

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES
E INGENIERÍA METALÚRGICA



TESIS DOCTORAL

**Corrosión de aleaciones ligeras. Procesado por vía
semi-sólida, adición de Nd y tratamientos de
anodizado avanzados**

**Corrosion of light alloys. Semi-solid processing, Nd
addition and advanced anodizing treatments**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Beatriz Mingo Román

DIRECTORES

Raúl Arrabal Durán
Ángel Pardo Gutiérrez del Cid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



**Corrosión de aleaciones ligeras.
Procesado por vía semi-sólida, adición de
Nd y tratamientos de anodizado avanzados**

**Corrosion of light alloys. Semi-solid processing, Nd
addition and advanced anodizing treatments**

TESIS DOCTORAL

Beatriz Mingo Román

DIRECTORES

Dr. Raúl Arrabal Durán

Dr. Ángel Pardo Gutiérrez del Cid

Madrid, 2016

A Stefano

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de tesis, a Raúl por toda su ayuda, consejo y su especial seguimiento en todo momento. A Ángel por su gran atención, preocupación por mi progreso y por enseñarme la importancia de la organización y planificación en los proyectos.

A todo el grupo de investigación, a Endge, por sus recomendaciones, buena disposición y, en especial, por su aportación más British a cualquier redacción. A Concha, por encargarse maravillosamente de todos los trámites, por la espontaneidad y optimismo que transmite. A Marta, el mejor ejemplo de esfuerzo y constancia, por su alegría y pequeños detalles que hacen que la vida sea un poco más bonita.

A Ana, no solo por proporcionarme las mejores aleaciones globulares, sino por su compañía, apoyo y consejos durante estos años.

A Peter Skeldon, por darme la oportunidad de colaborar con un excelente grupo, por las horas que me ha dedicado y por todo lo que me ha enseñado sobre el anodizado.

A Javi y a Pedro, sin su ayuda estos últimos meses habrían sido infinitamente más duros. A todos los alumnos que han pasado por el laboratorio y, en especial, a Adelio, por su esfuerzo y entrega en cada una de sus tareas, sus ganas de aprender sólo motivan las ganas de enseñar.

A Jorgito, Ernesto y Piedad, por su apoyo y confianza, por hacer que los días no parezcan de trabajo.

A todo el Departamento de Materiales, a Miguel, Jesús, Gerardo e Isabel, por vuestra completa disposición.

Además me gustaría agradecer a mi familia, mis padres y hermanos. En especial a Paloma, Teresa y Blanca, por ser mis amigas, mis mejores confidentes y mi punto de apoyo, porque sois mis hermanas. A Paco, mi primer referente en la ciencia, ejemplo en cualquier aspecto de la vida, hermano para mí. A la Familia Finazzi, especialmente a Elsa y Carlos, por aceptarme y acogirme como una más de la familia.

Por último a Stefano, mi vida, mi amor.

ÍNDICE

SUMMARY	i
RESUMEN	vii
LISTA DE PUBLICACIONES	x
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	xii
LISTADO DE ACRÓNIMOS.....	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	3
1.2. Corrosión de aleaciones de aluminio	5
1.2.1. Características generales	5
1.2.2. Fundamentos de la corrosión del aluminio	8
1.3. Corrosión de aleaciones de magnesio	17
1.3.1. Características generales	17
1.3.2. Fundamentos de la corrosión del magnesio	20
1.4. Procesado por vía semi-sólida	28
1.4.1. Características generales	28
1.4.2. Métodos de obtención de microestructuras globulares	31
1.5. Tratamientos superficiales	36
1.5.1. Anodizado de aleaciones de aluminio	37
1.5.1.1. Generalidades	37
1.5.1.2. Anodizado de aleaciones Al-Cu	39
1.5.2. Oxidación electrolítica con plasma	41
1.5.2.1. Generalidades	41
1.5.2.2. OEP de materiales base magnesio	44
2. OBJETIVOS.....	49
3. MATERIALES Y MÉTODOS	53
3.1. Materiales de partida	55
3.2. Preparación superficial	57
3.2.1. Desbaste y pulido.....	57
3.2.2. Tratamientos superficiales.....	58
a) Anodizado convencional.....	58
b) Tratamiento de Oxidación Electrolítica con Plasma	59
3.3. Técnicas de caracterización	59
3.3.1. Microscopía óptica y electrónica	59

3.3.2.	Microscopía de variación de foco 3D.....	61
3.3.3.	Microscopía de sonda Kelvin (scanning Kelvin probe force microscopy, SKPFM).....	62
3.3.4.	Microscopia electrónica de barrido de seccionamiento en serie (serial block-face scanning electron microscopy, SBSEM)	63
3.3.5.	Difracción de Rayos X (DRX).....	64
3.3.6.	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	65
3.3.7.	Espectrometría de retrodispersión de Rutherford (Rutherford backscattered spectrometry RBS) y análisis de reacciones nucleares (nuclear reaction analysis, NRA)	66
3.3.8.	Dureza y microdureza Vickers.....	67
3.3.9.	Rugosidad.....	67
3.3.10.	Espesor de los recubrimientos.....	68
3.3.11.	Análisis de imagen.....	68
3.4.	Evaluación de la resistencia a la corrosión	69
3.4.1.	Ensayos gravimétricos.....	69
3.4.2.	Ensayos de evolución de hidrógeno	70
3.4.3.	Ensayos de corrosión cíclicos (PV1210)	71
3.4.4.	Ensayos de polarización cíclica	72
3.4.5.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	74
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	77
4.1.	Modificación del método de procesado	79
	Publicación I.....	81
	Publicación II.....	109
	Publicación III.....	125
	Discusión integradora Publicaciones I, II y III.....	145
4.2.	Incorporación de Nd como aleante minoritario	161
	Publicación IV.....	163
	Publicación V.....	175
	Discusión integradora: Publicaciones IV y V	199
4.3.	Tratamientos de anodizado avanzados	211
	Publicación VI.....	213
	Publicación VII.....	229
	Discusión Integradora Publicaciones VI y VII	247
5.	CONCLUSIONS/CONCLUSIONES.....	261
6.	REFERENCIAS.....	271
7.	ANEXOS	283

SUMMARY

Background

The European Union environmental policy has resulted in a number of restrictions that directly affect the transport industry. For instance, in the automotive industry, the total emissions of combustion gases from passenger vehicles have been limited to 95 g CO₂/km by 2020. Additionally, a list of potentially dangerous chemicals that must be removed from the market before 2018 has been established. Chromic acid, which is the main component of electrolytes used for anodising in aircraft, has been included in this list. These limitations are a great challenge for the transport industry since new materials and alternative surface treatments should be developed in order to meet the requirements in a relatively short period of time.

Since weight and fuel consumption are directly related, vehicle manufacturers have chosen to replace traditional materials such as steel, for lighter ones. Aluminium and magnesium are the lightest among the structural materials, have excellent properties and are easily recycled. These advantages make them particularly interesting for the transport industry. From the corrosion point of view, aluminium behaviour is outstanding; however the addition of alloying elements for improving its mechanical properties may reduce its corrosion resistance due to the formation of electrochemically active secondary phases, among other factors. Magnesium and its alloys are highly susceptible to corrosion in aggressive environments due to their active nature and to its low tendency to form passive layers. Thus, surface treatments are a common practice in those applications where it is intended to maximize the working life of the material.

Objectives

In this work, three possible strategies are presented for improving the corrosion resistance of light alloys that, independently or combined, could overcome the above mentioned obstacles in order to facilitate their complete implementation in the transport industry.

Modification of the processing route. The replacement of traditional casting processes by semi-solid metal processing results in homogeneous and defect-free microstructures that considerably improve the corrosion and mechanical resistance of the alloy. Additionally, this

relatively new technique allows the reduction of the manufacturing costs, mainly due to the considerably high energy savings.

Incorporation of Nd as minor alloying element. Alloy design may enhance corrosion resistance due to the ability of certain elements, such as Nd, to refine the microstructure, minimize the electrochemical activity and to improve the protective properties of the surface oxides.

Advanced anodizing treatments. Surface engineering results in the formation of ceramic coatings with enhanced properties. Anodising is one of the most extended techniques for metal surface modification which creates coatings of high hardness and excellent corrosion and wear resistance. Additionally, it has served as the basis for new and environmentally friendly electrolytic methods including plasma electrolytic oxidation (PEO). The latter uses elevated voltages which results in the formation of a high number of microdischarges over the metal surface. In those locations, extremely high values of temperature and pressure are achieved leading to the formation of ceramic coatings with enhanced properties compared to the ones obtained by anodising.

Materials and methods

Aluminium alloy A356 (Al-Si) and magnesium alloy AZ91 (Mg-Al-Zn) are the main focus of investigation in the present thesis. The alloys were modified via semisolid processing route or addition of Nd in order to improve their corrosion resistance. Other studied materials include AZ91/SiC composites and an Al-Cu model alloy surface treated by plasma electrolytic oxidation and conventional anodizing, respectively. A wide range of techniques, including SEM, TEM, AFM, SBSEM, SKPFM, RBS, NRA and XRD, have been used for surface and microstructure characterization. Corrosion testing includes gravimetric and electrochemical measurements (mass loss, hydrogen evolution, atmospheric cyclic testing, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy).

Results

The results presented in this thesis are separated in three chapters and each of them compiles the publications that the findings have resulted in as well as an additional summarizing discussion.

In the first chapter, **Modification of the processing route**, semi-solid A356 and AZ91 alloys are thoroughly characterized (Figure 1a) and the corrosion resistance and morphology are evaluated in saline environment and compared to the same traditional gravity cast alloys. The modification of the processing route leads to a reduction in the corrosion rate of ~60 % and ~90 % for A356 and AZ91, respectively. In case of A356 aluminium alloy, this improvement is attributable to two factors: microstructural refinement and decreased intensity of the galvanic couples formed between secondary phases and the matrix as a consequence of the lower compositional segregation within the α -Al matrix. The 3D analysis performed by SBSEM provided additional information about the corrosion morphology (Figure 1b). In case of AZ91 magnesium alloy, such impressive improvement in the corrosion rate is mainly due to the morphological change of the β phase from independent particles in the *as-cast* alloy to a highly interconnected network with an improved barrier effect in the semi-solid one (Figure 1c).

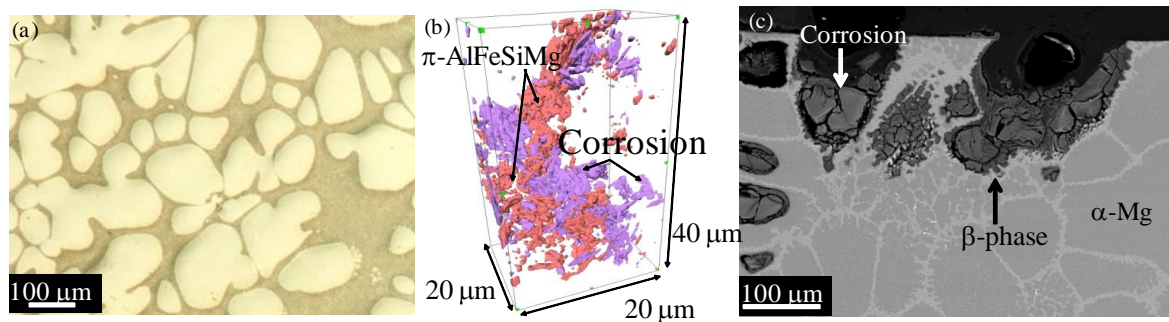


Figure 1 (a) Optical micrograph of A356RC semi-solid alloy, (b) 3D reconstruction of corrosion attack of A356 semi-solid alloy and (c) SEM cross section of the corrosion attack of AZ91 semi-solid alloy

In the second chapter, **Incorporation of Nd as minor alloying element**, the corrosion resistance of *as-cast* A356 and AZ91 alloy with small incorporations of Nd is evaluated. In both alloys, the corrosion resistance is improved, which is associated with Nd ability to refine the microstructure and to diminish the cathodic behaviour of secondary phases (Figure 2). In this study, special attention is given to new phases formed as a consequence of Nd incorporation which have been characterized by TEM and SKPFM. Additionally, the corrosion product layer has been analyzed by XPS.

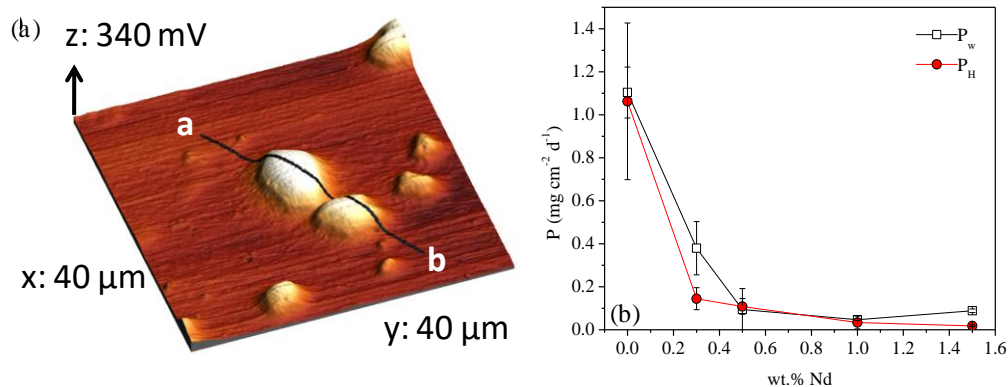


Figure 2 (a) Surface potential map of a selected area of A356Nd alloy and (b) Variation of the corrosion rate of AZ91 alloy with Nd content, calculated from H_2 evolution (P_H) and mass loss (P_w) tests

In the third chapter, *Advanced anodizing treatments*, two different types of treatments are performed, a conventional anodizing of a model Al0.75Cu alloy (Figure 3a) at low voltages in sulphuric acid, and a PEO treatment of AZ91/SiC/010p composite material at high voltages in a neutral electrolyte (Figure 3b). In the first one, the influence of Cu in solid solution and voltage on the efficiency of the process is evaluated. It has been observed that Cu is incorporated into the coating as metal nanoparticles when anodizing at 2 V, while it is oxidized at 4 and 8 V (obtained by NRA and RBS). In case of composite materials, the wear resistance increases with the volume fraction of SiC at the expense of a diminution of the corrosion resistance. This is attributable to the cathodic behaviour of SiC particles and to the disruption that these particles provoke on the continuity of the β phase. PEO coating improve both tribological and corrosion properties of AZ91/SiC/010p, although increasing amounts of SiC additions result in a diminution of the properties. This can be associated with the heterogeneities that these particles create in the coating together with their large size.

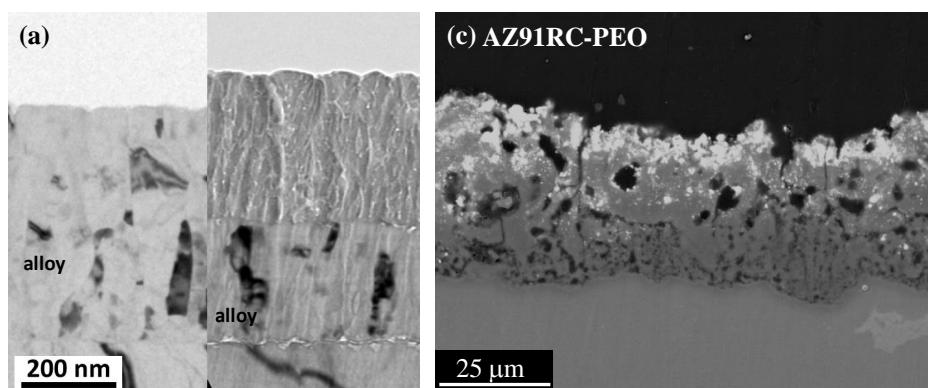


Figure 3 (a) TEM micrographs of Al-0.75 at. %Cu alloy in a as-deposited condition and (b) following anodizing in sulphuric acid. (c) SEM micrograph of PEO AZ91 magnesium alloy after PEO process in phosphate based electrolyte

Conclusions

Semi-solid metal processing of A356 and AZ91 results in homogeneous globular microstructures and decreases the corrosion rate in saline environments up to 60 and 90 %, respectively compared to the traditional cast alloys.

The addition of Nd to the gravity cast A356 and AZ91 alloys refines the microstructure and forms new Nd-rich intermetallics with reduced electrochemical activity. This results in an improved corrosion resistance, particularly for AZ91 magnesium alloy.

The efficiency of the anodizing of Al-0.75Cu alloys increases with the applied potential with great influence of Cu. PEO coatings improve the corrosion and wear resistance of magnesium composites compared with non-coated materials.

RESUMEN

La política medioambiental de la Unión Europea ha impuesto una serie de restricciones que afectan de forma directa a la industria del transporte. Así por ejemplo en automoción, ha limitado la cantidad de emisiones de gases de combustión en vehículos ligeros de pasajeros (95 g CO₂/km para el 2020). Además ha establecido un listado de compuestos químicos potencialmente dañinos para la salud y medioambiente que deben ser retirados antes de 2018. Entre ellos se encuentran el ácido crómico, componente básico de los electrolitos empleados en el anodizado de aleaciones de aluminio en la industria aeronáutica. Estas limitaciones presentan un gran desafío para la industria del transporte, ya que debe ser capaz de encontrar nuevos materiales y tratamientos superficiales alternativos a los procesos actuales con el fin de alcanzar los requerimientos exigidos en un plazo relativamente corto de tiempo.

Dada la relación directa que existe entre el consumo y la masa del vehículo, no es de extrañar que una de las medidas tomadas por los principales fabricantes de automóviles sea la sustitución de materiales tradicionales, como el acero, por otros más ligeros. El aluminio y el magnesio son los más ligeros de los metales estructurales. Esto, unido a las excelentes propiedades que presentan sus aleaciones y a su buena reciclabilidad, los sitúa como candidatos excepcionales para su empleo en automoción y, en general, en la industria del transporte. Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, las propiedades del aluminio puro son excelentes, sin embargo la incorporación de elementos aleantes necesarios para mejorar el comportamiento mecánico pueden reducir considerablemente su resistencia a la corrosión debido, entre otras razones, a la formación fases secundarias de diferente naturaleza electroquímica. El magnesio puro y sus aleaciones presentan una elevada susceptibilidad a la corrosión en medios agresivos debido a su propia naturaleza activa y su poca tendencia a la formación de películas pasivas de carácter protector. Por tanto, es habitual recurrir al empleo de tratamientos superficiales cuando se pretende garantizar una duradera vida en servicio de las aleaciones comerciales de aluminio y magnesio.

En el presente trabajo se abordan tres posibles estrategias para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones ligeras A356 (Al-Si) y AZ91 (Mg-Al-Zn) que, de forma individual o combinada, permiten afrontar los obstáculos comentados para posibilitar su implantación definitiva en la industria del transporte.

Modificación del método de procesado. La sustitución de los procesos tradicionales de moldeo por métodos de procesado en estado semi-sólido permite la obtención de materiales con microestructuras homogéneas y libres de defectos, lo que conduce a una mejora tanto del comportamiento a la corrosión como en la resistencia mecánica. Además, permite la reducción de los costes de producción debido, entre otras razones, al considerable ahorro energético derivado del proceso.

Incorporación de Nd como aleante minoritario. El diseño de aleaciones permite mejorar el comportamiento a la corrosión debido a la capacidad de ciertos elementos aleantes, como por ejemplo el neodimio de refinar la microestructura, minimizar la actividad electroquímica y mejorar la capacidad protectora de la película de óxidos.

Tratamientos de anodizado avanzados. Actualmente la ingeniería de superficies permite la obtención de recubrimientos cerámicos con propiedades mejoradas. El anodizado es una de las técnicas más extendidas en la modificación superficial de materiales metálicos ya que permite la formación de recubrimientos con una elevada dureza, además de una excelente resistencia a la corrosión y desgaste. Este tratamiento ha servido adicionalmente como base para el desarrollo de otros métodos electrolíticos, medioambientalmente sostenibles, entre los que destaca la Oxidación Electrolítica con Plasma (OEP). Esta técnica se caracteriza por el empleo de altos voltajes que provoca la formación de microdescargas sobre la superficie metálica. En dichas zonas se alcanzan elevados valores de presión y temperatura lo que favorece la formación de recubrimientos cerámicos con propiedades mejoradas con respecto a las obtenidas por anodizado convencional.

En el estudio de cada una de estas líneas o estrategias se ha empleado un amplio número de técnicas de caracterización microestructural, entre las que destacan SKPFM, SBSEM, XPS, RBS y NRA, así como ensayos de corrosión gravimétricos y electroquímicos que simulan condiciones de servicio habituales en la industria del transporte.

Los resultados obtenidos en este trabajo se encuentran divididos en tres capítulos y, cada uno de ellos recoge las publicaciones que han dado lugar estos estudios así como una discusión integradora de los mismos.

En el primer capítulo, **Modificación del método de procesado**, se caracterizan las aleaciones A356 y AZ91 procesadas en estado semi-sólido y se evalúa su resistencia a la corrosión y morfología de ataque en medios salinos. El estudio incluye las mismas aleaciones obtenidas

por moldeo convencional. El cambio del método de procesado resulta en una reducción del ~ 60 % y ~90 % en las velocidades de corrosión de las aleaciones A356 y AZ91 respectivamente. La mejora en el caso de la aleación A356 se encuentra asociada a dos factores: refinamiento microestructural y disminución de la intensidad de pares galvánicos formados entre la matriz y fases secundarias como consecuencia de la disminución de la segregación composicional. El estudio por SBSEM permitió determinar la morfología del ataque en 3D. En el caso de la aleación AZ91, la mejora tan sumamente significativa se debe al cambio morfológico sufrido por la fase β , pasando de partículas independientes a una red interconectada con un marcado efecto barrera.

El segundo capítulo, *Incorporación de Nd como aleante minoritario*, se evalúa la resistencia a la corrosión de las aleaciones de moldeo A356 y AZ91 con pequeñas cantidades de Nd. En ambos casos la resistencia a la corrosión mejora, lo que se puede asociar a la capacidad del Nd para actuar como refinador microestructural, así como de incorporarse a fases secundarias disminuyendo su comportamiento catódico. En este estudio se ha prestado especial atención a las nuevas fases secundarias formadas como consecuencia de la incorporación de Nd, para ello, se realizó una completa caracterización de los mismos mediante microscopía TEM y SKPFM. Adicionalmente se analizaron los productos de corrosión mediante XPS.

En el tercer capítulo, *Tratamientos de anodizado avanzados*, se llevan a cabo dos tipos de tratamientos, un anodizado convencional a bajos voltajes en ácido sulfúrico de una aleación modelo Al-0,75Cu y un tratamiento OEP a altos voltajes en un electrolito neutro base fosfato sobre AZ91/SiC/0-10p. En el primero se evalúa la influencia del Cu en la eficiencia energética del proceso así como el efecto del voltaje en la incorporación de Cu al recubrimiento anódico, incorporándose en forma de nanopartículas metálicas a 2 V y en forma de óxido a 4 y 8 V (obtenidas a partir de RBS y NRA). En el caso de los materiales AZ91/SiC/0-10p, se evalúa tanto la influencia del refuerzo como del recubrimiento en la resistencia a la corrosión y al desgaste. En el caso de los materiales sin recubrimiento, el aumento de la fracción de volumen de SiC aumenta la resistencia al desgaste a expensas de una disminución de la resistencia a la corrosión. Esto se asocia a la capacidad de las partículas SiC para actuar como cátodos efectivos y la ruptura que provocan en la continuidad de la fase β . Los recubrimientos OEP mejoran tanto en las propiedades tribológicas como a la corrosión de los materiales AZ91/SiC/0-10p, aunque el aumento del porcentaje de refuerzo

resulta en una disminución de las propiedades de los mismos, lo que puede deberse a las heterogeneidades que éstas provocan en el recubrimiento y a su elevado tamaño.

LISTA DE PUBLICACIONES

Publicación I: Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution

R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, I. Rodriguez

Corrosion Science **73** (2013) 342–355 [doi:10.1016/j.corsci.2013.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.023)

Publicación II: 3D study of intermetallics and their effect on the corrosion morphology of rheocast aluminium alloy

B. Mingo, R. Arrabal, A. Pardo, E. Matykina, P. Skeldon

Materials Characterization **112** (2016) 122–128 [doi:10.1016/j.matchar.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.006)

Publicación III: Enhanced corrosion resistance of AZ91 alloy produced by semisolid metal processing

B. Mingo, R. Arrabal, M. Mohedano, A. Pardo, E. Matykina, A. Rivas

Journal of The Electrochemical Society **162** (4) (2015) C180-C188 [doi: 0.1149/2.0521504jes](https://doi.org/10.1149/2.0521504jes)

Publicación IV: Microstructure and corrosion behaviour of A356 aluminium alloy modified with Nd

R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, M.C. Merino, A. Rivas

Materials and Corrosion **66** (6) (2015) 535–541 [doi: 10.1002/maco.201407674](https://doi.org/10.1002/maco.201407674)

Publicación V: Role of Nd on the microstructure and atmospheric corrosion behaviour of AZ91 as-cast magnesium alloy

R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, E. Matykina, M. Mohedano, M.C. Merino, A. Rivas, A. Maroto

Corrosion Science **97** (2015) 38-48 [doi: 10.1016/j.corsci.2015.04.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.04.004)

Publicación VI: Efficiency of Anodizing of an Al-Cu alloy in Sulphuric Acid Under Low Potentials

B. Mingo, A. Nemcová, D. Hamad, R. Arrabal, E. Matykina, M. Curioni, P. Skeldon, G.E. Thompson

Transactions of the IMF **93**(1) 2015 18-23 [doi: 10.1179/0020296714Z.000000000217](https://doi.org/10.1179/0020296714Z.000000000217)

Publicación VII: Corrosion and wear of PEO coated AZ91/SiC composites

B. Mingo, R. Arrabal, M. Mohedano, A. Pardo, E. Matykina

Corrosion Science, *en preparación*.

Corrosion Science (Factor de impacto 4,422)

Esta revista actúa como punto de unión entre la metalurgia, ciencia de materiales y ciencia de corrosión y degradación. Publica trabajos originales y revisiones centradas en el estudio tanto esencialmente teórico como práctico de la corrosión y degradación de materiales así como de ciencia e ingeniería de superficies. Incluye áreas como oxidación a alta temperatura, pasividad, oxidación anódica, corrosión bioquímica, corrosión bajo tensión, mecanismos y métodos de control de la corrosión.

Journal of The Electrochemical Society (Factor de impacto 3,266)

Es una de las revistas más punteras en el campo de la electroquímica y es actualmente la revista más citada en ciencia de materiales y recubrimientos. Se centra en áreas como almacenamiento y conversión de energía, corrosión, electrodeposición, electrocatálisis, fenómenos de doble capa, sensores, bioelectroquímica, ingeniería electroquímica relacionados con la mejora del entendimiento de procesos tanto fundamentales como de interés tecnológico.

Materials Characterization (Factor de impacto 1,845)

Se centra en técnicas de caracterización (ópticas, electrónicas, acústicas, etc.) y análisis (especialmente microanálisis y técnicas de análisis superficial) con el objetivo de aportar una completa descripción microestructural de los materiales. Esta revista aporta información actualizada de diferentes tipos de materiales desde un novedoso punto de vista. Entre los temas cubiertos destacan: metales y aleaciones, materiales cerámicos, nanomateriales, materiales biomédicos, materiales ópticos, composites y materiales naturales.

Materials and Corrosion (Factor de impacto 1,373)

Es una de las revistas de vanguardia europeas en la que se resalta la importancia creciente de la investigación en corrosión y en su prevención. Aporta una visión crítica del comportamiento a la corrosión de materiales en ambientes corrosivos, así como técnicas de protección.

Transactions of the IMF (Factor de impacto 0,852)

Transactions of the IMF cubre todos los aspectos relacionados con el acabado superficial de materiales, ingeniería de superficies y funcionalización desde el punto de vista más

fundamental hasta el relacionado con el desarrollo y optimización de aplicaciones. Su extensión cubre desde el estudio de sustratos hasta acabados de un amplio rango de materiales tanto metales como no metales y composites para aplicaciones donde el acabado superficial es de vital importancia como por ejemplo en la industria aeroespacial, automovilística, electrónica o en medicina.

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Bajo la supervisión de mis directores he realizado la mayor parte del trabajo experimental que incluye la preparación de muestras, el montaje y ejecución de ensayos de corrosión en medio marino simulado (gravimétricos, evolución de hidrógeno, curvas de polarización potenciodinámica, espectroscopía de impedancia electroquímica), ensayos de corrosión cíclicos y ensayos tribológicos.

Para la caracterización microestructural de los materiales de partida he realizado personalmente la preparación de muestras para su análisis por microscopía óptica, SEM, TEM, AFM y DRX. La adquisición de imágenes por TEM y AFM se llevó a cabo con la ayuda de D. Juan Luis Baldonado Rodríguez y de Dña. Ana Soubrié Gutiérrez-Mayor del Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Las medidas por DRX se realizaron en el Centro de Asistencia a la Investigación Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid. Las medidas por XPS se realizaron por Irene Llorente del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Las micrografías obtenidas con el perfilómetro óptico se realizaron con la ayuda de Dr. Nicolás Francisco Martínez Cuadrado de la empresa Scientec Ibérica. Las imágenes obtenidas por *serial block-face scanning electron microscopy* se llevaron a cabo con la asistencia de Dr. Teruo Hasimoto de la Universidad de Manchester. El XPS y NRA se realizaron en el generador de Van de Graff, en la Universidad de Namur (Bélgica).

El análisis de datos se realizó en colaboración con el resto del grupo de investigación (R. Raúl Arrabal y Dra. Endzhe Matykina) y el análisis de los espectros XPS y NRA con ayuda de Dr. Peter Skeldon.

Este trabajo se ha realizado con financiación procedente del Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2012-38407-C03-02 2012-2015) y de la Comunidad de Madrid (S2009MAT-1585 2010-201 y S2013/MIT-2862 2014-2018).

LISTADO DE ACRÓNIMOS

AC	Corriente alterna
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> , microscopía de fuerza atómica
CI	Compuesto intermetálico
DC	Corriente directa
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy, espectroscopía de energías dispersivas de rayos X
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
GC	<i>Gravity cast</i> , moldeo por gravedad
NND	<i>Nearest neighbour distance</i> , distancia entre vecinos más cercanos
NRA	<i>Nuclear reaction analysis</i> , análisis de reacciones nucleares
OCP	<i>Open circuit potential</i> , potencial a circuito abierto
PEO/OEP	<i>Plasma electrolytic oxidation</i> , oxidación electrolítica con plasma
RBS	<i>Rutherford backscattering spectrometry</i> , Espectrometría de retrodispersión de Rutherford
RC	<i>Rheocast</i> , moldeo en estado semisólido
SBSEM	<i>Serial block-face scanning electron microscopy</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> , microscopía electrónica de barrido
SHE	<i>Standard hydrogen electrode</i> , electrodo estándar de hidrógeno
SKPFM	<i>Scanning Kelvin probe force microscopy</i> , microscopía atómica de sonda Kelvin
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> , microscopía electrónica de transmisión
V _{corr}	Velocidad de corrosión
XPS	<i>X ray photoelectron spectroscopy</i> , espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El interés siempre creciente por las aleaciones de aluminio y más recientemente por las de magnesio radica en gran medida en la posibilidad de reducir considerablemente el peso de componentes en aplicaciones donde dicho factor sea determinante. Además de su baja densidad, un tercio y un cuarto inferior a la densidad del acero ($\rho_{Al} = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{Mg} = 1,7 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{acero} = 7,8 \text{ g cm}^{-3}$), estas aleaciones reúnen una serie de cualidades adicionales que hacen que su estudio sea especialmente atractivo en aplicaciones estructurales. Así por ejemplo, las aleaciones de aluminio presentan una buena resistencia mecánica, elevada ductilidad y excelente resistencia a la corrosión en gran variedad de medios, mientras que las aleaciones de magnesio destacan por su facilidad de moldeo, capacidad amortiguadora y excelente resistencia específica. Otro factor, nada desdeñable y que sin duda está favoreciendo la sustitución de materiales convencionales por aleaciones base aluminio y magnesio es su facilidad de reciclado, alcanzando valores de entre un 75-90% y un 50-75%, respectivamente [1, 2].

Durante las últimas décadas la producción mundial de ambos materiales ha ido aumentando progresivamente hasta alcanzar en 2014 valores próximos a 50 millones de toneladas en el caso del aluminio y cerca de 1 millón de toneladas para el magnesio (Figura 1), siendo China el principal productor de ambos metales en la actualidad [3].

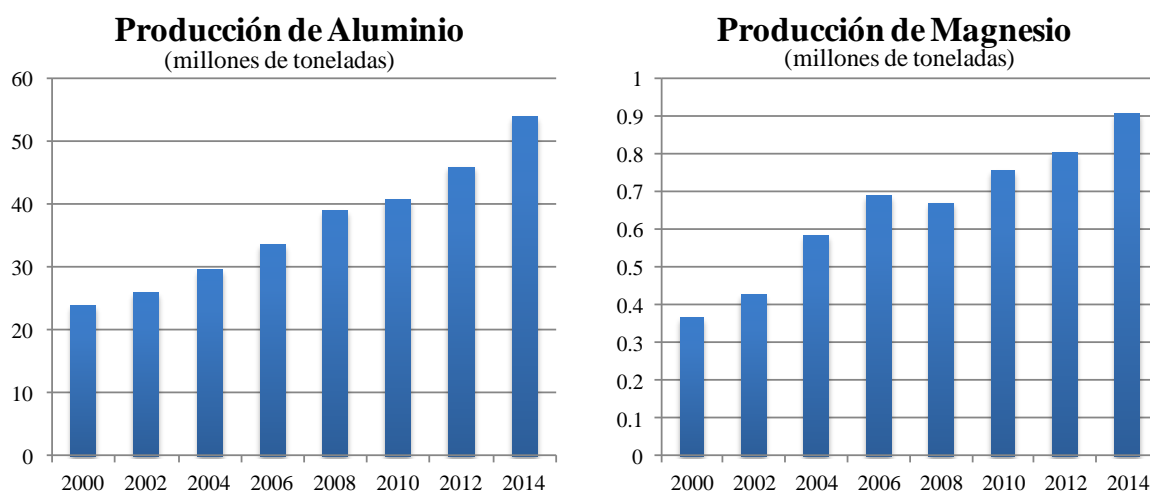


Figura 1 Evolución de la producción mundial de aluminio y magnesio durante los últimos años

En el caso del aluminio este aumento se debe principalmente a su gran versatilidad, lo que lo sitúa como uno de los materiales estratégicos en ingeniería. La mayor parte del aluminio producido se emplea en aplicaciones estructurales en las industrias del transporte (27 %) y

construcción (24 %), mientras que el resto se expande a otras industrias como la eléctrica (21 %), la fabricación de embases y embalajes (13%) o en otras aplicaciones (15 %) [4].

Aunque el magnesio se utiliza en diversas industrias (33 % aleante en aleaciones de aluminio, 33 % aleaciones de moldeo, 11 % desulfuración de aceros, 11 % refinamiento del titanio, 6% fabricación de fundiciones nodulares, 5 % otros), el aumento de su producción se debe principalmente al impulso de la industria del transporte, motivada por la necesidad de reducir el peso de estructuras, el consumo de combustible y, más importante aún, las emisiones de gases de escape de los vehículos a motor. El gran aumento en el número de ventas de vehículos particulares experimentado en las últimas décadas ha contribuido a que las emisiones procedentes del transporte actualmente representen un 13,5 % del total del CO₂ producido en Europa [5], lo que ha obligado a la introducción progresiva de legislaciones cada vez más restrictivas a través de las normas *Euro* y que limitan tanto la cantidad de emisiones de gases de combustión como de partículas. La última y más taxativa norma, *Euro 6* (EC No 443/2009), que entró en vigor en septiembre de 2014, fija el requisito de alcanzar un nivel de emisiones de 130 g CO₂/km para 2015 y de 95 g CO₂/km para el 2020 en nuevos vehículos ligeros de pasajeros adquiridos en todos los países miembro.

Estas restricciones presentan un gran desafío para la industria del automóvil, ya que debe ser capaz de alcanzar los requerimientos exigidos por la comisión europea en un plazo de tiempo relativamente corto. La asociación europea de fabricantes de automóviles (ACEA) estima que, actualmente, la industria automovilística invierte anualmente 41,5 billones de euros en investigación y desarrollo, de los cuales, una gran parte es destinada a las tecnologías de eficiencia del combustible. Dada la relación directa que existe entre el consumo y la masa del vehículo [6], no es de extrañar que una de las medidas tomadas por los principales fabricantes de automóviles sea la sustitución de materiales tradicionales, como el acero, por otros más ligeros. De media, la carrocería, los componentes del sistema de propulsión y el chasis constituyen aproximadamente un 70 % de la masa total del vehículo; por ello, la aplicabilidad de las aleaciones ligeras se focaliza en dichos componentes [7].

A pesar de los grandes esfuerzos realizados por la industria del transporte para optimizar el comportamiento de aleaciones ligeras de aluminio y magnesio, todavía es necesario mejorar ciertos aspectos relacionados tanto con el proceso de producción como con su comportamiento en servicio. El proceso de moldeo, ya sea por gravedad o por inyección, es el método de fabricación más ampliamente utilizado en la industria del transporte debido,

principalmente, a la posibilidad de fabricar piezas con geometrías complejas, debido a la excelente capacidad de los metales en estado fundido a adaptarse a la geometría de los moldes. Esto resulta en un considerable ahorro en los costes de producción dado que las piezas obtenidas, además de poseer una mayor funcionalidad, no requieren operaciones de ensamblaje posterior [8]. Sin embargo, los materiales obtenidos por moldeo presentan una serie de desventajas entre las que destaca una elevada porosidad y distorsiones como consecuencia de alivios de tensiones durante la solidificación, lo que puede generar un peor comportamiento mecánico en comparación con componentes fabricados por otros métodos. Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, las propiedades del aluminio puro son excelentes, sin embargo la incorporación de elementos aleantes para mejorar el comportamiento mecánico puede reducir considerablemente su resistencia al medio ambiente debido, entre otras razones, a la formación de fases secundarias de diferente naturaleza electroquímica. El magnesio, por el contrario, presenta una elevada susceptibilidad a la corrosión en medios agresivos debido a su propia naturaleza activa y su poca tendencia a la formación de películas pasivas de carácter protector.

Actualmente existen diferentes estrategias que buscan superar las limitaciones mencionadas y, al mismo tiempo, seguir mejorando las prestaciones y sostenibilidad de aleaciones base aluminio y magnesio. Éstas se pueden clasificar en tres categorías: desarrollo de nuevas rutas de procesado, diseño de aleaciones y tratamientos superficiales. A modo de ejemplo destacan los siguientes avances en la última década: el perfeccionamiento de procesos tales como *rheocasting*, *thixocasting*, deformación plástica severa y solidificación rápida; el diseño de sistemas Al-Li y Mg-Al-Sr en aeronáutica y automoción; y la implantación de tratamientos superficiales alternativos al Cr^{6+} como por ejemplo el anodizado en mezclas ácidas sulfúrico/tartárico en estructuras de aviones [9].

1.2. Corrosión de aleaciones de aluminio

1.2.1. Características generales

El empleo de aluminio en la industria del transporte data de 1899 cuando Karl Benz presentó el primer coche deportivo con el chasis fabricado en aluminio; simultáneamente Zeppelin trabajaba en la construcción del primer dirigible rígido utilizando el mismo material en el marco de la estructura. Sin embargo, las propiedades mecánicas del aluminio puro (Tabla 1) no cumplen las exigencias requeridas en aplicaciones estructurales, por esta razón su

industrialización no tuvo lugar hasta 1930 con el diseño de aleaciones base aluminio. La incorporación de elementos aleantes permitió aumentar considerablemente las propiedades mecánicas, ampliando así su rango de aplicabilidad. La Figura 2 muestra la resistencia específica del aluminio puro comparado con algunas de sus aleaciones donde es evidente una mejora sustancial.

Tabla 1 Propiedades del aluminio puro [10, 11]

Propiedad	Valor
Densidad (g cm^{-3})	2,69
Módulo de Young (GPa)	69
Resistencia a la tracción (MPa)	230-570
Límite elástico (MPa)	215-505
Alargamiento (%)	10-25
Coefficiente lineal de expansión térmica($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$2,4 \times 10^{-5}$
Módulo de Poisson	0,33
T^{a} Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	660,4
Calor específico ($\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,897
Energía de activación para la autodifusión (kJ mol^{-1})	120
Conductividad eléctrica (S m^{-1})	$3,7 \times 10^7$
Conductividad térmica ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	237
Tensión superficial (660°C) (N m^{-1})	0,86
Viscosidad (700°C) (mN s m^{-2})	1,1
Calor de combustión (MJ kg^{-1})	31
Potencial estándar (V_{SHE})	-1,67

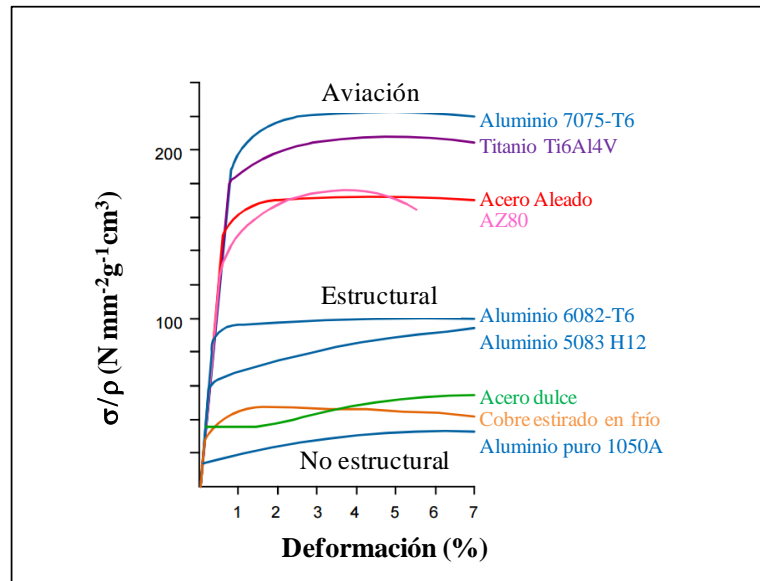


Figura 2 Resistencia específica de diferentes aleaciones [12]

Habitualmente las aleaciones de aluminio se clasifican en base al proceso de fabricación. Las aleaciones de forja presentan una elevada resistencia mecánica, lo que las hace aptas para su empleo en aeronáutica, entre ellas destacan las series 2xxx (Al-Cu) y 7xxx (Al-Zn). Las aleaciones de moldeo son muy utilizadas en la industria del transporte y, sin lugar a duda, las pertenecientes a la serie 3xx.x (Al-Si) son las más ampliamente utilizadas debido a su excelente moldeabilidad. Las aleaciones de moldeo de la serie 2xx.x (Al-Cu) presentan buenas propiedades mecánicas y peor comportamiento a corrosión. Éstas se emplean en componentes donde se exige un excepcional comportamiento mecánico.

A pesar de que el aluminio se encuentre cada vez más usado en multitud de aplicaciones, la industria del transporte sigue trabajando en el diseño de nuevas aleaciones, optimizando los procesos de fabricación y mejorando los tratamientos superficiales para mejorar sus propiedades y potenciar su aplicabilidad. Actualmente, en la industria aeronáutica el Al se emplea en la fabricación de hasta el ~75 % de la estructura de los aviones [13], y a pesar de ello, esta industria lidera el desarrollo de nuevos tratamientos superficiales capaces de mejorar las prestaciones de los materiales empleados en la actualidad. En la industria automovilística la cantidad de Al empleado es considerablemente menor (~10 %) [14], cifra relativamente baja teniendo en cuenta el potencial de este metal. Por esta razón, los principales fabricantes de vehículos persiguen tanto el desarrollo de nuevas aleaciones como la innovación en procesos de fabricación que permitan reforzar su empleo en la fabricación de automóviles. A modo de ejemplo, hoy en día un vehículo contiene de media 150 kg de Al en su estructura fabricados, en su mayoría, por moldeo (81 %). Se estima que en el año 2025

la cantidad de Al empleada ascenderá a 204 kg y, a pesar de que el moldeo se mantenga como método mayoritario de producción (61 %), tendrá lugar un aumento considerable de la cantidad de aluminio forjado (39 %) (Figura 3).

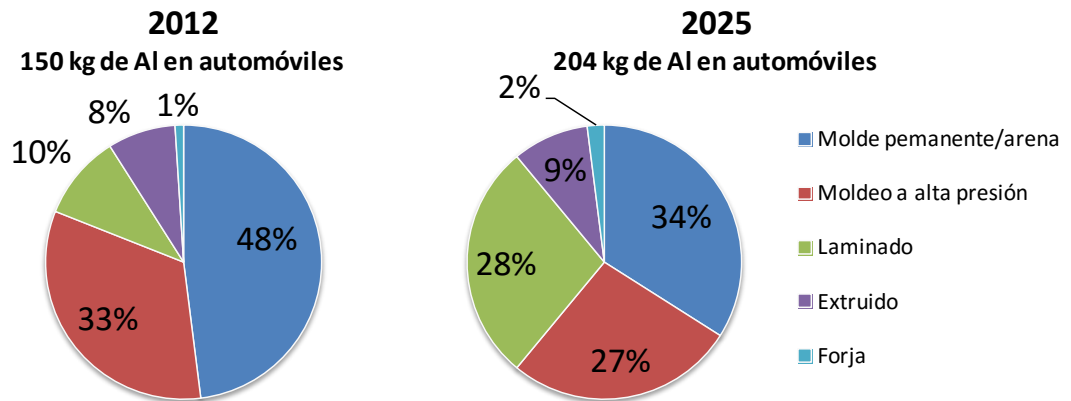
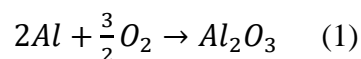


Figura 3 Previsión del incremento del empleo de Al en la fabricación de vehículos en función de su método de producción [8]

1.2.2. Fundamentos de la corrosión del aluminio

El aluminio es un metal muy activo, por lo que en contacto con el aire o en medios húmedos reacciona rápidamente formando espontáneamente una capa pasiva, compacta y adherente de alúmina (Al_2O_3) que proporciona una excelente resistencia a la corrosión y, que es capaz de regenerarse en diferentes medios (1).



El espesor de la capa de Al_2O_3 aumenta con la humedad, varía de 2 a 10 nm, y en ella se puede diferenciar una zona más interna, adyacente al sustrato, amorfa y compacta conocida como capa barrera y una más externa, rica en hidratos, más permeable y porosa (Figura 4). La morfología de la capa externa depende de la temperatura; a $\sim 60^\circ C$ ocurre la transformación de alúmina amorfa (Al_2O_3) a bayerita ($\alpha-Al(OH)_3$) y entre los $80-100^\circ C$ a bohemita ($\gamma-AlOOH$).

La capa protectora de alúmina puede contener defectos que pueden activarse en ambientes agresivos, permitiendo el contacto del medio con el metal favoreciéndose el ataque del sustrato. Por tanto, la corrosión del aluminio va a estar determinada por la estabilidad de su capa protectora que, a su vez, depende de dos factores: del medio al que se encuentre expuesta y de la naturaleza del propio metal [11].

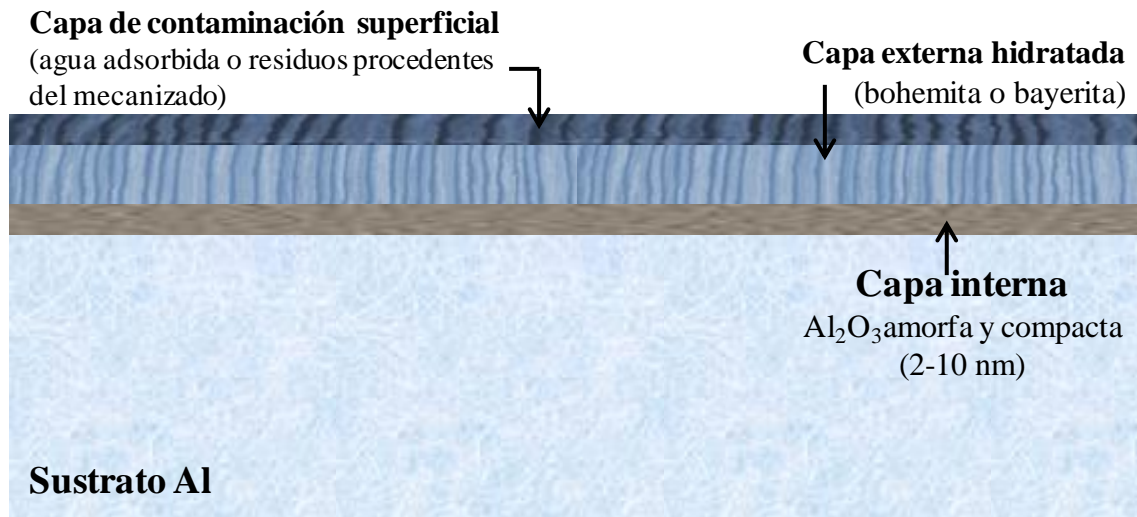


Figura 4 Estructura de la capa pasiva en el aluminio basada en [11]

a) Efecto del medio

El ambiente en el que se encuentra el metal juega un papel fundamental en el comportamiento a la corrosión del aluminio. Para que pueda existir fenómenos de corrosión electroquímica es necesaria la presencia de un electrolito con buena conductividad iónica (ácidos fuertes, álcalis, agua de mar, aguas con iones de metales pesados, disolventes clorados o alcoholes a elevada temperatura) donde puedan tener lugar las reacciones electroquímicas características del fenómeno de corrosión.

En medios acuosos, la estabilidad de la capa protectora de alúmina está determinada por el **pH** del medio como se puede apreciar en el diagrama de Pourbaix (Figura 5). El aluminio permanece pasivo en el intervalo de pH de 4,5-8 siendo sólo posibles fenómenos de corrosión localizada (corrosión por picadura e intergranular), mientras que fuera de dicho intervalo, es susceptible al ataque electroquímico generalizado. En medios ácidos el Al se disuelve en forma de Al^{3+} mientras que en medios básicos da lugar a AlO_2^- .

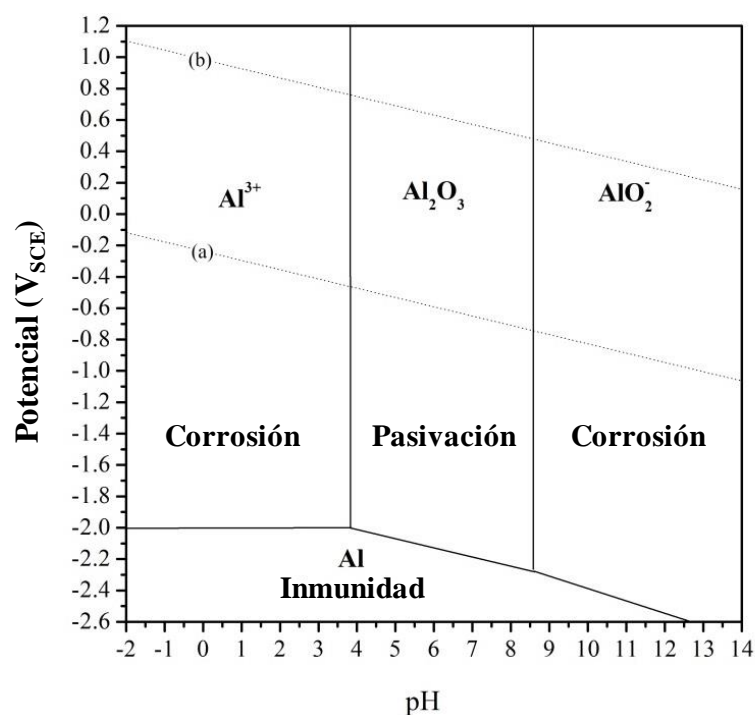


Figura 5 Diagrama de Pourbaix E-pH del Aluminio (25°C) donde el potencial viene expresado con respecto al electrodo saturado de calomelanos (saturated calomel electrode, SCE). La región limitada por las líneas (a) y (b) corresponde a la zona de estabilidad del agua [15].

Habitualmente el reactivo catódico en los procesos de corrosión del aluminio es el O₂, estando la velocidad de reacción determinada por su capacidad de difusión a través del electrolito hasta alcanzar la superficie del cátodo. Un aumento en la **concentración de O₂** disuelto en el electrolito tiene un efecto doble en la velocidad de corrosión. Por un lado, acelera la corrosión por despolarización de los cátodos y, por otro, contribuye a la reparación de la capa protectora natural de alúmina [11].

Otros dos factores que afectan a la velocidad de corrosión del aluminio son la **temperatura** y la presencia de **iones agresivos**. De forma general, un aumento en la temperatura favorece la cinética de las reacciones químicas y puede llegar a cambiar la estructura de la capa de corrosión formada por óxidos/hidróxidos, modificando su capacidad protectora. La presencia de iones agresivos tales como los cloruro (Cl⁻) procedentes, generalmente, de la disociación de sales afecta de forma directa al comportamiento en servicio. En el caso de la industria transporte el detrimento causado por los iones Cl⁻ toma especial importancia ya que las estructuras suelen estar sometidas a ambientes donde la concentración de dichos iones puede ser especialmente elevada. Por ejemplo, en zonas costeras donde la concentración salina es mucho mayor que en zonas del interior o en regiones donde se utilizan sales de deshielo.

El inicio del proceso de corrosión en estos medios parece estar asociado con la adsorción de iones Cl^- sobre la superficie, su incorporación a la capa de alúmina y, finalmente, su ataque al metal de forma localizada, habitualmente en forma de picadura (Figura 6).

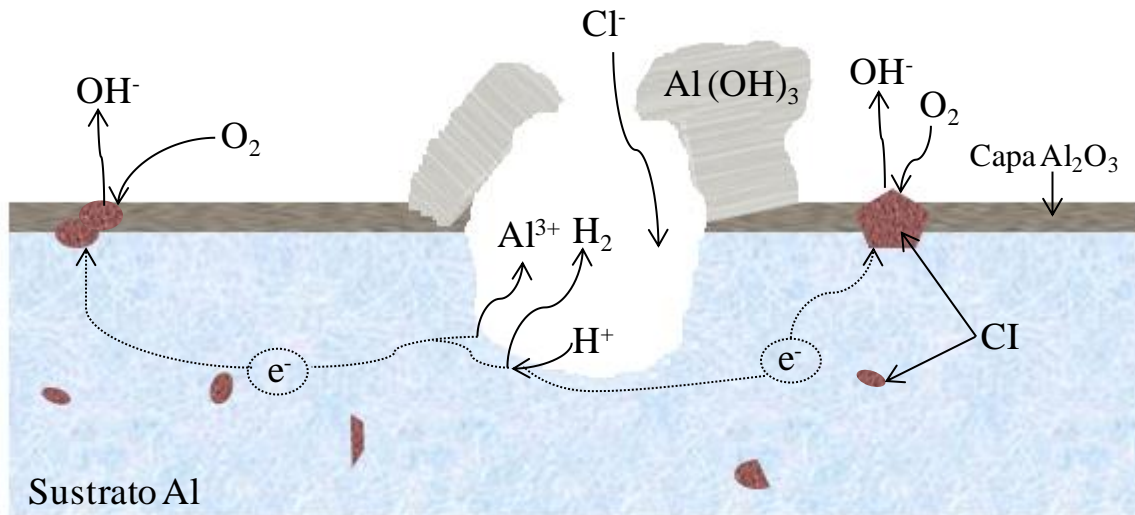
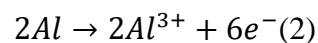
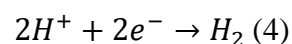
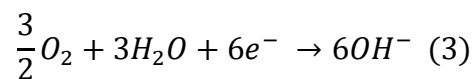


Figura 6 Mecanismo de corrosión por picadura en el aluminio basado en [11]

La incorporación de iones a la capa de alúmina provoca ligeras distorsiones en su estructura reticular lo que acaba generando una serie de canales de comunicación entre el metal y el medio agresivo que permite que tenga lugar la reacción anódica de disolución del Al (2).



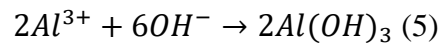
Las aguas naturales presentan un pH neutro o ligeramente alcalino, por lo que generalmente es el O_2 el principal reactivo catódico, ocurriendo la reacción (3) en la superficie de cátodos locales, como por ejemplo compuestos intermetálicos (CI). Sin embargo, en el caso de que su cantidad disuelta en el medio sea limitada o en medios ácidos es posible que tenga lugar otra reacción catódica, la reacción de evolución de H_2 a partir de la reducción de H^+ (4) procedentes de la descomposición del agua.



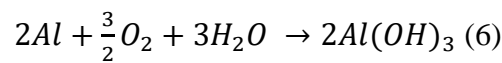
Como consecuencia de la formación de iones Al^{3+} en el interior de la picadura se crea un campo eléctrico que favorece la difusión de los iones Cl^- hacia dichas zonas, neutralizando la solución mediante la precipitación cloruros de aluminio de diversa naturaleza. La hidrólisis

de estas sales da lugar a la acidificación del medio en el interior de la cavidad, situación favorable para el progreso de la picadura.

Por otra parte, la presencia de Al^{3+} y la alcalinización del medio (3) en las inmediaciones de la picadura resulta en la precipitación de $Al(OH)_3$ (bayerita) (5), producto de corrosión mayoritario de aspecto blanquecino y gelificado.



Por tanto, la reacción neta de corrosión del Al (6) será la suma de las reacciones anódica, catódica y de precipitación.



En función de las condiciones ambientales y de la naturaleza del sustrato el ataque puede progresar en forma de picaduras estables o quedar parcialmente inhibido. Si precipita una elevada cantidad de productos de corrosión el acceso de los iones Cl^{-} al metal quedará bloqueado, disminuyendo la actividad electroquímica y provocando, por consiguiente, la repasivación del metal.

En medios complejos donde conviven cationes y aniones pueden surgir reacciones sinérgicas o antagónicas. Esto ocurre habitualmente en las aguas naturales. Por ejemplo, el efecto perjudicial de los iones cloruros (Cl^{-}) en el aluminio, puede verse disminuido con la precipitación de carbonatos sobre la superficie procedentes de reacciones en las que se incorpora CO_2 atmosférico.

b) Efecto de la composición y microestructura

En el presente trabajo se estudia la resistencia a la corrosión de una aleación Al-Si, por este motivo a continuación se detalla el efecto de sus aleantes más comunes tanto en sus características generales como en su comportamiento a corrosión.

El **silicio** es el elemento aleante más utilizado en las aleaciones de moldeo. Es el responsable de la buena moldeabilidad (elevada fluidez y baja contracción de solidificación) característica de las aleaciones de aluminio. Presenta una baja densidad ($2,3 \text{ g cm}^{-3}$) lo que facilita mantener la ligereza del material, mejora las propiedades tribológicas y, además, tiene un bajo coste. Por estas razones el empleo de las aleaciones Al-Si es muy frecuente en la

industria automovilística. La Tabla 2 recoge las aleaciones Al-Si comerciales más comunes en la fabricación de vehículos así como sus aplicaciones específicas.

Tabla 2 Principales aleaciones utilizadas en la industria automovilística [16]

Aleación	Propiedades	Aleaciones más empleadas	Aplicación
Al-Si	Buena capacidad de absorción energía de impacto Elevada ductilidad	A384	Llantas
		B443	Volante
Al-Si-Mg	Buena resistencia a la fatiga térmica Buena ductilidad	A356	Cabeza de cilindro
		A357	Piezas Suspensión
		A359	Brazos de control
		A360	Articulación trasera Pivote/eje de dirección
Al-Si-Cu	Elevada resistencia y dureza a elevada temperatura Baja ductilidad	A319	Piezas Propulsión
		A320	Cabeza de cilindros
		A380	Bloques de cilindros
		A383	Caja de transmisión
Al-Si-Cu-Mg	Buena dureza y resistencia al desgaste a alta temperatura Buena resistencia a fatiga térmica	A332	Pistones de motores diesel y gasolina
		A336	
		A390	

Las aleaciones comerciales Al-Si contienen entre un 5 y un 23 % atómico de Si. Por tanto, según el diagrama de fases estas aleaciones pueden ser hipoeutécticas, eutécticas o hipereutécticas (Figura 7).

El eutéctico Al-Si se forma con un 12,2 % atómico de Si a 577 °C, esta composición es típica en aleaciones de moldeo ya que es la que presenta una menor temperatura de fusión. Dado que la solubilidad del Si en Al es limitada éste precipitará en forma de Si puro que puede presentar diferentes morfologías en función de su contenido: en aleaciones hipereutécticas se presenta en forma de grandes precipitados compactos; en aleaciones eutécticas, como placas ramificadas y en las hipoeutécticas aparecen formando gruesas agujas. Estos precipitados de Si aportan una excelente resistencia al desgaste, sin embargo pueden actuar como elevadores de tensiones o romper la continuidad de la capa pasiva limitando la resistencia a la corrosión. Se puede modificar la morfología del Si con el fin de minimizar sus efectos negativos mediante diferentes estrategias, entre las que se incluyen tratamientos térmicos, cambios en la velocidad de enfriamiento, empleo de nuevas rutas de procesado y, más comúnmente, incorporación de refinadores químicos [17].

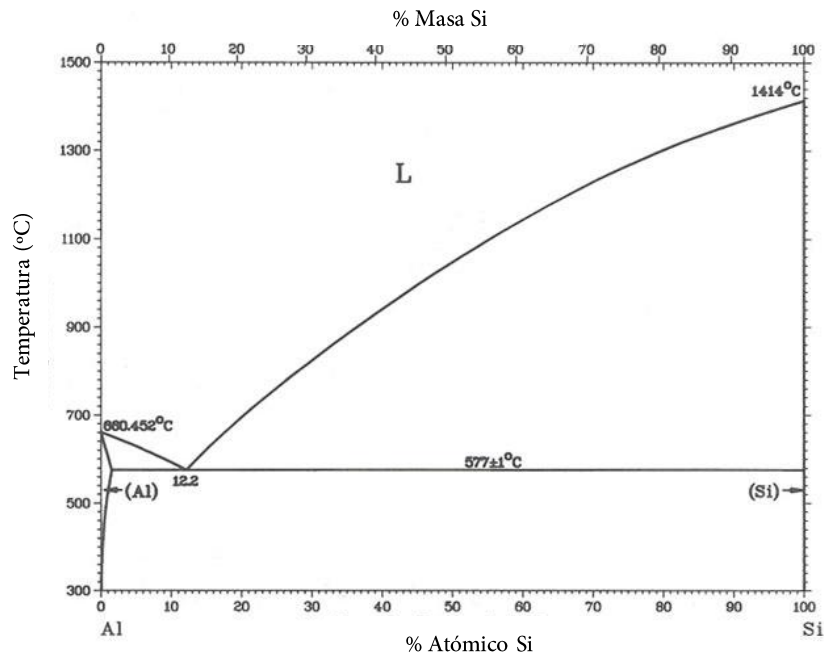


Figura 7 Diagrama de fases Al-Si [18]

El **magnesio** aumenta considerablemente la dureza del aluminio ya que permite tratamientos térmicos de endurecimientos por precipitación (Mg_2Si) manteniendo simultáneamente la buena moldeabilidad, resistencia a la corrosión y el bajo peso característicos del aluminio.

El **cobre** aumenta la capacidad de mecanizado y permite aumentar la resistencia mecánica y dureza tanto a altas como bajas temperaturas mediante tratamientos térmicos de solubilización, temple y recocido que provocan la precipitación de Al_2Cu . Sin embargo, disminuye la resistencia a la corrosión debido a la naturaleza catódica de dichos CI.

El **hierro** es una impureza común en las aleaciones de aluminio. Éste forma fases intermetálicas complejas durante la solidificación que pueden afectar de forma negativa al comportamiento mecánico de la aleación, especialmente a la ductilidad, y además aumentan al grado de porosidad resultante de la contracción de volumen durante la solidificación [19]. En las aleaciones Al-Si la presencia de esta impureza provoca la precipitación de CI en forma de placas o agujas (ej. β -AlFeSi) y en forma de escritura china (Ej. α -AlFeSi) que pueden resultar perjudiciales desde el punto de vista de la corrosión.

Es común utilizar el **manganeso** como elemento aleante con el fin de contrarrestar los efectos negativos del Fe. Por un lado mejora la resistencia a la corrosión ya que es capaz de retener las impurezas de Fe en los lodos y, por otro, mejora las propiedades mecánicas. En una

proporción Mn:Fe 1:2 rompe las gruesas agujas de β -AlFeSi lo que mejora el límite elástico, la resistencia a la tracción y la resistencia a la fatiga sin disminuir la ductilidad [19].

Las **tierras raras** actúan como modificadores microestructurales mejorando las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica. También reducen el contenido en hidrógeno y oxígeno, lo que facilita la formación de un menor número de poros durante la solidificación [20]. En cuanto a la resistencia a la corrosión se han reportado efectos diversos. Pequeñas adiciones pueden resultar beneficiosas, sin embargo, adiciones por encima del límite de solubilidad provoca la formación de compuestos intermetálicos con una elevada actividad electroquímica.

El **estroncio**, el **sodio**, el **boro** y el **titanio** se emplean como refinadores químicos. En las aleaciones Al-Si son capaces de refinar tanto la microestructura del Al primario como los gruesos precipitados de Si eutéctico mejorando la moldeabilidad y las propiedades tanto mecánicas como a la corrosión [21].

Tal y como se ha comentado la propia naturaleza del sustrato de aluminio afecta al mecanismo de corrosión. El inicio del ataque por picadura se encuentra asociado a la rotura de la capa pasiva; en el caso del aluminio puro, la resistencia al ataque depende de la estabilidad de dicha capa, sin embargo, en el caso de aleaciones, el fenómeno de corrosión por picadura está fuertemente influenciado por la composición y distribución de CI. La estructura cristalina de los compuestos intermetálicos no afecta de ninguna manera a la resistencia a la corrosión de la aleación, no obstante, resulta útil a la hora de estudiar de forma sistemática el efecto de los distintos tipos de CI.

El inicio de ataque asociado a CI normalmente se atribuye a dos factores: crean defectos en la capa pasiva y presentan diferente naturaleza electroquímica con respecto a la matriz de Al, lo que puede dar lugar a procesos de corrosión galvánica. Asimismo se ha observado que, en función del comportamiento de los CI, las picaduras presentan o bien forma esférica o bien una morfología que aparenta ser resultado de la disolución selectiva de las partículas [12]. El primer tipo de picaduras aparecen como un anillo de corrosión en las inmediaciones de una o varias partículas de naturaleza catódica pudiéndose observar en algunos casos la disolución de la matriz de Al adyacente a la partícula intermetálica (*trenching*) (Figura 8).

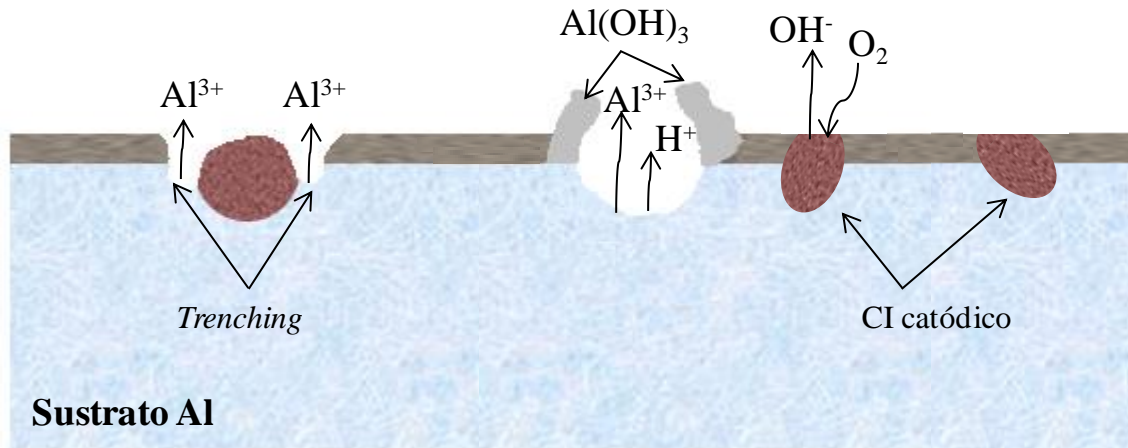


Figura 8 Representación esquemática de los diferentes tipos de picaduras esféricas en aleaciones de Al

El segundo tipo puede ser el resultado del desprendimiento de la partícula, de su disolución selectiva en caso de que presente un comportamiento anódico o de fenómenos de dealeación típicos de partículas ricas en Cu [22] (Figura 9).

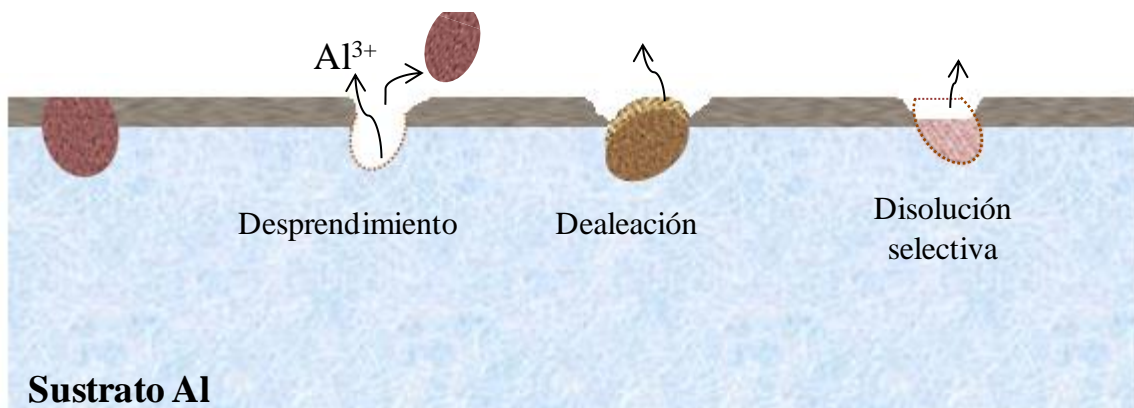


Figura 9 Representación esquemática de diferentes tipos de picaduras características de las aleaciones de Al

Como se ha mencionado anteriormente la distribución de los CI también afecta al comportamiento frente a la corrosión. Así por ejemplo, Hughes [23] estudió la influencia de dicho factor en la resistencia a la corrosión de la aleación AA2024, observando que las zonas con CI aislados presentan un ataque menos severo que aquellas zonas donde existe una elevada densidad de CI situados en forma de clusters o aglomeraciones. Concretamente, observó que en el caso de CI aislados se forman picaduras metaestables que no evolucionan como consecuencia de la precipitación de productos de corrosión por el aumento local del pH. Por el contrario, en el caso de CI aglomerados en forma de clusters se produce un *trenching* significativo que favorece el desarrollo de picaduras estables. Esto se debe a que la actividad electroquímica se ve potenciada por cada una de las partículas intermetálicas dando como resultado una elevada acumulación de iones Al^{3+} que provocan una acidificación local

en el interior de la cavidad. Este fenómeno de corrosión se conoce como corrosión cooperativa. La estabilización de las picaduras se manifiesta, generalmente, mediante la precipitación productos de corrosión en forma de anillos en torno a dichas aglomeraciones (Figura 10). Esta morfología tan particular se debe a que una vez que los iones Al^{3+} difunden a una zona no acidificada, estos precipitan en forma de $Al(OH)_3$.

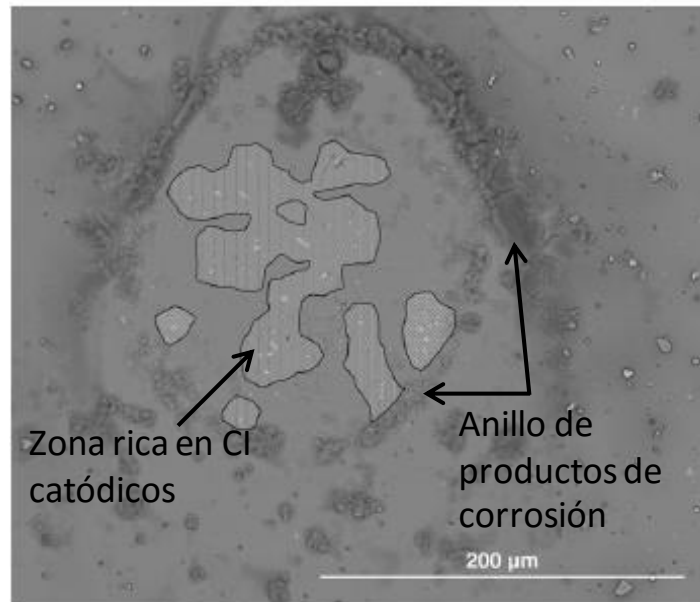


Figura 10 Anillo de productos de corrosión en torno a una zona rica en compuestos intermetálicos en la aleación AA2024 [24]

1.3. Corrosión de aleaciones de magnesio

1.3.1. Características generales

El magnesio es el más ligero de los metales estructurales con una densidad de $1,74 \text{ g cm}^{-3}$, dos tercios la del aluminio y un cuarto la del acero. Un 0,13 % del total del agua de mar está formada por Mg y además, debido a su elevada reactividad, es habitual encontrarlo en la corteza terrestre en forma de dolomita y magnesita, sus principales minerales. Esto supone un suministro prácticamente ilimitado de magnesio lo que hace que su extracción sea especialmente atractiva para aquellas industrias donde la reducción del peso sea un factor determinante [25]. Las aleaciones base magnesio presentan una elevada resistencia específica, una buena moldeabilidad y son fácilmente reciclables. Sin embargo, su empleo está restringido a aplicaciones donde no se requiera una elevada resistencia mecánica tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. El Mg puro presenta propiedades mecánicas limitadas (Tabla 3), por esta razón es habitual la incorporación de aleantes tales como Al, Mn

y Zn y en menor proporción Be, Ca, Sr y tierras raras [26]. La Tablas 3 y 4 muestran algunos ejemplos de aleaciones de magnesio comerciales y sus aplicaciones.

Tabla 3 Propiedades del magnesio puro [26]

Propiedad	Valor
Densidad (g cm^{-3})	1,74
Módulo de Young (GPa)	45
Resistencia a la tracción (MPa)	160-220
Límite elástico (MPa)	70-100
Alargamiento (%)	1-12
Coefficiente lineal de expansión térmica($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$2,6 \times 10^{-5}$
Módulo de Poisson	0,35
T^{a} Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	650
Calor específico ($\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$)	1,023
Energía de activación para la autodifusión (kJ mol^{-1})	135
Conductividad eléctrica (S mm^{-1})	$22,4 \times 10^6$
Conductividad térmica ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	156
Tensión superficial (650°C) (N m^{-1})	0,55
Viscosidad (700°C) (mN s m^{-2})	1,23
Calor de combustión (MJ kg^{-1})	31
Potencial estándar (V_{SHE})	-2,34

Tabla 4 Principales aleaciones de Mg y sus aplicaciones

Aleación	Elementos aleantes	Aplicación
AZ31	Al, Zn	Fuselajes en aeronáutica, teléfonos móviles, carcasas de ordenadores portátiles
AZ91	Al, Zn	Llantas, caja de cambio
AM60	Al, Mn	Estructura de los asientos vehículos, volantes, salpicaderos
WE43	Y, Tierras raras	Sistema de transmisión en helicópteros, misiles
AJ62	Al, Sr	Bloque motor en automoviles

Las aleaciones de Mg se clasifican en función del proceso de fabricación pudiendo ser de forja o moldeo. La mayor parte de las aleaciones de Mg son producidas por moldeo a presión (*die casting*) debido a su elevada tasa de producción y capacidad para obtener piezas con geometrías complejas, lo que resulta especialmente útil en la industria tanto en la automovilística como la del transporte en general. Las aleaciones de moldeo de las series AZ y AM, Al-Zn y Al-Mn respectivamente, son las más comúnmente empleadas debido a su buena moldeabilidad y compromiso entre propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Se emplean en la fabricación de componentes de la dirección, cajas de cambio, salpicaderos, tapas de cilindros y en la estructura de puertas y asientos. Actualmente, un vehículo contiene aproximadamente de media entre 5-10 kg de Mg, pero dado el potencial de este material, la industria automovilística americana estima que en el año 2020 pasará a contener unos 45-160 kg lo que supone una reducción de peso del 20-25 % con respecto al aluminio. En aeronáutica el empleo de aleaciones de Mg se encuentra más limitado, siendo las series que contienen tierras raras las más comunes en componentes sometidos a altas temperaturas debido a su mayor resistencia a fluencia en comparación con las aleaciones Mg-Al.

Las aleaciones obtenidas por laminación, extrusión o forja presentan excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión moderada, aunque en ciertos casos requieren el empleo de recubrimientos protectores. Entre las aleaciones más utilizadas destacan M1A, AZ31B, AZ61A, AZ80A y ZK60A, que se emplean en aplicaciones como piezas de satélites, cajas de cambios, rotores de hélices de helicópteros, cuadros de bicicleta, llantas y cajas de freno. Además pueden ser clasificadas en tratables o no tratables térmicamente. Las tratables térmicamente mejoran su resistencia a costa de una disminución en el alargamiento. Sin embargo, el elevado coste de producción de las aleaciones de forja limita considerablemente su aplicabilidad, representando actualmente sólo el 1 % del total del magnesio procesado [27]. Sin embargo, la industria del transporte está potenciando el empleo de nuevas aleaciones de forja a través del desarrollo de nuevos procesos de fabricación (forja superplástica, forja multidireccional, embutición profunda...) que permiten mejorar considerablemente la resistencia mecánica de este tipo de aleaciones. Esto ha impulsado la publicación de un gran número de trabajos en esta área durante los últimos años [28-32].

1.3.2. Fundamentos de la corrosión del magnesio

El Mg es el metal más reactivo de los metales estructurales utilizados en ingeniería, lo que limita considerablemente su campo de aplicabilidad en ambientes poco corrosivos. Su baja resistencia a la corrosión se debe a su bajo potencial de reducción estándar ($-2,4 V_{SHE}$), que favorece la formación de pares galvánicos. En soluciones salinas diluidas presenta un potencial de corrosión de $-1,7 V_{SHE}$, debido a la formación de capas parcialmente protectoras en dichos ambientes. En una primera etapa de exposición al aire (~ 10 s) se forma una película de óxido de magnesio de ~ 2 nm de espesor que, en presencia de humedad, se transforma parcialmente a hidróxido de magnesio, llegando a alcanzar espesores de 100-150 nm [33]. Sin embargo existen diferentes teorías sobre su estructura. Algunos autores consideran que está formada por múltiples capas de $Mg(OH)_2/MgO$, otros suponen que posee una única capa formada por $MgO_x(OH)_y \cdot nH_2O$, mientras que la última y más comúnmente aceptada teoría, afirma que está formada por una capa interna compacta de MgO y una externa y porosa de $Mg(OH)_2$.

En condiciones atmosféricas el CO_2 procedente del aire se incorpora a la capa de productos de corrosión en forma de carbonatos de diferente naturaleza que aporta un mayor carácter protector ya que, debido a su carácter aislante bloquea físicamente tanto los lugares catódicos como anódicos (Figura 11).

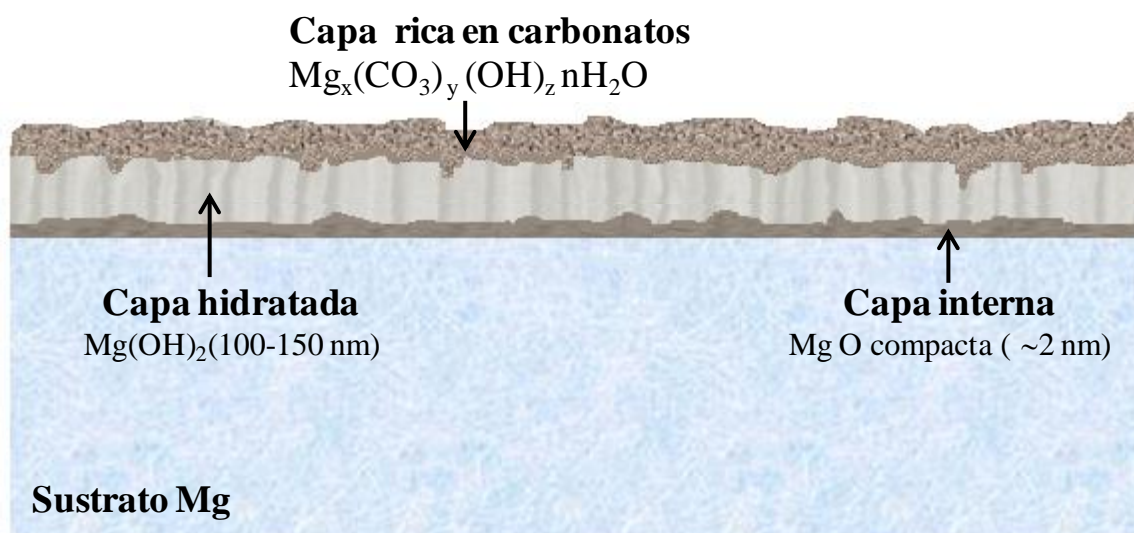


Figura 11 Representación esquemática de la capa de productos de corrosión formada sobre el Mg en presencia de CO_2 atmosférico

La resistencia a la corrosión del magnesio y de sus aleaciones se encuentra influenciada tanto por el medio al que se encuentre expuesto como por la propia naturaleza del sustrato, siendo

éste último factor especialmente determinante debido a que el Mg, al ser electroquímicamente muy activo, forma fácilmente pares galvánicos en presencia de pequeñas cantidades de impurezas o de fases secundarias.

a) Efecto del medio

El comportamiento a la corrosión de las aleaciones de magnesio está fuertemente influenciado por el **pH**, la **temperatura** y por la presencia de **especies agresivas**, tales como **iones Cl⁻**. La influencia de la **concentración de oxígeno** es escasa, ya que la reacción catódica está principalmente gobernada por la reducción del agua debido a que el valor de potencial de corrosión del Mg se encuentra muy por debajo del potencial de evolución de hidrógeno.

En general, en medios ácidos y neutros el Mg presenta una elevada tendencia a la corrosión mientras que en medios alcalinos la velocidad de corrosión es relativamente baja debido principalmente a la formación de una capa de productos de corrosión de carácter semiprotector tal y como se puede deducir del diagrama de Pourbaix (Figura 12).

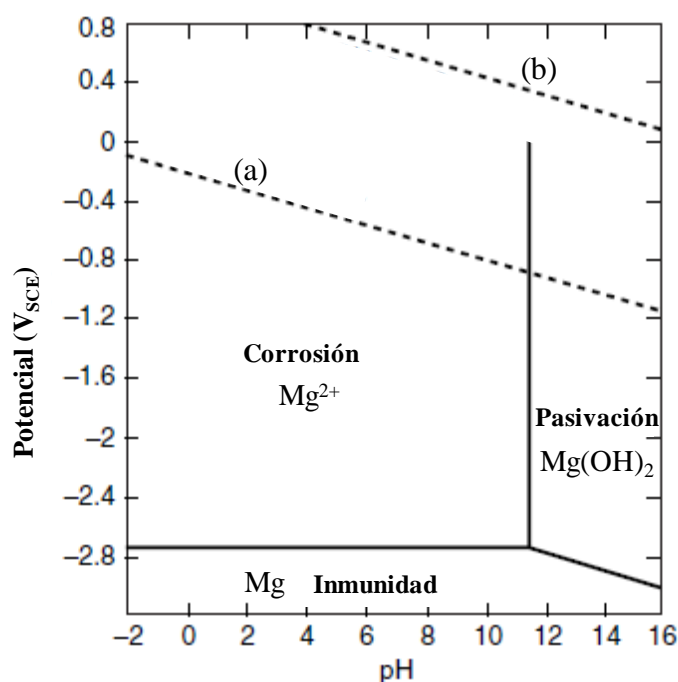


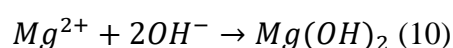
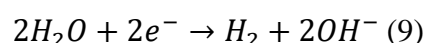
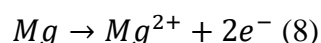
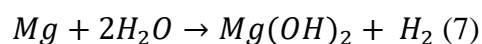
Figura 12 Diagrama de Pourbaix E-pH del Magnesio (25°C) donde el potencial viene expresado con respecto al electrodo saturado de calomelanos (SCE). La región limitada por las líneas (a) y (b) corresponde a la zona de estabilidad del agua [34]

En medios neutros o alcalinos con iones Cl⁻, el fenómeno de corrosión suele iniciarse en forma de picaduras irregulares que se expanden lateralmente hasta cubrir toda la superficie,

contrariamente a lo que ocurre en aceros inoxidable y aleaciones de aluminio. Esta poca tendencia al desarrollo de picaduras profundas se debe fundamentalmente a dos factores: aumento de pH derivado de la reacción catódica con precipitación de hidróxidos y escaso carácter protector de la película superficial.

La corrosión atmosférica del magnesio está determinada principalmente por la temperatura, la humedad relativa y la presencia de especies como CO₂ o SO₂. Por ejemplo, la presencia de CO₂ (350 ppm) inhibe los fenómenos de corrosión por picadura ya que, en atmósferas húmedas, favorece la precipitación de carbonatos sobre la superficie proporcionando una barrera física a la disolución electroquímica. Por tanto, el Mg, en ambientes rurales e industriales presenta una resistencia a la corrosión moderada, llegando a ser incluso mejor que la de muchos aceros [35].

La disolución del Mg en medios acuosos generalmente procede a través de un mecanismo electroquímico por reacción del Mg con el agua dando lugar a hidróxido de magnesio e hidrógeno gas (7), que resulta de la suma de las reacciones electroquímicas de disolución del magnesio (8), reducción del agua (9) y de la reacción química de precipitación de Mg(OH)₂ (brucita) (10), principal producto de corrosión del Mg.



A pesar de la aparente sencillez de esta secuencia de reacciones, existen todavía muchos interrogantes respecto al mecanismo detallado del proceso de corrosión del magnesio. Esto último, unido al auge de las aleaciones de magnesio, ha motivado un gran número de estudios recientes que pretenden dilucidar las particularidades de dicho mecanismo.

Los interrogantes mencionados surgen como consecuencia del comportamiento electroquímico anómalo que presenta el magnesio y que se caracteriza por un aumento en la velocidad de evolución de H₂ durante la polarización anódica en ensayos electroquímicos [36]. Generalmente, un ennoblecimiento en el potencial favorece la reacción anódica e inhibe la catódica, sin embargo, en el caso del Mg ambas reacciones se ven favorecidas. Esto resulta en diferencias en los valores de velocidad de corrosión calculados por métodos gravimétricos

y electroquímicos, siendo estos últimos ligeramente inferiores. A este fenómeno se le conoce como *efecto diferencial negativo* (NDE, *negative difference effect*) y en los últimos años han surgido numerosas teorías que tratan de justificarlo y que han sido recientemente revisadas en el trabajo de Thomas [37]. En líneas generales estas teorías se basan en uno o varios de los siguientes conceptos: impurezas, películas superficiales, autocorrosión, magnesio monovalente y activación de la reacción catódica.

Basándose en la ausencia de evidencias experimentales de la existencia de Mg^+ y en los últimos resultados obtenidos por Samaniego, Williams, Swiatowska, Frankel, Birbilis y otros investigadores [38-41], parece ser que no existe participación de dicho ion, aunque esta hipótesis actualmente sigue siendo defendida por Atrens [42-44].

b) Efecto de la composición y microestructura

En el presente trabajo se estudia la resistencia a la corrosión de una aleación Mg-Al, por este motivo a continuación se detalla el efecto de sus aleantes más comunes tanto en sus características generales como en su comportamiento a corrosión.

El **aluminio** es el principal elemento aleante en las aleaciones de magnesio ya que mejora considerablemente las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. Comercialmente se suele añadir en cantidades inferiores al 10 % en masa debido a que mayores adiciones pueden resultar en una disminución de la ductilidad [27]. A pesar del relativamente bajo contenido en Al, es común observar la presencia de fase β ($Mg_{17}Al_{12}$). Si el enfriamiento es demasiado rápido, tiene lugar una elevada segregación del Al lo que provoca que el líquido remanente adquiera la composición eutéctica precipitando las fases características (Figura 13).

El Al en solución sólida aumenta considerablemente la resistencia a la corrosión de la matriz Mg llegando a alcanzar un ennoblecimiento del material en ~ 100 mV ya que es capaz de incorporarse a la capa superficial de $MgO/Mg(OH)_2$ aumentando su capacidad protectora [45]. Mayores adiciones dan lugar a la formación del compuesto intermetálico β - $Mg_{17}Al_{12}$ de naturaleza catódica.

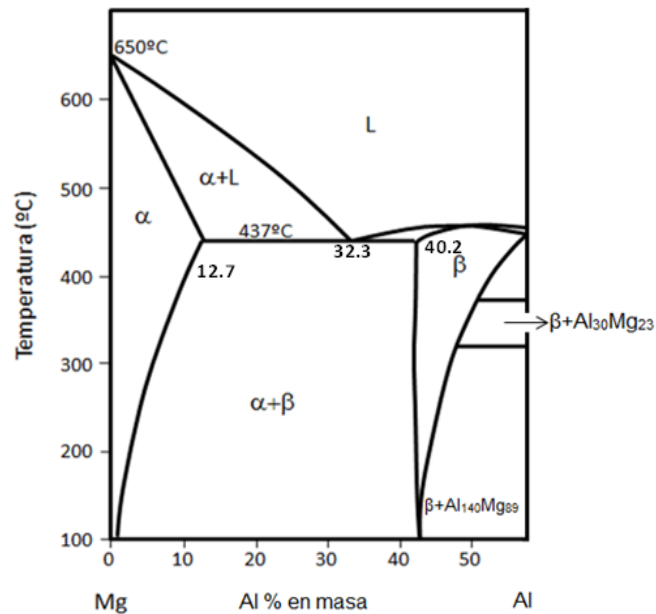


Figura 13 Diagrama de fases parcial de Mg-Al

El **zinc** es el segundo aleante más común del Mg después del Al. En aleaciones Mg-Zn por encima de un ~1 % en masa se forma Mg_xZn_y que empeora el comportamiento a la corrosión de la aleación debido a su naturaleza catódica [46]. En las aleaciones Mg-Al su efecto se ve modificado por la presencia de otros aleantes y resulta beneficioso debido a que provoca un ennoblecimiento del potencial de corrosión [47]. La cantidad de Zn que puede ser incorporada está limitada a un 2 % en masa; por encima de este valor, pueden ocurrir fenómenos de agrietamiento en caliente.

Hierro, níquel y cobre tienen un efecto muy perjudicial desde el punto de vista de la corrosión debido a la elevada diferencia de potencial que presentan comparados con la matriz de Mg, lo que resulta en fenómenos de corrosión galvánica. Por esta razón es fundamental mantener los niveles de impurezas por debajo de los límites de tolerancia establecidos [46].

El **manganeso** como aleante principal en aleaciones Mg-Mn (hasta un ~5 % en masa) no ofrece ninguna mejora en el comportamiento a la corrosión. Sin embargo se utiliza habitualmente como aleante minoritario en aleaciones Mg-Al y Mg-Al-Zn con el fin de retener las impurezas de Fe; como consecuencia de esta adición tiene lugar la precipitación de inclusiones Al-Mn(Fe) de naturaleza catódica que pueden llegar a presentar una diferencia de potencial con respecto a la matriz de Mg que los rodea de ~500 mV [48].

Las **tierras raras** (TR) también se incorporan como aleantes minoritarios para mejorar las propiedades mecánicas aunque generalmente favorecen la reacción catódica dando lugar a un aumento en las velocidades de corrosión en aleaciones Mg-TR. De entre todas las tierras raras el Nd presenta especial interés ya que su efecto negativo de formación de nuevos

compuestos intermetálicos catódicos se ve compensado por otros fenómenos resultando en un efecto positivo neto en la corrosión del Mg.

El **calcio**, **estroncio**, **titanio** o **bismuto** se emplean como refinadores químicos que permiten modificar la morfología de la fase β con el fin de potenciar su efecto barrera frente a la corrosión.

La Figura 14 recopila la influencia en la respuesta electroquímica de diferentes elementos aleantes en aleaciones de magnesio. Muestra la capacidad de ciertos elementos para favorecer o inhibir parcialmente las cinéticas de la reacción anódica y/o catódica dando lugar a cambios tanto en el potencial de corrosión como en la densidad de corriente.

Como se ha comentado, la incorporación de elementos aleantes no sólo resulta en una modificación de las propiedades mecánicas, sino que puede afectar de forma directa al comportamiento a corrosión. La incorporación de aleantes por encima de su límite de solubilidad resulta en la precipitación de fases secundarias que, en las aleaciones de Mg, suelen ser más nobles que la matriz. Esto puede resultar en dos fenómenos contrapuestos: pueden promover la disolución electroquímica del Mg ya que favorecen la formación de pares galvánicos, o bien pueden mejorar su resistencia a la corrosión por formación de barreras protectoras.

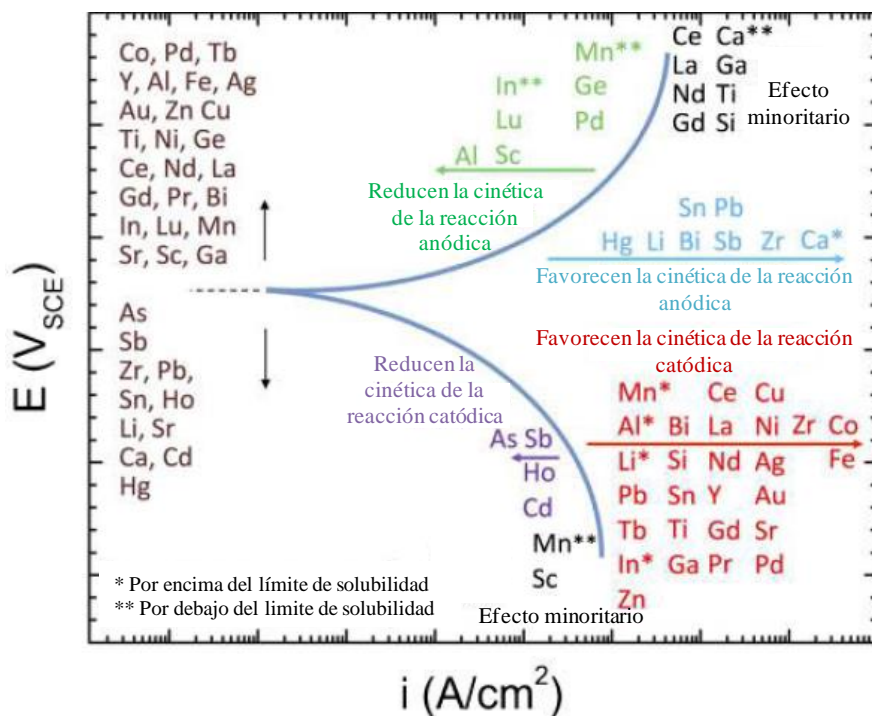


Figura 14 Representación esquemática de la influencia en la respuesta electroquímica de diferentes elementos aleantes en aleaciones de magnesio [46]

Actualmente las aleaciones comerciales Mg-Al son las más ampliamente utilizadas por lo que se encuentra totalmente aceptado el efecto beneficioso del Al [33], sin embargo existe cierta controversia en el mecanismo responsable. Esto se debe a que no es suficiente considerar únicamente el efecto del contenido de Al, sino que también influyen simultáneamente otros factores como son nivel de impurezas, contenido de Al en solución sólida, morfología y distribución del eutéctico α/β y capacidad protectora de la capa de productos de corrosión.

Se sabe que la presencia de pequeñas cantidades de ciertos elementos como Fe, Ni o Cu resultan muy perjudiciales desde el punto de vista de la corrosión, debido a su facilidad para la formación de sitios catódicos. El límite de tolerancia de estos elementos varía con la composición de la aleación y con el método de procesado. Así por ejemplo, en ciertas aleaciones, mayores velocidades de enfriamiento resultan en un aumento en el límite de tolerancia del Ni, sin embargo no ocurre lo mismo con el Fe o el Cu [45]. Además, este factor también depende de la presencia de otros elementos aleantes. En el caso de las aleaciones Mg-Al, el límite de tolerancia del Fe está fuertemente influenciado por la concentración de Al. En el caso del Mg puro el límite es ~ 170 ppm, mientras que la presencia de mínimas cantidades de Al hace que disminuya a valores de ~ 20 ppm. Incorporaciones de Al de un 7 % en masa disminuyen el valor a ~ 5 ppm, mientras que adiciones de Al de 10 % en masa resultan en valores demasiado bajos para ser medidos [45]. Esto posiblemente se debe a que la presencia de Al disminuye la solubilidad del Fe en solución sólida [49].

