

Caracterización microestructural y estabilidad térmica de la aleación Mg-2,3 %wt Zr sintetizada mediante Deposición Física en Fase Vapor (PVD)^(*)

G. Garcés*, P. Pérez* y P. Adeva*

Resumen El objetivo del trabajo es estudiar la microestructura y estabilidad térmica de la aleación Mg-2,3 %wt Zr, crecida mediante deposición física en fase vapor. Las principales técnicas experimentales empleadas en este estudio son la calorimetría diferencial de barrido y la microscopía electrónica de transmisión. La aleación, en la condición estado de depósito (*as-deposited*), es una solución sólida de átomos de circonio en magnesio. La microestructura de la aleación está caracterizada por granos alargados en la dirección de crecimiento. Los granos crecen con la dirección [0001] paralela a la dirección de crecimiento del depósito. Durante un calentamiento continuo del depósito, se observan tres transformaciones exotérmicas que se han asociado a restauración, precipitación del circonio en la matriz de magnesio y oxidación. Se calculó, mediante el análisis de Kissinger, que la energía de activación para el proceso de precipitación es de 138 kJmol⁻¹.

Palabras clave Aleaciones de magnesio. PVD. Precipitación. Cinética.

Microstructural characterisation and thermal stability of Mg-2.3 %wt Zr alloy synthesised by Physical Vapour Deposition (PVD)

Abstract The objective of this work has been the study of the microstructure and the thermal stability of the alloy Mg-2.3 %Zr grown by Physical Vapour Deposition. This study has been carried out by Differential Scanning Calorimetry and Transmission Electron Microscopy. The alloy in the "as-deposited" condition consists of a solid solution of zirconium atoms in the magnesium matrix. The microstructure of the alloy is characterised by elongated grains oriented in the growth direction. These grains grow with the [0001] direction parallel to the deposit growth direction. During a continuous heating, the deposit shows three exothermal transformations which have been associated with a recovery process, the zirconium precipitation in the magnesium matrix and oxidation at high temperatures. The activation energy for the precipitation reaction calculated from Kissinger analysis is 139 kJmol⁻¹.

Keywords Magnesium alloys. PVD. Precipitation. Kinetic.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de magnesio son los materiales estructurales más prometedores para su empleo en la industria aeroespacial y del transporte, debido a que combinan una baja densidad (comparable a la de los polímeros) y una alta resistencia específica. Además, el hecho de que el magnesio y sus aleaciones sean reciclables, minimiza el impacto negativo al medio ambiente, si se compara con los producidos por los plásticos no degradables. Sin embargo, su baja resistencia a la corrosión es uno de los prin-

cipales inconvenientes que limitan su uso a escala industrial. Factores como la composición de la aleación y la presencia de impurezas metálicas que actúan como microceldas (especialmente de hierro, níquel, cobre y cobalto), reducen considerablemente su resistencia a la corrosión. Se ha observado que algunas aleaciones de magnesio cuyo intervalo de solución sólida se ha ampliado, sintetizándolas mediante métodos de solidificación rápida, son más resistentes a la corrosión^[1-4]. Estos procesos, sin embargo, no son eficaces en el caso de aleantes como el circonio, titanio, cromo, etc., debido a su

(*) Trabajo recibido el día 23 de abril de 2002 y aceptado en su forma final el día 30 de octubre de 2002.

(*) Dpto. Metalurgia Física. CENIM (CSIC). Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España).

baja solubilidad en magnesio líquido. Existen evidencias experimentales de que la presencia de zirconio en solución sólida mejora la resistencia frente a la corrosión del Mg, gracias a la formación de una capa de óxido que protege la aleación en atmósferas corrosivas^[5-7]. La figura 1 muestra el diagrama de equilibrio del sistema Mg-Zr, donde se comprueba la insolubilidad del circonio en magnesio líquido y una reacción peritética, a ≈ 926 K, para una concentración de circonio en magnesio de 3,801 % en masa. Este límite de solubilidad disminuye hasta el 0,24 % en masa, a 573 K. Esto, indica que la síntesis de aleaciones monofásicas de Mg-Zr con contenidos superiores al 0,24 % no se puede realizar por técnicas convencionales.

La Deposición Física en Fase Vapor, (PVD), es un método alternativo de síntesis, que permite preparar aleaciones monofásicas de sistemas inmiscibles, debido a que los elementos están físicamente separados. Esta técnica se ha utilizado satisfactoriamente para la obtención de aleaciones binarias Mg-X (X=Ti, Zr, V, Cr, Mn, Si, Ni, Fe, Ti)^[8-13]. Los resultados obtenidos muestran que se consigue un gran aumento del campo de la solución sólida y microestructuras finas. Sin embargo, las aleaciones así procesadas son metaestables. El conocimiento de su estabilidad térmica es uno de los parámetros más importantes para su posible aplicación industrial. Es necesario conocer la temperatura máxima a la que se puede emplear sin que se produzca la formación de segundas fases que pudieran actuar como pares galvánicos. Estudios de precipitación en aleaciones del sistema Mg-Ti, obtenidas también por PVD, muestran la formación de precipitados de titanio puro en la matriz de magnesio^[14-16]. Diplas *et al.*^[17] han evaluado la temperatura de

