

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

**Comportamiento a la corrosión de aleaciones Mg-Al con
elementos lantánidos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Karín María Paucar Cuba

Directores

Raúl Arrabal Durán
Ángel Pardo Gutiérrez del Cid

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DPTO. CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



**COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE
ALEACIONES Mg/Al CON ELEMENTOS
LANTÁNIDOS**

TESIS DOCTORAL

DIRECTORES:

**Dr. RAÚL ARRABAL DURÁN
Dr. ÁNGEL PARDO GUTIÉRREZ DEL CID**

**KARÍN MARÍA PAUCAR CUBA
MADRID, 2013**

A mis padres Fabián y María, los que siempre han dado y dan más de lo que pueden por sus hijos y a mis hermanos por su comprensión, constante estímulo y por acompañarme en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

Esta Memoria ha sido realizada durante los años 2009-2012 en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM, bajo la dirección del Dr. Ángel Pardo Gutiérrez del Cid a quien deseo expresar mi más profundo agradecimiento por la confianza depositada en mí para la realización de esta Tesis Doctoral y a su permanente interés en mi formación científica y personal.

Asimismo, quisiera expresar mi gratitud al Dr. Raúl Arrabal Durán por su paciencia, enseñanzas y apoyo constante e infatigable en el desarrollo de la tesis y la elaboración de esta Memoria, así como a la Dra. M^a Concepción Merino, quien ha sido el puente a través del cual he podido alcanzar una de mis mayores satisfacciones.

Al grupo de investigación de Corrosión y Caracterización de Materiales, a Jesús Muñoz, Antonio Criado, Susana Merino, Miguel Pilo y Gerardo e Isabel quienes además de brindarme su amistad, también han sido de mucho apoyo para tener todo el material necesario para realizar mis ensayos de laboratorio. A mis compañeras y amigas, con las que hemos compartido inolvidables momentos de mi estancia en Madrid a las hoy Dras. Paula Casajús y Marta Mohedano, Dra. Endhge Matykina y Ana Rivas sin dejar de mencionar a los amigos que también han pasado por estos ambientes del laboratorio a Alessio, Oscar, Humberto, Eduardo, Yari, Jose y Jéssica.

Al Centro Nacional de Investigaciones metalúrgicas (CENIM) por su colaboración en este proyecto a través de la fabricación de las aleaciones de estudio, al Centro Nacional de Microscopía, especialmente a Juan Luis, Ignacio y Ana, y al CAI de Difracción de Rayos X, a Nacho por habernos facilitado el uso de sus equipos.

A la Fundación Carolina y a mi alma mater la UNI, por la concesión y cofinanciación de la beca de estudios de doctorado y gracias a la cual he podido realizar este trabajo de investigación y que el día de hoy dejo plasmado en este documento.

Finalmente, una mención especial para toda mi familia, amigos, alumnos y compañeros de trabajo y al Grupo de Corrosión de la UNI-FIQT con quienes aprendo cada día y me han brindado su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida personal y profesional.

Todos han sido de mucha importancia durante este tiempo que he tenido que estar fuera de mi país y que me han ayudado a suplir mi ausencia en el hogar y en el trabajo y por hacerme sentir que estaban allí, muy cerca a pesar de la distancia y dispuestos en todo momento a ayudar en lo que necesite.

Y a aquellos de los que no me olvido, pero que no he nombrado porque esta lista se haría interminable, ¡gracias!

Gracias a Dios y a todos ustedes.

Gracias por la felicidad de haber hecho realidad una de mis mayores sueños.

Los resultados de esta Memoria han sido publicados parcialmente en los siguientes artículos:

“Effect of Nd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D magnesium alloys in 3.5 wt.% NaCl solution”.

R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, **K. Paucar**, G. Garcés
Corrosion Science, Volume 55, February 2012, 301-312.

[doi:10.1016/j.corsci.2011.10.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.033)

“Influence of Gd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D Magnesium Alloys”.

R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, **K. Paucar**, M. Mohedano, P. Casajús, and G. Garcés.

Corrosion, Volume 68 (5), May 2012, 398-410.

[doi:10.5006/0010-9312-68.5.398](https://doi.org/10.5006/0010-9312-68.5.398)

“Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments”.

R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M.C. Merino, **K. Paucar**, M. Mohedano, P. Casajús.
Corrosion Science, Volume 55, February 2012, 351-362.

[doi:10.1016/j.corsci.2011.10.038](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.038)

“Oxidation Behavior of AZ91D Magnesium Alloy Containing Nd or Gd”.