Este efecto de las impurezas unido a la posible presencia de fases secundarias, en función del contenido de Al y procesado de la aleación, ha dado lugar a resultados aparentemente contradictorios sobre el efecto del Al. Así por ejemplo, Lunder [50] observó un efecto positivo del Al (2-8 % en masa) en la resistencia a la corrosión de aleaciones comerciales de moldeo Mg-Al-Si, Mg-Al-Mn y Mg-Al-RE en soluciones acuosas de NaCl al 5 % en masa, sin embargo no tuvo en cuenta el distinto nivel de impurezas de las mismas, lo que pudo influir en estos resultados. Por el contrario, Shi [51] observó en aleaciones de alta pureza que la aleación Mg-5Al presenta una velocidad de corrosión mayor que la correspondiente al Mg puro, debido a la formación de pares galvánicos $\alpha\text{-Mg}/\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, mientras que en aleaciones de las series AM o AZ presentan velocidades de corrosión semejantes al Mg puro, por el efecto barrera de la fase β y que se detallará más adelante.

En un estudio realizado por Song [52] con aleaciones monofásicas Mg-Al se obtuvieron los resultados que se presentan en la Figura 15. Es evidente que el Al disminuye la velocidad de

corrosión y aumenta el potencial de picadura, lo que permite deducir que la capacidad de pasivación del Mg aumenta con el contenido de Al, tal y como afirman muchos autores [52-54]. Conviene mencionar que a día de hoy todavía no se ha hecho un estudio similar utilizando aleaciones monofásicas de alta pureza.

Este efecto del aluminio se evidencia frecuentemente en aleaciones bifásicas obtenidas por moldeo y que suelen presentar cierta segregación composicional del Al en la matriz de Mg, llegando a variar desde ~1,5 % en masa de Al en el centro de la fase α hasta un ~12 % en la matriz adyacente a la fase β . Esto puede dar lugar a dos fenómenos: inicio de ataque por corrosión en el centro de las dendritas de fase α con menor contenido en Al [55] y disminución de la diferencia de potencial en pares galvánicos, debido al ennoblecimiento de la matriz adyacente a las partículas intermetálicas.

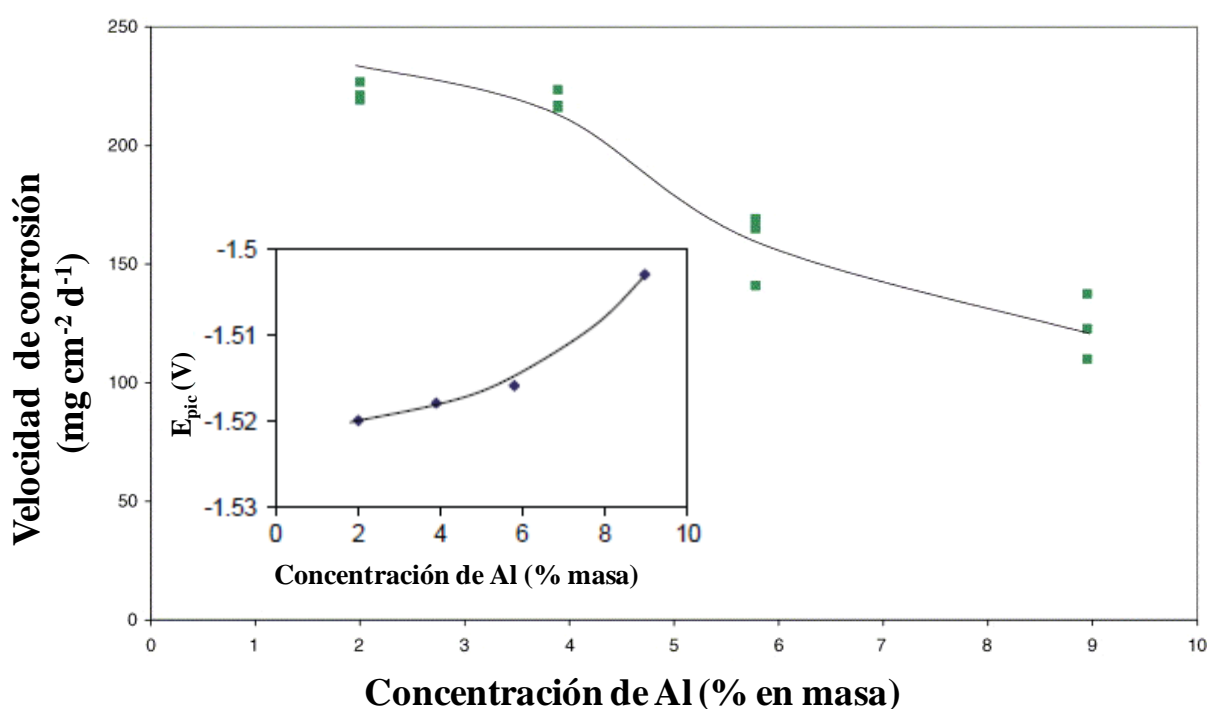


Figura 15 (a) Velocidad de corrosión y (b) potencial de picadura (E_{pic}) en función de la concentración de Al de una aleación monofásica Mg-Al tras 3 h de inmersión en solución acuosa de NaCl 5% masa, pH 11 [52]

En aleaciones bifásicas Mg-Al la fase β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ es la principal fase secundaria y tal como sugirió Song [45] ésta posee un doble efecto en el mecanismo de corrosión. Si se encuentra en una baja proporción, actúa como un cátodo activo acelerando el proceso de corrosión, por

el contrario, si se encuentra en una mayor fracción de volumen inhibe parcialmente el proceso de disolución electroquímica debido a que actúa como una barrera física contra el avance de la corrosión. Sin embargo, la cantidad de esta fase no es el único factor determinante; una misma cantidad de fase β refinada y uniformemente distribuida presentará un potenciado efecto barrera (Figura 16). Por tanto, la capacidad para frenar el ataque depende tanto de la cantidad como de la morfología y disposición de dicha fase.

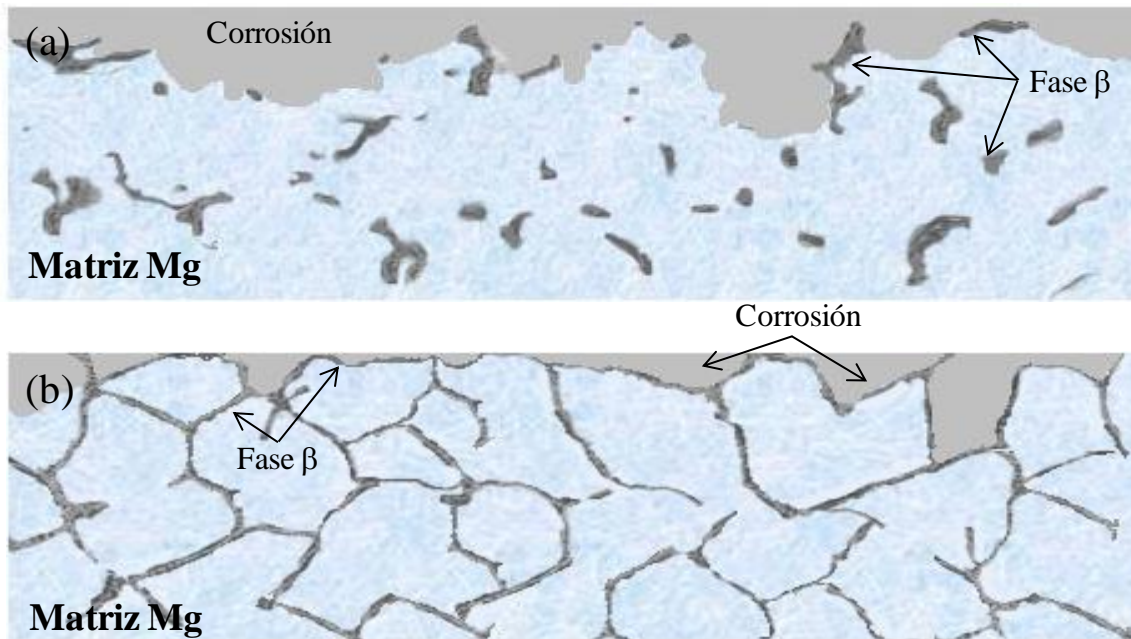


Figura 16 Representación esquemática del efecto barrera de la fase β en aleaciones de Mg (a) Fase β sin refinar (b) Fase β refinada

1.4. Procesado por vía semi-sólida

1.4.1. Características generales

Los metales pueden procesarse a partir de su estado fundido o de su estado sólido. La primera categoría corresponde a los métodos de moldeo en sus diversas variedades (por gravedad, a baja o alta presión, a vacío...) y permite la obtención de piezas con la forma deseada. La segunda categoría corresponde a los métodos de forja que generalmente resultan en materiales con propiedades mecánicas mejoradas, sin embargo implica una serie de pasos secuenciales que aumentan la complejidad y el coste del proceso. Por tanto, existe la necesidad de desarrollar nuevos métodos de procesado que permitan mejorar las propiedades de la pieza resultante manteniendo o reduciendo los costes de producción de los métodos actuales.

El procesado en estado semi-sólido (SSM-*Semi-Solid Metal*) engloba una serie de nuevos métodos de fabricación que permite la obtención en un solo paso de piezas con geometrías complejas y elevada estabilidad dimensional, manteniendo el bajo coste característico de los procesos de moldeo y las propiedades mecánicas de los de forja.

La mejora del procesado SSM con respecto a otros métodos radica en la posibilidad de trabajar la aleación en la región bifásica donde la mezcla posee propiedades tixotrópicas. Este comportamiento se caracteriza por cambios en la viscosidad en función de los esfuerzos aplicados sobre la mezcla; al mantenerla en reposo presenta una elevada viscosidad lo que permite manejarla como si de un sólido se tratase, sin embargo, al aplicar un esfuerzo de cizalla, la viscosidad de la mezcla disminuye adquiriendo las propiedades características de un líquido. Con el fin de alcanzar dichas condiciones la aleación se calienta hasta la región bifásica bajo agitación constante lo que promueve la rotura de los brazos dendríticos [56-58], de esta manera se obtiene una mezcla formada por pequeños glóbulos sólidos de fase primaria inmersos en la matriz en estado líquido. La solidificación posterior con una elevada velocidad de enfriamiento da lugar a microestructuras globulares homogéneas con un diámetro de glóbulo de entre 10-200 μm en función de la historia térmica del material [59]. La Figura 17 muestra en un diagrama de fases las diferentes zonas de trabajo en función del proceso de fabricación y las microestructuras resultantes.

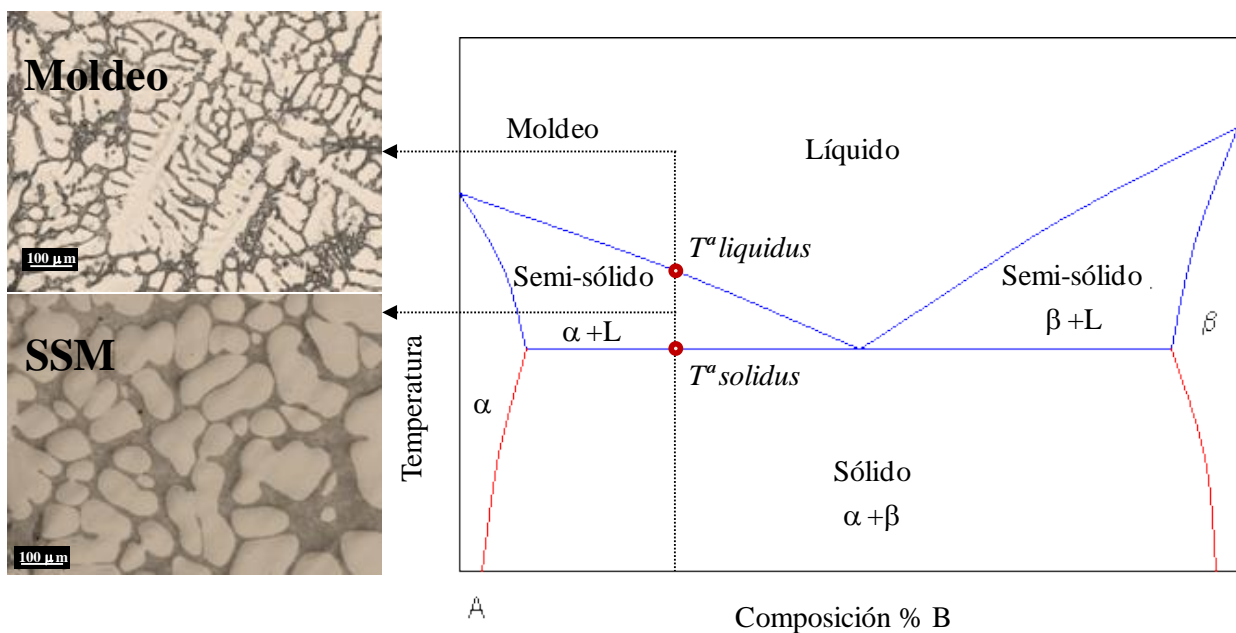


Figura 17 Microestructuras obtenidas en función del método de procesado

Las propiedades reológicas de la mezcla permiten el llenado de los moldes bajo un flujo laminar que resulta en una menor porosidad en la pieza final como consecuencia de una menor retención de burbujas de aire. La contracción de volumen asociada al proceso de solidificación también se reduce debido a que hay una menor proporción de fase líquida. Los materiales obtenidos por esta técnica presentan una elevada estabilidad dimensional, una calidad superficial mejorada y mejores propiedades mecánicas, derivadas de la microestructura globular prácticamente libre de defectos obtenida durante el proceso de agitación [57].

Adicionalmente, se ha estimado que los procesos basados en el estado semi-sólido pueden llegar a resultar en una mejora en la eficiencia energética del ~50 % comparado con los métodos de moldeo convencionales [60]. Este ahorro energético se puede asociar a la combinación de varios factores:

- Menores temperaturas de trabajo.
- Ciclos de producción cortos.
- Elevado tiempo de vida de los moldes debido a una menor fatiga térmica.
- Obtención de piezas *near-net shape* que requieren un menor número de operaciones posteriores.

La Tabla 5 resume las características de la técnica SSM y sus correspondientes mejoras.

Tabla 5 Características y ventajas del procesado en estado semi-sólido [61]

Característica	Ventaja
Menor contenido calorífico que el metal en estado fundido	Mayor velocidad de moldeo y conformado Menor erosión de los moldes
Fase sólida presente durante el llenado de los moldes	Menor contracción de volumen Menor segregación Obtención de microestructuras refinadas
Mayor viscosidad que el metal en estado fundido y controlable	Menor retención de gases Menor formación de óxidos- mejor maquinabilidad Menor ataque a los moldes Mayor velocidad de conformado Mejores acabados superficiales
Menor tensión de deformación que el metal en estado sólido	Posibilidad de obtener piezas con geometrías complejas Mayor velocidad de conformado Menores costes de producción
Posibilidad de incorporar otros materiales	Materiales compuestos

Sin embargo, actualmente los métodos de procesado basados en el moldeo en estado semi-sólido presentan una serie de limitaciones que dificultan su implementación final en la industria del transporte. Por ejemplo, requiere bocas de alimentación anchas, lo que implica un posterior rectificado del material sobrante, y es necesario mantener un control estricto de la velocidad de flujo y de la temperatura. Cambios en esta última pueden dar lugar a diferentes fenómenos indeseados: crecimiento incontrolado de las partículas inmersas en la matriz de metal fundido, segregaciones composicionales y modificación de la viscosidad de la mezcla, influyendo directamente en las propiedades tixotrópicas.

Para que un metal pueda ser moldeado en estado semi-sólido, es necesario que posea una región bifásica amplia que permita tener un porcentaje de entre 40-60% de metal en estado fundido de forma homogénea, que tenga una buena fluidez y que sea propenso a la formación de microestructuras globulares [61]. Tanto las aleaciones Al-Si como las Mg-Al con una región semi-sólida de $\sim 80^{\circ}\text{C}$ y de $\sim 210^{\circ}\text{C}$, respectivamente, cumplen los requisitos para ser procesadas por este método. Así por ejemplo, ya existen piezas comerciales de aleaciones de aluminio A356, A357 y A319 y magnesio AZ91, AM50 y AM60 obtenidas por esta vía [62, 63].

1.4.2. Métodos de obtención de microestructuras globulares

La implementación a nivel industrial de diferentes métodos de procesado en estado semi-sólido pone de manifiesto el crecimiento potencial que esta técnica puede sufrir durante los próximos años. Los métodos de procesado en estado semi-sólido pueden clasificarse en dos categorías: *rheo-route* y *thixo-route* aunque actualmente ya existen nuevos métodos híbridos que combinan características de ambos. La Tabla 6 recoge algunos de los procesos industriales empleados en la actualidad.

El procesado SSM requiere una primera etapa en la que se obtiene una microestructura globular (partículas sólidas inmersas en el seno de una matriz en estado fundido) y una segunda etapa de solidificación en la que se le da forma a la pieza. En función del paso final se diferencian dos métodos industriales: *rheo-route* y *thixo-route*.

Tabla 6 Procesos industriales comercializados basados en el procesado en estado semi-sólido

Nombre comercial	Comercializado por
New Rheocasting (NRC)	UBE Industries Ltl. of Japan
SemiSolid Rheocasting (SSR)	Idra Prince Inc.
SubLiquidus Rheocasting (SLC)	THT Presses Inc.
Gas induced semi-solid process (GISS)	GISSCO Co., Ltd.
Rheo-diecasting (RDC)	Sanjo Saiki y UBE Industries Ltl. Japan
Advanced semi-solid casting technology (ASCT)	Honda Manufacturing Ltd.
Tixomolding	Thixomat Inc.
Thixoblend	Thixomat Inc.
Swirled Enthalpy Equilibration Device (SEED)	Alcan

En los procesos *rheo*, la obtención de la mezcla con microestructura globular y el conformado ocurre de forma continua, por eso se dice que es un proceso en una sola etapa. Se parte del metal en estado completamente fundido y este es solidificado parcialmente bajo condiciones controladas y, finalmente, vertido o inyectado en un molde. *Rheocasting* es el nombre genérico para este proceso, aunque existen diferentes nombres comerciales dependiendo del tipo de agitación o forma de enfriamiento empleado.

Los procesos *thixo*, por el contrario, tienen lugar en dos etapas. En primer lugar se fabrica un lingote sólido con microestructura globular que, posteriormente, es recalentado hasta el estado semi-sólido momento en el que es conformado. En función de el paso final de conformado se puede diferenciar *thixocasting* (molde de moldeo) y el *thixoforming* (molde de forja). La principal ventaja de este método radica en la posibilidad de crear un lingote con exactamente la cantidad deseada de fracción sólida con morfología globular durante la etapa de recalentamiento. La Figura 18 resume las etapas de ambos procesos.

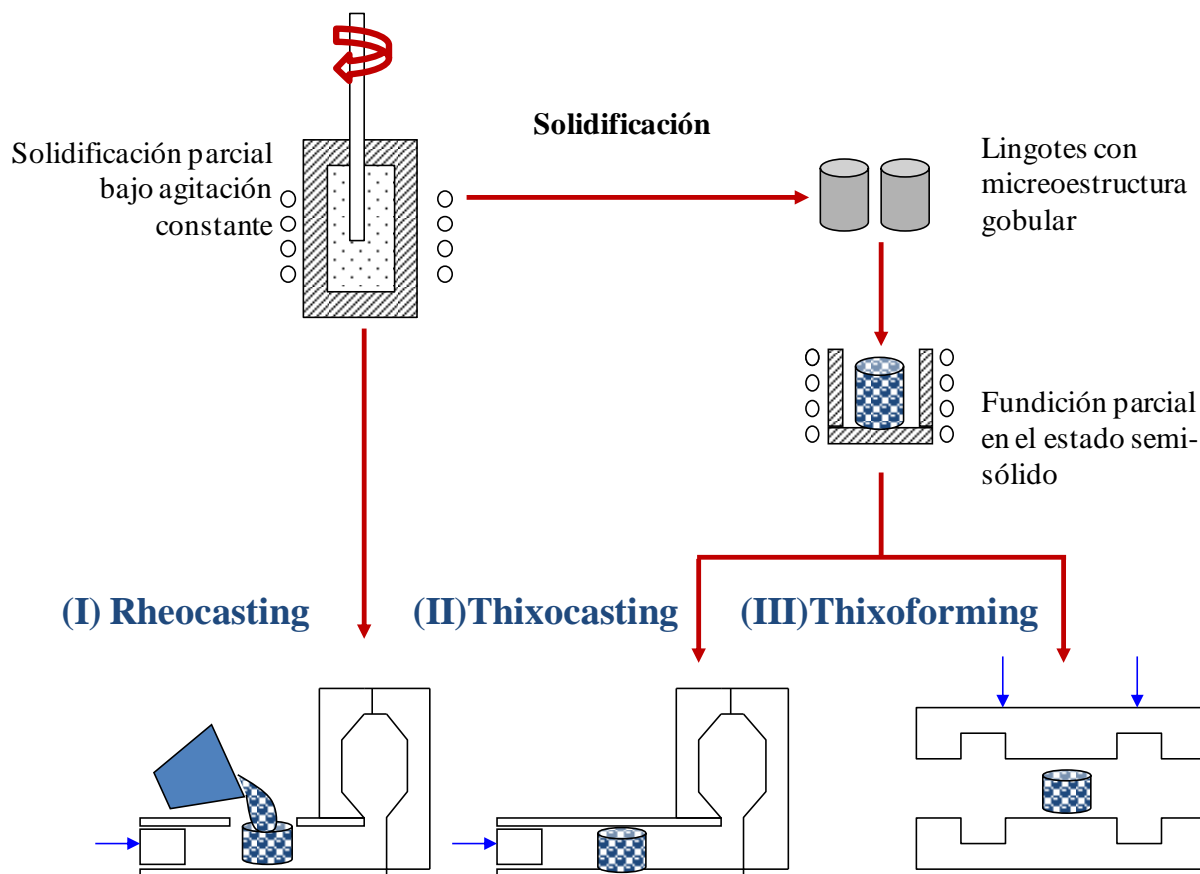


Figura 18 Representación esquemática de las diferentes rutas de procesamiento en estado semi-sólido. (I) Rheocasting, (II) thixocasting y (III) thixoforging

En ambos procesos la microestructura del material resultante depende de forma directa de las características que presente la mezcla en estado semi-sólido, como por ejemplo del volumen de fracción sólida, la morfología de las partículas o su distribución en la matriz fundida.

Se han planteado diferentes mecanismos que explican la formación de morfologías globulares. El primero, propuesto por Vogel [64], considera que la convección forzada provocada por la agitación electromagnética resulta en la ruptura mecánica de los brazos dendríticos, actuando cada uno de los fragmentos como núcleos de nuevos granos alcanzando la globularización en condiciones isotermas, ya que la agitación impide la estabilización de campos de difusión que favorecen el crecimiento dendrítico (Figura 19). El segundo de los mecanismos fue propuesto por Hellawell [65] y sólo difiere del anterior en la forma en el que ocurre la ruptura de los brazos dendríticos. Afirma que ocurre por una refundición de las zonas más estrechas de los brazos como consecuencia de un enriquecimiento en soluto. En ambos mecanismos la agitación vigorosa evita la estabilización de campos de difusión que favorecen el crecimiento dendrítico dando lugar a formaciones globulares [62].

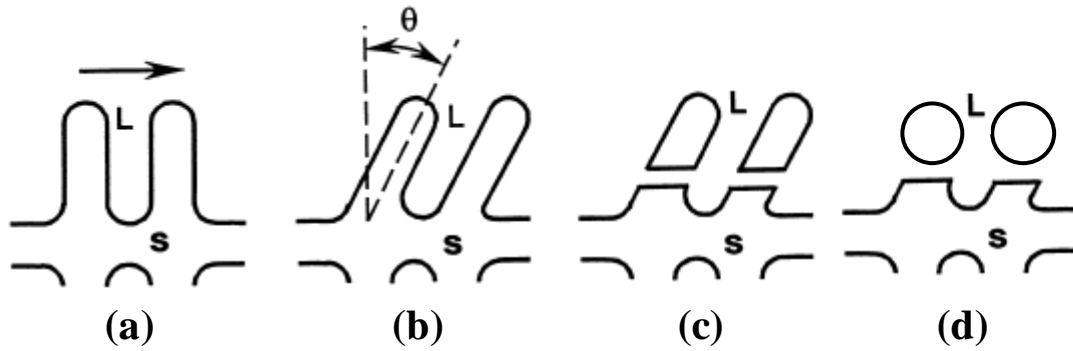


Figura 19 (a) Dendrita en estado natural, (b) dendrita deformada como consecuencia de la convección forzada por la agitación, (c) rotura de los brazos dendríticos y (d) globulización [62]

El último mecanismo defendido por varios autores [62], relaciona la morfología de partícula con las condiciones de flujo de la mezcla en estado semi-sólido. Considera que la obtención de partículas en forma de roseta o glóbulo es el resultado de un mecanismo de crecimiento controlado y no el resultado de la fragmentación dendrítica. La convección forzada promueve el crecimiento cristalino debido al favorecido transporte de masa durante la solidificación. Afirma que los flujos laminares favorecen la transición de crecimientos dendríticos a forma de roseta mientras que los turbulentos facilitan la transición de rosetas a glóbulos (Figura 20). Este mecanismo asocia el refinamiento microestructural a la copiosa nucleación resultado de temperaturas homogéneas, campos composicionales y agentes de nucleación heterogéneos bien distribuidos en toda la mezcla.

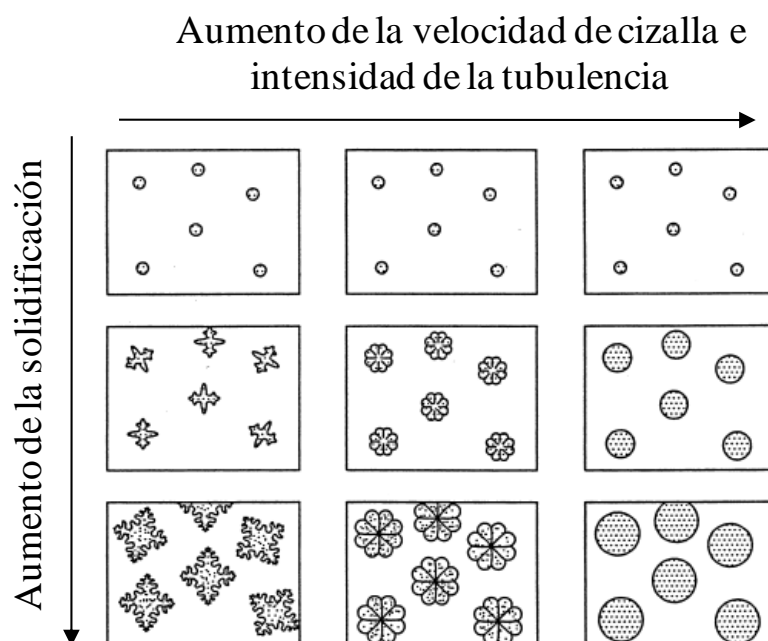


Figura 20 Representación esquemática de la transformación morfológica dendrítica a globular a través de rosetas a medida que se ve modificada la velocidad de cizalla y la turbulencia del flujo [61]

Las técnicas de obtención de microestructuras globulares más utilizadas por la industria son la agitación mecánica, la agitación magnetohidrodinámica, el *spray casting* o *forming*, tratamientos ultrasónicos y el empleo de refinadores químicos [61].

Agitación mecánica

Esta técnica, consiste en el empleo de una varilla metálica insertada en un tubo cilíndrico que agita la mezcla mientras que ésta es enfriada (Figura 21a). Tiene como principal ventaja la posibilidad de acoplamiento al sistema de inyección. Sin embargo, el equipo está sometido a un elevado nivel de desgaste tanto de la varilla como del cilindro y, además, el rendimiento volumétrico es muy bajo. Por estas razones el empleo de esta técnica se encuentra limitado industrialmente.

Agitación magnetohidrodinámica

Es la técnica más comúnmente empleada en la fabricación de lingotes con microestructuras globulares como materia prima para ser procesados posteriormente por *thixo-route*. Se basa en la introducción del material previamente filtrado y desaireado en un molde cilíndrico refrigerado donde es cizallado mediante la aplicación de campos electromagnéticos a temperaturas controladas (Figura 21b). Este tipo de agitación es mucho más efectiva que la mecánica y además no requiere el empleo de refinadores químicos. Sin embargo presenta como inconveniente la falta de uniformidad y, en ocasiones, la esferoidización no es completa sino que se obtienen partículas en forma de roseta. La vibración y agitación del metal fundido se obtiene mediante una corriente alterna inducida, un campo electromagnético o mediante la aplicación simultánea de pulsos de corriente directa y campos magnéticos.

Spray casting/forming

Esta técnica también se emplea en la fabricación de lingotes como materia prima. Un flujo de metal en estado fundido es atomizado por un gas inerte a alta presión. Durante la atomización las gotas más grandes permanecen en estado líquido, las pequeñas solidifican, mientras que aquellas con un tamaño intermedio pasan al estado semi-sólido. El flujo de metal es rociado sobre un disco rotatorio y, en el impacto del metal contra el disco se produce la fragmentación dendrítica de las fracciones sólidas (Figura 21c).

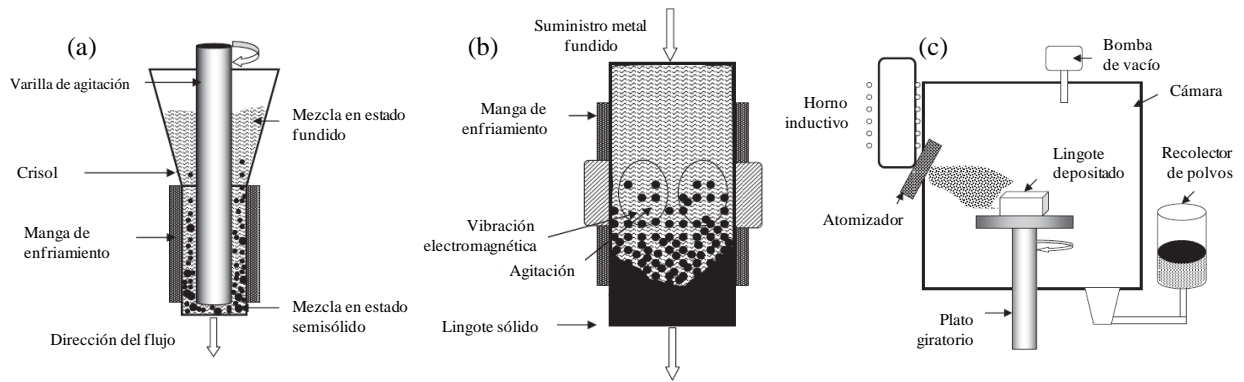


Figura 21 Representación esquemática de (a) agitación mecánica, (b) magnetohidrodinámica y (c) spray casting/forming [2]

Agitación ultrasónica

El empleo de vibración ultrasónica de alta intensidad posibilita la obtención de microestructuras globulares y uniformes facilitadas por el fenómeno de cavitación y por los ultrasonidos. La cavitación provoca la formación, crecimiento y colapso de burbujas de gas en el seno del metal fundido. La elevada compresión generada por las burbujas provoca la formación de lugares de nucleación. Los ultrasonidos evitan la aglomeración de las burbujas lo que resulta en microestructuras refinadas.

Refinadores químicos

El empleo de refinadores químicos puede emplearse como único método de obtención de microestructuras globulares a partir de la solidificación del metal desde el estado fundido controlando rigurosamente el crecimiento. Por ejemplo, el uso de refinadores combinados con bajas temperaturas de vertido resulta en la formación de granos en forma de roseta que evolucionan en pequeños glóbulos. Sin embargo, el empleo de refinadores se suele combinar con otros métodos como la agitación magnetohidrodinámica.

1.5. Tratamientos superficiales

Existen diferentes técnicas que permiten la modificación superficial de materiales metálicos con el fin de mejorar propiedades tales como la resistencia a la corrosión o al desgaste. Durante las últimas décadas los métodos más ampliamente utilizados en aleaciones de aluminio y de magnesio son los recubrimientos anódicos y los recubrimientos por conversión basados en ácido crómico o sales de este ácido, ya que son procedimientos relativamente sencillos, baratos y resultan en materiales con excelentes propiedades. Sin embargo, los

compuestos ricos en Cr^{6+} son tóxicos y resultan dañinos para el medio ambiente lo que ha impulsado el desarrollo de técnicas de protección alternativas como la deposición química y física en estado vapor (CVD y PVD), implantación iónica, procesos de difusión a alta temperatura, tratamientos láser, recubrimientos orgánicos y proyección térmica entre otros [66, 67]. No obstante, los métodos de anodizado siguen siendo uno de los métodos fundamentales de protección de metales, especialmente de aleaciones de aluminio para aplicaciones en aeronáutica y arquitectura. Por esta razón el estudio del proceso se encuentra en continuo desarrollo, siendo el principal objetivo la sustitución de electrolitos basados en ácido crómico por otros menos dañinos como el ácido sulfúrico, fosfórico, bórico o tartárico que sean capaces de mantener o incluso mejorar las propiedades del recubrimiento obtenido. Existen otro tipo de estrategias basadas en cambios en las condiciones eléctricas del proceso, como por ejemplo la Oxidación Electrolítica con Plasma (OEP) que permite el empleo de electrolitos alcalinos o neutros, medioambientalmente más respetuosos, y resulta en recubrimientos con propiedades mejoradas comparadas con las obtenidas con el anodizado convencional.

1.5.1. Anodizado de aleaciones de aluminio

1.5.1.1. Generalidades

El anodizado es un método electrolítico basado en la nucleación y crecimiento de un óxido cerámico de carácter protector sobre la superficie de metales pasivables. Para ello se hace pasar una corriente eléctrica, generalmente de tipo continuo a través de un electrolito donde se encuentra sumergido el metal que actúa como ánodo. Generalmente se trabaja a voltaje constante con valores en el rango de 20-100 V y valores de densidad de corriente entre 1-10 A dm^{-2} . De forma general, el crecimiento de la capa tiene lugar en la interfase metal/óxido y se produce por migración iónica de iones O^{2-} y en sentido contrario de iones Al^{3+} en el caso concreto de aleaciones de Al [68].

En función de la naturaleza del electrolito empleado se obtienen recubrimientos con diferentes morfologías y, por tanto, propiedades. Los electrolitos neutros o ligeramente alcalinos tienden a formar capas compactas, adherentes y homogéneas conocidas como capa barrera (Figura 22) que crecen simultáneamente en la interfase metal/óxido (60 %) y en la interfase óxido/electrolito (40 %). Por el contrario, los electrolitos ácidos dan lugar estructuras porosas cilíndricas (Figura 23) en forma de celdillas hexagonales, morfología que

puede ser explicada mediante dos teorías. La primera (modelo de flujo, *flow model*) considera que la formación de los poros se encuentra asociada a la disolución parcial de la alúmina ya que ésta es ligeramente soluble en dichos electrolitos, resultando en una disolución y crecimiento simultáneo de la capa [69]. La segunda teoría (disolución química asistida, *field assisted chemical dissolution*) asocia la formación de poros a la electrostricción provocada por el elevado campo eléctrico que resulta en distorsiones plásticas de la capa de óxido. En ambos mecanismos el crecimiento de la capa tiene lugar en la interfase metal/óxido [70].

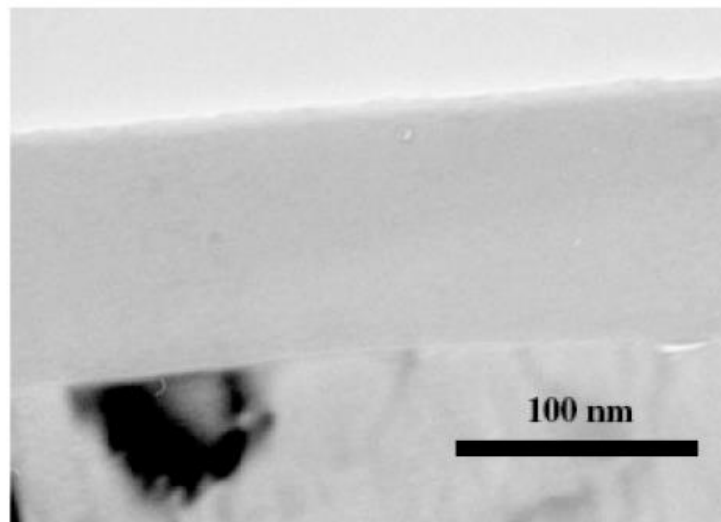


Figura 22 Capa anódica barrera obtenida por anodizado en la aleación AA2024 T3 a 100 V en pentaborato de amonio 0,1 M a 5 mA/cm² [71]

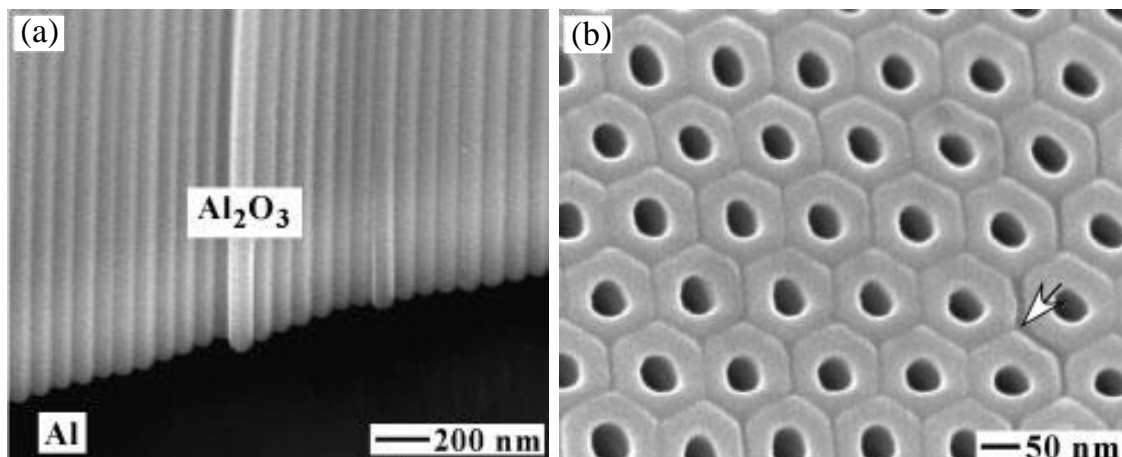


Figura 23 Capa anódica porosa obtenida por Al puro (a) tras anodizar 40 V en H₂SO₄ 10 % vol. y (b) tras anodizar 40 V en H₂SO₄ 10 % en volumen, desbastar y sumergir en una disolución de H₃PO₄ 5% vol. 5 min a 30°C [72]

Comercialmente, el anodizado del aluminio para aplicaciones estructurales, se suele llevar a cabo en medios ácidos y los recubrimientos obtenidos presentan una estructura bifásica formada por una capa barrera, fina y compacta adyacente al sustrato, cuyo espesor depende del potencial aplicado (1 nm V^{-1}); y una capa más externa, gruesa y porosa con diámetros de

poro de entre 10-150 nm (Figura 24). El espesor de la capa externa depende de la carga total aplicada durante el anodizado. Además de poder controlar el espesor de las capas, también es posible modificar el diámetro de poro, por ejemplo, los recubrimientos obtenidos en ácido fosfórico a altos voltajes presentan tamaños de poros relativamente grandes comparados con los obtenidos en ácido sulfúrico.

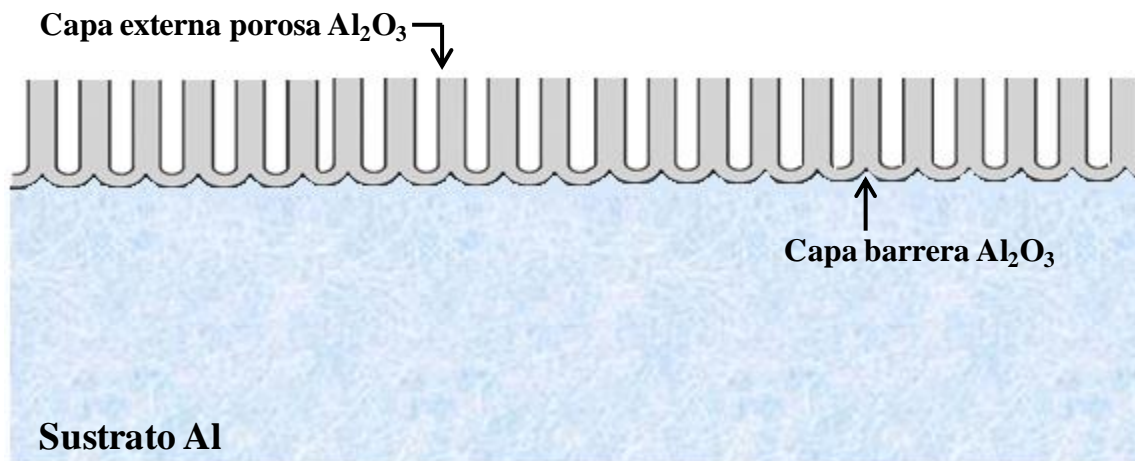


Figura 24 Representación esquemática de la capa anódica de aluminio

Las capas anódicas generalmente no son puras sino que suelen estar contaminadas por elementos procedentes del electrolito o del propio sustrato.

1.5.1.2. Anodizado de aleaciones Al-Cu

Las aleaciones Al-Cu presentan una excelente combinación de ligereza, elevada resistencia, maquinabilidad y elevado límite de tolerancia al daño, propiedades especialmente interesantes para la industria aeronáutica. Las aleaciones de aluminio de alta resistencia son capaces de soportar las elevadas presiones y tensiones derivadas de volar a elevada altitud [68], además de reducir considerablemente el peso de las estructuras resultando una mejor eficiencia del combustible. Sin embargo, el cobre reduce la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio ya que la incorporación por encima de su límite de solubilidad resulta en la precipitación de fases secundarias de naturaleza catódica con respecto a la matriz de aluminio, lo que puede tener serias consecuencias en la integridad de las estructuras de las naves. Las aleaciones de aluminio más utilizadas en aviación son las de la serie 2xxx (Al-Cu), en especial la 2024-T3, y la serie 7xxx (Al-Zn) con pequeñas incorporaciones de Cu donde destaca la 7075-T6. La Tabla 7 recoge algunas de las aplicaciones de estas aleaciones.

Tabla 7 Aleaciones de Al más empleadas en la industria aeronáutica [73-75]

Aleación	Aleantes (% masa)	Aplicación	Comentarios
2024-T3	4,5 % Cu 1,5 % Mg 0,6 % Mn	Fuselaje, revestimiento del fuselaje, conductos, ala inferior, otros componentes estructurales	Elevada tolerancia al daño, elevada resistencia a la fatiga. Pobre soldabilidad. Acabado brillante
7075-T6	5,6 % Zn 2,5 % Mg 1,6 % Cu 0,3% Cr	Largueros y costilla del ala, estabilizadores horizontales y verticales	Elevada resistencia la fractura y a la fatiga, buena maquinabilidad, buena soldabilidad
2199	2,6 % Cu 1,8 % Li 0,8 % Zn 0,3% Mg	Tanques de gasolina, revestimiento del fuselaje, largueros de ala inferior	Baja densidad, elevada rigidez específica, elevado límite de elasticidad

El anodizado de aleaciones Al-Cu está fuertemente influenciado por la presencia de Cu, tanto en fases secundarias como en solución sólida, ya que modifica la morfología de la película de óxido y la eficiencia del proceso.

La presencia de fases secundarias da lugar a irregularidades en la capa anódica debido a la diferente naturaleza electroquímica que presenta con respecto a la matriz de Al circundante. Así por ejemplo, la incorporación de átomos de cobre procedente de las fases secundarias da lugar a zonas del óxido con un comportamiento semiconductor que permite la generación burbujas de O₂ que, eventualmente, pueden generar defectos en forma de cavidades en la capa de anodizado [76]. Con el fin de evitar este tipo de defectos es común el empleo de pre-tratamientos de tipo ácido (ácido nítrico, sulfúrico o fosfórico) capaces de reducir el número de compuestos intermetálicos superficiales [77].

La morfología de la capa porosa de alúmina en las aleaciones Al-Cu no presenta la característica porosidad regular de las capas obtenidas sobre Al puro, sino que posee una elevada irregularidad descrita habitualmente como *porosidad lateral* (Figura 25). Ésta se produce como consecuencia de la presencia de Cu en solución sólida. Durante las primeras etapas del anodizado de aleaciones Al-Cu se produce un enriquecimiento en Cu de hasta ~2

nm de profundidad en la zona adyacente a la capa barrera sin que éste se incorpore a la capa de alúmina. Una vez que esta zona alcanza una concentración crítica de Cu del 40 % at. puede formarse CuO, manteniéndose constante la concentración de Cu en la capa enriquecida [78-80]. Simultáneamente se genera O₂ procedente de la oxidación de iones O²⁻ de la capa de óxido en forma de burbujas a elevada presión que, al explotar dan lugar a la porosidad lateral característica de este tipo de aleaciones [81].

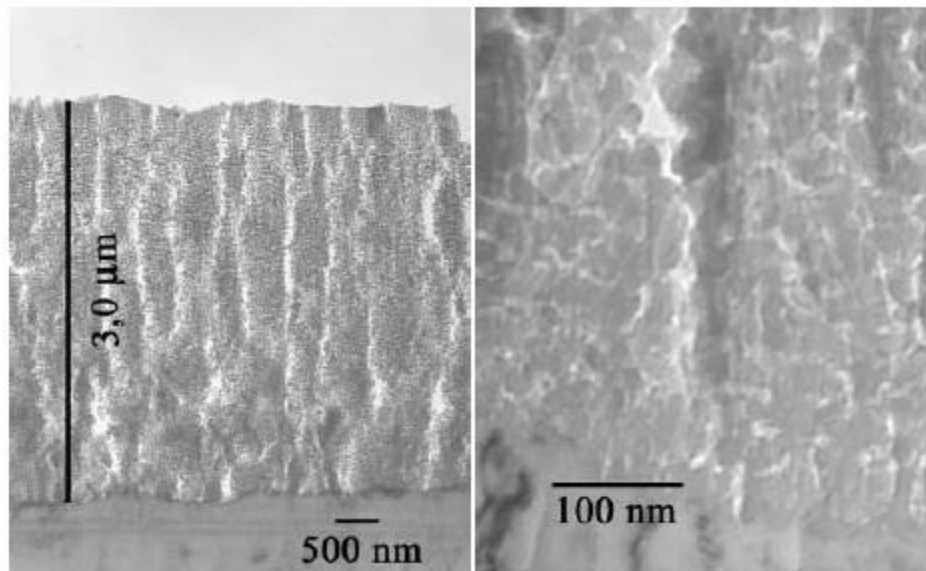


Figura 25 Micrografías TEM a diferentes aumentos de la sección transversa de la aleación AA6082 anodizada en ácido tartárico/sulfúrico donde se diferencia la *porosidad lateral*

La presencia de estas irregularidades en la capa de alúmina disminuye la eficiencia del proceso ya que parte de la carga se emplea en la generación de oxígeno y, además, puede llegar a impedir el crecimiento de la capa de óxido en los casos extremos en lo que el número de defectos sea muy elevado. Algunos autores sugieren que el efecto del Cu en la porosidad puede reducirse trabajando a bajos voltajes (< 4 V) situación en la que no se produce la oxidación del Cu sino que se incorpora a la película en forma de nanopartículas metálicas, pudiendo obtenerse películas de óxido con una porosidad regular semejante a la del Al puro [80, 82].

1.5.2. Oxidación electrolítica con plasma

1.5.2.1. Generalidades

La oxidación electrolítica con plasma (OEP) es una técnica de modificación superficial derivada del anodizado convencional utilizada habitualmente en aleaciones de Al, Mg o Ti.

Es capaz de producir recubrimientos cerámicos multifuncionales de elevada dureza y adherencia, lo que resulta en un comportamiento tanto a la corrosión como tribológico considerablemente mejorado comparado con los recubrimientos obtenidos por otras técnicas [83]. La Tabla 8 compara algunos de los parámetros de trabajo del anodizado convencional y el OEP.

Tabla 8 Comparación de las principales características del anodizado convencional y de la oxidación electrolítica con plasma [83]

Propiedad	Anodizado convencional	Oxidación electrolítica con plasma
Voltaje (V)	20-80	200-600
Densidad de corriente (A dm ⁻²)	< 10	< 60
Pretratamiento del sustrato	Crítico	Menos crítico
Electrolitos	Soluciones ácidas (Ácido sulfúrico, crómico o fosfórico...)	Soluciones neutras o alcalinas (silicatos, fosfatos...)
Capacidad de producción	> 1000 m ² d ⁻¹	< 10 m ² d ⁻¹
Capacidad para recubrir CI	Baja	Mejorada
Espesor del recubrimiento (µm)	< 10	< 200
Composición recubrimiento	Al: Al ₂ O ₃	Al: Al ₂ O ₃ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
	Mg: MgO	Mg: MgO, Mg ₂ SiO ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂
	Ti: TiO ₂	Ti: TiO ₂ , Al ₂ TiO ₅
Dureza del recubrimiento	Moderada	Alta
Adhesión al sustrato	Moderada	Alta
Control de la temperatura	Crítico	No determinante

Los recubrimientos OEP se forman por polarización anódica a altos voltajes en electrolitos no agresivos. Normalmente se trabaja en corriente alterna, con valores de densidad de corriente de ~10-60 A dm⁻² y de voltaje eficaz de ~200-600 V, por encima del potencial de ruptura dieléctrica del recubrimiento, lo que da lugar a la formación de microdescargas de alta intensidad y de un tiempo de vida muy corto, en el rango de 50 µs a ~4 ms [84]. La elevada densidad de corriente presente en las descargas provoca un aumento local de la presión (~100 MPa) y temperatura (~2×10⁴ K) lo que desencadena un elevado número de reacciones químicas, electroquímicas y de oxidación térmica en plasma que resultan en la formación de fases cerámicas de elevada estabilidad que componen el recubrimiento [85]. Este proceso

viene acompañado de una elevada generación de O_2 gas como consecuencia de la oxidación del agua, responsable de la estructura porosa característica de este tipo de recubrimientos (Figura 26).

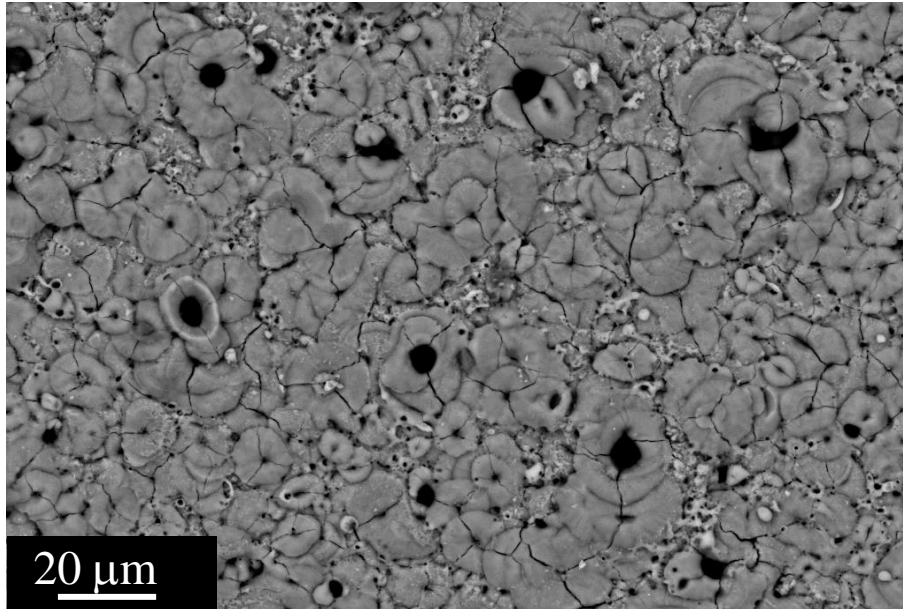


Figura 26 Micrografía SEM longitudinal de un recubrimiento OEP generado sobre la aleación AZ91 en un electrolito base fosfato a 20°C

Los recubrimientos obtenidos presentan espesores variables (10-300 μm) y suelen presentar una estructura tricapa formada por una capa barrera adyacente al sustrato, una capa intermedia y una capa externa (Figura 27).

- La capa barrera presenta espesores de entre 200-500 nm, es compacta y adherente. Es la responsable de la mejora en el comportamiento a la corrosión. Habitualmente amorfa o nanocristalina y formada por óxido del sustrato (Al_2O_3 , MgO, TiO_2).
- La capa intermedia presenta aporta entre el 70-80% del espesor del recubrimiento y generalmente no supera los $\sim 100 \mu\text{m}$. Presenta una escasa porosidad y otorga propiedades termomecánicas y tribológicas al recubrimiento. Contiene normalmente los mismos óxidos que la capa barrera, pero presenta una mayor cristalinidad.
- La capa externa presenta una elevada porosidad. Esto permite la incorporación selectiva de especies procedentes del electrolito lo que expande considerablemente el campo de aplicabilidad de esta técnica. Suele contener un elevado porcentaje de compuestos amorfos y/o cristalinos ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, Mg_2SiO_4 , $Mg_3(PO_4)_2$, Al_2TiO_5).

Los espesores relativos de estas capas y su porosidad están fuertemente influenciados por la naturaleza del sustrato y condiciones del tratamiento. Así por ejemplo, en aleaciones de Mg la

estructura del recubrimiento habitualmente sólo consta de la capa barrera y la capa externa porosa sin que llegue a desarrollarse en su totalidad la capa intermedia densa.

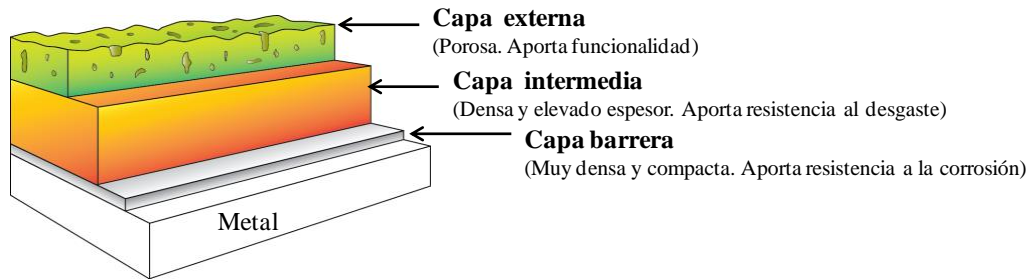


Figura 27 Representación esquemática de la estructura tricapa de los recubrimientos OEP

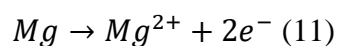
1.5.2.2. OEP de materiales base magnesio

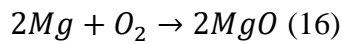
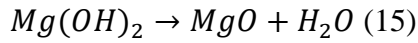
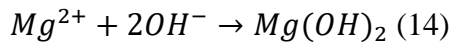
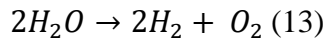
El empleo de recubrimientos por oxidación electrolítica con plasma en materiales base magnesio mejora considerablemente la resistencia a la corrosión ya que permite la obtención de recubrimientos cerámicos de elevada dureza, resistencia al desgaste, estabilidad térmica y propiedades dieléctricas, además de mejorar la adhesión de recubrimientos orgánicos o poliméricos posteriores.

Las principales etapas del proceso OEP sobre Mg se pueden resumir en seis fases [85]:

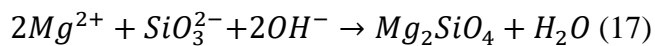
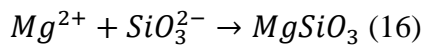
- (i) Formación de una capa anódica barrera durante los primeros segundos de oxidación
- (ii) Ruptura dieléctrica de la capa barrera
- (iii) Crecimiento localizado de la capa de óxido en los lugares donde tienen lugar las microdescargas
- (iv) Formación de poros como consecuencia de la elevada generación de gases
- (v) Crecimiento uniforme de la capa de óxido en presencia de microdescargas
- (vi) Formación de descargas más intensas y aisladas que dan lugar a la formación de poros más grandes y protuberantes.

Las posibles reacciones que pueden tener lugar sobre los materiales base magnesio durante el proceso se recogen a continuación (11-16).





Sin embargo, es posible que especies del electrolito se incorporen al recubrimiento a través de los canales de descarga pudiendo reaccionar con los óxidos y generando nuevos compuestos ricos en Mg que pueden aportar nuevas propiedades al recubrimiento. Así por ejemplo en disoluciones que contienen silicatos se pueden dar las reacciones 16 y 17.



Los recubrimientos OEP pueden mejorar de forma sustancial el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de magnesio si se controlan una serie de parámetros. Entre ellos destacan: elección del electrolito, modificación de las variables eléctricas, aplicación de pre-tratamientos, incorporación de aditivos, incorporación de partículas cerámicas, sellados y post-tratamientos.

La incorporación de partículas es una técnica relativamente sencilla que permite mejorar las propiedades del recubrimiento. Las partículas pueden proceder del electrolito o del propio sustrato (materiales compuestos) y, en función de su naturaleza y tamaño, pueden modificar selectivamente las características de los recubrimientos OEP. Por ejemplo, mejoran la resistencia a la corrosión de los recubrimientos OEP debido tanto a que crean fases más estables como a que son capaces de sellar los recubrimientos porosos. Algunas de las partículas más utilizadas en recubrimientos obtenidos sobre el Mg para mejorar el comportamiento a la corrosión son ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 y arcillas, y para mejorar las propiedades tribológicas, Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , TiO_2 o C (grafito).

En el caso de partículas procedentes del electrolito, su incorporación al recubrimiento puede ocurrir de forma inerte o reactiva, por lo que es necesario tener en cuenta no sólo su composición y tamaño sino también su estabilidad relativa bajo la acción de las descargas eléctricas (reactividad, punto de fusión). El mecanismo específico de incorporación de las

partículas no está totalmente claro y existen diferentes hipótesis al respecto. Es posible que tenga lugar por una simple deposición física sobre el recubrimiento, por electroforesis asistida por el campo eléctrico y/o por un atrapamiento mecánico de las mismas por el material en estado fundido expulsado por los canales de descarga [86, 87].

Como se ha comentado, los recubrimientos OEP obtenidos sobre materiales compuestos, en ocasiones, permiten la incorporación de la fase de refuerzo al propio recubrimiento. El SiC en forma de partículas (SiC_p) es un refuerzo ampliamente empleado en aleaciones de magnesio ya que permite mejorar, a bajo coste, las propiedades mecánicas tales como el límite elástico, la resistencia a la tracción, la resistencia al cambio térmico, la fluencia, la resistencia tanto a la fatiga como al desgaste [88]. Sin embargo, empeora considerablemente su resistencia a la corrosión [89, 90]. Las zonas con refuerzo son muy susceptibles al ataque electroquímico ya que, por un lado, presentan una naturaleza incoherente y por otro, presentan diferencias en su nobleza, lo que puede derivar en la formación de pares galvánicos responsables de la disolución selectiva de la matriz. Por tanto, este tipo de materiales requiere un tratamiento superficial capaz de minimizar los efectos negativos en el comportamiento a la corrosión de las partículas de refuerzo.

Los recubrimientos OEP, por sus excelentes propiedades anticorrosión, son una opción atractiva para este tipo de materiales. A pesar de que existen muchos estudios relacionados con la optimización de las propiedades de este tipo de recubrimientos sobre aleaciones de magnesio [85, 91-94], pocos son los que se centran en el efecto de SiC_p en el mismo [89, 95, 96]. La naturaleza cerámica de la fase de refuerzo afecta de forma directa a la formación de microdescargas y al crecimiento del óxido. Durante los primeros instantes del tratamiento, tiene lugar la formación de la capa barrera sobre la matriz de Mg, sin embargo ésta no puede formarse sobre las partículas de refuerzo, lo que resulta en la ruptura de la continuidad de la capa. Esta discontinuidad dificulta el crecimiento de la película de óxido, disminuyendo la eficiencia del proceso [95, 96].

Algunos autores sugieren que la incorporación de partículas SiC al recubrimiento OEP ocurre con diferentes grados de oxidación (Figura 28). Esto puede estar relacionado con las condiciones del proceso de oxidación electrolítica y con el tamaño de partícula. Las elevadas temperaturas generadas durante el proceso favorecen la formación de reacciones de oxidación térmica que pueden provocar un mayor grado de oxidación en las partículas de menor tamaño

[95]. Sin embargo, existen otros factores que pueden afectar al modo en el que se incorporan a la película como el grado de pureza del refuerzo, su porcentaje o su distribución.

Prácticamente son inexistentes los estudios de corrosión basados en recubrimientos OEP de materiales compuestos base Mg [97], por esta razón es necesario la realización de estudios más exhaustivos que permitan estudiar la influencia de la fase de refuerzo en las propiedades anticorrosión del recubrimiento.

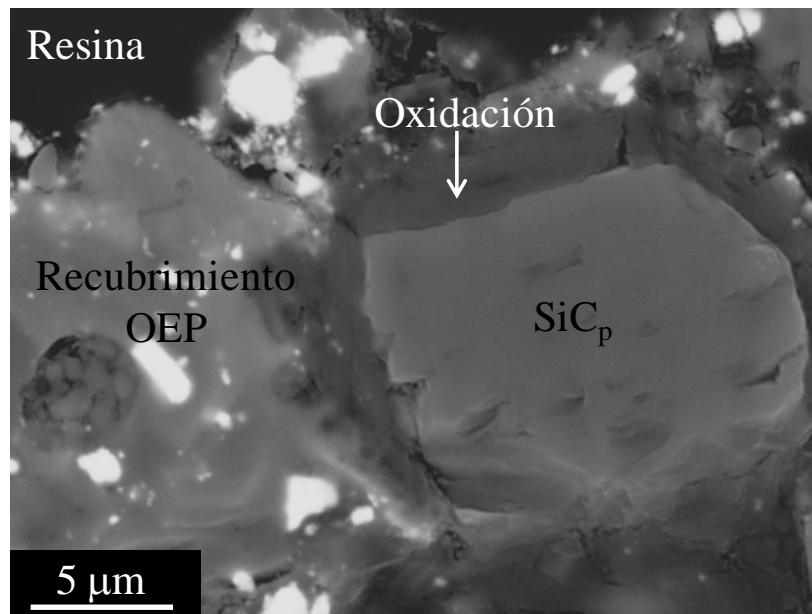


Figura 28 Recubrimiento OEP obtenido sobre el material AZ91RC 5 % Vol. SiC_p en un electrolito base fosfato a 20°C (+390/-90, 250 mAcm⁻², 500Hz) (Publicación VII)

2. OBJETIVOS

El comportamiento que presentan los materiales metálicos frente a la corrosión está fuertemente influenciado tanto por su microestructura como por las propiedades superficiales, las cuales vienen determinadas por la composición, método de procesado, historia térmica y, cuando proceda, tratamiento superficial aplicado. El principal objetivo de este trabajo consiste en explorar el efecto de varios de estos parámetros en materiales base aluminio y magnesio. Para ello se hace uso de ensayos de corrosión gravimétricos y electroquímicos (polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica) y de técnicas de caracterización convencionales y avanzadas, tales como difracción de rayos X, microsonda Kelvin, microscopía electrónica de barrido y transmisión entre otras. A destacar el empleo de la técnica *serial block-face scanning electron microscopy* (SBSEM) que permite la obtención de imágenes 3D de alta resolución.

El primero de los objetivos planteados consiste en relacionar la microestructura globular derivada del procesado en estado semi-sólido (*rheocasting*) con la resistencia a la corrosión de las aleaciones A356 y AZ91. Este nuevo tipo de procesado permite, además de obtener materiales con propiedades mejoradas, reducir considerablemente los costes de producción, haciéndolo especialmente atractivo para su potencial comercialización. Con el uso de las técnicas mencionadas anteriormente, se pretende tanto caracterizar los distintos microconstituyentes (fases, compuestos intermetálicos, impurezas...) como dilucidar el papel que desempeñan en el comportamiento a la corrosión de estas aleaciones.

El segundo objetivo se centra en el estudio de la influencia de la incorporación de pequeñas cantidades de Nd (0,3-1,5 % masa) en la resistencia a la corrosión de las aleaciones A356 y AZ91 obtenidas por moldeo convencional. El Nd actúa como refinador microestructural y al mismo tiempo mejora la resistencia a la corrosión, sin embargo en la bibliografía existen ciertas contradicciones en lo que se refiere al efecto de compuestos intermetálicos y la posible formación de óxidos protectores ricos en Nd. Por ello, se trata de esclarecer el efecto de dicho aleante empleando para ello herramientas de medida como mapas de potencial superficial o espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

El tercer y último objetivo de este trabajo es el desarrollo de recubrimientos cerámicos mediante técnicas electroquímicas de anodizado y de oxidación electrolítica con plasma (OEP) que permiten obtener recubrimientos con excelentes propiedades mecánicas además de resistentes a la corrosión. Por una parte, se caracterizan recubrimientos de alúmina obtenidos sobre una aleación Al-Cu anodizada a bajos voltajes utilizando técnicas como microscopía

electrónica de transmisión, espectrometría de retrodispersión de Rutherford o análisis de reacciones nucleares. Por otra, se estudia el comportamiento a corrosión y desgaste de recubrimientos OEP sobre materiales compuestos AZ91/SiC_p con diferentes porcentajes de refuerzo.

En definitiva, el objetivo final del trabajo consiste en el estudio del comportamiento a la corrosión de nuevas aleaciones ligeras con potencial aplicación en componentes estructurales de la industria del transporte, haciendo especial énfasis en el efecto de la microestructura, composición y propiedades superficiales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales de partida

Todos los materiales empleados en este trabajo fueron suministrados por el Centro de Investigación y Desarrollo en Automoción (Fundación Cidaut) a excepción de la aleación Al-Cu que fue obtenida en las instalaciones de la Universidad de Manchester (Reino Unido). Los procedimientos específicos utilizados en la fabricación de estos materiales se recogen en las referencias [48, 57, 80, 98-100].

Las aleaciones A356 y AZ91 obtenidas por moldeo por gravedad se calentaron hasta la región líquida y se mantuvieron en dicho estado el tiempo suficiente para asegurar la obtención de una mezcla homogénea. A continuación se vertieron en un molde de acero con geometría *step*, Figura 29, recubierto con una capa de nitruro de boro precalentado a 300 °C. En el caso de las aleaciones de magnesio, el proceso se llevó a cabo bajo atmósfera inerte debido a su elevada reactividad.



Figura 29 Lingote de aleación A356 obtenido por moldeo por gravedad empleando un molde con geometría *step*

Los moldes con geometría *step* se utilizan ampliamente debido a su capacidad de obtener lingotes con un reducido grado de porosidad. Esto se debe a que el proceso de solidificación tiene lugar de forma direccional, comenzando en la zona de menor espesor. En dichas zonas hay una mayor superficie de contacto entre el metal fundido y el molde lo que favorece la nucleación heterogénea y por tanto el inicio de la solidificación [101].

En la fabricación de las aleaciones obtenidas por *rheocasting* (RC), se calentaron aleaciones comerciales A356 y AZ91 hasta la región bifásica sólido + líquido sobre un vaso metálico ($\varnothing = 35$ mm) precalentado a 400 °C y sometido a la acción de un agitador electromagnético. Se mantuvieron bajo agitación constante para asegurar una correcta homogeneización, momento en el que se templó en agua. En el caso de las aleaciones base magnesio se trabajó bajo atmósfera inerte y el temple fue en aceite.

Los materiales compuestos AZ91/SiC_p fueron fabricados mediante *compocasting*, técnica derivada del *rheocasting*. Para ello, la aleación comercial AZ91 se precalentó hasta la región semisólida con agitación electromagnética y en atmósfera inerte. Las partículas de SiC (15-25 µm, Navarro SIC), pretratadas térmicamente en atmósfera oxidante con el fin de evitar su aglomeración y mejorar su mojabilidad, se introdujeron en una tolva de alimentación y se incorporaron a la mezcla bifásica manteniéndola bajo agitación constante. Una vez obtenida una mezcla homogénea se procedió a un temple final en aceite.

Las composiciones de las aleaciones se determinaron mediante fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (Tablas 9 y 10).

Tabla 9 Composición de las aleaciones base Al, (GC-moldeo por gravedad, Nd-incorporación de Nd y RC-rheocasting)

Aleación	Elementos (% masa)								
	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Zn	V	Sr
A356GC	Bal.	6,83	0,153	0,0006	0,366	0,144	<0,001	0,017	0,0004
A356Nd	Bal.	7,40	0,223	0,0210	0,220	0,138	<0,001	0,021	<0,0010
A356RC	Bal.	7,5	0,155	0,0006	0,369	0,156	<0,001	0,018	0,0150

Tabla 10 Composición de las aleaciones base Mg

Aleación	Elementos (% masa)								
	Mg	Al	Zn	Nd	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
AZ91GC	Bal.	9,06	0,60	0,004	0,180	0,0020	0,0030	<0,0015	0,006
AZ91Nd0,3	Bal.	8,24	0,60	0,330	0,214	0,0067	0,0019	0,0025	0,015
AZ91Nd0,5	Bal.	8,38	0,63	0,540	0,221	0,0028	0,0011	<0,0015	0,012
AZ91Nd1,5	Bal.	8,34	0,62	1,460	0,234	0,0120	0,0046	0,0023	0,021
AZ91RC	Bal,	10,15	0,59	0,004	0,200	0,0020	0,0030	<0,0015	0,007

Con el fin de analizar la posible presencia de defectos en los lingotes obtenidos se realizaron radiografías de rayos X, concluyéndose que los materiales se encontraban libres de macroporosidad (Figura 30).

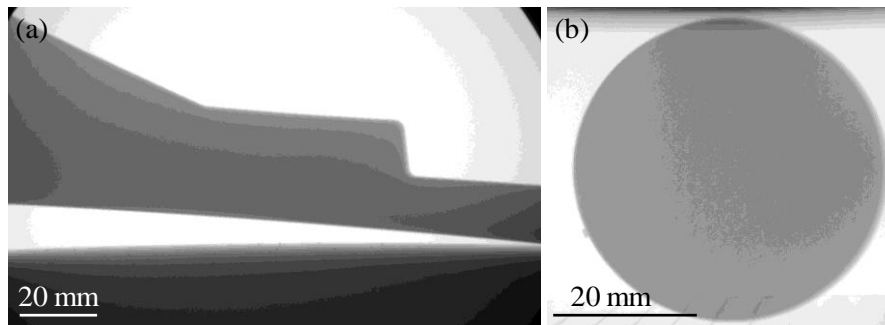


Figura 30 Radiografías de Rayos X de las aleaciones (a) A356GC y (b) A356RC

Para la fabricación de la aleación modelo Al-Cu se partió de muestras de Al puro que fueron sometidas a un pulido electroquímico en una mezcla perclórico/etanol, para posteriormente depositar una capa de Al-Cu (480 nm, 0,75 % at. Cu) utilizando un sistema de *magnetron sputtering* equipado con cátodos de Al y Cu de alta pureza (Figura 31). La composición de esta aleación simula la matriz de aleaciones comerciales Al-Cu.

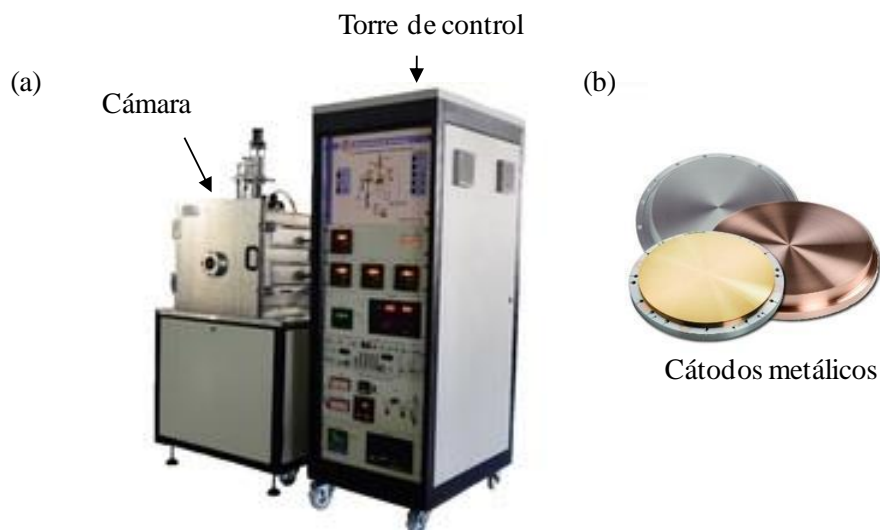


Figura 31 (a) Equipo de magnetron sputtering y (b) cátodos de alta pureza del material metálico a depositar

3.2. Preparación superficial

3.2.1. Desbaste y pulido

A partir de los lingotes obtenidos se cortaron muestras de dimensiones 30×20×2,5 mm para las aleaciones obtenidas por moldeo por gravedad y de $\varnothing = 35$ mm y 2,5 mm de espesor para los materiales obtenidos por *rheocasting* y *compocasting*. Las muestras de la aleación Al-Cu presentan unas dimensiones de 40×20×0,4 mm.

A excepción de la aleación Al-Cu, todas las muestras fueron desbastadas por todas las caras con papel de carburo de silicio (Buehler) hasta grado P1200 utilizando agua como lubricante, limpiadas con alcohol isopropílico y secadas con aire caliente. Adicionalmente, con el fin de completar la caracterización microestructural, se pulieron muestras de aproximadamente 4 cm² hasta acabado con pasta de diamante de 0,1 μm utilizando etilenglicol como lubricante y fueron atacadas químicamente para revelar la microestructura. El reactivo de ataque empleado en las aleaciones A356GC, A356Nd y A356RC fue el reactivo Weck (4 g KMnO₄, 1 g NaOH, 200 mL H₂O) durante un tiempo de ~10 s y para los materiales AZ91GC, AZ91Nd, AZ91RC y AZ91/SiC_p se empleó Nital al 5% (5 mL HNO₃, 95 mL C₂H₆O) durante un tiempo de ~5 s. Para el estudio de las secciones transversales de las aleaciones ensayadas, se embutieron en una resina Mécaprex KM-U y se procedió al desbaste y pulido de forma análoga a la descrita anteriormente.

3.2.2. Tratamientos superficiales

a) Anodizado convencional

El proceso de anodizado de la aleación Al-Cu se llevó a cabo en una disolución de ácido sulfúrico con agitación constante según las condiciones descritas en la Tabla 11.

Tabla 11 Condiciones del anodizado de la aleación Al-Cu (~2 cm²)

Tratamiento	Electrolito	Voltaje (V, SCE)	Q _{max} (mCcm ⁻²)	T (°C)
Anodizado	H ₂ SO ₄ , 0,46 M (500 mL)	2, 4, 8	900	20

Se empleó una celda de tres electrodos actuando el material a ensayar como electrodo de trabajo, un electrodo saturado de calomelanos (SCE) como electrodo de referencia y uno de platino como contraelectrodo. Como fuente de alimentación de corriente continua se utilizó un potencióstato Solartron analytical 2100 conectado a un ordenador provisto de sistema de control/monitorización. Después del anodizado las muestras se sacaron de forma inmediata del electrolito, se lavaron con agua desionizada y se secaron con aire.

b) Tratamiento de Oxidación Electrolytica con Plasma

En el proceso de obtención de recubrimientos OEP se empleó una disolución alcalina base fosfato con agitación constante y una fuente de alimentación de corriente alterna de 2 kW de potencia (*EAC-S2000, ET Systems electronic*) con los parámetros indicados en la Tabla 12.

Tabla 12 Condiciones empleadas en la obtención de recubrimientos OEP en los materiales AZ91/SiC_p(~4 cm²)

Tratamiento	Electrolito	V _{pp} /V _{pn} (V)	Rampa de voltaje (s)	j _{max} (mA/cm ²)	T (°C)
OEP	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O (10 g/L), KOH (1 g/L), NaF (8g/L), CeO ₂ (10 g/L)	390/90	60	250	20

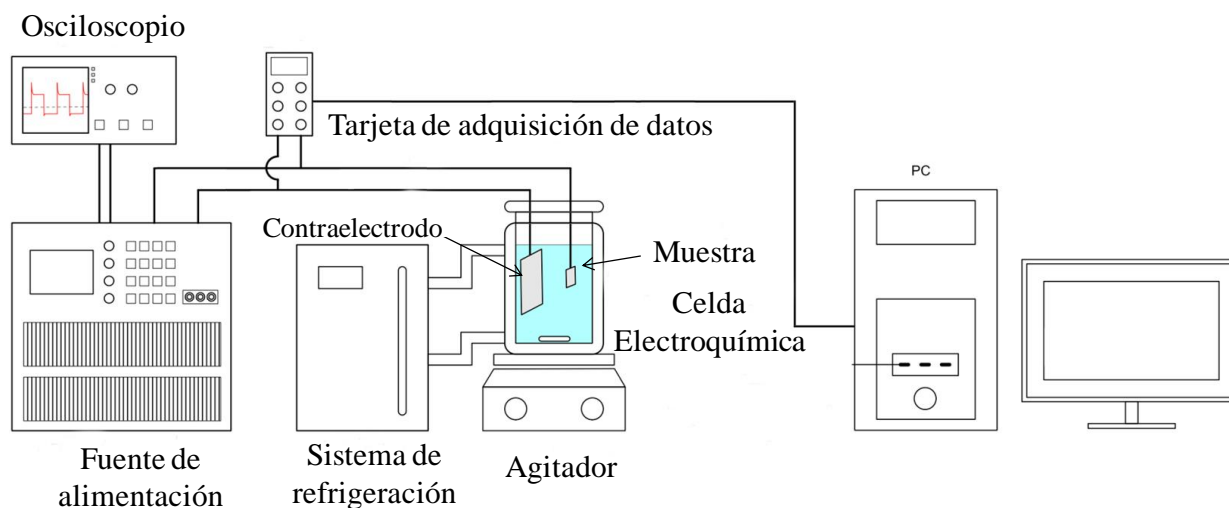


Figura 32 Estación OEP (Contraelectrodo de acero inoxidable de acero AISI 316)

La estación OEP utilizada se encuentra esquematizada en la Figura 32. Para el control de la fuente de alimentación se utilizó una tarjeta de control y adquisición de datos (16 bit, 500 kS/s) de la casa *Keithley* (Modelo KUSB-3116) junto con el programa informático *Labview*. Tras la obtención de los recubrimientos, las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron con aire caliente.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Microscopía óptica y electrónica

La microscopía óptica se basa en la interacción de un haz de luz visible con la muestra, obteniéndose una micrografía con una amplificación que puede llegar hasta 1000 aumentos por medio de un sistema de lentes. La caracterización óptica se llevó a cabo en un equipo

REICHERT MEF4 A/M con cámara fotográfica digital *OLYMPUS EPM1 DIGITAL* de 12,0 Megapíxeles.

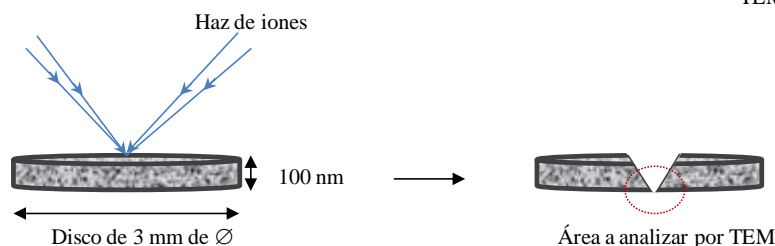
La microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) emplea para la toma de imágenes y análisis composicionales un haz de electrones focalizado en la superficie de una muestra. Como consecuencia del impacto electrónico del haz con los átomos del material a analizar se produce la emisión de electrones y fotones. La toma de imágenes se realiza a través de la detección de los electrones generados que, en función de su naturaleza, pueden ser clasificados en electrones secundarios o retrodispersados. Los electrones secundarios son los resultantes del impacto de un electrón del haz incidente con un átomo del sustrato arrancando un electrón del mismo. Los electrones retrodispersados son, por el contrario, electrones procedentes del haz incidente una vez han impactado y rebotado contra un átomo del sustrato. El análisis composicional (semicuantitativo) se realiza a través de la detección de fotones de alta energía emitidos por el material. Tras el impacto electrónico los átomos se excitan y, al producirse la relajación electrónica, se emiten estos fotones. A esta técnica se le conoce como espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS). Para realizar el estudio metalográfico mediante microscopía electrónica de barrido se empleó el equipo *JEOL JSM-6400* operando a 20 kV, el cual lleva incorporado un sistema *OXFORD LINK PENTAFET 6506* de análisis EDS y un detector de electrones retrodispersados (*backscattered scanning electrons*, BSE).

La microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy*, TEM) emplea, al igual que el SEM, un haz de electrones para la toma de imágenes, sin embargo en este caso se detectan los electrones procedentes del haz incidente una vez que han sido transmitidos por la muestra. Para ello es necesario que ésta posea un bajo espesor de ~100-500 nm. En este trabajo se empleó el microscopio *JEOL 2000-FX* equipado con un hardware *OXFORD LINK* para microanálisis EDS y operando a 100 y 200 kV. Existen diferentes técnicas de preparación de muestras para su análisis por microscopía de transmisión. En este trabajo se ha empleado la técnica de extracción de réplicas metalográficas (Figura 33a), pulido iónico de alta precisión (*precision ion polishing system*, PIPS) (Figura 33b) y por ultramicrotomía (Figura 33c) en función del material objeto de estudio.

(a) Extracción de réplicas metalográficas



(b) PIPS



(c) Ultramicrotomía

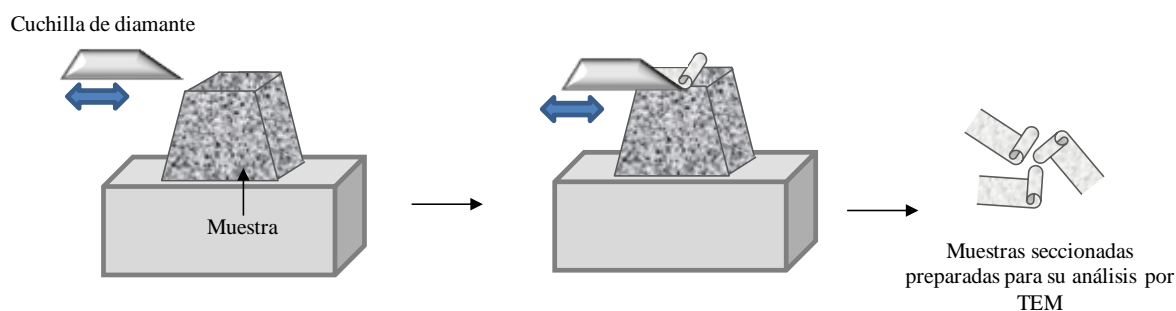


Figura 33 Esquema de diferentes técnicas de preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión (a) extracción de réplicas metalográficas, (b) PIPS y (c) ultramicrotomía

3.3.2. Microscopía de variación de foco 3D

La microscopía óptica de variación de foco 3D permite la medida de la geometría de piezas, rugosidad y texturas superficiales en áreas y volúmenes de gran tamaño con una excelente resolución (0,4 nm resolución lateral, 10 nm resolución vertical). Se emplea un haz de luz modulada que enfoca sobre la muestra a través de un divisor de haz creando iluminación coaxial. La luz reflejada por la muestra es proyectada sobre un sensor digital móvil de alta precisión capaz de ajustar el enfoque. Se miden todas las posiciones de la muestra enfocadas a una distancia determinada lo que permite obtener imágenes extremadamente finas en las que se ha eliminado la interferencia que produce la luz que llega de los diferentes campos ópticos de toda la muestra analizada. Se toman medidas secuenciales de diferentes planos enfocados pudiendo reconstruir con dicha información imágenes tridimensionales (Figura

34). Esto resulta de gran utilidad en el estudio de superficies corroídas, como por ejemplo para medir la profundidad del ataque.

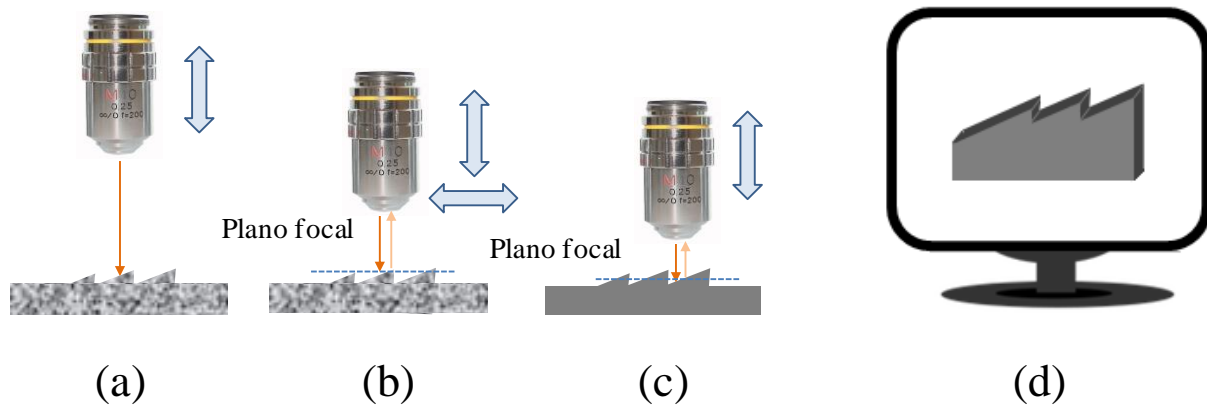


Figura 34 (a) La muestra es iluminada con luz modulada, (b) la luz es reflejada por la muestra y proyectada en un sensor digital, (c) la distancia entre el objetivo y la muestra varía tomando imágenes en cada plano enfocado y (d) reconstrucción 3D

En el presente trabajo se empleó un microscopio microcoordinado (*Infinite Focus SL*, Alicona GmbH) a diferentes ampliaciones mediante el empleo de una plataforma motorizada. La información topográfica se extrajo empleando el software IF-Measure Suite.

3.3.3. Microscopía de sonda Kelvin (scanning Kelvin probe force microscopy, SKPFM)

SKPFM, también conocida como microscopía de potencial superficial, es una técnica de barrido derivada de la microscopía de fuerza atómica (AFM) y que se basa en la medida de fuerzas electrostáticas entre una punta de AFM y la muestra objeto de estudio. La principal característica de esta técnica reside en su capacidad para medir de forma simultánea diferencias de potencial superficial y la topografía de diferentes fases presentes con resolución nanométrica. Por tanto, esta técnica es especialmente interesante en estudios de corrosión ya que es capaz de evaluar el comportamiento catódico/anódico de las diferentes fases presentes en las aleaciones.

La medida de potencial superficial se basa en el mismo principio que el utilizado en sondas Kelvin macroscópicas [102], aunque en este caso se aplica un voltaje a la punta de AFM con un componente AC y otro DC [103]. Este último es reajustado continuamente por el equipo de tal manera que coincide con el valor de potencial Volta también conocido como potencial de contacto.

En este trabajo se empleó un microscopio de fuerza atómica *NANOSCOPE IIIa* de *Veeco-Digital Instruments* modelo *Multimode* operando en modo *Tapping* provisto de una sonda compuesta de una punta OSCM-PT de Si recubierta con una capa de platino de 20 nm. La punta se calibró realizando una rampa de potencial sobre una muestra de aluminio recubierta por una fina capa de oro. La distancia de trabajo de la punta a la muestra se mantuvo constante a 100 nm utilizando la técnica de doble barrido para la adquisición de imágenes topográficas e imágenes de potencial. Durante el primer barrido se mide la altura de las diferentes fases presentes en la muestra, mientras que durante el segundo barrido, la punta ajusta la distancia punta-muestra y recorre el perfil de altura medido en el barrido anterior (Figura 35). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente y una humedad relativa del 30-40 %. Previo al análisis por SKPFM, las muestras ($\sim 1\text{cm}^2$) se pulieron con pasta de diamante hasta un acabado $0,1\ \mu\text{m}$ 24 h antes de la medida.

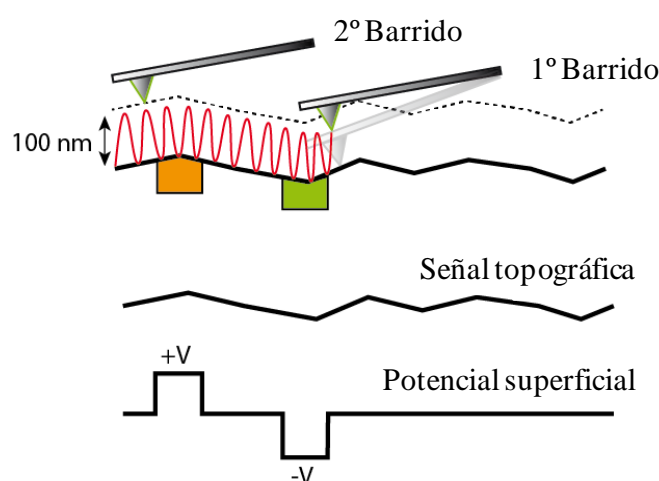


Figura 35 Representación esquemática de la técnica de doble barrido empleada en SKPFM. Durante el primer barrido la punta trabaja en modo *Tapping* para la adquisición de la señal topográfica. En el segundo barrido, la anulación del potencial Volta mediante la componente DC impide la vibración de la punta obteniéndose el potencial superficial

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido de seccionamiento en serie (serial block-face scanning electron microscopy, SBSEM)

La combinación de ultramicrotomía y microscopía electrónica de barrido a bajos voltajes permite obtener imágenes tridimensionales de alta resolución (lateral y en profundidad) y sensibilidad en el contraste en número atómico [104]. Esta técnica se basa en la toma de imágenes secuenciales a medida que se secciona la capa más superficial de una muestra mediante ultramicrotomía. El apilamiento de cada una de las imágenes permite realizar la

reconstrucción volumétrica del lugar de interés. El especial interés que despierta esta técnica en el campo de la corrosión es la posibilidad que ofrece de estudiar la morfología del ataque en las tres direcciones del espacio. El ataque por corrosión está fuertemente influenciado por la presencia de fases secundarias que, en ocasiones, no pueden ser detectadas con técnicas bidimensionales convencionales. El estudio 3D facilita el estudio de las reacciones interfaciales que ocurren en la interfase intermetálico/matriz lo que permite comprender la relación entre microestructura y corrosión [105].

La preparación previa de la zona de interés se llevó a cabo mediante desbaste de la muestra en forma de pirámide truncada, seguido de corte con una cuchilla de vidrio y acabado con una cuchilla de diamante en un ultramicrotomo *Leica Ultracut* (Figura 36). Posteriormente, en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *Quanta 250* equipado con un ultramicrotomo *Gatan 3View*, se tomaron de 700 a 1000 imágenes secuenciales BSE (~2,5 kV) tras cortes sucesivos de espesores comprendidos entre 15-34 nm (Figura 35). La reconstrucción de las imágenes se realizó con el software *Avizo Fire 6.3*.

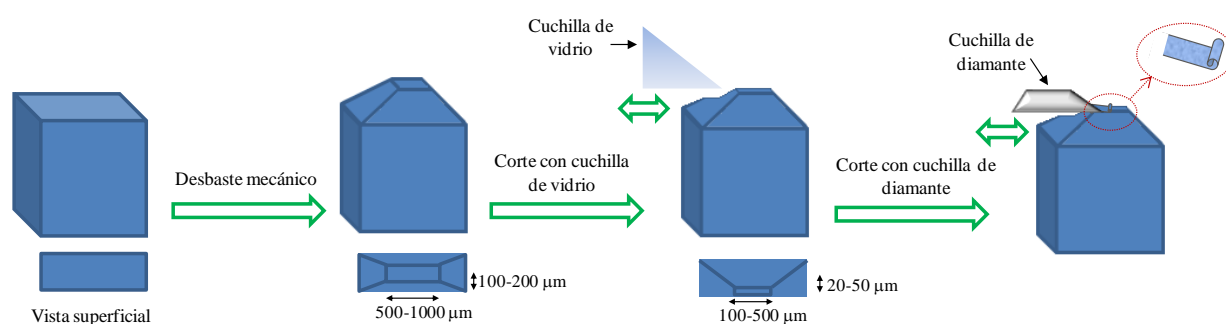


Figura 36 Representación esquemática de la preparación de muestras por ultramicrotomía basado en [104]

3.3.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se basa en fenómenos de difracción de un haz incidente de rayos X sobre una muestra sólida cristalina. La materia dispersa coherentemente el haz de rayos X en determinadas direcciones del espacio al producirse la interferencia constructiva de ondas que están en fase. La ley Bragg describe este fenómeno que permite predecir la dirección en la que se da la interferencia constructiva.

En el análisis de difracción de rayos X se empleó un difractómetro *PHILIPS X'PERT* con K_{α} del Cu (1,54056 Å). Se realizaron medidas de incidencia normal (90°) e incidencia rasante

(1°) con un tamaño de paso de 0,04° y un tiempo entre paso y paso de 5 s. Se realizaron medidas para valores de 2θ de entre 10 y 90°. El empleo de ángulos de incidencia bajos permite determinar la composición de las capas más externas de la superficie del material. La identificación de los picos de difracción se llevó a cabo con el software *HIGHSCORE PLUS* que lleva incorporada la base de datos *PDF-4+ (ICCD)*.

3.3.6. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El análisis por XPS es una técnica semi-cuantitativa que permite determinar la composición de la capa más superficial de un material y el estado químico de los elementos que lo componen. Presenta una resolución lateral de $\sim 10 \mu\text{m}$ y de profundidad de $\sim 10 \text{ nm}$ y es necesario trabajar en ultra alto vacío ($< 10^{-8}$ torr). La obtención de los espectros XPS tiene lugar mediante la irradiación de una muestra con fotones de rayos X, provocando la emisión de un fotoelectrón característico de cada elemento con cierta energía cinética por parte del material (Figura 37).

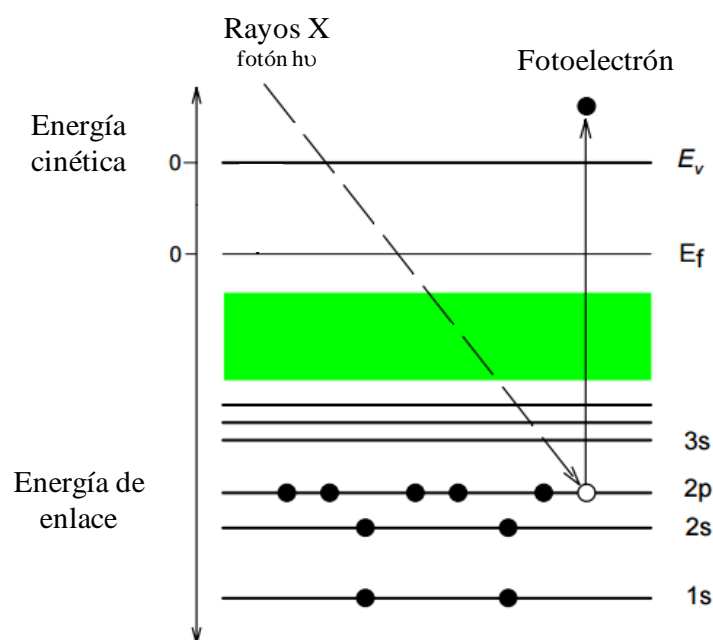


Figura 37 Representación esquemática de la generación de fotoelectrones

Se realizaron análisis superficiales sobre muestras de $\sim 1 \text{ cm}^2$ en un equipo *Fisons MT500* equipado con analizador de electrones hemisférico (*CLAM 2*) y una fuente de magnesio de rayos X $K\alpha$ no monocromática. La presión de la cámara se mantuvo por debajo de 10^{-8} torr durante la medida. La toma de datos se realizó durante 20-90 min, dependiendo de la intensidad de los picos, con una energía de 20 eV, valor típico de medidas de alta resolución.

La intensidad de los picos obtenidos se estimó midiendo el área bajo la curva una vez sustraído el fondo y ajustado a una función con proporciones variables de aporte Gaussiano y Lorentziano. Para el cálculo de energías de enlace se tomó como referencia el pico C1s a 285,0 eV. Las relaciones atómicas se calcularon a partir del ratio de áreas y de los factores de sensibilidad [106] siendo la resolución de 0,8 eV.

Con el fin de eliminar las capas más superficiales se realizó un bombardeo con una fuente de iones EX05 operando a 5 kV, 10 mA y 10^{-7} torr. La corriente de la muestra durante el bombardeo se mantuvo a 1 μ A.