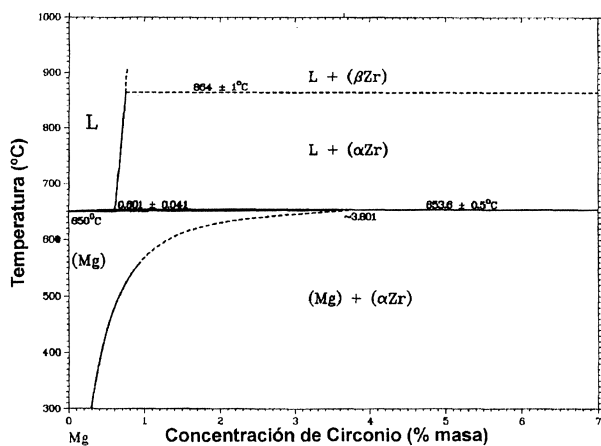


Figura 1. Diagrama de equilibrio del sistema Mg-Zr.

Figure 1. Equilibrium phase diagram of Mg-Zr system.

descomposición de la solución sólida de aleaciones del sistema Mg-XZr (X=2,3; 8; 10 % masa). Sin embargo, no se ha estudiado la evolución de la microestructura ni la morfología de los precipitados de circonio.

El objetivo del presente trabajo es el estudio, mediante microscopía electrónica de transmisión, de los cambios microestructurales de la aleación Mg-2,3 %wt Zr, producida por EB-PVD durante un calentamiento continuo. Además, se estudia la cinética del proceso de precipitación utilizando el análisis de Kissinger.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La aleación de magnesio de composición nominal Mg-2,3 % Zr (en masa) se obtuvo en QinetiQ mediante Deposición Física en Fase Vapor (PVD). El depósito, de 1,76 mm de espesor, se creció sobre un colector de aluminio a una temperatura de 415 K. Más detalles, sobre el crecimiento de estos depósitos, pueden obtenerse consultando el trabajo de Dodd y Gardiner^[8].

La caracterización microestructural del depósito en el estado *as-deposited* se realizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica. Asimismo, la estabilidad térmica de la aleación se siguió mediante calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

La preparación metalográfica de las muestras para microscopía óptica y electrónica consistió en un pulido mecánico, seguido de un electropulido, utilizando como electrolito una solución de 3 % ácido perclórico, 33 % butanol y 64 % metanol. Las muestras se examinaron en un microscopio JEOL JEM-2010 a 200 kV.

El equipo utilizado para hacer la calorimetría diferencial de barrido fue Perkin-Elmer System 4 Thermal Analyser. Los barridos se efectuaron en atmósfera de argón y a velocidades de calentamiento de 10, 20, 30 y 40 Kmin⁻¹. Se utilizó magnesio de alta pureza como material de referencia. Para obtener la línea de base se llevaron a cabo dos calentamientos. En el primero, se colocaron dos probetas de magnesio de alta pureza, de igual masa, en cada una de las cazoletas. En el segundo barrido, se reemplazó una de las probetas del magnesio por el material de estudio.

3. RESULTADOS

La figura 2 muestra el espectro de difracción de rayos X del depósito en el estado *as-deposited*, en la

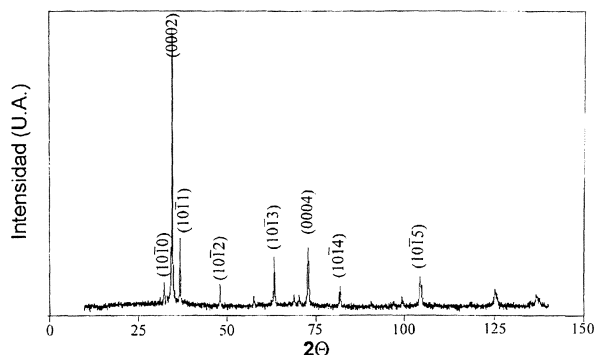


Figura 2. Espectro de difracción de rayos X del depósito en el estado de depósito (*as-deposited*).

Figure 2. X ray diffraction pattern of the alloy in the *as-deposited* condition.

dirección perpendicular a la dirección de crecimiento del depósito. Se puede observar que la máxima intensidad corresponde a la familia de planos (0002), cuando según la ficha del Powder Diffraction File debería ser el (1011). Esto indica que el depósito presenta una fuerte textura del plano basal. Los parámetros de red medidos mediante integración de los máximos de difracción son 0,320 y 0,520 nm para a y c, respectivamente. Si se comparan estos valores con los correspondientes a los del magnesio puro ($a=0,321$ y $c=0,521$ [18]), se observa que la diferencia es muy pequeña. Se puede concluir que los átomos de circonio en solución sólida, prácticamente, no distorsionan la matriz de magnesio.

