg”, *Mat. Sci. Eng. A*, vol. 370, p. 154, 2004.
- [68] Deng, C. F., Wang, D. Z., Zhang, X. X. and Ma, Y. X., “Damping characteristics of carbon nanotube reinforced aluminum composite”, *Mater. Lett.*, vol. 61, p. 3229, 2007.
- [69] Shehata, F., Fathy, A., Abdelhameed, M. and Mustafa, S. F., “Preparation and properties of al₂o₃ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing”, *Mater. Des.*, vol. 30, p. 2756, 2009.
- [70] Ferkel, H. and Mordike, B. L., “Magnesium strengthened by sic nanoparticles”, *Mat. Sci. Eng A*, vol. 298, p. 193, 2001.
- [71] Casati, R., Vedani, M., “Metal matrix composites reinforced by nano-particles—a review”, *Metals (Basel)*, vol. 4, p. 65, 2014.
- [72] Azouni, M. A., Casses, P., “Thermophysical properties effects on segregation during solidification”, *Adv. Colloids Interf. Sci.*, vol. 75., p. 83, 1998.
- [73] Li, X., Yang, Y., Weiss, D., “Theoretical and experimental study on ultrasonic dispersion of nanoparticles for strengthening cast aluminum alloy a356”, *Metall. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 2, p. 12, 2008.

- [74] Tu, J. P., Et al., "Preparation and properties of TiB_2 nanoparticles reinforced copper matrix composites by in situ processing", *Mater. Lett.*, vol. 52, p. 448, 2002.
- [75] Yue, N. L., Lu, L. and Lai, M. O., "Application of thermodynamic calculation in the in situ process of Al/TiB_2 ", *Compos. Struct.*, vol. 47, p. 691, 1999.
- [76] Hwang, S., Nishimura, C. and McCormick, P. G., "Compressive mechanical properties of Mg-Ti-C nanocomposite synthesized by mechanical milling", *Scr. Mater.*, vol. 44, p. 2457, 2001.
- [77] Prasad, Y. V. R. K., Rao, K. P., Gupta, M., "Hot workability and deformation mechanisms in $\text{Mg/nano-Al}_2\text{O}_3$ composite", *Compos Sci Technol*, vol. 69, p. 1070, 2009.
- [78] Gupta, M., Wong, W. L. E., "Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering", *Scr. Mater.*, vol. 52, no. 6, p. 479, 2005.
- [79] Paramsothy, M., Hasan, S. F., Srikanth, N., et al., "Enhancing tensile/compressive response of magnesium alloy AZ31 by integrating with Al_2O_3 nanoparticles", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, p. 162, 2009.
- [80] Matin, A., Faramaz, F. S. and A. H. R., "Microstructure and mechanical properties of Mg/SiC and AZ80/SiC nano-composites fabricated through stir casting method", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 625, p. 81, 2015.
- [81] Srivatsan, T. S., Et al., "Mechanical behavior of a magnesium alloy nanocomposite under conditions of static tension and dynamic fatigue", *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 2, p. 439, 2013.
- [82] Lu, L., Lai, M. O., Liang, W., "Magnesium nanocomposite via mechanochemical milling", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, p. 2009, 2004.
- [83] Liu, J., *High Volume Fraction Mg-Based Nanocomposites: Processing, Microstructure And Mechanical Behavior*, Ph. D. Thesis, College of Engineering and Computer Science, University of Central Florida, Orlando, Florida, 2013.
- [84] Chin Tjong, S., "Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties", *Adv. Eng. Mater.*, vol. 9, no. 8, p. 639, 2007.
- [85] Hassan, S. F., "Processing, microstructure and mechanical properties of a TiO_2 nanoparticles reinforced magnesium for biocompatible application", *Met. Res. Technol.*, vol. 114, no. 214, p. 1, 2017.
- [86] Liew, K. M., Et al., "On the study of elastic and plastic properties of multi walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation", *Acta Mater.*, vol. 52, p. 2521, 2004.
- [87] Shimizu, Y., "High strength magnesium matrix composites reinforced with carbon nanotube," In: *Magnesium Alloy - Des. Process. Prop.*, F. Czerwinski, , Intech, Rijeka, Croatia, 2011.
- [88] Li, Q., Et al., "Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, p. 1193, 2009.
- [89] Dieringa, H., "Properties of magnesium alloys reinforced with nanoparticles and carbon nanotubes: a review", *J Mater Sci*, vol. 46, p. 289, 2011AD.
- [90] Zhou, X., Et al., "Tensile mechanical properties and strengthening mechanism of hybrid carbon nanotube and silicon carbide nanoparticle-reinforced magnesium alloy composites", *J. Nanomater.*, vol. 2012, p. 4, 2012.
- [91] Abdelrazek, K., "A new-developed nanostructured Mg/HAP nanocomposite by high frequency induction heat sintering process", *Int. J. Electrochem*, vol. 7, p. 10709, 2012.
- [92] Wu, G., Et al., "Dual-phase nanostructuring as a route to high-strength magnesium alloys", *Nature*, vol. 545, no. 04, p. 80, May. 2017.