3.3.7. Espectrometría de retrodispersión de Rutherford (Rutherford backscattered spectrometry RBS) y análisis de reacciones nucleares (nuclear reaction analysis, NRA)

RBS y NRA son técnicas de análisis cuantitativas, de alta precisión y no destructivas. El análisis por RBS permite la detección de los principales constituyentes de capas delgadas o de materiales multicapa. Es insensible a la matriz y no requiere del uso de patrones. El límite de detección de elementos pesados es del orden de ppm mientras que para elementos ligeros es del orden de bajos valores porcentuales. Presenta una resolución en profundidad de 20-30 nm (2-3 nm cerca de la superficie) y lateral de 1-2 mm. El análisis NRA permite la detección de elementos ligeros de la parte más superficial de capas delgadas. Presenta un límite de detección de 0,02-1 % at. y su resolución lateral es de \sim 1 mm. Por tanto, el análisis de los elementos más pesados se realiza por RBS, mientras que los ligeros por NRA.

Ambas técnicas se basan en fenómenos de colisión entre núcleos atómicos cuando una muestra es bombardeada con un haz de iones de alta energía generalmente de protones o de partículas α . La mayor parte de las partículas del haz quedan implantadas en el material, mientras que un porcentaje pequeño de las mismas colisiona de forma directa y elástica con el núcleo atómico. La partícula retrodispersada contiene información tanto composicional del blanco como de la distribución de concentración en profundidad de los elementos constituyentes (RBS) (Figura 38a). En ocasiones la partícula incidente puede desencadenar, al colisionar con el núcleo, una reacción nuclear en la que se obtiene un nuevo núcleo en estado excitado que decae rápidamente a su estado fundamental emitiendo radiación iónica (NRA) (Figura 38b).

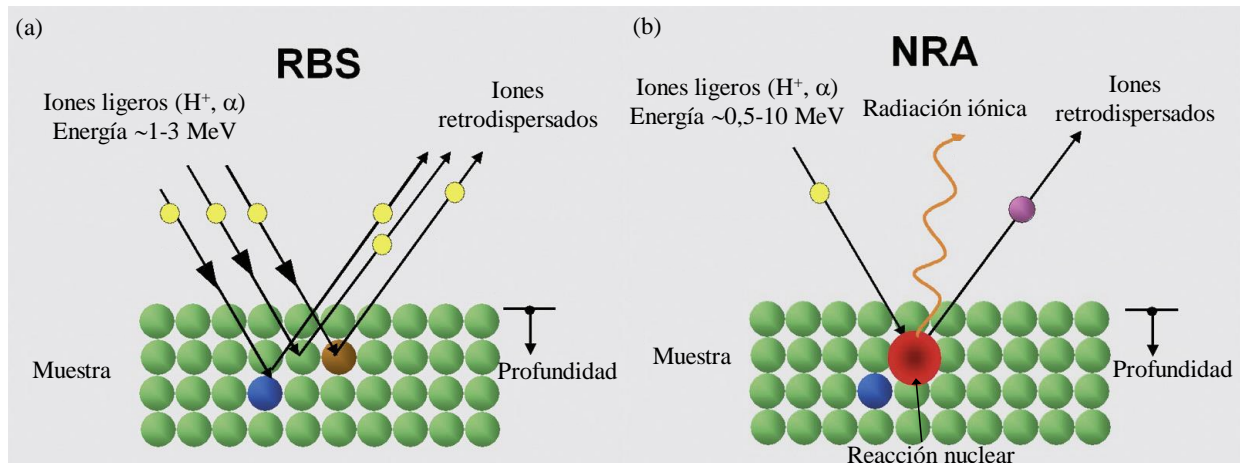


Figura 38 Representación esquemática de la técnica de análisis (a) RBS y (b) NRA

Los análisis RBS y NRA realizados en este trabajo se llevaron a cabo en el generador de Van de Graff, en la Universidad de Namur (Bélgica). Para el análisis RBS se empleó un haz de iones He^+ de 2 MeV bajo incidencia normal. El haz de iones retrodispersados se detectó con un ángulo de 165° . Los datos recogidos se analizaron con el software RUMP.

3.3.8. Dureza y microdureza Vickers

Las medidas de dureza se realizaron en un durómetro Vickers *AKASHI AVK-AII* con carga de 5 kg y un tiempo de penetración de 20 segundos. Las medidas se realizaron sobre muestras desbastadas. Los datos presentados son la media de 10 medidas.

Para la medida de dureza de los recubrimientos se utilizó un microdurómetro Vickers *AKASHI MVK-E3* sobre las secciones transversales de muestras pulidas con una carga de 10 g durante 20 s. Los datos presentados son la media de 10 medidas.

3.3.9. Rugosidad

Se usó un rugosímetro *Surtronic 25* para medir la rugosidad superficial de los recubrimientos OEP tomando una distancia de 4 mm y un filtro gaussiano de 0,25. Se determinaron los parámetros de rugosidad R_a y R_z . R_a se define como la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil, en los límites de la longitud básica (l) (Ecuación 1) (Figura 39). R_z se define como la media aritmética de los valores absolutos de las alturas de las cinco crestas yp más altas y los 5 valles más profundos yv dentro de la longitud básica l distancia (Ecuación 2).

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad \text{Ecuación 1}$$

$$R_z = \frac{\sum_i^5 |y_{pi}| + \sum_i^5 |y_{vi}|}{5} \quad \text{Ecuación 2}$$

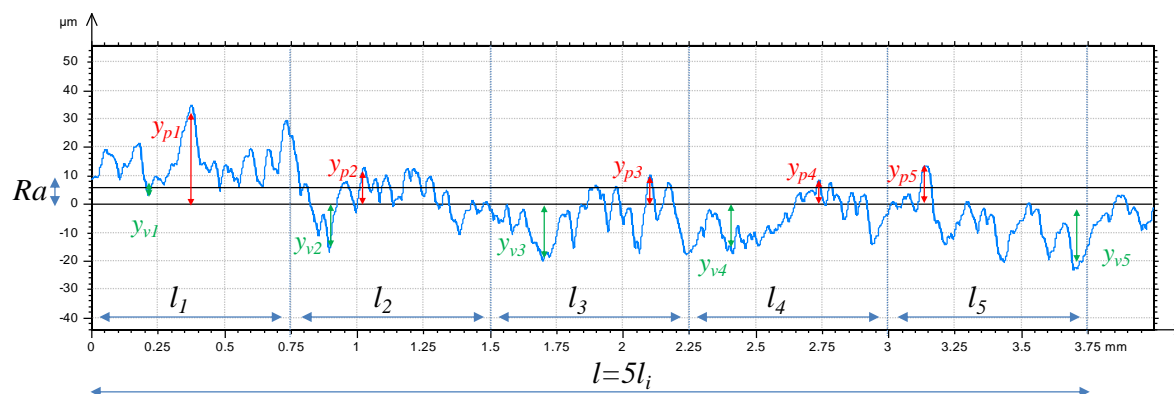


Figura 39 Perfil de rugosidad

3.3.10. Espesor de los recubrimientos

La medición de los espesores de los recubrimientos OEP se llevó a cabo con un equipo portátil *ISOSCOPE FMP10* (Fischer, Alemania) con una sonda *FTA3.3H*, basada en la medida de corrientes de Foucault según lo especificado en la norma ISO 2360 [107]. Los valores presentados son la media de 10 medidas.

3.3.11. Análisis de imagen

Se utilizaron los programas AxioVision 4.8 e ImageJ con el fin de realizar un análisis de imagen de las aleaciones estudiadas. En este trabajo se han determinado parámetros como la proporción de fases secundarias, el factor de forma (*shape factor*, F_s) y la interpolación por vecino más cercano (*nearest neighbour distance*, NND). El parámetro F_s permite determinar la globularidad de fases, correspondiendo el valor de la unidad a una esfera perfecta (Ecuación 3, Figura 40), mientras que el NND representa la media de las distancias mínimas entre los centroides de dos objetos, como por ejemplo compuestos intermetálicos.

$$F_s = \frac{4\pi A}{P^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Siendo A el área y P el perímetro de la fase a analizar.

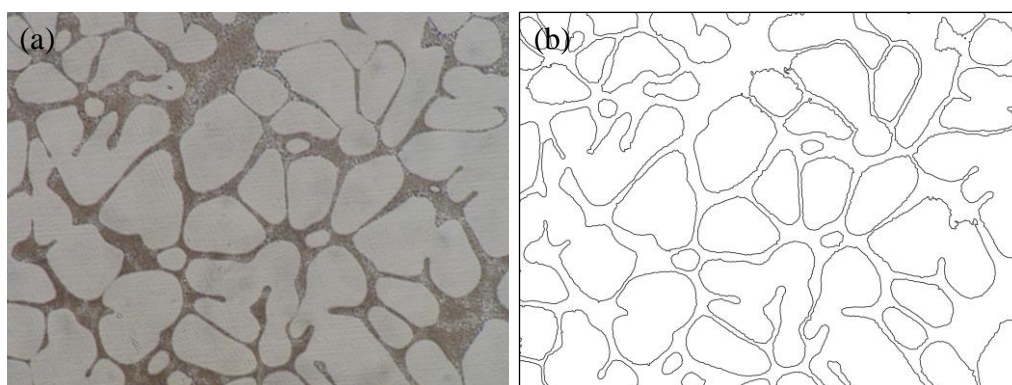


Figura 40 (a) Micrografía óptica e (b) imagen procesada con el software ImageJ para su análisis

3.4. Evaluación de la resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión de los materiales de estudio se evaluó en agua de mar simulada, solución acuosa de NaCl al 3,5 % masa pH 6,5-7,5. Este medio es ampliamente utilizado en estudios de corrosión ya que resulta especialmente agresivo para los materiales metálicos debido a la elevada concentración iones Cl^- existente además de ser un ambiente al que suelen estar expuestos la mayoría de las estructuras metálicas.

3.4.1. Ensayos gravimétricos

Los ensayos gravimétricos se basan en la medida de pérdida de masa de un material al ser expuesto a un medio agresivo una vez eliminados los productos de corrosión generados durante el proceso.

Previo a los ensayos de corrosión, se determinó la masa y delimitó el área de las muestras estudiadas ($\sim 15 \text{ cm}^2$ para materiales base Al y $\sim 1,5 \text{ cm}^2$ para materiales base Mg) mediante una balanza analítica *Sartorius BP 211D* ($\pm 0,00001 \text{ g}$) y un calibre digital modelo *Sylvac S225* ($\pm 0,01 \text{ mm}$), respectivamente. Los ensayos se realizaron según lo establecido en la norma ASTM G31-72(2004) [108], para ello, las aleaciones se sumergieron en $\sim 100 \text{ mL}$ de una disolución acuosa 3,5% en masa de NaCl a temperatura ambiente. El tiempo de inmersión varió en función del material. Los materiales base Al fueron ensayados durante 14 días mientras que los base Mg durante 8 días. Transcurridos los ensayos, las muestras se lavaron con agua desionizada ($\sim 38^\circ\text{C}$) para eliminar posibles restos salinos. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados los ensayos se realizaron al menos por triplicado.

El cálculo de la velocidad de corrosión, V_{corr} ($\text{mg cm}^{-2}\text{d}^{-1}$), se realizó en base a la *Ecuación 4*.

$$V_{corr} = \frac{m_i - m_f}{A \cdot t} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde m_i y m_f son las masas iniciales y finales de las muestras, A es el área ensayada y t el tiempo de inmersión. El valor m_f se obtuvo tras la eliminación de los productos de corrosión siguiendo el protocolo establecido en la norma ASTM G1-03 [109]. Para los materiales base Al se utilizó una disolución de 20 g/L CrO_3 -50 mL/L de H_3PO_4 a 80 °C y para los base Mg una disolución de 200 g/L CrO_3 -10 g/L AgNO_3 a temperatura ambiente. Cada muestra se sumergió en la disolución durante un tiempo determinado (~ 30 s) y se pesó, este paso se repitió de forma sucesiva hasta que la variación de masa permaneciera relativamente constante (Figura 41).

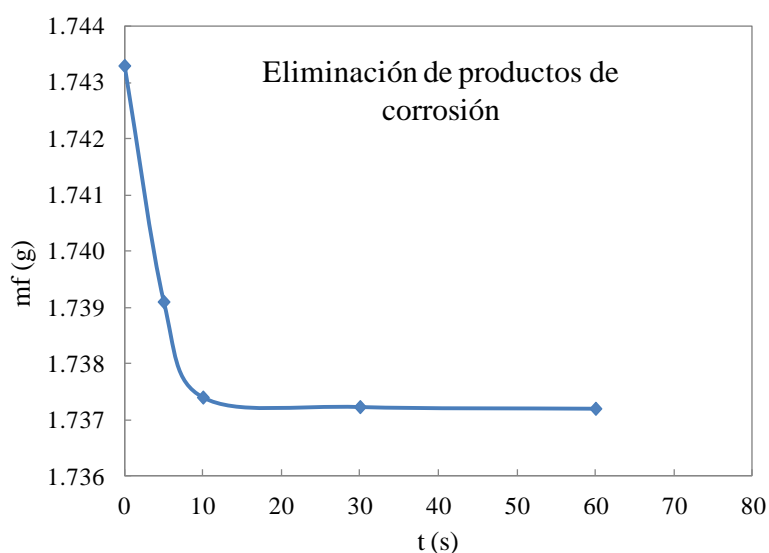


Figura 41 Curva de eliminación de productos de corrosión. El proceso de eliminación continúa hasta alcanzar una masa de la muestra constante

3.4.2. Ensayos de evolución de hidrógeno

Este tipo de ensayos se realizaron sobre los materiales base Mg. Se basa en la cuantificación de H_2 gas desprendido durante el proceso de corrosión ya que éste es el principal producto obtenido en la reacción catódica (sección 1.3.2).

Se delimitó el área de las muestras ($1,5 \text{ cm}^2$) y éstas se sumergieron en ~ 100 mL de una disolución acuosa 3,5% en masa NaCl durante 8 días. Con el fin de recoger y cuantificar el

volumen de H₂ generado, se utilizó una probeta invertida situada sobre la muestra a una distancia de ~2 mm. Un esquema del montaje empleado se encuentra recogido en la Figura 42. Dado que el H₂ es el principal producto de la reacción catódica y que, por estequiometría de la reacción global de corrosión, la oxidación de un mol de Mg genera un mol de H₂ es relativamente fácil calcular la velocidad de corrosión (mg cm⁻² d⁻¹) a partir del volumen de gas generado haciendo uso de la *Ecuación 5* [110].

$$V_{corr} = \frac{1,085 \cdot V_{H_2}}{A \cdot t} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde V_{H_2} es el volumen (mL) de H₂ recogido, A es el área ensayada y t el tiempo de inmersión.

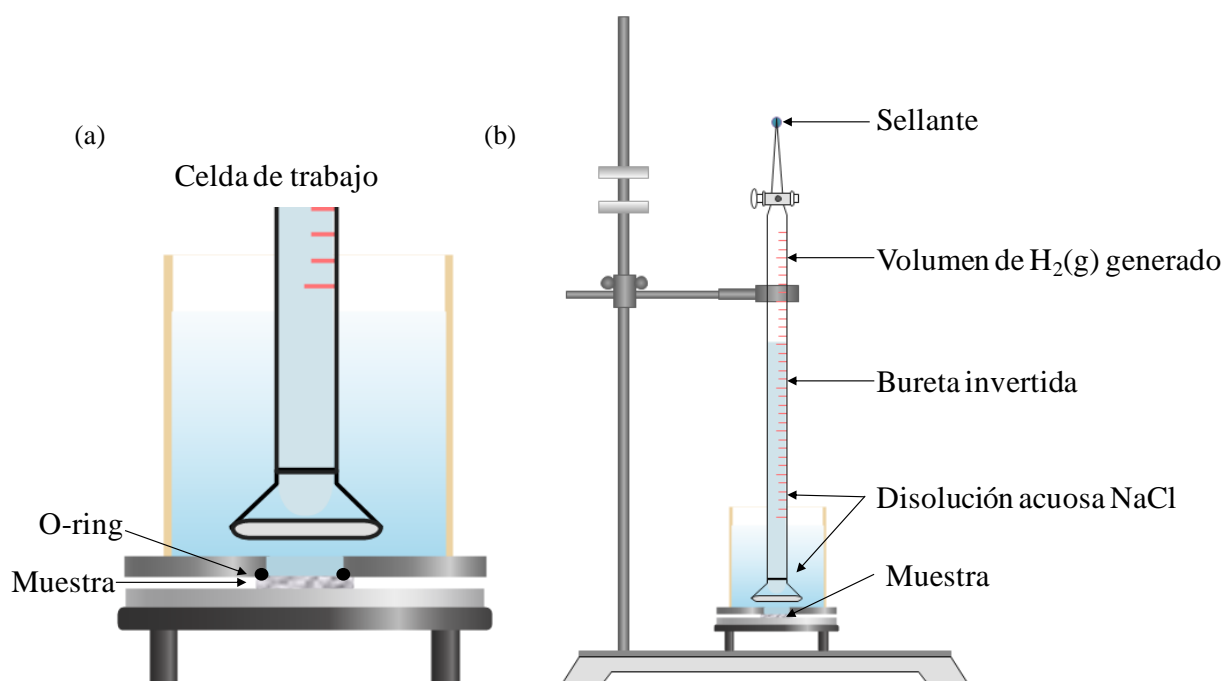


Figura 42 (a) Celda de trabajo y (b) montaje experimental para cuantificar la evolución de H₂ gas durante el proceso de corrosión del Mg, basado en [111]

3.4.3. Ensayos de corrosión cíclicos (PV1210)

Los ensayos de corrosión cíclicos permiten reproducir condiciones climáticas reales en las que se producen cambios ambientales, como por ejemplo de humedad relativa, temperatura o concentración salina. Por tanto, este tipo de ensayos permite evaluar la resistencia a la corrosión y su mecanismo en condiciones atmosféricas próximas a la realidad.

Para realizar los ensayos se usó una cámara de niebla salina (*CCI climatic chamber /CCM-MX*) compuesta por una cámara de dimensiones 60×70×85 cm, un depósito de solución salina, un suministro de aire comprimido, una boquilla de atomización y un sistema de control de la temperatura y de la humedad.

Los ensayos se realizaron en diferentes concentraciones de NaCl (0,5, 3,5 y 5 % en masa) durante 7 días siguiendo la norma Volkswagen PV1210. Se ensayaron muestras por triplicado de ~10 cm² en las que se determinó el área y la masa antes y después de realizar el ensayo. El ciclo seguido se encuentra representado en la Figura 43 [112] y se repitió 5 veces, con un posterior periodo de 48 h en condiciones ambientales. Una vez concluido el ensayo, las muestras se lavaron con agua desionizada (~38°C) para eliminar posibles restos salinos. Se determinó la velocidad de corrosión a partir de los valores de pérdida de masa como se ha descrito en la sección 3.5.1.

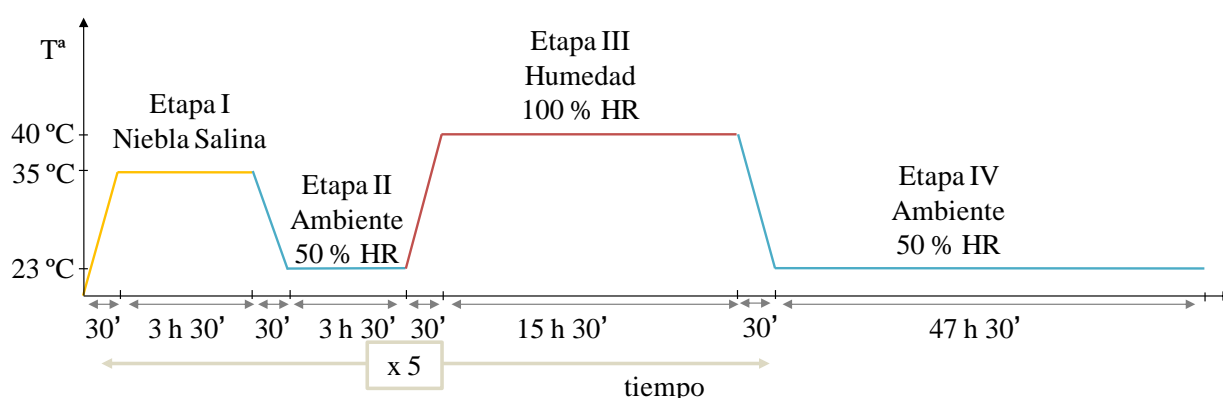


Figura 43 Representación esquemática del ciclo empleado PV1210

3.4.4. Ensayos de polarización cíclica

Los ensayos electroquímicos, o ensayos de corrosión acelerados permiten predecir tanto la velocidad de corrosión como el mecanismo del ataque en ensayos de relativa corta duración. Sin embargo, los valores obtenidos por técnicas electroquímicas son estimaciones, por lo que es necesario contrastar los resultados con los obtenidos por otras técnicas (ensayos gravimétricos o de evolución de H₂).

Se realizaron ensayos cíclicos potenciodinámicos en una solución acuosa de NaCl a 3,5 % en masa durante diferentes tiempos de inmersión (1h, 1d, 3d y 6d) con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico de las aleaciones de estudio.

Para ello se empleó un potenciostato/galvanostato *AUTOLAB PGSTAT30 (Eco Chemie)* equipado con el software *GPES (General Purpose Electrochemical System)* que permite la adquisición y tratamiento de datos. Se utilizó un electrodo de referencia *Ag/AgCl (KCl, 3M)* y un contraelectrodo de grafito. La Figura 44 muestra un esquema de la celda empleada. Se realizó un barrido de $-300/+400$ mV con respecto al potencial a circuito abierto (*open circuit potential*, OCP) a una velocidad de barrido de $0,3$ mV/s con un límite de corriente de 5 mA/cm².

De las curvas de polarización obtenidas se evaluaron, a través de la técnica de intersección de las rectas de Tafel, los parámetros electroquímicos: resistencia de polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), velocidad de corrosión (V_{corr}) y potencial de corrosión y picadura (E_{corr} y E_{pic}) (Ecuación 6). Los parámetros R_p , i_{corr} y V_{corr} se calcularon con el programa GPES basándose en la norma ASTM G102-89(2010) [113].

$$V_{corr} = \frac{K \cdot B \cdot P_{eq}}{\rho \cdot R_p} \quad \text{Ecuación 6}$$

Siendo V_{corr} la velocidad de corrosión (mm año⁻¹); K, 3272 mm A⁻¹ cm⁻¹ año⁻¹; B, la constante de Stern-Geary (V dec⁻¹); P_{eq} , peso equivalente (g/cm³); ρ , densidad (g cm⁻³) y R_p la resistencia de polarización (Ω cm²).

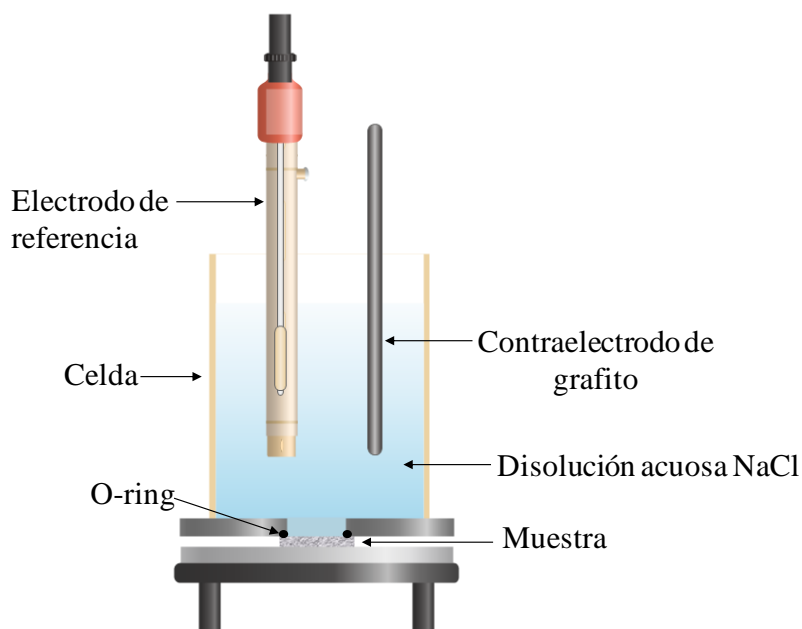


Figura 44 Esquema del montaje empleado en la realización de ensayos electroquímicos

3.4.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica utilizada en la caracterización de sistemas electroquímicos, por esta razón, su empleo está ampliamente extendido en estudios de corrosión. Se basa en la medida de la respuesta de un sistema al perturbarlo con una señal eléctrica de corriente alterna (AC), sinusoidal, periódica, de pequeña amplitud y en un amplio rango de frecuencias. El análisis de la respuesta del sistema permite obtener información sobre el mecanismo y las cinéticas de reacción que tienen lugar en la interfase metal/electrolito. Presenta una serie de ventajas comparadas con las técnicas electroquímicas de corriente continua:

- Aporta información más real ya que el sistema se encuentra muy próximo al equilibrio
- Permite distinguir entre dos o más reacciones electroquímicas
- Identifica reacciones limitadas por difusión
- Aporta información del comportamiento capacitivo del sistema

La respuesta de una celda electroquímica puede describirse como una red de elementos en un circuito eléctrico, a esta red se le conoce como circuito equivalente. Cada uno de los procesos que pueden tener lugar presentan una respuesta electroquímica que puede asemejarse a uno o la combinación de varios elementos del circuito equivalente como resistencias, condensadores o inductores [114, 115]. Por ejemplo, durante el proceso de corrosión, la interfase metal/electrolito puede compararse al comportamiento que presenta un condensador ya que cada una de las caras queda cargada eléctricamente con signo opuesto formando una doble capa eléctrica (DCE). La polarización AC fuerza al sistema de la DCE a cambiar su composición química a medida que varía la frecuencia, proceso que lleva cierto tiempo, al igual que el proceso de carga y descarga de un condensador. La Figura 45 muestra una DCE formada sobre un metal y el circuito equivalente asociado al proceso.

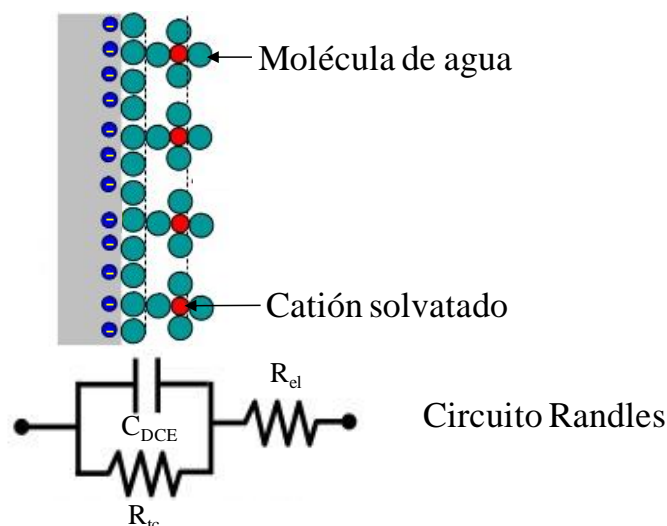


Figura 45 Representación esquemática de la doble capa eléctrica formada durante la corrosión de un metal y el circuito equivalente asociado

Los datos obtenidos pueden presentarse en forma de diagrama de Nyquist, impedancia imaginaria frente a la impedancia real, o en forma de diagrama de Bode, módulo de la impedancia y el ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia. Ambos diagramas son complementarios.

Se realizaron ensayos EIS en una solución acuosa de NaCl a 3,5 % en masa durante diferentes tiempos de inmersión (1h, 1d, 3d, 7d, 14d, 21d y 28d) con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico de las aleaciones de estudio.

Para ello se empleó un potenciostato/galvanostato *AUTOLAB PGSTAT30 (Eco Chemie)* equipado con el software *FRA (Frequency Response Analysis)* que permite la adquisición y tratamiento de datos. Se empleó un rango de frecuencias de 30 kHz a 10 mHz con 5 puntos/década y empleando una amplitud sinusoidal de potencial de 10 mV con respecto al OCP. Los ensayos se realizaron por triplicado. Los datos se trataron con el software de análisis *ZView™ (Scribner Associates Inc.)*, la bondad del ajuste corresponde a valores de chi-cuadrado (raíz cuadrada de la desviación estándar de los datos originales y el espectro calculado) < 0,01. Los errores de parámetros individuales del circuito equivalente son < 5%.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Modificación del método de procesado

En este capítulo se realiza un estudio comparativo de la influencia del método de procesado en la microestructura y comportamiento a la corrosión de las aleaciones A356 y AZ91 obtenidas por moldeo por gravedad y procesadas en estado semi-sólido.

Este apartado recoge las publicaciones en las que han desembocado los resultados obtenidos así como una discusión integradora de los mismos.

Publicación I: Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution

R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, I. Rodriguez

Corrosion Science **73** (2013) 342–355 [doi:10.1016/j.corsci.2013.04.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.023)

Publicación II: 3D study of intermetallics and their effect on the corrosion morphology of rheocast aluminium alloy

B. Mingo, R. Arrabal, A. Pardo, E. Matykina, P. Skeldon

Materials Characterization **112** (2016) 122–128 [doi:10.1016/j.matchar.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.006)

Publicación III: Enhanced corrosion resistance of AZ91 alloy produced by semisolid metal processing

B. Mingo, R. Arrabal, M. Mohedano, A. Pardo, E. Matykina, A. Rivas

Journal of The Electrochemical Society **162** (4) (2015) C180-C188 [doi: 0.1149/2.0521504jes](https://doi.org/10.1149/2.0521504jes)

Publicación I**Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution**

R. Arrabal*, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, I. Rodríguez

Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid, Spain

**Corresponding author. Tel: 34 91 3945227; Fax: 34 91 3944357*

E-mail: raularrabal@quim.ucm.es

ABSTRACT

In this study, the microstructure and corrosion behaviour of rheocast and gravity-cast A356 aluminium alloys were examined and compared. Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) results proved that large potential differences between iron-containing intermetallics and the α -Al matrix were responsible for the initiation of the attack at the intermetallics/ α -Al interfaces. For longer immersion times, corrosion attack proceeded through the eutectic areas. Semisolid processing refined the eutectic silicon and iron-intermetallics and reduced the potential difference between secondary phases and the matrix. This resulted in improved pitting corrosion resistance of the rheocast A356 aluminium alloy.

KEYWORDS: A. Aluminium; B. AFM; B. EIS; B. Polarization; B. Weight loss C. Pitting corrosion

1. INTRODUCTION

The automotive industry estimates that 70% of fuel consumption is related to vehicle weight. As a consequence, the use of light alloys in cars manufacturing has drastically increased during the last decade. A356 aluminium-silicon casting alloy is widely used in the automotive field because of its good mechanical properties, good corrosion resistance, low density, excellent fluidity and castability. The properties of aluminium-silicon alloys depend on the individual physicochemical properties, volume fraction and morphology of the main phase components (α -aluminium solid solution and silicon crystals) and secondary phases (AlFeSi, AlFeSiMn, Mg₂Si, AlFeSiMg...). The latter phases can provide specific properties to the alloy or they can simply affect the mechanical and corrosion behaviour of the material.

Silicon has very low solubility in aluminium, so it precipitates as pure silicon in a coarse flake shape, which results in inhomogeneous mechanical and chemical properties [1]. In particular, tensile strength and ductility decrease due to the brittle flake-shaped silicon. Decreasing the amount of eutectic phase or altering its morphology by quenching or addition of modifiers such as sodium or strontium can improve the final mechanical properties [2]. From the corrosion point of view, silicon is cathodic with respect to the aluminium-rich matrix, which may lead to the formation of micro-galvanic couples resulting in localized corrosion phenomena. However, the corrosion effects are minimal due to the low current density as a result of the high polarization of silicon particles [3].

Due to the presence of iron as impurity, Al-Fe-Si compounds are commonly observed in Al-Si alloys [4]. These compounds crystallize in different forms depending on the amount of silicon in the alloy. In hypoeutectic alloys, such as the A356 alloy, β -AlFeSi is formed, whereas α -AlFeSi and δ -AlFeSi phases are observed in hypereutectic alloys. β -AlFeSi crystallizes as thin plates that look like needles in the transversal section. Iron content determines the shape of these needles. The higher the iron content is, the longer and wider are the needles. This phase is very fragile and has relatively little coherence with the aluminium matrix so it can act as a stress raiser contributing to the brittleness of the material [5]. From the electrochemical point of view, the β -AlFeSi phase is more noble than the matrix in aqueous media, making the alloy system highly susceptible to localized corrosion [6]. The morphology of Al-Fe-Si compounds can be modified with the addition of manganese, resulting in Al-Fe-Si-Mn compounds that improve the mechanical properties and castability

of the alloys. Additionally, manganese reduces the cathodic effect of iron leading to less intense galvanic couples compared with Al-Fe-Si intermetallic compounds [7].

A very effective strengthening mechanism in aluminium castings is the combination of silicon with magnesium to form an Mg_2Si phase, which can be identified by its spherical shape. Opposite to iron-containing intermetallics, the Mg_2Si phase is anodic with respect to the aluminium matrix, which may enhance localized corrosion [8]. Magnesium may also precipitate as Al-Fe-Si-Mg, which crystallizes in the form of so-called “Chinese script” [4]. Al-Fe-Si-Mg compounds improve the yield strength, the tensile strength and the hardness of the alloy compared with those that are magnesium free [4]. These compounds also behave cathodically with respect to the α -Al phase [6, 9], although they are expected to be less detrimental than Al-Fe, Al-Fe-Si and Al-Fe-Si-Mn due to the presence of magnesium.

The introduction of semisolid metal (SSM) processing in the early 70s has enabled the development of new industrial processes that substantially improve the main disadvantages of conventional casting alloys. SSM processing involves semisolid slurries with non-dendritic solid particles dispersed in a liquid matrix resulting in internal structures and mechanical properties quite different from those obtained by conventional forming technologies which use either solid or liquid metals as starting materials [10]. Thus, SSM processing is able to produce homogenous globular microstructures where both, chemical and mechanical properties, are considerably improved compared with the corresponding dendritic alloys obtained by conventional casting [11-15]. Other advantages of SSM methods over conventional manufacturing processes include the reduction of the incorporation of gas into the work piece, the possibility of using moulds with sections up to 1 mm (commonly used in complex components in the automotive industry), lower mould thermal fatigue and lower porosity [16]. Therefore, from an economic point of view, considering the short duration of production cycles, longer life of moulds, lower machining requirements and the use of less expensive heat treatments, it is expected that the processes via semisolid routes will be commonly used in the transport industry.

However, the corrosion behaviour of semisolid aluminium alloys remains largely unexplored. Previous studies on the subject include those by Bastidas [14], Masuku [17], Möller [18], Tahamtan [11, 12], Park [13] and Yu [15]. All of them reported pitting attack in chloride media through the eutectic regions at the interface between silicon particles and the α -Al phase in the eutectic, while the primary α -Al grains were mostly unattacked. According to

these studies, the corrosion behaviour of aluminium alloys processed by rheo- and thixo-routes is strongly related to the volume fraction, size and shape of eutectic silicon particles. For instance, Masuku *et al.* [17] indicated that surface liquid segregation (SLS) phenomenon in SSM-HPDC (high pressure die cast) aluminium alloys makes semisolid metal processed components susceptible to pitting corrosion due to the larger amount of eutectic on the surface layer. In case of semisolid aluminium alloys without the SLS phenomenon, corrosion resistance is largely improved in comparison with gravity-cast alloys. This is normally associated with the reduced area ratio between noble silicon particles and less-noble eutectic aluminium phase around silicon particles [11-13], and with the smaller average diameter of silicon particles facilitating the formation of a more stable passive film [11]. However, none of these studies elucidated the role of intermetallics on the corrosion behaviour of aluminium alloys processed by semisolid routes. It should be expected that, similarly to wrought and cast aluminium alloys [7, 19-32], intermetallics might play an important role in the corrosion behaviour of semisolid alloys.

In this study, the effect of the manufacturing process on the final microstructure and corrosion behaviour of the A356 aluminium alloy was evaluated. The role of intermetallics in the corrosion process is discussed on the basis of surface potential maps and distribution of the corrosion products, which were examined using atomic force microscopy and scanning electron microscopy, respectively.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Test materials

Gravity-cast (A356-GC) and rheocast (A356-RC) aluminium alloys were manufactured by Cidaut (Spain) using a commercial A356 aluminium alloy with a theoretical liquidus temperature of 615 °C and binary eutectic temperature of 577 °C. For preparation of the A356-GC alloy, the molten metal was heated to 720 °C and transferred into a steel mold ($20 \times 4 \times 2 \text{ cm}^3$) coated with a boron nitride layer and preheated to 300 °C. In case of the A356-RC alloy, the molten metal was cast at 720 °C into a metallic vessel ($\varnothing = 35 \text{ mm}$) preheated to 400 °C. The resulting melt was then cooled to 580 °C under continuous electromagnetic agitation (14 A and 50 Hz) and finally quenched in cold water. The chemical compositions of

tested aluminium alloys are given in Table 1. The composition of tested alloys was determined using a PANalytical Axios X-ray fluorescence instrument.

Table 1. Chemical composition of studied alloys

Aluminium alloy	Elements (wt.%)								
	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Zn	V	Sr
A356-GC	92.5	6.83	0.153	0.0006	0.366	0.144	<0.001	0.017	0.0004
A356-RC	92.6	6.72	0.155	0.0006	0.369	0.156	<0.001	0.018	0.015

2.2 Specimen preparation and characterization

For metallographic characterization, samples were wet ground through successive grades of silicon carbide abrasive papers from P120 to P600, followed by diamond finishing to 0.1 μm . Weck reagent (4 g potassium permanganate + 1 g sodium hydroxide + 200 mL deionised water) was used to reveal the constituents of the alloys. Samples were examined by both optical and scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-6400 microscope equipped with Oxford Link energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis hardware. Quantitative metallography was performed for each alloy by using five optical images taken arbitrarily at 50x magnification and analysed with the ImageJ software. Phase composition was investigated by X-ray diffraction (XRD), using a Philips X'Pert diffractometer ($\text{Cu K}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$). A JEOL 2000-FX transmission electron microscope (TEM) operating at 200 keV and equipped with EDX microanalysis facilities was used for characterization of second phase particles embedded in the as-fabricated alloys. TEM specimens were prepared by ion milling disks with a diameter of 3 mm and 0.1 mm-thick in a Gatan PIPS system with a small incident angle until perforation.

Surface potential maps of specimens polished to a 0.1 μm diamond finish were obtained with a Nanoscope IIIa MultiMode scanning Kelvin probe force microscope (SKPFM, Veeco-Digital Instruments) working in tapping mode. A silicon tip with a platinum coating of 20 nm thickness was used for simultaneous acquisition of topographic and surface potential images. The tip was calibrated by performing a potential ramp on a reference sample consisting of aluminium coated with a thin gold layer. The tip to sample distance was kept constant at 100 nm using a two-pass technique, where the height data is recorded in tapping mode during the

first pass and the tip lifts above the surface to an adjustable lift height and scans the same line while following the height profile recorded in the second pass. All measurements were made at room temperature with a relative humidity in the range of 40–65%.

2.3 Electrochemical measurements

An AUTOLAB computer-controlled potentiostat (PGSTAT 30) connected to a three-electrode cell was used for the electrochemical measurements. The working electrode was the test material with an immersed area of 1 cm² and graphite and silver/silver chloride (Ag/AgCl) electrodes were used as the counter and reference electrodes, respectively. Solution concentration inside the reference electrode compartment was 3 M KCl, providing a potential of 0.210 V with respect to the standard hydrogen electrode. The test solution was naturally-aerated 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature (22 °C) and pH 6.5. Cyclic polarization curves were obtained for different immersion times, up to 6 days, at a scanning rate of 0.3 mV/s, starting from -150 mV vs. the open circuit potential (OCP) until a maximum current of 5 mA/cm².

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were also conducted for immersion times ranging from 1 day to 28 days at room temperature (22 °C). The frequency ranged from 30 kHz to 10 mHz with 5 points/decade and the amplitude of the sinusoidal potential signal was 10 mV with respect to the OCP. Repeatability was tested by measuring at least three specimens. The impedance spectra were analyzed using ZViewTM (Scribner Associates Inc.) electrochemical analysis software.

2.4 Immersion testing

Immersion tests were performed during 14 days in 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution using specimens with a working area of ~15 cm² that were weighed before and after the tests using a Sartorius BP 211D scale with an accuracy of 0.01 mg. The average corrosion rate was calculated according to ASTM G1-03 standard [33] by weighing the tested specimens after pickling in a solution of 20 g/L chromic oxide + 50 mL/L phosphoric acid at 80 °C for 2-3 min. The cited values are the average of at least three specimens.

2.5 Characterization of corrosion products

After the corrosion tests, the investigated aluminium alloys were characterized by SEM and low-angle X-ray diffraction (Philips X'Pert diffractometer, Cu $K\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$) in order to study the morphology and composition of the corrosion products.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Microstructure of the alloys

The optical and scanning electron micrographs of the A356-GC aluminium alloy show a conventional casting microstructure, consisting of α -Al dendrites with a secondary dendritic arm spacing of $(28 \pm 3) \mu\text{m}$, silicon coarse flakes with an average circle equivalent diameter of $(12 \pm 3) \mu\text{m}$ and several intermetallic compounds (Fig. 1).

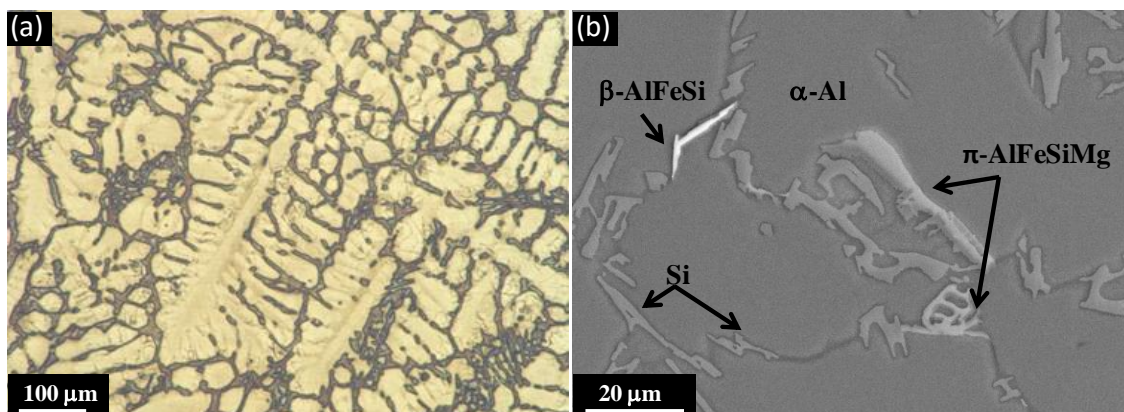


Figure 1. (a) Optical and (b) backscattered scanning electron micrographs of the A356-GC aluminium alloy

According to SEM/EDX/XRD/TEM results the following intermetallics were observed (Fig. 1b, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4):

(a) β -AlFeSi platelets with a maximum length of $\sim 22 \mu\text{m}$ and a thickness of 0.5 - $2.7 \mu\text{m}$. (β - Al_5FeSi , monoclinic crystal structure, space group Pe , $a = 0.5792 \text{ nm}$, $b = 1.2273 \text{ nm}$, $c = 0.4313 \text{ nm}$, $\beta = 98.93^\circ$).

(b) π -AlFeSiMg with a chinese script morphology (π - $\text{Al}_{8.64}\text{FeSi}_5\text{Mg}_{3.36}$, hexagonal crystal structure, space group $P\bar{6}2m$, $a = 0.6625 \text{ nm}$, $c = 0.791 \text{ nm}$).

(c) Mg_2Si globular particles with an average diameter of $\sim 3 \mu\text{m}$.

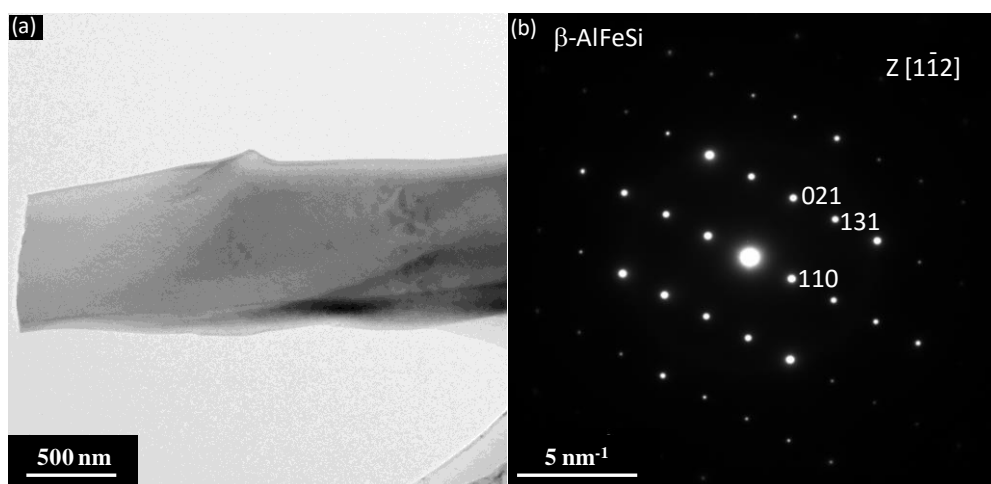


Figure 2. (a) Transmission electron micrograph and (b) electron diffraction pattern of β -AlFeSi platelet in the A356-GC aluminium alloy

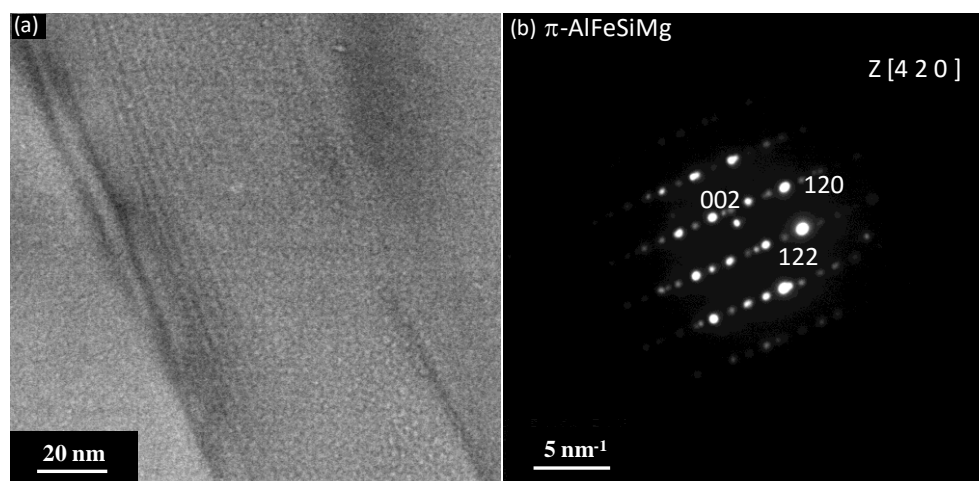


Figure 3. (a) Transmission electron micrograph and (b) electron diffraction pattern of π -AlFeSiMg intermetallic in the A356-GC aluminium alloy

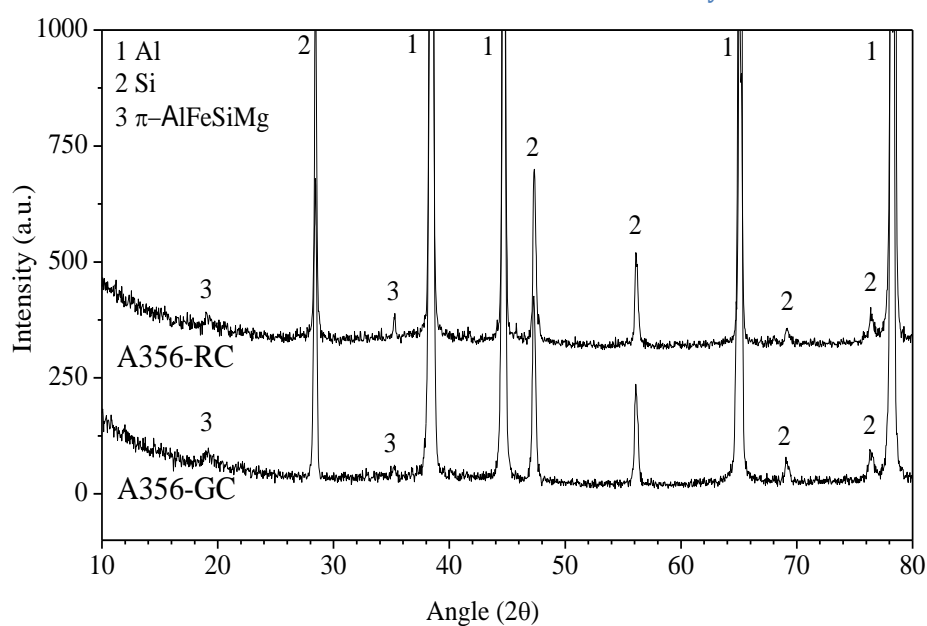


Figure 4. X-ray diffraction patterns of A356-GC and A356-RC aluminium alloys

Figures 5a and 5b show the optical and scanning electron micrographs of the A356-RC aluminium alloy. The forced convection produced by the electromagnetic stirring facilitated the break-up of the dendrites resulting in a microstructure consisting of fine and spherical particles of α -Al phase with a diameter between 20 and 100 μm and a shape factor (F_S) of 0.67 ± 0.04 . The shape factor was calculated according to the formula (1),

$$F_S = \frac{4\pi A_\alpha}{P_\alpha^2} \quad (1)$$

where A_α is the area and P_α is the perimeter of the α -Al particles. For a sphere, the value of F_S is 1, and it decreases below 1 as the particle becomes less spherical.

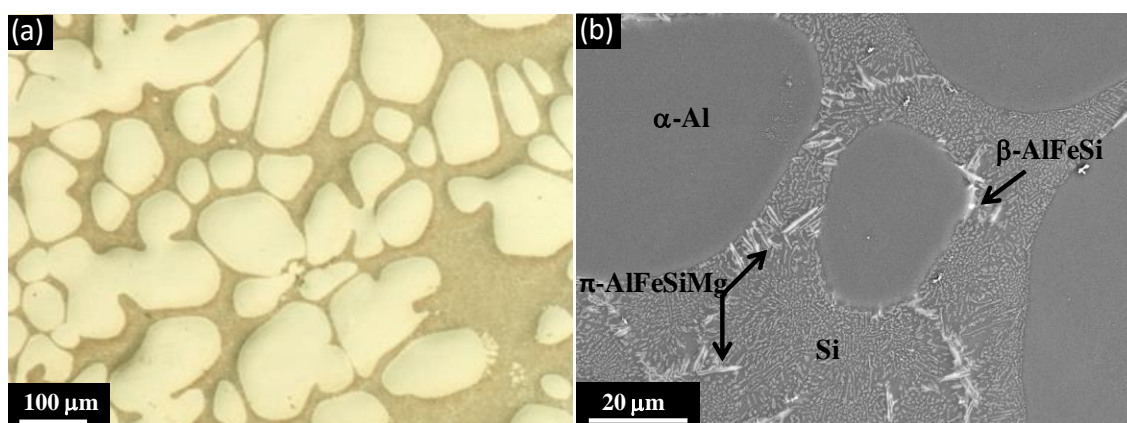


Figure 5. (a) Optical and (b) backscattered scanning electron micrographs of the A356-RC aluminium alloy

As shown in Figs. 5a and 5b, eutectic silicon and intermetallic compounds were located in the interglobular regions. Silicon particles revealed a fibrous/globular morphology and a smaller circle equivalent diameter (1.8 ± 0.6) μm than those produced in the A356-GC alloy (Fig. 6). The morphological change of silicon particles was possibly caused by a combination of several factors such as electromagnetic stirring, a slightly higher amount of Sr in the A356-RC alloy and the quenching process [34].

SEM/EDX/XRD/TEM studies confirmed the presence of β -AlFeSi, π -AlFeSiMg and a small amount of Mg_2Si particles in the A356-RC alloy (Fig. 4 and 5). However, the distribution and morphology of the β -AlFeSi intermetallic was slightly modified in comparison with the gravity-cast alloy. There was fragmentation and an apparent reduction in the number of β -AlFeSi platelets (Maximum length: ~ 11 μm ; thickness: 0.5-0.8 μm). These features were

possibly due to various causes. In the A356-RC alloy there is 0.015 wt.% Sr, whereas it is below 0.001 wt.% in the A356-GC alloy. It is known that strontium, apart from modifying the eutectic structure of Al-Si alloys, reduces the number and size of β -AlFeSi platelets [35]. Another critical parameter for iron-rich intermetallics is the cooling rate, *i.e.*, higher cooling rates promote the formation of smaller particles [36]. And finally, it has also been demonstrated that electromagnetic stirring not only alters the morphology of α -Al, but also refines the eutectic silicon and iron-intermetallics [37]. It is worth mentioning that no α -AlFeSi phase (chinese script) was detected in the studied alloys, as the critical cooling rate of $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ was not reached during fabrication of the alloys [38].

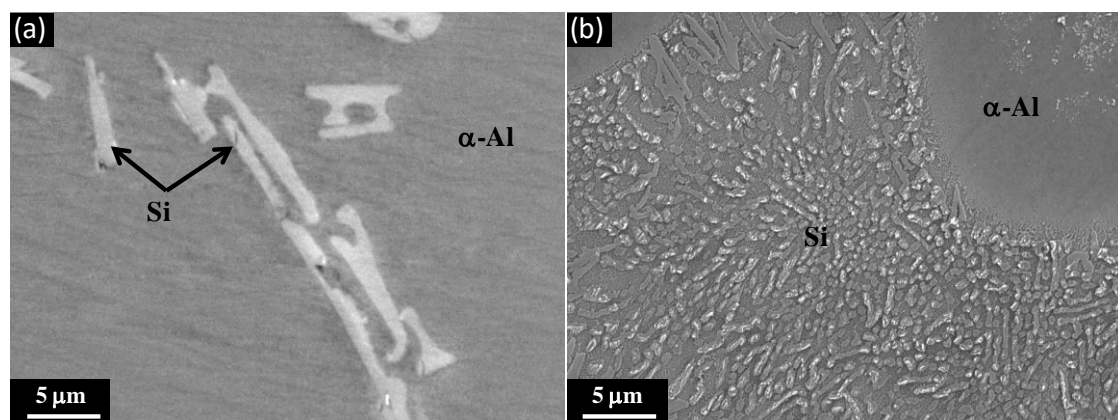


Figure 6. SEM micrographs of the eutectic silicon (a) A356-GC and (b) A356-RC aluminium alloys

3.2 Surface potential maps

The surface potential differences in air between the microstructural phases of studied alloys were obtained on a submicron scale using SKPFM, an *ex-situ* technique (Fig. 7 and Fig. 8, Table 2). This technique has shown to be useful for providing complementary information on the corrosion tendency associated with intermetallic particles in aluminium [8, 39-51]. However, to the best of the authors' knowledge, it has not been used so far for the study of semisolid alloys.

The surface potential images and potential profiles of the A356-GC alloy show that β -AlFeSi, Si and π -AlFeSiMg phases exhibited higher potentials than the surrounding α -Al phase, indicating a cathodic behaviour (Fig. 7). β -AlFeSi platelets revealed the highest potential difference relative to the matrix. The measured values were between 380 and 410 mV, which were higher by 150-220 mV and 110-60 mV compared with the π -AlFeSiMg and Si constituents, respectively (Table 2).

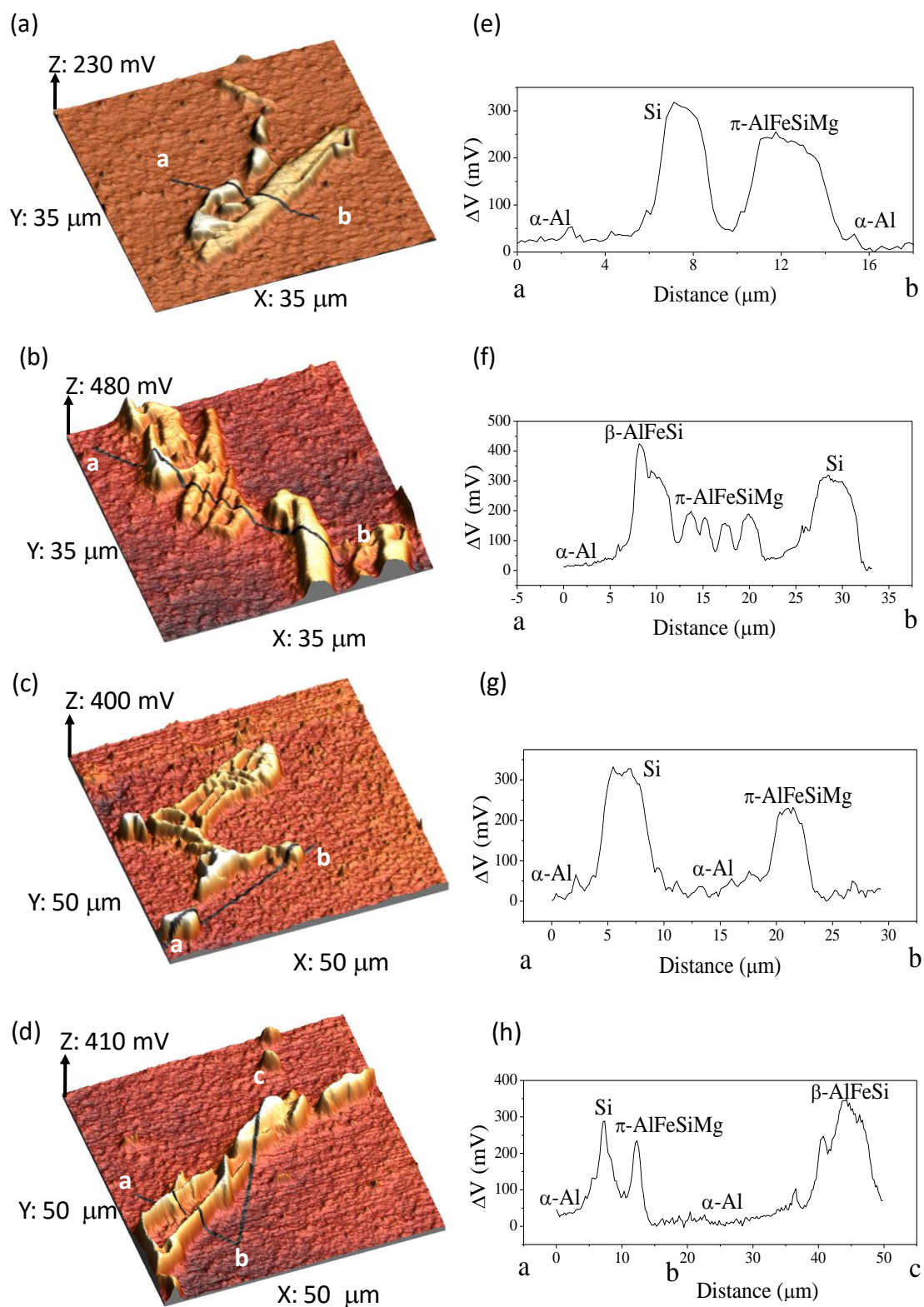


Figure 7. (a, b, c, d) Surface potential maps and (e, f, g, h) potential profiles in selected areas of the A356-GC aluminium alloy

Figure 8 shows the surface potential maps and potential profiles of selected areas corresponding to the A356-RC alloy. Si and iron-containing intermetallics were also cathodic with respect to the aluminium matrix, but they exhibited smaller potential differences than those measured in the A356-GC alloy (Table 2). This was believed to be associated with changes in the composition of the aluminium matrix given that no significant changes were detected in the composition of Si or intermetallics with respect to the gravity-cast alloy. Thus, according to EDX analysis, the enrichment in silicon of the solid solution was possibly responsible for making the matrix of the A356-RC alloy (~1.6 at% Si) more cathodic than that of the A356-GC alloy (~1.3 at% Si). Si-enrichment of the α -Al phase in the A356-RC alloy may be explained by the high cooling rate during semisolid processing [52].

With respect to Mg_2Si intermetallic particles, the measured values (between -80 and -90 mV) were similar to those previously reported in aluminium alloys [44] and indicated an anodic behaviour relative to the α -Al phase.

The potential values measured in the studied alloys for Si and iron-containing intermetallics were in the same range or were slightly higher than those previously reported in aluminium alloys (Table 3). Although these values are slightly below those of the Cu-containing intermetallics, they are still high enough to promote micro-galvanic corrosion at their interface with the aluminium matrix [26].

Table 2. Potential differences relative to the aluminium matrix, measured by SKPFM, for the A356-GC and A356-RC aluminium alloys

Aluminium alloy	ΔV (mV)			
	Si	β -AlFeSi	π -AlFeSiMg	Mg_2Si
A356-GC	300 to 320	380 to 410	190 to 230	-
A356-RC	260 to 280	310 to 360	120 to 140	-80 to -90

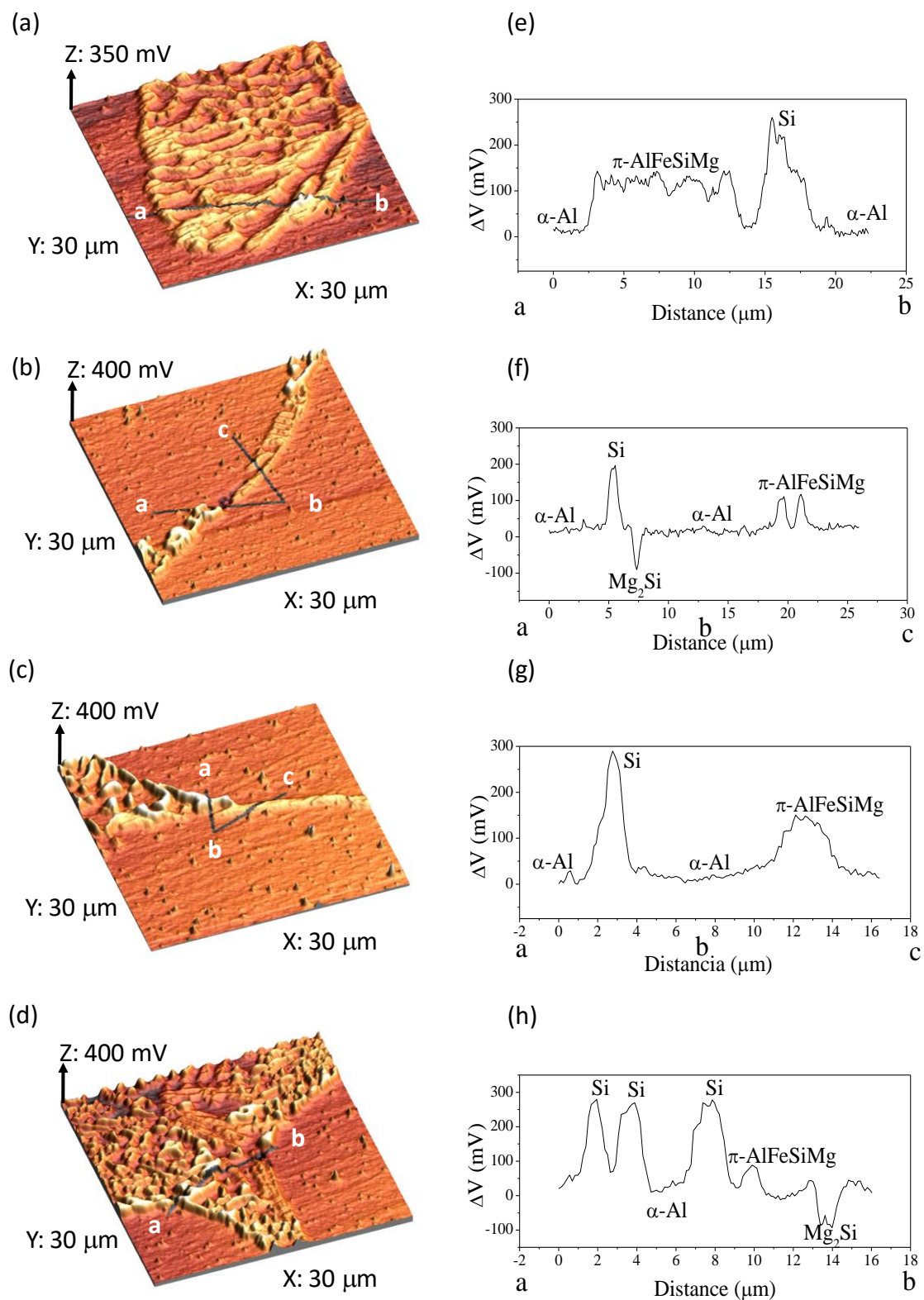


Figure 8. (a, b, c, d) Surface potential maps and (e, f, g, h) potential profiles in selected areas of the A356-RC aluminum alloy

Table 3. Potential differences relative to the aluminium matrix, measured by SKPFM, for several aluminium alloys

Aluminium alloy	Intermetallic	ΔV (mV)	Ref
EN AW-3003	$\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$	300 to 700 (2-6 μm)	[116, 117]
	$\text{Al}_{12}(\text{Mn},\text{Fe})_3\text{Si}$	100 to 300 (0.5-2 μm)	
Al 99.8 wt%	Al-Fe-Si	150 to 300	
	Al-Fe	60 to 170	
Al-10 wt.%Si	Si	244 ± 50	[118]
Al-10wt.%Si-3wt.%Cu	Al_2Cu	350 to 450	
	Si	247 ± 31	
AA7075	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	320 to 780	
	$(\text{Al},\text{Cu})_6(\text{Fe},\text{Cu})$	290 to 700	[119-121]
	Mg_2Si	-180 to 340	
AA7349-T76511	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	210 to 300	
	$(\text{Al},\text{Cu})_6(\text{Fe},\text{Cu},\text{Mn})$	140 to 250	
	$(\text{Al},\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})$	230	[121]
	Mg_2Si	-80 to -170	
AW-6005	AlMnFeCuSi	150 to 700	
	AlCuMgSi	-75 to 150	[122]
	Mg_2Si	~ 0 to -200	
AA2024	Al-Cu-Mg	150 to 360	
	Al-Cu-Mn-Fe	300	[123, 124]
A380/SiC/xx _p	Cu-rich phases	1000	[125, 126]
AA2050-T8	Al_3Zr , Al_3Ti , $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Ti})$	60	
	Al(Cu,Fe,Mn)	300	[127]
AA5083	Al-(Fe,Mn,Cr,Si)	300	
	$\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$	300	[128]
	Mg_2Si	-80	

3.3 Electrochemical results

3.3.1 Potentiodynamic polarization curves

Figure 9 shows the polarization curves of A356-GC and A356-RC aluminium alloys after immersion in 3.5 wt% NaCl solution for 1 h. The corrosion potential, E_{corr} , of A356-GC and A356-RC alloys were -0.632 and -0.702 V_{Ag/AgCl}, respectively. This shift in the corrosion potential of the A356-RC alloy may be attributed to several factors such as a more uniform corrosion layer and differences in the distribution of silicon and/or intermetallic compounds. The rapid increase in current density in the anodic range indicated that the pitting potential, E_{pit} , was close to E_{corr} and the materials were pitting freely at the corrosion potential, although a steeper slope in case of the A356-RC alloy suggested a greater passivation tendency for this alloy. As indicated by the limited current region in the cathodic branches, the corrosion process in naturally-aerated NaCl solution was found to be under cathodic control (oxygen diffusion) for both alloys. However, the cathodic reaction was more effectively prevented in the A356-RC alloy, as deduced from the lower cathodic current densities. This was possibly associated with smaller potential differences between the constituents of the alloy, as indicated by the surface potential maps. The repassivation potential, E_{rep} , was below E_{corr} for both alloys, indicating favourable conditions for stable pit growth.

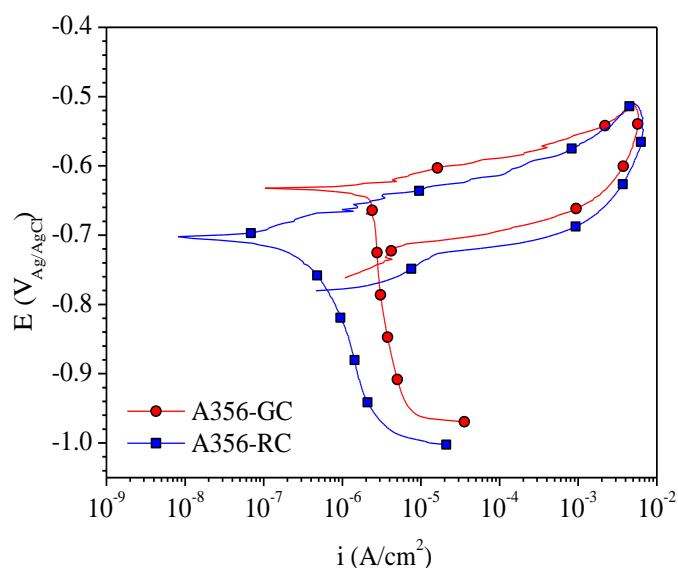


Figure 9. Cyclic polarization curves of (a) A356-GC and (b) A356-RC aluminium alloys after 1 h immersion in 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution

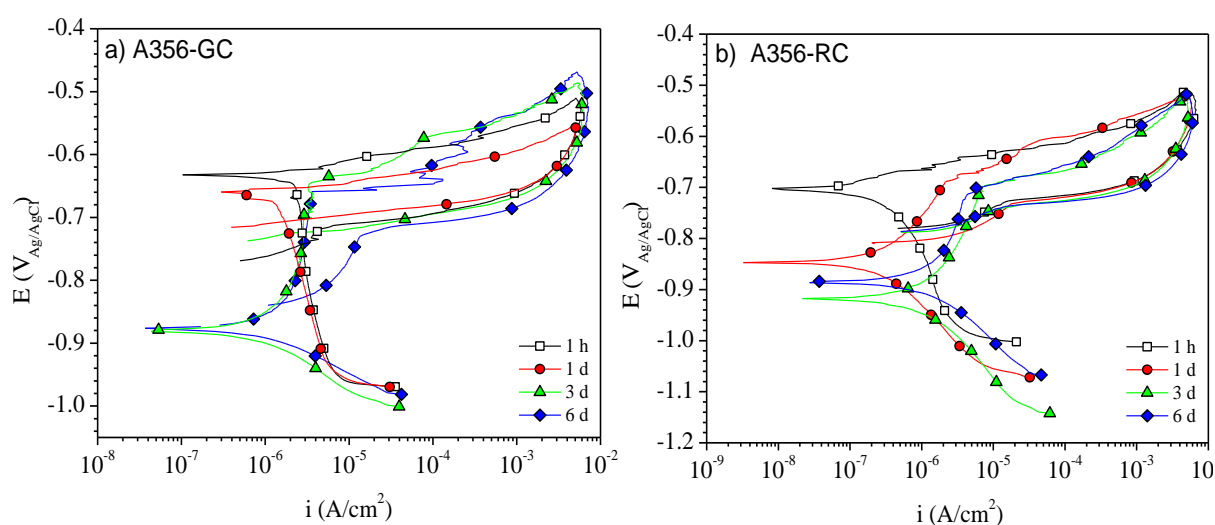


Figure 10. Cyclic polarization curves of (a) A356-GC and (b) A356-RC aluminium alloys exposed to 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution as a function of immersion time

Figure 10 shows the polarization curves of studied alloys immersed in 3.5 wt% NaCl solution for different times. In case of the A356-GC alloy, stable pits were expected to nucleate and grow during the first 24 hours of immersion, as deduced from the proximity between E_{corr} and E_{pit} and the lower E_{rep} values (Fig. 11a). For longer immersion times, the corrosion potential shifted to more active values (~ -0.880 V_{Ag/AgCl}) and the polarization curves showed a passive region, thus resulting in anodic control of the corrosion process. After 24-40 h of immersion, E_{corr} was far below the E_{pit} and E_{rep} , suggesting a low likelihood for pit nucleation and favourable conditions for pit repassivation. The E_{corr} decline was attributed to a less favoured oxygen reduction reaction by passing from 1h to 6 d of testing because of the shielding effects of the corrosion products. A similar trend was observed for the A356-RC alloy, although the period of pit nucleation and growth was shorter, *i.e.* less than 24 h, and there was a higher trend for pit repassivation as deduced from the higher difference between E_{rep} and E_{corr} compared with the A356-GC alloy (Fig. 11b).

The film breakdown potential or pitting potential remained relatively unchanged throughout the immersion time range and was similar for both alloys ($-0.635/-0.705$ V_{Ag/AgCl}), suggesting that the corrosion layer composition remained relatively unchanged, since the E_{pit} value depends only on the passive film composition [53].

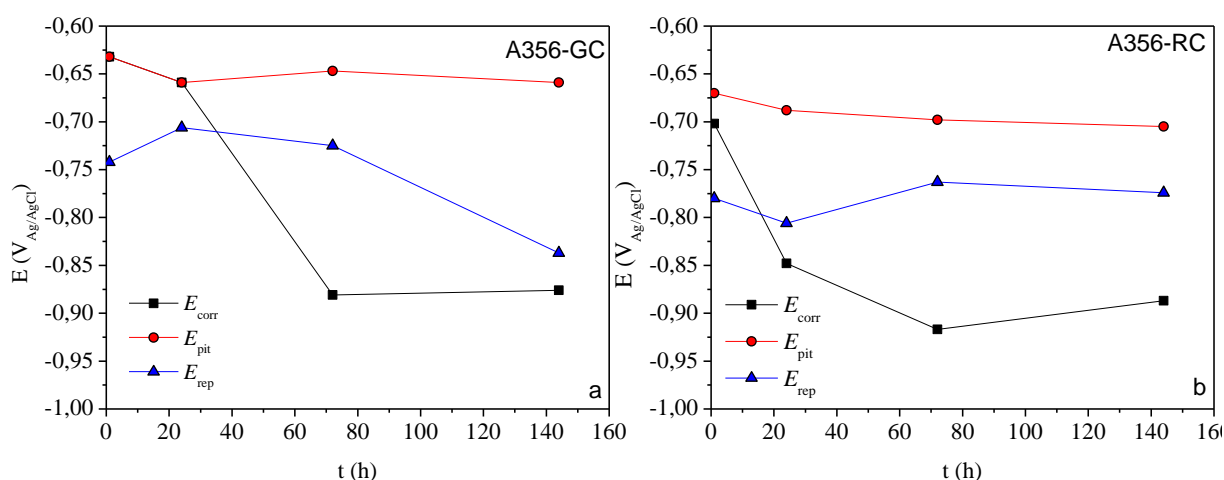


Figure 11. E_{corr} , E_{pit} and E_{rep} values of (a) A356-GC and (b) A356-RC aluminium alloys exposed to 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution as a function of immersion time

3.3.2 Electrochemical impedance spectroscopy

Figure 12a and Figure 12b show the impedance spectra of A356-GC and A356-RC aluminium alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for different times up to 28 days.

After 1 day of immersion there is a remarkable difference between the Nyquist plots of gravity-cast and rheocast alloys, the first exhibiting an inductive loop and the second showing two capacitive arcs. Additionally, all A356-GC samples after 1 day of immersion exhibited noisy response at the frequency range of 10 - 10^{-2} Hz. The inductive behaviour is attributed to active nucleation of pits around the intermetallic particles and the noise arises from associated constant change of the active surface area, due to the adsorption and subsequent detachment of hydrogen bubbles. The 1 day immersion behaviour of A356-GC is described by the equivalent circuit in Fig. 13(a).

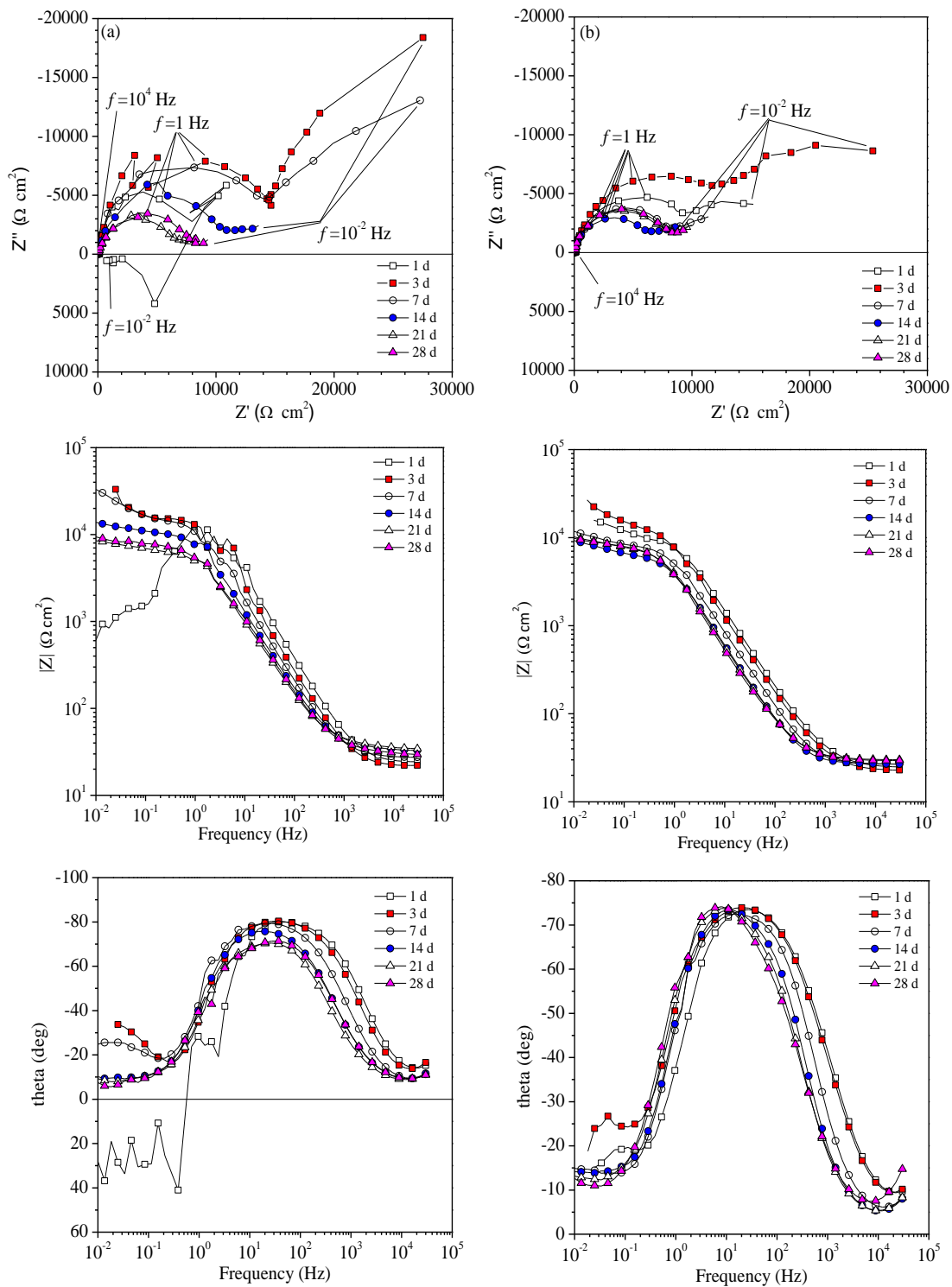


Figure 12. Nyquist and Bode plots of (a) A356-GC and (b) A356-RC alloys

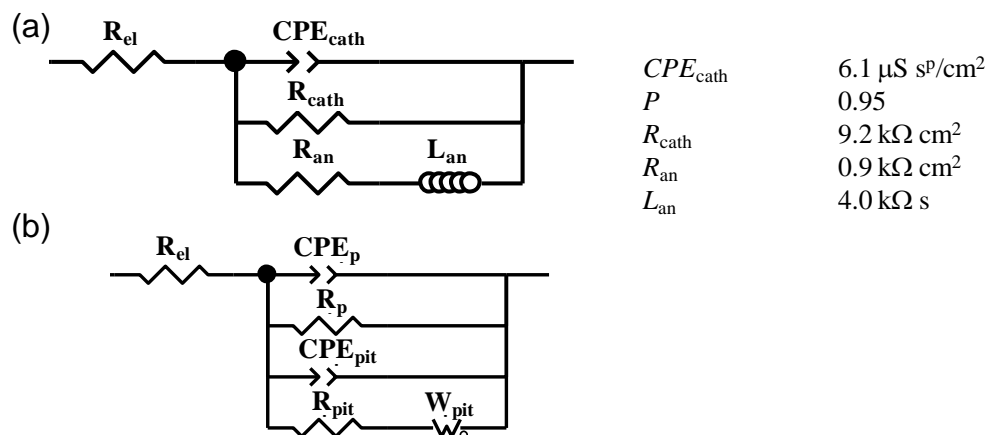


Figure 13. Equivalent circuit proposed for the studied alloys

Here CPE_{cath} and R_{cath} correspond to the capacitive behaviour and resistance of intermetallic particles, which are strongly cathodic with respect to the surrounding aluminium matrix; R_{an} and L_{an} correspond to the resistance of the corrosion products at the anodic sites around the intermetallics and the inductance of protons generated by hydrolysis of Al^{3+} species. CPE was used to describe non-ideal capacitive behaviour of heterogeneous interface. The impedance of a CPE is described as:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^P} \quad (2)$$

where Q is the CPE constant, which nominally equals to admittance of the system at 1 rad/s; $i = \sqrt{-1}$, ω is the angular frequency (rad/s) and the value of P ranges between 0 and 1. If $P = 1$, Eq. (2) becomes the impedance of a pure capacitor; if $P = 0$, CPE acts as a pure resistor.

The impedance response of A356-GC alloy from day 3 and that of A356-RC alloy at all times is typical of localised corrosion of aluminium alloys [54, 55]. The equivalent circuit in Figure 13(b) was used to describe the pitting development. The capacitive arc at high and intermediate frequencies is attributed to the general surface corrosion. The low frequency arc is attributed to localized corrosion phenomena; it appears slightly deformed due to diffusion processes inside the growing pits. In this circuit, R_{el} is the solution resistance between the reference and the test electrode; R_p and CPE_p are the resistance and constant phase element of the passive surface; R_{pit} and CPE_{pit} are the corresponding parameters for corroding pits and W_o is a finite length Warburg diffusion component with open circuit transmission line. The Warburg impedance (open circuit terminus model) is described by the formula:

$$Z_w = \frac{R \coth[(iQ\omega)^P]}{(iQ\omega)^P} \quad (3)$$

where R is the so-called limiting diffusion resistance, Q is a time constant and P is an exponent to describe the capacitive character of the diffusion. The calculated parameters of the equivalent circuit are presented in Table 4.

Table 4. Simulated parameters of the EIS data of A356-GC and A356-RC aluminium alloys

	Time (d)	CPE_p-Q ($\mu S s^P/cm^2$)	P	R_p ($k\Omega cm^2$)	$CPE_{pit}-Q$ ($\mu S s^P/cm^2$)	P	R_{pit} ($k\Omega cm^2$)	$W_{pit}-R$ (Ωcm^2)	$W_{pit}-Q$ (s)	P
A356-GC	3	6.5	0.95	43.4	1.0	0.94	25.7	248	0.054	0.57
	7	10.8	0.93	30.7	6.2	0.93	12.3	152	0.032	0.45
	14	16.1	0.94	15.3	11.6	0.94	8.1	160	0.055	0.44
	21	16.5	0.88	9.2	8.8	0.88	29.6	270	0.044	0.46
	28	16.2	0.87	10.1	8.6	0.87	40.9	203	0.039	0.47
A356-RC	1	11.1	0.87	17.7	6.3	0.87	31.7	480	0.044	0.52
	3	13.4	0.86	30.5	8.6	0.86	34.5	318	0.049	0.55
	7	17.0	0.88	14.6	12.3	0.88	21.8	588	0.149	0.44
	14	21.9	0.89	11.6	17.2	0.89	16.4	355	0.082	0.42
	21	23.8	0.88	24.1	19.0	0.88	24.1	299	0.094	0.45
	28	25.9	0.88	12.5	21.1	0.88	29.9	143	0.099	0.52

Repassivation of the pits (although probably incomplete, as some degree of noise still persisted at low frequencies in triplicate trials) is evident in the A356-GC aluminium alloy after 3 days of immersion, as the comparison of R_{an} (Fig. 13(a)) and R_{pit} values for 1 and 3 days, respectively, suggests. Repassivation is thought to occur on the one hand due to the detachment and washing away of the intermetallic particle from the pit, as the matrix around it oxidizes and corrosion products build up [54]. Once the active cathodic site is eliminated, the pit growth slows down. On the other hand, repassivation is stimulated by diffusion limitation of the active species to the bottom of the pit [56]. In the case of the A356-RC alloy, the repassivation behaviour was already observed after 1 day of immersion. Its Warburg diffusion resistance values, $W_{pit}-R$, are about two times higher during the first 2 weeks of

immersion than those for the A356-GC alloy, suggesting that the pit repassivation tendency of rheocast alloy is greater. The same is inferred from the corresponding R_{pit} values (Table 4). It is evident that A356-GC alloy is considerably more susceptible to pitting corrosion than A356-RC alloy.

The resistance of the general passive layer R_p , in case of A356-RC alloy, is considerably lower than its pitting resistance, R_{pit} , confirming that general uniform corrosion dominates over the pitting corrosion (which will be further confirmed by the comparison of the corroded surface appearance). Gravity-cast alloy reveals the opposite the general passive area resistance is higher than the resistance of the pits; moreover, during 7-14 days of immersion the R_{pit} decreases, which can be explained by the exposure of the next intermetallic particle, as a result of the gradual removal of corrosion products. The exposure of the cathodic sites and repassivation occurs in cycles, as the R_{pit} data at 21 and 28 days suggest. This cyclic variation of the pit resistance, although to a lesser extent, is also observed for the rheocast alloy.

3.4 Gravimetric results, surface appearance and characterization of corrosion products

The corrosion rates calculated from measurement of the weight loss over a period of 14 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution were (51 ± 1) and $(21 \pm 3) \mu\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ for the A356-GC and A356-RC alloys, respectively, indicating a higher corrosion resistance of the rheocast alloy. Since corrosion attack of both alloys was localized, evaluation of the corrosion rate by means of weight loss could be misleading. Therefore, two additional parameters were used, namely, pit population density (estimated from image analysis) and pitting factor. The latter was determined according to the ASTM G1 standard [33], as the ratio between the deepest metal penetration (evaluated from SEM cross-sections) and the average metal penetration (as measured by mass loss). Pit population values and pitting factors were ~ 27 and ~ 2 pits cm^{-2} and ~ 93 and ~ 73 for the A356-GC and A356-RC alloys, respectively. These results confirmed that the A356 rheocast alloy is more resistant to pitting corrosion than the A356 gravity-cast alloy.

Initial stages of corrosion of A356-GC and A356-RC alloys immersed in 3.5 wt.% NaCl revealed localized corrosion at the interface between iron-containing intermetallics (β -AlFeSi and π -AlFeSiMg) and the eutectic α -Al phase, whereas the Si/ α -Al interfaces remained unattacked, regardless of the processing route (Fig. 14). Similarly to other studies, no

corrosion attack was observed on the primary α -Al phase [11-14]. The role of Mg_2Si particles on the corrosion behaviour of studied alloys appeared to be insignificant due to their small amount.

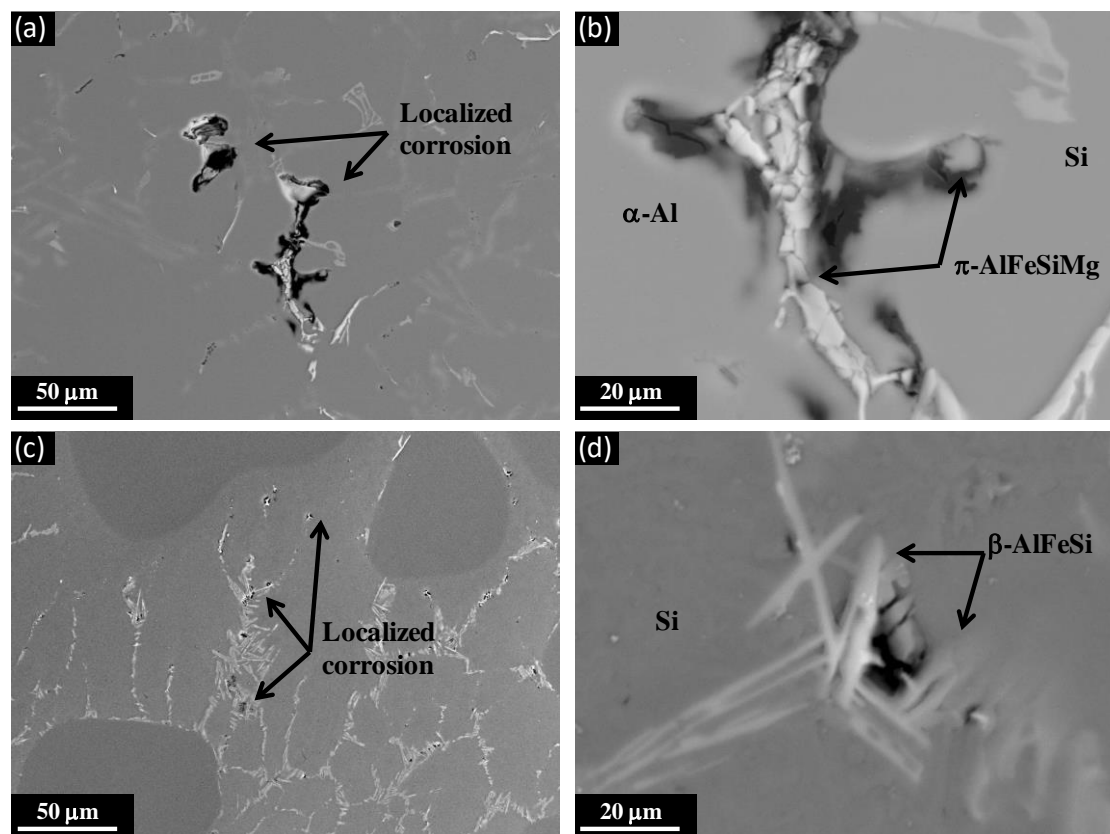


Figure 14. SEM micrographs of the initial stages of corrosion attack of (a,b) A356-GC and (c,d) A356-RC aluminium alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 1.5 h

These results indicated that iron-intermetallics acted as more effective cathodes than Si during the initial stages of corrosion. Localized corrosion around iron-intermetallics is commonly observed in aluminium alloys [8, 25, 57] and is believed to occur due to local alkalization produced by the cathodic reaction of oxygen reduction [7]. Silicon is cathodic to the aluminium matrix by several hundred millivolts and accounts for a considerable volume fraction. Therefore, it would be expected to promote corrosion. However, the effects on corrosion resistance are minimal because of the low corrosion current densities [6] resulting from the fact that silicon particles are highly polarized [3].

For longer immersion times, the surface of studied alloys was dominated, more in the A356-GC than in the A356-RC alloy, by large rings of corrosion products around circumferential pits (Fig. 15). This type of morphology is indicative of stable pitting [23] and has been ascribed to localized galvanic attack of the more active matrix by the more noble particle

[26]. The general absence of corrosion products within the corrosion rings indicated that either there are no dissolved aluminium ions in solution within the rings, the pH is either too high or too low for precipitation to occur or the solution containing Al ions is carried away by some convection process [23].

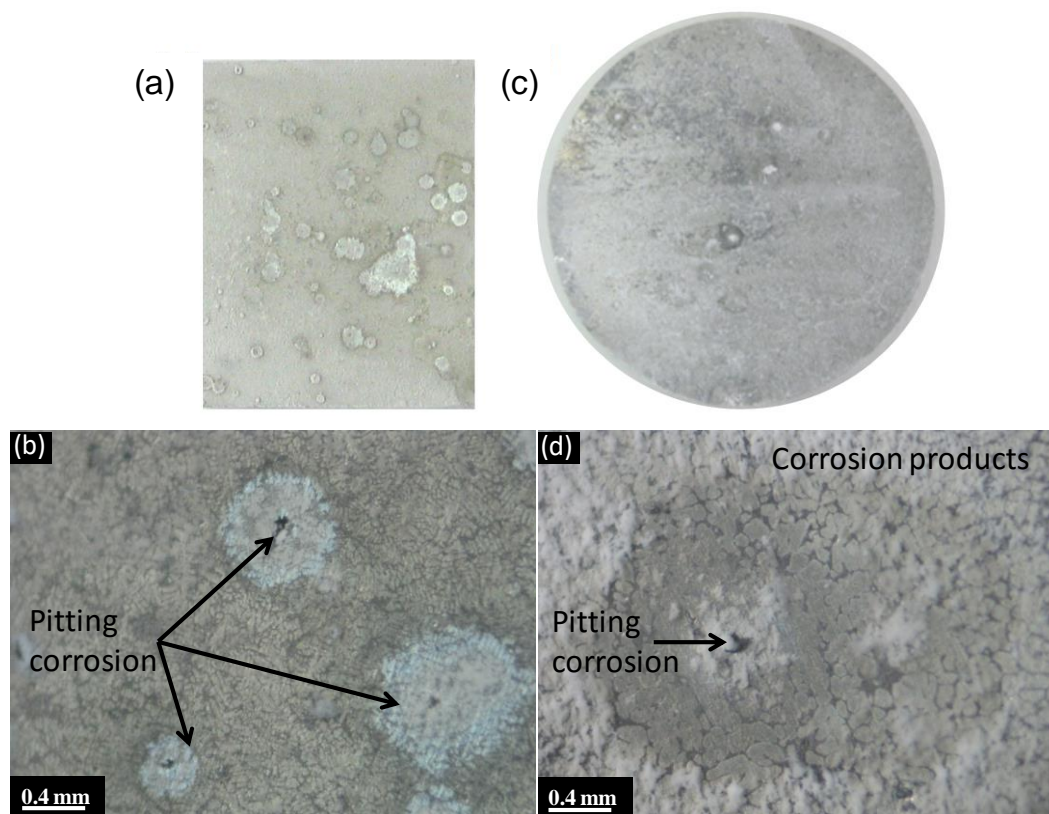


Figure 15. Surface appearance of (a, b) A356-GC ($20 \times 17 \times 3 \text{ mm}^3$) and (c, d) A356-RC ($35 \times 1.5 \text{ mm}$) aluminium alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 14d

SEM cross-sections of A356-GC and A356-RC alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl for 14 days (Fig. 16) revealed localized corrosion progressing through the eutectic areas. Previous results by Tahamtan *et al.* [11, 12] suggested that corrosion mostly occurs in these areas due to the presence of silicon particles acting as local cathodes with respect to the eutectic aluminium phase. Tahamtan *et al.* also stated that the enhanced corrosion resistance of thixoformed and rheocast A356 alloys compared with the gravity-cast alloy is associated with the reduced area ratio of eutectic silicon particles to eutectic aluminium phase [11, 12]. The present results do not contradict the abovementioned considerations; however, they also highlight the role of the intermetallic particles, which are located in the same eutectic phase as silicon particles. In our opinion intermetallic particles exert greater contribution to the formation of galvanic couples than silicon.

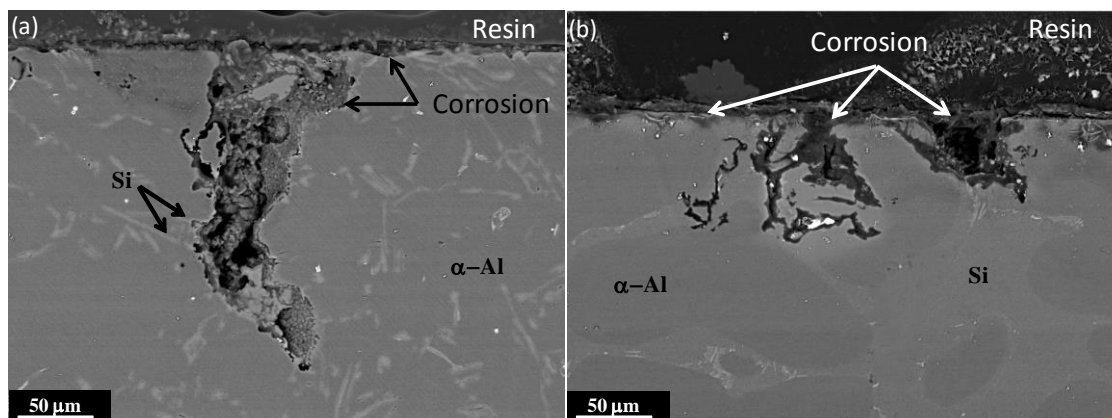


Figure 16. Backscattered scanning electron micrographs of the cross-sections of (a) A356-GC and (b) A356-RC aluminium alloys

The low-angle (1°) XRD patterns of the A356-GC and A356-RC alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 14 days revealed peaks corresponding to the substrate and bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as the main corrosion product (Fig. 17). The diffraction peaks assigned to bayerite exhibited higher intensity for the A356-GC alloy, suggesting the formation of a thicker corrosion layer compared with the A356-RC alloy.