R. Arrabal, A. Pardo, M. C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, **K. Paucar**, E. Matykina.

Oxidation of Metals, Volume 76, August 2011, 433-450.

[doi:10.1007/s11085-011-9265-3](https://doi.org/10.1007/s11085-011-9265-3)

Esta Memoria se ha editado siguiendo el formato de compilación de artículos científicos ya publicados, según la reglamentación de la Universidad Complutense de Madrid (www.ucm.es). Este formato incluye, además de la mencionada compilación, un apartado dedicado a aquellos resultados aún no publicados, una introducción previa sobre el estado actual del tema de investigación en el que se enmarca el trabajo realizado y los objetivos que se pretenden, y una discusión general integradora de todos los resultados presentados.

Los artículos científicos se han insertado en la memoria en el formato de las publicaciones originales y por tanto, manteniendo el texto, organización, numeraciones y bibliografía en el idioma original. El resto de la memoria se ha redactado en castellano de acuerdo a la normativa oficial. Asimismo, se ha optado por enumerar de forma independiente la bibliografía general de esta memoria de aquella incluida en los artículos publicados, a fin de poder facilitar la lectura y búsqueda de la información según el apartado en esta memoria.

RESUMEN

La creciente preocupación por el efecto invernadero y el aumento en el costo del combustible han sido las principales fuerzas motrices para el desarrollo de materiales de baja densidad tanto para aplicaciones aeroespaciales como en la industria del automóvil. El magnesio, el material más ligero de todos los metales de ingeniería, y por tanto sus aleaciones también, siguen siendo considerados candidatos potenciales para tales aplicaciones. Sin embargo, el uso inadecuado del Mg y de sus aleaciones en ambientes húmedos y salinos ha dado lugar a la percepción de ser materiales que se corroen rápidamente y ello ha sido un obstáculo importante, inclusive para su habitual utilización en aplicaciones estructurales.

Las principales investigaciones sobre el magnesio y sus aleaciones se encuentran enfocadas en el desarrollo de métodos que puedan mejorar su resistencia a la corrosión, manteniendo sus propiedades de conformabilidad, para ello se ha recurrido tanto a la modificación química, como a la mejora en la tecnología de fabricación y en protegerlo superficialmente. El hecho, que la modificación química del Mg haya permitido obtener aleaciones que bajo condiciones ambientales puedan alcanzar resistencia a la corrosión comparable o mejor que la de un acero suave, ha retomado el interés por el uso industrial de estas aleaciones.

En ese sentido, las aleaciones con mayor espectro de aplicación debido a la mejora alcanzada en resistencia mecánica, oxidación y corrosión son las aleaciones de magnesio de la serie AM (aleados con Al y Mn) y las de la serie AZ (aleados con Al y Zn). De entre ellas, las aleaciones AM50 y AZ91D son las más usadas, en la actualidad, en la industria del automóvil en usos tales como paneles, volante, elevadores de asiento y tapa de levas, deflectores, carcasa de embrague. Sin embargo, sus aplicaciones siguen siendo restringidas, especialmente por la presencia en su microestructura de compuestos intermetálicos Al-Mn y fase β -Mg₁₇Al₁₂ que generan pares microgalvánicos que limitan su resistencia tanto a la corrosión como a la oxidación. La adición de elementos lantánidos (RE), tales como Ce, Nd (mezcla metálica), Y, etc, parece ser que ha reducido en cierta medida estas limitaciones.

La presente memoria tiene como objetivo estudiar el efecto que sobre el comportamiento a la corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D obtenidas por moldeo tiene la adición de Gd y Nd en concentraciones inferiores a 2%. Se tratará de aportar información sobre sus mecanismos de actuación que permitan establecer las adecuadas condiciones de uso y aplicación en ambientes corrosivos; partiendo del hecho de que un mal diseño, variaciones en las condiciones de flujo y temperatura, contaminación superficial, pares galvánicos, etc., pueden hacer a las aleaciones de magnesio más o menos propensas a corrosión, en virtud de que el Mg es uno de los elementos metálicos más reactivos y forma productos de corrosión menos protectores, a diferencia de otras aleaciones ligeras como el aluminio y titanio.