La microestructura del depósito a través del espesor muestra granos alargados en la dirección de crecimiento del depósito (Fig. 3a). El diámetro de estos granos aumenta a medida que el depósito crece, es decir, desde el colector a la superficie libre. A mayores aumentos y mediante TEM, se observa en el interior de los granos una alta densidad de dislocaciones (Fig. 3b) y la presencia de nanoporos, especialmente, en frontera de grano (Fig. 3c). No se observaron partículas de segunda fase, lo que permite deducir que el circonio está en solución sólida.

Como se ha comentado anteriormente, la estabilidad térmica del depósito se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido, durante un calentamiento continuo, empleando velocidades de calentamiento diferentes. La figura 4 presenta las curvas de flujo de calor durante el calentamiento continuo de la aleación, a tres velocidades, 10, 30 y 40 Kmin^{-1} . Además, se incluye la curva del segundo calentamiento, a 30 Kmin^{-1} , de la misma muestra.

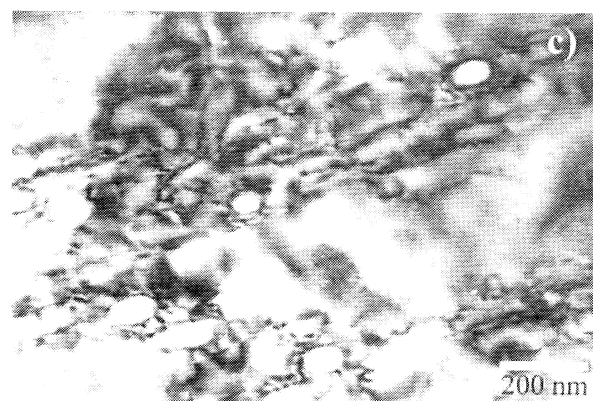
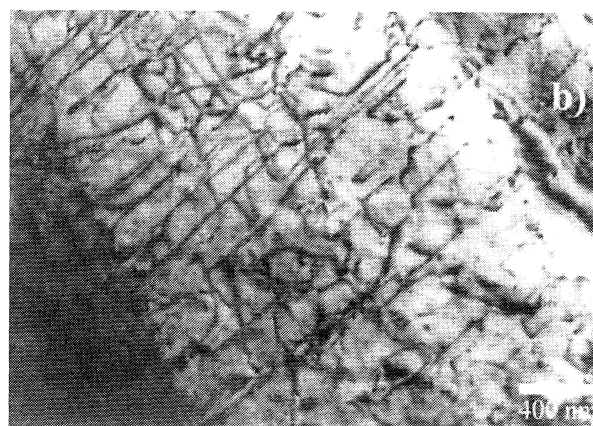
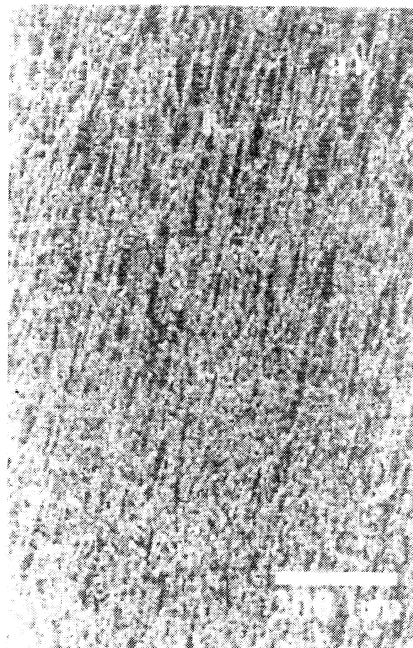


Figura 3. Sección metalográfica a través del espesor de la aleación Mg-2,3 %Zr en el estado de depósito (*as-deposited*). a) Metalografía óptica; b) y c) Imágenes de campo claro mostrando dislocaciones y nanoporos.

Figure 3. Metallographical section through the thickness of the alloy Mg-2.3 %Zr in the *as-deposited* condition. a) Optical micrograph; b) and c) Bright field images of the columnar grain structure showing dislocations and nanopores.

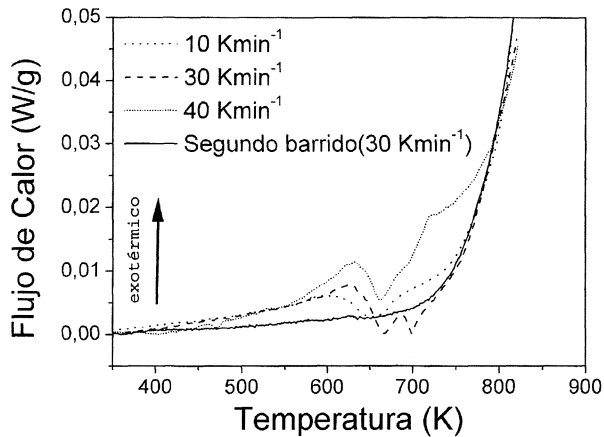


Figura 4. Evolución del flujo de calor a lo largo de un calentamiento continuo a 10,30 y 40 K min⁻¹.