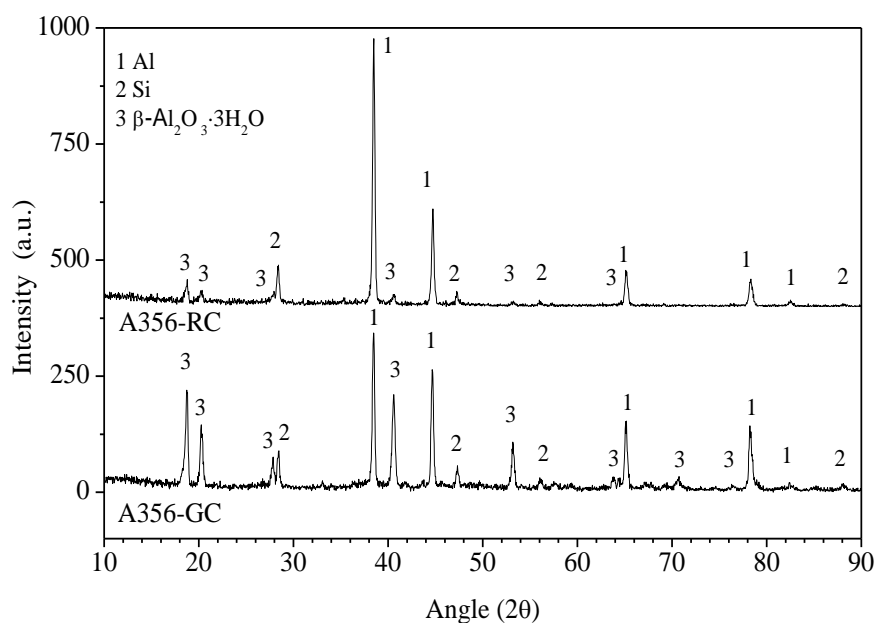


Figure 17. Low angle (1°) X-ray diffraction patterns of A356-GC and A356-RC aluminium alloys after exposure to 3.5 wt.% NaCl solution for 14 d

4. CONCLUSIONS

The microstructure and corrosion behaviour of rheocast A356 aluminium alloy were examined and compared with those of gravity-cast A356 aluminium alloy. The following conclusions are drawn from the present study.

1. Rheocasting process of A356 aluminium alloy led to formation of globular primary α -Al phase and refinement of iron-intermetallics and Si particles, which were located at the interglobular regions.
2. Surface potential maps of A356-GC alloy by scanning Kelvin probe force microscopy revealed a cathodic behaviour of Si particles and iron-intermetallics relative to the aluminium matrix. The A356-RC alloy revealed similar features, but with reduced potential differences, which may be explained by a higher amount of silicon in the α -Al phase.
3. Initial stages of corrosion revealed localized corrosion at the interface between iron-containing intermetallics (β -AlFeSi and π -AlFeSiMg) and the eutectic α -Al phase, whereas Si/ α -Al interfaces and primary α -Al dendrites/globules remained unattacked. For longer immersion times, corrosion attack progressed through the eutectic areas.
4. According to gravimetric, electrochemical and quantitative metallographic measurements, the A356 rheocast alloy is more resistant to pitting corrosion than the A356 gravity-cast alloy. This improvement was mainly attributed to the reduced potential differences between Si/iron-intermetallics and the eutectic aluminium phase. The refined morphology of Si particles in the A356-RC alloy may also promote the formation of a more homogeneous passive film and the rapid repassivation of the bare metal.

Acknowledgements. The authors are grateful to MICINN (Spain, Project MAT2012-38407-C03-02) for financial support and to Cidaut (Spain) for supply of the test materials. R. Arrabal and E. Matykina are grateful to the MICINN (Spain) for financial support via the Ramon y Cajal Programme (RYC-2008-02038, RYC-2010-06749).

5. REFERENCES

- [1] J.R. Davis, ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, in: J.R. Davis (Ed.), ASM international, Metals Park, OH, USA, 1993, pp. 706-731.
- [2] R. Jamaati, S. Amir Khanlou, M.R. Toroghinejad, B. Niroumand, Significant improvement of semi-solid microstructure and mechanical properties of A356 alloy by ARB process, *Mater. Sci. Eng., A*, 528 (2011) 2495-2501.
- [3] J.R. Davis, in: J.R. Davis (Ed.) ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, Metals Park, OH, USA, 1993, pp. 579-622.
- [4] L.F. Mondolfo, *Metallography of Aluminum Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., London, 1943.
- [5] S.G. Shabestari, The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum–silicon alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 383 (2004) 289-298.
- [6] S. Jain, Corrosion and protection of heterogeneous cast Al-Si (356) and Al-Si-Cu-Fe (380) alloys by chromate and cerium inhibitors, in, The Ohio State University, Ohio, USA, 2006.
- [7] K. Nisancioglu, Electrochemical Behavior of Aluminum-Base Intermetallics Containing Iron, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 69-77.
- [8] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7651-7659.
- [9] M.M. Buarzaiga, S.J. Thorpe, Corrosion Behavior of As-Cast, Silicon Carbide Particulate-Aluminum Alloy Metal-Matrix Composites, *Corrosion*, 50 (1994) 176-185.
- [10] Z. Fan, Semisolid metal processing, *Int. Mater. Rev.*, 47 (2002) 49-85.
- [11] S. Tahamtan, A. Fadavi Boostani, Quantitative analysis of pitting corrosion behavior of thixoformed A356 alloy in chloride medium using electrochemical techniques, *Mater. Des.*, 30 (2009) 2483-2489.
- [12] S. Tahamtan, A. Fadavi Boostani, Evaluation of pitting corrosion of thixoformed A356 alloy using a simulation model, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20 (2010) 1702-1706.
- [13] C. Park, S. Kim, Y. Kwon, Y. Lee, J. Lee, Mechanical and corrosion properties of rheocast and low-pressure cast A356-T6 alloy, *Mater. Sci. Eng., A*, 391 (2005) 86-94.
- [14] J.M. Bastidas, A. Forn, C.L. Torres, M.T. Baile, J.L. Polo, Pitting corrosion of A357 aluminium alloy obtained by semisolid processing, *Mater. Corros.*, 52 (2001) 691-696.
- [15] Y. Yu, S. Kim, Y. Lee, J. Lee, Phenomenological observations on mechanical and corrosion properties of thixoformed 357 alloys: A comparison with permanent mold cast 357 alloys, *Metall and Mat Trans A*, 33 (2002) 1399-1412.
- [16] M. Kiuchi, R. Kopp, *Mushy/Semi-Solid Metal Forming Technology – Present and Future*, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 51 (2002) 653-670.
- [17] E.P. Masuku, H. Möller, U.A. Curle, P.C. Pistorius, W. Li, Influence of surface liquid segregation on corrosion behavior of semi-solid metal high pressure die cast aluminium alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20, Supplement 3 (2010) s837-s841.
- [18] H. Moller, E.P. Masuku, The influence of liquid surface segregation on the pitting corrosion behavior of semi-solid metal high pressure die cast alloy F357, *The Open Corrosion Journal*, 2 (2009) 216-220.
- [19] J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire, Influence of Fe- Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 517-523.

- [20] H. Krawiec, Z. Szklarz, V. Vignal, Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg₂ as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution, *Corros. Sci.*, 65 (2012) 387-396.
- [21] J.A. DeRose, T. Suter, A. Bałkowiec, J. Michalski, K.J. Kurzydłowski, P. Schmutz, Localised corrosion initiation and microstructural characterisation of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio, *Corros. Sci.*, 55 (2012) 313-325.
- [22] J.G. Brunner, N. Birbilis, K.D. Ralston, S. Virtanen, Impact of ultrafine-grained microstructure on the corrosion of aluminium alloy AA2024, *Corros. Sci.*, 57 (2012) 209-214.
- [23] A.E. Hughes, A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 27-39.
- [24] E. Bousquet, A. Poulon-Quintin, M. Puiggali, O. Devos, M. Touzet, Relationship between microstructure, microhardness and corrosion sensitivity of an AA 2024-T3 friction stir welded joint, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 3026-3034.
- [25] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 17-26.
- [26] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) B140-B151.
- [27] N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 4202-4215.
- [28] R. Grilli, M.A. Baker, J.E. Castle, B. Dunn, J.F. Watts, Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2855-2866.
- [29] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media, *Corros. Sci.*, 41 (1998) 421-438.
- [30] P. Campestrini, E.P.M. van Westing, H.W. van Rooijen, J.H.W. de Wit, Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1853-1861.
- [31] A. Boag, R.J. Taylor, T.H. Muster, N. Goodman, D. McCulloch, C. Ryan, B. Rout, D. Jamieson, A.E. Hughes, Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 90-103.
- [32] A.M. Glenn, T.H. Muster, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, A. Boag, A.E. Hughes, Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 40-50.
- [33] ASTM G1-03 Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens, in: American Society for Testing and Materials, 2011.
- [34] S. Nafisi, R. Ghomashchi, Grain refining of conventional and semi-solid A356 Al-Si alloy, *J. Mater. Process. Technol.*, 174 (2006) 371-383.
- [35] J. Espinoza-Cuadra, P. Gallegos-Acevedo, H. Mancha-Molinar, A. Picado, Effect of Sr and solidification conditions on characteristics of intermetallic in Al-Si 319 industrial alloys, *Mater. Des.*, 31 (2010) 343-356.
- [36] J.A. Taylor, The effect of iron in Al-Si casting alloys, in: 35th Australian Foundry Institute National Conference, Adelaide, South Australia, 2004, pp. 148-157.
- [37] S. Nafisi, D. Emadi, M.T. Shehata, R. Ghomashchi, Effects of electromagnetic stirring and superheat on the microstructural characteristics of Al-Si-Fe alloy, *Mater. Sci. Eng., A*, 432 (2006) 71-83.
- [38] L.A. Narayanan, F.H. Samuel, J.E. Gruzleski, Crystallization behaviour of iron-containing intermetallic compounds in 319 aluminum alloy, *Metall and Mat Trans A*, 25 (1994) 1761-1773.

- [39] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren, Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7697-7705.
- [40] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren, The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminum Alloy Studied by SKPFM and Integrated AFM/SECM, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) C211-C218.
- [41] L.E. Fratila-Apachitei, I. Apachitei, J. Duszczuk, Characterization of cast AlSi(Cu) alloys by scanning Kelvin probe force microscopy, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 5892-5896.
- [42] F. Andreatta, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2851-2862.
- [43] F. Andreatta, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 1733-1746.
- [44] J.H.W. de Wit, Local potential measurements with the SKPFM on aluminium alloys, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2841-2850.
- [45] B.S. Tanem, G. Svenningsen, J. Mårdalen, Relations between sample preparation and SKPFM Volta potential maps on an EN AW-6005 aluminium alloy, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 1506-1519.
- [46] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure, *Surf. Coat. Technol.*, 176 (2004) 365-381.
- [47] P. Schmutz, G.S. Frankel, Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2285-2295.
- [48] F. Viejo, A.E. Coy, F.J. García-García, M.C. Merino, Z. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Enhanced performance of the AA2050-T8 aluminium alloy following excimer laser surface melting and anodising processes, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 2722-2731.
- [49] F. Viejo, A. Pardo, J. Rams, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, E. Matykina, High power diode laser treatments for improving corrosion resistance of A380/SiCp aluminium composites, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 4291-4301.
- [50] F. Viejo, A.E. Coy, F.J. Garcia-Garcia, Z. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2179-2187.
- [51] V. Guillaumin, P. Schmutz, G.S. Frankel, Characterization of Corrosion Interfaces by the Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B163-B173.
- [52] L.Y. Zhang, B.D. Zhou, Z.J. Zhan, Y.Z. Jia, S.F. Shan, B.Q. Zhang, W.K. Wang, Mechanical properties of cast A356 alloy, solidified at cooling rates enhanced by phase transition of a cooling medium, *Mater. Sci. Eng., A*, 448 (2007) 361-365.
- [53] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of metals*, Houston, TX, 1986.
- [54] K. Jafarzadeh, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, EIS study on pitting corrosion of AA5083-H321 aluminium-magnesium alloy in stagnant 3.5% NaCl solution, *J. Mater. Sci. Technol.*, 24 (2008) 215-216.
- [55] A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras, Improvement of Corrosion Behavior of A3xx.x/SiCp Composites in 3.5 wt % NaCl Solution by Ce Surface Coatings, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) B52-B60.
- [56] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines, Origins of pitting corrosion, *CEST*, 39 (2004) 25-30.
- [57] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1743-1767.

Publicación II**3D study of intermetallics and their effect on the corrosion morphology of rheocast aluminium alloy**

B. Mingo^a, R. Arrabal^{a,*}, A. Pardo^a, E. Matykina^a, P. Skeldon^b

^a*Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain*

^b*Corrosion and Protection Group, School of Materials, The University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK*

**Corresponding author. Tel: 34 91 3945227; Fax: 34 91 3944357*

E-mail: rarrabal@ucm.es

ABSTRACT

In the present study, the effect of heat treatment T6.1 on the microstructure and corrosion behaviour of rheocast aluminium alloy A356 is investigated on the basis of 2D/3D characterization techniques and electrochemical and SKPFM measurements. Heat treatment strengthens the α -Al matrix, modifies the intermetallic particles and spheroidizes eutectic Si. These changes do not modify significantly the corrosion behaviour of the alloy. 3D SEM-Tomography clearly shows that the corrosion advances in the shape of narrow paths between closely spaced intermetallics without a major influence of eutectic Si.

KEYWORDS: Aluminium; Rheocast; Corrosion; Heat treatment; 3D; Tomography

1. INTRODUCTION

The growing demand for high performance light materials in the automotive industry has triggered the development of new processing routes. Semisolid metal (SSM) processing is expected to substitute traditional casting processes due to the possibility of producing heat treatable, defect-free and near-net shape components at lower prices [1]. The success of SSM processing lies in the possibility of handling the material in the semisolid state, where it presents thixotropic properties which allows the filling of the mould under laminar flow conditions avoiding gas entrapment. This results in materials with homogeneous globular microstructures with reduced porosity and segregation [2].

Most semisolid processes are derived from two major techniques: rheocasting and thixocasting. During rheocasting the alloy is kept in the semisolid state under continuous agitation before injecting or pouring into the die; while thixocasting involves the partial remelting of the billet into the semisolid region [3].

Al-Si alloys stand out for their excellent castability, good corrosion behaviour in most media and favorable mechanical properties such as impact strength and crack propagation resistance [4], which are highly desired in the manufacturing of vehicles. However, specific parts of the vehicles that are subjected to hostile environments are required to have even better mechanical performance [5], which could be achieved by using SSM processing and/or heat treatments [6].

Heat treatments improve the strength of aluminum alloys through precipitation-hardening processes that take place as a consequence of changes in the solubility of alloying elements in the matrix with temperature [7]. Al-Si alloys are usually alloyed with Mg since it reacts with Si forming sub-micrometre Mg_2Si precipitates which are responsible of the hardening of the alloy [7, 8]. Magnesium also promotes the precipitation of Al-Fe-Si-Mg compounds, which improve the tensile strength, yield strength and hardness compared with magnesium-free alloys [9].

Although mechanical properties of heat-treated cast and semisolid Al-Si alloys have been deeply investigated [10, 11], there are very few studies about their corrosion performance. For instance, Sheng-Long Lee et al. [12] studied an as-cast Al7Si0.3Mg alloy and observed a positive effect of T4, T6 and T7 heat treatments on the corrosion resistance, which was associated with the spheroidization and coarsening of eutectic Si. Osorio [13] and Bastidas

[14] also attributed the slight improvement of the corrosion performance of heat-treated as-cast Al–9 wt. % Si and rheocast A357 aluminium alloys to the eutectic silicon modification. However, very little attention has been given to the role of intermetallic particles. Previous studies by the authors on rheocast and gravity-cast A356 alloy demonstrated that corrosion initiates at the interface between the α -Al matrix and the Fe-rich intermetallics as a result of microgalvanic corrosion processes. These locations correspond to pit nucleation sites which then grow, progressing through the regions surrounding the eutectic silicon [2]. Therefore, it was presumed that intermetallic particles were only detrimental at the initial stages of corrosion.

The previous studies have evaluated the corrosion progress from longitudinal and cross-section examination, which limits the analysis of the real evolution of corrosion in the bulk material. With the recent development of 3-dimensional (3D) characterization techniques, such as 3D SEM-tomography, it is possible to gain further knowledge on the corrosion morphology, corrosion mechanism and role of secondary phases interfaces [15-18].

The aim of this study is to evaluate in 3D the corrosion progression in a commonly used Al-Si alloy (A356) produced by a rheocast procedure and the effect of T6.1 heat treatment. Special attention is given to the participation of intermetallic particles in the corrosion process.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 Test materials

Rheocast aluminium alloy, A356-RC, was obtained by heating a commercial alloy up to 720 °C in a metallic vessel ($\varnothing = 35$ mm), cooling down to the semisolid region (580 °C) under continuous electromagnetic agitation, and finally quenching in cold water. The chemical composition of the alloy is 6.72Si, 0.155Fe, 0.0006Mn, 0.369Mg, 0.156Ti, 0.001Zn, 0.015Sr, bal. Al (wt. %). 2 mm- thick samples were subjected to T6.1 treatment which consisted of a solution treatment at 540°C for 2 h, water quenching, natural aging for 12 h and artificial aging at 155° C for 2 h. The latter time was selected in order to obtain the highest hardness (Fig. 1).

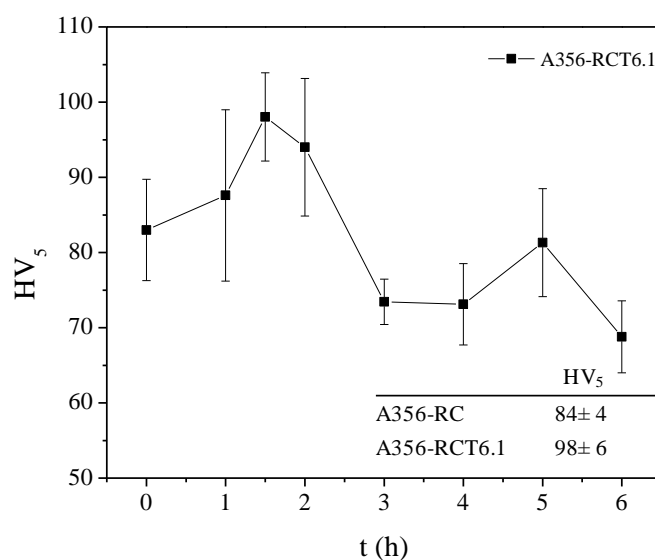


Figure 1. Vickers Hardness as a function of the solution treatment time

2.2 Specimen preparation and characterization

2D metallographic characterization of studied alloys was performed on longitudinal specimens which were wet-ground through successive grades of SiC abrasive paper and polished to 0.1 μm diamond finish. Microconstituents were revealed by using the Weck reagent (4 g KMnO_4 , 1 g NaOH , 200 mL H_2O). The specimens were examined by optical microscopy (Leica-Reichert MEF4 A/M) and by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6400 equipped with Oxford Link energy dispersive X-ray microanalysis hardware). The alloy hardness was evaluated using an AVK-API Vickers hardness tester on ground specimens under a load of 5 kg for 20 s. The cited values are the average of ten measurements. Second phase particles were characterized by transmission electron microscopy (TEM JEOL 2000-FX, operated at 200 kV). TEM samples (disks with a diameter of 3 mm and 100 μm -thick) were prepared by ion milling using a Gatan PIPS system with a small incident angle until perforation. Quantitative metallography studies were performed using ImageJ software, analyzing five SEM micrographs for each specimen.

A Nanoscope IIIa MultiMode scanning Kelvin probe force microscope (SKPFM, Veeco-Digital Instruments) equipped with a silicon tip coated with platinum (20 nm thickness) was used to measure surface potential maps of polished specimens (0.1 μm diamond finish). A reference sample of aluminium coated with a thin gold layer was used for calibration of the

tip. Topographic and surface potential images were taken simultaneously working in tapping mode using a two-pass technique, keeping a constant sample distance of 100 nm. The height profile was recorded during the first scan and the potential profile was acquired during the second scan. The measurements were made at relative humidity of 30-40% and room temperature.

3D characterization specimens were prepared by grinding the specimens in the shape of a truncated pyramid, placing the surface of interest at the top surface of the pyramid. Then, the samples were trimmed with a glass knife in a ultramicrotome (Leica Ultracut), followed by final cutting with a diamond knife. Sequential backscattered SEM micrographs were taken in a Quanta 250 FEG-SEM equipped with an in-situ ultramicrotome (Gatan 3View and XuM) at low voltages (~2.5 kV), which provide enhanced depth and lateral resolution [15, 18]. The volumetric reconstruction was performed using the Avizo Fire 6.3 software.

2.3 Corrosion tests

A computer controlled AUTOLAB potentiostat (PGSTAT 30) and a three-electrode cell were used to perform the electrochemical measurements. A graphite electrode was used as the counter electrode and silver/silver chloride (Ag/AgCl in 3 M KCl) was used as the reference electrode. The working area of the material was 1 cm². Cyclic polarization curves were obtained after 24 h of immersion in naturally-aerated 3.5 wt.% NaCl solution (22 °C, pH 6.5) using a scanning rate of 0.3 mV/s, starting from -150 mV vs. the open circuit potential (OCP) and limiting the current to 5 mA/cm².

The early stages of corrosion were evaluated after immersion of specimens in naturally-aerated NaCl 3.5 wt. % solution for 6 h by using 3D SEM-tomography. Specimens were prepared similarly to those described in Section 2.2.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Microstructure of the alloys

A356-RC aluminium alloy (84±4 HV₅) has the characteristic microstructure of semisolid alloys comprising a globular α-Al matrix (shape factor 6.70±0.04) and fibrous/globular eutectic Si located at the interglobular regions (Figure 2a). Quantitative and morphological information of the phases present in the studied materials is collected in Table 1.

Fe impurities in Al-Si commercial alloys result in the formation of Fe-rich intermetallic compounds, since the solubility of Fe in Al is very low [19]. In the case of the A356-RC alloy, SEM/EDS/TEM studies revealed three types of intermetallics localized at the interglobular regions: β -Al₅FeSi, π -AlFeSiMg and Mg₂Si. The β -Al₅FeSi intermetallic acts as stress raiser increasing the brittleness of the alloy [20]. In 2D characterization this phase resembles needles [2], but in a 3D rendered tomographic volume a platelet morphology is clearly observed (Figure 2b, Video 1). π -AlFeSiMg (π -Al_{8.64}FeSi₅-Mg_{3.36}) and Mg₂Si intermetallic compounds are formed as a consequence of the presence of Mg in the alloy and precipitate as inclusions between the Si plates and the eutectic Al matrix. They present Chinese script and globular morphologies respectively, which are less detrimental from a mechanical point of view. Figure 2c and Video 2 show the 3D micrograph of π -AlFeSiMg, where the hole-shaped and highly interconnected morphology of this phase can be observed.

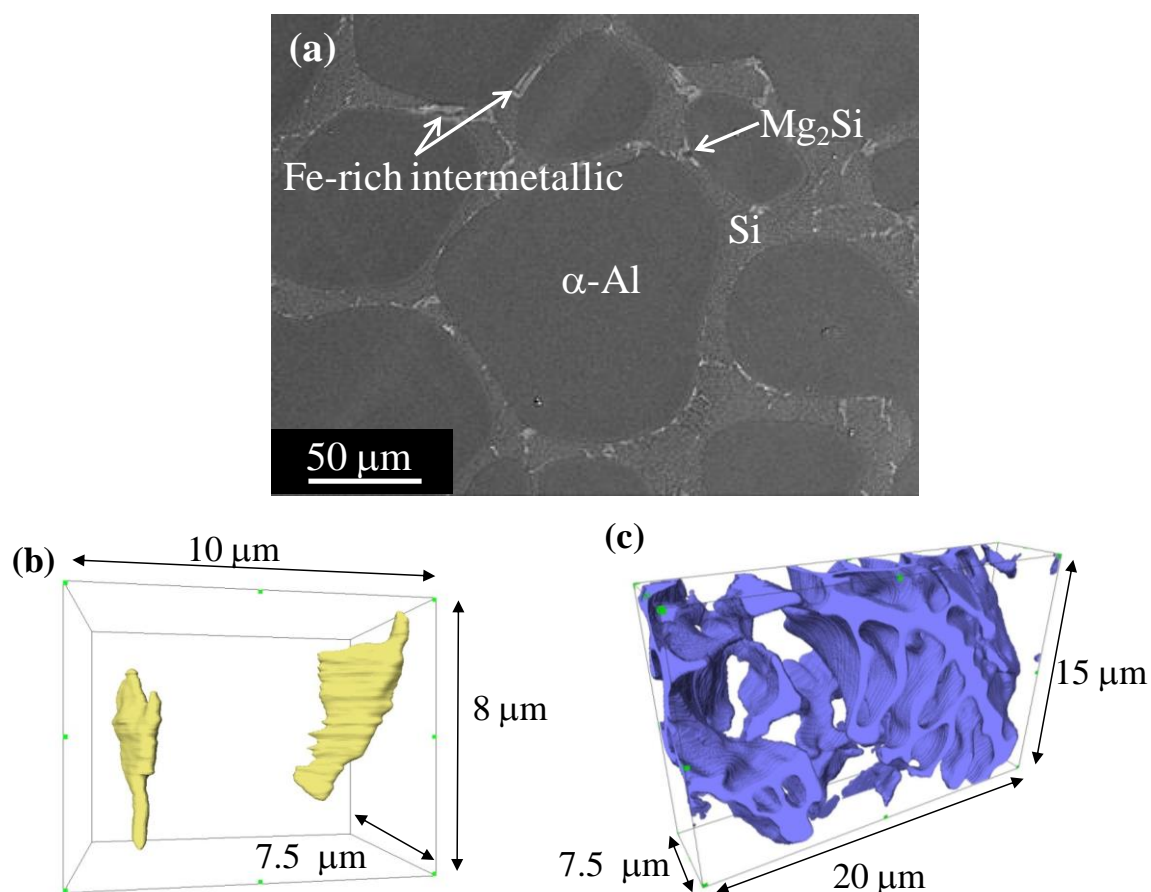


Figure 2. (a) Scanning electron micrograph of A356-RC and 3D SEM-Tomography reconstructions of (b) β -Al₅FeSi and (c) π -AlFeSiMg

Table 1. Main characterization features of A356-RC and A356-RCT6.1 aluminium alloys

Alloy	Phase	Morphology	Features
A356RC	α - Al	Globular	Cubic; $Fm\bar{3}m$ [129]; Equivalent diameter (20-100) μm
	Si	Fibrous/globular	Cubic; $Fd\bar{3}m$ [129]; Equivalent diameter (1.8 \pm 0.6) μm
	β -AlFeSi	Platelets	Monoclinic; Pe; Length: \sim 11 nm Thickness: (0.5–0.8) μm [57]
	π -AlFeSiMg	Chinese script	Hexagonal; $P\bar{6}2m$ [57]
	Mg_2Si	Globular	Cubic $Fm\bar{3}m$ [130]; Equivalent diameter \sim 3 μm
A356RC T61	α - Al	Globular	Cubic; $Fm\bar{3}m$ [129]; Equivalent diameter (20-100) μm
	Si	Globular	Cubic; $Fd\bar{3}m$ [129]; Equivalent diameter (1.9 \pm 0.9) μm
	α -AlFeSi	Spherodized Chinese script	Hexagonal; $P63/mmc$
	π -AlFeSiMg	Chinese script	Hexagonal; $P\bar{6}2m$
	β - Mg_2Si	Needle	Monoclinic; $P2/m$; Length: $<$ 50 nm [131]

Heat treatment T6.1 is a three step process consisting of a solution treatment followed by natural and artificial agings. Depending on the alloy composition [21, 22], solution treatment at 540°C causes the partial or complete dissolution of Mg-containing intermetallics (Mg_2Si and π -AlFeSiMg), enriching the aluminium matrix in Mg and Si and preparing the alloy for the subsequent precipitation of fine scale Mg–Si precipitates during the aging process [21]. Based on SEM results (Figure 3a) the initial Mg_2Si particles are completely dissolved whereas π -AlFeSiMg partially transforms into α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, as identified by TEM (Figure 3c, 3d) studies, due to dissolution of Mg into the α -Al matrix. The latter intermetallic is revealed as a string of particles in 2D (Figure 4b) [23], but clearly shows a coral-like morphology in 3D (Figure 3b, Video 3). These results differ from other studies where π -AlFeSiMg transforms to β -AlFeSi [6, 21], which can be related to compositional differences and to different cooling rates after solution treatment. The almost complete absence of β -AlFeSi platelets in the heat treated alloy, also suggests a transformation of this intermetallic into α -AlFeSi. These microstructural changes are expected to improve considerably the

processability and the ductility of the alloy since plate-like particles, such as β -AlFeSi, can lead to local crack initiation and induce surface defects on the material [20]. Si undergoes a significant change in its morphology during the T6.1 treatment, showing a spherical shape instead of the fibrous eutectic Si present in A356-RC. According to Menargues [6] a solution treatment of less than 10 min at 540°C is sufficient for globulization of silicon. Figure 4 shows a comparison between Si particles before and after the heat treatment. Ogris [24] reported that Si spheroidization in a similar alloy resulted in outstanding fracture elongation values at a good yield strength level.

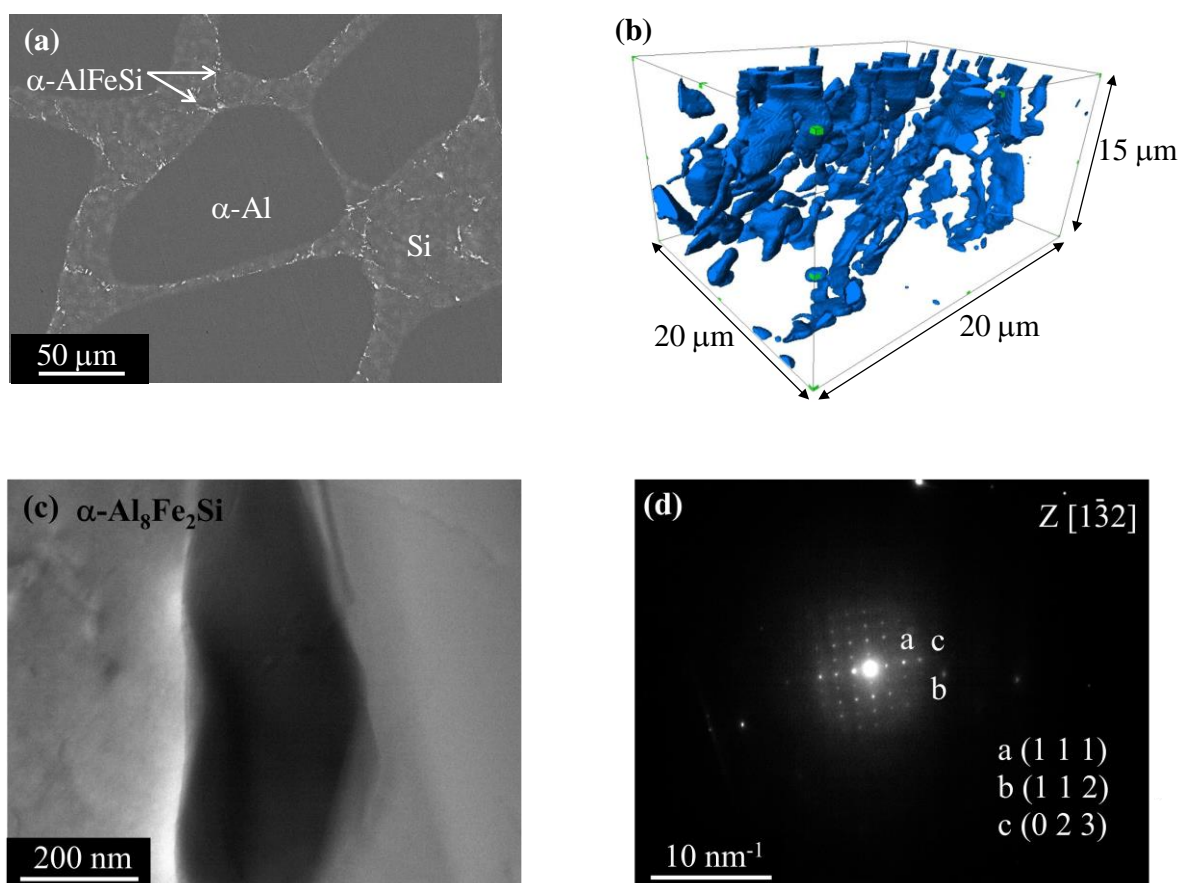


Figure 3. (a) SEM micrograph of A356-RCT6.1, (b) 3D SEM-Tomography reconstruction, (c) TEM micrograph and (d) electron diffraction pattern of α -AlFeSi intermetallic compound

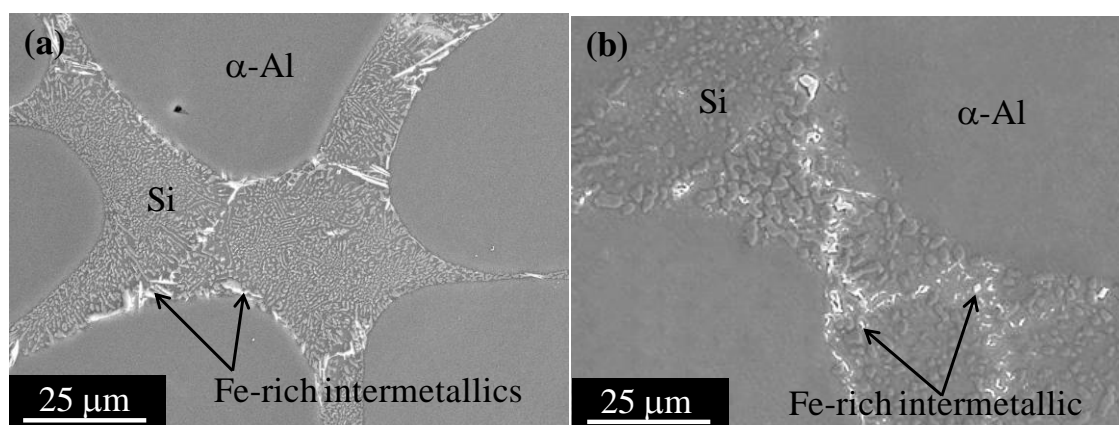


Figure 4. SEM micrographs of (a) A356-RC and (b) A356-RCT6.1

Natural aging after solution treatment was used as an inoculation step in order to improve the distribution and reduce the scatter of the size of coherent Mg_2Si precipitates that form during the final artificial aging step, which is responsible of the improvement in the mechanical properties of the alloy (98 ± 6 HV₅). Mg_2Si fine precipitates were not observed in the present study due to their small size (<30 nm), Table 1.

3.2 Corrosion results

3.2.1 SKPFM

Application of scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) in the field of corrosion science is rapidly growing since it allows the prediction of the electrochemical behaviour of secondary phases based on the Volta potential difference with respect to the surrounding matrix [25-27]. However, some precautions need to be considered when using SKPFM. Several studies show that SKPFM measurements are prone to artifacts due to the cantilever contribution to the potential difference value [28, 29]. Thus, only Volta potential differences measured with the same cantilever and conditions might be comparable since the artifact contribution should be similar. Additionally, the information provided by this technique does not represent the real potential differences between the phases immersed in the solution since measurements are performed in air. However, this technique is still very useful to predict the cathodic or anodic behaviour of secondary phases.

Previous studies performed by the authors on A356-RC alloy revealed a potential difference of ~ 270 mV for eutectic silicon which is comparable to the one obtained by Afshar et. al in a Al-Si-Fe alloy (~ 300 mV) [30]. Intermetallic particles showed values of ~ 330 mV, ~ 130 mV and ~ -85 mV for β -AlFeSi, π -AlFeSiMg and Mg_2Si respectively. Such contrasting values are associated with the compositional differences of the phases; a greater content of noble elements, such as Fe, will increase the potential difference, whereas active elements such as Mg will decrease it. The high potential differences of Fe-rich compounds lead to microgalvanic corrosion phenomena, as shown in [2].

Figure 5 shows the surface potential maps and profiles of secondary phases in the A356-RCT6.1 alloy. The remaining π -AlFeSiMg phase shows a potential difference similar to that in the non-heat-treated alloy. The new α -AlFeSi phase exhibits a potential difference (~ 350 mV) that exceeds those of the β and π intermetallics. This result was expected since the α -AlFeSi phase does not contain Mg and the Fe/Al ratio is higher than that of β -AlFeSi and π -AlFeSiMg [23].

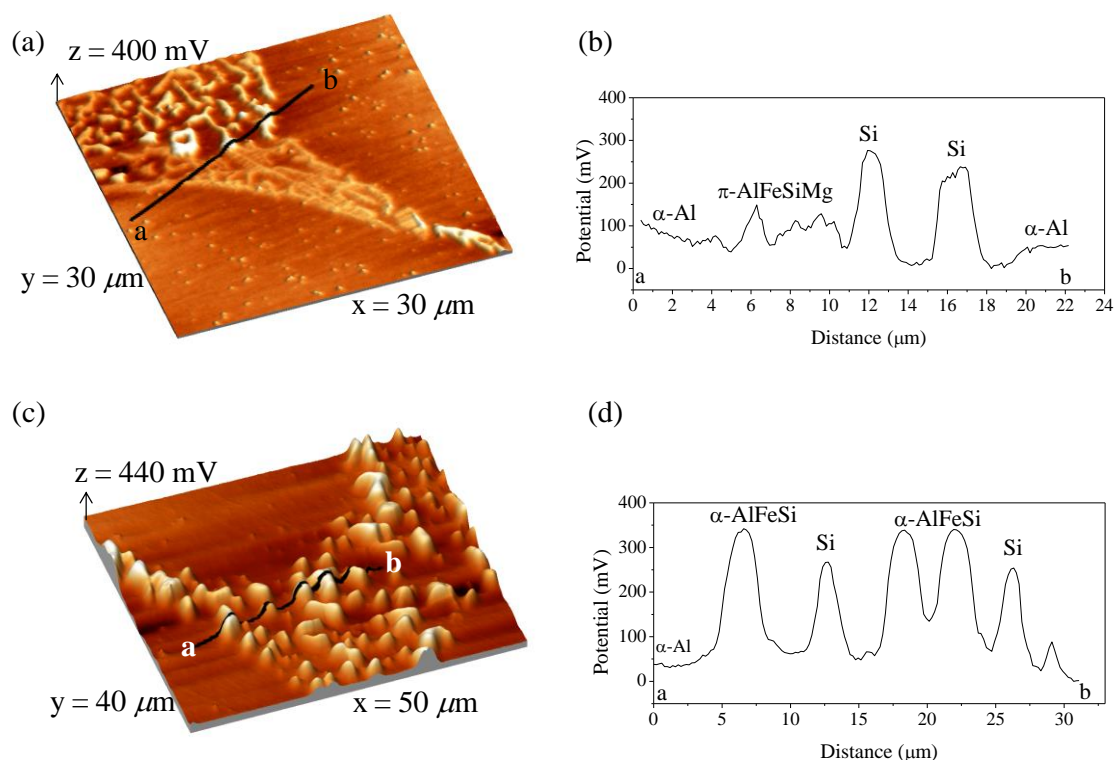


Figure 5. Surface potential maps (a,c) and potential profiles (b,d) in selected areas of A356-RCT6.1 aluminium alloy

3.2.2 Electrochemical tests

Potentiodynamic polarization curves of A356-RC and A356-RCT6.1 alloys, after immersion in 3.5 wt% NaCl aqueous solution for 24 h, show the presence of a breakdown or pitting potential, E_{pit} , around $-0.675 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ and a passive potential range, $E_{pit}-E_{corr}$, which is slightly higher in the heat-treated alloy (170 mV) compared to the untreated alloy (120 mV). These insignificant differences, in particular the unaffected E_{pit} , suggest that the corrosion mechanism is very similar in both alloys. The result is similar to the findings of Bastidas who reported a difference of less than 50 mV in the E_{pit} values for A357 and A357-T6 semisolid alloys [14]. A more in depth electrochemical study of A356-RC aluminium alloy in NaCl 3.5 wt. % was performed by the authors in [2]. It was shown that pit nucleation (as early as at 1 h of immersion) was followed by passivation and repassivation (24 h) of the metal at longer immersion times, due to the precipitation of protective corrosion products. Based on the present results, it is reasonable to assume that the A356-RCT6.1 will show a similar behaviour.

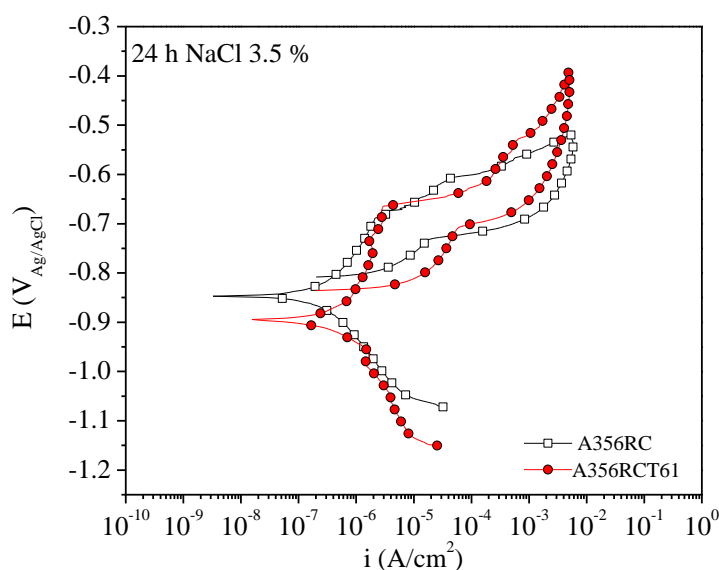


Figure 6. Potentiodynamic polarization curves of A356-RC and A356-RCT6.1 alloys after immersion 24 h in 3.5 wt% NaCl aqueous solution

3.2.3 Corrosion characterization

The backscattered scanning electron (BSE) micrographs in Figure 7 show that corrosion progresses through the eutectic areas, which is similar to results reported in [2, 31, 32]. The effect of secondary phases on the corrosion morphology of A356 alloy produced by SSM processing has been studied before using conventional 2D characterization techniques. According to Tahamtan [31, 32], Si particles act as local cathodes with respect to the aluminium phase, resulting in localized corrosion through the eutectic areas. As shown by the authors in [2], Fe-containing intermetallics play a more important role than Si in the initial stages of corrosion, which is reasonable considering the SKPFM results and that Si is highly polarizable [33]. But it was difficult to say whether it was intermetallics or Si responsible for the advance of corrosion at longer immersion times. This is because in 2D the corrosion attack can sometimes be seen in the eutectic areas without an intermetallic particle nearby, but it does not signify that there are no hidden intermetallics right underneath the disclosed surface.

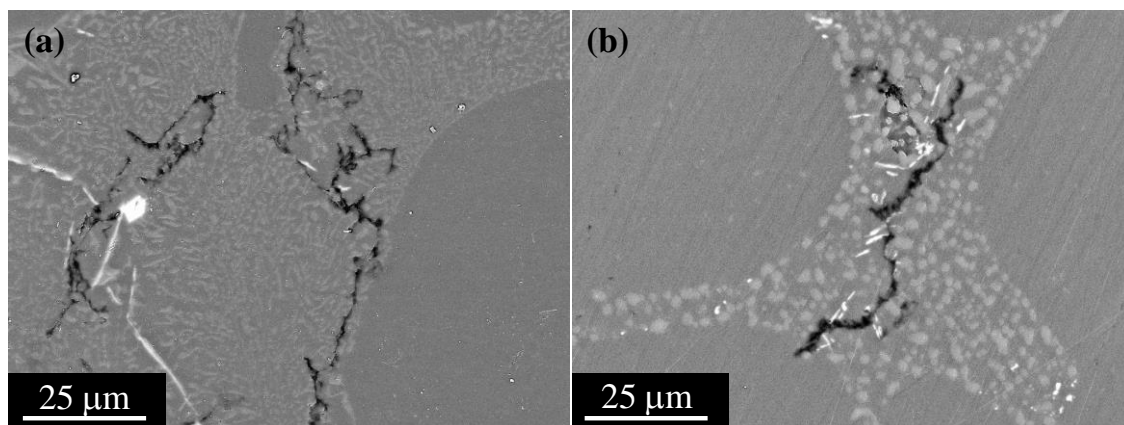


Figure 7. SEM micrographs after corrosion tests in NaCl 3.5 wt. % (a) A356-RC and (b) A356-RCT6.1

3D SEM-Tomography reconstructions in Figure 8 provide additional information on the corrosion morphology and the effect of secondary phases. Figure 8a and Video 4 show that the initial attack evolves from the surface into several deep branches that do not stray from the interglobular regions. Additionally, Figure 8b and Video 5, where Fe-rich intermetallics and corrosion products are segmented, colour coded and labeled, allow clearer visualization of the role of secondary phases. It is evident that preferential corrosion takes place at the interface between the α -Al matrix and Fe-rich particles, creating a narrow corrosion path (these features were observed for both treated and non-treated alloy).

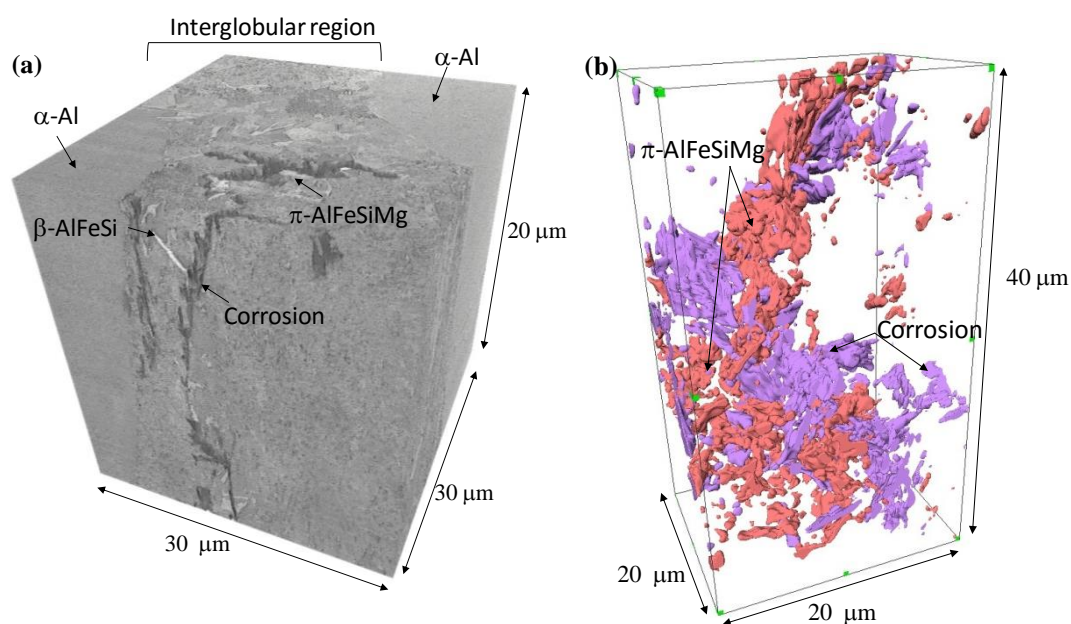


Figure 8. (a) Grey scale and (b) segmented with colour coding 3D SEM-Tomography reconstructions of corrosion initiation after 6 h of immersion in naturally aerated NaCl 3.5 wt. % solution of A356-RC alloy

It is known that the corrosion of some aluminium alloys occurs in the morphology of *trenches* around intermetallic particles [34, 35]. *Trenching* takes place due to several reasons. The cathodic reaction that takes place over the cathodic particles leads to a local alkalization that destabilizes the passive layer of the Al matrix adjacent to the intermetallics promoting Al oxidation to Al^{3+} . Additionally, the hydrolysis of Al^{3+} produces H^+ that acidifies the bottom area of the trench inhibiting repassivation and promoting the corrosion advance [36]. In the present study, based on Figure 8, *trenching* also occurs around Fe-rich phases, but with a particular feature. In this alloy, intermetallic particles are closely spaced, which allows the progression of the attack from one intermetallic to another, creating a narrow path of corrosion around the interconnected network of intermetallics. Therefore, intermetallics act as a guiding thread for corrosion advance without a major influence of eutectic Si. This does not mean that Si has no influence at all, but certainly less than intermetallics.

4. CONCLUSIONS

The following main conclusions can be drawn from the present study:

- Heat treatment T6.1 of rheocast aluminium alloy A356 spheroidizes Si, strengthens the α -Al matrix and modifies the intermetallic particles. Initial Mg_2Si is completely dissolved and Chinese script π -AlFeSiMg and β -AlFeSi platelets are partially transformed into coral-like α -AlFeSi.
- Corrosion studies show a very similar electrochemical response before and after heat treatment and corrosion of the α -Al phase that surrounds the Fe-rich intermetallics located in the eutectic region.
- 3D SEM-Tomography provides additional information on the corrosion morphology and the effect of secondary phases, proving that the corrosion advances in the shape of narrow paths between closely spaced intermetallics without a major influence of eutectic Si.

Acknowledgements. The authors are grateful to MICINN (Spain, Project MAT2012-38407-C03-02) for financial support and to the Community de Madrid (Spain, MULTIMAT S2013/MIT-2862). B. Mingo is grateful to The British Spanish Society and E. Matykina is grateful to the MICINN (Spain) for financial support (RYC-2010-06749).

5. REFERENCES

- [1] M. Kiuchi, R. Kopp, Mushy/Semi-Solid Metal Forming Technology-Present and Future, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 51 (2002) 653-670.
- [2] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, I. Rodríguez, Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution, Corrosion Science, 73 (2013) 342-355.
- [3] S. Tahamtan, A. Fadavi Boostani, Quantitative analysis of pitting corrosion behavior of thixoformed A356 alloy in chloride medium using electrochemical techniques, Materials & Design, 30 (2009) 2483-2489.
- [4] Y. Yu, S. Kim, Y. Lee, J. Lee, Phenomenological observations on mechanical and corrosion properties of thixoformed 357 alloys: A comparison with permanent mold cast 357 alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, 33 (2002) 1399-1412.
- [5] S. Ji, D. Watson, Z. Fan, M. White, Development of a super ductile diecast Al-Mg-Si alloy, Materials Science and Engineering: A, 556 (2012) 824-833.
- [6] S. Menargues, E. Martín, M.T. Baile, J.A. Picas, New short T6 heat treatments for aluminium silicon alloys obtained by semisolid forming, Materials Science and Engineering: A, 621 (2015) 236-242.
- [7] A. Mohamed, F. Samuel, A Review on the Heat Treatment of Al-Si-Cu/Mg Casting Alloys, CONVENTIONAL AND NOVEL APPLICATIONS, (2012) 229.

- [8] J. Hernandez Paez, Heat Treatment and Precipitation in A356 Aluminum Alloy, Department of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University, Montreal, 2003.
- [9] L.F. Mondolfo, Metallography of aluminum alloys, Johnson Press, 2007.
- [10] S. Siegfanz, A. Giertler, W. Michels, U. Krupp, Influence of the microstructure on the fatigue damage behaviour of the aluminium cast alloy AlSi7Mg0.3, *Materials Science and Engineering: A*, 565 (2013) 21-26.
- [11] E. Sjölander, S. Seifeddine, The heat treatment of Al–Si–Cu–Mg casting alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 210 (2010) 1249-1259.
- [12] S.-L. Lee, Y.-C. Cheng, W.-C. Chen, C.-K. Lee, A.-H. Tan, Effects of strontium and heat treatment on the wear-corrosion property of Al–7Si–0.3Mg alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2012) 503-509.
- [13] W.R. Osório, L.R. Garcia, P.R. Goulart, A. Garcia, Effects of eutectic modification and T4 heat treatment on mechanical properties and corrosion resistance of an Al–9 wt%Si casting alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 343-349.
- [14] J. Bastidas, A. Forn, C. Torres, M. Baile, J. Polo, Pitting corrosion of A357 aluminium alloy obtained by semisolid processing, *Materials and Corrosion*, 52 (2001) 691-696.
- [15] T. Hashimoto, X. Zhou, C. Luo, K. Kawano, G. Thompson, A. Hughes, P. Skeldon, P. Withers, T. Marrow, A. Sherry, Nanotomography for understanding materials degradation, *Scripta Materialia*, 63 (2010) 835-838.
- [16] L. Sweet, S.-M. Zhu, S. Gao, J. Taylor, M. Easton, The effect of iron content on the iron-containing intermetallic phases in a cast 6060 aluminum alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42 (2011) 1737-1749.
- [17] E. Gamboa, M. Giuliani, O. Lavigne, X-ray microtomography observation of subsurface stress corrosion crack interactions in a pipeline low carbon steel, *Scripta Materialia*, 81 (2014) 1-3.
- [18] A. Trueman, S. Knight, J. Colwell, T. Hashimoto, J. Carr, P. Skeldon, G. Thompson, 3-D tomography by automated in situ block face ultramicrotome imaging using an FEG-SEM to study complex corrosion protective paint coatings, *Corrosion Science*, 75 (2013) 376-385.
- [19] S.G. Shabestari, The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum–silicon alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 383 (2004) 289-298.
- [20] N.C. Kuijpers, F.J. Vermolen, K. Vuik, S.v.d. Zwaag, A Model of the β -AlFeSi to α -Al (FeMn) Si Transformation in Al-Mg-Si Alloys, *Materials Transactions*, 44 (2003) 1448-1456.
- [21] J. Yao, J. Taylor, Characterisation of intermetallic particles formed during solution treatment of an Al–7Si–0.4 Mg–0.12 Fe alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 519 (2012) 60-66.
- [22] Q. Wang, C. Caceres, J. Griffiths, Damage by eutectic particle cracking in aluminum casting alloys A356/357, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (2003) 2901-2912.
- [23] N.C.W. Kuijpers, Kinetics of the β -AlFeSi to α -Al (FeMn) Si transformation in Al-Mg-Si alloys, TU Delft, Delft University of Technology, 2004.
- [24] E. Ogris, A. Wahlen, H. Lüchinger, P.J. Uggowitzer, On the silicon spheroidization in Al–Si alloys, *Journal of Light Metals*, 2 (2002) 263-269.
- [25] M. Jönsson, D. Thierry, N. LeBozec, The influence of microstructure on the corrosion behaviour of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1193-1208.
- [26] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren, Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys, *Electrochimica Acta ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH Selection of papers from the 9th International Symposium (EMCR 2006) 18-23 June 2006, Dourdan, France*, 52 (2007) 7697-7705.

- [27] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochimica Acta ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH Selection of papers from the 9th International Symposium (EMCR 2006) 18-23 June 2006, Dourdan, France*, 52 (2007) 7651-7659.
- [28] M. Rohwerder, F. Turcu, High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP), *Electrochimica acta*, 53 (2007) 290-299.
- [29] V. Guillaumin, P. Schmutz, G. Frankel, Characterization of corrosion interfaces by the scanning Kelvin probe force microscopy technique, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) B163-B173.
- [30] F.N. Afshar, J. De Wit, H. Terryn, J. Mol, Scanning Kelvin probe force microscopy as a means of predicting the electrochemical characteristics of the surface of a modified AA4xxx/AA3xxx (Al alloys) brazing sheet, *Electrochimica acta*, 88 (2013) 330-339.
- [31] S. Tahamtan, A. Fadavi Boostani, Evaluation of pitting corrosion of thixoformed A356 alloy using a simulation model, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) 1702-1706.
- [32] T. Takenaka, T. Ono, Y. Narazaki, Y. Naka, M. Kawakami, Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 117-121.
- [33] J.R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys*, in: J.R. Davis (Ed.), ASM international, Metals Park, OH, USA, 1993, pp. 706-731.
- [34] A.E. Hughes, A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion, *Corrosion Science*, 53 (2011) 27-39.
- [35] A.E. Hughes, G.E. Thompson, J.M. Mol, N. Birbilis, S.J. Garcia, X. Zhou, High strength Al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [36] C. Luo, S.P. Albu, X. Zhou, Z. Sun, X. Zhang, Z. Tang, G.E. Thompson, Continuous and discontinuous localized corrosion of a 2xxx aluminium–copper–lithium alloy in sodium chloride solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 658 (2016) 61-70.
- [37] N.A. Belov, A.A. Aksenov, D.G. Eskin, *Iron in aluminium alloys: impurity and alloying element*, CRC Press, 2002.
- [38] N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov, *Multicomponent phase diagrams: applications for commercial aluminum alloys: applications for commercial aluminum alloys*, Elsevier, 2005.
- [39] K. Matsuda, T. Naoi, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, Crystal structure of the β'' phase in an Al–1.0mass% Mg–2 Si–0.4 mass% Si alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 262 (1999) 232-237.

Publicación III**Enhanced corrosion resistance of AZ91 alloy produced by semisolid metal processing**

B. Mingo^a, R. Arrabal^{a,*}, M. Mohedano^b, A. Pardo^a, E. Matykina^a, A. Rivas^c

^a*Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain*

^b*Helmholtz Zentrum Geesthacht, Magnesium Innovation Centre, Institute of Materials Research, Max-Planck-Str. 1, D-21502 Geesthacht, Germany.*

^c*Departamento de Aleaciones Ligeras, Fundación CIDAUT, Parque Tecnológico de Boecillo, 47151 Boecillo, Valladolid, Spain.*

**Corresponding author. Tel: 34 91 3945227; Fax: 34 91 3944357*

E-mail: rarrabal@ucm.es

ABSTRACT

Rheocast AZ91 magnesium alloy was evaluated in terms of microstructure and corrosion resistance. Rheocasting leads to a globular microstructure of α -Mg spheres separated by an interconnected β -Mg₁₇Al₁₂ (β -phase) network. Findings revealed that early stages of corrosion were located at the center of α -Mg globules and more importantly at α -Mg/ β -phase interfaces due to galvanic coupling as predicted from surface potential maps. Electrochemical, hydrogen evolution and weight loss measurements demonstrated the superior corrosion resistance of the rheocast alloy. This was attributed to an improved barrier effect of the β -Mg₁₇Al₁₂ phase and, possibly, to a smaller area fraction of Al-(Mn,Fe) inclusions. For long immersion times, only small attacked areas were observed which corresponded to randomly corroded α -Mg globules.

KEYWORDS: Magnesium; Rheocast; Semisolid; Corrosion; Chloride; SKPFM.

1. INTRODUCTION

The automotive industry is developing new processing techniques for magnesium alloys which are able to minimize the disadvantages of conventional processing routes such as high porosity, compositional segregation and poor mechanical properties¹. Semisolid metal (SSM) processing has been shown to be an outstanding manufacturing technique to produce high performance and reliable materials at low cost^{2, 3}. SSM processing is also able to produce near-net shape components with enhanced corrosion and mechanical properties⁴. The basic feature of SSM processing is the formation of a thixotropic suspension of solid spheres immersed in a liquid matrix. To that end, the material is heated up to the biphasic solid-liquid region under continuous agitation^{2, 5, 6}. The rheological properties of the mixture allow the filling of the molds under laminar flow conditions which facilitates the use of geometrically complex molds. In addition, the porosity of the work piece is considerably reduced since gas entrapment is restricted and the shrinkage during solidification from the biphasic region is lower compared to direct solidification from the liquid state⁷. The resultant material exhibits high dimensional stability, improved surface quality and better mechanical properties derived from the uniform and defect-free globular microstructure obtained during the stirring process⁵. Additionally, the use of SSM processing results in an improvement of the energy efficiency derived from the lower temperatures used during the manufacturing process and a higher yield due to lower oxidation rates of the alloy⁸.

The growing need to decrease vehicle weight has situated Mg-Al alloys as excellent candidates for substitution of traditional structural materials due to their low density, good damping capacity, high specific strength, machinability and high thermal conductivity⁹⁻¹¹. Mg-Al alloys suit perfectly the SSM processing technology since they have a wide solidification range which facilitates holding the mixture in the semisolid state. Additionally, the reduced temperatures and laminar filling used in SSM processing prevent the incorporation of oxides into the mold that are usually formed due to the high reactivity of Mg¹². To date, the effects of the processing parameters such as stirring rate, cooling rate, solid fraction and temperature have been investigated in depth¹²⁻²⁰. Regarding the mechanical properties, Patel *et al.*²¹ compared the fatigue behavior of die cast and thixomolded AM60B and concluded that the fatigue performance of the semisolid alloy was improved. Du *et al.*²² and Czerwinski *et al.*²³ studied the tensile properties of semisolid AZ91 alloy, finding that these properties depend on the initial volume of solid fraction. Czerwinski *et al.*²³ concluded that the tensile properties are enhanced with increased volume of solid fraction, but further

increase above 20% reduces these properties.

Very few studies focus on the corrosion resistance of such alloys²⁴⁻²⁸. The most complete study is that by Mathieu *et al.*²⁵ who studied the corrosion behavior of high pressure die cast and thixocast AZ91D alloys. They attributed the better corrosion resistance of the thixocast alloy to the smaller surface area ratio between cathodic and anodic sites and smaller differences between the Al content of the α -Mg and β phase. They also indicated that the better corrosion resistance of the semisolid alloy cannot be due to the β phase acting as a barrier, since this phase is present as large discontinuous grains. However, Zhang²⁸ observed such effect on a AZ91 semisolid alloy produced by strain induced melt activation.

The effect of the β -phase has been a common topic of debate in corrosion studies of Mg-Al alloys. Song suggested that this phase plays a double role; the β -phase acts as a galvanic cathode accelerating the corrosion progress when there is a small volume fraction, but high volume fractions lead to a barrier effect that inhibits the overall corrosion of the alloy²⁹. Many investigations have confirmed that the β -phase in the AZ91 can act as a barrier against corrosion when the processing route promotes the formation of a continuous β -phase network^{30, 31}. The galvanic coupling phenomenon between the β -phase and the α -Mg matrix appears to be greatly dependant on the thermal history of the alloy. For instance, studies on AZ91 as-cast alloy showed preferential corrosion in the center of the α -Mg grains and small potential differences, measured by scanning Kelvin probe force microscope, between the β -phase as α -Mg matrix, suggesting a small galvanic coupling between these phases. However, other observations revealed considerable potential differences that promoted preferential corrosion at the α -Mg/ β -phase interface³⁰.

The aim of this study is to evaluate the effect of the processing route on the microstructure and corrosion resistance of a Mg-Al alloy (AZ91) manufactured by conventional gravity casting and rheocasting (SSM processing). Special attention is given to the role of secondary phases. To that end, the studied alloys were characterized by optical, electronic and atomic force microscopy and were subjected to mass loss and hydrogen evolution corrosion tests and to electrochemical impedance spectroscopy in naturally-aerated NaCl 3.5 wt.% aqueous solution. Surface analysis of the corroded areas was performed in order to determine the morphology of the corrosion attack and the nature of the corrosion products.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Test materials

AZ91 gravity cast (AZ91GC) and AZ91 rheocast (AZ91RC) magnesium alloys were produced by CIDAUT (Spain). For the AZ91GC, a commercial AZ91 alloy was heated to 720 °C in an inert atmosphere, in order to minimize oxidation, and then transferred into a steel crucible ($20 \times 4 \times 2 \text{ cm}^3$) coated with a layer of boron nitride. In the case of AZ91RC alloy, the commercial alloy was preheated under inert atmosphere during 30 min to 700°C in a cylindrical steel crucible ($\varnothing = 35 \text{ mm}$) coated with a boron nitride layer and then held at 625°C with electromagnetic stirring for 15 min. After 15 min under continuous agitation the semisolid metal was cooled down to 550°C and finally quenched in cold water. The nominal composition of the magnesium alloys was determined by wavelength dispersion X-ray fluorescence (PANalytical Axios). As shown in Table 1 the total impurity content (Fe, Cu and Ni) is very similar for both alloys and within the tolerance limits³².

Table 1. Chemical composition of the studied alloys

Alloy	Elements (wt.%)								
	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Ti	Zn	Ni	Mg
AZ91GC	9.06	0.006	0.002	0.18	0.003	0.0004	0.60	<0.001	Bal.
AZ91RC	9.15	0.007	0.002	0.20	0.003	0.0005	0.59	<0.001	Bal.

2.2 Specimen preparation and characterization

For the metallographic characterization of tested alloys, longitudinal and cross sections were wet-ground through successive grades of silicon carbide abrasive paper, from P120 to P2000, followed by diamond finishing to 0.1 μm . Nital reagent (5 mL nitric acid + 95 mL ethanol) was used to reveal the microconstituents of the materials. After that, all the samples were rinsed with isopropyl alcohol and dried in warm air. An optical microscope (Leica-Reichert MEF4 A/M) and a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6400) equipped with Oxford Link energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) microanalysis hardware were used to examine the specimens. EDS analysis of second phase particles was performed at 10,000x magnification with an accelerating voltage of 20 kV and a beam current of 600 pA. ImageJ software was used to analyze four SEM micrographs of each specimen for quantitative

metallography purposes. For X-ray diffraction (XRD) studies, a Philips X'Pert diffractometer (CuK α = 1.54056 Å) was used.

Surface potential maps of the samples polished to a 0.1 μm diamond finish were obtained using a Nanoscope III a MultiMode scanning Kelvin probe force microscope (SKPFM, Veeco-Digital Instruments) with a Pt coated (20 nm) Si tip working in tapping mode. Simultaneous acquisition of topographic and surface potential images was performed using the two-pass technique⁵ at room temperature with a relative humidity in the range of 40–65%. The tip-sample distance was kept constant at 100 nm.

2.3. Corrosion tests

Early stages of corrosion were evaluated by 1h immersion tests in naturally-aerated 3.5 wt.% NaCl solution (200 mL) using polished specimens with a working area of $\sim 4 \text{ cm}^2$. Gravimetric tests were carried out in triplicate for 8 days of immersion in neutral 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution. Specimens with a $\sim 1.5 \text{ cm}^2$ working area were weighed with a Sartorius BP 211D scale (0.01 mg accuracy) before and after the tests. Corrosion products were removed using a pickling solution (200 g/L CrO₃ + 10 g/L AgNO₃) at room temperature for 1-2 min. The average corrosion rate was calculated from the weight difference of each specimen.

Hydrogen evolution tests were performed during 8 days of immersion in neutral 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution using specimens with a working area of $\sim 1.5 \text{ cm}^2$. The scheme of the procedure and the relationship between the volume of hydrogen evolved and the mass loss of the specimen is described by Song *et al*^{33,34}.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed in 3.5 wt.% NaCl at pH 6.5 using an AUTOLAB computer-controlled potentiostat (PGSTAT 30) for immersion times from 1 day to 28 days at room temperature (22 °C). The sinusoidal potential signal with an amplitude of 10 mV was applied with respect to the open circuit potential in the frequency range from 30 kHz to 10 mHz. The measurements were performed in a three-electrode cell, where graphite and silver/silver chloride (Ag/AgCl) electrodes were used as the counter and reference electrodes, respectively, and the test material with an immersed area of 1 cm^2 served as working electrode. The measurements were repeated as necessary to ensure reproducibility. The impedance spectra were analyzed using ZViewTM (Scribner Associates Inc.) electrochemical analysis software.

Specimens subjected to corrosion tests were characterized by SEM and low-angle X-ray diffraction (Philips X'Pert diffractometer, Cu $K_{\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) in order to study the morphology and composition of the corrosion products. Additional surface analyses were performed on the corroded areas using an optical microcoordinate confocal system Infinite Focus SL (Alicona GmbH, Graz) at different magnifications. High resolution 3D measurements (10 nm vertical resolution with 50x objective) over large image fields were carried out by using a motorized stage. Surface data was analyzed with IF-Measure Suite software to extract topographic information.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Microstructure of the alloys

The scanning electron micrograph of the AZ91GC alloy (Fig. 1a) shows a dendritic microstructure of α -Mg phase and a divorced eutectic of α -Mg_{eut} and β -Mg₁₇Al₁₂ phases formed as consequence of the non-equilibrium solidification process³⁵. Lamellar aggregates of β -Mg₁₇Al₁₂ are also identified as a result of solid state diffusion processes. The area fraction occupied by the β -phase, determined by quantitative metallography, is ~8%. The incorporation of Mn to the alloy results in the formation of Al-(Mn,Fe) polygonal inclusions (~4 μm^2 average area of individual particles, ~0.24 % total area fraction) mainly located at the eutectic regions^{25, 35}. Although several stoichiometries have been reported previously for these inclusions, such as Al₁₀Mn₃¹⁰, Al₃Mn₂²⁵, Al₂Mn₃, Al₈Mn₅ and Al₁₁Mn₄³⁶, only Al₂Mn₃ and Al₈Mn₅ were identified based on atomic ratios obtained by EDS (not included here). The incorporation of Fe into these inclusions is a common feature of Mg-Al alloys, resulting in a less detrimental effect of Fe impurity from corrosion point of view. The Fe content in Al-(Mn,Fe) inclusions is < 0.65 at. %.

Cu and Ni impurities are most likely to be located in the α/β eutectic phases^{37, 38}, although some authors have also identified small quantities of these elements in the Al-(Mn,Fe) inclusions³⁹. In the present study, neither Cu nor Ni were detected by EDS analysis in the different microconstituents possibly due to the limitations of EDS analysis.

EDS analysis of the matrix revealed the marked segregation of Al within the α -Mg dendrites (Fig. 2, Table 2). The aluminium content in the center of the α -Mg matrix is ~ 3 at.%, whereas it can reach values up to ~ 12 at.% in the α -Mg_{eut} phase that surrounds the β -phase.

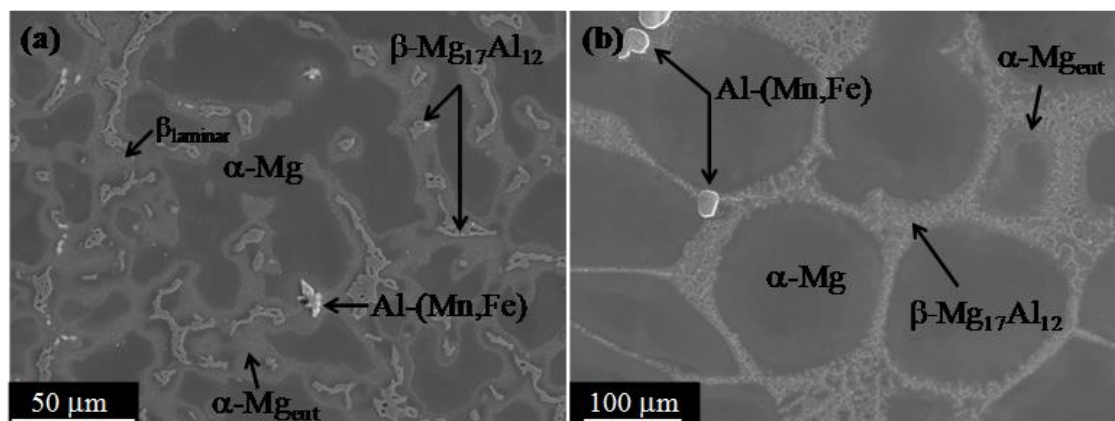


Figure 1. Scanning electron micrographs of (a) AZ91GC and (b) AZ91RC magnesium alloys

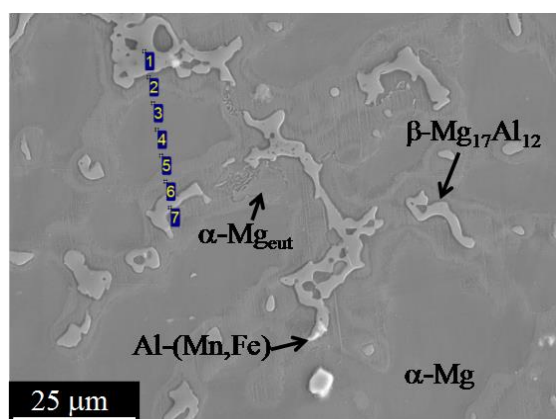


Figure 2. Scanning electron micrograph of AZ91GC magnesium alloy

Table 2. EDS analysis of α -Mg phase in AZ91GC alloy

Position	Phase	Elements (at.%)		
		Mg	Al	Zn
1	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	72.93	25.15	1.92
2	α -Mg _{eut}	87.38	11.72	0.90
3	α -Mg	94.85	4.84	0.31
4	α -Mg	96.69	3.20	0.11
5	α -Mg	94.95	4.61	0.44
6	α -Mg _{eut}	88.69	10.36	0.95
7	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	74.70	24.40	0.90

The AZ91RC alloy (Fig. 1b) presents a globular microstructure of α -Mg phase, which is possibly formed as a consequence of the breakdown and spheroidization of dendritic arms during the electromagnetic stirring step. The high temperatures during the stirring process facilitate the solid state diffusion of Al in the solid α -Mg matrix, diminishing the segregation within the globules (Fig.3, Table 3)⁴⁰. The Al content within the globule varies insignificantly (3.9 - 4.4 at. %). A partially divorced eutectic α -Mg_{eut}/ β -Mg₁₇Al₁₂ is identified at the interglobular regions, creating a homogeneous and continuous network around each of the α -Mg globules. The α -Mg_{eut} has an average Al content of ~ 8 at. %. The β -phase occupies an area fraction of $\sim 11\%$. Thus, the modification of the processing method from gravity cast to semisolid processing induces not only a modification of the morphology of the microconstituents, but also causes a $\sim 3\%$ increase of the β -phase area fraction. This increase might be attributable to the higher Al content in the liquid fraction just before the final quenching step. Esmaily *et al.*⁴⁰ found a similar behavior and suggested that such increase is attributable to a lower interdendritic area fraction with a higher Al content in the RC alloy that leads to the formation of higher amounts of β -phase with a higher Al content. Al-(Mn,Fe) inclusions (average area of individual particles 10-50 μm^2 , total area fraction $\sim 0.06\%$) with an average stoichiometry of Al₈Mn₅ and Al₃Mn₂ were identified in the eutectic regions. Similarly to AZ91GC, Fe content below 0.65 at. % was observed in these inclusions and no Cu or Ni were detected by EDS analysis. The greater size and smaller total area fraction of these particles compared to those of the cast alloy are associated with the limited nucleation and favored growth processes during preparation of the AZ91RC alloy⁴⁰.

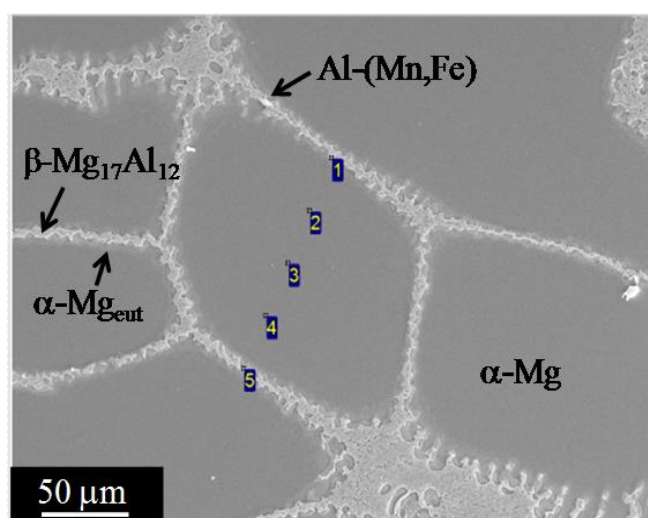
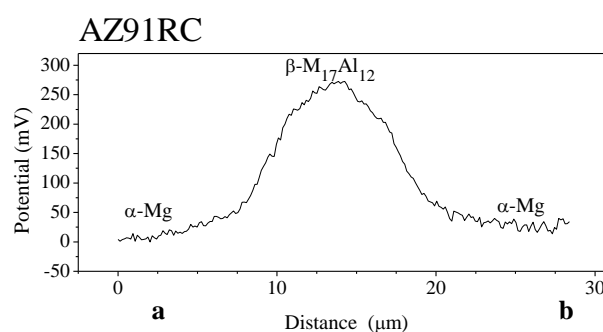
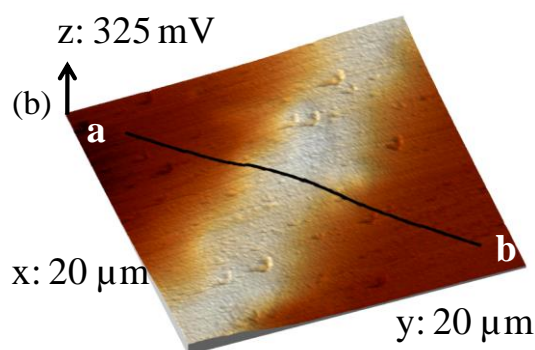
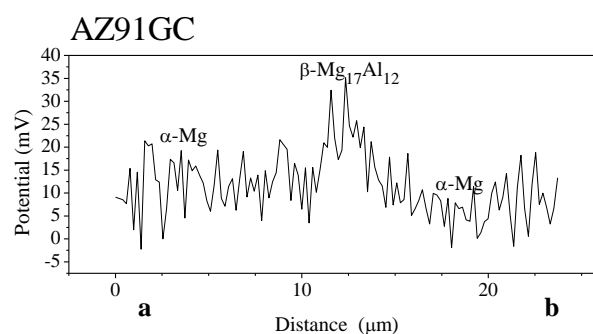
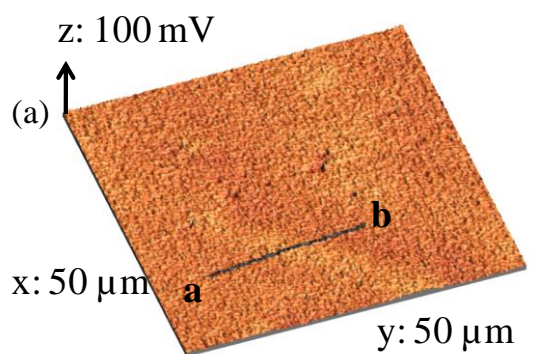


Figure 3. Scanning electron micrograph of AZ91RC magnesium alloy

Table 3. EDS analysis of α -Mg phase in AZ91RC alloy

Position	Phase	Elements (at.%)		
		Mg	Al	Zn
1	α -Mg _{eut}	91.74	8.12	0.15
2	α -Mg	96.04	3.95	0.01
3	α -Mg	96.06	3.93	0.01
4	α -Mg	95.50	4.45	0.05
5	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	66.02	32.85	1.13

Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) was used to evaluate the nobility of secondary phases^{5, 41}. Fig.4 shows the surface potential maps and profiles of AZ91GC and AZ91RC alloys. As deduced from the potential differences between constituents and the α -Mg matrix, both β phase and Al-(Mn,Fe) particles in the AZ91GC and AZ91RC alloys are cathodic with respect to the matrix⁴². Table 4 compiles the potentials of the studied alloys. In case of AZ91GC, Al-(Mn,Fe) particles form the most intense galvanic couple in the alloy, whereas in AZ91RC, potential difference of Al-(Mn,Fe) is comparable to that of the β -phase.



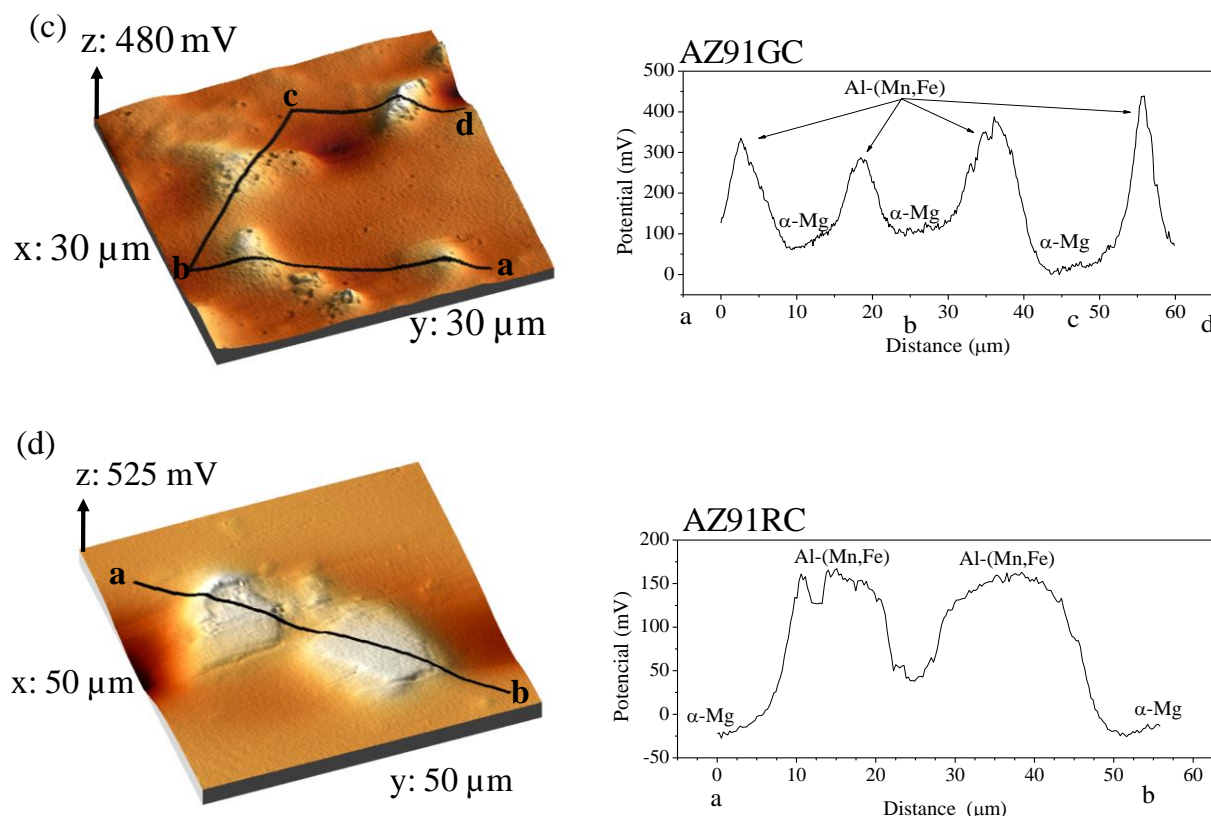


Figure 4. Surface potential maps and potential profiles in selected areas of (a, c) AZ91GC and (b, d) AZ91RC magnesium alloys

Table 4. Potential differences relative to the magnesium matrix, measured by SKPFM, for AZ91GC and AZ91RC alloys

Phase	ΔV (mV)	
	AZ91GC	AZ91RC
β -Mg ₁₇ Al ₁₂	50-70	130-240
Al-(Mn,Fe)	300-500	160-300

Possibly, the higher potential differences observed for the Al-(Mn,Fe) inclusions in the AZ91GC could be ascribed to a higher Mn/Al ratio in these inclusions; *i.e.* Al₂Mn₃ in the AZ91GC has a higher Mn/Al ratio than Al₃Mn₂ in AZ91RC. However, local impurity content of the surrounding matrix could also have a significant influence on the measured potential values. Further studies are required in order to confirm the previous hypothesis.

It is worth mentioning the large difference between the potential values of the β -phase in AZ91GC and AZ91RC alloys. Previous works on extruded, as cast and diecast AZ91D magnesium alloys showed potentials of 15–45 mV, ~10 mV and 120–260 mV respectively^{10, 31, 43, 44}. The authors believe that such variation in the potential of the β -phase is due to compositional differences in both the β and α -Mg_{eut} phases. In the present study, the Al

concentration in the β and α -Mg_{eut} phases are higher and lower, respectively, in the AZ91RC alloy compared to AZ91GC, which could explain the greater potential differences observed in the semisolid alloy (AZ91RC: ~30 at.% Al in β -phase and ~8 at.% Al in the α -Mg_{eut} phase; AZ91GC: ~25 at.% Al in β -phase and ~12 at.% Al in the α -Mg_{eut} phase).

According to the Mg-Al phase diagram, the β -phase formed in the eutectic reaction should contain about 37.7 at.% Al. However, as indicated, the Al content in the β -phase is lower than in the stoichiometric phase for both alloys. Usually the matrix effect in EDS analysis is responsible for such compositional difference. Additionally, the non-equilibrium conditions during solidification of both alloys reduce the Al content in the β -phase due to limited diffusion processes. In the case of AZ91RC, the solidification step is closer to equilibrium which could explain the higher Al concentration in its β -phase compared to AZ91GC. Similar non-stoichiometric compositions have been reported previously^{40, 45}.

3.2 Electrochemical impedance spectroscopy

Fig. 5a and Fig. 5b show the Nyquist diagrams of AZ91GC and AZ91RC magnesium alloys after immersion for 1 h, 1, 3, 7, 14, 21 and 28 days in naturally-aerated NaCl 3.5 wt.% solution. Both alloys exhibit a capacitive arc at high and medium frequencies followed by an inductive loop in the low frequency range. The capacitive arc is usually associated with the electrical double layer capacitance and the charge transfer resistance of the dissolution process at the metal surface⁴⁶. The adsorption of species such as atomic H, Mg(OH)_{2ads}, Mg(OH)⁺_{ads} or Mg⁺_{ads} are believed to be responsible for the inductive loop which tends to disappear when a corrosion product layer is formed on the metal surface.

Fig.5c illustrates the equivalent circuit used to simulate the EIS spectra and calculate the data compiled in Table 5. The electrolyte resistance between the reference and working electrode or specimen is denoted by R_{el} . CPE_{dl} represents a constant phase element related to the double electric layer capacitance, R_c and R_a are the resistances of cathodic and anodic areas of the working electrode, respectively, and L corresponds to the inductance of the layer of adsorbed species. The CPE_{dl} was used to describe a non-ideal capacitive behavior due to heterogeneous distribution of the surface reactions. CPE impedance is related to the frequency as follows¹¹:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^n} \quad (1)$$

where T is the CPE magnitude and n is the CPE exponent. R_{el} values were comparable for both materials and were in the range between 22 and 65 Ω . The diameter of the capacitive arc observed in the Nyquist diagram (Fig. 5b) of the AZ91RC reaches Z' values between 2500 and 7500 $\Omega \text{ cm}^2$, which is higher than that of the AZ91GC (1000-5000 $\Omega \text{ cm}^2$), indicating a higher corrosion resistance of the rheocast alloy. $CPE-T$ values of the dielectric layer of AZ91GC are one order of magnitude higher than those of the rheocast alloy for long exposure times. This may be attributed to a greater active area in AZ91GC exposed to the electrolyte, since roughness increases as the corrosion attack progresses. $CPE-n$ value decreases rapidly in AZ91GC compared to AZ91RC which means that there is an increase in the heterogeneity of the surface as a consequence of the corrosion process.

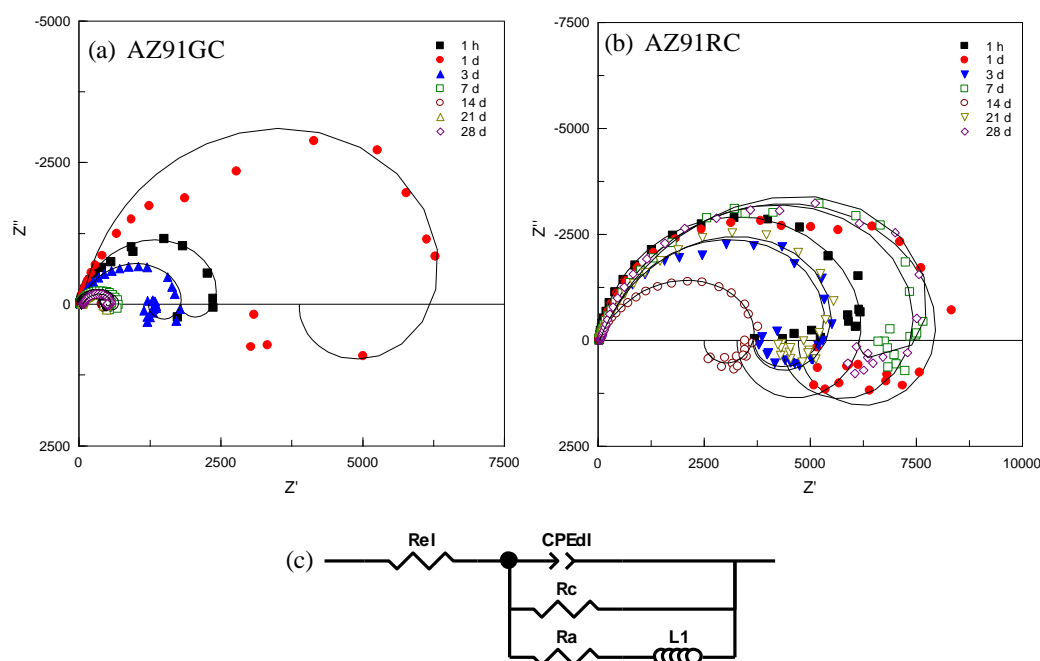


Figure 5. (a,b) Nyquist diagrams of AZ91GC and AZ91RC and (c) equivalent circuit used for fitting the EIS data

Other parameters confirming the superior resistance of AZ91RC alloy are R_a , R_c and total impedance, $|Z|$, which are higher than those of the AZ91GC. In case of AZ91RC alloy, the R_a value fluctuates with the immersion time. This suggests that a semi-protective corrosion product layer is formed over the surface. On the contrary, R_a values for AZ91GC reach their maximum (7.8 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) after 1d of immersion with reasonable reproducibility (20 % error) followed by a relative constant plateau at $\sim 1.0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, which indicates that the degradation

of the corrosion product layer is irreversible^{24, 25}. A similar trend is observed in the R_c values. At the end of the test, at low frequency (10 mHz), the total impedance values $|Z|$ are 0.5 and 6.1 $k\Omega\text{ cm}^2$ for AZ91GC and AZ91RC alloy respectively, which indicates that the rheocast magnesium alloy is ~6 times more resistant to corrosion phenomena compared with the conventional cast alloy.

L values remain relatively unchanged for both alloys being approximately one order of magnitude higher in AZ91RC alloy. During the first stages of corrosion attack, a semi-protective corrosion product layer is usually formed in magnesium alloys. When this layer is fragmented, Mg is dissolved forming Mg ions that can combine rapidly with different species in solution, generating intermediate species that remain adsorbed at the metal surface and are responsible for the characteristic inductive loop. Thus, the intermediate species are only adsorbed on the bare metal and not where the corrosion products are located^{47, 48}. Since AZ91RC alloy shows less corrosion (section 3.4), there is a greater bare metal area susceptible to adsorption of species, resulting in greater inductance values (L).

Table 5. Simulated parameters of the EIS data of AZ91GC and AZ91RC alloys

	t	R_{el} ($\Omega\text{ cm}^2$)	$CPE-T$ ($\mu\text{S s}^n\text{ cm}^2$)	$CPE-n$	R_c ($k\Omega\text{ cm}^2$)	R_a ($k\Omega\text{ cm}^2$)	L ($k\Omega\text{ s}$)	$ Z $ ($k\Omega\text{ cm}^2$)
AZ91GC	1 h	34	6	0.90	2.7	5.1	0.5	1.8
	1 d	55	2	0.90	7.5	7.8	0.5	3.9
	3 d	25	40	0.80	2.0	3.0	2.6	1.2
	7 d	30	95	0.65	0.8	1.1	0.5	0.5
	14 d	40	150	0.70	0.5	1.0	0.5	0.4
	21 d	45	200	0.70	0.6	1.1	0.7	0.4
	28 d	65	190	0.70	0.6	1.4	0.7	0.5
	AZ91RC	1 h	27	7.0	0.92	6.6	6.4	5.2
1 d		28	9.7	0.80	9.0	9.8	10.2	5.2
3 d		22	12.0	0.81	6.8	8.0	2.2	4.2
7 d		25	11.4	0.80	9.2	8.1	4.4	6.9
14 d		26	21.1	0.75	4.3	5.8	3.9	2.6
21 d		31	22.0	0.77	7.6	7.0	3.2	4.2
28 d		33	28.8	0.76	9.2	9.2	12.5	6.1

3.3 Hydrogen evolution and gravimetric measurements

Hydrogen evolution and mass loss tests were carried out during 8 days in naturally-aerated NaCl 3.5 wt.% aqueous solution in order to determine the corrosion rate of the studied alloys.

Corrosion rates calculated from gravimetric measurements were (1.10 ± 0.10) and (0.07 ± 0.01) $\text{mgcm}^{-2}\text{d}^{-1}$ for AZ91GC and AZ91RC, respectively. Fig. 6 depicts the volume of H_2 evolved in the cathodic reaction with the exposure time, where the lower amount of H_2 evolved from the surface of AZ91RC is evident. Calculated corrosion rates were very similar to those of weight loss measurements. From both experiments it is inferred that rheocasting diminishes the corrosion rate of AZ91 by ~ 15 times.

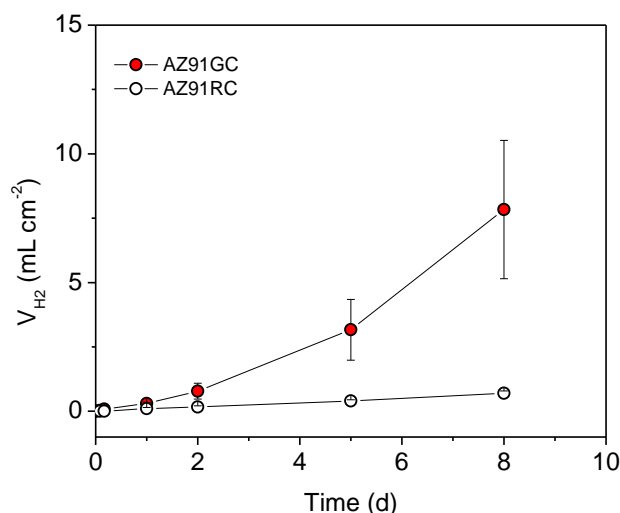


Figure 6. H_2 volume evolved during the corrosion process as function of the immersion time

3.4 Surface appearance and characterization of corrosion products

Corrosion immersion tests performed during 1 h in naturally-aerated NaCl 3.5 wt.% provided information on the areas where corrosion attack is more likely to initiate. As shown in Fig.7a, preferential corrosion is observed in the center of the α -Mg dendrites of the AZ91GC. Generally, this behavior is attributed to the lower aluminium content in this region¹⁰. The different microstructure and composition of the phases in AZ91RC lead to a different corrosion mechanism. Corrosion attack initiates at two different locations; in the center of the α -Mg globules and more importantly at the α -Mg_{eut}/ β -phase interfaces (Fig.7b). Song³⁰, in an AZ91 cast alloy, also observed significant corrosion along the edge of the β -phase suggesting galvanic coupling with the α -matrix. These results are supported by the surface potential maps obtained by SKPFM which suggested a more intense galvanic coupling between α/β phases for AZ91RC.

Concerning Al-(Mn,Fe) particles, the gravity cast alloy shows a greater area fraction of these particles, which could be in part responsible for the higher corrosion rate observed in this

alloy. However, no significant corrosion was observed around Al-(Mn,Fe) particles for both alloys. According to Mathieu *et al.*, galvanic currents between synthesized Al-Mn inclusions and α -Mg (3 at.% Al) phase are much smaller than those between β/α phases. They suggested rapid passivation of these particles and therefore very little influence in the corrosion process⁴⁹. Additionally, these inclusions are trapped in the less corrosion susceptible eutectic regions.