Los resultados que se han obtenido a través de los diferentes ensayos realizados y los datos recogidos de la información bibliográfica nos indican que la adición de Gd y Nd debe estar limitada en estas aleaciones, debido al hecho que actúan sobre la microestructura de las aleaciones estudiadas y consecuentemente tienen efecto en la reducción de pares microgalvánicos Al-Mn y en la reducción en volumen de la fase β -Mg₁₇Al₁₂. En el caso de la aleación AZ91D, la mejora en la resistencia a la corrosión debido a la presencia de lantánidos es función del medio corrosivo en el que se encuentre expuesta.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	3
<i>1.1. MAGNESIO Y SUS ALEACIONES</i>	5
1.1.1. Generalidades	5
1.1.2. Consideraciones metalúrgicas y propiedades	6
1.1.3. Aleaciones de magnesio	8
1.1.4. Tecnologías de fabricación	15
1.1.5. Aplicaciones	16
<i>1.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES</i>	18
1.2.1. Tipos de corrosión	24
1.2.2. Factores que influyen en la resistencia a la corrosión	29
1.2.2.1. Composición y microestructura	29
1.2.2.2. Condiciones ambientales	34
<i>1.3. OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES</i>	39
<i>1.4. ADICIÓN DE ELEMENTOS LANTÁNIDOS EN LAS ALEACIONES Mg-Al</i>	44
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	49
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	53
<i>3.1. FABRICACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS ALEACIONES</i>	55
<i>3.2. EVALUACIÓN DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN</i>	58
3.2.1. Ensayos de Inmersión	58
3.2.2. Ensayos Electroquímicos	59
3.2.3. Ensayos en ambientes simulados: Humedad Relativa y Niebla Salina	63
3.2.4. Ensayos Galvánicos	66
3.2.5. Ensayos a Alta Temperatura. Oxidación	68
<i>3.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL</i>	69
4. RESULTADOS	73
<i>4.1. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA</i>	75
4.1.1. EFFECT OF Nd ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF AM50 AND	

AZ91D MAGNESIUM ALLOYS IN 3.5 WT.% NaCl SOLUTION	75
4.1.2. INFLUENCE OF Gd ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF AM50 AND AZ91D MAGNESIUM ALLOYS	89
4.1.3. Estudio comparativo de los resultados	105
4.2. CORROSIÓN EN AMBIENTES SIMULADOS	121
4.2.1. CORROSION BEHAVIOUR OF AZ91D AND AM50 MAGNESIUM ALLOYS WITH Nd AND Gd ADDITIONS IN HUMID ENVIRONMENTS	121
4.2.2. Estudio complementario	135
4.2.3. Estudio comparativo de los resultados	145
4.3. CORROSIÓN GALVÁNICA	149
4.4. OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA	167
4.4.1. OXIDATION BEHAVIOR OF AZ91D MAGNESIUM ALLOY CONTAINING Nd OR Gd	167
4.4.2. Estudio complementario	187
4.4.3. Estudio comparativo de los resultados	199
5. DISCUSIÓN GENERAL	203
6. CONCLUSIONES	217
7. BIBLIOGRAFÍA	223



1. INTRODUCCIÓN



1.1. MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

1.1.1. Generalidades

En 1775, el químico escocés Joseph Black descubrió que la magnesia contenía un nuevo elemento, magnesio; pero fue incapaz de aislar este elemento. En 1808, el magnesio fue descubierto y aislado por el químico y científico británico Sir Humphrey Davy, a través de la descomposición del sulfato de magnesio húmedo por electrólisis usando una celda voltaica y un cátodo de mercurio. Los usos iniciales del magnesio como material estructural fueron muy pocos. La mayor parte se utilizó como elemento de aleación en las aleaciones de aluminio. También se utilizó para la desoxidación de los aceros, productos pirotécnicos e industria química, superando éstos a los usos estructurales [1].

Las aplicaciones del magnesio se extendieron tanto en la Primera como en la Segunda Guerra Mundial, principalmente en la aviación militar y en la industria nuclear. En 1944, el consumo había llegado hasta 228.000 toneladas [2], para desplomarse después de la guerra a sólo 10.000 toneladas por año.

Las aleaciones de magnesio se utilizaron por primera vez en la fabricación de automóviles con el modelo “*Escarabajo*” de Volkswagen. La necesidad de reducir el peso de los componentes de los coches para cumplir con la legislación que limitaba las emisiones contaminantes y el consumo de combustibles fósiles por razones de tipo medio ambiental, económico y conservación de reservas energéticas, ha renovado el interés en el magnesio. Por eso la tecnología tiende a emplear componentes con el menor peso posible [3]. En el campo de la industria del automóvil, se ha llegado a estimar que si los motores se hicieran, algún día, de aleaciones de magnesio, el peso de los automóviles disminuiría entre 900 y 1.200 kg [4,5].