Figure 4. Evolution of heat flow during a continuous heating at 10, 30 and 40 K min⁻¹.

El análisis de las tres curvas del primer calentamiento muestra tres accidentes exotérmicos claros: el primero, que aparece inmediatamente a continuación de la temperatura a la que se creció el depósito; el segundo, por encima de 600 K y caracterizado por un pico exotérmico; y, el tercero, que aparece por encima de 700 K y se manifiesta por un aumento prolongado del flujo del calor.

El primer accidente térmico que aparece en las tres curvas por encima de la temperatura de crecimiento del depósito, 415 K, y que se caracteriza por un aumento del flujo de calor (proceso exotérmico), se ha asociado a un proceso de restauración, de acuerdo con lo observado por otros autores^[7 y 19]. Para corroborar esta hipótesis, se sometió la muestra a un tratamiento isoterma, a 473 K, durante 2 h. El estudio al TEM de la muestra indicó que, efectivamente, se había producido la reorganización de las dislocaciones en celdas (Fig. 5), lo que comúnmente ocurre en los primeros estadios en un proceso de restauración.

La segunda transformación exotérmica, caracterizada en las curvas de calentamiento por un pico, se ha relacionado con la precipitación del circonio en la matriz de magnesio. En la figura 4, se observa que la temperatura del pico varía con la velocidad de calentamiento, aumentando a medida que aumenta ésta, como es común en un proceso activado térmicamente, como es la precipitación. En la tabla I se presentan las temperaturas del pico exotérmico para las cuatro velocidades de barrido empleadas en el estudio.

El análisis de Kissinger es un procedimiento que se utiliza habitualmente para determinar la

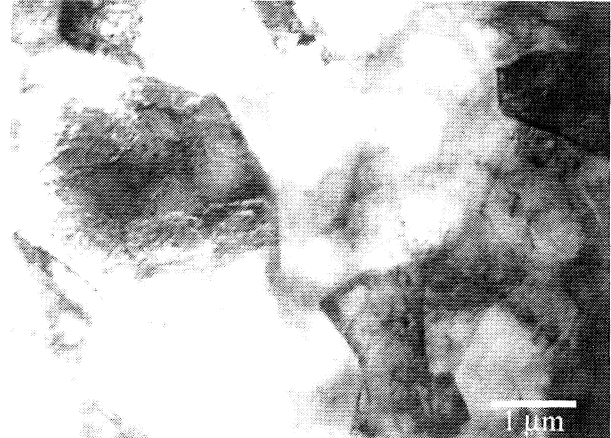


Figura 5. Imagen de campo claro de la aleación tras un recocido isoterma a 473 K durante 2 h, mostrando la presencia de celdas en el interior de los granos.

Figure 5. Bright field image of the alloy after an isothermal treatment at 473 K during 2 h, showing cells inside of grains.

Tabla I. Temperatura del pico de precipitación para las distintas velocidades de calentamiento utilizadas en las curvas de DSC

Table I. Precipitation peak temperature of each DSC scan

Velocidad de calentamiento (Kmin ⁻¹)	T _{pico} (K)
10	602
20	612
30	624
40	630

energía de activación para el proceso de precipitación^[20], a partir de la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\Phi}\right) \approx \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{RK_0}\right) \quad (1)$$

donde, E es la energía de activación para el proceso de precipitación, T_p es la temperatura del máximo para cada velocidad, K₀ es el factor pre-exponencial, R es la constante universal de los gases y Φ es la velocidad de calentamiento. Por tanto, la energía de activación para la transformación se obtiene de la pendiente del ajuste lineal al representar ln(T_p²/Φ) en función de 1/T_p. Este análisis se ha utilizado para calcular los valores de la energía de activación para la precipitación del circonio en magnesio y el factor pre-exponencial, k₀, (Fig. 6),

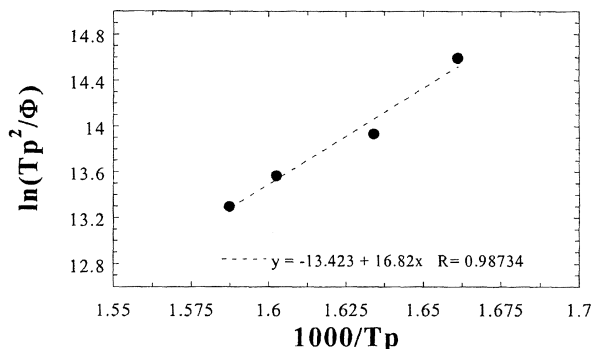


Figura 6. Análisis de Kissinger del pico de precipitación del DSC.

Figure 6. Kissinger analysis of the precipitation peak observed in the DSC.

obteniéndose valores de 139 kJmol^{-1} y $1,13 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Para conocer la morfología de los precipitados, se procedió a la observación de la microestructura del material tras un tratamiento térmico a 624 K, durante 1 h. En la imagen de campo claro de la figura 7, se observa que los precipitados tienen forma de placas. Hay que resaltar que en el diagrama de difracción de electrones tomado en esa área, no aparecen *spots* de difracción extras debido a la presencia de los precipitados. Esto se observa claramente en el SAED de la figura 7, correspondiente al eje de zona $[1\bar{1}\bar{2}0]$. Los precipitados son paralelos entre sí y al plano basal de la matriz de magnesio.