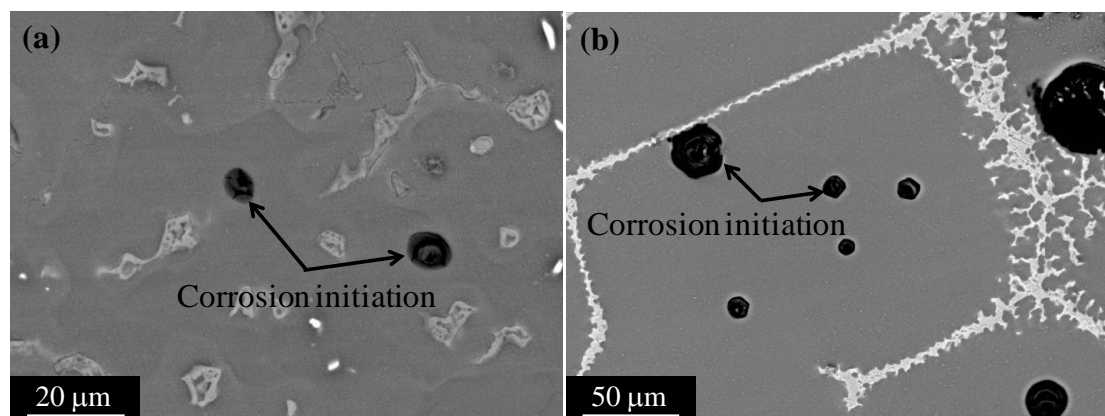


Figure 7. Scanning electron micrographs of (a) AZ91GC and (b) AZ91RC magnesium alloys after 1 h of immersion in naturally-aerated NaCl 3.5 wt.% aqueous solution

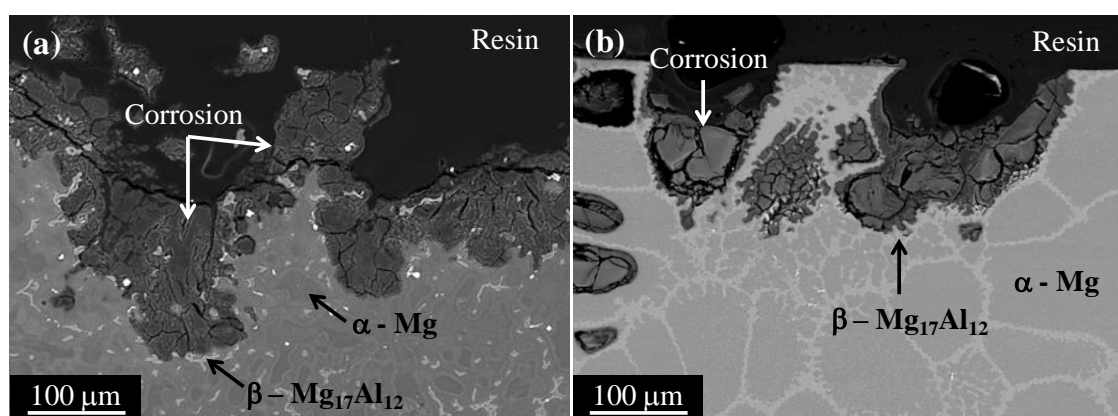


Figure 8. Scanning electron micrographs of the cross sections of (a) AZ91GC and (b) AZ91RC magnesium alloys after 8 d of immersion in naturally-aerated NaCl 3.5 wt.% aqueous solution

Fig.8 shows backscattered scanning electron (BSE) micrographs of the cross section of the studied materials after 8 days of immersion in naturally-aerated 3.5 wt.% NaCl solution. In both alloys the corrosion attack progresses through the α -Mg matrix while the β -phase remains unattacked. It is also evident from Fig. 8b that the barrier effect of the β -phase in the AZ91RC alloy is much more effective due to two factors, as will now be described.

From a morphology point of view, the formation of a fine and continuous network of β -phase around the α -Mg matrix in the rheocast alloy boosts its barrier effect since each of the

globules of α -Mg remains isolated from one another, considerably inhibiting the corrosion progress. The other factor to be considered is the quantity of β -phase. As mentioned in section 3.1, the AZ91RC alloy shows a higher area fraction of β -phase which acts as a cathode relative to the α -Mg matrix. This increases the cathode/anode ratio and should intensify the galvanic coupling phenomenon^{25, 49}. However, such increase also promotes the formation of a greater amount of interconnected β -phase network that improves the barrier effect against corrosion. Based on the overall performance, the fine and interconnected morphology of the β -phase has a stronger influence than the effect of an increased cathode/anode ratio in the AZ91RC alloy.

XRD analysis of the corroded areas (not shown) indicated that the main corrosion products in both alloys are brucite and hydrotalcite which were previously identified in similar alloys by the authors^{10, 11, 50, 51}.

High resolution 3D measurements of the corroded areas after removal of the corrosion products were obtained in order to further evaluate the corrosion morphology. Fig. 9 shows the surface appearance and depth profile over the surface of AZ91GC alloy after 8 d of immersion. As previously shown in Fig. 7a, corrosion of AZ91GC initiates as irregular corroded areas in the center of the α -Mg phase. In contrast to classical pitting corrosion, this initial localized corrosion does not penetrate deeply due to an alkalization effect at the tips of the corroded areas³². In addition to this, it has also been suggested by Williams that ennoblement by iron impurity enrichment and increased reactivity due to surface area effects can cause the cathodic activation of previously anodically attacked surfaces⁵². As a consequence, it can be seen in Fig.9 that these areas spread laterally and almost cover the entire surface with a maximum depth of ~ 250 μm . It is also evident in Fig. 9b that the corrosion progress follows the morphology of the β -phase which remains uncorroded. Fig. 10 displays a different corrosion morphology of the AZ91RC alloy. Again, there is corrosion of the α -Mg phase, but the corroded area spreads only a few hundreds of micrometers. The excellent barrier effect of the β -phase is evident in Fig. 10 where the attack is geometrically limited by the shape of this phase, which due to its continuous nature is less likely to experience undermining compared to the β -phase in the AZ91GC. Maximum corrosion depth is determined by the size of the α -Mg globules, reaching values of ~ 200 μm .

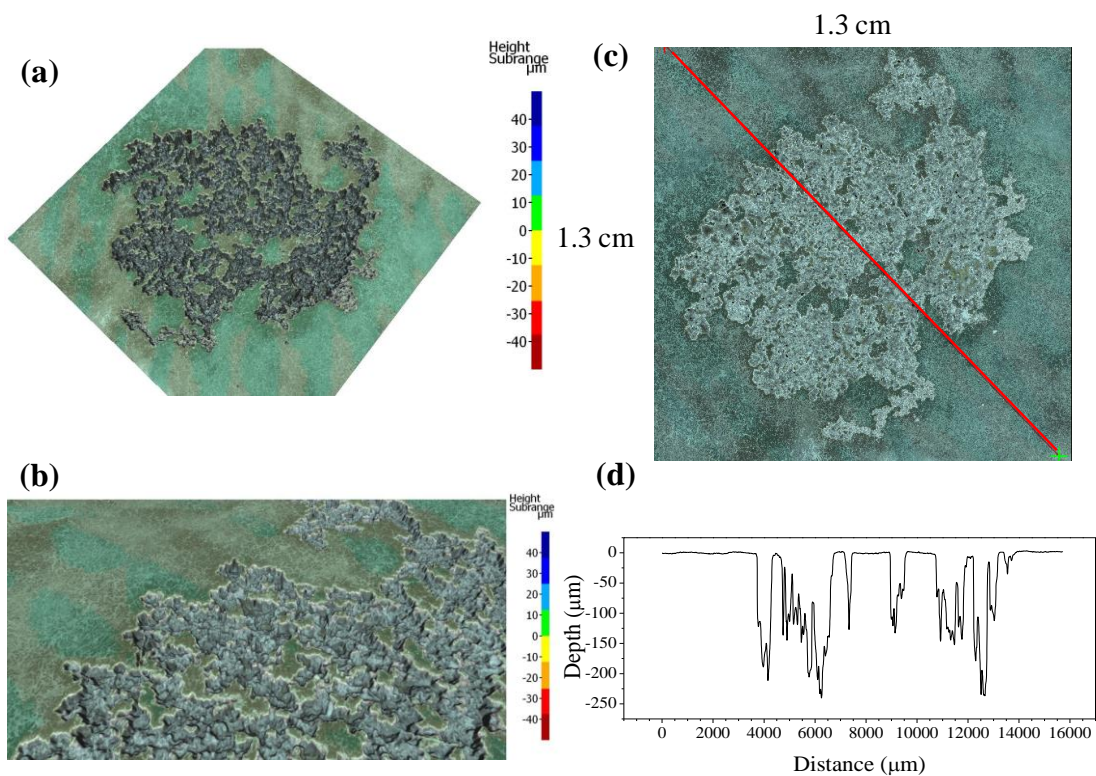


Figure 9. (a, b, c) 3D Optical images of the corroded areas and (d) surface profile of AZ91GP magnesium alloy

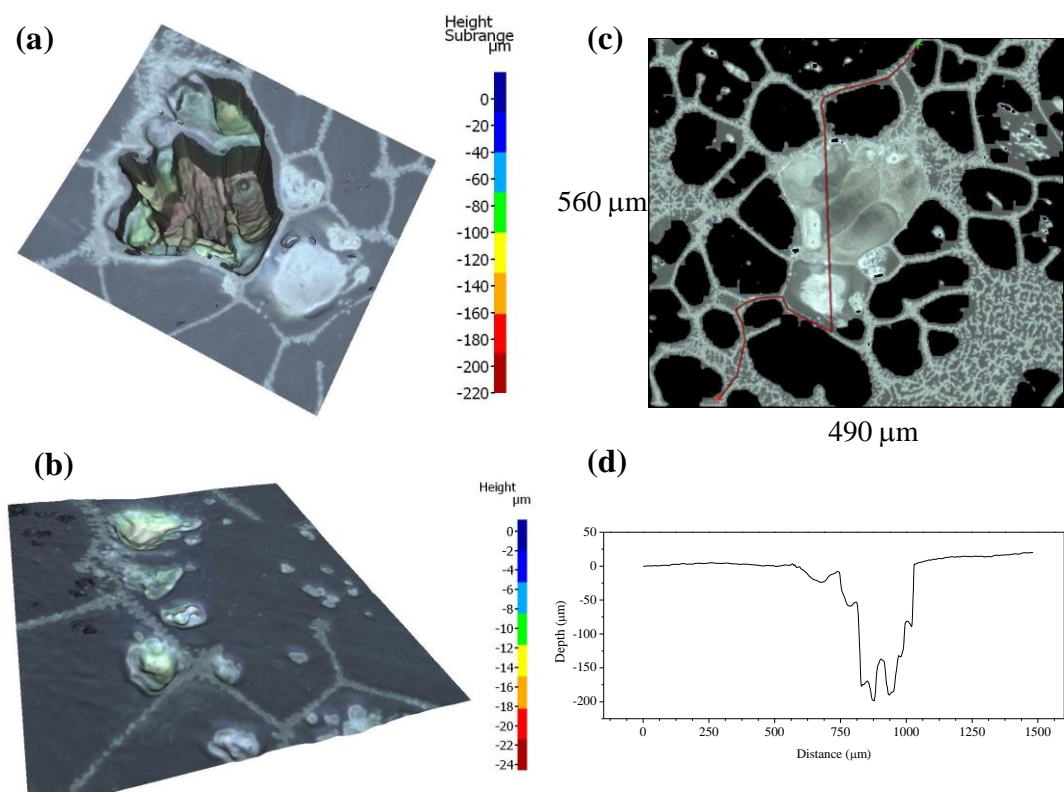


Figure 10. (a, b, c) 3D Optical images of the corroded areas and (d) surface profile of AZ91RC magnesium alloy

4. CONCLUSIONS

- Rheocast processing in AZ91 magnesium alloy (AZ91RC) leads to the formation of a homogeneous globular microstructure of α -Mg spheres surrounded by a fine and interconnected β -phase network. There is an increase of ~ 3 % in the area fraction of the β -phase compared to conventional casting method (AZ91GC).
- According to EIS, hydrogen evolution and mass loss measurements, the corrosion resistance is considerably improved by rheocasting, with a corrosion rate ~ 15 times lower in saline aqueous solution. Such enhancement is due to the improved barrier properties of the β -phase and, possibly, to a smaller area fraction of Al-(Mn,Fe) inclusions.
- AZ91RC reveals two different preferential sites for corrosion initiation; at the center of α -Mg globules and more importantly at α -Mg/ β -phase interfaces. The latter was attributed to the relatively high potential difference between both phases as indicated in SKPFM results. The increased potential difference between both phases resulted from the higher aluminium content in the β -phase and lower aluminium concentration in the surrounding α -Mg_{eut}. This differs from the behavior of AZ91GC. In the latter alloy, corrosion initiates in the center of the α -Mg dendrites, with low Al concentration, and no galvanic corrosion is detected around the β -phase due to its smaller potential difference with the α -Mg matrix. For protracted times of immersion, the AZ91GC shows corrosion in almost the entire surface, whereas AZ91RC shows small corroded areas linked to randomly corroded α -Mg globules.

Acknowledgements. The authors are grateful to MICINN (Spain, Project MAT2012-38407-C03-02) for financial support and to the Community de Madrid (Spain, MULTIMAT S2013/MIT-2862). E. Matykina is grateful to the MICINN (Spain) for financial support via the Ramon y Cajal Programme (RYC-2010-06749). M. Mohedano is grateful to the Alexander von Humboldt Foundation, Germany, for the award of AvH research fellowship and financial assistance.

5. REFERENCES

1. B. L. Mordike and T. Ebert, *Materials Science and Engineering: A*, **302** (1), 37-45 (2001).
2. H. V. Atkinson, *Progress in Materials Science*, **50** (3), 341-412 (2005).
3. H.-I. Chen, J.-C. Chen, and J.-J. Liao, *Materials Science and Engineering: A*, **487** (1-2), 114-119 (2008).
4. X.-l. Zhang, T.-j. Li, H.-t. Teng, S.-s. Xie, and J.-z. Jin, *Materials Science and Engineering: A*, **475** (1-2), 194-201 (2008).
5. R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, and I. Rodríguez, *Corrosion Science*, **73** (0), 342-355 (2013).
6. J. B. Patel, Y. Q. Liu, G. Shao, and Z. Fan, *Materials Science and Engineering: A*, **476** (1-2), 341-349 (2008).
7. M. Kiuchi and R. Kopp, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **51** (2), 653-670 (2002).
8. F. Czerwinski, *Magnesium injection molding*, Springer (2008).
9. C. D. Yim, H. Seok, J. Lee, and K. Shin, in "Materials Science Forum", Vol. 419, p. 611-616, 2003.
10. R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M. C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, and P. Casajus, *Corrosion Science*, **55** (0), 351-362 (2012).
11. R. Arrabal, A. Pardo, M. C. Merino, M. Mohedano, P. Casajus, K. Paucar, and G. Garces, *Corrosion Science*, **55** (0), 301-312 (2012).
12. M.-b. Yang, F.-s. Pan, R.-j. Cheng, and J. Shen, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18** (3), 566-572 (2008).
13. A. R. A. McLelland, N. G. Henderson, H. V. Atkinson, and D. H. Kirkwood, *Materials Science and Engineering: A*, **232** (1-2), 110-118 (1997).
14. R. Bigot, V. Favier, and C. Rouff, *Journal of Materials Processing Technology*, **160** (1), 43-53 (2005).
15. T. Liu, Q. Wang, A. Gao, C. Zhang, C. Wang, and J. He, *Scripta Materialia*, **57** (11), 992-995 (2007).
16. M. Qian, *Acta Materialia*, **54** (8), 2241-2252 (2006).
17. G.-H. Su, Z.-Y. Cao, Y.-B. Liu, Y.-H. Wang, L. Zhang, and L.-R. Cheng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20** s402-s406 (2010).
18. J. Gebelin, M. Suery, and D. Favier, *Materials Science and Engineering: A*, **272** (1), 134-144 (1999).
19. C. D. Yim and K. S. Shin, *Materials Science and Engineering: A*, **395** (1-2), 226-232 (2005).
20. O. Lashkari and R. Ghomashchi, *Materials & Design*, **28** (4), 1321-1325 (2007).
21. H. Patel, D. Chen, S. Bhole, and K. Sadayappan, *Materials & Design*, **49** 456-464 (2013).
22. X. Du and E. Zhang, *Materials Letters*, **61** (11-12), 2333-2337 (2007).
23. F. Czerwinski, A. Zielinska-Lipiec, P. J. Pinet, and J. Overbeeke, *Acta Materialia*, **49** (7), 1225-1235 (2001).
24. S. Jin, N. Giguere, D. Dubé, R. Tremblay, and E. Ghali, in "Corrosion in Marine and Saltwater Environments II" (D. A. Shifler, ed.), 206th Meeting of ECS, Honolulu, 2004.
25. S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, and P. Steinmetz, *Corrosion Science*, **44** (12), 2737-2756 (2002).
26. A. M. Lafront, W. Zhang, S. Jin, R. Tremblay, D. Dubé, and E. Ghali, *Electrochimica Acta*, **51** (3), 489-501 (2005).
27. P. Schmutz, S. Virtanen, L. Kocher, and P. J. Uggowitzer, in "Corrosion and Corrosion Prevention of Low Density Metals and Alloys" (B. A. Shaw, ed.), ECS Proceedings, Vol. 2000-23, Pennington, 2000.
28. Q. Q. Zhang and Z. Y. Cao, in "2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering, MACE2010", p. 3738-3741, 2010.
29. G. L. Song and A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, **1** (1), 11-33 (1999).
30. G. Song, A. Atrens, X. Wu, and B. Zhang, *Corrosion Science*, **40** (10), 1769-1791 (1998).
31. A. López, C. Taltavull, B. Torres, E. Otero, and J. Rams, *Corrosion*, **69** (5), 497-508 (2013).

32. G. Song, *Corrosion of magnesium alloys*, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia (2011).
33. G. Song and A. Atrens, *Advanced engineering materials*, **5** (12), 837-858 (2003).
34. G. Song, A. Atrens, and D. StJohn, *Magnesium Technology 2001*, 254-262.
35. M. Mohedano, Vol. PhD, p. 345. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2011.
36. F. Czerwinski, *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*, InTech (2011).
37. C. Latkoczy, Y. Müller, P. Schmutz, and D. Günther, *Applied Surface Science*, **252** (1), 127-132 (2005).
38. M. Liu, P. J. Uggowitzer, A. V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G.-L. Song, and A. Atrens, *Corrosion Science*, **51** (3), 602-619 (2009).
39. P. Kolby, 1994.
40. M. Esmaily, M. Shahabi-Navid, N. Mortazavi, J. E. Svensson, M. Halvarsson, M. Wessén, A. E. W. Jarfors, and L. G. Johansson, *Materials Characterization*, **95** (0), 50-64 (2014).
41. D. B. Blücher, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, M. Rohwerder, and M. Stratmann, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (12), B621-B626 (2004).
42. M. Jönsson, D. Persson, and R. Gubner, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (11), C684-C691 (2007).
43. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and S. Feliú Jr, *Electrochimica Acta*, **53** (27), 7890-7902 (2008).
44. M. Jönsson, D. Thierry, and N. LeBozec, *Corrosion Science*, **48** (5), 1193-1208 (2006).
45. Y. Wang, M. Xia, Z. Fan, X. Zhou, and G. E. Thompson, *Intermetallics*, **18** (8), 1683-1689 (2010).
46. R. Arrabal, J. M. Mota, A. Criado, A. Pardo, M. Mohedano, and E. Matykina, *Surface and Coatings Technology*, **206** (22), 4692-4703 (2012).
47. G. Song, A. Atrens, D. S. John, X. Wu, and J. Nairn, *Corrosion Science*, **39** (10-11), 1981-2004 (1997).
48. J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, and W. Ke, *Electrochimica Acta*, **52** (9), 3299-3309 (2007).
49. S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz, and P. Steinmetz, *Corrosion Science*, **45** (12), 2741-2755 (2003).
50. R. Arrabal, A. Pardo, M. C. Merino, S. Merino, M. Mohedano, and P. Casajus, *Materials and Corrosion*, **62** (4), 326-334 (2011).
51. R. Arrabal, A. Pardo, M. C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, P. Casajus, and G. Garces, *Corrosion*, **68** (5), 398-410 (2012).
52. D. Eaves, G. Williams, and H. N. McMurray, *Electrochimica Acta*, **79** (0), 1-7 (2012).

Discusión integradora Publicaciones I, II y III

a) Efecto del procesado en estado semi-sólido en la microestructura

Aleación A356

El procesado en estado semi-sólido, en todas sus modalidades, se basa en trabajar el material en la región bifásica bajo agitación constante, generalmente electromagnética, donde la mezcla posee propiedades tixotrópicas lo que le confiere numerosas ventajas en comparación con los métodos de moldeo convencionales (Sección 1.4.2).

Tanto las microestructuras resultantes, generalmente globulares y refinadas, como las correspondientes propiedades del material dependen en gran medida de la naturaleza de la mezcla en la región bifásica, que a su vez está determinada por parámetros tales como la fracción en volumen de sólido, velocidad, tipo de agitación, temperatura y tiempo de permanencia en el que se mantiene en dicha región.

Los primeros estudios en este campo fueron realizados en el MIT por el grupo liderado por Spencer en el sistema Sn-Pb [132]. Demostraron que en la región semisólida la fracción de metal en estado sólido puede poseer dos tipos de morfología, o bien en forma de dendrita degenerada o de roseta, pero que, si se mantiene en dichas condiciones el tiempo necesario, éstas evolucionan a formas más esféricas con el fin de minimizar su energía interfacial. Además, observaron que esta transición ocurre más rápidamente al aumentar la velocidad de cizalla determinada por la agitación. La morfología de roseta ha sido observada también por otros autores como por ejemplo Smith y Vogel en los sistemas Al-Si y Al-Cu respectivamente [61]. Obviamente, otros parámetros como el tamaño o la densidad de partículas también se ven afectados por la velocidad de agitación.

Actualmente existen tres posibles mecanismos basados en la convección forzada que explican tanto el cambio morfológico de las partículas dendríticas a esféricas como el refinamiento microestructural. Estos son: fragmentación de brazos dendríticos, refundición de los brazos dendríticos y mecanismos de crecimiento controlado (sección 1.3).

En el caso de la aleación A356 empleada en este trabajo, el procesado en estado semi-sólido se obtiene una microestructura globular de fase α -Al, situándose el Si eutéctico y los compuestos intermetálicos en los espacios interglobulares (Figura 46). El mecanismo de

esferoidización responsable no ha sido objeto de estudio en el presente trabajo, pero, a la vista de los resultados, se puede concluir que tanto la velocidad de agitación como el tiempo de permanencia en la región semisólida han sido los adecuados.

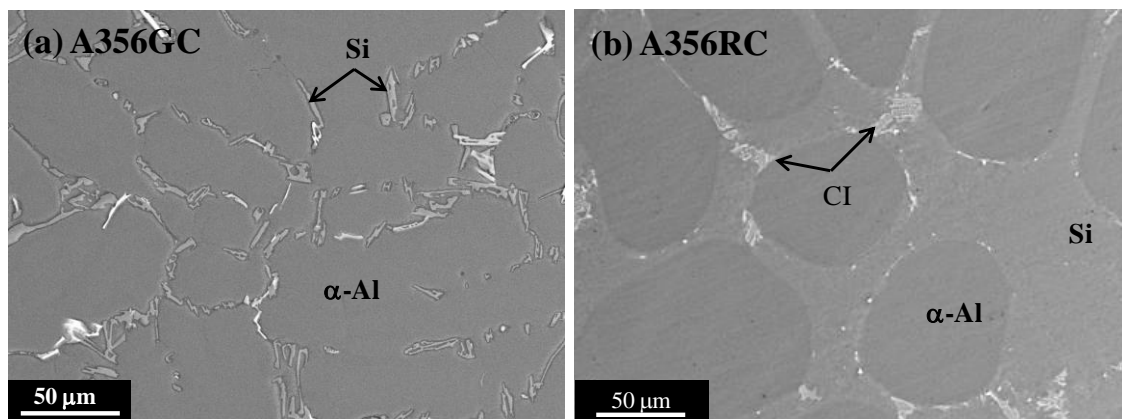


Figura 46 Micrografías SEM de la aleación A356 procesada por (a) moldeo por gravedad y (b) rheocasting

Actualmente existe un elevado número de trabajos que se centran en el estudio de la globularidad de aleaciones Al-Si [133-136] ya que es uno de los parámetros determinantes de la calidad de la pieza final. Por ejemplo, las microestructuras globulares más refinadas (diámetro < 100 μm) pueden permitir el llenado de moldes con geometrías complejas de forma homogénea alcanzando todos los resquicios y disminuyendo considerablemente el grado de porosidad y cantidad de defectos. Además, la presencia de dendritas favorece los fenómenos de macrosegregación que generan materiales con propiedades no homogéneas [137]. Sin embargo son muy pocos los trabajos que se centran en el efecto del procesado en estado semi-sólido en la morfología y composición de los compuestos intermetálicos, factores determinantes en el comportamiento a corrosión. Por esta razón, en las Publicaciones I y II se realizó una completa caracterización de los mismos con el fin de dilucidar su influencia en las propiedades de los materiales obtenidos por la vía semisólida.

El empleo de las técnicas SEM, TEM, EDS, SBSEM y SKPFM ha permitido en la aleación A356RC, obtenida por *rheocasting*, la identificación de las mismas fases secundarias que en la aleación de moldeo A356GC, pero con ciertas diferencias en su morfología y composición como consecuencia de la agitación e historia térmica empleada durante el procesado. De este modo, el Si eutéctico se presenta de forma fibrosa y refinada y no como gruesas placas o agujas (Figura 47), y los compuestos intermetálicos cambian su proporción relativa, disminuyendo la cantidad de β -AlFeSi y aumentando la de π -AlFeSiMg. Otros cambios significativos ocurren a nivel composicional, observándose un menor contenido de Fe en los

intermetálicos π -AlFeSiMg (de ~4,1 a ~2,2 % at. Fe) y un mayor contenido en Si en solución sólida en la fase α -Al (de ~1,3 a ~1,6 % at. Si) y que son los responsables de las variaciones observadas en las medidas por SKPFM.

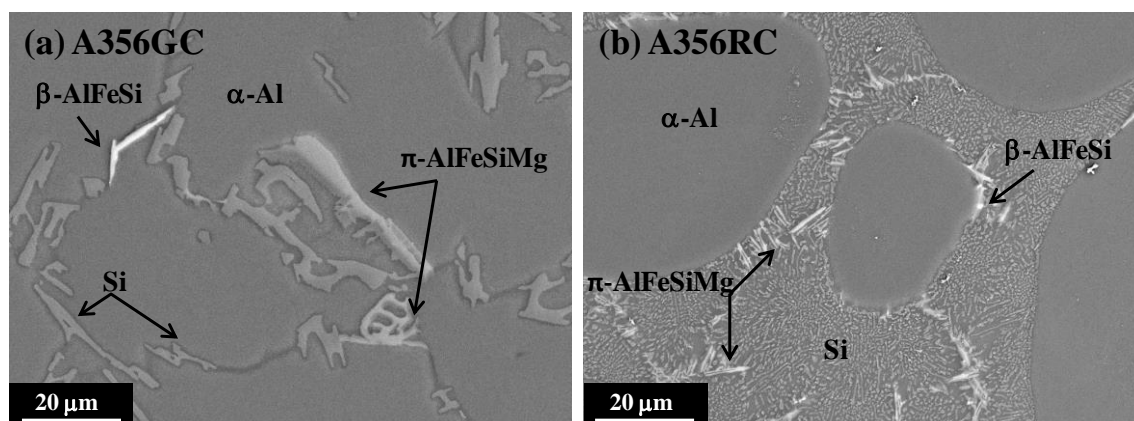


Figura 47 Micrografías SEM de la aleación A356 procesada por (a) moldeo por gravedad y (b) rheocasting

La Tabla 13 recoge las principales características tanto de composición como morfológicas de los constituyentes identificados en las aleaciones Al-Si estudiadas.

Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad que existe en el diseño y procesado de aleaciones en estado semi-sólido de controlar los cambios producidos no sólo en la fase mayoritaria, sino también en otros microconstituyentes.

Tabla 13 Características de las fases identificadas en las aleaciones A356GC y A356RC

Fase	Parámetros cristalográficos	Morfología		Potencial superficial (mV)	
		A356GC	A356RC	A356GC	A356RC
α -Al	Cúbico, $Fm\bar{3}m$ [129]	Dendrítica	Globular	0	0
Si	Cúbico, $Fd\bar{3}m$ [129]	Gruesas placas o agujas	Fibrosa Globular*	~310	~270
Mg_2Si	Cúbico, $Fm3m$ [138]	Globular	Globular	-	~-85
β - Al_5FeSi	Monoclínico, Pe	Gruesas agujas	Agujas refinadas	~395	~330
α -AlFeSi*	Hexagonal, $P63/mmc$	-	Estructura coral	-	~350
π -AlFeSiMg	Hexagonal, $P\bar{6}2m$	Escritura china	Escritura china	~210	~130

*Identificados en la aleación A356RCT6

Aleación AZ91

En el caso de la aleación AZ91, el procesado en estado semi-sólido induce cambios microestructurales semejantes a los encontrados en la aleación de aluminio, pero con ciertas particularidades (Publicación III). De forma análoga, en lugar de formarse una microestructura dendrítica y segregada de fase primaria, típica de la aleación de moldeo (Figura 48a,c), se obtiene una microestructura globular libre de segregación al favorecerse los procesos de difusión durante la etapa de agitación a elevadas temperaturas (Figura 48b,d). Pero en este caso, la morfología del eutéctico refinado difiere considerablemente de las pequeñas fibras de Si eutéctico de la aleación A356. En la aleación AZ91, el eutéctico pasa de formar partículas independientes de fase β a crear una red continua e interconectada alrededor de cada uno de los glóbulos de fase α -Mg. El cambio del método de procesado produce también un aumento en la fracción de área de fase β (de ~ 8 a ~ 11 %) lo que se puede asociarse al temple realizado desde la región bifásica del diagrama en la aleación semi-sólida. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Esmaily en una aleación AM50 producida por *rheocasting* [139]. En cuanto a las inclusiones Al-Mn se observa una ligera disminución en su cantidad y un aumento del tamaño de las mismas, debido a la limitada nucleación y favorecido crecimiento de este tipo de partículas durante el procesado semi-sólido. Estas partículas, de estequiometría variada, muestran un contenido en Fe similar a las encontradas en la aleación de moldeo ($< 0,65$ % at.), pero tienden a tener una menor relación Mn/Al. La Tabla 14 recoge las principales características de las fases identificadas en las aleaciones AZ91GC y AZ91RC.

Conviene mencionar en este punto que la microestructura de la aleación AZ91 varía significativamente en función de la vía semi-sólida empleada. Así por ejemplo, los procesos *Rheometal* y *SIMA* [139, 140] dan lugar a microestructuras menos y más globulares, respectivamente, comparadas con las encontradas en este trabajo.

El hecho de que la diferencia de potencial de la fase β sea mayor en el material semi-sólido que en el de moldeo puede deberse a dos factores:

- (i) Mayor contenido en Al en la fase β en la aleación AZ91RC (30 % at.) que en la AZ91GC (25% at.). Estas concentraciones difieren de la cantidad teórica de Al en la fase β (37,7 % at.) debido al efecto matriz en los análisis EDS y posiblemente al enfriamiento en condiciones de no equilibrio en ambos casos.

- (ii) Menor contenido en Al (menor segregación) en la fase α próxima a la fase β en la aleación AZ91RC (8 % at.) que en AZ91GC (15 % at.).

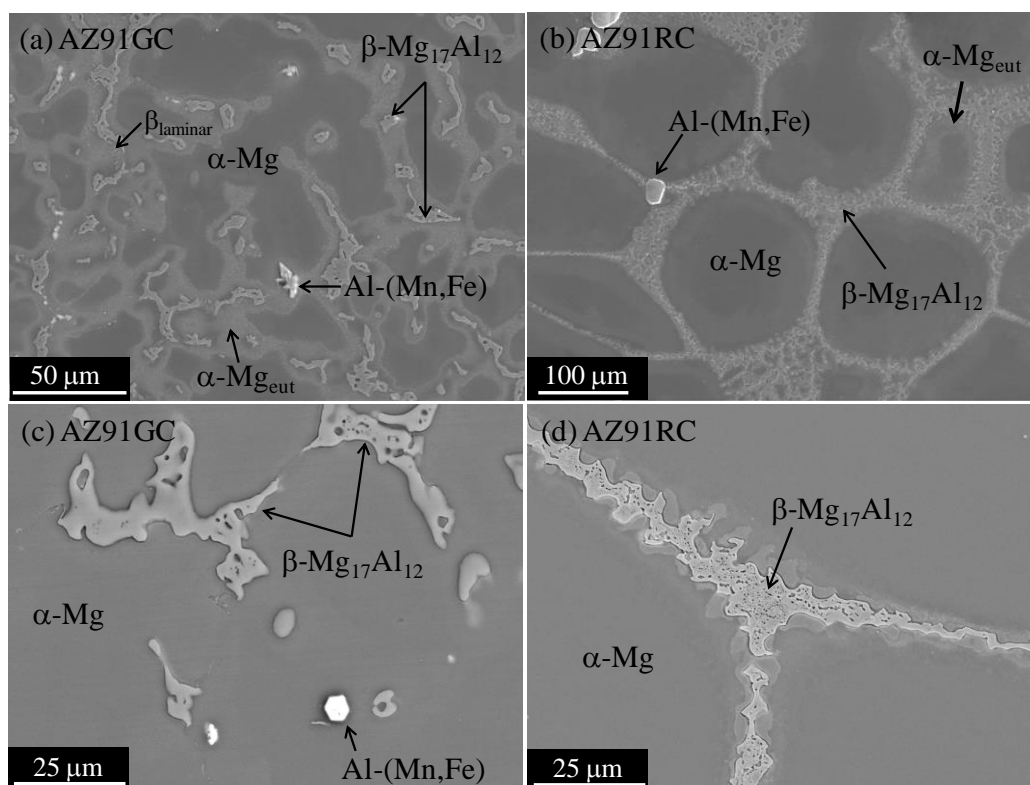


Figura 48 Micrografías SEM de la aleación AZ91 procesada por (a,c) moldeo por gravedad y (b,d) rheocasting

Tabla 14 Características de las fases identificadas en las aleaciones AZ91GC y AZ91RC

Fase	Parámetros cristalográficos	Morfología		Potencial superficial (mV)	
		AZ91GC	AZ91RC	AZ91GC	AZ91RC
α -Mg	Hexagonal, $P6_3/mmc$ [141]	Dendrítica	Globular	0	0
β -Mg ₁₇ Al ₁₂	Cúbica, $I\bar{4}3m$ [141]	Partículas aisladas	Red continua	~60	~180
Al-Mn	Hexagonal	Poligonal	Poligonal	~400	~230

En el caso de las inclusiones Al-Mn, los mayores valores de potencial superficial observados en la aleación de moldeo pueden deberse a la formación de compuestos con una mayor relación Mn/Al, como por ejemplo el Al₂Mn₃ en la aleación AZ91GC comparado con el

Al_3Mn_2 identificado en la AZ91RC. Sería necesario un estudio estadístico más completo con objeto de verificar dicha hipótesis.

A la vista de los resultados descritos, recogidos en las Publicaciones I, II y III, se puede concluir que existe un elevado número de características morfológicas y composicionales que se ven modificadas como consecuencia del procesado en estado semi-sólido. Los resultados obtenidos complementan la información, hasta ahora escasa, relacionada con este tipo de aleaciones, siendo su principal contribución, la detallada caracterización de los compuestos intermetálicos en la aleación A356 y de la fase β en la aleación AZ91. Como resultados más relevantes destaca el refinamiento microestructural observado en la aleación A356 y el cambio morfológico de la fase β .

b) Efecto de la microestructura en el comportamiento a la corrosión

Aleación A356

La microestructura es, junto a la composición, uno de los parámetros determinantes del comportamiento a la corrosión de los metales. En el caso de las aleaciones Al-Si expuestas a medios salinos el ataque por corrosión es de tipo localizado, iniciándose con la formación de picaduras en la región eutéctica y progresando de forma generalizada cuando se produce la repasivación de las picaduras [11]. Tradicionalmente, se ha considerado al Si como principal responsable del fenómeno de corrosión de este tipo de aleaciones ya que, además de presentar un comportamiento catódico frente a la matriz de Al, su morfología de agujas o placas afiladas rompe la continuidad de la capa pasiva de alúmina, actuando como puntos débiles de la misma. Así por ejemplo, en el estudio de la aleación A356 procesada por *rheocasting* y *thixoforming*, Tahamtan [142, 143] observó un aumento considerable en la resistencia a la corrosión comparadas con la aleación de moldeo, asociando dicha mejora a la morfología refinada del Si, que favorece la formación de una capa pasiva más uniforme, y a la disminución en la relación de áreas cátodo/ánodo. Park [144] y Yu [145] utilizaron argumentos similares en aleaciones A356-T6 (*rheocasting*) y A357 (*thixomforming*). Por tanto, el papel que juega el Si en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Si parece determinante.

Sin embargo, los resultados recogidos en las Publicaciones I y II, donde se incluyen estudios gravimétricos, electroquímicos y de caracterización avanzada no coinciden en su totalidad

con dichas observaciones, sugiriendo una importancia mayor de los compuestos intermetálicos ricos en Fe. Este razonamiento se basa en dos factores. Por un lado, el Si, a pesar de tener un comportamiento catódico frente a la matriz, presenta una elevada capacidad para ser polarizado, lo que disminuye considerablemente la intensidad de los pares galvánicos formados [16]. Y, por otro, el Fe es una impureza habitual en las aleaciones de Al, formando compuestos intermetálicos con elevada actividad electroquímica derivada del marcado carácter catódico de este elemento [146]. Este papel determinante del Fe se observa regularmente en aleaciones Al-Cu [146], sin embargo el número de estudios que se centran en su efecto en aleaciones Al-Si es muy escaso, de ahí la incertidumbre existente.

Esta mayor importancia de los CI ha sido evidenciada claramente mediante estudios de caracterización de inicio de ataque. Así por ejemplo, la Figura 49 muestra que el inicio de ataque ocurre de forma localizada en la intercara entre los compuestos intermetálicos ricos en Fe (α -AlFeSi, β -AlFeSi y π -AlFeSiMg) y la matriz de α -Al como consecuencia de la formación de pares galvánicos, permaneciendo el Si eutéctico intacto tanto en la aleación de moldeo (A356GC) como en la de semi-sólido (A356RC). Esto no quiere decir sin embargo, que el Si no intervenga en el mecanismo de corrosión. De hecho, las gruesas placas de Si acicular, presentes en la aleación de moldeo, afectan negativamente a la capacidad protectora de la capa pasiva de alúmina, siendo este efecto más pronunciado que el producido por el Si fibroso y refinado en la aleación semisólida.

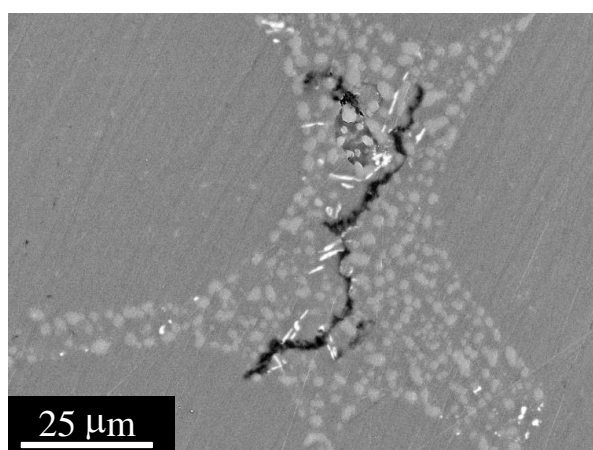


Figura 49 Micrografía SEM de la aleación A356RC T61 después de inmersión en NaCl 3,5 % en masa durante 6 h

El estudio realizado por 3D del inicio de ataque (Figura 50) permite observar más claramente como los CI actúan como guías del proceso de corrosión, ya que se forman caminos estrechos en las inmediaciones de los mismos por donde progresa la corrosión, favoreciendo la

formación de picaduras. La Figura 51 muestra la sección transversal de la aleación A356 procesada por ambos métodos tras ser sometida a un ensayo de corrosión en ambiente salino. En ella se observa que la aleación de moldeo presenta picaduras de mayor profundidad en comparación con las detectadas en la aleación procesada en estado semi-sólido, lo que pone de manifiesto que el proceso de globulización mejora la resistencia a la corrosión de esta aleación.

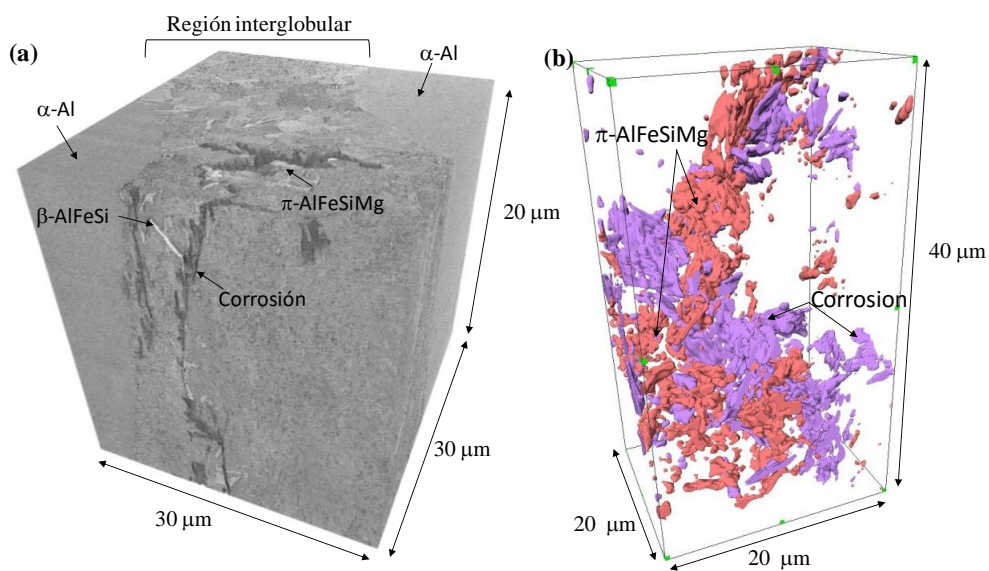


Figura 50 Reconstrucción 3D por *serial block-face scanning electron microscopy* (a) en escala de grises y (b) segmentado en color, del inicio de ataque de la aleación A356RC después de inmersión en NaCl 3,5 % en masa durante 6 h

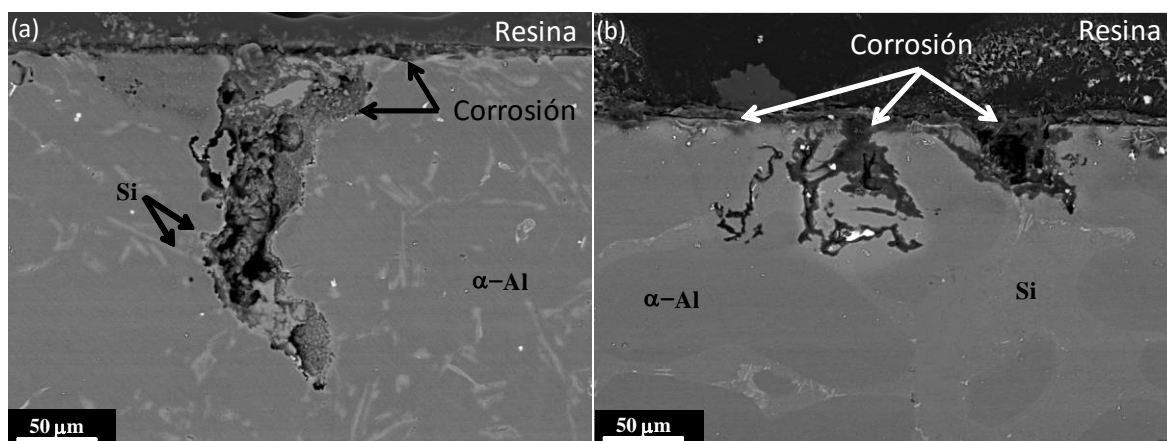


Figura 51 Micrografía SEM de la sección trasversal de la aleación (a) A356GC y (b) A356RC tras 14 d de inmersión en NaCl 3,5 % masa

A partir de los datos recogidos en la Publicación I es posible concluir que el cambio de método de procesado en la aleación A356 de moldeo a procesado en estado semi-sólido

mejora en el comportamiento a la corrosión. En concreto, la velocidad de corrosión, calculada a partir de ensayos gravimétricos, se reduce en un ~60 %. Así mismo, los ensayos electroquímicos demuestran una mayor capacidad de repasivación en la aleación A356RC.

Las Figuras 52 y 53 representan a modo de resumen los mecanismos de corrosión propuestos para las aleaciones A356GC y A356RC en medio salino, donde se observa que el inicio del ataque tiene lugar en la intercara entre CI ricos en Fe y la matriz α -Al, progresando posteriormente alrededor de los CI próximos entre sí. Las picaduras que se forman son de menor profundidad y repasivan más rápidamente en el caso de la aleación A356RC, lo que se ha asociado a:

- La menor intensidad de los pares galvánicos formados entre los CI y la matriz (Tabla 13) en la aleación A356RC debido a su menor y mayor contenido en Fe y Si, respectivamente.
- El menor tamaño de los CI ricos en Fe en la aleación A356RC que inhibe parcialmente el avance del proceso de corrosión.
- La formación de una capa pasiva con capacidad protectora mejorada debido a la mayor homogeneidad microestructural en la aleación A356RC.

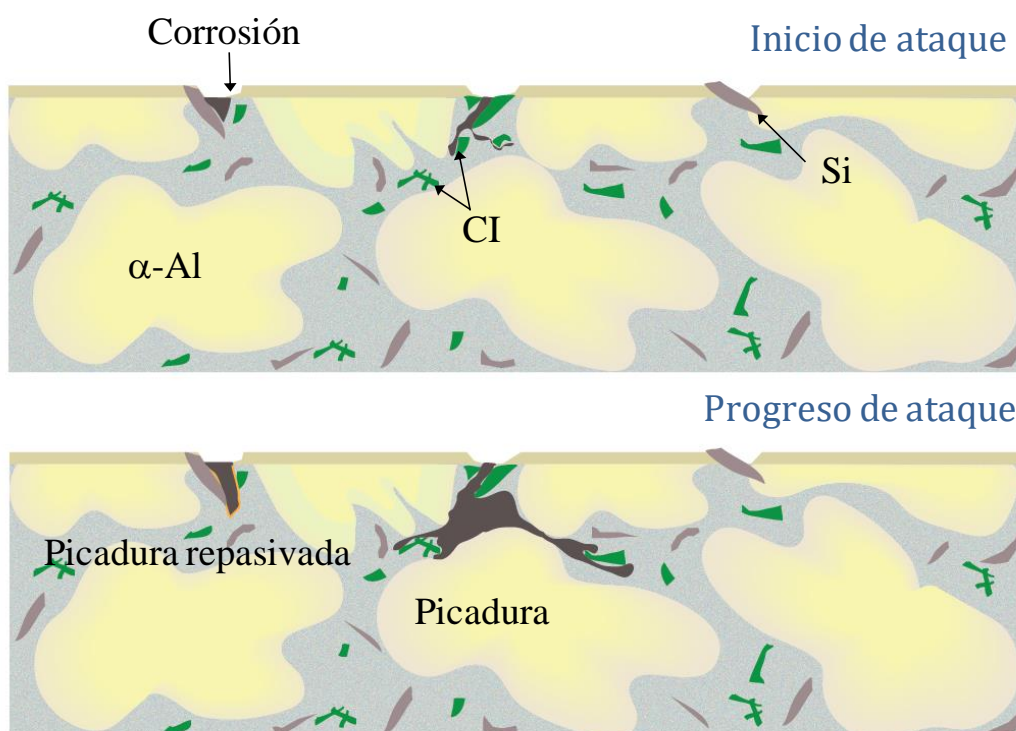


Figura 52 Representación esquemática del mecanismo de corrosión propuesto para la aleación A356GC

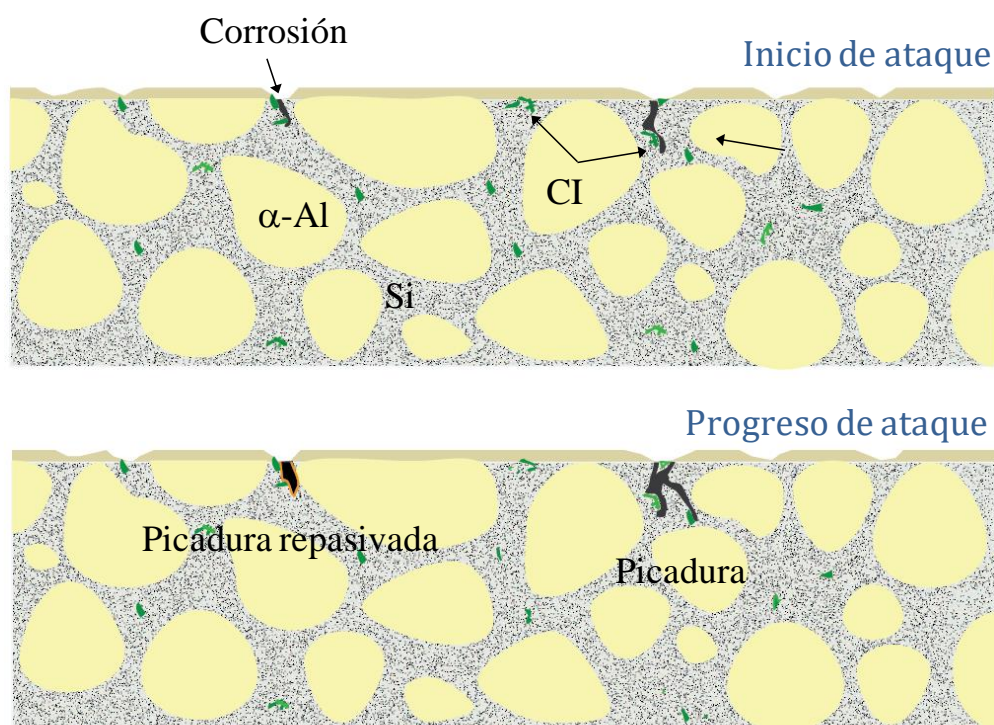


Figura 53 Representación esquemática del mecanismo de corrosión propuesto para la aleación A356RC

Aleación AZ91

Con objeto de entender el comportamiento a la corrosión de aleaciones de Mg en aplicaciones de la industria del transporte es habitual realizar estudios con soluciones salinas ($\sim 3,5\%$ en masa de NaCl) que simulan las condiciones agresivas en zonas costeras y en carreteras que contienen sales de deshielo. En estas soluciones, la velocidad de corrosión de las aleaciones de Mg es habitualmente superior a $\sim 0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ($\sim 1 \text{ mm año}^{-1}$). Hasta la fecha, no se ha encontrado ningún elemento aleante que sea capaz, en solución sólida, de mejorar la velocidad de corrosión mostrada por el Mg de alta pureza (HP-Mg) [33]. Éste último presenta una velocidad de corrosión entre $0,12\text{-}0,24 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y se utiliza habitualmente como material de referencia en estudios de corrosión. Es importante no confundir el Mg de alta pureza, HP-Mg, con el Mg comercial o de baja pureza (CP-Mg o LP-Mg), cuya velocidad de corrosión puede ser más de 50 veces superior (Tabla 15).

La aleación AZ91 fabricada tanto por moldeo convencional como moldeo por inyección o *die casting* es, de entre las aleaciones de Mg, una de las más utilizadas en la industria debido a su buena resistencia a la corrosión comparada con otras de diferentes series. Por esta razón, ha sido ampliamente estudiada en diferentes medios clorurados, alcanzando valores de velocidad de corrosión mínimos y máximos de $0,09$ y $2,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Sin embargo, existen muy pocos

datos de la aleación AZ91 obtenida por vía semi-sólida, presentando valores que oscilan entre 0,01 y 0,12 mg cm⁻² d⁻¹ dependiendo del medio de ensayo. El mejor resultado corresponde al obtenido en el presente trabajo, siendo unas 100 veces mejor que el de la aleación convencional (1,10 mg cm⁻² d⁻¹). Teniendo en cuenta que se ha empleado un proceso a nivel de planta piloto es de esperar todavía mejores resultados en el futuro con la optimización del proceso.

Tabla 15 Velocidades de corrosión de aleaciones de Mg en diferentes medios

Aleación	Método de fabricación	Medio	V _{corr} (mg cm ⁻² d ⁻¹)	Ref
LP Mg	As cast	1 N NaCl (pH 11)	24	[147]
HP Mg	As cast		0,52	[147]
Mg-2%Al	As cast		52	[147]
Mg-9%Al	As cast		46	[147]
AZ91D	<i>Die cast</i>		0,3-2,6	[147]
AZ91	As cast	5% NaCl	1-2	[54]
Mg1Al	As cast		~2,4	[148]
Mg5Al	As cast		~100	[148]
Mg10Al	As cast		~130	[148]
Mg22Al	As cast		~5	[148]
Mg41Al	As cast		~0	[148]
HPMg	As cast	3,5%NaCl, Mg(OH) ₂	0,12-0,24	[149]
AZ91D	Moldeo por gravedad	3,5% NaCl	1,10	Publicación III
AZ91D	<i>Rheocasting</i>		0,01	Publicación III
AZ91D	<i>Die cast</i>		1,4	[52]
AZ31	<i>Wrought</i>		5,5	[150, 151]
AZ80	<i>As cast</i>		0,074	[150, 151]
AZ80	Extrusión		0,2	[152]
AZ91D	<i>As cast</i>		0,089	[150, 151]
Mg-9Al	<i>As cast</i>		4,4	[153]
AZ91-0,7Nd	Extrusión		0,18	[154]
AZ91-1,4Nd	Extrusión		0,5	[154]
Cast HP Mg	<i>As cast</i>		3% NaCl	0,4
Cast HP Mg	<i>As cast</i>	0,8		[49]
HPMg,1d 550 °C	<i>As cast</i>	3,6		[49]
HPMg,2d 550 °C	<i>As cast</i>	4,5		[49]
Mg-0.5Al	<i>As cast</i>	20		[49]
Mg-1Al	<i>As cast</i>	20		[49]
Mg-2Al	<i>As cast</i>	40		[49]
Mg-4Al	<i>As cast</i>	40		[49]
Mg-6Al	<i>As cast</i>	40		[49]
Mg-9Al	<i>As cast</i>	40		[49]
Mg-12Al	<i>As cast</i>	50		[49]
AZ91D	<i>High pressure die casting</i>	0,1 M NaCl	0,048	[155]
AZ91D	<i>Thixomoulding</i>		0,016	[155]
AZ91D	<i>Twin roll casting</i>		0,067	[155]
Pure Mg	<i>As cast</i>	Agua pH 8,2	0,25	[156]
AZ91D	<i>Die cast</i>		0,18	[156]
SSP AZ91D	Procesado Semi-sólido		0,12	[156]

En general, es posible afirmar que la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg aumenta con el contenido en Al (sección 1.3.2) debido a la formación de una mayor proporción de fase β que puede actuar como una barrera contra el avance de la corrosión. Este efecto barrera fue comentado por primera vez por Lunder [54] y popularizado posteriormente por Song [45], quien afirma que la fase β presenta dos comportamientos contrapuestos y su efecto positivo o negativo neto en el comportamiento a corrosión depende de su fracción en volumen. Pequeñas fracciones aceleran el proceso de corrosión ya que la fase β únicamente actúa como cátodo, mientras que mayores fracciones frenan el proceso ya que ésta actúa como una barrera contra el avance de la corrosión. Existen otros muchos autores que han identificado este efecto en aleaciones Mg-Al [53, 150, 155, 157, 158]. Uno de los mejores ejemplos de este efecto barrera se encuentra en un artículo altamente citado y que fue publicado por Pardo en la revista *Electrochimica Acta* [151]. Resultados recientes demuestran que todavía existen ciertos matices a tener en cuenta sobre el efecto de la fase β [48, 159]. Así por ejemplo, adicionalmente a la fracción en volumen de fase β , es necesario tener en cuenta su morfología, composición y tamaño de grano de fase α -Mg circundante.

Los resultados recogidos en la Publicación III demuestran que la mejora tan sumamente significativa obtenida con el procesado en estado semi-sólido se debe al drástico cambio morfológico y refinamiento sufrido por la fase β , ya que su fracción en área sólo muestra un aumento del 3 % en comparación con la aleación de moldeo. Más concretamente, la fase β pasa a formar una red continua e interconectada que rodea a la fase α -Mg limitando el avance del ataque, ya que cada uno de los glóbulos α -Mg queda prácticamente aislado con respecto a otros.

Mathieu [156], estudiando la aleación AZ91 también observó una mejora con el procesado semi-sólido aunque no fue tan significativa como la presentada en este trabajo, lo que puede deberse al menor grado de refinamiento y continuidad de la fase β y a que utilizó la aleación obtenida por *die casting* como referencia, que habitualmente presenta un mejor comportamiento que las de moldeo convencional.

Como ya se comentó en el capítulo de la introducción, el inicio de ataque por corrosión en la aleación AZ91 comúnmente se produce en la intercara β -Mg₁₇Al₁₂/ α -Mg, aunque en ocasiones se ha identificado el centro de la fase α -Mg como localización susceptible al ataque debido al menor contenido en Al en solución sólida derivado de fenómenos de

segregación composicional. Este es el caso observado en las aleaciones objeto de estudio (Figura 54). Sin embargo, en la aleación AZ91RC también se observa ataque en la intercara β -Mg₁₇Al₁₂/ α -Mg (Figura 54). Este hecho posiblemente debe asociarse a la formación de pares galvánicos más intensos entre β -Mg₁₇Al₁₂/ α -Mg tal y como sugerían los resultados obtenidos por SKPFM. Hasta la fecha, este mayor o menor efecto catódico de la fase β , asociado a cambios composicionales, ha pasado desapercibido por otros autores y puede considerarse como de gran utilidad cuando se diseñen futuras aleaciones Mg-Al. Así por ejemplo, sería interesante estudiar elementos aleantes que se incorporen a la fase β capaces de disminuir su carácter catódico.

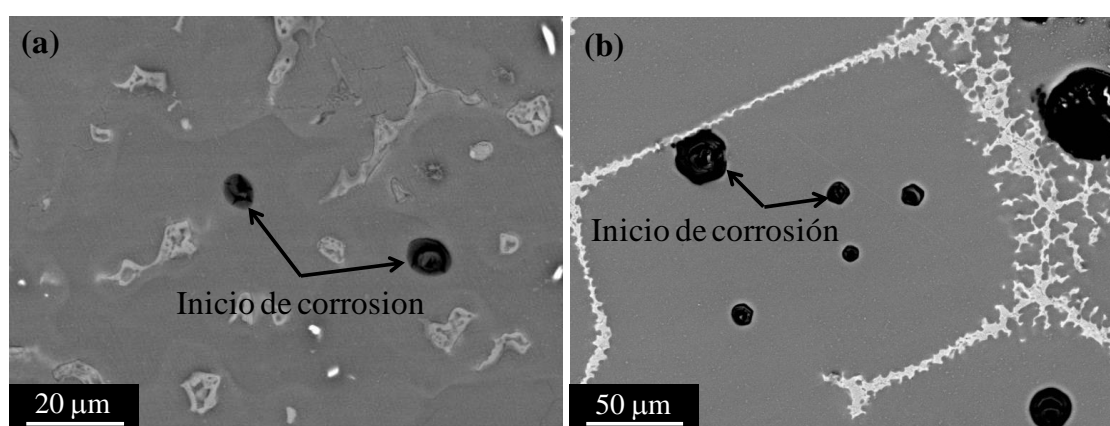


Figura 54 Micrografías SEM del inicio de ataque tras 1 h de inmersión en solución acuosa NaCl 3,5 % en masa de las aleaciones de magnesio (a) AZ91GC y (b) AZ91RC

En la actualidad, existe cierta controversia en torno al efecto de las inclusiones Al-Mn en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Mg-Al. Algunos autores defienden que estas inclusiones pueden actuar como cátodos efectivos [160, 161], mientras que otros consideran que estas inclusiones se pasivan influyendo mínimamente en el proceso de corrosión [49, 53]. Su efecto positivo o negativo no es generalizable a todas las aleaciones y depende de varios factores:

- Composición: la relación Al/Mn varía en función de la estequiometría de la inclusión, modificando la diferencia de potencial de la misma con respecto a la matriz (ver Publicación III).
- Procesado: en función de la temperatura y velocidad de solidificación es posible que se formen inclusiones Al₈Mn₅ con un núcleo rico en Fe que resulta muy perjudicial desde el punto de vista de la corrosión [49].

- Localización y medio: este tipo de inclusiones suelen localizarse en zonas ricas en Al, lo que disminuye la intensidad del par galvánico formado con la matriz circundante [162]. La capacidad de pasivación de estas partículas está determinada por su contenido en Al y el medio al que estén expuestas. Así por ejemplo, un pH elevado dificultará la estabilización de la capa pasiva, facilitando el comportamiento catódico de las inclusiones Al-Mn [35].

Los resultados obtenidos en la Publicación III muestran que las inclusiones Al-Mn no presentan ataque a su alrededor, lo que sugiere que no están actuando como cátodos activos. Sin embargo, basándose en resultados posteriores, recogidos en la Publicación V y que se discutirán más adelante, todo parece indicar lo contrario. Por tanto, lo más probable es que el fenómeno de micro-corrosión galvánica ocurra con la reacción catódica sobre las inclusiones Al-Mn y la reacción anódica sobre la fase α -Mg localizada a cierta distancia de las mismas, donde el contenido de Al en solución es menor.

En base a las observaciones previas, se ha propuesto el mecanismo de corrosión que se muestra en la Figura 55. La corrosión de la aleación de moldeo se inicia en el centro de la fase α -Mg donde el contenido en Al es menor, produciéndose la reacción catódica sobre las fases secundarias (β -Mg₁₇Al₁₂ y Al-Mn) localizadas a cierta distancia. El ataque progresa por la matriz α -Mg hasta que se ve impedido por la presencia de la fase β . En el caso de la aleación procesada en estado semi-sólido (Figura 56), el inicio del ataque ocurre tanto en el centro de la fase α -Mg como en la interfase β -Mg₁₇Al₁₂/ α -Mg y progresa posteriormente por la matriz α -Mg. Sin embargo, en este caso, la morfología continua de la fase β impide drásticamente que el ataque avance.

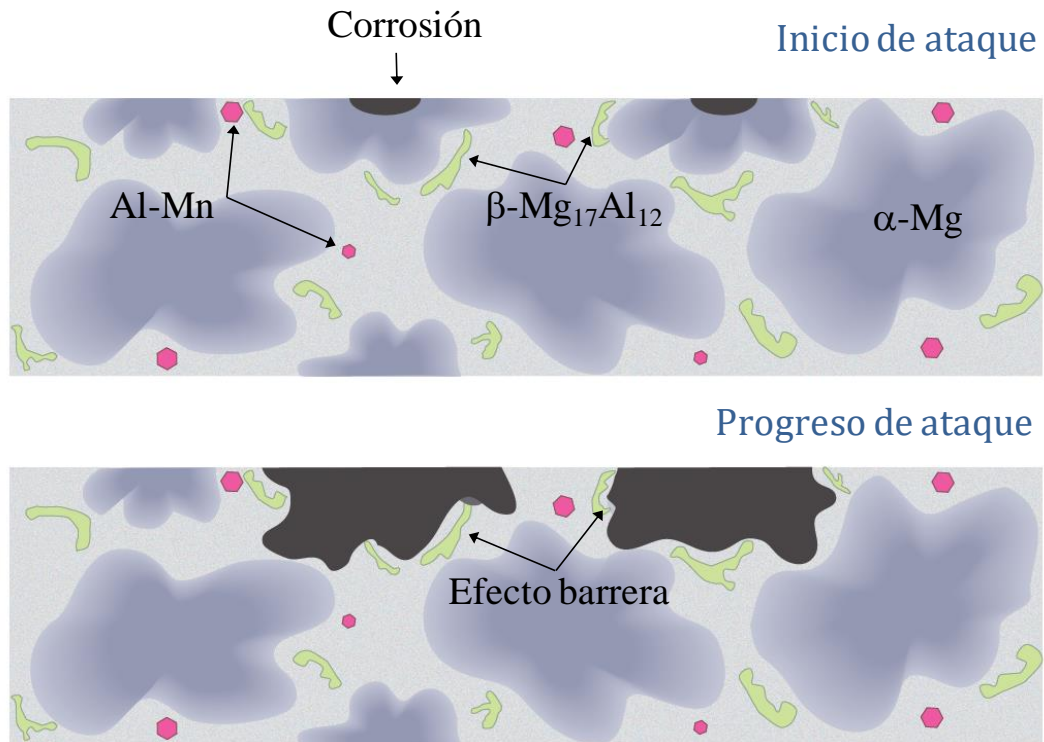


Figura 55 Representación esquemática del mecanismo de corrosión propuesto para la aleación AZ91GC

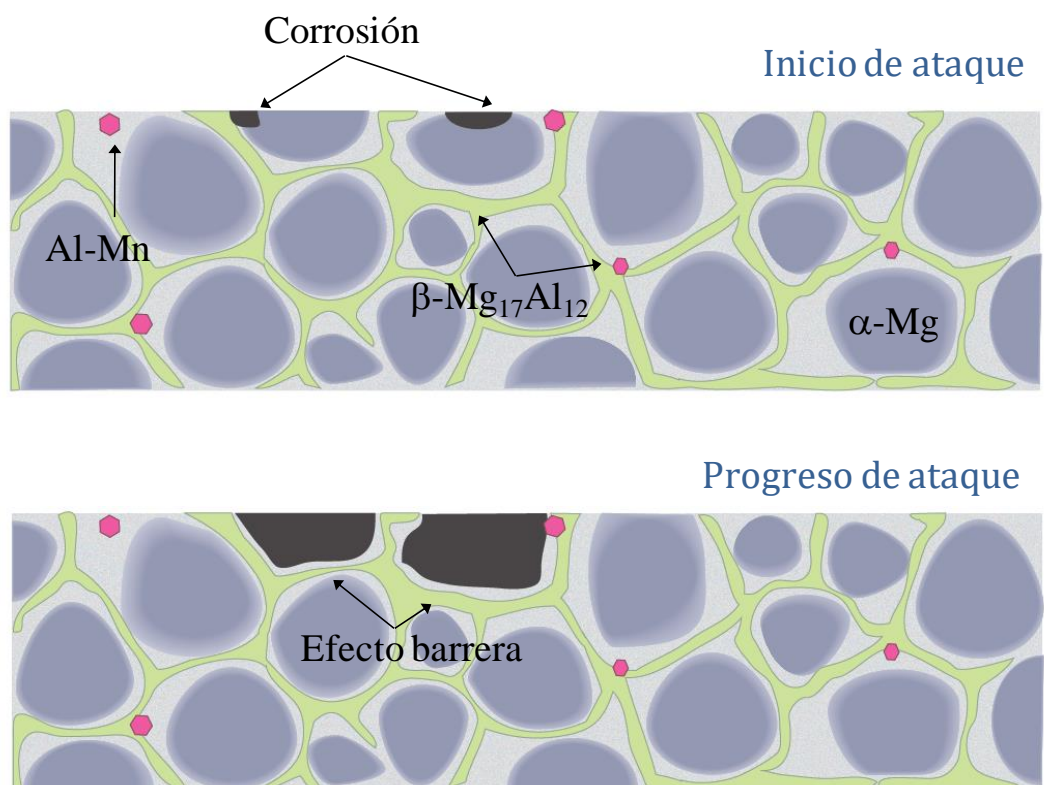


Figura 56 Representación esquemática del mecanismo de corrosión propuesto para la aleación AZ91C

c) Conclusiones

- En las Publicaciones I, II y III se ha realizado una completa caracterización de las aleaciones A356 y AZ91 fabricadas tanto por moldeo convencional como procesadas en estado semi-sólido. Además se ha correlacionado la microestructura con el comportamiento a corrosión en medio salino de cada una de las aleaciones.
- El resultado más relevante es que el procesado en estado semi-sólido permite refinar la microestructura y mejorar considerablemente el comportamiento a corrosión, alcanzando una mejora de ~60 % para la aleación A356 y de ~90 % AZ91.

El conocimiento adquirido permitirá diseñar nuevas aleaciones con potencial uso en la industria del transporte, siempre y cuando cumplan los requerimientos mecánicos necesarios.

4.2. Incorporación de Nd como aleante minoritario

Este capítulo recoge el efecto de pequeñas adiciones de Nd en la microestructura y comportamiento a la corrosión de las aleaciones de moldeo A356 y AZ91.

Este apartado recoge las publicaciones en las que han desembocado los resultados obtenidos así como una discusión integradora de los mismos.

Publicación IV: Microstructure and corrosion behaviour of A356 aluminium alloy modified with Nd

R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, M.C. Merino, A. Rivas
Materials and Corrosion **66** (6) (2015) 535–541 [doi: 10.1002/maco.201407674](https://doi.org/10.1002/maco.201407674)

Publicación V: Role of Nd on the microstructure and atmospheric corrosion behaviour of AZ91 as-cast magnesium alloy

R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, E. Matykina, M. Mohedano, M.C. Merino, A. Rivas, A. Maroto
Corrosion Science **97** (2015) 38-48 [doi: 10.1016/j.corsci.2015.04.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.04.004)

Publicación IV**Microstructure and corrosion behaviour of A356 aluminium alloy modified with Nd**

R. Arrabal ^{a,*}, B. Mingo ^a, A. Pardo ^a, M. Mohedano ^a, E. Matykina ^a, M.C. Merino ^a, A. Rivas ^b

^a *Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense, Madrid, 28040, Spain*

^b *Departamento de Aleaciones Ligeras, Fundación CIDAUT,
Parque Tecnológico de Boecillo, Boecillo, Valladolid, 47151, Spain*

**Corresponding author. Tel: 34 91 3945227; Fax: 34 91 3944357*

E-mail: rarrabal@ucm.es

ABSTRACT

The microstructure of a gravity-cast A356 aluminium alloy modified with 0.4% Nd and its corrosion behaviour in 3.5 wt.% NaCl solution is investigated. The addition of Nd refines the eutectic silicon and results in the formation of Nd-containing intermetallics, which show smaller potential differences relative to the α -Al matrix than the Fe-rich intermetallics in the unmodified alloy. In 3.5 wt.% NaCl solution, A356 and A356Nd alloys reveal localized corrosion attack at the Fe-rich/ α -Al interfaces, which is then followed by localized corrosion through the eutectic areas. A more refined microstructure and the presence of Nd-rich phases in the A356Nd alloy considerably improves its pitting corrosion resistance compared with the A356 alloy which shows severe pitting corrosion.

Keywords: aluminium; atomic force microscopy; chloride; neodymium; surface potential

1. INTRODUCTION

Hypoeutectic Al-Si alloys are widely used in transport applications, their good mechanical and corrosion properties dependant in great extent on the morphology and volume fraction of the main phase components (α -Al and Si) and intermetallic compounds.^[1] It is well known that silicon with a coarse flake shape leads to premature crack initiation and fracture in tension, thus being responsible for the low strength and ductility of unmodified Al-Si alloys;^[2] further, it can promote the localized corrosion of the alloys, as it makes the growth of a protective oxide layer difficult.^[3] In order to improve ductility and pitting corrosion resistance, refinement of eutectic silicon is carried out extensively in industry and is usually achieved by the addition of sodium or strontium to the melt or by quenching, mechanical stirring, electromagnetic stirring, ultrasonic treatment and application of an electric current during solidification.^[4]

However, one of the most important factors causing brittleness^[5] and sever localized corrosion^[6, 7] of the matrix is Al-Fe-Si intermetallic compounds commonly found in Al-Si alloys,^[8] especially stress-raising β -AlFeSi platelets (looking like needles in the transverse section) that are cathodic with respect to the aluminium rich matrix.^[5] The addition of magnesium and the subsequent formation of Mg_2Si and π -AlFeSiMg precipitates is commonly used as a very effective strengthening mechanism in Al-Si castings.^[2] However, from corrosion point of view, Mg_2Si phase is anodic relative to the aluminium matrix and may enhance localized corrosion,^[9] whereas π -AlFeSiMg behaves cathodically and leads to corrosion of the matrix near the periphery of the intermetallic particle,^[5, 6, 10] although their effect is less detrimental than that of Al-Fe-Si compounds due to the presence of magnesium.^[6]

Therefore, further improvement of corrosion resistance of these strategically important lightweight alloys is needed in order to benefit from their advanced use in automotive and aerospace industries. The addition of rare earths (RE) modifies the microstructure and improves the mechanical properties, thermal stability, electrical conductivity and corrosion resistance of aluminium alloys.^[11, 12] Rare earth elements also reduce hydrogen and oxygen contents, which helps to eliminate pores that form during the solidification process.^[13] In case of Al-Si alloys, rare earths additions refine both primary and/or eutectic silicon, resulting in improved overall performance.^[14-16] The modification is believed to result from an impurity-

induced twinning mechanism, although the process is quite intricate and is still under investigation.^[16]

To date, most of the studies concerning rare earth additions to Al-Si alloys have been focused on changes in the microstructure and mechanical properties.^[15, 17] However, the corrosion behaviour of hypoeutectic Al-Si alloys modified with RE remains largely unexplored. The aim of the present research is to investigate the effects of neodymium on the microstructure and corrosion behaviour of A356 gravity-cast alloy. Special attention is given to the role of intermetallics in the different stages of the corrosion process.

2 EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Materials

A356 (wt.%: Al 92.5, Si 6.83, Fe 0.153, Mn 0.0006, Mg 0.366, Ti 0.144, Zn <0.001, V 0.017, Sr 0.0004) and A356Nd (wt.%: Al 91.6, Si 7.4, Nd 0.38, Fe 0.223, Mn 0.0210, Mg 0.220, Ti 0.138, Zn <0.001, V 0.021, Sr <0.001) aluminium alloys were manufactured by Foundation CIDAUT (Spain) using a commercial A356 alloy that was heated to 720 °C and transferred into a steel mould (20 × 4 × 2 cm³) coated with a boron nitride layer. For preparation of the A356Nd alloy, pure Nd (99,9%, Metall Rare Earth Ltd., China), cut into small pieces and wrapped in an aluminium foil, was added to the melt and held for 30 min to ensure complete dissolution. The obtained gravity cast billets were finally sectioned into 2.5 mm thick specimens. The cited chemical compositions of tested aluminium alloys were determined by X-ray fluorescence (Pananalytical Axios).

2.2. Specimen preparation and characterization

Metallographic characterization of the alloy constituents was carried out following diamond finishing to 0.1 µm and Weck reagent etching (4 g potassium permanganate + 1 g sodium hydroxide + 200 mL deionised water). Specimens were examined using scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6400) equipped with energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis facility. Five arbitrary SEM micrographs (600 × 420 µm²) of each alloy analysed by Image J software were used for quantitative metallography. Philips X'Pert X-ray diffractometer (Cu K_α = 1.54056 Å) was used for phase composition analysis. Second phase particles in the alloys were examined using a JEOL 2000-FX transmission electron

microscope (TEM) operating at 200 keV. TEM specimens (perforated 0.1 mm-thick disks with a diameter of 3 mm) were prepared using a Gatan PIPS system with a small incident angle.

A Nanoscope IIIa MultiMode scanning Kelvin probe force microscope (SKPFM, Veeco-Digital Instruments) with a Pt coated (20 nm) Si tip working in tapping mode was used to obtain surface potential maps. SKPFM specimens were polished to a 0.1 μm diamond finish. Constant tip-to-sample distance was kept using a two-pass technique, first pass recording the topographic data in tapping mode and second pass following the same line with the tip lifted above the surface to a 100 nm height. Room temperature and a relative humidity in the range of 40–65% was maintained during all the measurements.

2.3. Corrosion tests

The electrochemical measurements were performed using a computer controlled AUTOLAB potentiostat (PGSTAT 30) and a three-electrode cell. The working area of the test material was defined as 1 cm^2 ; the counter and reference electrodes were graphite and silver/silver chloride (Ag/AgCl in 3 M KCl), respectively. Cyclic polarization curves were obtained for different immersion times in naturally-aerated 3.5 wt.% NaCl solution (22 °C, pH 6.5) at a scanning rate of 0.3 mV/s, starting from -150 mV vs. the open circuit potential (OCP); maximum current was limited to 5 mA/ cm^2 .

Gravimetric measurements of the specimens with a working area of $\sim 15 \text{ cm}^2$ were carried out before and after 14 days immersion in 3.5 wt.% NaCl using a Sartorius BP 211D scale (0.01 mg accuracy). The average corrosion rate was calculated after removal of corrosion products in aqueous mixture of 20 g/L chromic oxide and 50 mL/L phosphoric acid at 80 °C for 2-3 min. An average of at least three measurements is cited. Maximum pit depth and pit population density were measured using cross-sectional SEM micrographs and low magnification images, respectively. The pitting factor was determined according to the ASTM G1 standard [18], as the ratio between the deepest metal penetration and the average metal penetration.

The early stages of corrosion were studied on polished samples with a working area of $\sim 3 \text{ cm}^2$, following immersion in 100 mL of 3.5 wt. % NaCl naturally-aerated solution for up to 24 h. The morphology and composition of the corrosion products were characterized by

optical microscopy (Leica-Reichert MEF4 A/M) SEM and low-angle X-ray diffraction (Philips X'Pert diffractometer, Cu $K_{\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microstructure of the alloys

The complete microstructural characterization of A356 alloy has been carried out in our previous work.^[6] Apart from α -Al dendrites and coarse silicon flakes it typically contains three types of intermetallics (β -Al₅FeSi platelets, π -AlFeSiMg in the form of Chinese script and Mg₂Si globular type) located at the interdendritic spaces (**Fig. 1a**).

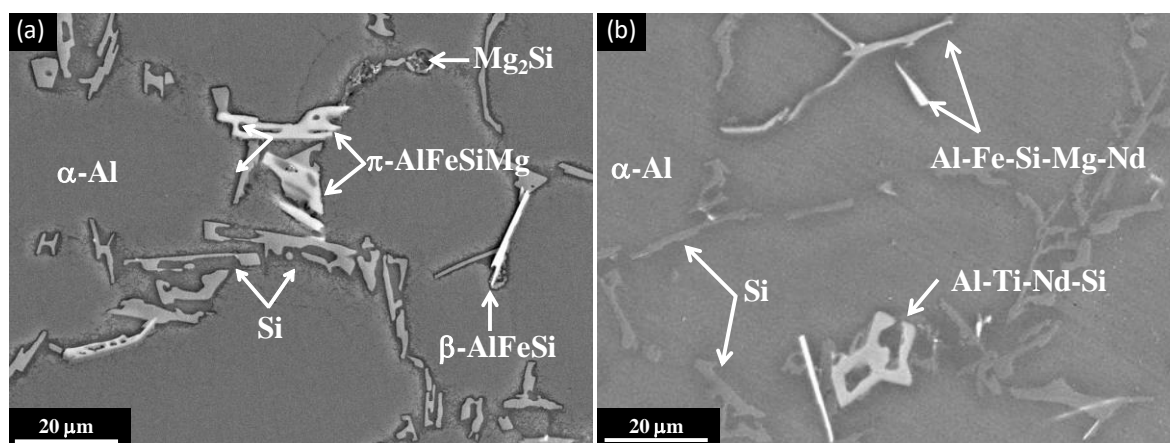


Figure 1. Scanning electron micrographs of (a) A356 and (b) A356Nd alloys

The addition of 0.4 %Nd to the A356 alloy resulted in several microstructural changes in comparison with the unmodified alloy: (i) α -Al dendrites were slightly smaller, showing a secondary dendritic arm spacing value of $(22 \pm 3) \mu\text{m}$, (ii) Si flakes were refined showing a smaller average circle equivalent diameter of $(6 \pm 3) \mu\text{m}$, and (iii) two types of Nd-containing intermetallics: Al-Fe-Si-Mg-Nd and Al-Ti-Nd-Si (Fig. 1b). According to EDX analysis the average compositions of these intermetallics were $(48-70)\text{Al}-(0.1-2.8)\text{Fe}-(20-34)\text{Si}-(2-4)\text{Mg}-(3.5-16)\text{Nd}$ and $31\text{Al}-3\text{Ti}-2\text{Nd}-\text{Si}$ (at.%). It is worth mentioning that no Nd was detected in the α -Al phase and that Mg₂Si and β -AlFeSi phases were also found in the Nd-modified alloy.

The morphology, population density and area fraction of each constituent in studied alloys are presented in Table 1. The most significant differences of the A356Nd alloy compared to

the unmodified alloy are the smaller number of β -AlFeSi particles, the replacement of π -AlFeSiMg by Al-Fe-Si- Mg-Nd, which revealed a needle shape for high Nd concentrations and a Chinese script morphology for lower Nd concentrations, and the precipitation of a small number of Al-Ti-Nd-Si particles. Figures 2a-b show the TEM image and selected area electron diffraction pattern of the Al-Fe-Si-Mg-Nd phase. The crystalline structure could not be resolved, but judging from the diffraction peaks in Figure 2c, this phase was very similar to that found by Shi et al.^[19] Attempts to identify the crystalline structure of the Al-Ti-Nd-Si phase were not carried out due to its negligible presence in the alloy.

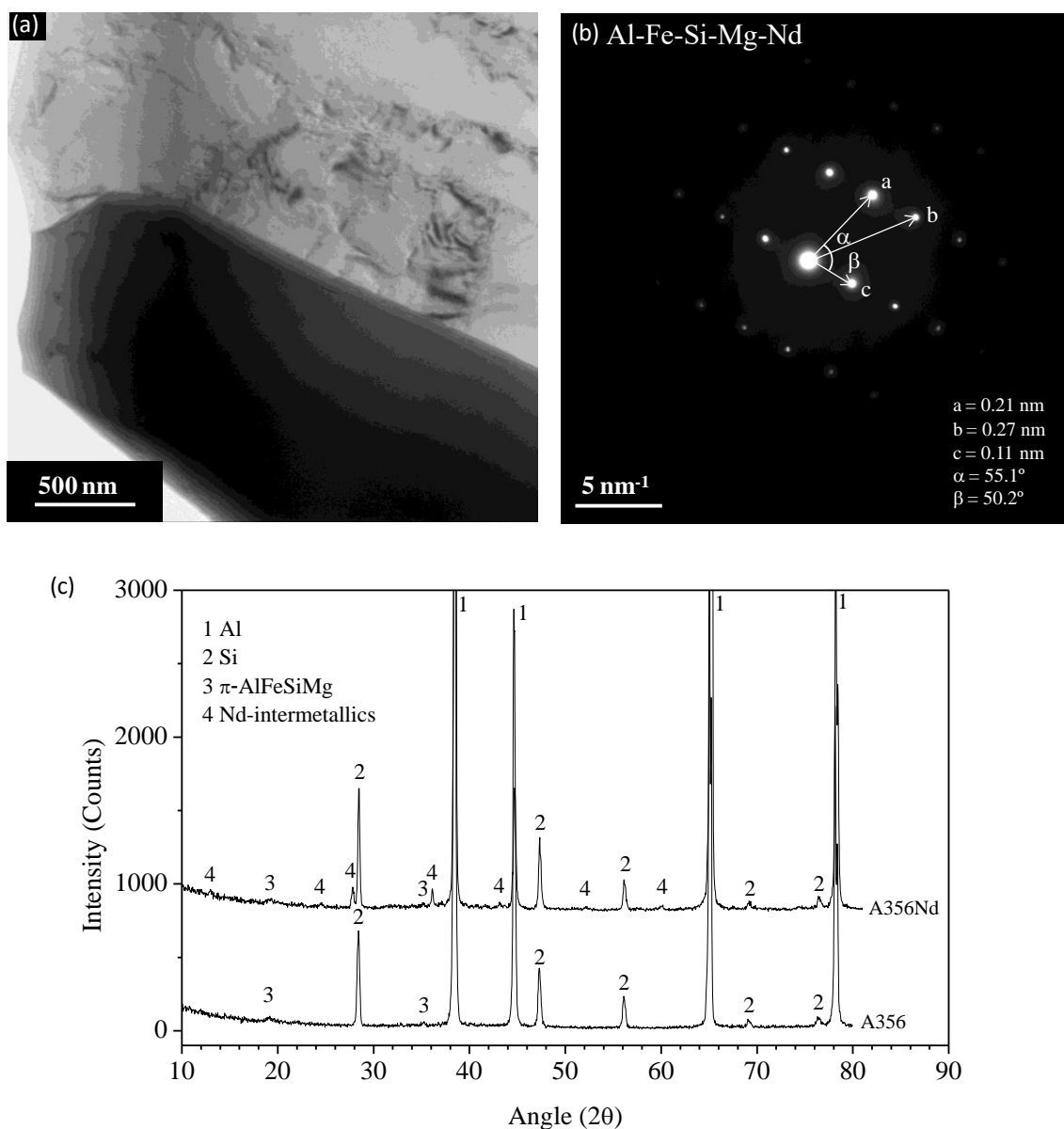


Figure 2. Transmission electron micrograph (a) and electron diffraction pattern (b) of Al-Fe-Si-Mg-Nd phase in the A356Nd aluminium alloy and X-ray diffraction patterns (c) of A356 and A356Nd alloys

The SKPFM surface potential image and potential profiles of the unmodified A356 alloy indicated that the β -AlFeSi, Si and π -AlFeSiMg phases were cathodic with respect to the α -Al matrix (Table 1), the detailed maps can be found elsewhere.^[6] The measured potential differences are sufficient to promote microgalvanic corrosion at the α -Al/ β -AlFeSi, α -Al/Si and α -Al/ π -AlFeSiMg interfaces, however, less corrosion damage should be expected at the α -Al/Si interfaces, as Si has a much lower conductivity than Fe-containing phases.^[5] In contrast with all the other constituents, Mg₂Si intermetallics showed anodic behaviour, which is consistent with previous studies.^[9, 20]

In comparison, eutectic Si, β -AlFeSi and Mg₂Si phases in A356Nd alloy gave similar potential values (Fig. 3), whereas Nd-containing intermetallics exhibited slightly smaller potential differences than those measured for the π -AlFeSiMg intermetallics. It can also be seen in Table 1 that higher Nd concentrations in the Al-Fe-Si-Mg-Nd intermetallics yielded lower potential differences relative to the matrix. This suggests that the addition of 0.4% Nd decreases the intensity of microgalvanic couples between the alloy constituents and, therefore, increases the corrosion resistance of the A356 alloy.

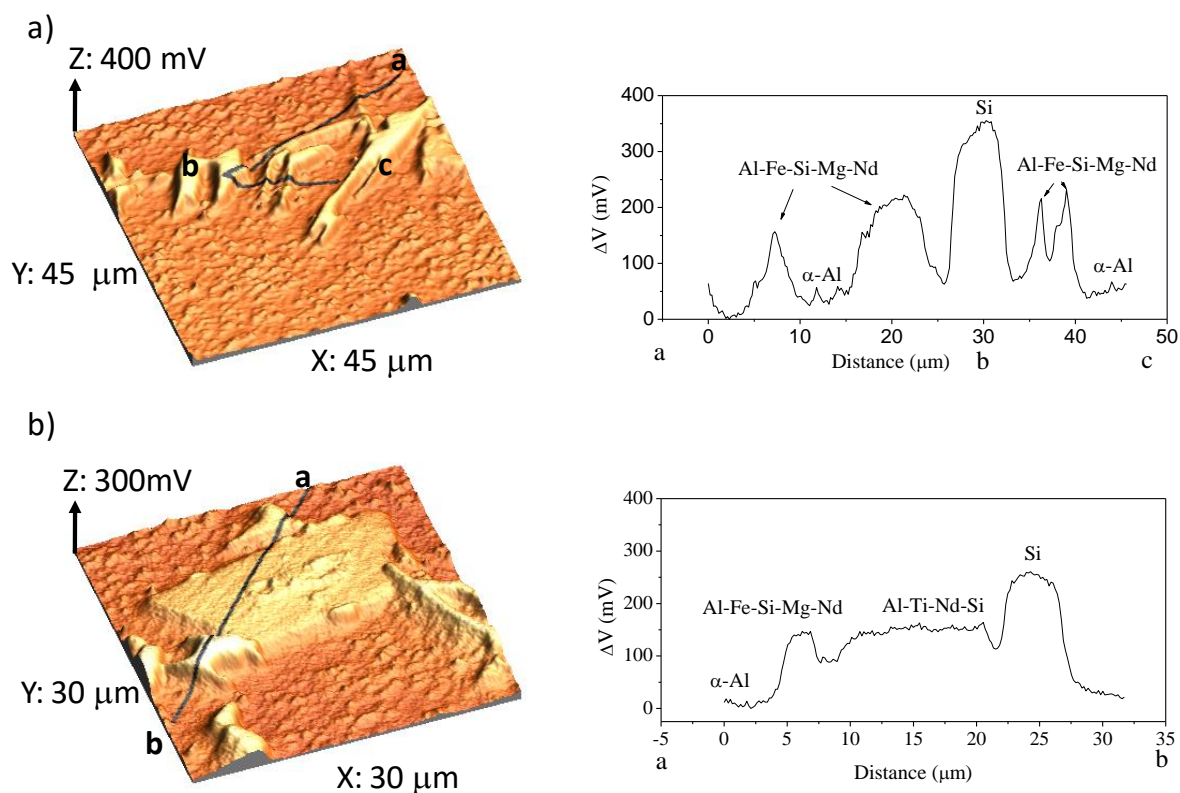


Figure 3. (a and b) Surface potential maps and potential profiles in selected areas of the A356Nd aluminium alloy

3.2 Corrosion behaviour

Figure 4 shows the initial stages of corrosion of the A356 and A356Nd alloy after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 1 and 8 h. After 1 h, localized corrosion attack was observed in A356 alloy at the interface between β -AlFeSi/ π -AlFeSiMg intermetallics and the α -phase (Fig. 4a). In case of π -AlFeSiMg intermetallics, corrosion initiation was preferentially located around Fe-rich areas due to the heterogeneous Fe distribution. Severe pitting corrosion was only detected in this alloy after 8 h immersion. Corrosion pits were hemispherical and were surrounded by rings of corrosion products (Fig. 4b).

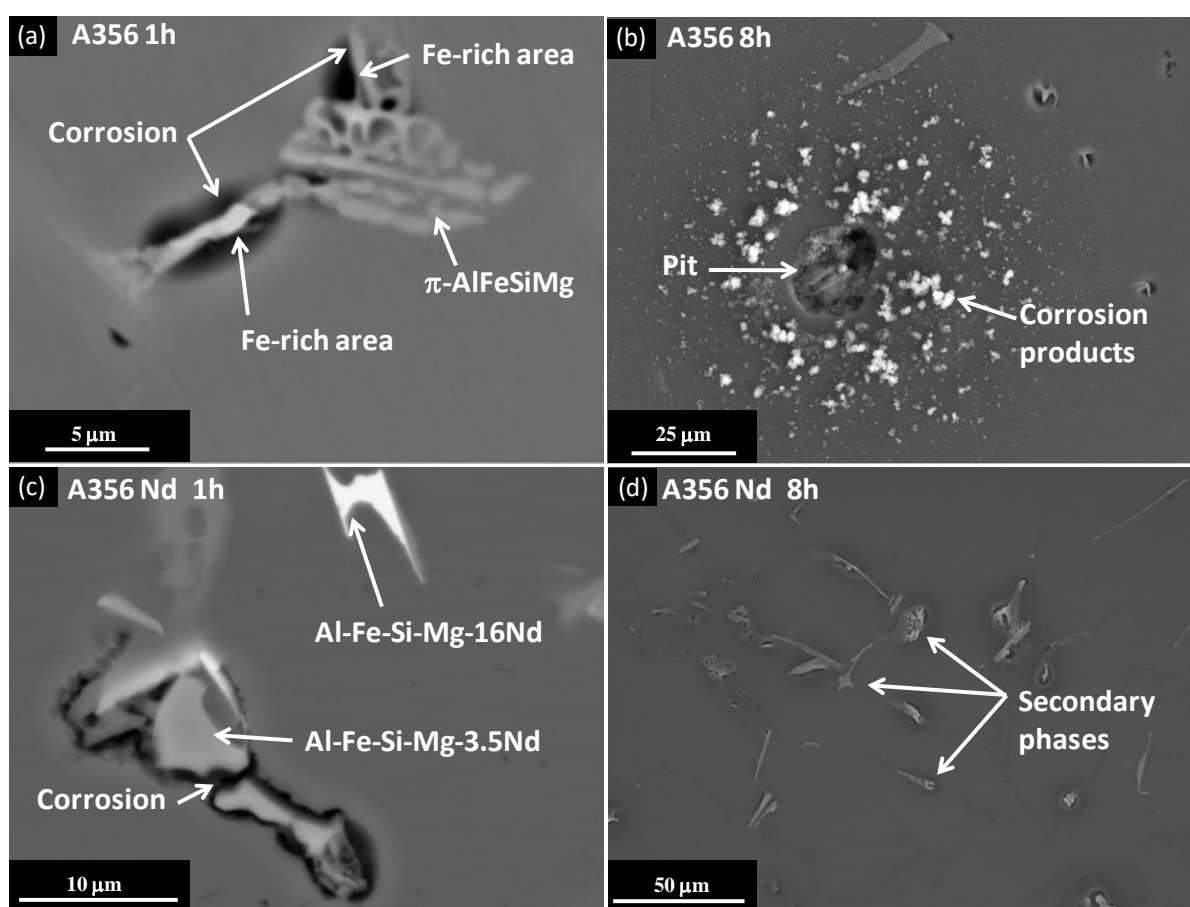


Figure 4. SEM micrographs of the initial stages of corrosion attack of A356 (a and b) and A356Nd (c and d) alloys as a function of time: (a and c) 1 h, (b and d) 8 h

These results are similar to those previously reported for pitting corrosion of aluminium alloys^[9, 21] *i.e.* pit initiation occurs due to galvanic coupling between isolated Fe-rich particles and the α -phase, and the subsequent pit stabilization seems to be associated with co-operative corrosion phenomena involving participation of several intermetallic compounds.^[18, 22]

Corrosion attack in A356Nd started around Al-Fe-Si-Mg-Nd with low Nd content (~3.5 at.%), whereas Al-Fe-Si-Mg-Nd with higher Nd content (~16 at.%) remained intact (Fig. 4c). This is in agreement with the results presented in Fig. 3 and Table 1, which suggested less intense microgalvanic couples for the Al-Fe-Si-Mg-Nd with high Nd content. After 8 h immersion, the A356Nd alloy revealed an insignificant degree of corrosion compared with the A356 alloy. Attack around Si particles was hardly noticeable, no pits were observed and only α -Al/Fe-rich interfaces showed some corrosion (Fig.4d).

After 24 h of immersion significant differences could be observed in the surface appearance of the alloys which correlated well with their polarization behaviour. The A356 still showed the typical polarization curve corresponding to stable pit growth, whereas the polarization curve of the A356Nd alloy presented a well defined passive region of 180 mV between E_{corr} and E_{pit} and a repassivation potential above E_{corr} , indicating faster transition from pitting corrosion to general corrosion compared with the A356 alloy (Fig. 5a). The shift in the corrosion potential to more active values for the A356Nd alloy was attributed to the formation of a slightly protective corrosion layer limiting oxygen reduction reaction, although it could also be related to differences in the distribution of silicon and/or intermetallic compounds.

It is evident that the corrosion attack progressed through the eutectic areas for both alloys (Fig.5b-c). This was related to the formation of small pits around the intermetallic compounds located in these areas. The diameters of these pits were ~28 and ~10 μm for the A356 and A356Nd alloys respectively. Additionally, the A356 alloy revealed greater hemispherical pits of ~ 60 μm in diameter surrounded by a relatively unaffected area (Fig.5b). Given that these pits are relatively larger than isolated secondary phases and that there is a non-corroded area, it is likely that co-operative corrosion involving several intermetallic particles was responsible for the formation of these larger pits.^[23] The smaller pits around intermetallic phases and the absence of co-operative corrosion (Fig. 5c) in the A356Nd alloy was primarily attributed to two factors: (i) Nd atoms act as heterogenic crystallization nuclei during the solidification process.^[12,19] resulting in a refined microstructure with smaller silicon particles which, contrary to coarse Si flakes, promote the growth of a protective oxide layer in aqueous solutions;^[21] (ii) the incorporation of Nd into intermetallic compounds suppressed their microgalvanic coupling effects and, possibly, the cathodic current density was not sufficient to maintain the co-operative corrosion mechanism.

The corresponding surface appearance of the studied alloys after 14 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution is given in the insets of Figures 5b-c: fine uniform layer of corrosion products is evident in case of A356Nd alloy, whereas the surface of the unmodified alloy revealed several large pits as well as general corrosion. The main corrosion product in A356Nd alloy, identified by low-angle (1°) XRD (not shown), was bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), same as in A356 alloy,^[6] but the bayerite peak intensities were lower, suggesting the formation of a lesser amount of corrosion products. Corrosion rates, calculated from measurement of the weight loss over a period of 14 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution, were (51 ± 1) and $(45 \pm 2) \mu\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ for the A356 and A356Nd alloys, respectively.