Como se muestra en la Figura 1, la producción mundial de magnesio se ha mantenido relativamente constante entre los años 1970 y finales de 1990. En 1998, la demanda de magnesio ascendió hasta 360.000 toneladas por año, a un precio en EE.UU. de 3,6\$/kg. Sin embargo, durante la década de 1994 a 2004 el aumento en la producción de aleaciones de magnesio para moldeo a presión fue del 16% en promedio anual y que la cantidad utilizada para este propósito se estima que ha aumentado a unas 152.000 toneladas en el año 2004. Este es aproximadamente una tercera parte de todo el



magnesio producido. La demanda mundial de magnesio, con exclusión de China y Rusia, aumentó un 8% entre 2003 y 2004 para alcanzar 410.000 toneladas y se espera que supere las 500.000 toneladas en 2010. Hasta la fecha, las aleaciones de magnesio preparadas por forja han representado un uso relativamente escaso de este metal debido a que su estructura cristalina hexagonal las hace menos susceptibles de ser trabajadas tanto en caliente como en frío.

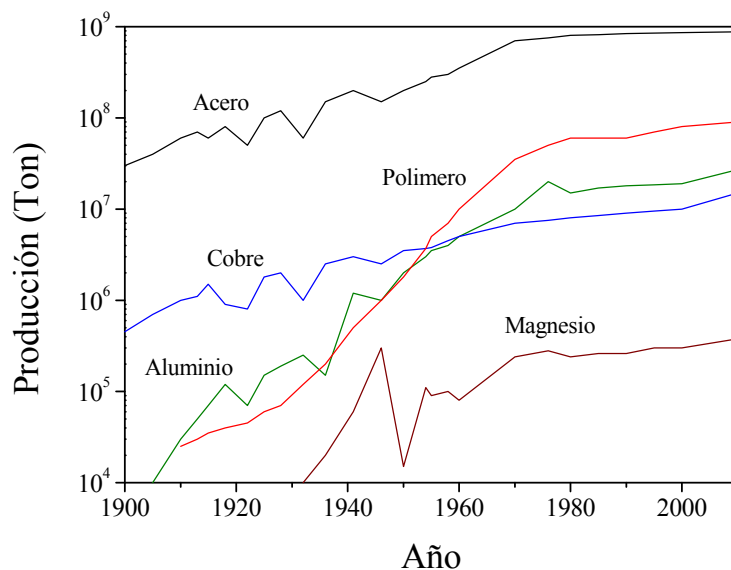


Figura 1. Producción mundial de magnesio en comparación con otros materiales.

En la actualidad, los materiales para uso tecnológico deben poseer elevadas propiedades mecánicas, físicas y químicas a fin de asegurar un uso prolongado y fiable. Los requisitos antes mencionados y expectativas con respecto a los materiales se satisfacen en muchas ocasiones por los metales no férricos. En este sentido, debido principalmente a la baja densidad y alta resistencia en relación a su peso de las aleaciones de magnesio y sus aleaciones, es previsible que amplíen su campo de aplicación de forma considerable en los próximos años [6].

1.1.2. Consideraciones metalúrgicas y propiedades

El magnesio es el sexto elemento más abundante, constituyendo el 2% de la masa total de la corteza de la Tierra, no se encuentra en forma elemental en la naturaleza, pero sí en su estado combinado. El magnesio forma silicatos como el olivino, serpentina y talco que no son materia prima para su obtención, siendo por tanto otros los compuestos más frecuentemente usados. Las formas más importantes en las que se encuentra presente el



magnesio son: la magnesita $MgCO_3$ (27% Mg), dolomita $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (13% Mg), y carnalita $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (8% Mg), así como en el agua de mar, que contiene 0,13% Mg es decir 1300 ppm (tercer catión más abundante entre los minerales disueltos en el agua de mar).

El magnesio se obtiene por electrólisis de $MgCl_2$ anhidro fundido, por reducción térmica de dolomita o por extracción de óxido de magnesio procedente del agua mar. A modo de ejemplo, en 1997 de la producción mundial de alrededor de 436.000 toneladas [7] el 75% se realizó por electrólisis de sales fundidas y el 25% por reducción térmica [8].