Finalmente, en las curvas de calorimetría de la figura 4 se observa, por encima del pico de precipitación, un aumento progresivo del flujo de calor. Este fenómeno exotérmico se ha asociado a un proceso de oxidación, tal como sugiere el aspecto que presenta la superficie de la muestra después de un calentamiento continuo, corroborado por las observaciones al microscopio electrónico de barrido. La figura 8 es una imagen de electrones secundarios del depósito, tras un calentamiento a 30 Kmin^{-1} . Claramente, se observa la presencia de una capa que presentaba un enriquecimiento en oxígeno, según se comprobó mediante dispersión de energía.

4. DISCUSIÓN

La microestructura de la aleación, caracterizada por un grano alargado en la dirección de crecimiento, es típica de la zona I del modelo de zonas de Movchan y Demchishin^[21 y 22]. Estos autores, depositando diferentes materiales a distintas

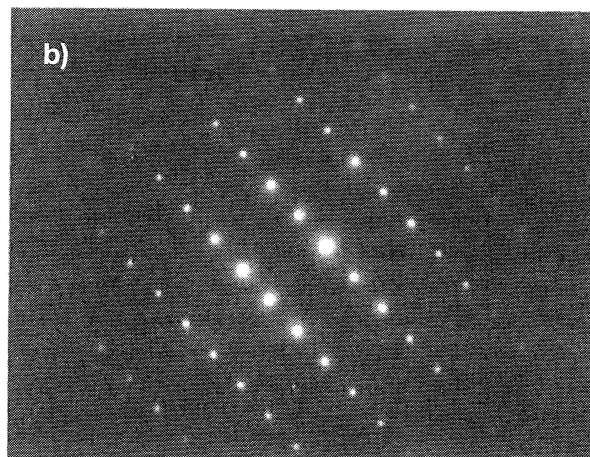


Figura 7. Microestructura de la muestra tras un tratamiento isoterma a 623 K durante 1 h. a) Imagen de campo claro donde se observan precipitados en forma de placas. b) Diagrama de difracción de electrones. Eje de zona $[1\bar{1}\bar{2}0]$.

Figure 7. Microstructure of the sample after and isothermal treatment at 623K during 1 h. a) Bright field image showing plate-like precipitates b) SAED pattern of the same area in the $[1\bar{1}\bar{2}0]$ zone axis.

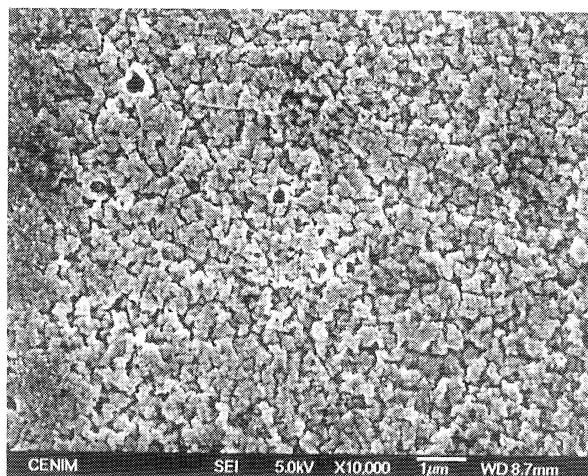


Figura 8. Imagen de electrones secundarios de la superficie de la muestra tras un calentamiento a 10 Kmin^{-1} .

Figure 8. Secondary electron image of the sample after the DSC scan at 10 Kmin^{-1} .

temperaturas, observaron que las microestructuras se pueden dividir en tres zonas según la razón T_c/T_f (donde T_c y T_f son las temperaturas del colector o de deposición y de fusión del material, respectivamente). La zona I, a la cual pertenece esta aleación depositada alrededor de 415 K, se encuentra en el intervalo $0 < T_c/T_f < 0,3$. En este intervalo, el átomo que llega a la superficie pierde rápidamente su energía cinética y queda completamente pegado a ella, sin que se pueda producir ningún proceso de difusión. El rápido enfriamiento del depósito, debido a la baja temperatura del colector, provoca la concentración de una gran densidad de defectos, entre los que se pueden destacar nanoporos en fronteras de grano y una alta densidad de dislocaciones (Fig. 3b y 3c). El crecimiento del depósito en la Zona I induce la solución sólida de los átomos de circonio, a costa de una alta densidad de defectos. El depósito, durante su crecimiento, desarrolla una intensa textura del plano basal tal como se mostraba en la figura 2. Estudios realizados en trabajos anteriores^[23 y 24] permiten concluir que se trata de una textura de fibra con el plano basal perpendicular a la dirección del crecimiento del grano.