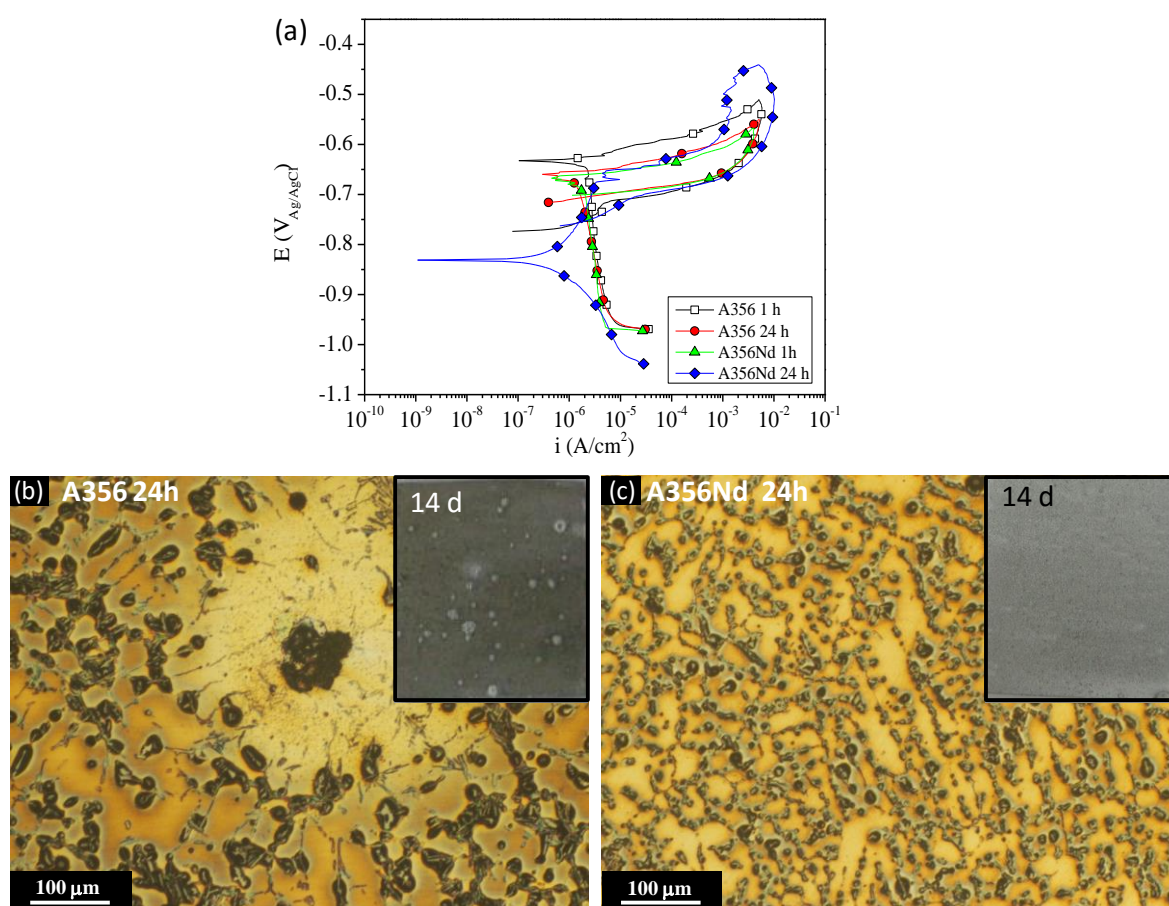


Figure 5. Cyclic polarization curves (a) of A356 and A356Nd alloys exposed to 3.5wt% NaCl naturally aerated solution for 1 h and 24 h with corresponding optical micrographs of surface appearance after 24 h immersion. Insets: Surface appearance of (b) A356 ($20 \times 17 \times 3 \text{mm}^3$) and (c) A356Nd ($20 \times 17 \times 3 \text{mm}^3$) alloys after 14 days of immersion

The comparison of the pit population density, pitted area and pitting factor indicated considerably higher pitting corrosion resistance of the A356Nd alloy: the A356 alloy showed

a pitted area of $\sim 0.2\%$, a pit population of ~ 27 pits/cm² and a pitting factor of ~ 93 , whereas the A356Nd alloy ended up with a pitted area of $\sim 0.07\%$, a pit population of 0.7 pits/cm² and a pitting factor of ~ 13 (Fig. 5b-c, insets).

4. CONCLUSIONS

- The addition of 0.4% Nd to the A356 aluminium alloy refined its microstructure: (i) α -Al dendrites were slightly smaller and (ii) Si flakes showed a smaller average circle equivalent diameter. Additionally, the population density and area fraction of β -AlFeSi and π -AlFeSiMg intermetallic compounds decreased due to formation of Nd-containing intermetallics (Al-Fe-Si-Mg-Nd and Al-Ti-Nd-Si).
- Nd-containing intermetallics revealed lower potential differences relative to the α -Al matrix than β -AlFeSi and π -AlFeSiMg in the unmodified alloy. This suggests that the addition of Nd decreases the intensity of microgalvanic couples between the alloy constituents and, therefore, increases the corrosion resistance of the A356 alloy.
- Initial stages of corrosion of A356 alloy revealed localized corrosion at the interface between iron-containing intermetallics (β -AlFeSi and π -AlFeSiMg) and the eutectic α -Al phase, whereas Si/ α -Al interfaces revealed negligible corrosion. For longer immersion times, corrosion continued through the interdendritic spaces, which is the main location of intermetallics. Severe corrosion in the form of large pits was also observed.
- A356Nd alloy was more resistant to pitting corrosion than the A356 alloy. This was attributed to microstructure refinement and suppression of microgalvanic couples between intermetallics and the aluminium matrix. Initial stages of corrosion revealed that Al-Fe-Si-Mg-Nd intermetallics with high Nd-content were less detrimental from a corrosion point of view.

Acknowledgements. The authors are grateful to MICINN (Spain, Project MAT2012 - 38407 - C03 - 02) for financial support. E. Matykina is grateful to the MICINN (Spain) for financial support via the Ramon y Cajal Programme (RYC - 2010 - 06749).

5. REFERENCES

- [1] W. R. Osório, P. R. Goulart, A. Garcia, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 365.
- [2] J. R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM international, Metals Park, OH, USA **1993**.
- [3] A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza, G. Cerisola, *Intermetallics* **2000**, *8*, 305.
- [4] A. J. Plotkowski, Grand Valley State University, **2012**.
- [5] S. Jain, The Ohio State University, Ohio, USA **2006**.
- [6] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, I. Rodriguez, *Corros. Sci.* **2013**, *73*, 342.
- [7] O. Seri, *Corros. Sci.* **1994**, *36*, 1789.
- [8] L. F. Mondolfo, *Metallography of Aluminum Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., London **1943**.
- [9] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7651.
- [10] M. M. Buarzaiga, S. Thorpe, *Corrosion* **1994**, *50*, 176.
- [11] Z. Nie, J. Fu, J. Zou, T. Jin, J. Yang, G. Xu, H. Ruan, T. Zuo, *Materials Forum* **2004**, *28*, 197
- [12] M. Vončina, S. Kores, P. Mrvar, J. e. Medved, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 7349.
- [13] A. S. Anasyida, A. R. Daud, M. J. Ghazali, *Mater. Des.* **2010**, *31*, 365.
- [14] M. Krupiński, K. Labisz, Z. Rdzawski, M. Pawlyta, *JAMME* **2011**, *45*, 13.
- [15] P. Xing, B. Gao, Y. Zhuang, K. Liu, G. Tu, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 927.
- [16] K. Nogita, H. Yasuda, M. Yoshiya, S. McDonald, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, *J. Alloys Compd.* **2010**, *489*, 415.
- [17] Y.-C. Tsai, C.-Y. Chou, S.-L. Lee, C.-K. Lin, J.-C. Lin, S. Lim, *J. Alloys Compd.* **2009**, *487*, 157.
- [18] A. Boag, A. Hughes, A. Glenn, T. Muster, D. McCulloch, *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 17.
- [19] W. Shi, B. Gao, G. Tu, S. Li, *J. Alloys Compd.* **2010**, *508*, 480.
- [20] J. H. W. de Wit, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2841.
- [21] S. Tahamtan, A. Fadavi Boostani, *Mater. Des.* **2009**, *30*, 2483.
- [22] A. Hughes, A. Boag, A. Glenn, D. McCulloch, T. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G. Thompson, *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 27.
- [23] A. Hughes, T. H. Muster, A. Boag, A. M. Glenn, C. Luo, X. Zhou, G. E. Thompson, D. McCulloch, *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 665.

Publicación V**Role of Nd on the microstructure and atmospheric corrosion behaviour of AZ91 as-cast magnesium alloy**

R. Arrabal^{a,*}, B. Mingo^a, A. Pardo^a, E. Matykina^a, M. Mohedano^b, M.C. Merino^a, A. Rivas^c,
A. Maroto^c

^a*Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid, Spain*

^b*Helmholtz Zentrum Geesthacht, Magnesium Innovation Centre, Institute of Materials Research, Max-Planck-Str. 1, D-21502 Geesthacht, Germany.*

^c*Departamento de Aleaciones Ligeras, Fundación CIDAUT, Parque Tecnológico de Boecillo, 47151 Boecillo, Valladolid, Spain.*

**Corresponding author. Tel: 34 91 3945227; Fax: 34 91 3944357*

E-mail: rarrabal@ucm.es

ABSTRACT

The influence of Nd on the atmospheric corrosion performance of AZ91 alloy was evaluated as per PV1210 standard. Additionally, immersion and electrochemical measurements were carried out. The beneficial effect of Nd is associated with: (i) suppressed galvanic corrosion between α -Mg and secondary phases, (ii) refined β -phase morphology and (iii) increased proportion of carbonates in the outer surface layer. In case of atmospheric corrosion, the role of β -phase is the least important factor out of the three. The optimum Nd content is 0.5 wt. %. Further additions do not improve significantly the corrosion performance.

KEYWORDS: Magnesium; Neodymium; Atmospheric corrosion; Chloride; SKPFM.

1. INTRODUCTION

The growing need for lighter vehicles has defined magnesium as one of the most promising metals for the transport industry. In particular, AZ91 cast alloy is being increasingly used in the automotive industry due to its damping capacity, castability and high production rate. Compared with mild steel and aluminium alloys, AZ91 alloy reveals acceptable corrosion resistance in rural and urban environments [1]. However, it shows poor performance under saltwater and acidic conditions [2].

Several approaches have been developed with the aim of enhancing the corrosion resistance of the AZ91 alloy. The most common measures include microstructure control [3-5], reduction of impurity levels (Fe, Cu, Ni) [6, 7], addition of alloying elements [8-10] and surface coatings [8, 11, 12]. In case of alloying elements, it has been reported that the addition of small quantities (up to 2 wt. %) of rare earth (RE) elements modifies the microstructure of Mg-Al-Zn alloys and reduces the corrosion rate up to ~90 % in aqueous chloride media [3]. The precipitation of Al-RE and Al-Mn-RE intermetallics less noble than Al-Mn inclusions, and the refined morphology of the β -Mg₁₇Al₁₂ phase (β -phase) are the main causes of such improvement [12, 13]. Several authors also state that RE elements improve the passivity of the surface film and the stability of the layer of corrosion products [7, 12, 13].

With respect to the effect of Nd on corrosion behavior of the AZ91 alloy, several studies should be mentioned. For instance, in previous studies by the authors [3, 13], it was observed that small additions of Nd (0.7 wt.%) improved the corrosion resistance of an extruded AZ91 alloy in 3.5 wt.% NaCl solution due to substitution of Al-Mn inclusions by Al₂Nd and Al-Mn-Nd intermetallics and increased passivity of the surface film. It was also observed that further addition of Nd decreased the corrosion resistance. This was associated with a significant reduction in the volume fraction of the β -phase network and, therefore, in a loss of its barrier properties. This later effect was also shown to be detrimental, even for relatively small Nd additions, in studies carried out under simulated atmospheric conditions [3]. Similar studies by Zhang *et al.* [8] also revealed that the addition of 1.5 wt. % Nd could improve the corrosion resistance of the extruded AZ91 alloy in 3.5 wt.% NaCl solution. In this particular case, the improved performance was attributed to suppressed micro-galvanic corrosion processes and decreased density of dislocations and twins.

In case of the as-cast AZ91 alloy, Song *et al.* [14] studied the effect of Nd additions in the range between 0.1 and 1.0 wt.% Nd, observing that the alloy containing 1.0 wt.% Nd possessed an outstanding passivation property and excellent corrosion resistance due to reduction in size and volume fraction of the β -phase and the incorporation of Nd_2O_3 in the corrosion film. In a similar study by Wang [15] it was found that 1.4 wt.% Nd gave the best corrosion resistance in neutral 3.5 wt.% NaCl solution due to microstructure refinement.

Therefore, in saline solutions, according to the previous studies, the optimum Nd content for the AZ91 alloy lies in the approximate range between 0.5 and 1.5 wt.%, and the improved corrosion performance is due to a combination of several factors, which include a refined microstructure, suppressed micro-galvanic couples and improved passivity.

Atmospheric corrosion phenomena of magnesium alloys are different from those observed in aqueous solution. The corrosion rate in atmospheric environments is mainly determined by four factors: (i) relative humidity (RH), (ii) CO_2 concentration, (iii) temperature and (iv) presence of aggressive ions. RH and CO_2 affect directly the composition and properties of the passive layer. High RH increases the thickness of the electrolyte layer over the metal surface and promotes the dissolution of the alloy creating a non-protective oxide layer mainly formed by brucite [2]. High concentrations of CO_2 modify the composition of the film incorporating carbonates such as giorgiosite and hydromagnesite. Carbonate rich corrosion products act as a physical barrier and are non-conducting, therefore, they partially interrupt the corrosion process [16, 17]. Shifts in temperature can affect drastically the corrosion behavior of the alloy since temperature is a key factor in the kinetics of any chemical reaction. Aggressive ions, especially Cl^- are able to break the passive film exposing the metal surface to the environment and consequently, leading to its dissolution.

Corrosion behaviour of magnesium alloys in conventional immersion and atmospheric tests have been deeply studied. However, these types of tests, such as ASTM B117, do not reproduce the actual conditions to which the vehicle parts are subjected. Cyclic corrosion tests, on the other hand, try to reproduce outdoor environments by shifting exposure to mist of salt solution, relative humidity (RH), heat and cold. Thus, it is possible to evaluate the combined action of the above mentioned factors in the atmospheric corrosion mechanism.

The main objective of the present study was to evaluate for the first time the effect of Nd (0.3, 0.5, 1.0 and 1.5 wt.%) on the microstructure and performance of the as-cast AZ91 alloy

under more realistic corrosion conditions by using the PV1210 Volkswagen test with various NaCl concentrations. Additional tests in 3.5 wt. % NaCl solution were also carried out for comparative purposes.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Test materials

AZ91 and AZ91-Nd magnesium alloys were manufactured by CIDAUT (Spain) using a commercial AZ91 alloy that was heated to 720 °C in an inert atmosphere to avoid oxidation and transferred into a steel crucible ($20 \times 4 \times 2 \text{ cm}^3$) coated with a boron nitride layer. For preparation of the AZ91-Nd alloys, pure Nd (99,9%, Metall Rare Earth Ltd., China), cut into small pieces and wrapped in an aluminium foil, was preheated and added to the melt and held for 170 min to ensure complete dissolution. The obtained gravity cast billets were finally sectioned into 2.5 mm thick specimens. The chemical compositions of tested magnesium alloys, determined by X-ray fluorescence (Pananalytical Axios), are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of the studied alloys

Alloy	Elements (wt. %)								
	Mg	Al	Zn	Nd	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
AZ91	Bal.	9.06	0.60	-	0.180	0.002	0.0030	<0.0015	0.006
AZ91Nd0.3	Bal.	8.24	0.60	0.33	0.214	0.007	0.0019	0.0025	0.015
AZ91Nd0.5	Bal.	8.38	0.63	0.54	0.221	0.003	0.0011	<0.0015	0.012
AZ91Nd1.0	Bal.	8.24	0.60	0.98	0.111	0.003	0.0020	<0.0015	0.002
AZ91Nd1.5	Bal.	8.34	0.62	1.46	0.234	0.012	0.0046	0.0023	0.021

2.2. Specimen preparation and characterization

For metallographic characterization, samples were wet ground through successive grades of silicon carbide abrasive papers from P120 to P1200, followed by diamond finishing to 0.1 μm . Nital reagent (5 mL nitric acid + 95 mL ethanol) was used to reveal the constituents of the alloys. Specimens were examined with an optical microscope (Leica-Reichert MEF4 A/M) and a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6400) equipped with Oxford Link energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis hardware. Quantitative metallography was performed for each alloy by using five SEM micrographs ($200 \times 300 \mu\text{m}^2$) taken

arbitrarily and analysed with the ImageJ software. Phase composition was investigated by X-ray diffraction (XRD), using a Philips X'Pert diffractometer (Cu K_{α} = 1.54056 Å). A JEOL 2000-FX transmission electron microscope (TEM) operating at 200 keV and equipped with EDX microanalysis facilities was used for characterization of second phase particles embedded in the as-fabricated alloys. TEM specimens were prepared by ion milling disks with a diameter of 3 mm and 0.1 mm-thick in a Gatan PIPS system with a small incident angle until perforation. The chemical composition and crystalline microstructure of intermetallic phases were determined by X-ray microanalysis and electron diffraction on carbon replicas. Extraction of carbon replicas for TEM/SEM was carried out by etching with Nital reagent.

A Nanoscope IIIa MultiMode scanning Kelvin probe force microscope (SKPFM, Veeco-Digital Instruments) working in tapping mode was used to obtain surface potential maps of specimens polished to a 0.1 μm diamond finish. A silicon tip with a platinum coating of 20 nm thickness was used for simultaneous acquisition of topographic and surface potential images. The tip to sample distance was kept constant at 100 nm. All measurements were made at room temperature with a relative humidity in the range of 40–65%. In order to identify the secondary phases, SEM/EDS analyses were performed in the SKPFM-examined locations.

2.3. Corrosion tests

A computer-controlled PGSTAT 30 potentiostat (Metrohm Autolab) connected to a three-electrode cell was used for the potentiodynamic polarization tests. The working electrode was the test material with an immersed area of 1 cm^2 and graphite and silver/silver chloride (Ag/AgCl, 3M KCl) electrodes were used as the counter and reference electrodes, respectively. The test solution was naturally-aerated 3.5 wt. % NaCl solution at room temperature (22 °C) and pH 6.5. Cyclic polarization curves were obtained at different immersion times at a scanning rate of 0.3 mV/s, starting from -150 mV vs. the open circuit potential (OCP) until a maximum current of 5 mA/cm^2 . The measurements were repeated as necessary to ensure reproducibility of corrosion and pitting potentials within ± 20 mV.

Immersion tests were performed during 8 days in neutral 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution using specimens with a working area of ~ 1.5 cm^2 that were weighed before and after the tests using a Sartorius BP 211D scale with an accuracy of 0.01 mg. The average corrosion

rate was calculated by weighing the tested specimens after pickling in a solution of 200 g/L CrO_3 + 10 g/L AgNO_3 at 20 °C for 1-2 min and also from the amount of hydrogen evolved during the test. The cited values are the average of at least three specimens. Hydrogen evolution measurement is an accurate method to calculate corrosion rates since it does not require the elimination of corrosion products, where errors are easily committed. Since hydrogen is the main product of the cathodic reaction and the stoichiometry of the overall corrosion process of magnesium proves that each mol of hydrogen corresponds to the oxidation of one mol of magnesium, it is relatively simple to calculate the corrosion rate from the total volume of hydrogen evolved during the test [18].

Cyclic atmospheric corrosion tests with different NaCl concentrations (0.5, 3.5 and 5 wt. % NaCl) were carried out in an automatic CCI climatic chamber during 7 days per Volkswagen PV1210 standard. Triplicate specimens ($\sim 10 \text{ cm}^2$) were used for each exposure.

The cyclic test consisted of the following steps [19]:

- a) 4 h salt spray fog test according to DIN 50021-SS (35 °C).
- b) 4 h aging in the DIN 50014-23/50-2 standard climate (23 °C; 50 % RH).
- c) 16 h humid aging at elevated temperature, climate according to DIN 50017-KK (40 °C; 100 % RH).

After 5 cycles under the above mentioned conditions, specimens were left inside the chamber during a 48 h period in the DIN 50014-23/50-2 standard climate (23 °C; 50 % RH).

After the corrosion tests, the investigated alloys were characterized by optical microscopy, SEM and low-angle X-ray diffraction (Philips X'Pert diffractometer, $\text{Cu K}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$) in order to study the morphology and composition of the corrosion products. In addition, surface analyses were performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the studied alloys in the as-received condition and after the PV1210 test. As-received specimens were ground with SiC down to grit 1200, ultrasonically cleaned in isopropanol and kept in a desiccator for 24 h before XPS analysis, which was carried out with a Fisons MT500 spectrometer equipped with a hemispherical electron analyser (CLAM 2) and a non-monochromatic magnesium $\text{K } \alpha$ X-ray source operated at 300 W. The residual pressure in the ion-pumped analysis chamber was maintained below 10^{-8} Torr during data acquisition. Spectra were collected for 20-90 min, depending on the peak intensities, at a pass energy of 20 eV, which is typical of high-

resolution conditions. The intensities were estimated by calculating the area under each peak after smoothing and subtraction of the S-shaped background and fitting the experimental curve to a mix of Lorentzian and Gaussian lines of variable proportion. Binding energies (BE) were determined by referencing to the adventitious C1s peak at 285.0 eV. Atomic ratios were computed from peak area ratios and reported sensitivity factors [20]. The sampled areas were 1 x 1 mm². The energy resolution is about 0.8 eV. Bombardment was performed using an EXO5 ion gun operating at 5 kV, 10 mA and 1x10⁻⁷ Torr. The sample current was 1 μA during bombardment.

3. RESULTS

3.1. Microstructure of the alloys

Figure 1a shows the scanning electron micrograph of the AZ91 magnesium as-cast alloy. According to thermodynamics, this alloy should not undergo the eutectic transformation, however, the non-equilibrium solidification process results in considerable segregation of Al and, therefore, in formation of a partially divorced α -Mg_{eut}/β-Mg₁₂Al₁₇ eutectic that surrounds the α -Mg dendrites. For instance, the centre of the α -Mg dendrites contains ~4 at.% Al while the Al in the dendrite boundaries reaches ~10 at.%. Lamellar aggregates of β-Mg₁₇Al₁₂ can also be found as a consequence of solid state transformations that take place within the α -Mg phase. The addition of Mn to the melt results in the formation of Al-Mn intermetallic particles located at the interdendritic regions [21]. According to TEM analysis, these inclusions reveal several stoichiometries, such as Al₁₀Mn₃, Al₂Mn₃, Al₈Mn₅ or Al₁₁Mn₄ [22]. The area fraction of Al-Mn inclusions is ~0.2% and their average size is ~3.9 μm² (Table 2) which is similar to previous studies [3].

Microstructures of AZ91-Nd alloys are shown in Figure 1b-d, where it can be seen that the addition of Nd modifies the morphology and distribution of β-phase particles. Quantitative metallographic analysis reveals that the size and area fraction of these particles decrease with the Nd content in the alloy; however, the population density and nearest neighbour distance (NND) follow a different trend (Table 2). Thus, the highest number of β-phase particles and, therefore, the lowest NND values are found for the AZ91Nd0.3 and AZ91Nd0.5 alloys, suggesting a more interconnected or refined β-phase network in these cases.

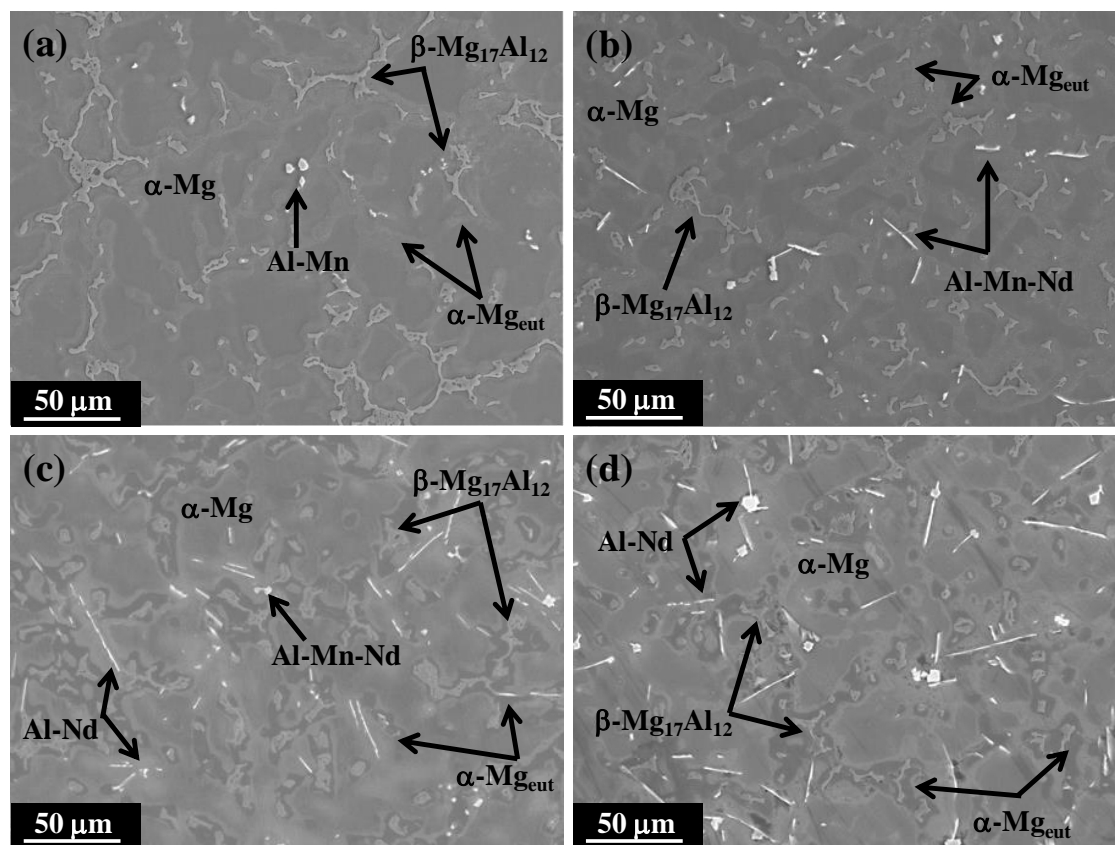


Figure 1. Scanning electron micrographs of (a) AZ91, (b) AZ91Nd0.5, (c) AZ91Nd1.0 and (d) AZ91Nd1.5

Table 2. Quantitative metallography results of the studied alloys (Nearest neighbour distance, NND)

Alloy	Phase	Particles/mm ²	Size (μm ²)	Area Fraction (%)	Mean NND (μm)
AZ91	Intermetallics	495	3.9	0.20	15
	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	1280	59.9	7.77	
AZ91Nd0.3	Intermetallics	805	4.6	0.38	11
	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	2350	22.3	5.31	
AZ91Nd0.5	Intermetallics	1000	6.2	0.63	11
	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	2940	20.9	6.22	
AZ91Nd1.0	Intermetallics	1775	5.2	0.93	14
	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	1675	33.7	5.80	
AZ91Nd1.5	Intermetallics	2085	9.0	1.89	16
	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	1825	21.1	3.92	

The addition of Nd also results in the formation of different types of intermetallic particles. For small quantities of Nd (up to 0.5 wt.%), Al-Mn particles are replaced by Al-Mn-Nd. According to EDS analysis, the compositions of these Al-Mn-Nd intermetallics found in AZ91Nd0.3 and AZ91Nd0.5 were (40-80)Al-(7-22)Mn-(2-5)Nd at.%. Similar type of Al-Mn-Nd intermetallics were found for an extruded AZ91 alloy modified with 0.7 wt.%Nd [13]. The TEM study of the AZ91Nd0.5 revealed that some of these intermetallics could be identified as $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Nd}$ (Figure 2a-b). The addition of 1 to 1.5 wt.% Nd causes the formation of Nd-rich intermetallic compounds such as Al_3Nd (Figure 2c-d) and $\alpha\text{-Al}_{11}\text{Nd}_3$ (Figure 2e-f), which were identified by using TEM/EDS analysis. EDS/XRD analysis also indicated the presence of Al_2Nd particles in the AZ91Nd1.5 alloy (spectra not included here). The morphology and crystallographic parameters of each intermetallic compound are shown in Table 3.

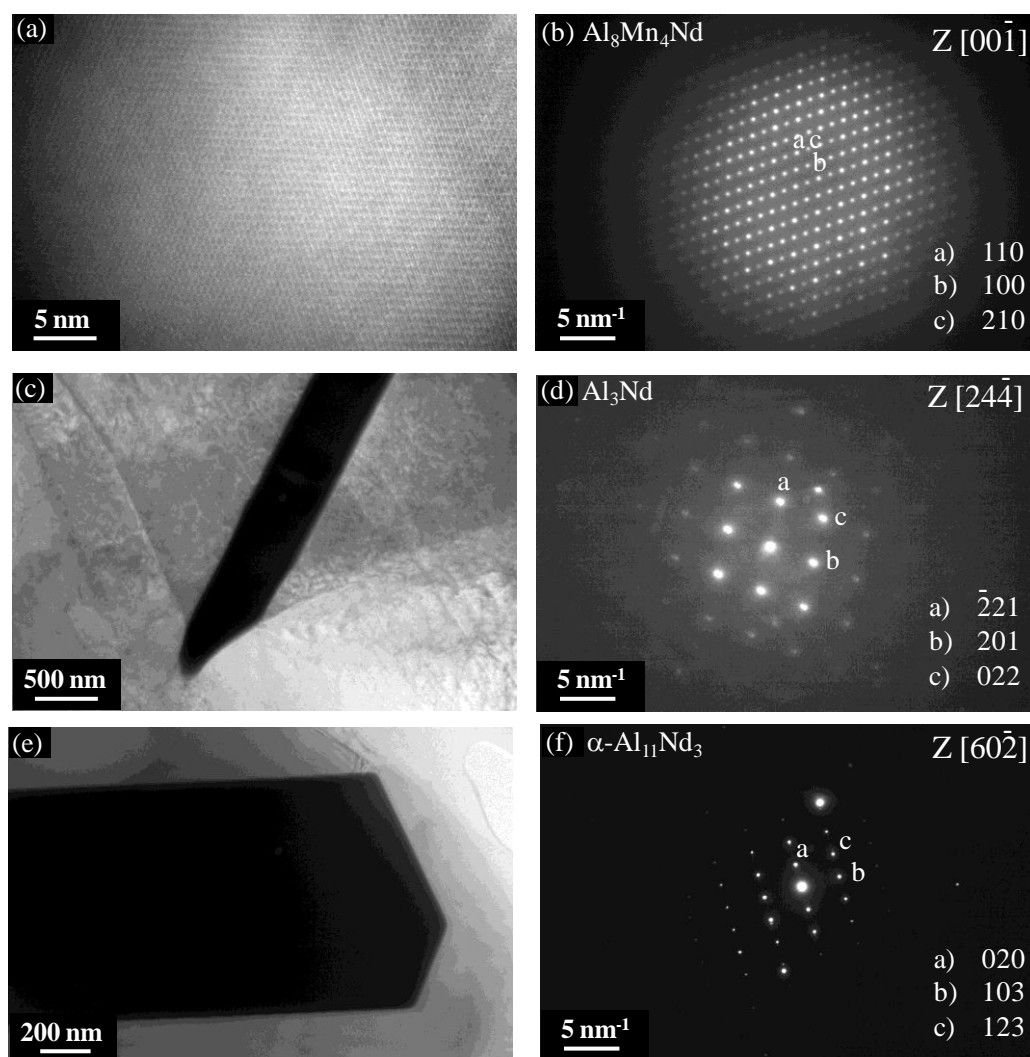
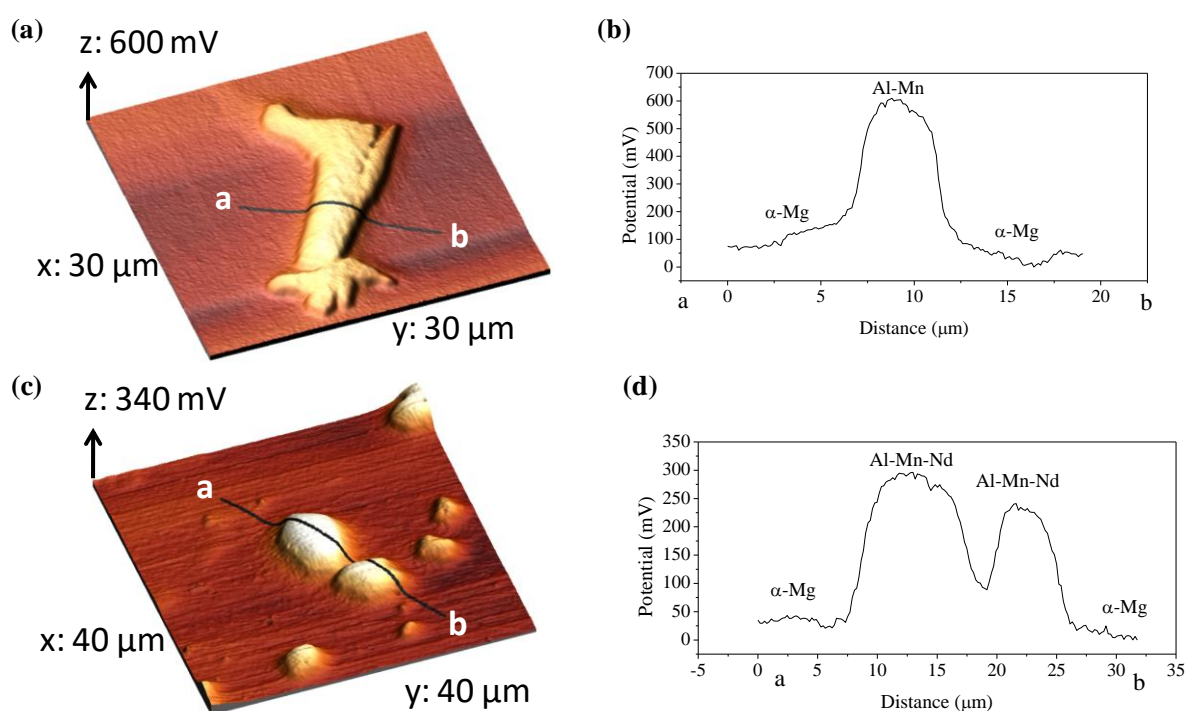


Figure 2. Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of (a,b) $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Nd}$, (c,d) Al_3Nd and (e,f) $\alpha\text{-Al}_{11}\text{Nd}_3$ intermetallic particles

Table 3. Crystallographic parameters of identified Nd-rich phases in the studied alloys

Phase	Morphology	Crystallographic parameters							
		Crystal system	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
$\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Nd}$	Polygonal	Tetragonal	I4/mmm	8.937	8.937	5.136	90.0	90.0	90.0
Al_3Nd	Needle-shaped	Hexagonal	P63/mmc	6.470	6.470	4.603	90.0	90.0	120.0
$\alpha\text{-Al}_{11}\text{Nd}_3$	Needle-shaped	Orthorhombic	Immm	4.359	10.017	12.924	90.0	90.0	90.0

Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) was used to study surface potential differences between constituents on a submicron scale [23]. Surface potential maps and potential profiles are displayed in Figure 3. Al-Mn inclusions are cathodic with respect to the α -Mg matrix (410 ± 120 mV), suggesting the formation of micro-galvanic couples. Al-Mn-Nd intermetallic particles in AZ91Nd0.3 and AZ91Nd0.5 alloys have a lower potential difference (250 ± 55 mV), which suggests less intense micro-galvanic corrosion processes [13, 24]. As mentioned before, higher amounts of Nd (AZ91Nd1.0 and AZ91Nd1.5) results in the formation of an increased number Al-Nd particles. This means that, if too much Nd is added, the total number of cathodes will increase and consequently, so will the number of sites of corrosion initiation. Despite of the latter, Al-Nd inclusions present low potential differences compared to the α -Mg matrix (140 ± 40 mV), so it is likely that their effect will not be too detrimental. $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase presents a very small potential difference (60 ± 10 mV), suggesting that no coupling phenomenon will occur on its interface with the α -Mg phase.



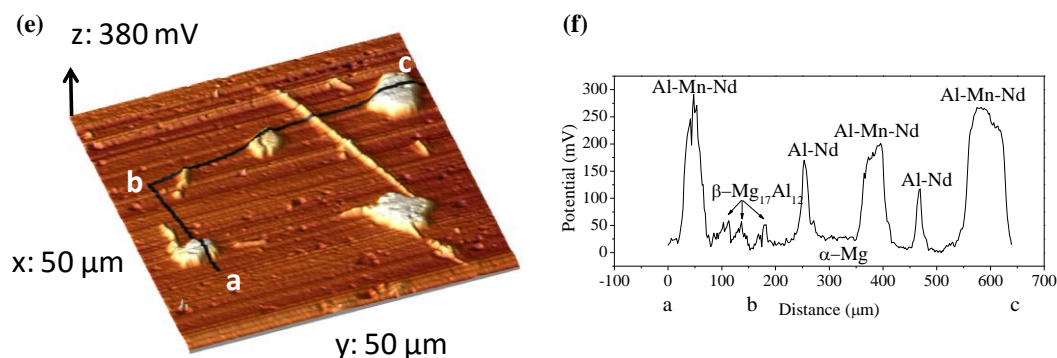


Figure 3. Surface potential maps and potential profiles in selected areas of (a,b) AZ91, (c,d) AZ91Nd0.3 and (e,f) AZ91Nd1.5 magnesium alloy

3.2. Corrosion results

3.2.1 Potentiodynamic polarization curves

Figure 4 shows the polarization curves of AZ91 and AZ91Nd alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 1 h. The addition of Nd shifts the polarization curves to smaller current densities, in particular for 0.5 wt. % Nd. Additionally, Nd-containing alloys show passive regions of 50-130 mV with a clear pitting potential, E_{pit} , in the anodic branch. The greatest passive range is observed following the addition of 0.5-1.0 wt. % Nd. Therefore, the optimum Nd content lies around 0.5 wt. %.

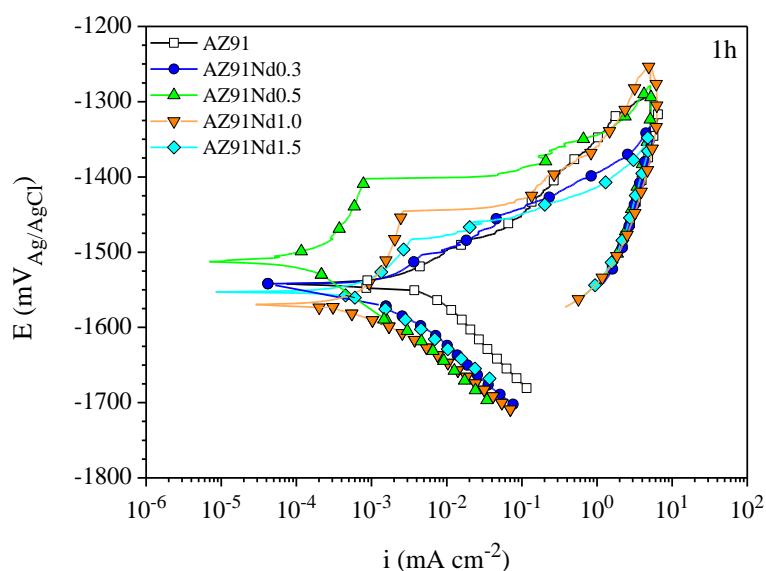


Figure 4. Cyclic polarization curves of AZ91 and AZ91Nd alloys exposed 1h to 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution

3.2.2 Immersion and cyclic atmospheric tests

a) Immersion tests: mass loss and hydrogen evolution measurements

The corrosion rates of AZ91 and AZ91-Nd magnesium alloys were calculated from mass loss measurements after removal of the corrosion products (P_w) and from hydrogen evolution measurements (P_H) after 8 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution.

Figure 5 depicts the dependence of the corrosion rate (P_w and P_H) with the Nd content in the AZ91 alloy. Both values follow the same trend, namely, corrosion rate diminishes rapidly with Nd addition and remains relatively constant above 0.5 wt.% Nd. The slight variation in corrosion rates of the alloys with 0.5-1.5 wt.% Nd obtained by mass loss and hydrogen evolution tests is insignificant and should be considered within the experimental and method errors. Hence, it can be inferred that the incorporation of 0.5-1.5 wt.% Nd reduces the corrosion rate of the mother alloy up to ~95%. This trend is in general corroborated by the electrochemical behaviour.

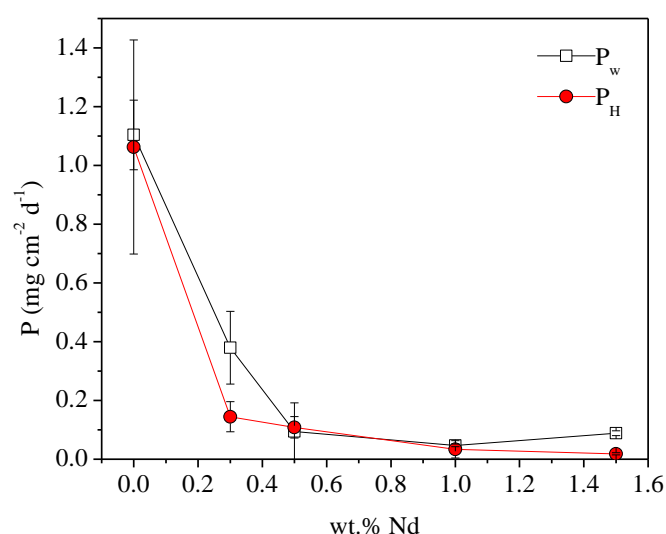


Figure 5. Corrosion rate evolution as a function of the Nd content calculated by mass loss and hydrogen evolution measurements after 8 days of immersion in NaCl 3.5 wt. % aerated solution

b) Cyclic test

Figure 6 discloses the corrosion rate *versus* Nd content of test materials exposed to cyclic atmospheric conditions as per PV1210. The trend is similar to that observed in the mass loss

and hydrogen evolution measurements, where the corrosion rate decays with the addition of Nd. However, the rates are considerably lower since the environment is not as aggressive as in the immersion tests, where the specimen is in direct contact with an aqueous solution of aggressive ions. Concerning the influence of NaCl, there is a slight increase of the corrosion rate with increasing chloride concentration. This is possibly not related to a higher chloride concentration in the metallic surface, but to a thicker electrolyte layer as suggested by Jönsson [23]. In any case, there are not significant differences in the corrosion rate values, possibly due to short duration of the salt spray step.

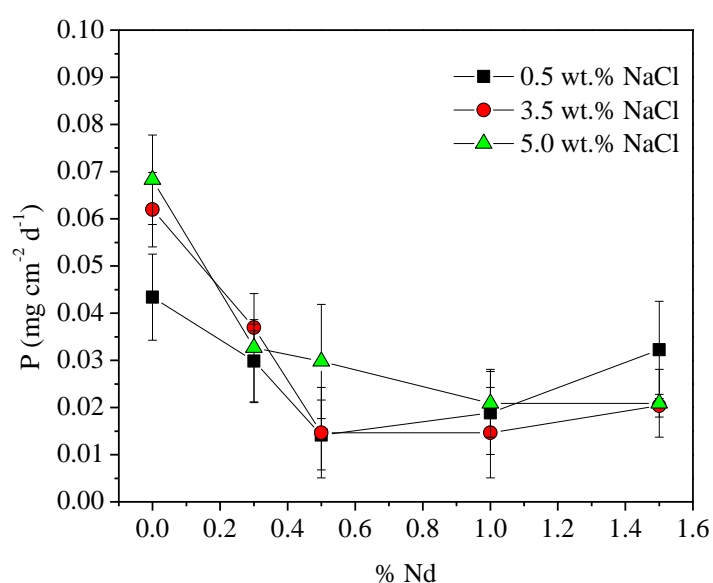


Figure 6. Corrosion rate values of AZ91-Nd alloys exposed to cyclic atmospheric tests with several NaCl concentrations

3.2.3 Characterization of corrosion products

a) Immersion tests

As it can be seen in Figure 7, after 8 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl, the AZ91 alloy shows localized corrosion that spreads over the entire surface, which is typical of magnesium alloys in chloride media [25]. At higher magnification, Figure 7b, the barrier effect of the β -phase can be observed, although it is not sufficient to avoid the progression of the corrosion attack. The addition of Nd does not modify the corrosion mechanism; however, the corrosion progress is not as severe as in the unmodified alloy, resulting in smaller localized corroded areas (Figure 7c and 7d). In Figure 7d, it is clear that the corrosion initiates in the centre of the α -Mg dendrites, with lower Al content, and not at the α -Mg_{eut}/ β -Mg₁₇Al₁₂ interface.

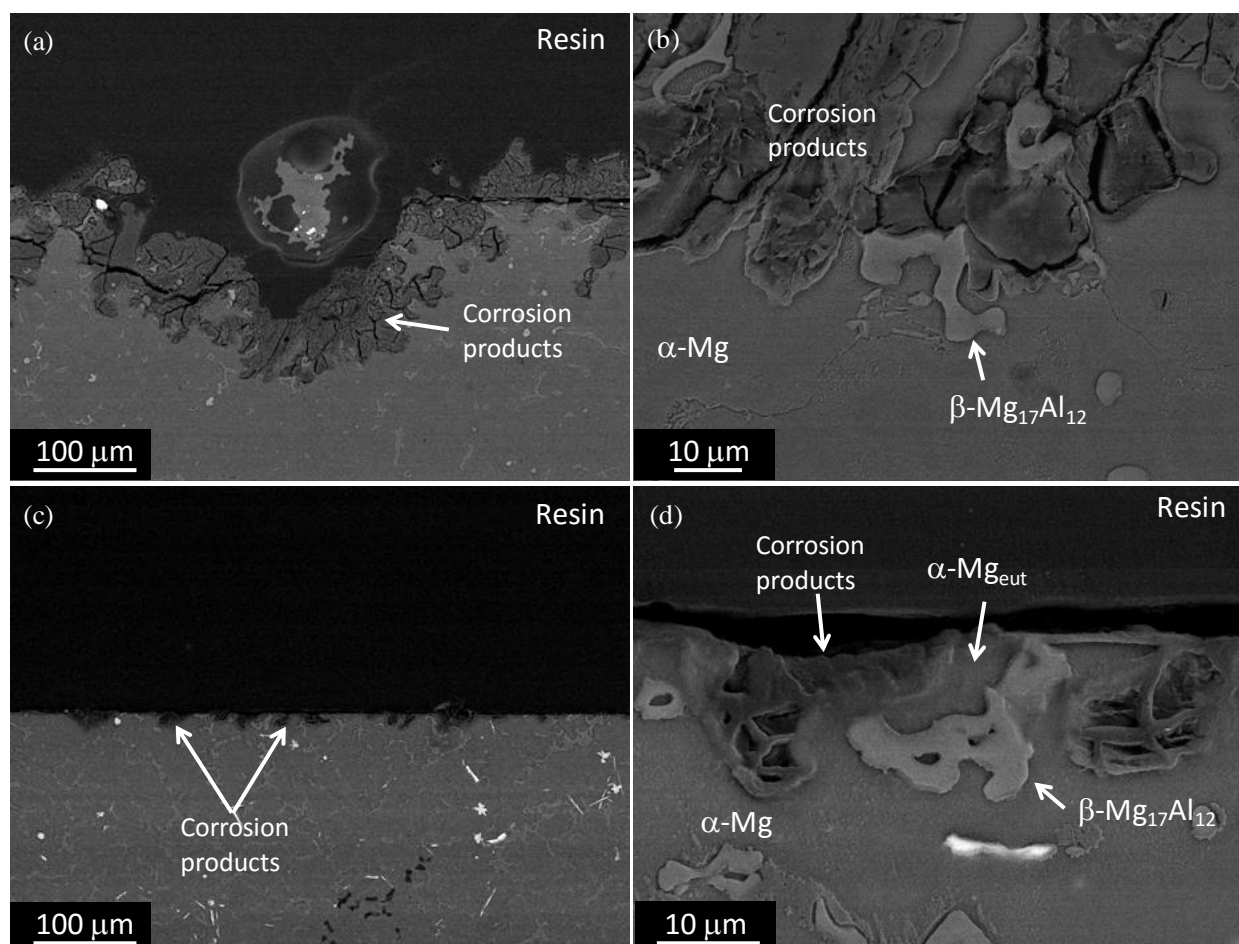


Figure 7. Backscattered scanning electron micrographs of the cross sections of (a,b) AZ91 and (c, d) AZ91Nd0.5 alloys after immersion in 3.5 wt.% NaCl for 8 days

This is not always the case for Mg-Al alloys, as previous studies have shown preferential attack around the β -phase [26]. These differences are mainly related to changes in the microstructure. Thus, the amount of Al in the centre of α -Mg dendrites, the existence of an electrochemically independent α -Mg_{eut} phase [27] and the relative size of the β -phase at the expense of the α -Mg_{eut} depends on the manufacturing process and applied thermal treatments. Apparently, in the present study, the lower corrosion resistance of the centre of the α -Mg phase predominates over the galvanic action between the α -Mg_{eut} matrix and the β -phase.

Low angle (1°) XRD analysis of AZ91, AZ91Nd0.5 and AZ91Nd1.5 after 8 days of immersion in 3.5 wt. % NaCl, Figure 8 shows brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and hydrotalcite, $(\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, as the main corrosion products in both alloys. The lower intensity of the diffraction peaks in AZ91Nd0.5 evidences the lower quantity of corrosion products over the surface of the alloy.

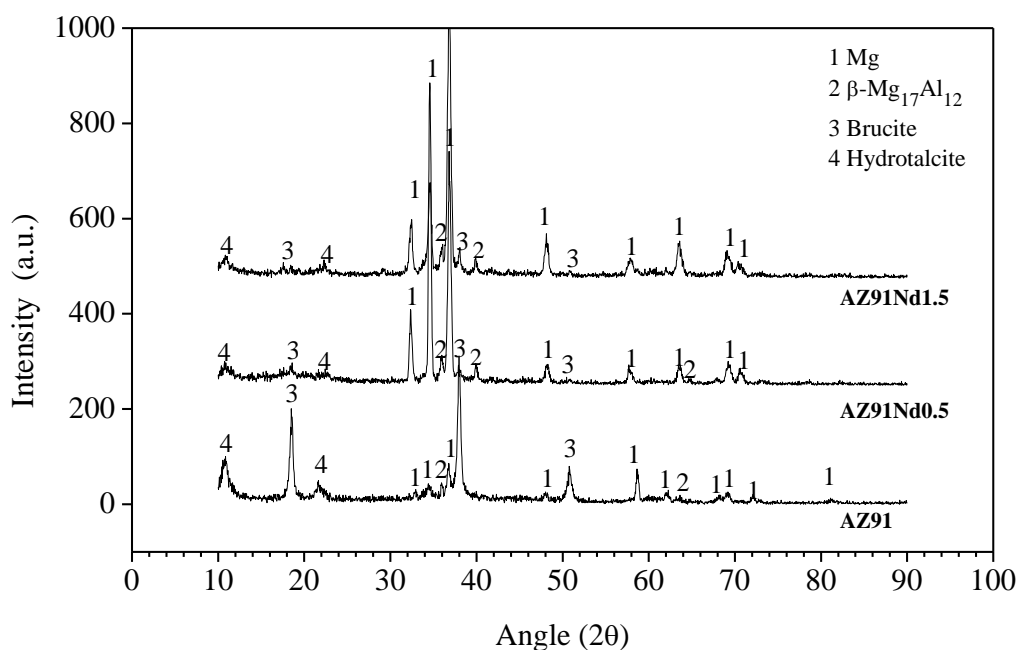


Figure 8. XRD patterns of AZ91 and AZ91Nd0.5 alloys after 8 days of immersion in 3.5 wt.% NaCl

b) Cyclic test

Similar to what is observed in the immersion tests, localized attack is the main corrosion mechanism in the AZ91 alloy exposed to PV1210 (Figure 9a). However, due to the relatively short testing time and less aggressive environment, there still are unaffected areas over the surface. In case of AZ91-Nd alloys, the level of corrosion is negligible and only small corrosion deposits are observed (Figure 9b).

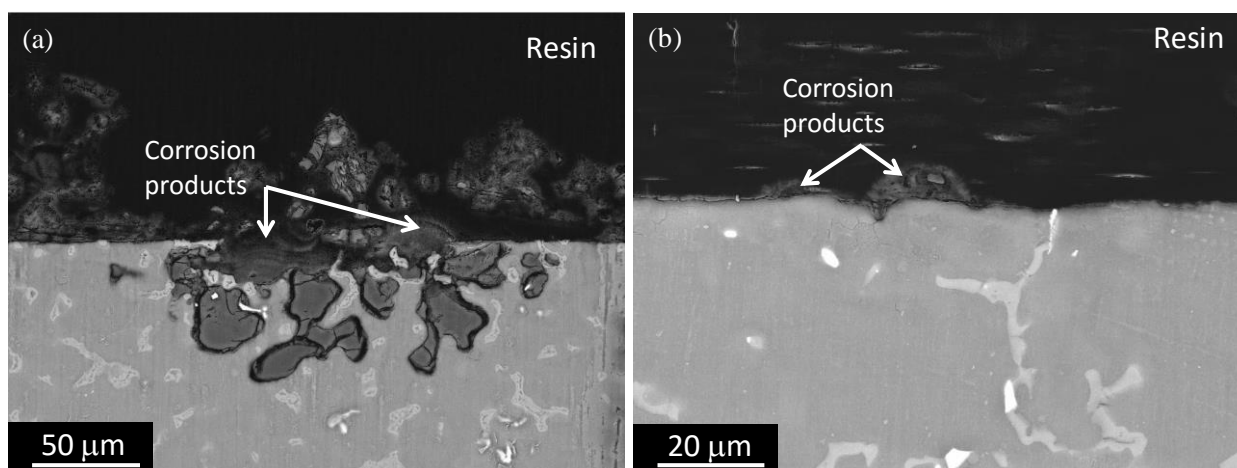


Figure 9. Backscattered scanning electron micrographs of the cross sections of (a) AZ91 and (b) AZ91Nd1.0 alloys after PV1210 (5.0 wt. % NaCl) for 7 days

Low angle (1°) XRD analysis of AZ91, AZ91Nd0.5 and AZ91Nd1.5 alloys after 7 days of PV1210 cyclic atmospheric corrosion test shows the same corrosion products as in the

immersion tests plus hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), which reveals higher intensity peaks in case of AZ91-Nd alloys (Figure 10).

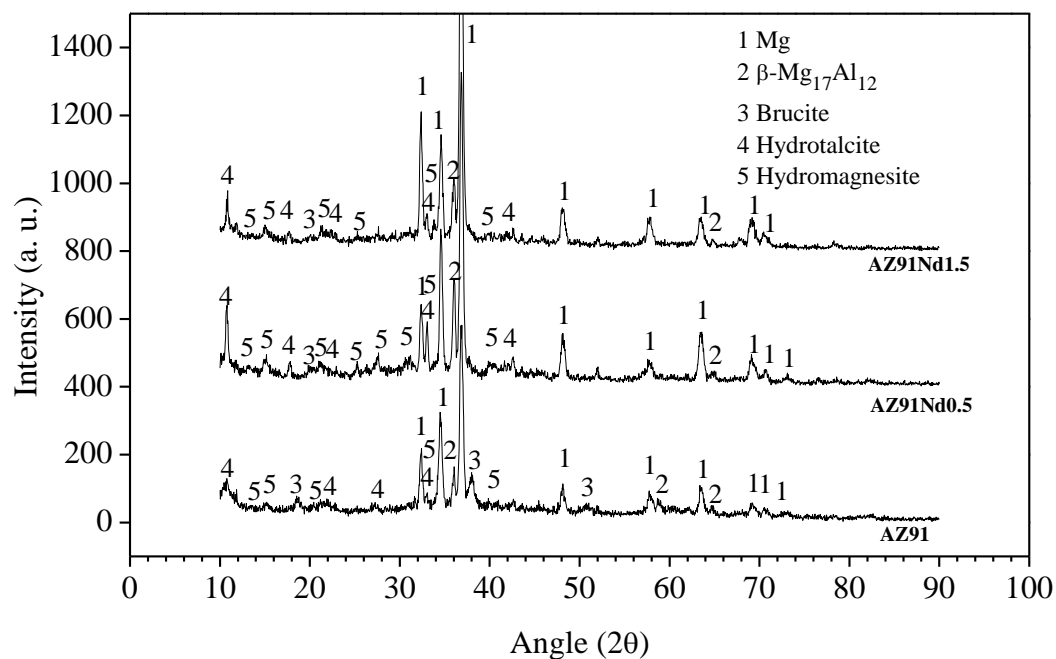


Figure 10. XRD patterns of AZ91, AZ91Nd0.5 and AZ91Nd1.5 alloys after 7 days of PV1210

Previous studies on Mg-Al alloys have shown a strong influence of the nature of the surface film on the atmospheric corrosion [3, 23, 28]. In order to assess the effect of Nd on the composition of this film XPS analyses were carried out. According to XPS spectra, the surface layers of the studied alloys in the as-received condition are mainly formed by magnesium hydroxides, oxides and carbonates (Figure 11). The surfaces also show the presence of C-C/C-H groups which are always observed in any metal in contact with atmosphere [29]. Similarly to other studies [29], after 10 min of sputtering, MgO and Al₂O₃ components are detected and the peak intensity of CO₃²⁻ diminishes. The native oxide film on both alloys is compositionally similar in the outer layer and ~2 nm beneath the surface (10 min sputtering) without a significant influence of Nd (Table 4). After PV1210 cyclic corrosion test (Figure 12), there is an increase in the amount of carbonates, from ~7 to ~12 %, and a slight Al enrichment in the corrosion layer from ~1.2 to ~1.7 %. The only clear effects of Nd is the lower thickness of the corrosion layer, as it can be deduced from the atomic percentages of MgO and Al after 10 min sputtering, and the higher amount of carbonates in the outer layer compared to the Nd-free alloy (Table 4).

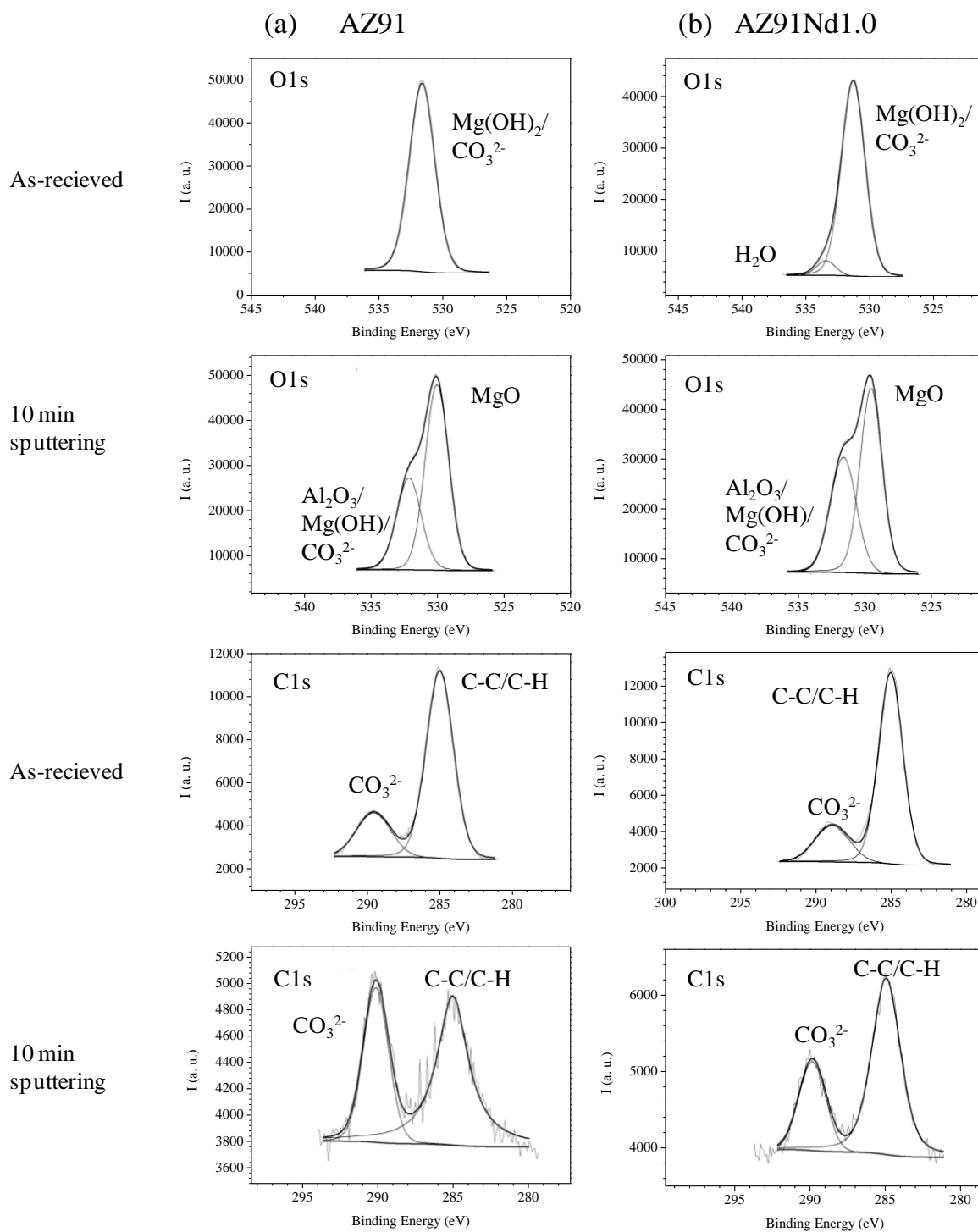


Figure 11. XPS spectra of as-received (a) AZ91 and (b) AZ91Nd1.0

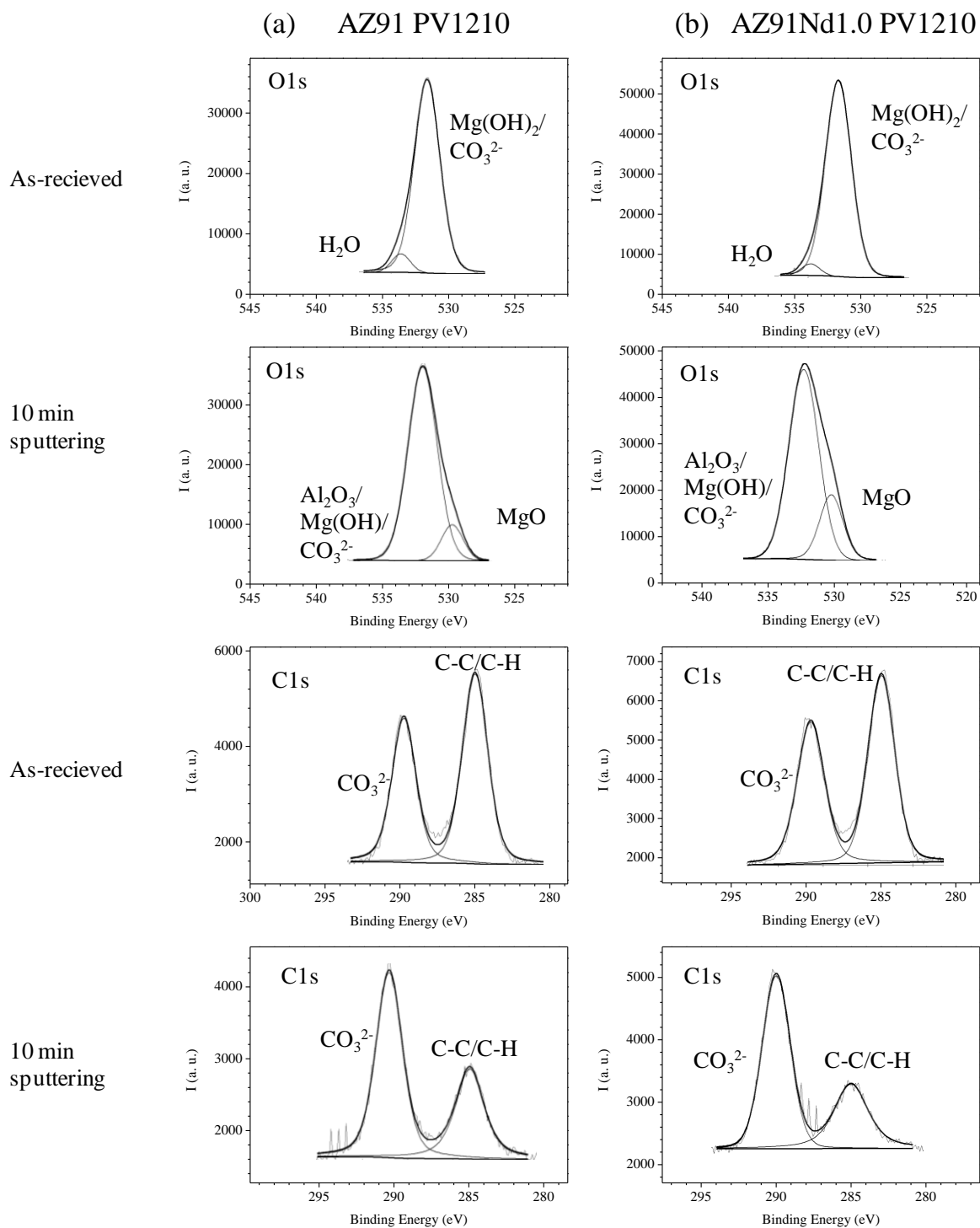


Figure 12. XPS spectra of as-recieved AZ91 and AZ91Nd1.0 after PV1210 cyclic corrosion test

Table 4. Element composition of the corrosion layer observed by XPS on the outer and in the inner surface after 10 min of sputtering

Sample	% O	% C	% Mg	% Al	% CO ₃ ²⁻	% MgO
AZ91	51.7	32.1	15.0	1.2	7.0	-
AZ91+10 min	57.8	7.9	30.8	3.5	2.9	37.8
AZ91VW	56.4	27.8	14.1	1.7	11.6	-
AZ91VW+10 min	61.7	16.9	20.0	1.5	10.6	7.6
AZ91Nd	48.1	37.2	13.4	1.3	7.6	-
AZ91Nd+10 min	57.2	9.9	29.3	3.6	2.8	33.7
AZ91NdVW	60.8	27.0	10.4	1.8	12.2	-
AZ91NdVW+10 min	63.8	12.0	21.4	2.8	7.8	14.2

4. DISCUSSION

The incorporation of Nd has the following effects on the microstructure of the AZ91 magnesium alloy (i) reduced area fraction and refined morphology of the β -phase

(ii) formation of Al-Mn-Nd (i.e. Al₈Mn₄Nd) and (iii) formation of α -Al₁₁Nd₃, Al₃Nd and Al₂Nd, the latter only in case of AZ91Nd1.5. The high affinity between Nd and Al explains the decreasing area fraction of β -phase with increasing Nd content in the alloy [30], whereas a higher number of smaller β -phase particles in the Nd-containing alloys could be related to Al-Mn-Nd and Al-Nd intermetallics acting as nucleation points for β -phase precipitation.

In this study, low quantities of Nd (below ~0.5 wt.%) results in its incorporation into Al-Mn particles and, as the Nd content in the alloy increases above ~1.0 wt.% Al-Nd, inclusions are formed (Figure 2). These results are comparable to a previous study of an AZ91 extruded alloy [3], although only Al₂Nd and no α -Al₁₁Nd₃ and Al₃Nd were detected in that case. In other studies, Zhang *et al.* reported that the addition of 1.5 wt.% Nd to the extruded AZ91 resulted in the formation of Al₃Nd as the predominant secondary phase [8] and identified Al₂Nd and α -Al₁₁Nd₃ phases in die cast Mg-4Al-0.4Mn-xNd alloys [31]. Song *et al.* stated that Al₂Nd is the main secondary phase formed after addition of 1.0 wt.% Nd to the AZ91 as cast magnesium alloy [14]. Therefore, according to the present and previous results, the composition and stoichiometry of Nd-containing intermetallic particles clearly depend on the manufacturing route and the amount of Nd.

Findings revealed that the corrosion rate of the AZ91 alloy decreases with the addition of Nd

in both 3.5 wt.% NaCl aqueous solution and cyclic atmospheric tests. The corrosion rates of Nd-modified alloys in immersion and in cyclic conditions are up to ~95% and ~70%, respectively, lower than those for the unmodified alloy.

According to the observed results, the effect of Nd on the corrosion resistance of studied alloys in aqueous solutions is mainly related to three factors: (i) micro-galvanic corrosion between α -Mg and secondary phases, (ii) β -phase morphology and distribution and (iii) stability of the surface layer. The addition of small amounts of Nd (< 1 wt.%) decreases the potential difference between the α -Mg phase and secondary phases by replacing Al-Mn with less noble Al-Mn-Nd and Al-Nd inclusions. This has been previously observed in similar Mg-Al-Nd alloys and it is believed to be one of the main reasons for the beneficial effect of Nd on the corrosion performance of these alloys [3, 13]. It is worth mentioning, that slightly higher potential differences are found in this study for the Nd-containing particles. Possibly, this is associated with a lower Nd content in the Al-Mn-Nd and Al-Nd particles in this study. For instance, Al-Mn-Nd inclusions in [13] have ~10 at.% Nd compared to ~5 at.% Nd in this research. Similarly, the higher Al:Nd ratio in the Al_3Nd and $\alpha\text{-Al}_{11}\text{Nd}_3$ could explain their higher potential difference compared to Al_2Nd .

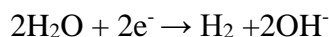
With further increase in Nd (>1 wt.%), Al-Mn are also replaced by Al-Mn-Nd and Al-Nd inclusions, however there is no further significant improvement in corrosion performance; indeed, at low concentrations of NaCl there even is a slight deterioration of the atmospheric corrosion rate of AZ91Nd1.5 (Figure 6). The detrimental effect of high amounts of Nd in some cases cannot be explained by a simple increase of the cathode to anode area ratio, since the AZ91Nd1.5 has the lowest cathodic area fraction (Table 2). It is more likely governed by three factors: (i) a significant replacement of β -phase by more noble Al-Nd particles, as deduced from data in Table 2, (ii) a loss of a barrier effect of β -phase and (iii) a reduction of the amount of Al in the α -Mg phase.

In case of atmospheric corrosion tests, it appears that out of the three factors controlling the aqueous corrosion (micro-galvanic couples, role of β -phase and stability of the surface layer) the barrier effect of β -phase is the less important one. This is reasonable, because the latter only takes place after significant advance of the corrosion attack. Regarding the stability of the surface layer, it is generally accepted that under atmospheric conditions the carbonate rich compounds are formed on the surface of Mg alloys according to the following sequence [32]:

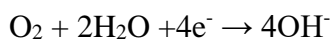
Anodic reaction:



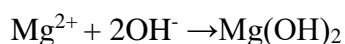
Cathodic reaction:



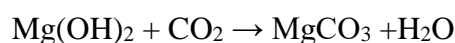
Cathodic reaction:



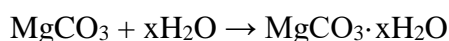
Brucite formation:



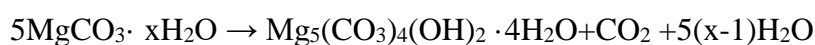
Magnesite formation:



Carbonate hydrate formation:



Hydromagnesite formation:



$x=3,5$

The mechanism indicates that magnesium carbonate hydrate ($\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and magnesium hydroxide $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are the main corrosion products under atmospheric conditions. XRD results confirmed the formation of hydromagnesite and magnesium hydroxide, but also the presence of hydrotalcite. This incorporation of atmospheric CO_2 in the layer of corrosion products has been shown to produce a more compact film that acts as a physical barrier to both electrolyte and aggressive ions, thus, partially inhibiting the corrosion progress [1, 2, 17].

Some authors state that the improvement of the corrosion resistance of Mg-Al alloys with the addition of rare earths is due, among other factors, to their incorporation in the passive film in the form of oxides [14, 33, 34] and/or increased proportion of carbonates [33]. In case of Nd, although Song [14] indicated the presence of Nd_2O_3 in the surface, the interpretation of his XPS spectra was not clear since Nd_2O_3 peaks (binding energies 121.1 and 529.0 eV) overlap with those of Al^{3+} . In the present study there was not sufficient evidence to confirm Nd_2O_3 incorporation based on XPS analysis, suggesting that the only significant effect of Nd on the

nature of the surface film is an increased amount of carbonates in the outer region. The reason for this is not clear, but it could be related to more open morphology of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ film facilitating the diffusion and incorporation of CO_2 .

5. CONCLUSIONS

1. The incorporation of Nd modifies the microstructure of the AZ91 magnesium alloy, refining the β -phase and promoting the formation of $\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Nd}$, $\alpha\text{-Al}_{11}\text{Nd}_3$, Al_3Nd and Al_2Nd which reduces the β -phase area fraction.
2. Electrochemical, mass loss and hydrogen evolution measurements in 3.5 wt. % NaCl solution reveal a beneficial effect of Nd with up to 95 % reduction in the corrosion rate compared with the unmodified AZ91 alloy. Although less noticeable, a similar effect is observed in cyclic atmospheric tests (70 % reduction of the corrosion rate).
3. The effect of Nd is associated with three main factors:
 - (a) suppressed micro-galvanic corrosion between α -Mg and secondary phases;
 - (b) refined β -phase morphology which results in an improved barrier effect;
 - (c) higher stability of the outer corrosion product layer due to an increased proportion of carbonates in the surface layer. No evidence of Nd_2O_3 was found in this layer according to XPS analysis.
4. From a corrosion and economical point of view, the optimum Nd content is 0.5 wt.%. Further additions do not improve significantly the corrosion performance, possibly due to significant replacement of β -phase by more noble Al-Nd particles, diminished barrier effect of β -phase and reduced amount of Al in the α -Mg phase.

Acknowledgements. This work has been financial supported by Comunidad de Madrid (MULTIMAT-CHALLENGE, Ref: P2013/MIT-2862) and MICINN (Spain, Project MAT2012-38407-C03-02). E. Matykina is grateful to the MICINN (Spain) for financial support via the Ramon y Cajal Programme (RYC-2010-06749). M. Mohedano is grateful to the Alexander von Humboldt Foundation, Germany, for the award of AvH research fellowship and financial assistance. The authors are grateful to Irene Llorente (CENIM) for her valuable assistance in the interpretation of XPS spectra.

6. REFERENCES

- [1] M. Jönsson, D. Persson, D. Thierry, Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D, *Corrosion Science*, 49 (2007) 1540-1558.
- [2] R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, Corrosion behaviour of Mg/Al alloys in high humidity atmospheres, *Materials and Corrosion*, 62 (2011) 326-334.
- [3] R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M.C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, P. Casajús, Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments, *Corrosion Science*, 55 (2012) 351-362.
- [4] W. Liu, F. Cao, L. Chang, Z. Zhang, J. Zhang, Effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1334-1343.
- [5] Y. Fan, G. Wu, C. Zhai, Influence of cerium on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of magnesium alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 433 (2006) 208-215.
- [6] G. Pettersen, H. Westengen, R. Høier, O. Lohne, Microstructure of a pressure die cast magnesium—4wt.% aluminium alloy modified with rare earth additions, *Materials Science and Engineering: A*, 207 (1996) 115-120.
- [7] T. Takenaka, T. Ono, Y. Narazaki, Y. Naka, M. Kawakami, Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 117-121.
- [8] T. Zhang, G. Meng, Y. Shao, Z. Cui, F. Wang, Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2934-2942.
- [9] M. Liu, P. Schmutz, P.J. Uggowitzer, G. Song, A. Atrens, The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3687-3701.
- [10] X. Zhou, Y. Huang, Z. Wei, Q. Chen, F. Gan, Improvement of corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by holmium addition, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4223-4233.
- [11] R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G.E. Thompson, Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1744-1752.
- [12] Y.L. Song, Y.H. Liu, S.R. Yu, X.Y. Zhu, Q. Wang, Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 3014-3020.
- [13] R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, K. Paucar, G. Garcés, Effect of Nd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D magnesium alloys in 3.5 wt.% NaCl solution, *Corrosion Science*, 55 (2012) 301-312.
- [14] Y. Song, Y.H. Liu, S. Yu, X. Zhu, S. Wang, Effect of neodymium on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy, *Journal of materials science*, 42 (2007) 4435-4440.
- [15] Y.-x. Wang, J.-w. Fu, Y.-s. Yang, Effect of Nd addition on microstructures and mechanical properties of AZ80 magnesium alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (2012) 1322-1328.
- [16] R. Lindström, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, The Influence of Carbon Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Some Magnesium Alloys in the Presence of NaCl, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) B103-B107.
- [17] R. Lindström, L.-G. Johansson, G.E. Thompson, P. Skeldon, J.-E. Svensson, Corrosion of magnesium in humid air, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1141-1158.

- [18] G. Song, A. Atrens, D. StJohn, An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys, *Magnesium Technology 2001*, 254-262.
- [19] Volkswagen, PV1210 Body and Add-on Parts, in: *Corrosion Test*, 2004.
- [20] S. Feliu Jr, M. Merino, R. Arrabal, A. Coy, E. Matykina, XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy, *Surface and Interface Analysis*, 41 (2009) 143-150.
- [21] M. Mohedano, Tratamientos superficiales mediante proyeccion termica y anodizado para la proteccion frente a la corrosion de materiales base magnesio, in: *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingenieria Metalurgica Universidad Complutense de Madrid, Madrid*, 2011, pp. 345.
- [22] M.C. Merino, A. Pardo, R. Arrabal, S. Merino, P. Casajús, M. Mohedano, Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of Mg–Al alloys in salt fog, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1696-1704.
- [23] M. Jönsson, Atmospheric Corrosion of Magnesium alloys. Influence of Microstructure and Environment, in, *Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden*, 2007.
- [24] Z. Shi, F. Cao, G.-L. Song, M. Liu, A. Atrens, Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg–RE alloys: Mg–RE alloys: RE = Ce, La, Nd, Y, Gd, *Corrosion Science*, 76 (2013) 98-118.
- [25] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl, *Corrosion Science*, 50 (2008) 823-834.
- [26] G. Song, A. Atrens, Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance, *Advanced engineering materials*, 5 (2003) 837-858.
- [27] R.K. Singh Raman, The role of microstructure in localized corrosion of magnesium alloys, *Metall and Mat Trans A*, 35 (2004) 2525-2531.
- [28] S. Feliu Jr, A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, Correlation between the surface chemistry and the atmospheric corrosion of AZ31, AZ80 and AZ91D magnesium alloys, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4102-4108.
- [29] S. Feliu Jr, J. Galván, A. Pardo, M. Merino, R. Arrabal, Native Air-Formed Oxide Film and its Effect on Magnesium Alloys Corrosion, *Open Corrosion Journal*, 3 (2010).
- [30] R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, P. Casajús, G. Garcés, Influence of Gd on the Corrosion Behavior of AM50 and AZ91D Magnesium Alloys, *Corrosion*, 68 (2012) 398-410.
- [31] J. Zhang, J. Wang, X. Qiu, D. Zhang, Z. Tian, X. Niu, D. Tang, J. Meng, Effect of Nd on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of die-cast Mg–4Al-based alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 464 (2008) 556-564.
- [32] J. Liao, M. Hotta, S.-i. Motoda, T. Shinohara, Atmospheric corrosion of two field-exposed AZ31B magnesium alloys with different grain size, *Corrosion Science*, 71 (2013) 53-61.
- [33] T.J. Luo, Y.S. Yang, Corrosion properties and corrosion evolution of as-cast AZ91 alloy with rare earth yttrium, *Materials & Design*, 32 (2011) 5043-5048.
- [34] F. Rosalbino, E. Angelini, S. De Negri, A. Saccone, S. Delfino, Effect of erbium addition on the corrosion behaviour of Mg–Al alloys, *Intermetallics*, 13 (2005) 55-60.

Discusión integradora: Publicaciones IV y V

El diseño de aleaciones es una técnica ampliamente utilizada para mejorar el comportamiento en servicio de aleaciones ligeras. La selección de aleantes con este propósito es un gran desafío para los metalurgistas, ya que muchos elementos que aumentan las propiedades mecánicas lo hacen a costa de una disminución de la resistencia a la corrosión.

Las tierras raras han despertado especial interés en los últimos años debido la capacidad que presentan de modificar la microestructura y mejorar la resistencia mecánica, estabilidad térmica, conductividad eléctrica y la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio y magnesio [46, 163-165].

Actualmente existe un gran número de trabajos que se centran en el estudio de la influencia de las tierras raras en las propiedades mecánicas de aleaciones Al-Si. Así por ejemplo, Vončina [164] observó una mejora considerable en la resistencia a la tracción y dureza de la aleación de moldeo A360 al incorporarle pequeñas cantidades de Ce (< 0,1 % en masa). Anasyida [166] demostró que la adición de Ce (< 2 % en masa) a la aleación de moldeo Al-12Si-4Mg mejora tanto la resistencia al desgaste como la dureza. Pengfei [167], también demostró un efecto beneficioso en la incorporación de Er (0,3 % en masa) en la resistencia al desgaste de la aleación Al12Si. Hu [168] observó que adiciones de 0,3 % en masa de Nd provocan un aumento en la resistencia a la tracción y en el alargamiento en la aleación de moldeo Al12Si. La mejora en las propiedades mecánicas es asociada habitualmente a la capacidad que poseen las tierras raras de refinar tanto la fase primaria α -Al como las gruesas agujas de Si eutéctico ya que, éstas últimas, actúan como elevadores de tensiones. A pesar que la influencia de las tierras raras en las propiedades mecánicas de aleaciones Al-Si se encuentre ampliamente estudiado, son prácticamente inexistentes los trabajos que se centran en el estudio de la resistencia a la corrosión de las mismas.

En el caso de las aleaciones Mg-Al, la adición de tierras raras es una práctica común, existiendo comercialmente aleaciones como las AE42 y AE44, con un 2 y un 4 % en masa de tierras raras en forma de *mischmetal*, que se emplean en aplicaciones a elevada temperatura debido a su buena resistencia a la fluencia [169]. Se ha demostrado en numerosas ocasiones el efecto positivo que presenta la adición de tierras raras en la resistencia a la corrosión de aleaciones de magnesio. Por ejemplo, Birbilis y Takenaka [169, 170] estudiaron el efecto de

adiciones de Ce, La y Nd en Mg puro y ambos observaron un efecto positivo en el comportamiento a corrosión, mejorando incluso propiedades mecánicas tales como el límite elástico. En el caso de aleaciones Mg-Al, también son abundantes los estudios que ponen de manifiesto el efecto beneficioso de la adición de pequeñas cantidades de tierras raras como Ce [158], Nd [171] o Y [172, 173]. La mayor parte de estos estudios asocian la mejora con el refinamiento de la fase β y/o la posible incorporación de tierras raras a la capa de productos de corrosión, siendo escasa la atención prestada a los posibles nuevos compuestos intermetálicos que se forman.

En las Publicaciones IV y V se evalúa la influencia en la microestructura y resistencia a la corrosión de la adición de pequeñas cantidades de Nd a las aleaciones A356 y AZ91 fabricadas por moldeo por gravedad. El estudio de corrosión incluye ensayos de inmersión electroquímicos y gravimétricos para ambas aleaciones, y además, en el caso de la aleación AZ91 el estudio se completa con ensayos de corrosión cíclicos típicos de la industria del automóvil, que se acercan más a las condiciones reales a las que están sometidos los materiales en servicio.

a) Efecto de la adición de Nd en la microestructura

Aleación A356

En la aleación de moldeo A356, la adición de 0,4 % Nd induce una serie de cambios microestructurales. El espaciado entre brazos secundarios dendríticos disminuye ligeramente, el Si eutéctico se refina, pasando de una morfología acicular a una fibrosa y refinada (Figura 57). Así mismo, se forman nuevos compuestos intermetálicos ricos en Nd. A pesar de no ser objeto de estudio en el presente trabajo, conviene mencionar que son varios los autores que defienden que el mecanismo de refinamiento microestructural del Si es el del *maclado inducido por impurezas (impurity-induced twinning)*. En este mecanismo, los átomos de Nd quedan adsorbidos sobre el Si en las primeras etapas de crecimiento y, al poseer un mayor tamaño atómico, dificultan la incorporación de nuevos átomos de Si en la dirección de crecimiento preferente, favoreciendo la formación de maclas [168, 174].

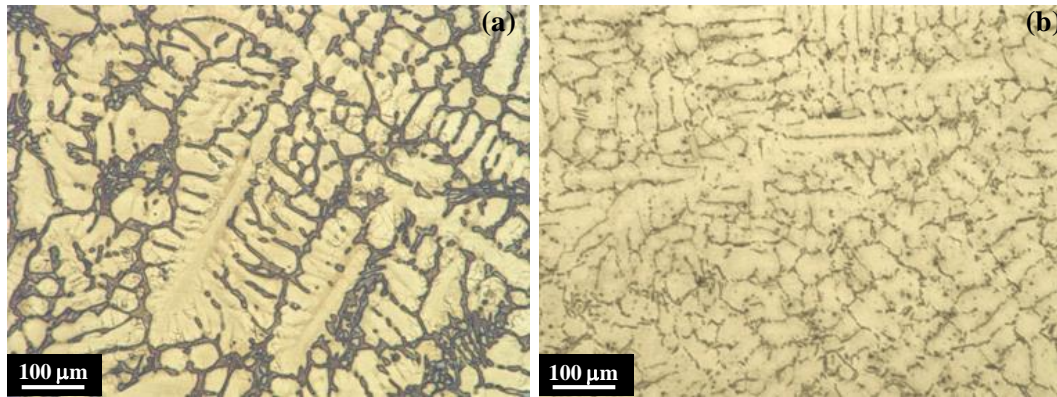


Figura 57 Micrografías ópticas de las aleaciones (a) A356 y (b) A356Nd

A pesar de que el refinamiento microestructural inducido por el Nd se encuentra muy estudiado, existen muy pocas referencias relacionadas con su influencia en la formación de compuestos intermetálicos y de ellas, la mayor parte corresponde a aleaciones hipereutécticas Al-Si donde el refinamiento del Si primario es generalmente necesario. En estas aleaciones la adición de Nd induce la formación de los compuestos intermetálicos Al_2Nd [168] y Al-Si-Nd [175].

En el presente trabajo, mediante análisis con microsonda electrónica (Figura 58) y EDS/TEM se identificaron dos tipos de CI ricos en Nd; $\text{AlFeSiMg (3,5-16)Nd}$ y AlTi_2NdSi . Los compuestos intermetálicos AlFeSiMgNd con baja proporción relativa de Nd presentan morfologías poligonales, mientras que los que presentan mayores cantidades de Nd presentan formas aciculares. En cuanto a los compuestos intermetálicos AlTi_2NdSi presentan forma poligonal y podría pensarse que son perjudiciales al combinarse con el Ti y disminuir su efecto refinador de grano, pero este no es el caso, posiblemente debido a la baja proporción de Nd incorporada.

Con el fin de determinar la diferencia de potencial que presentan estos nuevos compuestos intermetálicos con respecto a la matriz de Al, se realizaron medidas de potencial superficial mediante SKPFM, demostrando que los compuestos intermetálicos ricos en Nd presentan menores diferencias de potencial en comparación con los CI libres de Nd. Además dicha diferencia se minimiza al aumentar el contenido en Nd de los mismos. Esto sugiere que la adición de 0,4 % en masa de Nd a la aleación A356 favorece la disminución de la intensidad de los pares galvánicos. La Tabla 16 recoge las principales características de los microconstituyentes identificados en las aleaciones objeto de estudio.

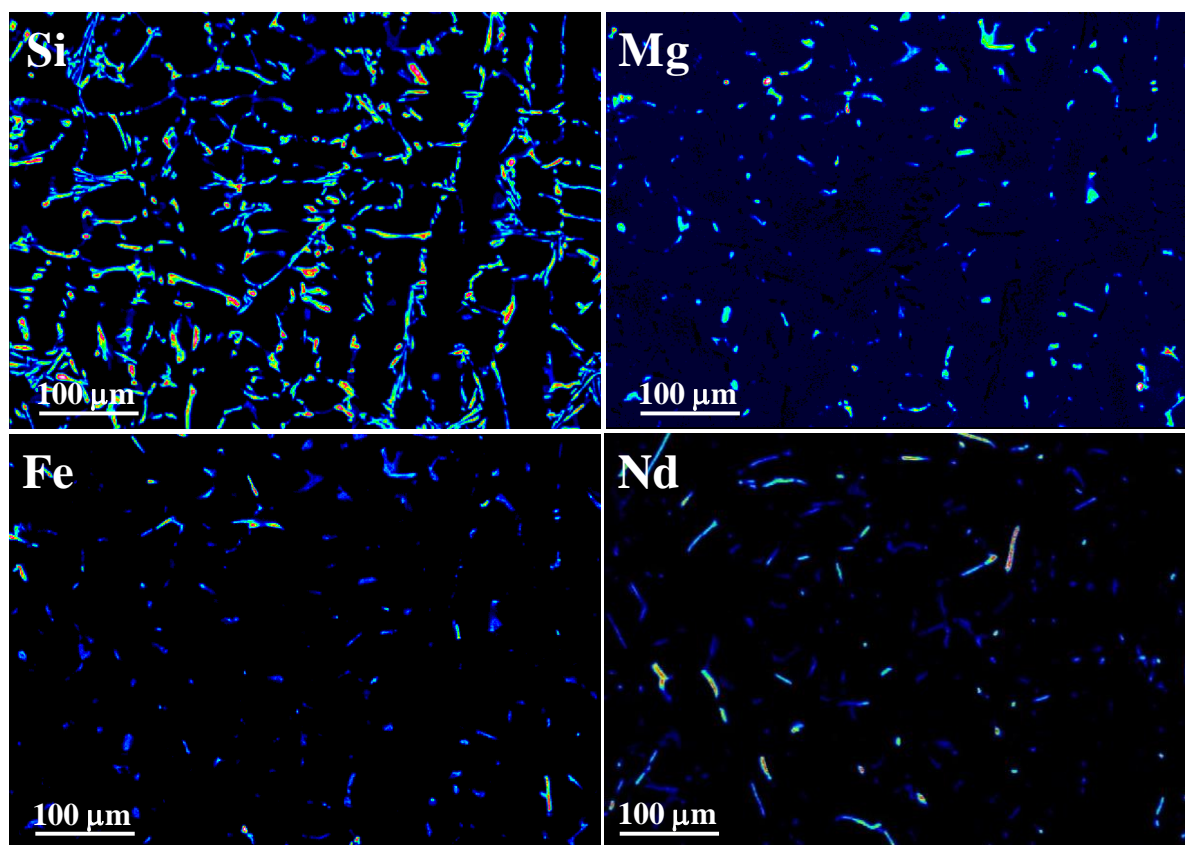


Figura 58 Mapas composicionales obtenidos a partir del estudio efectuado mediante microsonda electrónica de la aleación A356Nd (a) Si, (b) Mg, (c) Fe y (d) Nd

Tabla 16 Características de los microconstituyentes identificados en las aleaciones de moldeo A356 y A356Nd

Fase	Morfología	Fracción de área (%)		Potencial superficial (mV)
		A356	A356Nd	
Si	Acicular	18,8	17,4	~ 310
β -AlFeSi	Agujas	0,2	0,1	~ 395
π -AlFeSiMg	Escritura china	4,4	-	~ 210
Mg ₂ Si	Globular	0,1	0,1	~ -90
AlFeSi _{3,5} Nd	Poligonal	-	2,7	~ 160
AlFeSi ₁₆ Nd	Agujas	-		~ 130
AlTiNdSi	Poligonal	-	< 0,01	~ 160

Aleación AZ91

En la Publicación V se ha evaluado la influencia de la incorporación de diferentes proporciones de Nd (0,3-0,5-1,0-1,5 % en masa) en la aleación AZ91. Al contrario que en la aleación A356, se decidió estudiar un rango de composiciones debido al mayor potencial industrial que presenta la aleación AZ91 modificada con Nd. Microestructuralmente, el Nd refina la fase β -Mg₁₇Al₁₂ y reduce su fracción de área debido a la formación de compuestos intermetálicos ricos en Al y Nd. A pesar de su menor proporción, existe una menor separación entre las partículas de fase β como resultado de su refinamiento. Esto se ha evidenciado a partir de estudios de análisis de imagen donde se calculó la NND (sección 3.4.11), observándose los menores valores con la adición de 0,3–0,5 % en masa de Nd.

Como se ha mencionado, la adición de Nd también favorece la formación de compuestos intermetálicos. Por debajo de 0,5 % en masa de Nd se produce su incorporación a las inclusiones Al-Mn formando partículas Al-Mn-Nd con un rango de composición variado (Publicación V). La adición de cantidades mayores a 1 % en masa de Nd resulta, además, en la formación de partículas Al-Nd de estequiometrias α -Al₁₁Nd₃, Al₃Nd, y Al₂Nd como se pueden identificar en el diagrama de fases representado en la Figura 59. Arrabal [176], en la aleación AZ91(0,7-1,4 %Nd) fabricada por extrusión sólo identificó el Al₂Nd. Zhang [171, 177], en la aleación AZ911,5%Nd también fabricada por extrusión, detectó Al₃Nd como fase predominante, mientras que en aleaciones de moldeo éstas eran α -Al₁₁Nd₃, y Al₂Nd. Song [178] también identificó a esta última fase Al₂Nd como compuesto intermetálico mayoritario en la aleación de moldeo AZ91 modificada con un 1 % Nd. Por tanto, es posible concluir que la composición y estequiometría de los CI ricos en Nd dependen tanto de la proporción de Nd como del proceso de fabricación.

Cabe destacar que, a pesar de que el Nd es una de las tierras raras que presenta una mayor solubilidad en magnesio (3,6 % en masa, a 549°C) [169], no se ha encontrado en solución sólida. Esto puede deberse a que la solubilidad del Nd en Mg disminuye en presencia de Al [179].

El análisis por SKPFM pone de manifiesto, de manera semejante a las aleaciones de Al, que la incorporación de Nd disminuye las diferencias de potencial superficial entre los CI y la matriz α -Mg, y estas son tanto menores cuanto mayor es el contenido en Nd de las mismas (Tabla 17).

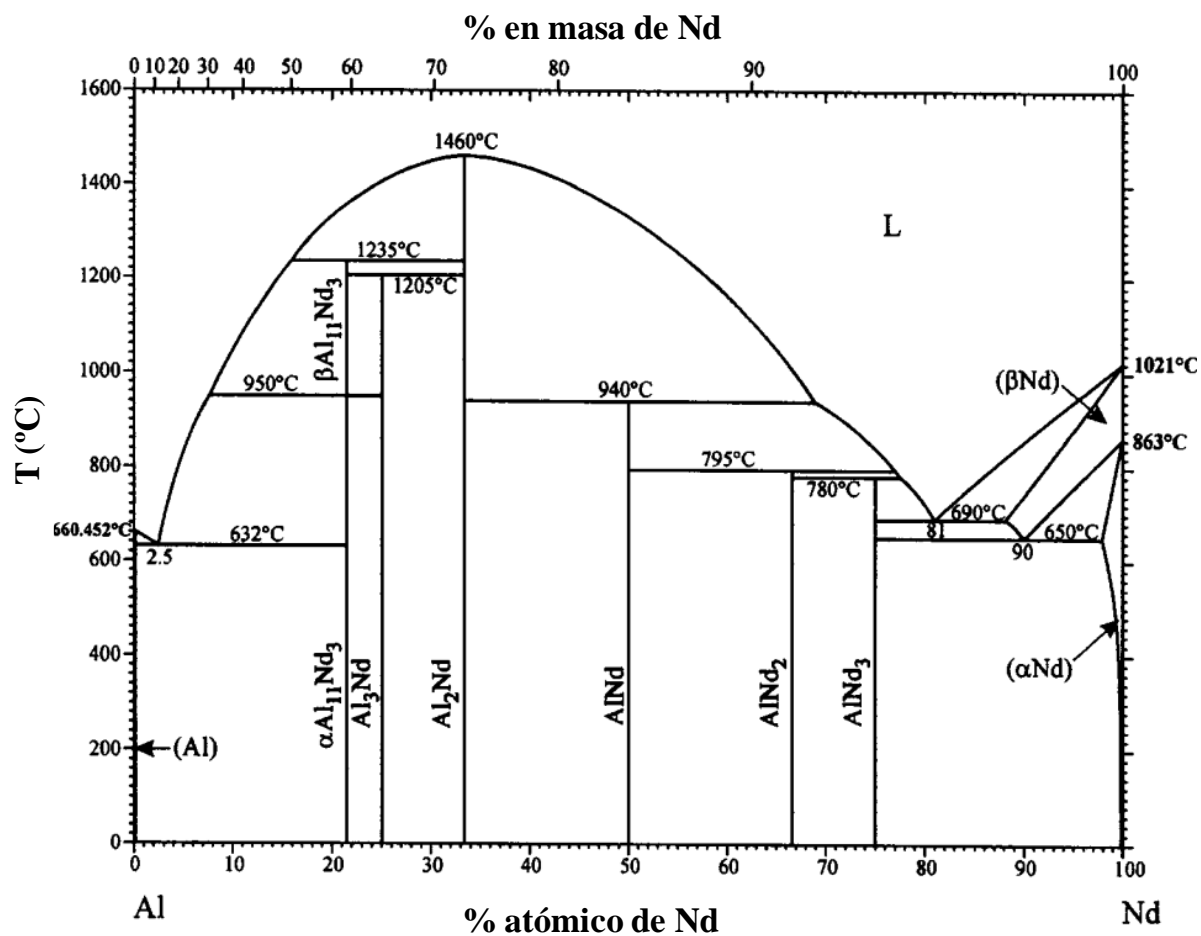


Figura 59 Diagrama de fases Al-Nd [180]

Tabla 17 Valores de potencial superficial obtenidos por SKPFM de fases identificadas en las aleaciones AZ91 y AZ91Nd

Fase	Morfología	Potencial superficial (mV)
Al ₈ Mn ₅	Poligonal	~ 400
Al ₈ Mn ₄ Nd	Poligonal	~ 250
Al ₃ Nd	Agujas	~ 140
α-Al ₁₁ Nd ₃	Agujas	

b) Efecto del Nd en el comportamiento a la corrosión

Las publicaciones IV y V ponen de manifiesto que la incorporación de pequeñas cantidades de Nd a las aleaciones A356 y AZ91 mejora el comportamiento a corrosión de las mismas. Como se observa en los datos de velocidad de corrosión recogidos en la Tabla 18, la mejora es mucho más significativa en la aleación de Mg que en la de Al. Esto se debe a que la aleación A356 de partida ya presenta un comportamiento a corrosión aceptable en el medio de estudio y a que su mecanismo de corrosión es de tipo localizado lo que desvirtúa los datos gravimétricos.