Las transformaciones exotérmicas aparecidas durante el calentamiento continuo de la aleación, se han asociado con los procesos de restauración, precipitación de circonio en la matriz de magnesio y, finalmente, un fenómeno de oxidación. El fenómeno de restauración, que suele ocurrir antes de la recristalización, da cuenta del cambio de propiedades que experimenta un material tratado térmicamente tras haber sido deformado, por ejemplo, después de un proceso de laminación. Sin embargo, no sólo los materiales deformados restauran sino que, también, se puede usar este término para aplicarlo a la evolución que tiene lugar en materiales procesados por técnicas de no-equilibrio, en los cuales se hayan generado una alta densidad de defectos durante su obtención. Así, los materiales crecidos por PVD a bajas temperaturas de colector, muestran una elevada densidad de dislocaciones (Fig. 3b). Durante el calentamiento continuo, algunas de estas dislocaciones se eliminan durante su reagrupación hacia una situación más estable. Ello, da lugar a un aumento del flujo de calor en el DSC, a temperaturas por encima de la temperatura de deposición^[7,15 y 19]. Al ser irreversible esta transformación, el fenómeno no aparece en el segundo barrido de DSC (Fig. 4).

Se ha comprobado, mediante MET, que el pico del DSC que aparece por encima de 600 K en las

curvas de calentamiento, corresponde a la precipitación del circonio en la matriz de magnesio. Los núcleos de la fase circonio se forman por fluctuaciones de composición que ocurren, estadísticamente, en la matriz sobresaturada. Suponiendo que los efectos de coherencia elástica alrededor de los precipitados son despreciables durante la nucleación, la energía de activación para la formación de un núcleo crítico ΔG^* , viene definida por la siguiente expresión^[25 y 26]:

$$\Delta G^* = \frac{A^3}{(RT)^2 \ln[(C_m/C_0)]^2} \quad (2)$$

donde, C_m es la concentración media de soluto en la matriz, C_0 es la concentración de soluto en equilibrio (dado por el diagrama de equilibrio), R , la constante de los gases y A , una constante. Debido a la baja solubilidad del circonio en magnesio ($C_0 \ll C_m$), se puede deducir que la barrera para la nucleación de estos precipitados es muy pequeña. Esta pequeña energía de activación explicaría la alta densidad de núcleos que se observa mediante TEM. Además, en los depósitos crecidos por PVD, las vacantes y aglomerados de vacantes tienen una gran importancia, incorporándose fácilmente durante el proceso. Su concentración aumenta a medida que aumenta la velocidad de deposición y disminuye la temperatura del colector^[27], como es este caso. Por lo cual, se puede suponer que los lugares de nucleación de estos precipitados van a ser los aglomerados de vacantes, lo mismo que en el caso de las aleaciones Mg-Ti producidas por PVD^[15].

Los precipitados de circonio tienen forma de placas prismáticas, aunque, como se ha mostrado en la figura 7, no producen *spots* de difracción. Para explicar por qué estos precipitados no generan *spots*, se ha simulado el diagrama de difracción en el eje de zona $[11\bar{2}0]$, suponiendo que existe una relación de epitaxia entre los precipitados de circonio y la matriz de magnesio: $[0001]_{Zr} \parallel [0001]_{Mg}$ y $[11\bar{2}0]_{Zr} \parallel [11\bar{2}0]_{Mg}$. Este diagrama simulado que se presenta en la figura 9 es igual al experimental mostrado en la figura 7. Debido a que los parámetros de red del magnesio y del circonio son similares y ambos elementos tienen la misma red cristalina (hexagonal compacta), los *spots* de difracción de ambas fases aparecen superpuestos.

Cabe mencionar que en la curva de calentamiento de 30 Kmin^{-1} se observa, a continuación del pico de precipitación, la presencia de otro pico exotérmico pequeño. Se estima que esta

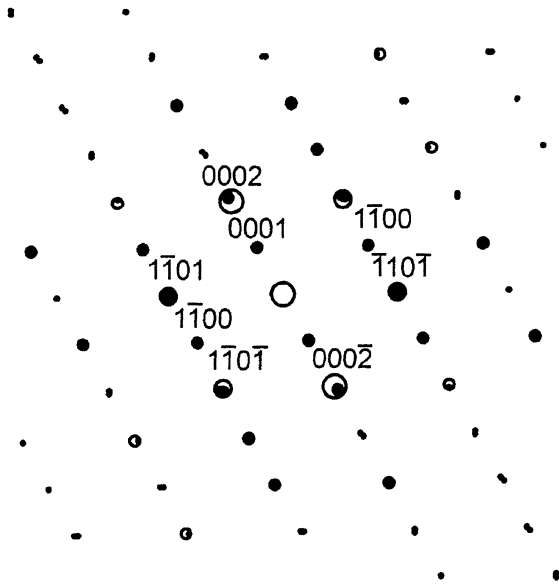


Figura 9. Simulación del diagrama de difracción del eje de zona $[11\bar{2}0]$ suponiendo una relación de epitaxia entre los precipitados y la matriz dada por $[0001]_{Zr} \parallel [0001]_{Mg}$ y $[11\bar{2}0]_{Zr} \parallel [11\bar{2}0]_{Mg}$.

Figure 9. Simulation of the SAED pattern of the $[11\bar{2}0]$ zone axis assuming an epitaxial relationship between matrix and Zr precipitates given by $[0001]_{Zr} \parallel [0001]_{Mg}$ and $[11\bar{2}0]_{Zr} \parallel [11\bar{2}0]_{Mg}$.

transformación, de existir, debería haber aparecido, más claramente, durante el calentamiento de la muestra a 40 Kmin^{-1} . Dado que esto no ha sido así, se ha asociado a un artefacto. No obstante, estudios anteriores realizados en la aleación Mg-12Ti, procesada por PVD, indicaron que la precipitación de titanio tenía lugar en dos fases: la primera, correspondía a la precipitación coherente de titanio; y, la segunda, al crecimiento de los precipitados en la dirección $[0001]$. Esta descomposición de la solución sólida de magnesio podría ser similar en la aleación Mg-2,3 % Zr, aunque la menor concentración de aleante y la similitud que existe entre el átomo de circonio y el de magnesio podría explicar que el flujo de calor generado durante el crecimiento de los precipitados fuera tan pequeño que la señal quedara prácticamente enmascarada.

En el capítulo de resultados, se calculó la energía de activación para la precipitación, mediante el análisis de Kissinger. Esta energía aparente se puede relacionar con las energías de activación para la nucleación y el crecimiento de los precipitados, según la siguiente expresión^[28]:

$$nE = pE_{\text{nuc}} + mE_{\text{cre}} \quad (3)$$

con $n=p+m$

donde, E_{nuc} y E_{cre} son las energías de activación para la nucleación y el crecimiento de los precipitados, respectivamente, n es el exponente de Avrami, m es un número entero o semientero entre $1/2$ y 3 , que depende del mecanismo de crecimiento y la dimensionalidad de los precipitados, y , p toma valor 0 , si hay núcleos pre-existentes (solo crecimiento), y valor 1 , cuando se requiere nucleación. Asumiendo que la nucleación heterogénea se produce en una etapa previa al crecimiento cristalino, lo que equivale a considerar que el proceso exotérmico observado por DSC es debido al crecimiento de núcleos pre-existentes (y además es conforme con la observación por TEM de una elevada densidad de núcleos), resulta que $p=0$. Por tanto, la energía de activación obtenida por el método de Kissinger es muy próxima a la energía de crecimiento cristalino de los precipitados. Con esta aproximación, la energía de difusión de los átomos de circonio en la matriz de magnesio tiene un valor aproximado de 138 kJmol^{-1} , similar a la energía de autodifusión del magnesio (135 kJmol^{-1})^[29]. Este resultado parece bastante lógico dado que los átomos de magnesio y circonio tienen el mismo radio atómico ($0,160 \text{ nm}$)^[30].

Finalmente, el incremento de flujo de calor observado por encima de la reacción de precipitación, es decir, por encima de 700 K , se asocia a la oxidación del depósito, lo que está de acuerdo con las observaciones de Diplas *et al.*^[7 y 10]. Estos autores concluyeron que adiciones de estos elementos aumentan la velocidad de oxidación del magnesio puro. Estudios complementarios realizados por los autores de este trabajo, sobre el comportamiento a la oxidación de esta aleación mediante termogravimetría^[31] indican que la presencia de poros en frontera de grano facilita la rápida penetración de oxígeno a lo largo de éstas. Estos defectos y la presencia de precipitados de circonio son los responsables del mal comportamiento a la oxidación de estos depósitos.

5. CONCLUSIONES

En este estudio se analizó la microestructura y la estabilidad térmica de la aleación Mg-2,3 wt% Zr producida por Deposición Física en Fase Vapor (PVD), obteniendo las siguientes conclusiones:

- La microestructura del depósito está caracterizada por un grano alargado en la dirección de crecimiento. Este grano crece con la familia de planos (0001) perpendicular a la dirección de

- crecimiento del depósito, lo que le confiere una fuerte textura de fibra del plano basal. Los átomos de circonio están en solución sólida, en la matriz de magnesio.
- Durante un calentamiento continuo se observaron tres transformaciones isotermales: restauración, precipitación del circonio en la matriz de magnesio y, finalmente, un fenómeno de oxidación.
 - La descomposición de la solución sólida se produce por encima de 600 K, precipitando el circonio en forma de placas prismáticas con una relación de epitaxia con la matriz, dada por: $[0001]_{Zr} \parallel [0001]_{Mg}$ y $[1\bar{1}\bar{2}0]_{Zr} \parallel [1\bar{1}\bar{2}0]_{Mg}$.
 - La energía de activación para el crecimiento de los precipitados de circonio es de 138 kJmol^{-1} , cercana a la energía de autodifusión del magnesio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los Drs. S.B. Dodd, S. Morris y R.C. Piller, de Structures and Materials Centre, QinetiQ, Farnborough (UK), por la síntesis y suministro de los depósitos, así como por su valiosa información sobre las condiciones del proceso. Al Dr. J.M^º Badía y J.M. Autoranz, de la ETSIA, por su colaboración en la realización de los DSC. Este trabajo ha sido financiado por la CICYT Proyecto MAT 981620-CE.