Tabla 18 Velocidades de corrosión de las aleaciones de estudio en solución acuosa NaCl 3,5 % en masa

Aleación	V_{corr} ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$)
A356	51 ± 1
A356Nd (0,4 % masa)	45 ± 2
AZ91	1100 ± 300
AZ91Nd(0,5 % masa)	110 ± 30

Aleación A356

Mediante ensayos electroquímicos de polarización cíclica y observación macro y microscópica, se ha observado que la aleación A356 sufre corrosión por picadura como consecuencia de la proximidad entre el potencial de corrosión y el de picadura. Del mismo modo, en la aleación A356 con incorporación de Nd se ha observado corrosión por picadura, pero se produce una transición a corrosión generalizada para tiempos de inmersión inferiores a 24 h. Esta mayor capacidad de repasivación se traduce en una significativa reducción en el número y tamaño de picaduras y se ha asociado al refinamiento microestructural y la disminución de la intensidad de los pares galvánicos.

El estudio realizado mediante microscopía electrónica de barrido ha señalado a las interfases entre los CI ricos en Fe y la matriz α -Al como zonas preferentes de inicio de ataque, permaneciendo intactos aquellos con una mayor proporción de Nd (16 % at.). Posteriormente, el ataque progresa en ambas aleaciones por la región eutéctica, siendo este mucho más agresivo en la aleación libre de Nd. La formación de picaduras de gran tamaño en la aleación A356 se ha atribuido a la presencia de un gran número de compuestos intermetálicos con una elevada actividad electroquímica y que favorecen un fenómeno que ha sido descrito, en el

caso de aleaciones Al-Cu [24, 181], como corrosión co-operativa. En el caso de la aleación A356Nd, los CI presentan menores diferencias de potencial con respecto a la matriz (Tabla 16) y, por tanto, no son capaces de mantener la suficiente densidad de corriente del proceso catódico como para estabilizar el proceso de corrosión co-operativa, no formándose picaduras de gran tamaño (Figura 60).

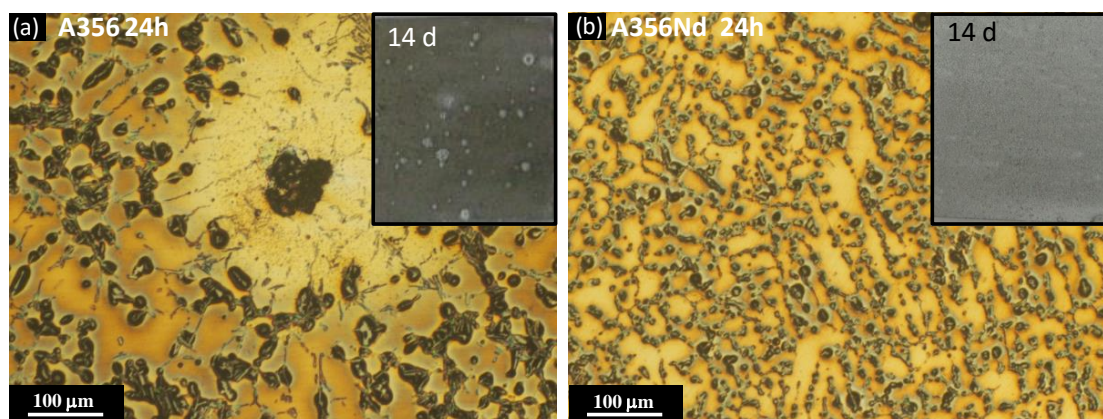


Figura 60 Apariencia superficial de las aleaciones (a) A356 ($20 \times 17 \times 3 \text{ mm}^3$) y (b) A356Nd ($20 \times 17 \times 3 \text{ mm}^3$) tras 14 días de inmersión en NaCl 3,5% en masa

Aleación AZ91

La adición de tierras raras es una estrategia habitual empleada con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg. La Tabla 19 recoge velocidades de corrosión de diferentes aleaciones Mg-Al donde se evidencia el efecto positivo de pequeñas incorporaciones de tierras raras, alcanzando valores mínimos de $0,018 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en inmersión en medio salino. Aunque conviene mencionar que un exceso de las mismas puede resultar perjudicial desde el punto de las propiedades de material, además de encarecer el producto. Se incluyen también en la tabla valores de velocidad de corrosión obtenidos en ensayos atmosféricos, donde se observa, de forma general, menores velocidades que las obtenidas en condiciones de inmersión. Cabe destacar que algunas de las aleaciones modificadas con tierras raras presentan, incluso, una mejor resistencia a la corrosión en inmersión que aleaciones de Mg convencionales en condiciones atmosféricas. Aunque no es objeto de estudio de este trabajo, también se recogen valores correspondientes a aleaciones procesadas en estado semi-sólido en condiciones atmosféricas de donde se observa, al igual que en ensayos de inmersión, una mejora considerable en el comportamiento a corrosión al compararlas con las respectivas aleaciones de moldeo.

Tabla 19 Velocidades de corrosión de aleaciones de Mg en diferentes medios

Aleación	Medio	V_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Ref
AZCa	5 % NaCl	~0,45	[182]
AZCa(Ce,La)	5 % NaCl	~0,34	[182]
AZCa (Ce,La) 0,5	5 % NaCl	~0,18	[182]
AZCa (Ce,La) 1,25	5 % NaCl	~0,25	[182]
AZCa (Ce,La) 1,5	5 % NaCl	~0,42	[182]
AZ91	5 % NaCl(Mg(OH) ₂)	~0,37	[178]
AZ91Nd 0,1	5 % NaCl(Mg(OH) ₂)	~0,33	[178]
AZ91Nd 1	5 % NaCl(Mg(OH) ₂)	~0,12	[178]
AZ91	3,5 % NaCl	1,10	Publicación V
AZ91Nd 0,3	3,5 % NaCl	0,145	Publicación V
AZ91Nd 0,5	3,5 % NaCl	0,108	Publicación V
AZ91Nd 1	3,5 % NaCl	0,034	Publicación V
AZ91Nd 1,5	3,5 % NaCl	0,018	Publicación V
Mg9AlHo 0,2	3,5 % NaCl	0,30	[153]
Mg9AlHo 0,4	3,5 % NaCl	0,30	[153]
AZ91	3,5% NaCl Mg(OH) ₂	1,20	[171]
AZ91Nd 1,5	3,5% NaCl Mg(OH) ₂	0,48	[171]
AZ91	98%RH 50°C	0,0010	[176]
AZ91Gd 0,2		0,0009	[176]
AZ91Gd 0,7		0,0009	[176]
AZ91Nd 0,7		0,0012	[176]
AZ91Nd 1,4		0,0014	[176]
AM50 HPDC	Atmosférico cíclico	0,073	[183]
AM50 RC		0,032	[183]
AZ31B HE	Ambiente urbano	0,013	[184]
AZ31B HE	Ambiente marino	0,016	[184]

En la Publicación V se ha demostrado que la adición de Nd a la aleación AZ91 resulta beneficiosa desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, llegando a disminuir la velocidad de corrosión en un $\sim 95\%$ y $\sim 70\%$ en ensayos de inmersión en NaCl 3,5 % en masa y atmosféricos (PV1210) respectivamente (Figura 61). Del rango estudiado de Nd (0,3-0,5-1,0-1,5 % en masa) la cantidad óptima se encuentra entre 0,5 y 1,0 %, obteniéndose resultados ligeramente peores para cantidades superiores.

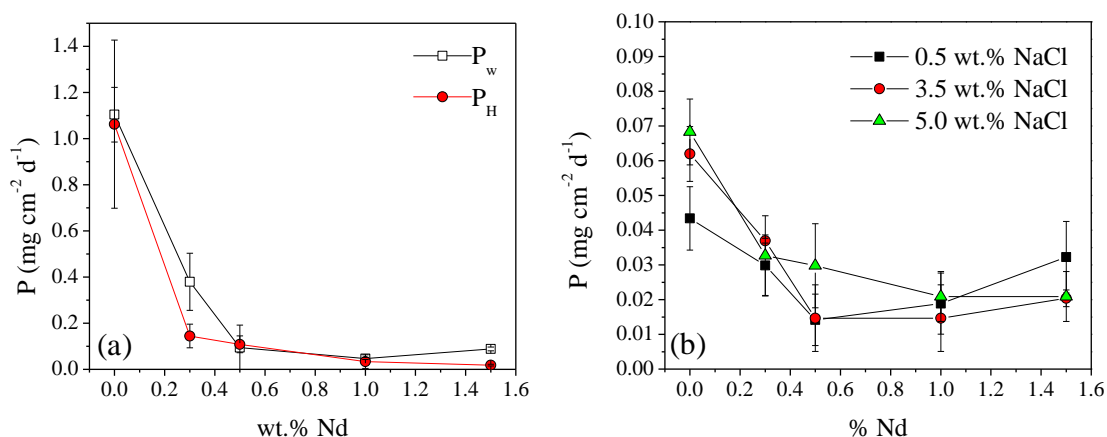


Figura 61 Variación de la velocidad de corrosión con el contenido de Nd de la aleación AZ91 tras ser sometida a ensayos de: (a) inmersión en solución acuosa de NaCl 3,5 % en masa y (b) corrosión cíclica atmosférica (PV1210). P_w y P_H representan la velocidad de corrosión calculada a partir de ensayos gravimétricos y de evolución de H_2 respectivamente

Los resultados obtenidos en los ensayos de inmersión y atmosféricos concuerdan con los electroquímicos. Las curvas potenciodinámicas muestran claramente que la adición de Nd desplaza las curvas hacia menores valores de densidad de corriente, además de favorecer la formación de una zona pasiva. La aleación modificada con 0,5 % de Nd es la que presenta una región pasiva en un mayor rango de potenciales, lo que demuestra su mejor comportamiento a corrosión con respecto a las demás.

La mejora en la resistencia a la corrosión debida a la incorporación de Nd a la aleación AZ91 en solución salina se ha asociado a tres factores:

- El refinamiento microestructural mejora el efecto barrera de la fase β , ya que permite una mayor interconexión entre partículas como se puede deducir de los menores valores de NND obtenidos en la aleación modificada. Esta suele ser una de las principales explicaciones dadas por otros autores (sección 1.3.2).

- El Nd disminuye la intensidad de los pares galvánicos formados entre la matriz y las fases secundarias. Este efecto suele pasar desapercibido en la mayoría de trabajos, sin embargo, parece evidente en base a las medidas de SKPFM (Tabla 17).
- Una mayor estabilidad de la capa de productos de corrosión de carácter semi-protector. Algunos autores sugieren que en aleaciones de Mg, las tierras raras pueden incorporarse a la capa de óxidos mejorando su capacidad protectora. Así por ejemplo Liu [185] y Song [178] identificaron por XPS Nd_2O_3 en la superficie de las aleaciones Mg–5Al–0.4Mn–(1-4%)Nd y AZ91(0.1-1)Nd sometidas a ensayos de inmersión. Luo [186], de la misma manera, también afirma que las tierras raras pueden incorporarse a la película de óxidos, identificando Y_2O_3 en la superficie de la aleación AZ91,3Y tras inmersión en medio salino. En las muestras del presente trabajo ensayadas a inmersión no se ha observado la incorporación de Nd a esta capa, por lo que no está del todo claro el motivo de la mayor estabilidad de la capa de productos de corrosión.

Las velocidades de corrosión calculadas a partir de ensayos atmosféricos siguen una misma tendencia a las obtenidas en ensayos de inmersión en medio salino, pero en este caso son, tal y como era de esperar, menores ya que el medio de ensayo es menos agresivo. En cuanto a la influencia de la concentración salina, se observa que la velocidad de corrosión aumenta con la misma, lo que puede deberse, tal y como sugirió Jönsson a la formación de una película de electrolito más gruesa sobre la superficie metálica [25].

De entre los tres factores que determinan el comportamiento a corrosión en inmersión, el efecto barrera de la fase β es el que menos influye en el proceso de corrosión atmosférica, ya que su presencia sólo interviene cuando el ataque se encuentra avanzado. En cuanto a la capa de productos de corrosión, en condiciones atmosféricas, ésta se enriquece en carbonatos como consecuencia de la reacción entre la brucita con el dióxido de carbono atmosférico, aumentando considerablemente su estabilidad. Los carbonatos provocan que la capa formada sea más compacta lo que permite que actúe como una barrera física aislando al metal tanto del electrolito como del medio agresivo [187]. Esta capa de carbonatos es tanto más protectora cuanto mayor sea el contenido en Al de la aleación, lo que puede asociarse a una posible formación de una doble capa de hidróxidos (LDH, *layered double hydroxides*) con capacidades protectoras [188].

Con el fin de determinar la influencia de la adición de Nd en la estabilidad de la capa de productos de corrosión, las muestras antes y después de ser sometidas a los ensayos de

corrosión atmosféricos se analizaron por XPS. A diferencia de otros autores, en ninguna de las aleaciones de estudio se identificaron compuestos ricos en Nd en la capa de productos de corrosión. Es más, los autores que afirman haber identificado Nd en dicha capa, suelen asociarlo al pico correspondiente al Nd4d situado a ~121 eV, sin embargo, este pico solapa con el de Al2s, por lo que es posible que lo hayan malinterpretado. Estos resultados sugieren que el aumento de la estabilidad de la capa de productos de corrosión puede deberse a otros factores y que no han sido resueltos en este trabajo.

c) Conclusiones

- En las Publicaciones IV y V se ha empleado un amplio espectro de técnicas de caracterización y de ensayos de corrosión con objeto de evaluar el efecto del Nd en la microestructura y corrosión de las aleaciones A356 y AZ91.
- Los cambios microestructurales más notables se observan en la morfología de los respectivos eutécticos, más refinada en comparación con las aleaciones sin modificar, y en la formación de nuevos compuestos intermetálicos ricos en Nd con menores diferencias de potencial superficial comparados con los CI sin modificar.
- Como consecuencia de los cambios microestructurales, el Nd mejora la resistencia a la corrosión por picadura de la aleación A356, aumentando su capacidad de repasivación, y disminuye hasta en un ~95 % y ~70 % la velocidad de corrosión en medio salino y atmosférico respectivamente de la aleación AZ91, donde no se han detectado óxidos de Nd en la capa de productos de corrosión.

La mejora en la resistencia a la corrosión experimentada por la aleación A356 al incorporarle una pequeña cantidad de Nd puede considerarse marginal, lo que dificulta su comercialización ya que la adición de tierras raras incrementa el coste del producto final. Por el contrario, en el caso de la aleación AZ91, la mejora en la resistencia a la corrosión es tan significativa que podría llegar a compensar el aumento de precio en determinadas aplicaciones.

4.3. Tratamientos de anodizado avanzados

Este capítulo se centra en el desarrollo de tratamientos superficiales sobre aleaciones Al-Cu y materiales compuestos de matriz de Mg. En primer lugar se evalúa la influencia del Cu en solución sólida en la eficiencia energética del proceso de anodizado y, en segundo lugar, se propone un nuevo método de obtención de recubrimientos, alternativo al anodizado convencional, sobre materiales AZ91/SiC/0-10p.

Este apartado recoge las publicaciones en las que han desembocado los resultados obtenidos así como una discusión integradora de los mismos.

Publicación VI: Efficiency of Anodizing of an Al-Cu alloy in Sulphuric Acid Under Low Potentials

B. Mingo, A. Nemcová, D. Hamad, R. Arrabal, E. Matykina, M. Curioni, P. Skeldon, G.E. Thompson

Transactions of the IMF 93(1) 2015 18-23 [doi: 10.1179/0020296714Z.000000000217](https://doi.org/10.1179/0020296714Z.000000000217)

Publicación VII: Corrosion and wear of PEO coated AZ91/SiC composites

B. Mingo, R. Arrabal, M. Mohedano, A. Pardo, E. Matykina

Corrosion Science, *en preparación*

Publicación VI**Efficiency of Anodizing of an Al-Cu alloy in Sulphuric Acid Under Low Potentials**

B. Mingo,¹ A. Nemcova,² D. Hamad,² R. Arrabal,¹ E. Matykina,¹ M. Curioni,² P. Skeldon,² G.E. Thompson²

¹*Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid 28040, Spain*

²*Corrosion and Protection Group, School of Materials, The University of Manchester, Manchester M13 9PL, U.K.*

*Corresponding author. Tel: +44 161 306 4872; Fax: +44 161 306 4826

E-mail: p.skeldon@manchester.ac.uk

Abstract

In order to assess the effect of copper in the alloy matrix on the anodizing behaviour of commercial aluminium alloys under low potentials, anodizing of a sputtering-deposited Al-0.75at.%Cu alloy was carried out in sulphuric acid at 2, 4 and 8 V (SCE), with specimens examined by ion beam analysis and transmission electron microscopy. The aim was to determine the relationship between the anodizing potential and the generation of oxygen, with copper in the anodic film either in the metallic or in an oxidized form. The findings revealed that at all potentials approximately 30 to 40% of the cell charge is used in generation of oxygen. The ratio of the charge of Al³⁺ ions in the film to the cell charge indicated overall efficiencies of film growth of 23, 36 and 41% at potentials of 2, 4 and 8 V (SCE) respectively.

Keywords: aluminium, copper, anodizing, sulphuric acid, RBS, TEM

1. INTRODUCTION

Copper is an important alloying element in high-strength aluminium alloys, particularly those of the 2000 series, where it is located in second phases and matrix regions [1,2]. Such alloys are generally considered to be difficult to protect effectively against corrosion by anodizing treatments in comparison with relatively pure aluminium. Among the available commercial anodizing processes, chromic acid anodizing has often been a favoured option due to the good corrosion protection that results from the anodic film [3]. However, due to concerns over the toxicity of Cr(VI) species, other electrolytes have been formulated as potential substitutes [4-11]. Probably the best known of the alternatives of industrial interest are the ones based on mixtures of sulphuric acid with either boric acid or tartaric acid [12,13].

Porous anodic films on relatively pure aluminium consist of an outer porous region and an inner barrier region. Cylindrical pores extend from the barrier region to the film surface, within roughly hexagonal cells of amorphous anodic alumina [14]. The thickness of the barrier layer and the diameter of the pores depend mainly upon the applied potential, with a proportionality of $\sim 1 \text{ nm V}^{-1}$. However, the presence of copper in solid solution in the aluminium leads to a less regular morphology, with the appearance of lateral porosity when the films are viewed in cross-section [15].

The effect of copper in solid solution in aluminium on the anodizing behaviour has been examined using binary Al-Cu alloys that contain up to a few atomic percent copper. Such alloys are analogues of the matrix regions of commercial Al-Cu alloys, for instance AA2024-T3 alloy, which is widely used in the aerospace sector. The anodizing behaviour of the Al-Cu alloys is significantly influenced by the pre-treatment of the alloy surface. From studies of the growth of barrier-type films, it has been established that copper in these alloys must first be enriched in a $\sim 2 \text{ nm}$ thick alloy layer immediately beneath the anodic film before it can be oxidized [16]. Pre-treatments such as alkaline etching, electropolishing or chemical polishing can create the required enrichment, such that copper is oxidized from the commencement of anodizing [17]. Otherwise, the initially formed film is composed of copper-free alumina until the required enrichment has been developed [16].

In recent work of the present authors, modifications of the tartaric acid/sulphuric acid anodizing (TSA) process have been proposed that result in improved corrosion protection of AA2024-T3 alloy compared with anodic films produced by the more usual commercial route

[18]. In these modifications, anodizing at relatively low potentials is employed, which tends to result in films with reduced lateral porosity.

In the present study, anodizing of a binary Al-Cu alloy in sulphuric acid is examined at potentials of 2, 4 and 8 V (SCE), with the aim of evaluating the proportions of the cell current that are used in (i) oxidizing the alloy, (ii) forming Al^{3+} ions that reside in the anodic film and (iii) generating oxygen. The adopted method involved deposition of an Al-0.75at.% Cu alloy by magnetron sputtering, anodizing the alloy to a fixed charge at each of the selected potentials and determining the thickness of consumed alloy and the amounts of aluminium, copper and oxygen species in the films by ion beam analysis. In previous work, oxidation of copper has been observed at and above potentials of 3 to 4 V (SCE), with incorporation of metallic nanoparticles into the film at lower potentials [19]. A particular interest was in whether oxygen generation is affected significantly by the oxidation of copper. Such information has not been available from earlier investigations.

2. EXPERIMENTAL

Al-0.75at.%Cu alloy layers of ~480 nm thickness were deposited on to aluminium substrates that had been electropolished for 180 s at 20 V in perchloric acid/ethanol (1:4 by vol.) at 278 K to produce a relatively flat surface. The deposition was carried out in an Oxford Applied Research magnetron sputtering system, with 50 mm diameter targets of 99.99% aluminium and 99.99% copper. The sputtering chamber was first evacuated to 3.9×10^{-5} Pa, with deposition carried out for 60 min in argon at approximately 0.5 Pa. After deposition was completed, a piece was cut from each specimen and retained as a reference. The remaining parts of the specimens were then masked with lacquer (45-stopping off lacquer 4373, MacDermid) to leave an exposed alloy area of ~2 cm². Anodizing of the alloy employed a three-electrode cell, with the alloy specimen as the working electrode, a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode and a platinum foil as the counter electrode. The electrolyte consisted of 500 cm³ of continuously stirred 0.46 mol dm⁻³ sulphuric acid at 293 K. The specimens were anodized at 2, 4 and 8 V (SCE) until an anodizing charge of 900 mC cm⁻² was passed, using a Solartronanalytical 2100A potentiostat. The current during anodizing was monitored using ModuLab System Operating Software. After anodizing, the

specimens were removed immediately from the electrolyte, rinsed in deionized water and dried in cool air.

The anodized specimens and the reference specimens were analysed by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and nuclear reaction analysis (NRA). RBS employed 2.00 MeV He⁺ ions supplied by the Van de Graff accelerator at the University of Namur, Belgium. The beam was at normal incidence to the specimen surface, with scattered ions detected at 165°. The resulting data were interpreted using the RUMP program [20]. The oxygen contents of the specimens were determined using the ¹⁶O(d,p₁)¹⁷O reaction, employing ²H⁺ ions of energy 0.85 MeV [21]. Data were quantified by comparison with a reference specimen of anodized tantalum of known oxygen content.

Cross-sections of specimens, of 10 nm nominal thickness, were prepared by ultramicrotomy (Leica Ultracut) using a diamond knife and examined by TEM in JEOL FX 2000 II microscope operated at 100 kV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the dependence of current density on the time of anodizing for the Al-0.75at.%Cu alloy at 2, 4 and 8 V (SCE). Following an initial rapid increase, the current density declined to a minimum and recovered to approximately constant values of ~0.52, 0.83 and 1.79 mA cm⁻² at 2, 4 and 8 V (SCE) respectively. The total times of anodizing to reach a charge of 900 mC cm⁻² were 1730, 964 and 502 s at the respective potentials. The forms of the curves are similar to those reported previously for anodizing of aluminium at low potentials [19], and indicate the initial growth of a barrier film followed by the nucleation and growth of pores. The duration of the initial current transient decreased with increasing applied potential.

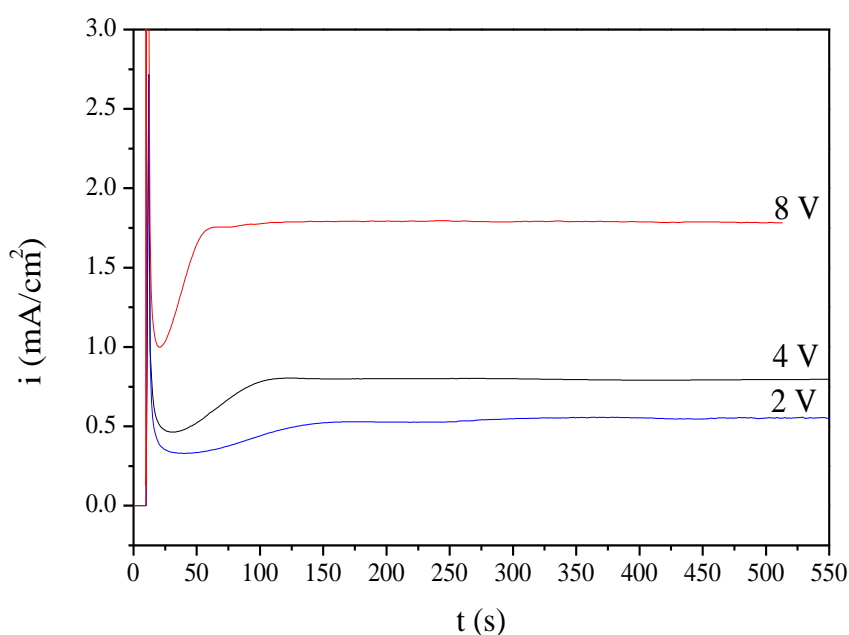
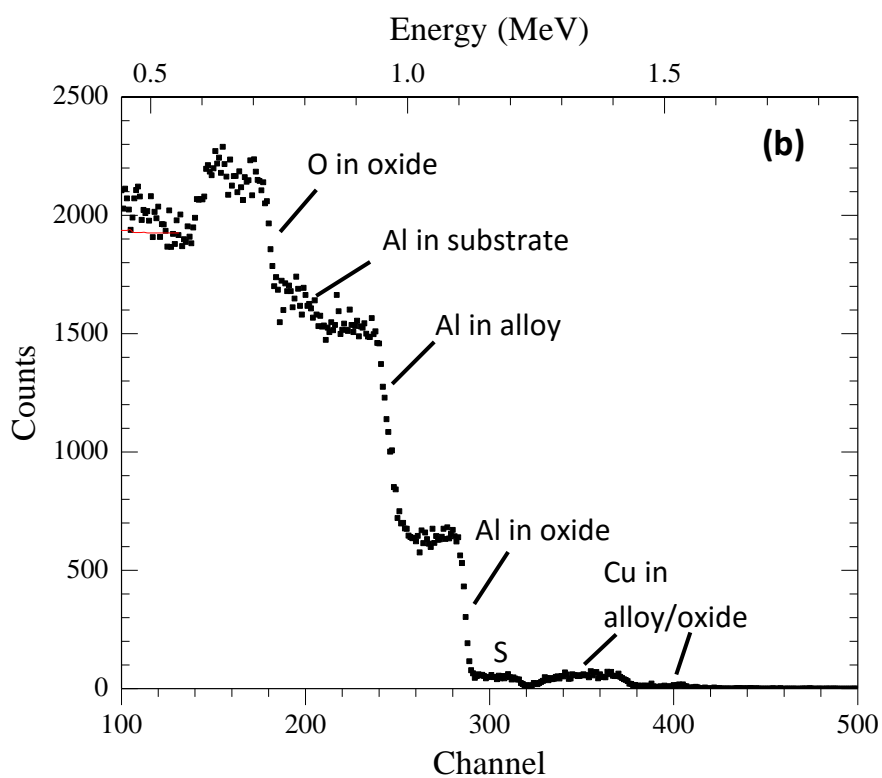
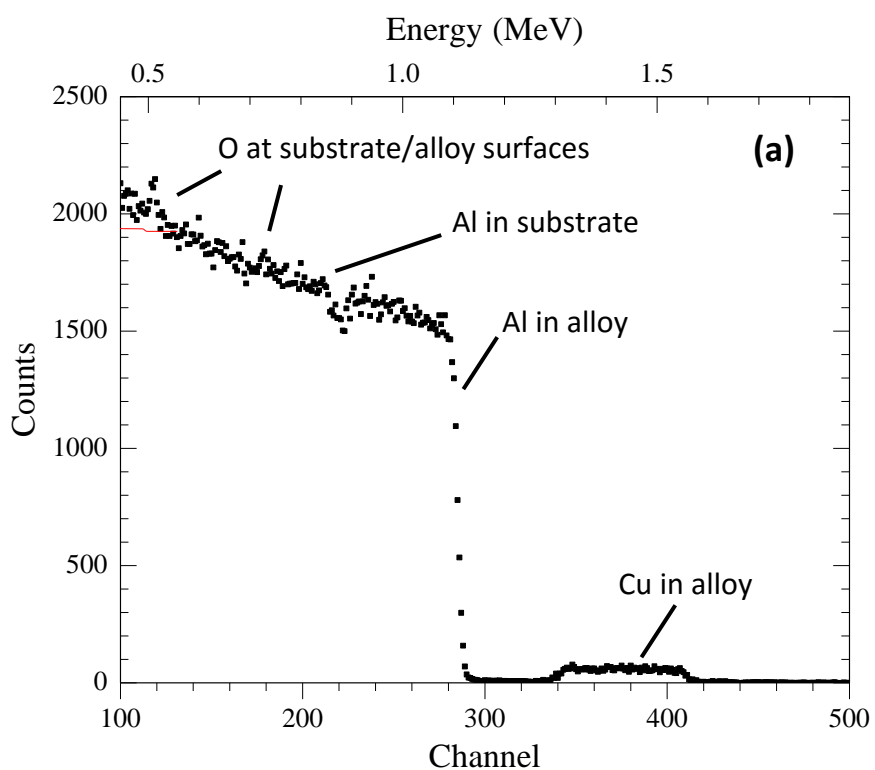


Figure 1. Dependence of current density on time during anodising of Al-0.75 at. %Cu alloy at 2, 4 and 8 V(SCE) in 0.46 mol dm^{-3} sulphuric acid at 293 K

Figure 2a presents the results of RBS measurements for a reference specimen of the Al-0.75at.% Cu alloy, displaying the yields from aluminium and copper through the thickness of the alloy, a dip in the aluminium yield due to the presence of the oxide film on the electropolished aluminium, and small peaks superimposed on the yield from the aluminium substrate due to the oxygen in the oxides at the surface of the alloy and on the electropolished aluminium. The fitting of the spectra indicated an alloy of thickness of $486 \pm 8 \text{ nm}$; the atomic percentage of copper was $0.75 \pm 0.03 \%$. The spectra for other reference specimens were very similar to that presented in Figure 1, with the thickness of the alloy differing between specimens by no more than $\sim 4 \%$. The oxides on the alloy and the electropolished aluminium were estimated to be ~ 3 and 6 nm thick respectively, assumed that the oxides are composed of Al_2O_3 of density 3.1 g cm^{-3} . Thus, the oxides contain a total amount of oxygen $\sim 5 \times 10^{16}$ oxygen atoms cm^{-2} . The oxygen contents of the specimens were also analysed by NRA, which yielded values of $\sim 6 \times 10^{16}$ oxygen atoms cm^{-2} . The oxygen content determined by NRA includes that in the oxide films and in the alloy. The difference in the oxygen contents measured by RBS and NRA can be attributed to oxygen contamination of the alloy during magnetron sputtering. Using the thickness of the alloy from RBS to determine number of aluminium atoms in the alloy layer, assuming that the layer is of the same density as bulk

aluminium, the oxygen concentration in the alloy is estimated to be ~ 0.3 at.%, which is a negligible value for the purpose of the present experiments.



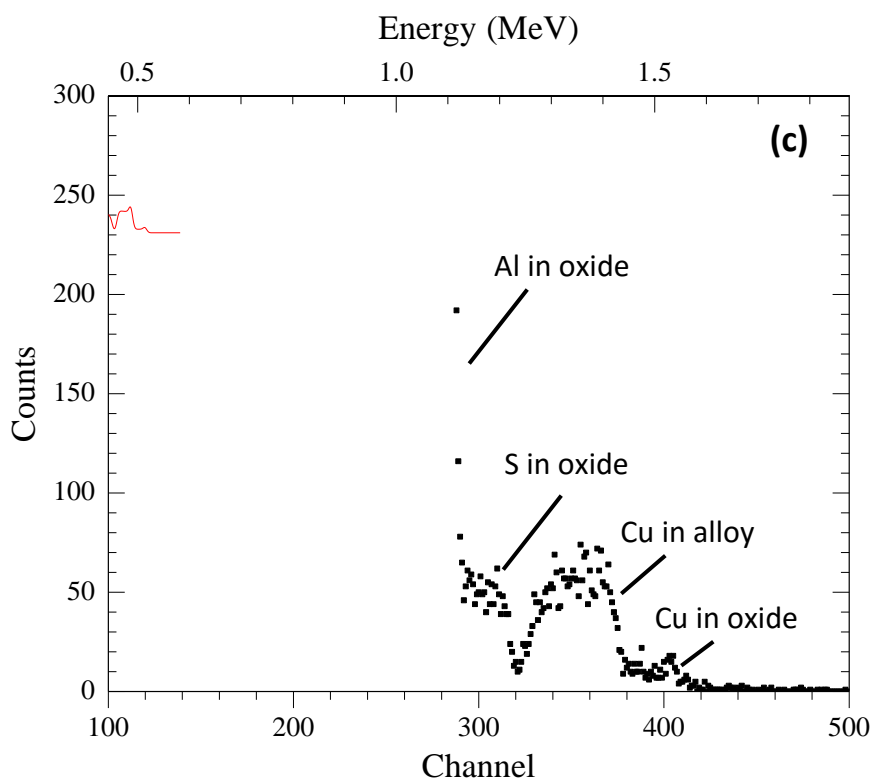


Figure 2. (a) Experimental and simulated (solid line) RBS spectra of Al-0.75 at. %Cu alloy in non-anodised condition and (b) following anodising to 900 mC cm^{-2} at 8 V(SCE) in 0.46 mol dm^{-3} sulphuric acid at 293 K. (c) Details of copper region

Figure 2b presents the experimental and simulated RBS spectra for the Al-0.75at.% Cu alloy anodized at 8 V. Figure 2c shows an enlargement of the region of scattering from copper. Spectra for specimens anodized at 2 and 4 V (SCE) were generally similar to those of Figure 2b, but revealing different thicknesses and compositions of the anodic films. The spectrum for the specimen anodized at 8 V (SCE) was fitted using (i) three layers to represent the anodic film, (ii) a copper-rich layer beneath the anodic film to represent the enrichment of copper in the alloy, (iii) an alloy layer of composition Al-0.75at.%Cu alloy representing the residual alloy, (iv) a thin layer of oxide on the electropolished aluminium and (v) a thick layer of bulk aluminium. The three layers used to represent the anodic film comprised an outer copper-free alumina layer, followed by two copper-containing alumina layers, the central layer containing a greater amount of copper than the innermost layer. The use of two copper-containing film layers was necessary to fit the small peak evident in the yield from copper in the film. The films formed to 2 and 4 V (SCE) required only a copper-free layer and one copper-containing layer in order to obtain a good fit to the data. Table 1 summarizes the aluminium and copper contents of the oxides, the enrichments of copper in the alloy and the thicknesses of the residual aluminium layers. From the difference between the thickness

of the alloy before and after anodizing, the number of aluminium atoms that were oxidized and the charge required to oxidize these atoms were calculated. The ratio of this charge to the cell charge provides the efficiency of oxidation of the alloy (η_{alloy}). From the ratio of the charge due to the Al^{3+} ions in the film to the proportion of the cell charge used to oxidize the alloy, the efficiency of oxide growth is derived (η_{oxide}). The quantity $(1 - \eta_{\text{oxide}})$ gives the proportion of the oxidised Al^{3+} ions that were either ejected from the film to the electrolyte under the influence of the electric field or entered the electrolyte due to chemical dissolution of the alumina. The calculations neglect the involvement of copper, since its low concentration has a relatively negligible effect on the overall results. The errors in the η_{alloy} are associated with the accuracies of fitting the RBS data to obtain the relative thicknesses of the initial and final alloy layers. The errors in η_{oxide} are mainly due to the accuracy of the measurements of the aluminium contents of the films, which is $\sim 5\%$. The accuracy is similar for other constituents of the films. Table 1 also shows the oxygen contents obtained by NRA, following subtraction of the oxygen originating in the oxide on the electropolished aluminium and in the residual alloy. The oxygen contents obtained by NRA have an accuracy of $\sim 3\%$. The oxygen contents from NRA and RBS are in good agreement, with the difference in values being within the accuracies of the techniques.

Table 1. Results of RBS and NRA analyses of the Al-0.75at.%Cu alloy following anodizing to 900 mC cm⁻² at 2, 4 and 8 V (SCE) in 0.46 mol dm⁻³ sulphuric acid at 293 K

Anodizing potential (V)	Residual alloy thickness (nm)	Cu enriched in alloy	Al in oxide	O in oxide RBS	O in oxide NRA	Cu in oxide	At. ratio Cu:Al in oxide	Cu in oxide/Cu in oxidized alloy
2	286±7	0.021	4.23	6.81	6.21	0.064	0.015	0.89
4	243±7	0.021	6.72	10.75	10.25	0.035	0.005	0.45
8	248±7	0.021	7.76	12.42	11.98	0.037	0.005	0.47

Anodizing potential (V)	Efficiency		
	η_{alloy}	η_{oxide}	η_{cell}
2	0.64±0.04	0.35±0.03	0.23±0.01
4	0.78±0.04	0.46±0.03	0.36±0.02
8	0.77±0.04	0.54±0.06	0.41±0.02

The results of Table 1 for η_{alloy} indicate that ~64, 78 and 77 % of the cell charges are used in oxidizing the alloy at potentials of 2, 4 and 8 V (SCE) respectively. The remaining charges, representing ~36, 22 and 23 % of the cell charge, are attributable to generation of oxygen gas and are of a similar magnitude to that determined previously for anodizing of an Al-2.7at.%Cu alloy at a constant current density of 5 mA cm⁻² which was ~31% [15]. The values of η_{oxide} show that 35, 46 and 54% of the charge used to oxidize the alloy is used in forming the film at the respective potentials. The ratio of the charge of the Al³⁺ ions in the film and the cell charge (η_{cell}), showed that 23, 36 and 41 % of the total charge passed was used in forming the film. Chemical dissolution of the anodic film probably contributes to the low value of η_{cell} at 2 V (SCE). For instance, a film formed on aluminium in sulphuric acid at a constant current density of 0.5 mA cm⁻² for 1800 s underwent a loss of ~14 % of the Al³⁺ ions following subsequent immersion in the acid for this time [22]. The current density is similar to that achieved for the present alloy at 2 V (SCE) and the time of immersion is similar to the time of anodizing at 2 V (SCE). For specimens anodized at 4 and 8 V (SCE), losses due to chemical dissolution are less significant due to the shorter times of anodizing. In comparison with the present results for the sputtering-deposited alloy, anodizing of AA2024-T3 alloy in sulphuric acid at 308 K, using a stepped potential method recommended for industrial processing with a final potential of 18 V, resulted in an η_{cell} of ~38 % [15], which is similar to the present results of 36 and 41% for the films formed at 4 and 8 V (SCE).

In previous work, the authors have determined efficiencies of film growth of 34, 44 and 55 % on sputtering-deposited aluminium, containing a nanolayer tungsten tracer, anodized at constant current densities of 0.5, 1 and 2 mA cm⁻² in an electrolyte similar to the present one but to slightly lower charge densities [22]. In these copper free specimens, $\eta_{\text{cell}} \approx \eta_{\text{oxide}}$, since oxygen evolution is negligible. The current densities approximate to the range of constant currents, shown in Figure 1, achieved during anodizing under the present constant potential conditions. The efficiencies are evidently similar to the η_{oxide} values of 35, 46 and 54 % that were determined for the present specimens.

One of the specimens was further examined in order to make a comparison of the thicknesses of the alloy before and after anodizing determined by RBS and TEM. Figure 3 shows transmission electron micrographs of the alloy in the as-deposited condition and following anodizing to 8 V(SCE). The alloy was initially 480±9 nm thick, with the thickness reducing to 238±10 nm after anodizing. The initial and residual thickness of the alloy agrees reasonably with the respective thicknesses of 486±8 and 248±13 nm determined by RBS. The

resultant porous anodic film was 306 ± 12 nm thick. The surface of the film shows angular features, similar to the topography of the sputtering-deposited alloy, suggesting that chemical dissolution has not significantly affected the film thickness, although it is probable that some degree of pore widening has occurred. The copper-rich alloy layer was not resolved by atomic number contrast probably due to the roughness of the alloy/film interface and, as will be considered later, a relatively low concentration of copper in the layer. The ratio of the thickness of the anodic film to the thickness of the oxidized layer of alloy was ~ 1.26 using the thicknesses determined by TEM. The ratio compares with values of 1.04 and 1.22 determined previously by TEM for films formed on aluminium in sulphuric acid at constant current densities of 1 and 2 mA cm^{-2} [22], which encompass the main range of current densities during formation of the present film. The presence of copper in the film and the generation of oxygen during anodizing do not appear to have a major effect on the thickness ratio. According to the earlier work, the ratio reduces with reduction in potential or current density, which has been associated with an increasing contribution of oxide flow to the generation of pores as the current density increases above $\sim 2 \text{ mA cm}^{-2}$, while at lower rates of film growth field-assisted dissolution prevails [22,23].

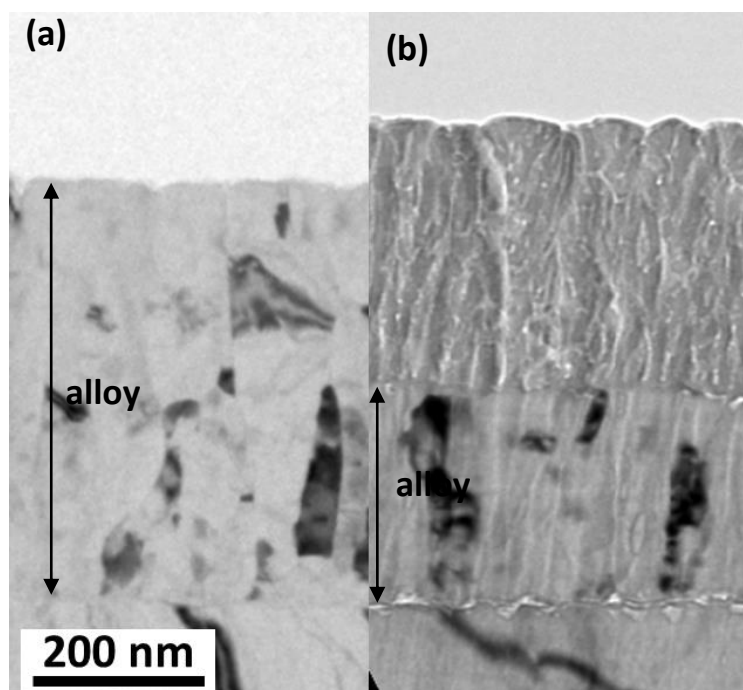


Figure 3. Transmission electron micrographs of Al-0.75 at. %Cu alloy in (a) as-deposited condition and (b) following anodising to 900 mC cm^{-2} at 8 V(SCE) in 0.46 mol dm^{-3} sulphuric acid at 293 K

The enrichments of copper in the alloy were similar at the three potentials, $\sim 2.1 \pm 0.5 \times 10^{15}$ copper atoms cm^{-2} . The accuracy of the measurement was limited to $\sim 20\%$ due to the non-uniform thickness and porosity of the films, which is evident in the transmission electron micrograph of Figure 3, the statistical uncertainty in yields, and the accuracy in the fitting of the data. Thus, the possibility of a dependence of the copper enrichment on the anodizing potential cannot be ruled out. The enrichment of copper to this level would require oxidation of 45 ± 11 nm of the alloy at the start of anodizing, with the resulting film being composed of copper-free alumina. Using the percentage of the film thickness that is copper-free according to RBS and the thickness of the film determined by TEM, it is estimated that an outer layer of the film of thickness 40 ± 6 nm is copper-free in the film formed to 8 V (SCE). Thus, based on the previous ratio of the thickness of the film to the thickness of the oxidized alloy, the formation of the copper-free oxide would consume 27-36 nm of the alloy. The difference between these values and the estimated thickness required to generate the enrichment is probably mainly related to the accuracies of the measurement of the enrichment and the thickness ratio.

The average concentrations of copper in the anodic films differed significantly for the different potentials, with atomic ratios of copper to aluminium of ~ 0.015 , 0.005 and 0.005 in films formed at 2, 4 and 8 V (SCE) respectively. Therefore, in comparison with the atomic ratio of copper to aluminium in the alloy, the film formed at 2 V (SCE) was enriched in copper by a factor of ~ 2.0 , while the films formed at 4 and 8 V (SCE) were depleted in copper by factors of ~ 0.7 . The enrichment of copper in the films at low potential has been reported previously and has been attributed to the differing mobility of copper species in the films owing to differences in oxidation state [19]. At potentials below about 4 V (SCE), the copper is incorporated into the film as copper-rich metallic nanoparticles, which are immobile in the film. In contrast, at higher potentials, copper is oxidized and copper ions migrate outward faster than Al^{3+} ions and are ejected to the electrolyte. The ratio of the total amount of copper in the oxide to the amount of copper in the oxidized layer of alloy, excluding the copper enriched in the alloy, is given in Table 1. The amount of copper in the oxidized alloy was calculated from the thickness of the residual alloy determined by RBS, assuming that the layer has the same atomic density as aluminium. The ratios indicate that most of the copper that enters the film during anodizing at 2 V (SCE) remains within the film. In contrast, only $\sim 45\%$ of the copper is left in the film following anodizing at 4 and 8 V (SCE). The films also contained sulphur, with atomic ratios of sulphur to aluminium that

increased from ~ 0.027 for anodizing at 2 V (SCE) to 0.050 for anodizing at 8 V (SCE). Such increase is in accordance with previous findings [19,22,24].

The enrichment of copper determined by RBS is about a factor of two lower than the expected enrichment of copper beneath a non-porous barrier film, which is usually in the range 5 to 6×10^{15} copper atoms cm^{-2} [16]. The latter film has a flat alloy/film interface, in contrast to the scalloped interface of a porous film. As discussed elsewhere, the copper-enriched layer at a scalloped interface retreats inwards as the alloy is oxidized, with the copper also being transported toward the cell boundaries of the anodic film, where an enhanced concentration of copper is produced by merging of copper-enrichments from adjacent cells [25]. Thus, it is suggested that the achievable enrichment in the scalloped region is affected by the rate at which the copper is transported laterally, a process that does not occur with a flat interface. The merging of copper enriched alloy layers at the cell boundaries leads to an increased concentration of copper at the cell boundaries of the anodic film, which may promote preferential generation of oxygen at these locations. For the present alloy, the oxidation state of the copper in the anodic film may depend upon the anodising potential, with copper being incorporated into the film as nanoparticles of copper metal during anodising at 2 V(SCE) and as copper ions during anodising at 4 and 8 V(SCE) [19]. The copper concentration in the anodic film in the latter instances is reduced compared with the alloy, which may be explained by the faster outward migration of copper ions relative to Al^{3+} ions [16]. Oxygen may be evolved at the nanoparticle/alumina interface during the process of incorporation at 2 V(SCE), while each particle is in electrical contact with the alloy. The oxygen is formed by oxidation of O^{2-} ions of the anodic alumina and leads to the development of bubbles of oxygen gas above the particle. The particle may then be undermined by further film growth, with oxygen generation possibly persisting by electron tunnelling between incorporated nanoparticles and the substrate. At higher potentials, the particles oxidise with the copper ions modifying the electron levels in the alumina to enable oxygen to be evolved in the copper-rich regions of the film.

4. Conclusions

1. Anodizing of a relatively dilute solid-solution Al-Cu alloy at low potentials, from 2 to 8 V (SCE), in sulphuric acid results in formation of a porous anodic film containing copper

species and generation of oxygen. Approximately 22 to 35% of the cell current is consumed by generation of oxygen and the remainder is used in oxidation of the alloy.

2. The efficiency of oxide growth, expressed as the percentage of the charge that is used to oxidize the alloy that is used to form Al^{3+} ions in the final film thickness, is ~35, 46 and 54% for anodizing at 2, 4 and 8 V (SCE) respectively. The reduced efficiencies result from loss of Al^{3+} ions to the electrolyte due to field-assisted ejection, field assisted dissolution and chemical dissolution processes. The efficiencies apply to the relatively thin films formed in the present work to charge densities of 900 mC cm^{-2} . Longer periods of anodizing may reduce the efficiencies due to increased chemical dissolution of the films.

3. The overall efficiencies of film growth, expressed as the percentage of the cell charge that is used to form Al^{3+} ions in the film, are 23, 36 and 41% for anodizing potentials of 2, 4 and 8 V (SCE) respectively.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Engineering and Physical Sciences Research Council (U.K) for the support of the LATEST2 Programme Grant and to The British Spanish Society for provision of a scholarship to Beatriz Mingo. They also thank the European Community for financial assistance within the Integrating Activity ‘Support of Public and Industrial Research Using Ion Beam Technology (SPIRIT)’, under EC contract no. 227012. E. Matykina also wishes to acknowledge the support from a Ramon y Cajal Fellowship (RYC-2010-06749).

5. References

1. W. Zhang and G. S. Frankel: ‘Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024’, *Electrochim. Acta*, 2003, 48, 1193–1210.
2. A. E. Hughes, N. Birbilis, J. M. C. Mol, S. J. Garcia, X. Zhou and G. E. Thompson: ‘High strength Al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection’, in ‘Recent trends in processing and degradation of aluminium alloys’, (ed. Z. Ahmad), Chapter 10; 2011, pp. 223–262, InTech Publications.

3. P. G. Sheasby and R. Pinner: 'The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys'; 2001, Stevenage, ASM International, Finishing Publications Ltd.
4. V. Moutarlier, M. P. Gigandet, J. Pagetti and L. Ricq: 'Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance', *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 173, 87–95.
5. M. García-Rubio, P. Ocón, A. Climent-Font, R. W. Smith, M. Curioni, G. E. Thompson, P. Skeldon, A. Lavía and I. García: 'Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy', *Corros. Sci.*, 2009, 51, 2034–2042.
6. M. García-Rubio, M. P. de Lara, P. Oco'n, M. Beneke, A. Lavía and I. García: 'Effect of post-treatment on the corrosion behaviour of tartaric–sulphuric anodic films', *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 4789–4800.
7. N. Du, S.-X. Wang, Q. Zhao and Z.-S. Shao: 'Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2012, 22, 1655–1660.
8. V. R. Capelossi, M. Poelman, I. Recloux, R. P. B. Hernandez, H. G. de Melo and M. G. Olivier: 'Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodised in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol–gel coating', *Electrochim. Acta*, 2014, 124, 69–79.
9. J. N. Balaraju, A. Srinivasan, G. Yoganandan, V. K. William Grips and K. S. Rajam: 'Effect of Mn/Mo incorporated oxide layer on the corrosion behavior of AA 2024 alloy', *Corros. Sci.*, 2011, 53, 4084–4092.
10. G. W. Critchlow, K. A. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn and F. Andrews: 'Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys', *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2006, 26, 419–453.
11. L. Domingues, J. C. S. Fernandes, M. Da Cunha Belo, M. G. S. Ferreira and L. Guerra-Rosa: 'Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications', *Corros. Sci.*, 2003, 45, 149–160.
12. Boeing Process Spec. BAC 5632, Boeing Company, Renton, WA, USA.
13. A. Dattilo, S. Tamiro and C. A. Romano: European Patent EP1 233 084 A2, 2002.
14. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood: 'The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium', *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1970, 317A, 511–543.

15. L. Iglesias-Rubianes, S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, J. Ferguson and M. Benecke: 'Cyclic oxidation processes during anodising of Al-Cu alloys', *Electrochim. Acta*, 2007, 52, 7148–7157.
16. H. Habazaki, M. A. Paez, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood and X. Zhou: 'The importance of surface treatment to the anodic oxidation behaviour of Al-Cu alloys', *Corros. Sci.*, 1996, 38, 1033–1042.
17. I. Pires, L. Quintino, C. M. Rangel, G. E. Thompson, P. Skeldon and X. Zhou: 'Influence of pre-treatment on the surface condition of 2024-T3 aluminium alloy', *Trans. IMF*, 2000, 78, 179–185.
18. M. Curioni, P. Skeldon, M. Saenz de Miera, G. E. Thompson and J. Ferguson: 'Graded anodic film morphologies for sustainable exploitation of aluminium alloys in aerospace', *Adv. Mater. Res.*, 2008, 38, 48–55.
19. M. Curioni, F. Roeth, S. J. Garcia-Vergara, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. E. Thompson and J. Ferguson: 'Enrichment, incorporation and oxidation of copper during anodising of aluminium-copper alloys', *Surf. Interface Anal.*, 2010, 42, 234–240.
20. L. R. Doolittle: 'Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra', *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 1985, 9B, 344–351.
21. G. Amsel and D. Samuel: 'Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions', *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1689–1698.
22. F. Zhou, A. K. M. Al-Zenati, A. Baron-Wiechec, M. Curioni, S. J. Garcia-Vergara, H. Habazaki, P. Skeldon and G. E. Thompson: 'Volume expansion factor and growth efficiency of anodic alumina formed in sulphuric acid', *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158, C202–C214.
23. J. Oh and C. V. Thompson: 'The role of electric field in pore formation during aluminium anodisation', *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 4044–4051.
24. S. Ono, K. Takeda and N. Masuko: 'Thickness and degree of anion incorporation of anodic alumina films', *Proc. 2nd Int. Conf. on 'Aluminium surface science and technology'*, 163–168; 2000, ATB Metallurgie.
25. I. S. Molchan, T. V. Molchan, N. V. Gaponenko, P. Skeldon and G. E. Thompson: 'Impurity-driven defect generation in porous anodic alumina', *Electrochem. Commun.*, 2010, 12, 693–696.

Publicación VII**Corrosion and wear of PEO coated AZ91/SiC composites**

B. Mingo^{a*}, R. Arrabal^a, M. Mohedano^b, A. Pardo^a, E. Matykina^a

^a*Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain*

^b*Helmholtz Zentrum Geesthacht, Magnesium Innovation Centre, Institute of Materials Research, Max-Planck-Str. 1, D-21502 Geesthacht, Germany.*

**Corresponding author. Tel: 34 91 3945227; Fax: 34 91 3944357*

E-mail: beatrizmingo@ucm.es

ABSTRACT

In this work, corrosion and wear resistance of non-coated and PEO coated AZ91/SiC/0-10p composites manufactured by semi-solid processing is evaluated by corrosion tests in saline solution and *ball-on-disc* tests. AZ91/SiC/0-10p composites show a globular microstructure with SiC clusters located at the interglobular regions. PEO coatings reveal a trilayered structure with thicker, less porous and softer regions at the locations of SiC clusters. Corrosion rate increases with increase of the volume fraction of reinforcement, which shows a cathodic activity and disrupts the continuity of the β -phase network. PEO improves the corrosion resistance, but it is also negatively influenced by the presence of the reinforcement. Tribological tests showed a positive effect of the reinforcement on non-coated materials, whereas an opposite effect was found on PEO coated materials, probably due to the detachment of SiC particles from the coating.

KEYWORDS: Magnesium; SiC; Semisolid; Corrosion; Wear; SKPFM; Composite

1. INTRODUCTION

World production of magnesium has drastically increased during the last two decades, mainly due to its great potential in the transport industry, where weight reduction is a key factor in order to improve the economy of the vehicles. Magnesium has a low density (1.7 g cm^{-3}), high specific strength, good damping capacity, machinability and recyclability. However, it presents poor mechanical properties (strength and creep resistance) at high temperatures ($T > 120^\circ\text{C}$) and low corrosion resistance in aggressive environments, derived from its active nature and low tendency to form protective passive layers [1-3]. These disadvantages limit the use of magnesium alloys to those parts of the vehicle which are not subjected to hostile environments (steering wheels, seat structures, dashboards...).

Alloy development is one of the most basic strategies to improve the performance of magnesium alloys. AJ62 (Mg-Al-Sr), MRI153M (Mg-Al-Ca), AE42 (Mg-Al-RE), ZE41 (Mg-Zn-RE) and ACM522 (Mg-Al-Ca-RE) are some examples of newly developed alloys which are used in powertrains, gearbox housings or in valve covers, where good thermal stability and creep resistance are required [4-8]. However, alloy design cannot fulfill certain mechanical requirements demanded by the automotive industry which is one of the reasons of the increasing interest for magnesium based composites. SiC particles are a common reinforcement phase in metal matrix composites since elastic modulus, yield strength, thermal stability, creep, wear and fatigue resistance can be significantly improved at the expense of a diminution of the corrosion performance [9-11]. The latter is often attributed to the formation of galvanic couples and/or to the heterogeneity of the matrix/SiC_p interface [12].

Magnesium based composites usually require a surface treatment in order to minimize the negative effects of the reinforcement phase on corrosion resistance. Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a surface modification technique that derivates from conventional anodizing. PEO coatings are formed under DC or AC conditions in non aggressive electrolytes at high voltages leading to the formation of short-lived microdischarges [13]. The high current density at the location of the discharges results in an increased pressure ($\sim 100 \text{ MPa}$) and temperature ($\sim 2 \times 10^4 \text{ K}$) which trigger chemical, electrochemical and plasma reactions and the subsequent formation of highly stable ceramic phases [14]. The resulting coatings have excellent hardness and adhesion which show better corrosion and tribological properties compared to traditional coatings [15].

There is a relatively high number of studies concerned with PEO coatings on magnesium

alloys [14, 15], but very few on magnesium matrix composites. In the latter materials, the morphology of the coating is affected by the presence of the reinforcing phase, usually SiC in the shape of particles, since its ceramic nature disrupts the continuity of the barrier layer, hinders the oxide growth and diminishes the efficiency of the process [10, 12, 16]. How SiC particles behave during treatment depends on their specific dimensions and PEO electrical conditions as well as other parameters such as purity, amount and distribution. For instance, Xue suggested that there is complete oxidation and/or melting of most SiC particles (diameter $\sim 10 \mu\text{m}$) in a AZ31/SiC_p [10] whereas Arrabal observed partial oxidation of particles (diameter $\sim 5 \mu\text{m}$) in a AZ92/SiC_p at their interface with the coating due to the high temperatures developed in the vicinity of the discharges [16].

Even though PEO coatings have already demonstrated their potential to improve the corrosion resistance of magnesium based composites [10, 12, 17, 18], to the best of the author's knowledge, there are no published studies concerned with the wear resistance of PEO treated Mg-based SiC_p composites. There are, however, several works that evaluate the role of SiC particles incorporated into the coating from the electrolyte [19] which generally results in a positive response of the tribological properties. In this work, PEO coatings on AZ91 alloy reinforced with 2, 5 and 10 % Vol. SiC_p are studied from corrosion and wear point of view by using electrochemical and gravimetric measurements in naturally-aerated NaCl 3.5 wt.% aqueous solution and *ball-on-disc* tribological tests.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Test materials

The materials studied in the present work were provided by Foundation CIDAUT (Spain). They were produced by using a commercial AZ91 alloy (wt.%: 9.15 Al, 0.007 Si, 0.002 Fe, 0.20 Mn, 0.003 Cu, 0.0005 Ti, 0.59 Zn, 0.001 Ni, Bal. Mg) stirred in the semisolid region at 625°C, and quenched in water and oil for AZ91 and AZ91/SiC_p respectively. Additions of 2, 5 and 10 vol. % of pretreated (8 h, 800°C) SiC particles (15-25 μm) were made as required.

PEO coatings were obtained in a phosphate based electrolyte (10 g/L, Na₃PO₄·12H₂O; 1 g/L KOH, 8 g/L, NaF and 10 g/L CeO₂) under continuous agitation using a voltage-controlled EAC-S2000 power supply (ETsystems electronic) with a square electrical signal with a

positive-to-negative pulse ratio of 390 V/−90 V at 500 Hz and a current density limit of 250 mA/cm² (rms). A KUSB-3116 Keithley data acquisition card (500 kS/s) was used to record voltage-time and current-time dependencies. After the PEO treatment specimens were rinsed in purified water type II and dried in warm air.

2.2 Specimen preparation and characterization

The sample preparation for metallographic characterization was performed on longitudinal and cross section specimens. Samples were wet-ground through successive grades of silicon carbide abrasive paper and polished with diamond paste (0.1 μm finishing) using an ethanol based lubricant. In order to reveal the microstructure of the materials, specimens were etched with nital reagent (5 mL nitric acid + 95 mL ethanol) during 5 s, cleaned with isopropyl alcohol and dried in warm air.

Specimens were examined by optical (Leica-Reichert MEF4M) and scanning electron microscopy (JEOL JSM-6400). The latter was equipped with an Oxford Link energy dispersive X-ray (EDS) microanalysis hardware. Phase composition studies were performed by X-ray diffraction (XRD) using a Philips X'Pert diffractometer ($\text{CuK}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$).

A Fischer ISOSCOPE FMP10 portable instrument was used to measure the coating thicknesses by the eddy-current method, taking the average of ten measurements. Surface roughness was measured in five different locations with a Surtronic25 tester (Taylor Hobson Precision).

Hardness of uncoated materials was evaluated using a Vickers AKASHI AVK–AII instrument applying a 5 kg load during 20 s. Microhardness of the coatings was measured on cross-section specimens using KASHIMVK-E3 instrument applying a 50 g load during 20 s.

Surface potential measurements were carried out in a Nanoscope IIIa MultiMode scanning Kelvin probe force microscope (SKPFM) in tapping mode on polished specimens. Topographic and surface potential images were acquired simultaneously using a Pt coated Si tip (OSCM-Pt) using the two-pass technique keeping the tip-sample distance constant at 100 nm. All measurements were performed at room temperature with a relative humidity of 30-40 %.

2.3 Corrosion tests

Gravimetric tests were performed by triplicate during 8 d of immersion in aqueous 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature with a working area limited to $\sim 1.5 \text{ cm}^2$. Specimens were weighed before, after immersion and after removal of the corrosion products with a Sartorius BP 211D scale (0.01 mg accuracy). The pickling aqueous solution for removing magnesium corrosion products consisted of 200 g/L CrO_3 and 10 g/L of AgNO_3 .

Hydrogen evolution tests were carried out during 8 d of immersion in aqueous 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature with a working area limited to $\sim 1.5 \text{ cm}^2$. Figure 1 shows the experimental set-up used for collecting the H_2 gas generated during the corrosion process. Corrosion rate, P ($\text{mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$), was calculated using expression (1) which links the H_2 volume evolved in the cathodic reaction, V_{H_2} (mL), with the magnesium mass dissolved in the anodic reaction for an exposed area A (cm^2) and time t (days) [20, 21].

$$P = \frac{1.085 V_{\text{H}_2}}{A t} \quad (1)$$

Characterization of the corrosion products was carried out by SEM and low-angle X-ray diffraction (Philips X'Pert diffractometer, $\text{Cu K}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$).

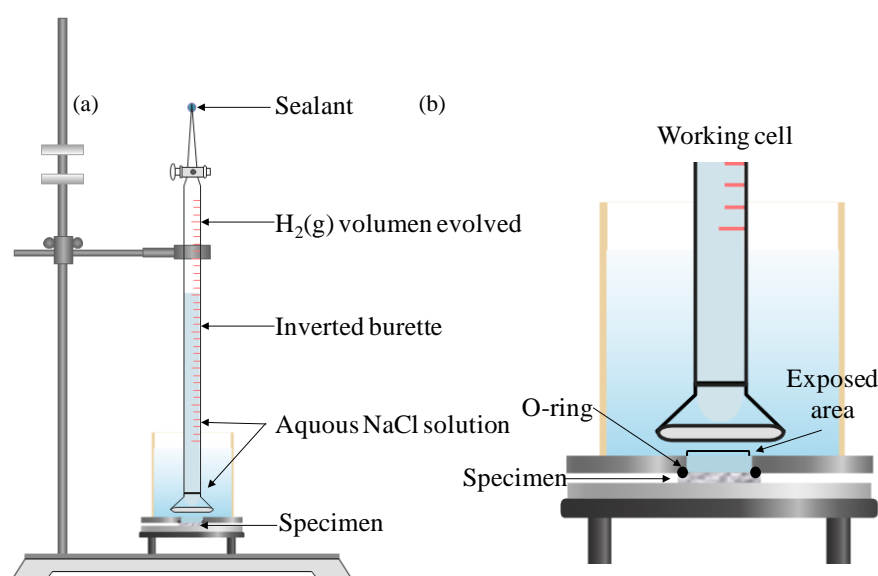


Figure 1. (a) Experimental set up for hydrogen evolution test and (b) detail of the working cell

2.3 Wear tests

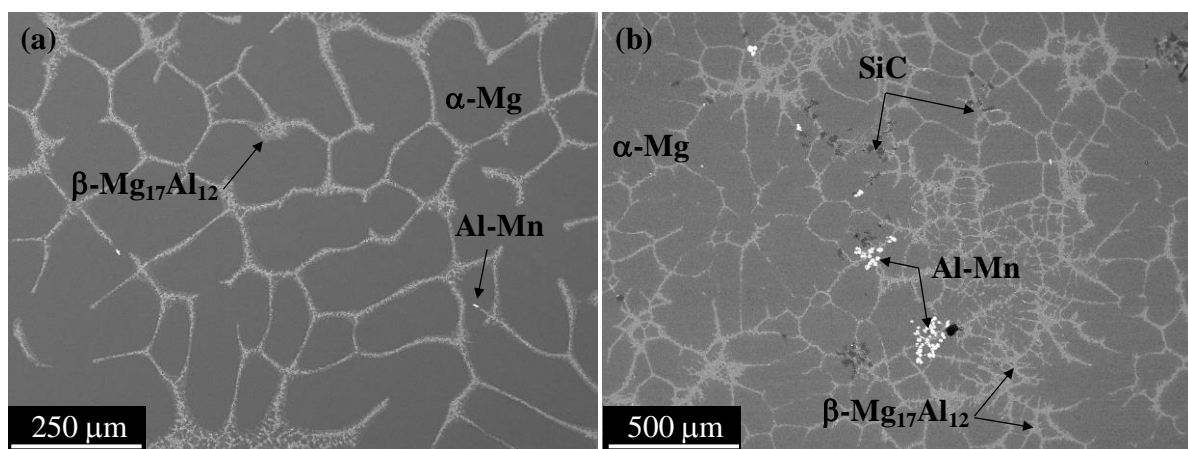
Wear tests were performed in a MT/60/NI ball-on-disc tester (MicroTest), using an AISI 52100 ball of 6 mm in diameter as counterpart. Tests were carried out at different sliding distances (100, 250, 500, 1000 and 1500 m) at 5 N and 200 rpm. The radius of the track was 3 mm. Plan view and cross section of the tested specimens were characterized with the aim of identifying the dominant wear mechanism. Experiments were carried out by triplicate

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization

3.1.1 Characterization of un-coated materials

Figure 2a shows the SEM micrograph of AZ91 magnesium alloy where a globular microstructure of the α -Mg phase and a partially divorced eutectic α -Mg_{eut}/ β -Mg₁₂Al₁₇ located in the interglobular region creating an interconnected continuous network can be observed. Al-Mn (Al₈Mn₅) inclusions of $\sim 14 \mu\text{m}$ average diameter are identified within the matrix and at the eutectic regions. A similar microstructure was found in composite materials AZ91/SiC_p, but with the incorporation of SiC_p clusters located in the interglobular regions (Figure 2b-f). This resulted in increased hardness values for the composite materials (Table 1). Al₈Mn₅ inclusions were also identified, but in this case, unlike in AZ91 alloy, they are slightly agglomerated (Figure 2f).



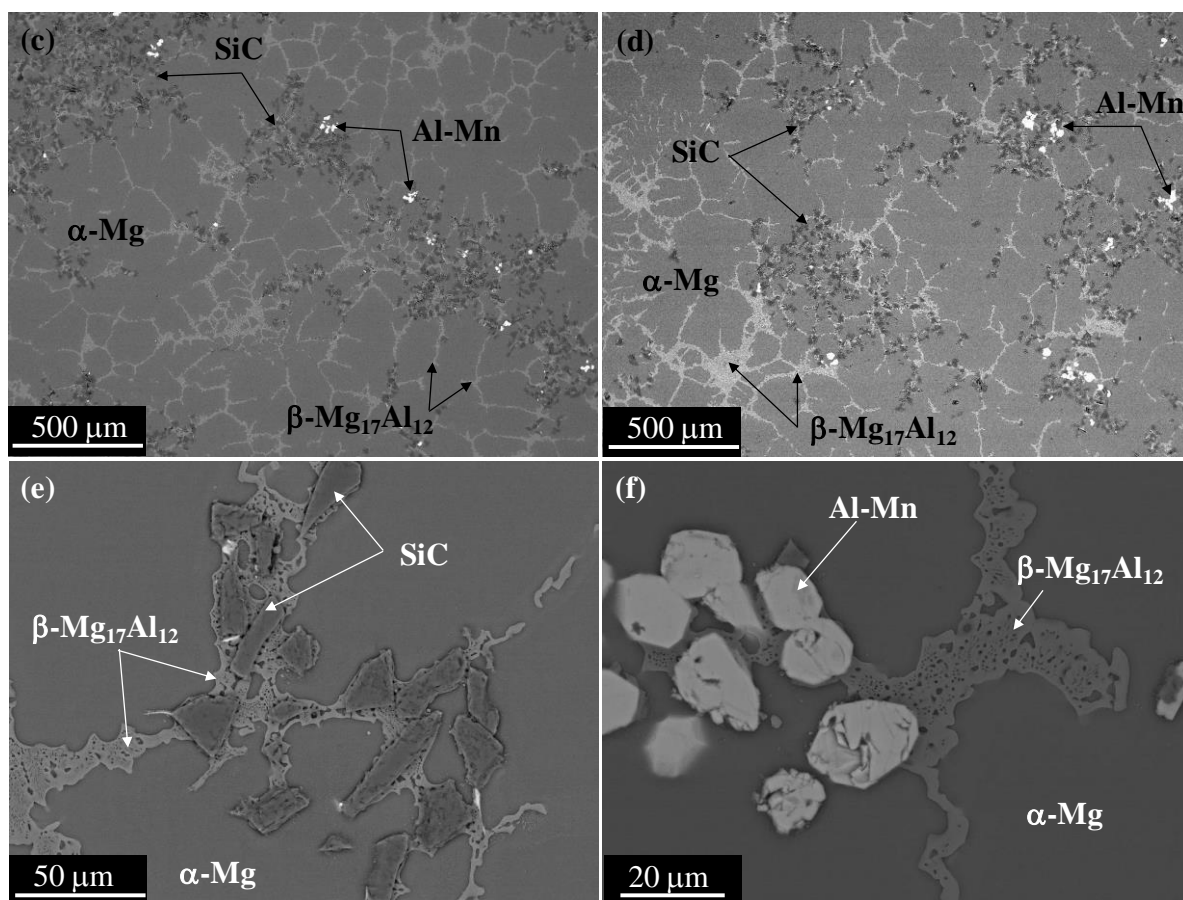


Figure 2. Scanning electron micrograph of (a) AZ91, (b,e,f) AZ91/SiC/2p, (c) AZ91/SiC/5p and (d) AZ91/SiC/10p

Table 1. Vickers hardness of AZ91/SiC/0-10p

Material	HV ₅
AZ91	82± 6
AZ91/SiC/2p	116±18
AZ91/SiC/5p	129± 10
AZ91/SiC/10p	133±4

Surface potential maps of the different phases present in the studied materials were obtained by scanning Kelvin probe force microscopy. AZ91 and AZ91/SiC/5p surface potential maps and their profiles of are collected in Figure 3. All phases showed a cathodic behaviour with respect to the α -Mg matrix, being in the range of 130-240, 160-300 [22] and 400-500 V for β -Mg₁₇Al₁₂, Al-Mn and SiC_p respectively. Surface potential measurements on AZ91 magnesium alloys have been performed by several authors and differing values have been reported. For instance, β -phase and Al-Mn potentials compared to the α -Mg matrix vary from

~30 mV and ~220 mV in an extruded AZ91 [2] to ~250 mV and ~380 mV in a die cast AZ91 alloy [23], respectively. This is attributable to compositional differences resulting from the processing route or the thermal history of the alloy. For instance, higher cooling rates lead to a greater Al segregation within the α -Mg matrix, which results in the formation of more intense galvanic couples. In case of SiC particles SKPFM measurements are scarce. For instance Pardo, in a A360/SiC_p obtained a potential difference of ~ 1000 mV with respect the aluminium matrix [24].

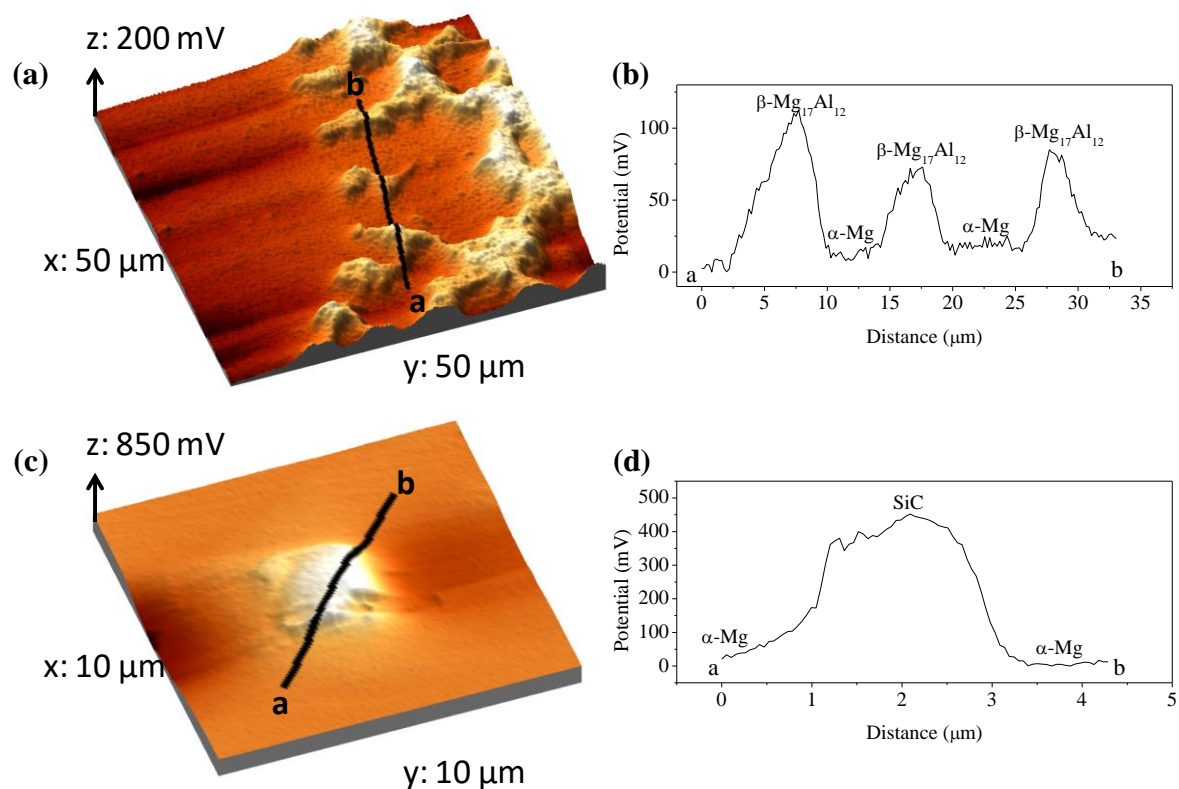


Figure 3. Surface potential maps and potential profiles in selected areas of (a, b) AZ91 and (c, d) AZ91/SiC/5p

3.1.2 Characterization of PEO coated materials

The cross section of the PEO coated AZ91 alloy is shown in Figure 4a. It presents a cratered morphology, roughness of R_a (2.1 ± 1.8) μm and R_z (18.3 ± 0.8) μm , thickness of ~55 μm and hardness of ~300 $\text{HV}_{0.025}$. It presents a trilayered structure formed by a nanometric barrier layer and intermediate and external layers with micro and macroporosities, respectively. The incorporated CeO_2 particles, added to the electrolyte in order to improve the corrosion resistance [25], are easily identified in the outer region of the coating by their higher contrast in the BSE micrographs (Figure 4a). The specific mechanism of particle

incorporation from the electrolyte is not completely understood and there are several approaches that try to explain it. It may occur through a simple physical deposition over the coating, by field assisted electrophoresis or by a mechanical entrapment by the molten metal [26, 27], although, it probably occurs by a combination of the three. The main constituents of the coatings, obtained by XRD analysis, are MgO, Mg(OH)₂, Mg₃(PO₄)₂, MgF₂ and CeO₂ (Figure 5). The presence of the latter indicates inert incorporation of CeO₂ particles into the coating possibly due to their high melting point (2400°C).

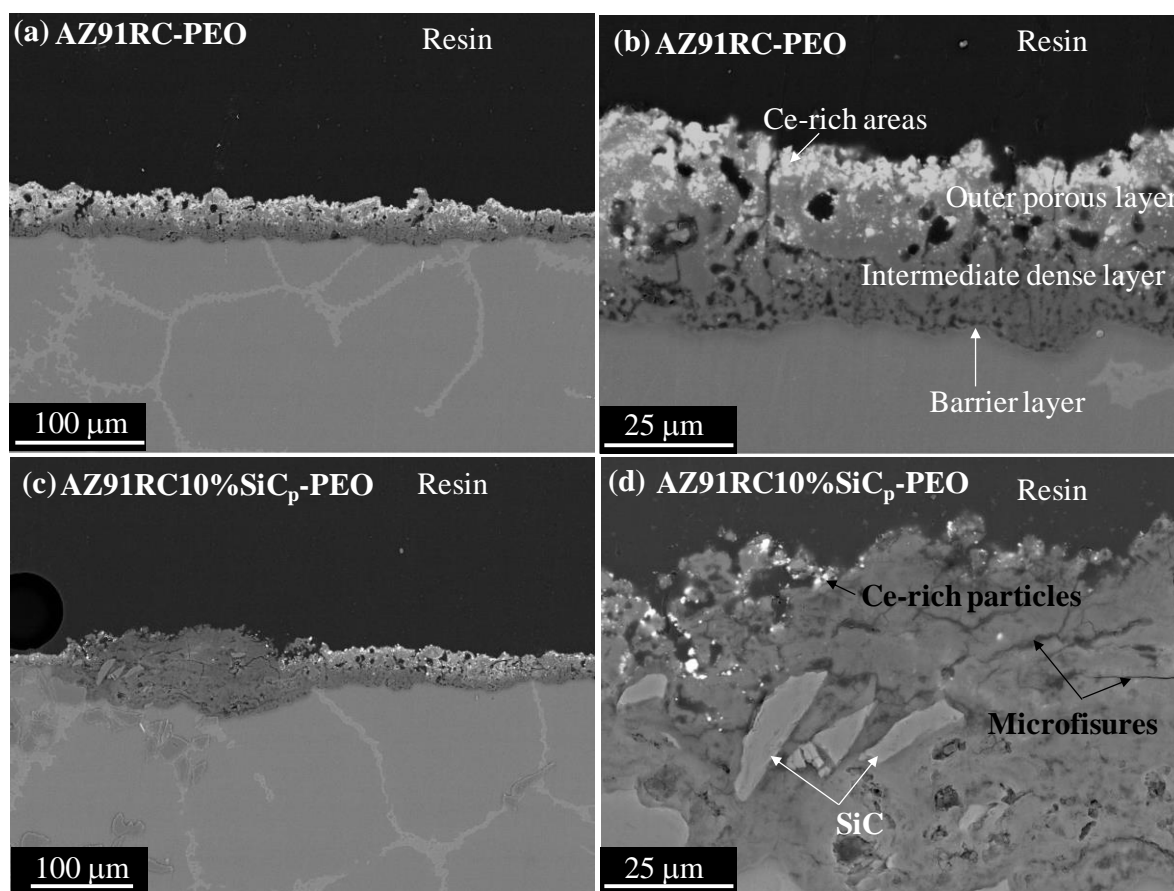


Figure 4. Scanning electron micrograph of the cross sections of (a,b) AZ91-PEO and (c,d) AZ91/SiC/10p

Table 2. Surface roughness of PEO coated AZ91/SiC/0-10p-PEO

Material	R _a (μm)	R _z (μm)
AZ91-PEO	2.10 ± 1.8	18.3±0.8
AZ91/SiC/2p -PEO	3.58 ± 0.1	21.5±1.0
AZ91/SiC/5p -PEO	6.8 ± 0.2	41.3±1.0
AZ91/SiC/10p -PEO	7.4 ± 1.5	39.0±1.5

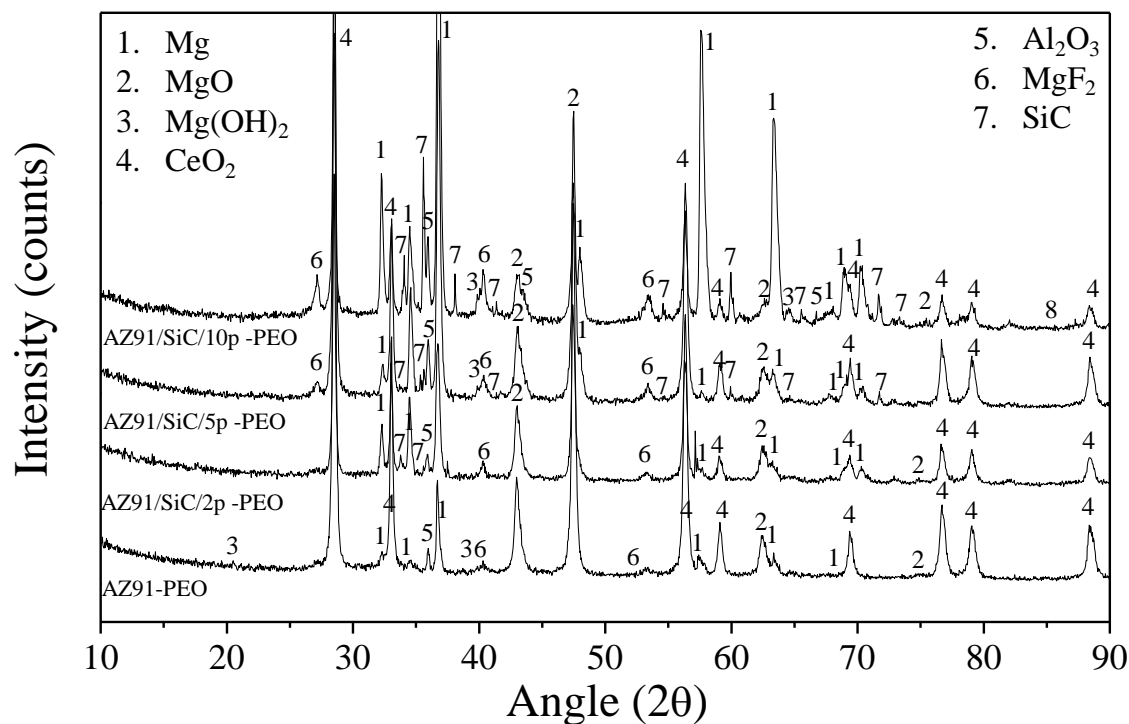


Figure 5. X-ray diffraction patterns of PEO coated AZ91/SiC/0-10p

PEO coatings on AZ91/SiC_p composites are more heterogeneous and show a wider range of thicknesses (55-80 μm). The heterogeneities are mainly associated with the presence of SiC_p clusters which increase considerably the surface roughness (Table 2). At the locations of these clusters the coating has a completely different nature; it is denser, thicker ($\sim 80 \mu\text{m}$), but also softer ($\sim 80 \text{HV}_{0.025}$), probably due to the presence of a high number of microcracks (Figure 4b) formed as a consequence of thermal stresses [28]. Figure 4c and 4d also evidence a limited incorporation of CeO₂ particles in these areas. These features, in particular the greater thickness, are believed to be associated with the presence of SiC breaking up the continuity of the barrier layer and, therefore, facilitating a higher number of discharges in these regions. Once SiC particles are completely incorporated into the coating, the barrier layer recovers its homogeneity and discharges occur somewhere else on the surface. The high temperature and pressure generated at the location of the discharges often result in oxidation of SiC particles (Figure 6), which has been previously observed in similar materials [17]. The reason for the limited inward mass transfer of CeO₂ particles is not clear; it is possible that a different type of discharges is responsible for this. For instance, a transition to the “soft sparking” regime could explain the limited incorporation of suspended particles from the electrolyte due to the formation of narrower discharge channels [26].

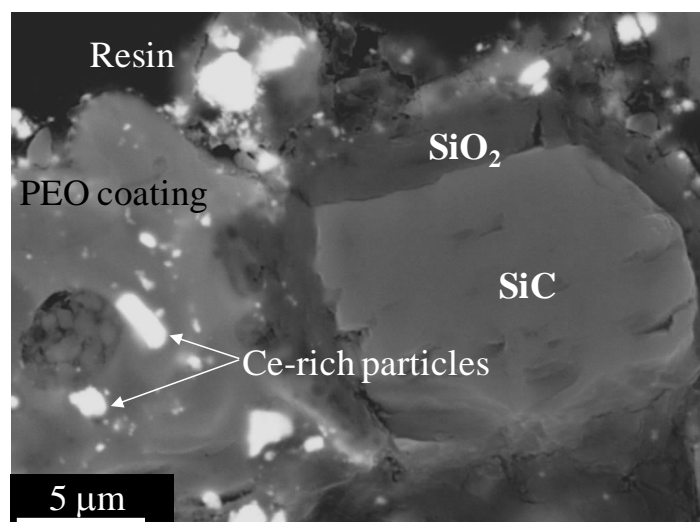


Figure 6. SEM micrograph of a SiC particle partially oxidized and incorporated into the PEO coating

3.2 Corrosion tests

3.2.1 Hydrogen evolution and gravimetric test on uncoated materials

Corrosion rates of AZ91/SiC_p composites calculated from gravimetric and H₂ evolution tests are represented in Figure 7. Non-reinforced alloy AZ91 presents an extraordinary corrosion resistance with values much lower than those of as cast or die cast AZ91 magnesium alloys [29]. This behaviour was recently explained by the authors in [22] and was attributed to the continuity of the β-Mg₁₇Al₁₂ (β-phase) boosting its barrier effect against corrosion, despite its cathodic behaviour (Figure 8a).

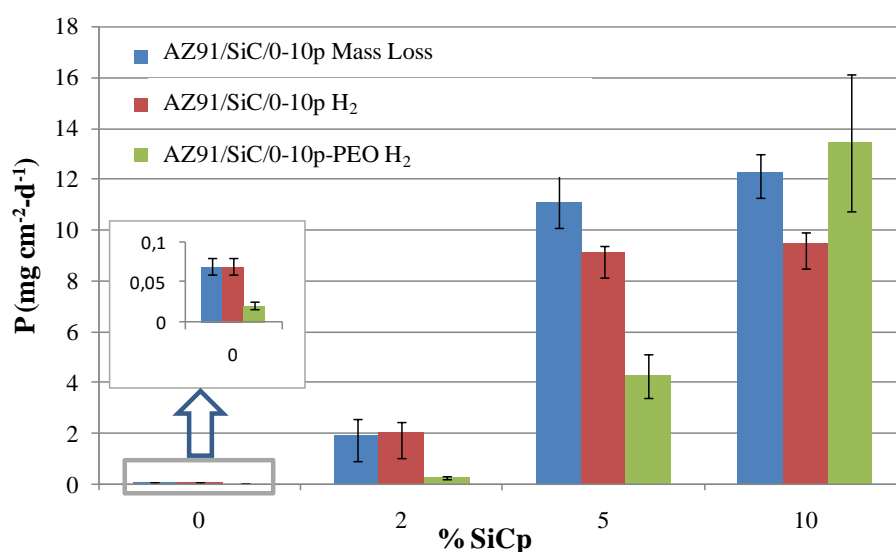


Figure 7. Corrosion rate as a function of SiCp vol.% calculated from gravimetric and H₂ evolution measurements

As shown in Figure 7, there is a negative effect of SiC_p incorporation on the corrosion behaviour of AZ91 alloy. This is usually associated with the heterogeneity at the matrix/reinforcement interface [10, 12, 30] and less frequently to galvanic corrosion phenomena [24]. According to the cathodic branches of the polarization curves presented in Figure 9, higher cathodic currents are found with increasing reinforcement proportion. Therefore, galvanic corrosion at the SiC/ α -Mg interface is likely to occur in the studied composites. This effect combined with the disrupted continuity of the β -phase at the location of SiC particles explains the poor corrosion resistance of these materials and the corrosion morphology observed in Figure 8b and 8c.

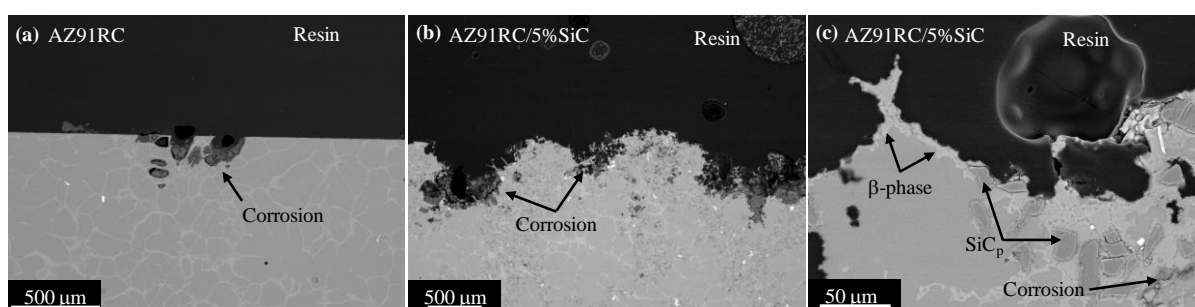


Figure 8. Scanning electron micrographs of the cross sections after 8 d of exposure in NaCl 3.5 wt. % aqueous solution (a) AZ91 and (b,c) AZ91/SiC/5p

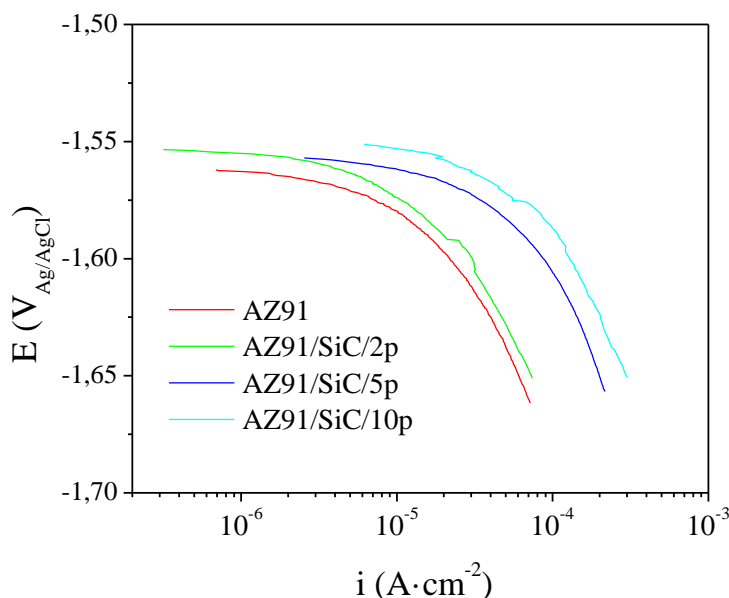


Figure 9. Cathodic branches of the cyclic potentiodynamic curves of AZ91/SiC/0-10p after 1 h of exposure in NaCl 3.5 wt. % aqueous solution

PEO coatings usually show good corrosion resistance due to the formation of a thin and highly protective barrier layer at the substrate/coating interface [12, 31]. As shown in Figure 7, this is the case for the unreinforced AZ91 and AZ91/SiC/2-5p composites, with corrosion rates that are 2-7 times lower than the untreated materials. However, increasing values of corrosion rate are observed as the SiC_p content increases, evidencing the detrimental effect of reinforcement incorporation on the corrosion resistance of coated materials. This negative response is possibly associated with the breakdown of the inner barrier layer caused by the presence of SiC_p, which impede the homogeneous growth of the latter. These findings were similar to those obtained by Wang who attributed the negative effect of SiC particles to the reduced thickness of the coating [16].

3.3 Wear test

3.3.1 Wear rate and friction coefficient

Wear mass losses as a function of the sliding distance of AZ91/SiC_p composites follow a linear behaviour with smaller slopes for increasing amounts of SiC_p (Figure 10a). The wear resistance of magnesium based composites mainly depends on two factors, size and volume fraction of the reinforcing phase [32, 33]. As the SiC content increases, the material shows higher hardness and strength resulting in a greater resistance against plastic deformation of the matrix [34].

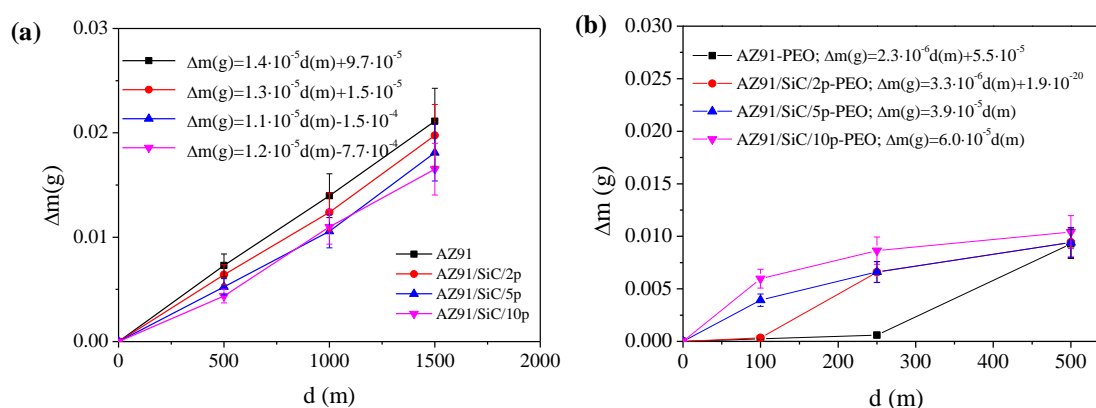


Figure 10. Mass loss as a function of the sliding distance for (a) uncoated AZ91/SiC/0-10p and (b) PEO coated AZ91/SiC/0-10p

Contrary to non-coated materials, increasing the SiC_p fraction in PEO coated composites results in a greater wear mass loss. This negative effect is clearly observed in AZ91/SiC/5-10p composites which fail at sliding distances below 100 m (Figure 10b). This can be explained by the additional abrasive effect caused by detached particles from the coating [35]. In a similar study by Yan [36], SiC nanoparticles, incorporated from the electrolyte during PEO, improved the wear resistance. This suggests that the size of the reinforcement is a key factor in the wear response of PEO coated composites.

3.3.2 Characterization of wear tracks

a) Non-coated materials

Wear tracks were examined by SEM on longitudinal and cross-section specimens. For non-coated materials, there is a clear reduction in track depth with increasing amounts of SiC_p (Figure 11a). However, the track width remains almost constant (Figure 11b), which is indicative of significant wear of the steel counterpart.

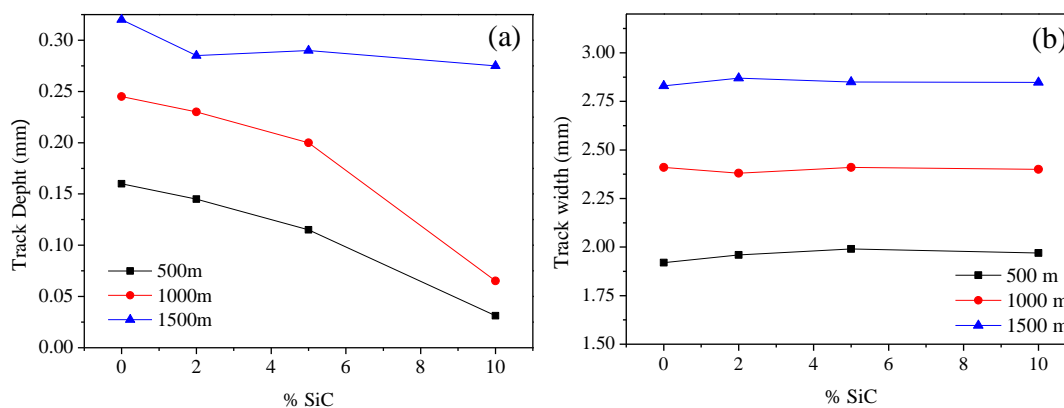


Figure 11. Track depth as a function of SiC_p vol.% of (a) uncoated AZ91/SiC/0-10p and (b) PEO coated AZ91/SiC/0-10p

The wear track of the unreinforced alloy reveals parallel grooves or ploughing lines which are the main feature of an abrasive wear mechanism between the hard steel counterpart and the softer magnesium matrix. Additional wear mechanisms include adhesion and oxidation, marked by arrows in Figure 12. Reinforced materials showed similar wear mechanisms but with greater adhesion features coming from the steel counterpart, as revealed by EDS analysis (Figure 13).