REFERENCIAS

- [1] F. SOMMER, F. HEHMANN, H. JONES y R.G. EDYVEAN, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 2.369-2.379.
- [2] S. KRISHNAMURTHY, K. KHOBALD, E. ROBERTSON y F.H. FROES, *Mater. Sci. Eng.* 99 (1988) 507-511.
- [3] F. SOMMER, F. HEHMANN y H. JONES, *J. Less-Common Met.* 159 (1990) 237-259.
- [4] D.S. AHMED, R.G.J. EDYVEAN, C.M. SELLARS y H. JONES, *Mater. Sci. Tech.* 6 (1990) 469-474.
- [5] M. MURAKAMI, *Acta Metall.* 26 (1978) 175-183.
- [6] R. SUBRAMANIAN, S. SIRCA y J. MAZUMDER, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 951-956.
- [7] S. DIPLAS, P. TSAKIROPOULOS y R.M.D. BRIDSON, *Mater. Sci. Tech.* 15 (1999) 1.349-1.357.
- [8] S.B. DODD y R.W. GARDINER, *Proc. of the Third International Magnesium Conference*, eds. G. W. Lorimer, The Institute of Metals, Manchester, 1996, pp. 271-284.
- [9] S.B. DODD, S. MORRIS y R.W. GARDINER, *Proc. of Magnesium Alloys and their Applications*, eds. B. L. Mordike and K. U. Kainer, Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 1998, pp. 375-380.
- [10] S. DIPLAS, P. TSAKIROPOULOS y R.M.D. BRIDSON, *Mater. Sci. Tech.* 14 (1998) 689-698.
- [11] K.R. BALDWIN, D.J. BRAY, G.D. HOWARD y R.W. GARDINER, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 937-943.
- [12] M. SUZUKI, T. TANAKA y K. KAWABATA, *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 21-23.
- [13] S. MORRIS, S.B. DODD, P.J. HALL, A.J. MACKINNON y L.E. BERLOUIS, *J. Alloy. Comp.* 293-295 (1999) 458-462.
- [14] K.E. BAGNALL, P.G. PARTRIDGE, J.W. STEED, S.B. DODD y R.W. GARDINER, *Proc. of the Third International Magnesium Conference*, eds. G. W. Lorimer, The Institute of Metals, Manchester, 1996, pp. 299-312.
- [15] G. GARCÉS y P. ADEVA, *Phil. Mag.* 82 4 (2002) 699-714.
- [16] G. GARCÉS, P. PÉREZ y P. ADEVA, *Scr. Mater.* 45 (2001) 1.001-1.007.
- [17] S. DIPLAS, P. TSAKIROPOULOS y R.M.D. BRIDSON, *Mater. Sci. Tech.* 15 (1999) 1.359-1.372.
- [18] C.S. ROBERT, *Magnesium and its alloys*, John Wiley & Sons, New York, 1960, p. 108.
- [19] J.P. CHU, C.H. CHUNG, P.Y. LEE, J.M. RIGSBEE y J.Y. WANG, *Metall. Mater. Trans. A.* 29A (1998) 647-658.
- [20] E.J. MITTEMEIJER, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 3.977-3.987.
- [21] B.A. MOVCHAN y A.V. DEMCHISHIN, *Phys. Metal. Metallogr.* 28 (1969) 83-90.
- [22] J.A. THORNTON, *Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239-260.
- [23] G. GARCÉS, M.C. CRISTINA, M. TORRALBA y P. ADEVA, *J. Alloy. Comp.* 309 (2000) 229-238.
- [24] G. GARCÉS y P. ADEVA, *J. Mater. Res.* 17 3 (2002) 614-619.
- [25] A. DESCHAMPS y Y. BRECHET, *Acta Mater.* 47 (1998) 293-305.
- [26] Ø. GRONG y O.R. MYHR, *Acta Mater.* 48 (2000) 445-452.
- [27] X.W. ZHOU, R.A. JOHNSON y H.N.G. WADLEY, *Acta Mater.* 45 (1997) 4.441-4.452.
- [28] J. VÁZQUEZ, C. WAGNER, P. VILLARES y R. JIMÉNEZ-GARAY, *Acta Mater.* 44 (1996) 4.807-4.813.
- [29] H.J. FROST y M.F. ASHBY, *Deformations Mechanism Maps*, Pergamon, Oxford, 1982, 44.
- [30] E.A. BRANDES y G.B. BROOK, *Smithells Metals Reference Book*, Butterworth-Heinemann Ltd, England, 1992.
- [31] P. PÉREZ, G. GARCÉS y P. ADEVA, *Oxid. Met.* 8 (2002) 607-621.