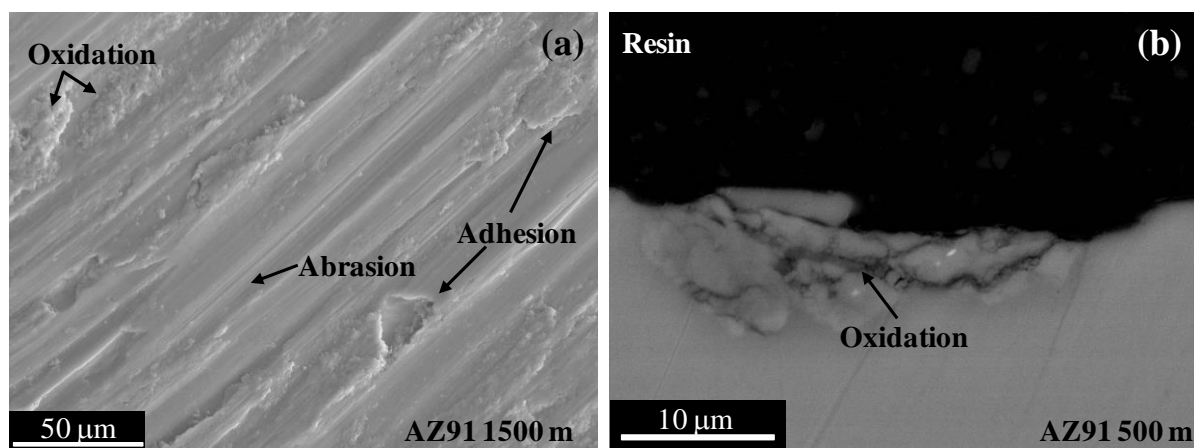


Figure 12. (a) Longitudinal and (b) cross section scanning electron micrographs of the wear track of AZ91

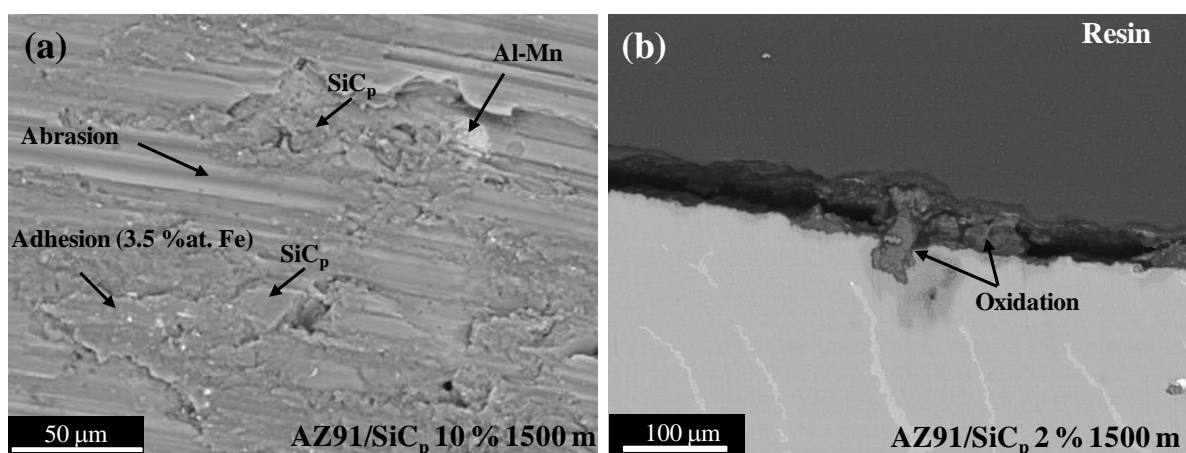


Figure 13. (a) Longitudinal and (b) cross section scanning electron micrographs of the wear track of AZ91/SiC/10p

b) PEO-coated materials

Figure 14 shows the longitudinal and cross section views of the wear track of PEO coated AZ91/SiC/2p. Owing to the high hardness of the PEO coating the steel ball wears down forming a Fe-rich transfer layer on the surface, which shows microcracks and signs of delamination, (Figure 13b). It is believed here that poor cohesion of the coatings facilitates its delamination and therefore, their failure. These features are similar for the other studied materials.

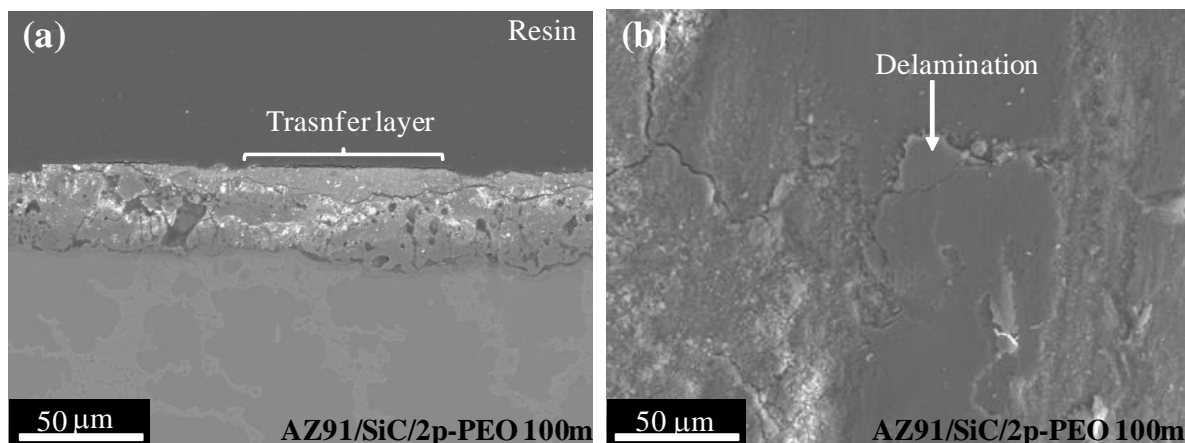


Figure 14. (a) Cross section and (b) longitudinal scanning electron micrographs of the wear track of AZ91/SiC/2p-PEO

4. CONCLUSIONS

- AZ91/SiC/0-10p composites show a globular microstructure with an interconnected β -phase network, Al-Mn inclusions and SiC particles in the form of clusters that are located at the interglobular regions. PEO coatings show a trilayered structure with thicker, less porous and softer regions at the locations of SiC clusters.
- Corrosion rate increases with increasing volume fraction of reinforcement. This has been attributed to the heterogeneous α -Mg/SiC interfaces, the cathodic behaviour of SiC particles and their detrimental effect on the continuity of the β -phase. PEO coatings show better corrosion resistance than non-coated materials, but there is a clear negative influence of the reinforcement.
- Wear resistance of AZ91/SiCp composites is slightly superior to that of the non-reinforced alloy and increases with the reinforcement volume fraction. The opposite is observed in PEO coated specimens, possibly due to abrasive effect of relatively big SiC particles.

Acknowledgements. The authors are grateful to MICINN (Spain, Project MAT2012-38407-C03-02) for financial support and to the Community de Madrid (Spain, MULTIMAT S2013/MIT-2862). E. Matykina is grateful to the MICINN (Spain) for financial support via the Ramon y Cajal Programme (RYC-2010-06749). M. Mohedano is grateful to the

Alexander von Humboldt Foundation, Germany, for the award of AvH research fellowship and financial assistance.

5. REFERENCES

- [1] C.D. Yim, H. Seok, J. Lee, K. Shin, Semi-solid processing of magnesium alloys, in: *Materials Science Forum*, 2003, pp. 611-616.
- [2] R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M.C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, P. Casajús, Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments, *Corrosion Science*, 55 (2012) 351-362.
- [3] R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, K. Paucar, G. Garces, Effect of Nd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D magnesium alloys in 3.5 wt.% NaCl solution, *Corrosion Science*, 55 (2012) 301-312.
- [4] G. L'Espérance, P. Plamondon, M. Kunst, A. Fischersworing-Bunk, Characterization of intermetallics in Mg–Al–Sr AJ62 alloys, *Intermetallics*, 18 (2010) 1-7.
- [5] G. Gertsberg, N. Nagar, M.B.B. Lautzhe, N. Moscovitch, S. Schumann, Effect of HPDC parameters on the performance of creep resistant alloys MRI153M and MRI230D, *SAE Tech. Publ.*, SAE, (2005).
- [6] T. Rzychoń, A. Kiełbus, Effect of rare earth elements on the microstructure of Mg–Al alloys, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 17 (2006) 149-152.
- [7] Z. Yang, J. Li, J. Zhang, G. Lorimer, J. Robson, Review on research and development of magnesium alloys, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 21 (2008) 313-328.
- [8] O. Gaon, B. Kazanski, A. Lugovskoy, Corrosion Behavior of MRI153M Magnesium Alloy in 3% NaCl Solution, in: *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publ, 2015, pp. 83-86.
- [9] M.J. Shen, M.F. Zhang, W.F. Ying, Processing, microstructure and mechanical properties of bimodal size SiCp reinforced AZ31B magnesium matrix composites, *Journal of Magnesium and Alloys*, 3 (2015) 162-167.
- [10] W. Xue, Q. Jin, Q. Zhu, M. Hua, Y. Ma, Anti-corrosion microarc oxidation coatings on SiCP/AZ31 magnesium matrix composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 482 (2009) 208-212.
- [11] M. Fine, J. Weertman, Tailored interfaces for metal-matrix composites-fundamental considerations. Final technical report, 1 October 1988-30 November 1992, in: Northwestern Univ., Evanston, IL (United States). Dept. of Materials Science and Engineering, 1993.
- [12] R. Arrabal, A. Pardo, M. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, E. Matykina, P. Skeldon, G. Thompson, Corrosion behaviour of a magnesium matrix composite with a silicate plasma electrolytic oxidation coating, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3738-3749.
- [13] E. Matykina, R. Arrabal, A. Mohamed, P. Skeldon, G.E. Thompson, Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2897-2905.
- [14] T.S. Narayanan, I.S. Park, M.H. Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Progress in Materials Science*, 60 (2014) 1-71.
- [15] F. Walsh, C. Low, R. Wood, K. Stevens, J. Archer, A. Poeton, A. Ryder, Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *Transactions of the IMF*, 87 (2009) 122-135.
- [16] Y.Q. Wang, X.J. Wang, W.X. Gong, K. Wu, F.H. Wang, Effect of SiC particles on microarc oxidation process of magnesium matrix composites, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 906-913.
- [17] R. Arrabal, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Coating formation by plasma electrolytic oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 magnesium metal matrix composite, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5071-5078.
- [18] Y.Q. Wang, M.Y. Zheng, K. Wu, Microarc oxidation coating formed on SiCw/AZ91 magnesium matrix composite and its corrosion resistance, *Materials Letters*, 59 (2005) 1727-1731.

- [19] L. Yu, J. Cao, Y. Cheng, An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles, *Surface and Coatings Technology*, 276 (2015) 266-278.
- [20] G. Song, A. Atrens, Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance, *Advanced engineering materials*, 5 (2003) 837-858.
- [21] G. Song, A. Atrens, D. StJohn, An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys, *Magnesium Technology 2001*, 254-262.
- [22] B. Mingo, R. Arrabal, M. Mohedano, A. Pardo, E. Matykina, A. Rivas, Enhanced Corrosion Resistance of AZ91 Alloy Produced by Semisolid Metal Processing, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) C180-C188.
- [23] M. Jönsson, D. Thierry, N. LeBozec, The influence of microstructure on the corrosion behaviour of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1193-1208.
- [24] A. Pardo, M. Merino, M. Lopez, F. Viejo, M. Carboneras, S. Merino, Influence of reinforcement grade and matrix composition on corrosion resistance of cast aluminium matrix composites (A3xx. x/SiCp) in a humid environment, *Materials and Corrosion*, 54 (2003) 311-317.
- [25] M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 269 (2015) 145-154.
- [26] R. Arrabal, M. Mohedano, E. Matykina, A. Pardo, B. Mingo, M.C. Merino, Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated α -Al₂O₃ particles, *Surface and Coatings Technology*, 269 (2015) 64-73.
- [27] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Electrochimica acta*, 54 (2009) 6767-6778.
- [28] S. Aliasghari, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. Thompson, Effect of Chloride Ions in Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium, *ECS Electrochemistry Letters*, 3 (2014) C17-C20.
- [29] M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G.-L. Song, A. Atrens, Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys, *Corrosion Science*, 51 (2009) 602-619.
- [30] C.A. Nunez-Lopez, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Lyon, H. Karimzadeh, T.E. Wilks, The corrosion behaviour of Mg alloy ZC71/SiCp metal matrix composite, *Corrosion Science*, 37 (1995) 689-708.
- [31] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 2207-2220.
- [32] N. Chawla, K.K. Chawla, *Metal Matrix Composites*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [33] C. Lim, S. Lim, M. Gupta, Wear behaviour of SiC p-reinforced magnesium matrix composites, *Wear*, 255 (2003) 629-637.
- [34] F. Labib, H. Ghasemi, R. Mahmudi, Dry tribological behavior of Mg/SiC p composites at room and elevated temperatures, *Wear*, 348 (2016) 69-79.
- [35] H. Dong, *Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys*, Elsevier, 2010.
- [36] Y. Yang, H. Wu, Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy, *Journal of Materials Science & Technology*, 26 (2010) 865-871.

Discusión Integradora Publicaciones VI y VII

a) Anodizado de aleaciones Al-Cu

El anodizado es una técnica ampliamente utilizada tanto en la industria del transporte como en la de construcción debido al bajo coste, relativa sencillez del proceso y buenas propiedades de las superficies tratadas. Destaca, especialmente, la excelente resistencia a la corrosión que deriva de la elevada uniformidad y buena adherencia de los recubrimientos.

Tradicionalmente se han empleado el ácido sulfúrico y el crómico como compuestos base de los electrolitos en el anodizado, siendo el ácido crómico el que predomina en la industria aeronáutica. Esto último se debe a que los óxidos obtenidos presentan unas excelentes propiedades, en especial buena adhesión y elevada resistencia a la corrosión. Durante el proceso de anodizado no se produce incorporación de cromatos al recubrimiento, sino que quedan adsorbidos sobre los poros proporcionando al recubrimiento la capacidad de repasivación en caso de que este se deteriore localmente, es decir, poseen la capacidad de *autoreparación*. Además, el ácido crómico puede actuar como inhibidor de la corrosión disminuyendo la velocidad a la que se produce la reacción catódica de reducción de oxígeno [189].

Sin embargo, los derivados del Cr^{6+} son altamente tóxicos, dañinos para el medio ambiente y presentan actividad carcinogénica. Por esta razón el ácido crómico ha sido incluido en el reglamento REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances*), que regula la producción y uso de sustancias químicas a nivel europeo [190]. La primera restricción entró en vigor en 2007, permitiendo el empleo de ácido crómico exclusivamente en la industria aeronáutica donde es fundamental y necesario asegurar la calidad de la pieza final. Sin embargo, en 2018 se completarán las restricciones quedando totalmente prohibido el uso de compuestos basados en Cr^{6+} . Este hecho ha impulsado el desarrollo de un gran número de proyectos de investigación financiados con fondos tanto públicos como privados cuyo principal objetivo es encontrar alternativas potenciales al Cr^{6+} . De estos estudios, se han encontrado como candidatos más prometedores a la mezcla de ácidos sulfúrico y tartárico (TSA) [191, 192]. Los electrolitos basados en TSA generan recubrimientos con propiedades comparables a los obtenidos en ácido crómico y, además, presenta otra serie de ventajas: requiere menores tiempos de tratamiento para obtener

espesores semejantes, el voltaje de trabajo es inferior y la necesidad de renovar electrolitos es más reducida.

La Universidad de Manchester es uno de los principales centros de referencia mundial en el campo del anodizado y, a partir de sus investigaciones basadas principalmente en el empleo de marcadores y trazadores, ha establecido diferentes mecanismos de crecimiento de la película de alúmina (sección 1.5.1). De hecho, uno de sus artículos, publicado por O'Sullivan y Wood, es uno de los más citados en el ámbito de anodizado de aluminio [193].

El proceso de anodizado puede llevarse a cabo en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas. Trabajar en un modo u otro permite entender los diferentes mecanismos de crecimiento así como modificar la morfología del recubrimiento resultante. En el anodizado galvanostático se trabaja a corriente constante. En electrolitos neutros (recubrimientos tipo capa barrera) el voltaje aumenta linealmente con el tiempo a medida que crece la capa barrera para compensar el aumento de la resistencia asociada al crecimiento del óxido. En electrolitos básicos o ácidos (recubrimientos porosos), el voltaje crece inicialmente de forma lineal mientras que el crecimiento del óxido ocurre de forma relativamente constante (etapa I). En el momento que se empiezan a generar los poros, el potencial se desvía de la linealidad alcanzando un máximo (etapa II), momento en que el voltaje comienza a disminuir (etapa III), hasta que alcanza valores constantes (etapa IV) en el momento en el que se establece un equilibrio entre la velocidad de crecimiento del óxido y de disolución del mismo (Figura 62a,c).

En el anodizado potencioestático se trabaja a voltaje constante. En los primeros instantes del proceso, la densidad de corriente alcanza valores muy altos derivados de la baja resistencia eléctrica que proporciona la película natural de alúmina de 2-3 nm de espesor. En electrolitos neutros, la densidad de corriente disminuye progresivamente hasta valores muy bajos a medida que aumenta el espesor de la capa de óxido ya que aumenta la resistencia del mismo. En electrolitos ácidos o básicos, inicialmente la capa barrera crece aumentando la resistencia eléctrica (etapa I) y, después de unos pocos segundos alcanza un mínimo (etapa II) que se encuentra asociado al inicio de la formación de los poros, a continuación la densidad de corriente aumenta (etapa III) hasta alcanzar un estado constante (etapa IV), lo que indica que la capa porosa crece uniformemente y que la capa barrera ha alcanzado un espesor constante (Figura 62b,c).

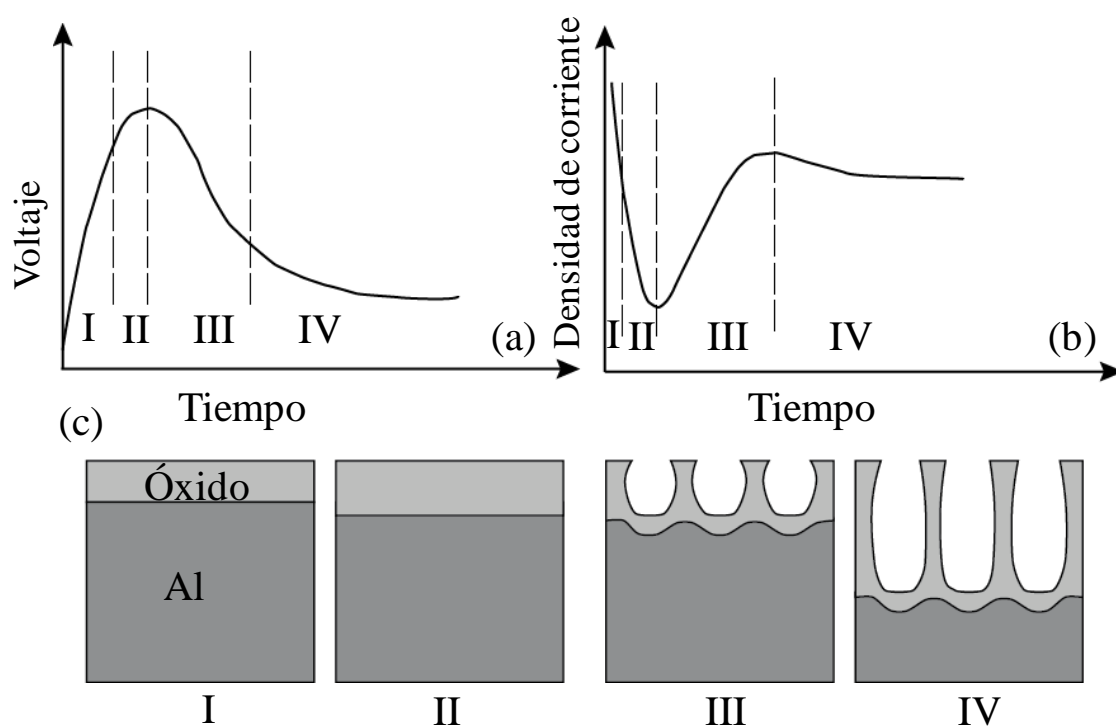


Figura 62 Representación esquemática de las respuestas (a) Voltaje/tiempo a corriente constante y (b) densidad de corriente/tiempo a voltaje constante y (c) morfología de la película de óxido en cada una de las etapas

En ambas condiciones (galvanostáticas y potenciostáticas) el tiempo requerido para alcanzar el crecimiento homogéneo y constante de la capa de alúmina, así como la morfología del recubrimiento obtenido depende de un gran número de factores, entre los que destaca el voltaje aplicado, la concentración y tipo de electrolito y la temperatura. Por ejemplo, en condiciones potenciostáticas el diámetro de los poros disminuye con el potencial aplicado. Y, además, si éste excede un valor máximo, dependiente de la concentración de electrolito y de la temperatura, la densidad de corriente puede aumentar varios órdenes de magnitud provocando la ruptura dieléctrica del óxido de forma local, lo que resulta en la disolución del metal del sustrato, a este fenómeno se le conoce como *burning*. En cuanto al electrolito, su elección se encuentra restringida por el pH y la conductividad del mismo. Por ejemplo, pH ácidos disminuyen el valor de potencial a partir del cual comienza la formación de los poros lo que influye en el tamaño de los mismos. La temperatura de trabajo es necesario que se mantenga por debajo de la temperatura ambiente debido a dos razones. Por un lado para impedir la posible disolución de los óxidos formados en electrolitos ácidos y, por otro, para evitar el calentamiento localizado en el fondo de los poros ya que puede resultar en una

distribución heterogénea del campo eléctrico pudiendo llegar, incluso, a la ruptura dieléctrica en dichas zonas.

A pesar de que el anodizado sobre Al puro se encuentra ampliamente estudiado, todavía existen ciertas incógnitas en el mecanismo de anodizado en aleaciones de aluminio. Éstas además, en ocasiones son difíciles de anodizar debido a la heterogeneidad que supone la presencia de determinadas fases secundarias.

Por ejemplo, el anodizado de aleaciones Al-Cu es un procedimiento habitual en aeronáutica, ya que los materiales resultantes, además de presentar excelentes propiedades mecánicas tienen una buena resistencia a la corrosión; sin embargo, la influencia del Cu en el mecanismo de crecimiento de la película de óxido así como su repercusión en la eficiencia del proceso no está totalmente clara. Más concretamente, en aleaciones comerciales Al-Cu, el efecto de compuestos intermetálicos en el anodizado ha sido ampliamente estudiado [76, 78, 194], sin embargo, no ocurre lo mismo con el Cu que se encuentra en solución sólida. Por esta razón, en la Publicación VI se ha empleado una aleación modelo Al_{0,75}Cu que representa a la matriz de aleaciones comerciales, ampliamente utilizadas en el sector aeronáutico. Ésta además ha sido pretratada mediante electropulido con el fin de alcanzar el enriquecimiento necesario en Cu para que su oxidación comience al inicio del anodizado, facilitando su estudio [195]. Este enriquecimiento alcanza un ~40 % at. Cu en la zona inmediatamente inferior (~2 nm) a la capa anódica [196].

Otro de los parámetros de estudio de la Publicación VI es el valor del voltaje aplicado. En la industria aeronáutica el voltaje habitual de trabajo es relativamente elevado y se encuentra cercano a 14 V, generando recubrimientos no excesivamente protectores. Sin embargo, si se empleasen bajos voltajes se favorecería la formación de poros de menor diámetro, obteniéndose una mejor resistencia a la corrosión en medios agresivos. Esto se debe a que, en condiciones de inmersión, la alúmina se hidrata parcialmente sellando los poros y aislando al metal del medio agresivo.

Además del tamaño de poro el valor del voltaje también afecta al comportamiento del Cu en solución sólida. Existe un valor límite (~4 V) por debajo del cual el Cu se incorpora al recubrimiento de alúmina en forma de nanopartículas metálicas, mientras que por encima de este valor, se incorpora en forma de óxido lo que suele favorecer la generación de oxígeno, provocando heterogeneidades en el recubrimiento (porosidad lateral) (sección 1.5.1). Ambas

situaciones afectan de forma directa al comportamiento a corrosión del material. En el caso de que el Cu se encuentre en su forma metálica, puede actuar como un cátodo local responsable del inicio del proceso de corrosión; mientras que si se oxida genera porosidad lateral que disminuye las propiedades protectoras de la capa. Por tanto, el voltaje óptimo será aquel que permita obtener un diámetro de poro lo más pequeño posible asegurando la completa oxidación del Cu [197], pero al mismo tiempo tratando de minimizar la porosidad lateral. La eficiencia del proceso de anodizado también se ve afectada por la presencia de Cu, ya que parte de la carga aplicada es empleada en la generación de oxígeno, cosa que no ocurre en el caso del anodizado del Al puro donde no se produce la oxidación de iones O^{2-} .

Con objeto de estudiar lo anteriormente expuesto, en la Publicación VI se ha estudiado mediante SEM, TEM, NRA y RBS, tanto la forma en la que se incorpora el Cu en solución sólida así como su efecto en la eficiencia del proceso de anodizado de la aleación Al-0,75Cu tratada a 2, 4 y 8 V. Los resultados más relevantes de esta publicación se recogen a continuación.

Se ha observado que el estado de oxidación con el que el Cu se incorpora a la capa de alúmina depende del potencial aplicado, incorporándose en forma metálica en el caso de anodizado a 2 V y en forma de ion en caso de 4 y 8 V, lo que concuerda con otros estudios [198]. La concentración de Cu en la capa anódica calculada por análisis RBS es inferior en el caso del anodizado a 4 y 8 V que a 2 V. Esto se debe a que el Cu en su forma iónica migra tres veces más rápido que el Al^{3+} [199] hacia la parte externa llegando a ser expulsado del recubrimiento como consecuencia del campo eléctrico, situación que no ocurre en el caso de partículas no cargadas obtenidas a 2 V.

La Tabla 20 muestra los diferentes valores de eficiencia de carga, calculada a partir de valores de espesor y concentraciones atómicas obtenidas por análisis RBS y NRA. En ella aparecen tres valores de eficiencia η_{alloy} , η_{oxide} y η_{cell} .

Tabla 20 Valores de eficiencia de carga del anodizado de la aleación Al0,75Cu a 2, 4 y 8 V en ácido sulfúrico 0,46 M a carga constante 900 mC cm⁻² a 293 K

Potencial de anodizado (V)	Eficiencia		
	η_{alloy}	η_{oxide}	η_{cell}
2	0,64±0,04	0,35±0,03	0,23±0,01
4	0,78±0,04	0,46±0,03	0,36±0,02
8	0,77±0,04	0,54±0,06	0,41±0,02

En esta tabla el valor de η_{alloy} , correspondiente a la relación de carga empleada en la oxidación de la aleación, aumenta con el voltaje indicando una menor carga empleada en la formación de O_2 . El O_2 se genera por oxidación de iones O^{2-} procedentes de la capa de alúmina y favorece la formación de burbujas que pueden dañar la continuidad de la película de alúmina. En el caso de la aleación anodizada a 2 V, el O_2 se genera en la interfase nanopartícula/alúmina durante el proceso de incorporación de la partícula mientras que ésta se encuentra en contacto eléctrico con la aleación. A mayores potenciales, las partículas de Cu se oxidan modificando los niveles electrónicos de la alúmina permitiendo la evolución de O_2 en las zonas ricas en Cu. El parámetro η_{oxide} expresa la eficacia en el proceso de formación del óxido a partir de la carga empleada en oxidar a la aleación. El menor valor de η_{oxide} del anodizado a 2 V puede deberse, principalmente, a una mayor disolución química de la capa anódica debido al mayor tiempo en inmersión en el electrolito ácido comparado con las aleaciones anodizadas a 4 y 8 V [197]. Por último, η_{cell} representa la eficiencia total del proceso y, tal y como se observa, esta aumenta con el potencial aplicado alcanzándose un valor de 41 %. Estos resultados resultarán de gran utilidad en estudios posteriores de corrosión y/o diseño de nuevos procesos de anodizado en la industria aeronáutica, ya que permitirán explicar la influencia del Cu en los resultados obtenidos.

b) **Recubrimientos PEO sobre materiales compuestos**

Debido a la heterogeneidad que supone la presencia de fases secundarias, no es de extrañar que el anodizado convencional resulte incluso más difícil de aplicar cuando se pretende proteger materiales compuestos. En estos materiales, los recubrimientos obtenidos por anodizado convencional presentan una baja resistencia a la corrosión debido principalmente a la heterogeneidad que supone la fase de refuerzo en la capa anódica [200] (Figura 63a). Es en este tipo de materiales microestructuralmente más complejos es donde la oxidación electrolítica con plasma presenta un mayor potencial como tratamiento de anodizado, debido a que genera capas de mayor espesor donde el efecto del refuerzo se ve minimizado (63b).

Así por ejemplo, ya se han obtenido mejoras significativas en materiales compuestos de matriz de Al, aunque no son muchos los trabajos publicados. Xue [201] afirma que, en el material compuesto AA2024/SiC, las partículas de refuerzo no crean tantas discontinuidades y defectos en la capa de óxidos cerámicos formados mediante OEP como en el anodizado convencional, y Cui [202] indica que la resistencia a la corrosión del material ZL101/SiC mejora con los recubrimientos obtenidos por OEP.

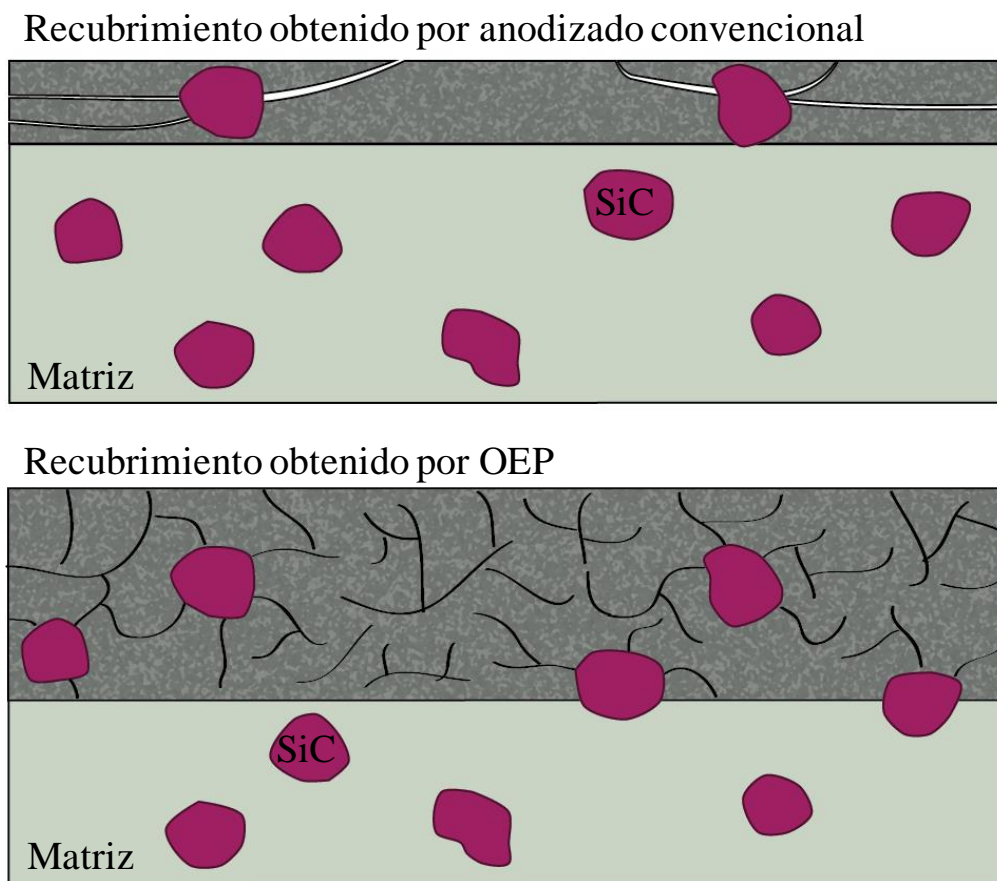


Figura 63 Representación esquemática de recubrimientos formados en materiales compuestos mediante (a) anodizado convencional y (b) oxidación electroquímica con plasma

En el caso de materiales base Mg, Xue [89] también encontró una mejora significativa en el comportamiento a corrosión de recubrimientos OEP obtenidos sobre AZ31/SiC y afirma que las partículas de refuerzo no interrumpen la continuidad del recubrimiento, llegando en ocasiones a fundirse completamente con el mismo. Arrabal [96, 97] también observó una mejora desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión en los materiales ZC71/SiC y AZ92/SiC modificados con esta técnica. A pesar de que las partículas de SiC incorporadas al recubrimiento pueden suponer una mejora en el comportamiento a desgaste, no existen prácticamente estudios que evalúen la resistencia al desgaste de recubrimientos OEP obtenidos sobre materiales compuestos de matriz de Mg. Esto motiva la investigación recogida en la Publicación VII, en la que se evalúa la resistencia a la corrosión y comportamiento tribológico de materiales compuestos AZ91/SiC/0-10p obtenidos por *rheocasting* con respecto a los mismos materiales sometidos al tratamiento OEP. Para ello se ha realizado una completa caracterización microestructural de los materiales de partida prestando especial atención al comportamiento anódico/catódico de las fases secundarias y de refuerzo mediante su análisis por SKPFM y ensayos electroquímicos.

A pesar de que los materiales estudiados se encuentran en fase de desarrollo, los resultados obtenidos permiten ampliar el conocimiento sobre el efecto del refuerzo en el mecanismo de crecimiento del óxido así como su influencia en el comportamiento tribológico y a la corrosión. Los resultados más significativos obtenidos de la Publicación VII se recogen a continuación.

La incorporación de SiC a la aleación AZ91 disminuye la resistencia a la corrosión como consecuencia de las heterogeneidades presentes en la interfase α -Mg/SiC_p. Algunos autores sugieren que su efecto perjudicial se encuentra potenciado por la naturaleza catódica de las partículas de SiC comparadas con la matriz α -Mg. Sin embargo, en función de su naturaleza, éstas no siempre actúan como cátodos activos ya que son partículas altamente polarizables [203].

Con el fin de determinar su capacidad para soportar la reacción catódica se analizaron las ramas catódicas de las curvas de polarización de los materiales con diferentes proporciones de refuerzo. En la Figura 64 se observa que un aumento en el porcentaje de SiC resulta en el desplazamiento de las mismas hacia mayores valores de densidad de corriente, lo que pone de manifiesto que este tipo de partículas actúan como cátodos activos. Sin embargo, en el presente trabajo, el efecto negativo de las mismas se encuentra asociado, además, a la ruptura de la continuidad de la fase β que, como se ha estudiado en las Publicaciones II y V, posee la capacidad de actuar como una barrera contra el avance de la corrosión.

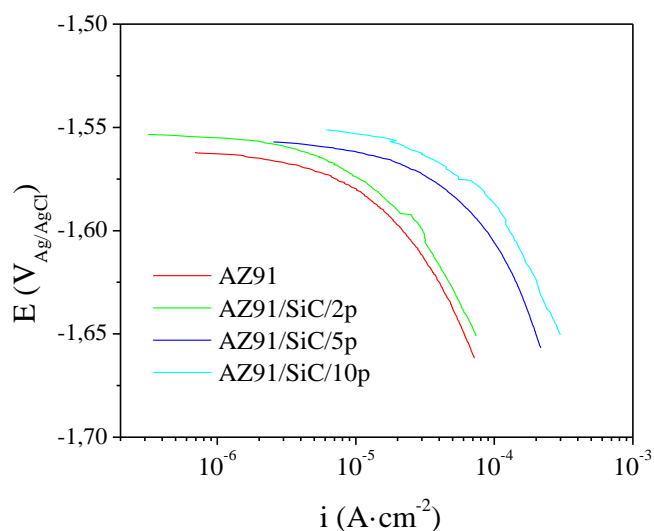


Figura 64 Ramas catódicas de la curva de polarización de los materiales AZ91/SiC/0-10p tras 1 h de inmersión en solución acuosa de NaCl 3,5 % en masa

A partir de los datos obtenidos en ensayos gravimétricos y de evolución de H₂ se ha construido la Figura 65, donde se observa que la velocidad de corrosión de los materiales sin recubrimiento aumenta con el porcentaje de refuerzo.

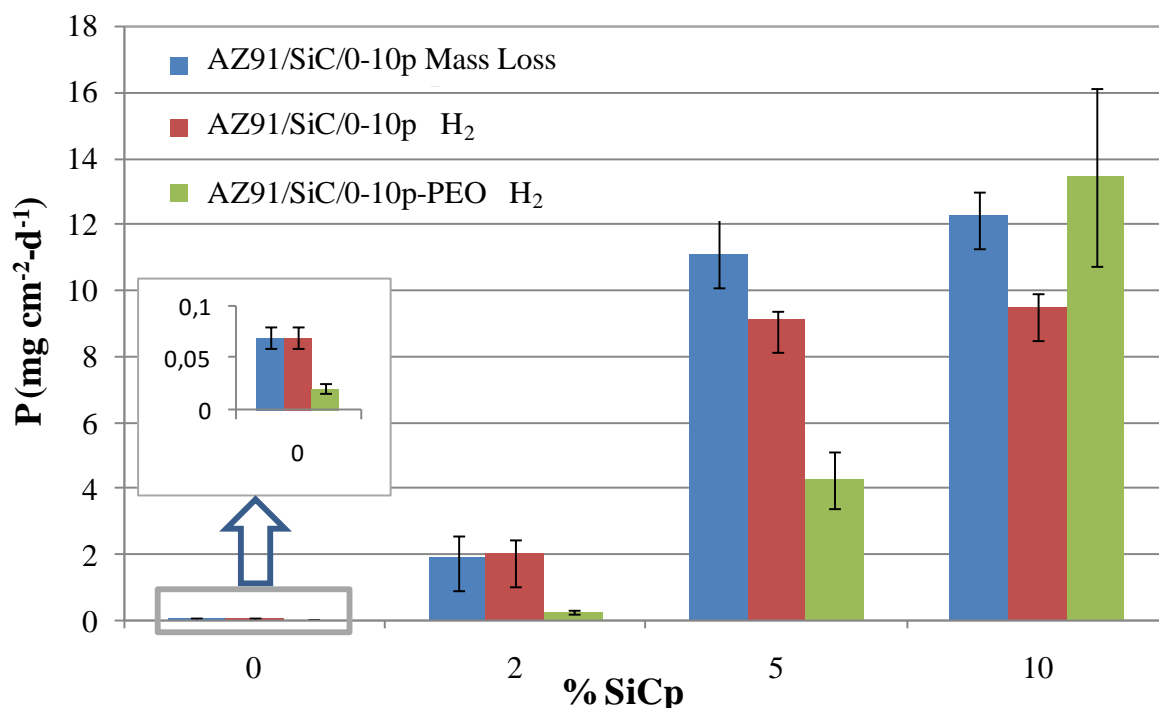


Figura 65 Velocidad de corrosión de los materiales AZ91/SiC/0-10p con y sin recubrimiento OEP calculados a partir de ensayos gravimétricos de pérdida de masa y evolución de H₂

En la misma Figura también se encuentra representada la velocidad de corrosión de los mismos materiales con recubrimiento OEP, donde es evidente el efecto positivo en la resistencia a la corrosión de los mismos, a excepción del material reforzado con un 10 % de SiC. Esta mejora se encuentra asociada a la formación de una capa barrera compacta y adherente en la interfase metal recubrimiento que posee excelentes propiedades anticorrosión. Sin embargo, su capacidad protectora se ve fuertemente influenciada por la presencia de SiC que interrumpe su continuidad lo que afecta negativamente al comportamiento a corrosión llegando incluso a empeorarla por debajo del material sin recubrimiento.

El estudio del comportamiento a la corrosión de los materiales AZ91/SiC/0-10p se completó con ensayos tribológicos debido, principalmente, a que este tipo de materiales suelen emplearse en aplicaciones donde la resistencia al desgaste es un factor determinante [88]. En la Publicación VII se realizaron ensayos *ball-on-disc* tanto en los materiales con y sin recubrimiento OEP con el fin de evaluar tanto la influencia del recubrimiento como del porcentaje de refuerzo en la resistencia al desgaste.

El comportamiento al desgaste de los materiales compuestos base Mg está fuertemente influenciado por el tamaño y por el porcentaje de refuerzo [204, 205]. Esto último se puede observar claramente en la Figura 66a, donde la pérdida de masa presenta una cinética lineal con menor pendiente al aumentar el porcentaje de refuerzo, y a partir de las medidas de profundidad de huella (Publicación VII). En el caso de los materiales recubiertos se observa una mejora en el comportamiento al desgaste en los materiales AZ91/SiC/0-2p, mientras que con un 5 y 10% de SiC empeora (Figura 66b). Esto último puede deberse al efecto abrasivo causado por las partículas desprendidas fácilmente del recubrimiento durante el ensayo. Estos resultados no implican que la presencia de partículas de SiC en este tipo de recubrimientos siempre sea negativa. Así por ejemplo, Yan [206] incorporó nanopartículas de SiC procedentes del electrolito al recubrimiento OEP formado sobre la aleación AZ91, y observó un efecto beneficioso de las mismas en el comportamiento tribológico. Todo esto sugiere que el factor tamaño es determinante en la respuesta al desgaste.

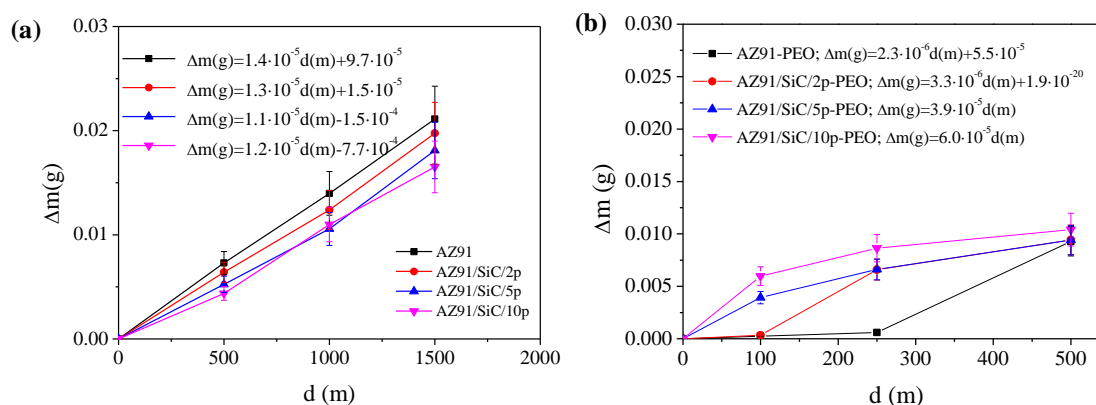


Figura 66 Pérdida de masa en función de la distancia recorrida para los materiales (a) AZ91/SiC/0-10p y (b) AZ91/SiC/0-10p-PEO

Con el fin de determinar el mecanismo de desgaste se analizaron las huellas tanto en la sección longitudinal como en la transversal. En el caso de los materiales sin recubrimiento, el mecanismo de desgaste es el resultado de la interacción entre dos cuerpos, la contramuestra de acero y la matriz de Mg, con marcas de adhesión y, principalmente líneas paralelas resultado de un mecanismo de abrasión (Figura 67). Además, a partir de análisis EDS se confirmó la presencia de oxígeno, lo que indica que ha habido oxidación durante el proceso [207], y de Fe como resultado de la transferencia de material desde la contramuestra al sustrato.

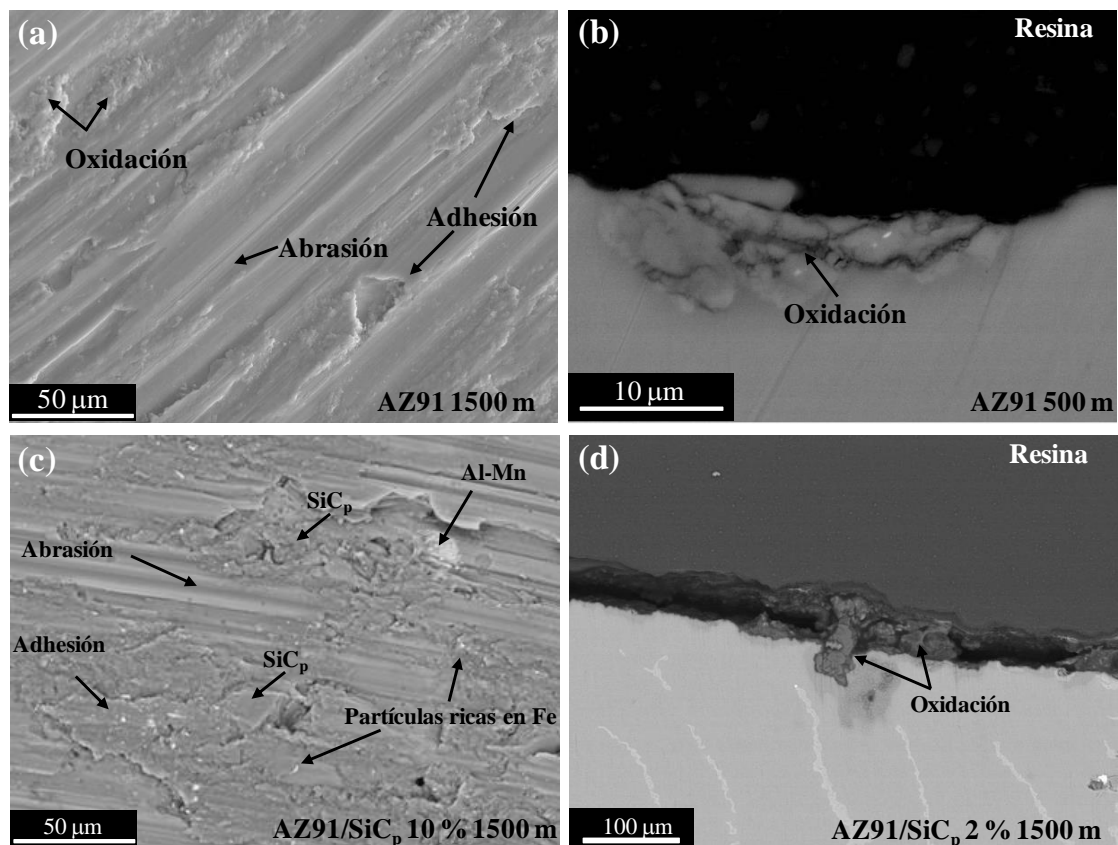


Figura 67 Micrografías SEM (a,c) longitudinales y (b,d) transversales de los materiales AZ91/SiC/0-10p tras ser ensayadas a desgaste

El estudio del mecanismo de desgaste de los materiales con recubrimiento se realizó únicamente para distancias cortas de ensayo, donde éstos todavía permanecen como barrera entre el sustrato y contramuestra. A partir de análisis EDS y estudios de secciones transversales se evidencia la transferencia de material de la contramuestra al recubrimiento como resultado de la elevada dureza de éste último (Figura 68) lo que elimina las asperezas del recubrimiento OEP. Sin embargo, debido a la relativamente pobre cohesión del recubrimiento éste termina por mostrar signos de delaminación, perdiendo su efecto protector.

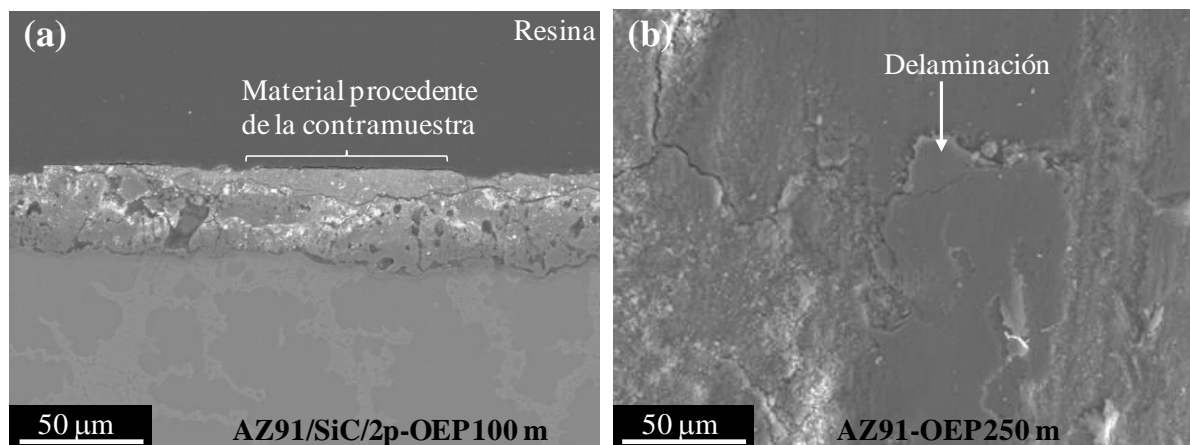


Figura 68 Micrografías SEM (a) transversal y (b) longitudinales de los materiales AZ91/SiC/0-10p-OEP tras ser ensayadas a desgaste

Tomando como punto de partida los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión y desgaste se podrán diseñar en el futuro mejores materiales y recubrimientos. Así por ejemplo, en el proceso de selección del refuerzo se deberá prestar especial atención a factores determinantes tales como tamaño y actividad catódica y en la ruta de fabricación se pondrá un mayor esfuerzo en buscar una distribución más homogénea del refuerzo.

c) Conclusiones

En las Publicaciones VI y VII se han estudiado dos tipos de materiales que tradicionalmente suponen un desafío en la aplicación de tratamientos de anodizado.

- En la Publicación VI se ha evaluado la influencia del voltaje tanto en la eficiencia energética como en la incorporación de Cu durante el anodizado de una aleación modelo Al-0,75Cu en ácido sulfúrico a 2, 4 y 8 V. Para ello se ha realizado una completa caracterización de los recubrimientos anódicos mediante microscopía TEM y análisis RBS y NRA. Dos conclusiones relevantes se han obtenido de este trabajo. El estado de oxidación del Cu presente en la capa depende del voltaje aplicado, incorporándose en forma de nanopartículas metálicas a 2 V y en forma de óxido a 4 y 8 V. La presencia de Cu disminuye la eficiencia energética, siendo ésta disminución más acusada a 2 V. Los datos de eficiencia energética obtenidos serán de utilidad en la industria aeronáutica donde el anodizado de aleaciones Al-Cu es un proceso clave.

- En la Publicación VII se ha estudiado la influencia del porcentaje de refuerzo y de los recubrimientos obtenidos por OEP en los materiales AZ91/SiC/0-10p en la resistencia a la corrosión (ensayos de inmersión y electroquímicos en solución salina) y al desgaste (ensayos *ball-on-disc*). En los materiales sin recubrimiento un aumento del porcentaje de refuerzo aumenta la resistencia al desgaste a expensas de una disminución de la resistencia a la corrosión. Los recubrimientos OEP, de forma general, mejoran tanto la resistencia al desgaste como a la corrosión. Sin embargo, las propiedades de los mismos disminuye al aumentar el porcentaje de refuerzo. Estos datos se podrán utilizar como referente en futuras investigaciones con materiales compuestos reforzados con partículas de menor tamaño y distribuidas más homogéneamente.

5. CONCLUSIONS/CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Modificación del método de procesado

El procesado en estado semi-sólido de la aleación A356 genera una microestructura globular de fase α -Al y un refinamiento del Si eutéctico y de los compuestos intermetálicos ricos en Fe (β -AlFeSi y π -AlFeSiMg), localizados ambos en los espacios interglobulares. Los mapas de potencial superficial obtenidos por SKPFM muestran que el comportamiento catódico del Si y de los compuestos intermetálicos ricos en hierro disminuye ligeramente con este tipo de método de procesado. Esto puede explicarse tanto por la mayor cantidad de Si en solución sólida en la aleación semi-sólida como por el menor contenido en Fe en los compuestos intermetálicos.

Al igual que en la aleación de moldeo convencional, el inicio del proceso de corrosión se localiza en la interfase entre los compuestos intermetálicos ricos en Fe y la matriz α -Al, manteniéndose la interfase Si/ α -Al libre de ataque. El estudio 3D realizado por SBSEM demuestra que la corrosión progresa a través de la región eutéctica en forma de caminos estrechos interconectando los compuestos intermetálicos que se encuentran localizados próximos entre sí. El tratamiento térmico T6.1 no genera cambios significativos desde el punto de vista del comportamiento a la corrosión.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión gravimétricos y electroquímicos, se concluye que el procesado en estado semisólido mejora la resistencia a la corrosión localizada por picadura. Esta mejora se debe a las menores diferencias de potencial entre las fases secundarias y la fase α -Al y al refinamiento del Si eutéctico que facilita la formación de una capa pasiva más homogénea y con una mayor tendencia a la repasivación.

El procesado en estado semi-sólido de la aleación AZ91 genera una microestructura globular de fase α -Mg rodeada de una red refinada e interconectada de fase β . Así mismo, este procesado da lugar a un mayor y menor contenido en Al en la fase β y en solución sólida en la fase α -Mg, respectivamente, lo que provoca mayores diferencias de potencial que las observadas en la aleación de moldeo convencional.

Los estudios de inicio de ataque revelan que la zona más susceptible al ataque cambia con el método de procesado. En el caso de la aleación de moldeo ocurre en el centro de la fase α -

Mg, donde hay una menor concentración de Al, mientras que en la aleación semi-sólida ocurre, además, en la intercara fase β/α -Mg debido a la mayor diferencia de potencial que presenta ésta fase en la aleación semi-sólida.

Los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos y electroquímicos muestran que el cambio del método de procesado disminuye la velocidad de corrosión en más de un 90 %, lo que se puede asociar al mejorado efecto barrera de la fase β .

2. Incorporación de Nd como aleante minoritario

La incorporación de Nd (0,4 % en masa) a la aleación de moldeo A356 favorece un refinamiento microestructural tanto de las dendritas α -Al como del Si eutéctico. Además, se incorpora a los compuestos intermetálicos ricos en Fe reduciendo su comportamiento catódico.

El inicio del ataque por corrosión es de tipo localizado en la intercara entre los compuestos intermetálicos ricos en Fe y la matriz α -Al, permaneciendo intactos los intermetálicos ricos en Nd. El ataque progresa por la región eutéctica donde se encuentran localizados los compuestos intermetálicos. A diferencia de la aleación sin modificar, no se observa la formación de picaduras por un mecanismo de corrosión cooperativa.

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de corrosión gravimétricos y electroquímicos permiten concluir que la incorporación de Nd mejora considerablemente la resistencia a la corrosión por picadura, consecuencia del refinamiento microestructural y de la menor intensidad de los pares galvánicos formados entre los compuestos intermetálicos y la matriz α -Al.

La incorporación de Nd (0,3-1,5 % en masa) a la aleación de moldeo AZ91 refina la microestructura de la fase β y favorece la formación de nuevos compuestos intermetálicos ricos en Nd ($\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Nd}$, $\alpha\text{-Al}_{11}\text{Nd}_3$, Al_3Nd y Al_2Nd).

La resistencia a la corrosión, tanto en inmersión en medio salino como en condiciones atmosféricas, se ve considerablemente mejorada con la incorporación de hasta 1 % en masa de Nd. Esto se debe al refinamiento de la fase β que resulta en un mejorado efecto barrera, a la disminución de la intensidad de los pares galvánicos presentes en la aleación y a una mayor estabilidad de la capa de productos de corrosión debido a la mayor proporción de carbonatos. Adiciones por encima del 1 % en masa no son tan beneficiosas desde el punto de vista de la

corrosión debido a la formación de un mayor número de fases secundarias de naturaleza catódica que, además, se forman a costa de una disminución de la proporción de fase β . La cantidad óptima de Nd, tanto desde el punto de vista del comportamiento a corrosión como económico, se encuentra en $\sim 0,5$ % en masa, donde se alcanza una disminución de la velocidad de corrosión de hasta un ~ 95 % y ~ 70 % en inmersión en medio salino y condiciones atmosféricas respectivamente. El estudio mediante XPS de la aleación sometida a ensayos atmosféricos de corrosión, sugiere que el Nd no se incorpora a la capa de productos de corrosión en forma de Nd_2O_3 .

3. Tratamientos de anodizado avanzados

El anodizado de aleaciones Al-Cu en ácido sulfúrico a 2, 4, 8 V favorece la formación de recubrimientos porosos ricos en Cu cuyo estado de oxidación depende del potencial aplicado. A 2 V se incorpora en forma de nanopartículas metálicas mientras que a 4 y 8 V se incorpora en forma de Cu^{2+} . La cantidad de Cu, calculada a partir de análisis RBS, en el recubrimiento formado a 4 y 8 V es menor que a 2 V.

La eficiencia energética aumenta con el potencial aplicado siendo del 23, 36 y 41 % para el anodizado a 2, 4 y 8 V respectivamente. Aproximadamente entre un 22 y 36 % de la carga aplicada se emplea en la generación de O_2 . La carga restante se emplea en la oxidación de la aleación, sin embargo, sólo un 35, 46, 54 % se destina a la formación del óxido final ya que parte del mismo se disuelve químicamente.

Los recubrimientos OEP obtenidos sobre los materiales compuestos AZ91/SiC/0-10p muestran una estructura tricapa. La elevada porosidad de la capa más externa facilita la incorporación de especies del electrolito. La naturaleza y propiedades del recubrimiento en las zonas ricas en partículas de SiC son diferentes, siendo más grueso, más compacto y menos duro. La resistencia a la corrosión y al desgaste de los materiales recubiertos se ve mejorada en comparación con los materiales base debido principalmente a la presencia de la capa barrera e intermedia respectivamente. Sin embargo, la incorporación de SiC disminuye ambas propiedades en el recubrimiento OEP. La disminución en la resistencia a la corrosión puede estar asociada a la interrupción de la capa barrera por parte de las partículas de SiC. El peor comportamiento a desgaste se puede atribuir a un posible desprendimiento de las partículas SiC que resulta en un mecanismo de desgaste de tres cuerpos con una mayor contribución abrasiva provocado por las mismas.

CONCLUSIONS

1. Modification of the processing route

Semi-solid metal processing of A356 results in a globular microstructure of α -Al phase and refinement of Si particles and iron-intermetallics (β -AlFeSi and π -AlFeSiMg) located at the interglobular regions. Surface potential maps obtained by SKPFM reveal that the cathodic behaviour of Si particles and iron-intermetallics, relative to the aluminium matrix, diminishes after semi-solid processing. This is explained by a higher amount of silicon in the α -Al phase and a lower Fe content in the intermetallic compounds.

Similar to the gravity cast alloy, corrosion initiates at the interface between iron-rich intermetallics and the α -Al phase, whereas Si/ α -Al interfaces and primary α -Al dendrites/globules remained unattacked. The 3D study carried out by SBSEM shows that the corrosion progresses through the eutectic region creating narrow paths between closely spaced intermetallics. T6.1 heat treatment does not induce significant changes from the corrosion point of view.

Gravimetric and electrochemical tests revealed an improvement of pitting corrosion resistance after semi-solid metal processing. This is associated with the reduced potential differences between secondary phases and the α -Al matrix and to the refined morphology of Si particles, promoting the formation of a more homogeneous passive film with a greater tendency to repassivation.

Semi-solid metal processing of AZ91 results in α -Mg globules surrounded by a fine and interconnected β -phase network. Temperature changes during the process result in a higher and lower Al content in the β -phase and in solid solution in the α -Mg matrix, respectively, which yield higher potential differences between secondary phases compared to the gravity cast alloy.

The location of corrosion initiation varies with the processing route. The gravity cast alloy shows corrosion in the center, or low Al regions, of the α -Mg dendrites, whereas the semi-solid alloy also corrodes at the α -Mg/ β -phase interfaces due to the relatively high potential difference between both phases.

The uniform microstructure of the AZ91 with a characteristic β -phase network leads to a drastic reduction of the corrosion rate compared with the conventional cast alloy. Gravimetric and electrochemical measurements show that this improvement is in the order of 90 %.

2. Incorporation of Nd as minor alloying element

The addition of Nd (0.4 wt. %) to the gravity cast A356 aluminium alloy refines both α -Al dendrites and eutectic Si. Additionally, Nd is incorporated to Fe-rich intermetallics, diminishing their surface potential.

Corrosion initiates at the interface between Fe-rich intermetallics and the α -Al matrix, with Nd-rich intermetallics remaining unattacked. Corrosion progresses through the interdendritic spaces, which is the main location of intermetallics. Contrary to the unmodified alloy, no pits are formed as a consequence of a co-operative corrosion mechanism.

The results obtained by gravimetric and electrochemical tests show that Nd incorporation results in an increased pitting corrosion resistance due to microstructure refinement and suppression of micro-galvanic couples between intermetallics and the aluminium matrix.

The addition of Nd (0.3-1.5 % wt. %) to the gravity cast AZ91 magnesium alloy refines the β -phase and promotes the formation of Nd-rich intermetallics ($\text{Al}_8\text{Mn}_4\text{Nd}$, $\alpha\text{-Al}_{11}\text{Nd}_3$, Al_3Nd and Al_2Nd).

The corrosion resistance in saline and atmospheric environments improves considerably with additions of up to 1 wt. % Nd. This can be explained by the improved barrier effect of the refined β -phase, suppressed micro-galvanic corrosion between α -Mg and secondary phases and higher stability of the outer corrosion product layer due to an increased proportion of carbonates. No evidence of Nd_2O_3 was found in this layer according to XPS analysis. Further additions do not improve significantly the corrosion performance, possibly due to replacement of β -phase by more noble Al-Nd particles. The optimum Nd addition lies ~ 0.5 wt. % where the corrosion rate diminishes up to a 95 % and 70 % for saline and atmospheric environments, respectively.

3. Advanced anodizing treatments

Sulphuric acid anodising of Al0.75Cu alloy at 2, 4 and 8 V results in the formation of anodic films with decreasing amounts of Cu at higher potentials. The oxidation state of Cu depends

on the applied voltage; metallic nanoparticles oxidize at 2 V and Cu^{2+} at higher potentials. The charge efficiency of the process increases from 23 to 41 % for potentials between 2 to 8 V. Approximately 22 to 36 % of the cell current is consumed by generation of oxygen and the remainder is used in oxidation of the alloy, however only 35, 46 and 54 % is used to form Al^{3+} ions in the final film thickness, since the coating is partially dissolved in the acidic electrolyte.

PEO coated AZ91/ SiC_p composites show a trilayered structure with a relatively high porous outer layer that allows the incorporation of species from the electrolyte. The coating formed at the location of SiC clusters is thicker, less porous and softer compared to the SiC_p -free coating. PEO coated materials generally show better corrosion and wear resistance compared with the uncoated ones which is attributable to the inner and intermediate dense layer of the PEO coating. The incorporation of SiC_p from to 2-10 vol. % increases the wear resistance of AZ91 composites, but decreases the corrosion resistance. The effect of reinforcement on PEO coated materials is always negative. The higher susceptibility to corrosion is associated with the disruption of the inner barrier layer by the SiC_p and the lower wear resistance due to the high roughness of the coatings which promotes the detachment of SiC particles creating a third body wear system with a great abrasive contribution.

6. REFERENCIAS

1. Schlesinger, M.E., *Aluminum recycling*. 2013: CRC Press.
2. Czerwinski, F., *Magnesium injection molding*. 2007: Springer Science & Business Media.
3. Geological Survey U.S, *Mineral commodity summaries 2014*. 2014, Geological Survey. p. 196 p.
4. OECD, *Material Resources, Productivity and the Environment*. 2015: OECD Publishing.
5. Lee, S.-L., et al., *Effects of strontium and heat treatment on the wear-corrosion property of Al-7Si-0.3Mg alloy*. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **135**(2-3): p. 503-509.
6. Casadei, A. and R. Broda, *Impact of vehicle weight reduction on fuel economy for various vehicle architectures*. Copy obtained from http://www.autoaluminum.org/downloads/AluminumNow/Ricardo%20Study_with%20cover.pdf, 2007.
7. Kollamthodi, S., et al., *The potential for mass reduction of passenger cars and light commercial vehicles in relation to future CO2 regulatory requirements*. 2015, Ricardo-AEA: Didcot. p. 179.
8. Rivas, A., *Resistencia a la corrosión en contacto con aluminio fundido de materiales metálicos y recubrimientos por oxidación electrolítica por plasma*, in *Física de la materia condensada, cristalografía y mineralogía*. 2014, Universidad deValladolid: Valladolid.
9. Dong, H., *Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys*. 2010: Elsevier.
10. De Matteis, G., G. Brando, and F.M. Mazzolani, *Pure aluminium: An innovative material for structural applications in seismic engineering*. *Construction and Building Materials*, 2012. **26**(1): p. 677-686.
11. Vargel, C., M. Jacques, and M.P. Schmidt, *Aluminium and Its Alloys*, in *Corrosion of Aluminium*, C.V.J.P. Schmidt, Editor. 2004, Elsevier: Amsterdam. p. 1-5.
12. Cobden, R. and A. Banbury, *Aluminium: physical properties, characteristics and alloys*. Talat lecture, 1994. **1501**: p. 19-26.
13. Choi, B.-W., S. Lee, and R. Suárez, *Frontiers of Assembly and Manufacturing: Selected Papers from ISAM 2009*. 2010: Springer.
14. Metz, B., et al., *Climate Change 2007: Mitigation: Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Summary for Policymakers and Technical Summary*, ed. I.P.o.C.C.W.G. 3. 2007: Cambridge University Press.
15. Sukiman, N., et al., *Durability and corrosion of aluminium and its alloys: overview, property space, techniques and developments*. 2012: INTECH Open Access Publisher.
16. Davis, J.R., *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. 1999: Asm International.
17. Hegde, S. and K.N. Prabhu, *Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys*. *Journal of materials science*, 2008. **43**(9): p. 3009-3027.
18. Murray, J. and A. McAlister, *The Al-Si (aluminum-silicon) system*. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984. **5**(1): p. 74-84.
19. Rana, R., R. Purohit, and S. Das, *Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites*. *Int. J. Sci. Res. Publ*, 2012. **2**(6): p. 1-7.
20. Anasyida, A.S., A.R. Daud, and M.J. Ghazali, *Dry sliding wear behaviour of Al-12Si-4Mg alloy with cerium addition*. *Materials & Design*, 2010. **31**(1): p. 365-374.
21. Fischer, S.F., et al. *Efficient Use of Titanium and Boron in Grain Refining of a Die-cast Strontium-modified A356*. in *Shape Casting: 5th International Symposium 2014*. 2013: John Wiley & Sons, Inc.
22. Birbilis, N. and R. Buchheit, *Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and discussion*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. **152**(4): p. B140-B151.

23. Hughes, A.E., et al., *High strength Al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection*. 2011: INTECH Open Access Publisher.
24. Hughes, A.E., et al., *Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion*. Corrosion Science, 2011. **53**(1): p. 27-39.
25. Jönsson, M., *The Atmospheric Corrosion of Magnesium Alloys: Influence of Microstructure and Environments*. 2007.
26. Gupta, M. and N.M.L. Sharon, *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. 2011: John Wiley & Sons.
27. Mohedano, M., *Tratamientos superficiales mediante proyección térmica y anodizado para la protección frente a la corrosión de materiales base magnesio*, in *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica 2011*, Universidad Complutense de Madrid: Madrid. p. 345.
28. Madaj, M., M. Greger, and V. Karas, *Magnesium-alloy die forgings for automotive applications*. 2015.
29. Jiang, M.G., H. Yan, and R.S. Chen, *Microstructure, texture and mechanical properties in an as-cast AZ61 Mg alloy during multi-directional impact forging and subsequent heat treatment*. Materials & Design, 2015. **87**: p. 891-900.
30. Li, J., J. Liu, and Z. Cui, *Microstructures and mechanical properties of AZ61 magnesium alloy after isothermal multidirectional forging with increasing strain rate*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **643**: p. 32-36.
31. Wang, P., et al., *A two-step superplastic forging forming of semi-continuously cast AZ70 magnesium alloy*. Journal of Magnesium and Alloys, 2015. **3**(1): p. 70-75.
32. Behrens, B.A., I. Pfeiffer, and J. Knigge, *11 - Forging technology for magnesium alloys*, in *Advances in Wrought Magnesium Alloys*, C. Bettles and M. Barnett, Editors. 2012, Woodhead Publishing. p. 376-389.
33. Song, G.-L., *Corrosion of magnesium alloys*. 2011: Elsevier.
34. Cramer, S.D.C., Bernard S., Jr., *ASM Handbook, Vol 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. 2003: ASM International.
35. Shahabi, M., *Atmospheric corrosion of Mg and MgAl alloys-characterization and mechanisms*, in *Department of Chemistry and Chemical Engineering*. 2015, Chalmers University of Technology: Gothenburg.
36. Beetz, W., XXXIV. *On the development of hydrogen from the anode*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1866. **32**(216): p. 269-278.
37. Thomas, S., et al., *Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2015. **19**(2): p. 85-94.
38. Świątowska, J., P. Volovitch, and K. Ogle, *The anodic dissolution of Mg in NaCl and Na₂SO₄ electrolytes by atomic emission spectroelectrochemistry*. Corrosion Science, 2010. **52**(7): p. 2372-2378.
39. Samaniego, A., B.L. Hurley, and G.S. Frankel, *On the evidence for univalent Mg*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **737**: p. 123-128.
40. Frankel, G.S., A. Samaniego, and N. Birbilis, *Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces*. Corrosion Science, 2013. **70**: p. 104-111.
41. Kirkland, N.T., G. Williams, and N. Birbilis, *Observations of the galvanostatic dissolution of pure magnesium*. Corrosion Science, 2012. **65**: p. 5-9.
42. Atrens, A.D., I. Gentle, and A. Atrens, *Possible dissolution pathways participating in the Mg corrosion reaction*. Corrosion Science, 2015. **92**: p. 173-181.
43. Atrens, A., et al., *Advances in Mg corrosion and research suggestions*. Journal of Magnesium and Alloys, 2013. **1**(3): p. 177-200.
44. Shi, Z., et al., *Low apparent valence of Mg during corrosion*. Corrosion Science, 2014. **88**: p. 434-443.

45. Song, G.L. and A. Atrens, *Corrosion mechanisms of magnesium alloys*. Advanced Engineering Materials, 1999. **1**(1): p. 11-33.
46. Gusieva, K., et al., *Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying*. International Materials Reviews, 2015. **60**(3): p. 169-194.
47. Ambat, R., N.N. Aung, and W. Zhou, *Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy*. Corrosion Science, 2000. **42**(8): p. 1433-1455.
48. Mingo, B., et al., *Enhanced Corrosion Resistance of AZ91 Alloy Produced by Semisolid Metal Processing*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(4): p. C180-C188.
49. Liu, M., et al., *Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys*. Corrosion Science, 2009. **51**(3): p. 602-619.
50. Lunder, O., K. Nisancioglu, and R.S. Hansen, *Corrosion of die cast magnesium-aluminum alloys*. 1993, SAE Technical Paper.
51. Shi, Z., G. Song, and A. Atrens, *Corrosion resistance of anodised single-phase Mg alloys*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(1): p. 492-503.
52. Song, G., A.L. Bowles, and D.H. StJohn, *Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **366**(1): p. 74-86.
53. Mathieu, S., et al., *A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys*. Corrosion Science, 2003. **45**(12): p. 2741-2755.
54. Lunder, O.L., J. E. Aune, T. Kr. Nisancioglu, K. The Role of Mg 17Al 12 Phase O. Lunder, J. E. Lein, T. Kr. Aune, and K. Nisancioglu in the Corrosion of Mg Alloy AZ91 Corrosion 1989. **45**(9): p. 8.
55. Arrabal, R., et al., *Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments*. Corrosion Science, 2012. **55**: p. 351-362.
56. Atkinson, H.V., *Modelling the semisolid processing of metallic alloys*. Progress in Materials Science, 2005. **50**(3): p. 341-412.
57. Arrabal, R., et al., *Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution*. Corrosion Science, 2013. **73**(0): p. 342-355.
58. Patel, J.B., et al., *Rheo-processing of an alloy specifically designed for semi-solid metal processing based on the Al–Mg–Si system*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **476**(1–2): p. 341-349.
59. Kaufmann, H. and P.J. Uggowitzer, *Metallurgy and Processing of High Integrity Light Metal Pressure Castings*. 2007: Schiele & Schön.
60. Sereni, S., *Rheocasting: an innovative & ecological process for light and cost effective applications in different industrial sectors*, Advanced Process Technologies Primary Transformation Technologies, Centro Ricerche Fiat: Torino.
61. Fan, Z., *Semisolid metal processing*. International Materials Reviews, 2002. **47**(2): p. 49-85.
62. Czerwinski, F., et al., *Correlating the microstructure and tensile properties of a thixomolded AZ91D magnesium alloy*. Acta Materialia, 2001. **49**(7): p. 1225-1235.
63. Zhang, Q.Q., et al., *Study on the microstructure evolution and rheological parameter of semisolid Mg–10Al–4Zn alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **478**(1–2): p. 195-200.
64. Vogel, A., R. Doherty, and B. Cantor, *Solidification and casting of metals*. The Metals Society, London, 1979: p. 518.
65. Hellawell, A., S. Liu, and S. Lu, *Dendrite fragmentation and the effects of fluid flow in castings*. JOM, 1997. **49**(3): p. 18-20.
66. Carboneras, M., et al., *Corrosion behaviour of thermally sprayed Al and Al/SiCp composite coatings on ZE41 magnesium alloy in chloride medium*. Corrosion Science, 2010. **52**(3): p. 761-768.
67. Torres, B., et al., *Al/SiCp and Al11Si/SiCp coatings on AZ91 magnesium alloy by HVOF*. Surface and Coatings Technology, 2015. **261**: p. 130-140.

68. Mohamed, A.K., *Growth mechanism of porous anodic films formed on aluminium in sulphuric acid*. 2010, University of Manchester.
69. Thompson, G., *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*. Thin Solid Films, 1997. **297**(1): p. 192-201.
70. Gionfani, T., *Potentiodynamic Anodizing: A Novel Approach to the Growth Mechanism of Anodic Oxide on Aluminium*, in *Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"*. 2009, Politecnico di Milano: Milan.
71. Curioni, M., et al., *Role of tartaric acid on the anodizing and corrosion behavior of AA 2024 T3 aluminum alloy*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(4): p. C147-C153.
72. Chu, S.Z., et al., *Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field Anodization*. Advanced Materials, 2005. **17**(17): p. 2115-2119.
73. Staley, J. and D. Lege, *Advances in aluminium alloy products for structural applications in transportation*. Le Journal de Physique IV, 1993. **3**(C7): p. C7-179-C7-190.
74. Heinz, A., et al., *Recent development in aluminium alloys for aerospace applications*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **280**(1): p. 102-107.
75. Dursun, T. and C. Soutis, *Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys*. Materials & Design, 2014. **56**: p. 862-871.
76. Saenz de Miera, M., et al., *The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys*. Corrosion Science, 2010. **52**(7): p. 2489-2497.
77. George, E.T. and D.S. MacKenzie, *Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing*. 2003.
78. Iglesias-Rubianes, L., et al., *Cyclic oxidation processes during anodizing of Al-Cu alloys*. Electrochimica acta, 2007. **52**(24): p. 7148-7157.
79. Garcia-Vergara, S., et al., *Influence of copper on the morphology of porous anodic alumina*. Corrosion Science, 2006. **48**(10): p. 2937-2946.
80. Mingo, B., et al., *Efficiency of anodising of Al-Cu alloy in sulphuric acid at low potentials*. Transactions of the IMF, 2015. **93**(1): p. 18-23.
81. Zhuravlyova, E., et al., *Oxygen evolution within barrier oxide films*. Corrosion Science, 2002. **44**(9): p. 2153-2159.
82. Curioni, M., et al., *Enrichment, incorporation and oxidation of copper during anodising of aluminium-copper alloys*. Surface and Interface Analysis, 2010. **42**(4): p. 234-240.
83. Walsh, F., et al., *Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys*. Transactions of the IMF, 2009. **87**(3): p. 122-135.
84. Matykina, E., et al., *Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium*. Corrosion Science, 2009. **51**(12): p. 2897-2905.
85. Narayanan, T.S., I.S. Park, and M.H. Lee, *Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges*. Progress in Materials Science, 2014. **60**: p. 1-71.
86. Arrabal, R., et al., *Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated α -Al₂O₃ particles*. Surface and Coatings Technology, 2015. **269**: p. 64-73.
87. Matykina, E., et al., *Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium*. Electrochimica acta, 2009. **54**(27): p. 6767-6778.
88. Shen, M.J., M.F. Zhang, and W.F. Ying, *Processing, microstructure and mechanical properties of bimodal size SiCp reinforced AZ31B magnesium matrix composites*. Journal of Magnesium and Alloys, 2015. **3**(2): p. 162-167.
89. Xue, W., et al., *Anti-corrosion microarc oxidation coatings on SiCP/AZ31 magnesium matrix composite*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **482**(1-2): p. 208-212.
90. Fine, M. and J. Weertman, *Tailored interfaces for metal-matrix composites-fundamental considerations. Final technical report, 1 October 1988-30 November 1992*. 1993,

- Northwestern Univ., Evanston, IL (United States). Dept. of Materials Science and Engineering.
91. Castellanos, A., et al., *Effect of different post-treatments on the corrosion resistance and tribological properties of AZ91D magnesium alloy coated PEO*. Surface and Coatings Technology, 2015. **278**: p. 99-107.
 92. Liu, F., et al., *Effect of additives on the properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AM50 magnesium alloy in electrolytes containing K₂ZrF₆*. Surface and Coatings Technology, 2011. **206**(2–3): p. 455-463.
 93. Mohedano, M., C. Blawert, and M.L. Zheludkevich, *Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology, 2015. **269**: p. 145-154.
 94. Shen, M.J., X.J. Wang, and M.F. Zhang, *High-compactness coating grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy in the solution of silicate–borax*. Applied Surface Science, 2012. **259**: p. 362-366.
 95. Wang, Y.Q., et al., *Effect of SiC particles on microarc oxidation process of magnesium matrix composites*. Applied Surface Science, 2013. **283**: p. 906-913.
 96. Arrabal, R., et al., *Corrosion behaviour of a magnesium matrix composite with a silicate plasma electrolytic oxidation coating*. Corrosion Science, 2010. **52**(11): p. 3738-3749.
 97. Arrabal, R., et al., *Coating formation by plasma electrolytic oxidation on ZC71/SiC/12p-T6 magnesium metal matrix composite*. Applied Surface Science, 2009. **255**(9): p. 5071-5078.
 98. Mingo, B., et al., *3D study of intermetallics and their effect on the corrosion morphology of rheocast aluminium alloy*. Materials Characterization, 2016. **112**: p. 122-128.
 99. Arrabal, R., et al., *Microstructure and corrosion behaviour of A356 aluminium alloy modified with Nd*. Materials and Corrosion, 2014.
 100. Arrabal, R., et al., *Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91*. Corrosion Science, 2015. **97**: p. 38-48.
 101. Chen, C.-J., *OPTIMIZATION OF MECHANICAL PROPERTIES IN A356 VIA SIMULATION AND PERMANENT MOLD TEST-BARS*. 2014, Case Western Reserve University.
 102. Sadewasser, S. and T. Glatzel, *Kelvin probe force microscopy: measuring and compensating electrostatic forces*. Vol. 48. 2011: Springer Science & Business Media.
 103. Glatzel, T., et al., *Principles of Kelvin probe force microscopy*, in *Scanning probe microscopy*. 2007, Springer. p. 113-131.
 104. Trueman, A., et al., *3-D tomography by automated in situ block face ultramicrotome imaging using an FEG-SEM to study complex corrosion protective paint coatings*. Corrosion Science, 2013. **75**: p. 376-385.
 105. Hashimoto, T., et al., *Nanotomography for understanding materials degradation*. Scripta Materialia, 2010. **63**(8): p. 835-838.
 106. Feliu Jr, S., et al., *XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy*. Surface and Interface Analysis, 2009. **41**(3): p. 143-150.
 107. *ISO 2360 Non-conductive coatings on non-magnetic electrically conductive basis materials-measurement of coating thickness –Amplitude –sensitive eddy current method*. 2003.
 108. ASTM International, F.E.U., *ASTM G31-72 Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*. 2004, ASTM International West Conshohocken, PA.
 109. ASTM International, F.E.U., *ASTM G1-03 Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*. 2003, ASTM International West Conshohocken, PA.
 110. Song, G., A. Atrens, and D. StJohn, *An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys*. Magnesium Technology 2001, 2001: p. 254-262.
 111. Song, G. and A. Atrens, *Understanding magnesium corrosion*. Adv. Eng. Mater, 2003. **5**(12): p. 837-858.
 112. Volkswagen, *PV1210 Body and Add-on Parts*, in *Corrosion Test*. 2004.
 113. ASTM International, F.E.U., *ASTM G102-89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. 2010.

114. Arrabal Durán, R., *Optimización de la resistencia a la corrosión y oxidación de materiales compuestos A3xx. x-SiCp mediante tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas*. 2007.
115. Loveday, D., P. Peterson, and B. Rodgers, *Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy*. JCT coatings tech, 2004. **8**: p. 46-52.
116. Davoodi, A., et al., *Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(27): p. 7697-7705.
117. Davoodi, A., et al., *The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminum Alloy Studied by SKPFM and Integrated AFM/SECM*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(5): p. C211-C218.
118. Fratila-Apachitei, L.E., I. Apachitei, and J. Duszczyk, *Characterization of cast AlSi(Cu) alloys by scanning Kelvin probe force microscopy*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5892-5896.
119. Andreatta, F., H. Terryn, and J.H.W. de Wit, *Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(17-18): p. 2851-2862.
120. Andreatta, F., H. Terryn, and J.H.W. de Wit, *Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6*. Corrosion Science, 2003. **45**(8): p. 1733-1746.
121. de Wit, J.H.W., *Local potential measurements with the SKPFM on aluminium alloys*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(17-18): p. 2841-2850.
122. Tanem, B.S., G. Svenningsen, and J. Mårdalen, *Relations between sample preparation and SKPFM Volta potential maps on an EN AW-6005 aluminium alloy*. Corrosion Science, 2005. **47**(6): p. 1506-1519.
123. Campestrini, P., et al., *Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure*. Surface and Coatings Technology, 2004. **176**(3): p. 365-381.
124. Schmutz, P. and G.S. Frankel, *Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(7): p. 2285-2295.
125. Viejo, F., et al., *Enhanced performance of the AA2050-T8 aluminium alloy following excimer laser surface melting and anodising processes*. Thin Solid Films, 2010. **518**(10): p. 2722-2731.
126. Viejo, F., et al., *High power diode laser treatments for improving corrosion resistance of A380/SiCp aluminium composites*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(17): p. 4291-4301.
127. Viejo, F., et al., *Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting*. Corrosion Science, 2010. **52**(6): p. 2179-2187.
128. Yasakau, K.A., et al., *Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(27): p. 7651-7659.
129. Belov, N.A., A.A. Aksenov, and D.G. Eskin, *Iron in aluminium alloys: impurity and alloying element*. 2002: CRC Press.
130. Belov, N.A., D.G. Eskin, and A.A. Aksenov, *Multicomponent phase diagrams: applications for commercial aluminum alloys: applications for commercial aluminum alloys*. 2005: Elsevier.
131. Matsuda, K., et al., *Crystal structure of the β'' phase in an Al-1.0mass% Mg-2 Si-0.4 mass% Si alloy*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **262**(1): p. 232-237.
132. Spencer, D., R. Mehrabian, and M.C. Flemings, *Rheological behavior of Sn-15 pct Pb in the crystallization range*. Metallurgical Transactions, 1972. **3**(7): p. 1925-1932.
133. Guan, R.G., et al., *Microstructure and properties of squeeze cast A356 alloy processed with a vibrating slope*. Journal of Materials Processing Technology, 2016. **229**: p. 514-519.
134. Jin, C.K., C.H. Jang, and C.G. Kang, *Die design method for thin plates by indirect rheo-casting process and effect of die cavity friction and punch speed on microstructures and mechanical properties*. Journal of Materials Processing Technology, 2015. **224**: p. 156-168.

135. Das, P., et al., *Optimization of degree of sphericity of primary phase during cooling slope casting of A356 Al alloy: Taguchi method and regression analysis*. Measurement, 2014. **55**: p. 605-615.
136. Wu, S., et al., *Microstructure and property of rheocasting aluminum-alloy made with indirect ultrasonic vibration process*. Materials Letters, 2012. **73**: p. 150-153.
137. Bünck, M., N. Warnken, and A. Bührig-Polaczek, *Microstructure evolution of rheo-cast A356 aluminium alloy in consideration of different cooling conditions by means of the cooling channel process*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. **210**(4): p. 624-630.
138. Belov, N.A., D.G. Eskin, and A.A. Aksenov, *Multicomponent phase diagrams: applications for commercial aluminum alloys*. 2005: Elsevier.
139. Esmaily, M., et al., *Microstructural characterization of the Mg–Al alloy AM50 produced by a newly developed rheo-casting process*. Materials Characterization, 2014. **95**: p. 50-64.
140. Yan, G., et al., *Microstructural evolution of A356.2 alloy prepared by the SIMA process*. Materials Characterization, 2012. **69**: p. 45-51.
141. Wang, R., A. Eliezer, and E. Gutman, *An investigation on the microstructure of an AM50 magnesium alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **355**(1): p. 201-207.
142. Tahamtan, S. and A. Fadavi Boostani, *Evaluation of pitting corrosion of thixoformed A356 alloy using a simulation model*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. **20**(9): p. 1702-1706.
143. Tahamtan, S. and A.F. Boostani, *Quantitative analysis of pitting corrosion behavior of thixoformed A356 alloy in chloride medium using electrochemical techniques*. Materials & Design, 2009. **30**(7): p. 2483-2489.
144. Park, C., et al., *Mechanical and corrosion properties of rheocast and low-pressure cast A356-T6 alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **391**(1): p. 86-94.
145. Yu, Y., et al., *Phenomenological observations on mechanical and corrosion properties of thixoformed 357 alloys: A comparison with permanent mold cast 357 alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002. **33**(5): p. 1399-1412.
146. Jain, S., *Corrosion and protection of heterogeneous cast Al-Si (356) and Al-Si-Cu-Fe (380) alloys by chromate and cerium inhibitors*. 2006, The Ohio State University.
147. Song, G., A. Atrens, and M. Dargusch, *Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D*. Corrosion Science, 1998. **41**(2): p. 249-273.
148. Shi, Z., G. Song, and A. Atrens, *Influence of the β phase on the corrosion performance of anodised coatings on magnesium–aluminium alloys*. Corrosion Science, 2005. **47**(11): p. 2760-2777.
149. Cao, F., *Corrosion and stress corrosion cracking of magnesium alloys*. 2015.
150. Pardo, A., et al., *Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl*. Corrosion Science, 2008. **50**(3): p. 823-834.
151. Pardo, A., et al., *Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media*. Electrochimica acta, 2008. **53**(27): p. 7890-7902.
152. Ben-Haroush, M., et al., *The relation between microstructure and corrosion behavior of AZ80 Mg alloy following different extrusion temperatures*. Corrosion Science, 2008. **50**(6): p. 1766-1778.
153. Zhou, X., et al., *Improvement of corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by holmium addition*. Corrosion Science, 2006. **48**(12): p. 4223-4233.
154. Arrabal, R., et al., *Effect of Nd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D magnesium alloys in 3.5 wt.% NaCl solution*. Corrosion Science, 2012. **55**: p. 301-312.
155. Zander, D. and C. Schnatterer, *The influence of manufacturing processes on the microstructure and corrosion of the AZ91D magnesium alloy evaluated using a computational image analysis*. Corrosion Science, 2015. **98**: p. 291-303.
156. Mathieu, S., et al., *Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys*. Corrosion Science, 2002. **44**(12): p. 2737-2756.

157. Zhang, X.-l., et al., *Semisolid processing AZ91 magnesium alloy by electromagnetic stirring after near-liquidus isothermal heat treatment*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **475**(1–2): p. 194-201.
158. Li, C., et al., *Study on the corrosion residual strength of the 1.0 wt.% Ce modified AZ91 magnesium alloy*. Materials Characterization, 2010. **61**(1): p. 123-127.
159. Esmaily, M., *The Role of Microstructure in the Atmospheric Corrosion of Selected Light Alloys and Composites*. 2016, Chalmers University of Technology.
160. Merino, M.C., et al., *Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of Mg–Al alloys in salt fog*. Corrosion Science, 2010. **52**(5): p. 1696-1704.
161. Pawar, S., et al., *The Role of Intermetallics on the Corrosion Initiation of Twin Roll Cast AZ31 Mg Alloy*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(9): p. C442-C448.
162. Jönsson, M. and D. Persson, *The influence of the microstructure on the atmospheric corrosion behaviour of magnesium alloys AZ91D and AM50*. Corrosion Science, 2010. **52**(3): p. 1077-1085.
163. Nie, Z., et al. *Advanced aluminum alloys containing rare-earth erbium*. in *Materials Forum*. 2004: Citeseer.
164. Vončina, M., et al., *Effect of Ce on solidification and mechanical properties of A360 alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(27): p. 7349-7355.
165. Song, G. and D. StJohn, *The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ*. Journal of Light Metals, 2002. **2**(1): p. 1-16.
166. Anasyida, A., A. Daud, and M. Ghazali, *Dry sliding wear behaviour of Al–12Si–4Mg alloy with cerium addition*. Materials & Design, 2010. **31**(1): p. 365-374.
167. Pengfei, X., et al., *Effect of erbium on properties and microstructure of Al-Si eutectic alloy*. Journal of rare earths, 2010. **28**(6): p. 927-930.
168. Hu, Z., X.-m. Ruan, and H. Yan, *Effects of neodymium addition on microstructure and mechanical properties of near-eutectic Al–12Si alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(12): p. 3877-3885.
169. Birbilis, N., et al., *On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys*. Corrosion Science, 2009. **51**(3): p. 683-689.
170. Takenaka, T., et al., *Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements*. Electrochimica acta, 2007. **53**(1): p. 117-121.
171. Zhang, T., et al., *Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy*. Corrosion Science, 2011. **53**(9): p. 2934-2942.
172. Jia, R., et al., *Correlative change of corrosion behavior with the microstructure of AZ91 Mg alloy modified with Y additions*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **634**: p. 263-271.
173. Luo, T.J., et al., *Influence of rare earth Y on the corrosion behavior of as-cast AZ91 alloy*. Electrochimica acta, 2009. **54**(26): p. 6433-6437.
174. Shi, W., et al., *Effect of neodymium on primary silicon and mechanical properties of hypereutectic Al-15%Si alloy*. Journal of rare earths, 2010. **28**, **Supplement 1**: p. 367-370.
175. Shi, W.X., et al., *Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al–20%Si alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **508**(2): p. 480-485.
176. Arrabal, R., et al., *Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments*. Corrosion Science, 2012. **55**(0): p. 351-362.
177. Zhang, J., et al., *Effect of Nd on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of die-cast Mg–4Al-based alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **464**(1–2): p. 556-564.
178. Song, Y., et al., *Effect of neodymium on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy*. Journal of materials science, 2007. **42**(12): p. 4435-4440.
179. Rokhlin, L.L., *Magnesium alloys containing rare earth metals: structure and properties*. 2003: Crc Press.

180. Okamoto, H., *Al-Nd (aluminum-neodymium)*. Journal of phase equilibria, 2000. **21**(2): p. 206-206.
181. Boag, A., et al., *Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles*. Corrosion Science, 2011. **53**(1): p. 17-26.
182. Wu, G., et al., *The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **408**(1–2): p. 255-263.
183. Esmaily, M., et al., *Corrosion Behavior of Alloy AM50 in Semisolid Cast and High-Pressure Die Cast States in Cyclic Conditions*. Corrosion, 2015. **71**(6): p. 737-748.
184. Liao, J., et al., *Atmospheric corrosion of two field-exposed AZ31B magnesium alloys with different grain size*. Corrosion Science, 2013. **71**: p. 53-61.
185. Liu, N., et al., *Electrochemical corrosion behavior of Mg–5Al–0.4 Mn–xNd in NaCl solution*. Corrosion Science, 2009. **51**(6): p. 1328-1333.
186. Luo, T. and Y. Yang, *Corrosion properties and corrosion evolution of as-cast AZ91 alloy with rare earth yttrium*. Materials & Design, 2011. **32**(10): p. 5043-5048.
187. Jönsson, M., D. Persson, and D. Thierry, *Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D*. Corrosion Science, 2007. **49**(3): p. 1540-1558.
188. Esmaily, M., et al., *New insights into the corrosion of magnesium alloys — The role of aluminum*. Scripta Materialia, 2016. **115**: p. 91-95.
189. García Rubio, M., *Optimisation of a non-chromium-containing tartaric acid/sulphuric acid anodising bath for aluminium alloys for aerospace industry application*. 2009.
190. EUROPEA, D.O.D.L.U., *Reglamento (CE) No 761/2009 de la Comisión de 23 de julio de 2009 que modifica, con vistas a su adaptación al progreso técnico, el Reglamento (CE) no 440/2008, por el que se establecen métodos de ensayo de acuerdo con el Reglamento (CE) no 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH)(Texto pertinente a efectos del EEE)*.
191. Mubarak, M.Z. and S. Wahyudi, *Effects of Anodizing Parameters in Tartaric-Sulphuric Acid on Coating Thickness and Corrosion Resistance of Al 2024 T3 Alloy*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2015. **3**(03): p. 154.
192. Marzocchi, V., et al., *The influence of tartaric acid additions on the anodizing behaviour of AA2024-T3 alloy in sulphuric acid*. Corrosion Reviews, 2007. **25**(3-4): p. 461-474.
193. O'sullivan, J. and G. Wood. *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1970: The Royal Society.
194. Ma, Y., et al., *Anodic film growth on Al–Li–Cu alloy AA2099-T8*. Electrochimica acta, 2012. **80**: p. 148-159.
195. Pines, I., et al., *Influence of pre-treatments on the surface condition of 2024-T3 aluminium alloy*. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2000. **78**: p. 179-185.
196. Habazaki, H., et al., *The importance of surface treatment to the anodic oxidation behaviour of Al–Cu alloys*. Corrosion Science, 1996. **38**(7): p. 1033-1042.
197. Curioni, M., et al., *Formation of protective anodic oxides on aluminium by low voltage anodising in sulphuric acid with cerium nitrate and tartaric acid additions*. Transactions of the IMF, 2012. **90**(6): p. 290-297.
198. Ma, Y., *Effect of microstructure on corrosion resistance and anodising behaviour of AA 2099-T8 aluminium alloy*. 2011.
199. Habazaki, H., et al., *Mobility of copper ions in anodic alumina films*. Electrochimica acta, 1997. **42**(17): p. 2627-2635.
200. He, C., et al., *Corrosion Behavior and protection efficiency of 2024Al and SiCp/2024Al metal matrix composite*. Journal of Materials Science & Technology, 2002. **18**(4): p. 351-353.

201. Xue, W., *Features of film growth during plasma anodizing of Al 2024/SiC metal matrix composite*. Applied Surface Science, 2006. **252**(18): p. 6195-6200.
202. Cui, S.H., et al. *Corrosion Protection of a SiCp/ZL101 Composites by Using Plasma Electrolytic Oxidation Method*. in *Advanced Materials Research*. 2009: Trans Tech Publ.
203. Nunez-Lopez, C.A., et al., *The corrosion behaviour of Mg alloy ZC71/SiCp metal matrix composite*. Corrosion Science, 1995. **37**(5): p. 689-708.
204. Chawla, N. and K.K. Chawla, *Metal Matrix Composites*. 2013: Springer Science & Business Media.
205. Lim, C., S. Lim, and M. Gupta, *Wear behaviour of SiC p-reinforced magnesium matrix composites*. Wear, 2003. **255**(1): p. 629-637.
206. Yang, Y. and H. Wu, *Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy*. Journal of Materials Science & Technology, 2010. **26**(10): p. 865-871.
207. Labib, F., H. Ghasemi, and R. Mahmudi, *Dry tribological behavior of Mg/SiC p composites at room and elevated temperatures*. Wear, 2016. **348**: p. 69-79.

7. ANEXOS