El magnesio tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (HC), por ello no es susceptible de conformación en frío debido a que su relación c/a es de 1,624, por debajo de la ideal 1,633, lo que dificulta su deslizamiento en los planos basales y le obliga a deslizarse en los planos prismáticos y piramidales (Figura 2) [9]. Los parámetros de red del magnesio puro, aumentan con el aumento de la temperatura favoreciendo su conformación en caliente. La dependencia de los parámetros de red con la temperatura puede ser expresada como:

$$a = 0,32075 + (7,045 \Delta T + 0,0047 \Delta T^2) \times 10^{-6} \text{ nm y}$$

$$c = 0,52076 + (11,758 \Delta T + 0,0080 \Delta T^2) \times 10^{-6} \text{ nm, donde } \Delta T \text{ es la temperatura en } ^\circ\text{C.}$$

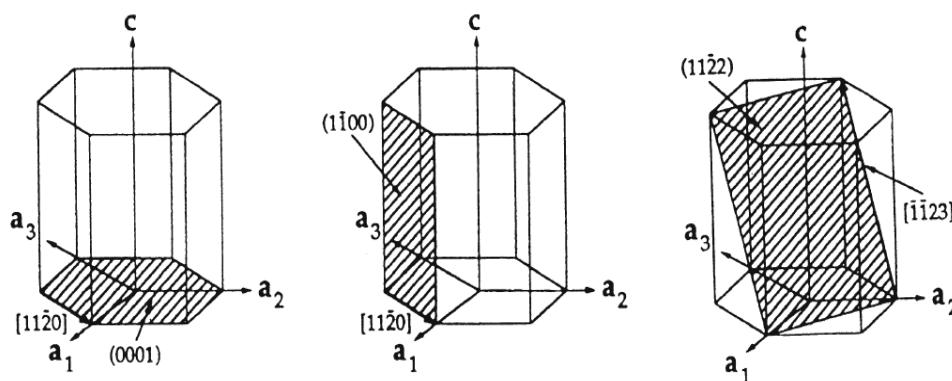


Figura 2. Celda unidad y principales direcciones y planos del magnesio.

El magnesio puede presentar riesgo de explosión durante la fundición y el mecanizado, ya que se combina con facilidad con el oxígeno y puede arder, especialmente si se



encuentra en forma de polvo y a alta temperatura. En la Tabla 1 [7] se muestran las propiedades más importantes del magnesio puro.

Tabla 1. Propiedades del magnesio puro.

Densidad, d (g/cm³)	1,738 (20°C)
Módulo de Young (GPa)	45
Límite elástico (MPa)	69-100
Carga de rotura (MPa)	80-180
Alargamiento en la fractura	1-12 %
Dureza Vickers	30-45
Temperatura de fusión (°C)	650,0 ± 0,5 y $d=1,635$ g/cm ³
Calor latente de fusión (kJ/kg)	195
Coefficiente de expansión lineal (K⁻¹)	$26 \cdot 10^{-6}$
Conductividad eléctrica específica (m/Ω mm⁻²)	22,4
Potencial normal (V_H⁺/H₂)	-2,37

1.1.3. Aleaciones de magnesio

Para utilizar al magnesio en aplicaciones para ingeniería, se le debe alea con otros metales. La clasificación empleada tradicionalmente ha sido según su forma de fabricación con subdivisiones indicando su composición. Consecuentemente la primera clasificación es, por ejemplo, moldeado en arena, moldeado en coquilla, fundición, forja, extrusión, laminado (plancha o chapa). A partir de éstas, se clasifican después de acuerdo a su composición. La identificación de las aleaciones de magnesio se realiza según la norma ASTM, cada aleación está denominada con letras que indican los principales elementos de aleación, seguido por un número que indica el porcentaje en peso de cada uno de ellos (generalmente dos) redondeado a un entero. La Tabla 2 muestra las letras para cada elemento de aleación. La última letra en cada identificación indica la etapa de desarrollo de la aleación (A, B, C,...). En muchos casos, estas letras indican el grado de pureza (HP).



Tabla 2. Códigos ASTM para los elementos de aleación del magnesio.

Letra	Elemento de aleación	Letra	Elemento de aleación
A	Aluminio	M	Manganeso
B	Bismuto	N	Níquel
C	Cobre	P	Plomo
D	Cadmio	Q	Plata
E	Tierras Raras	R	Cromo
F	Hierro	S	Silicio
H	Torio	T	Estaño
J	Fósforo	W	Ytrio
K	Zirconio	Y	Antimonio
L	Litio	Z	Zinc

La aleación AZ91D, por ejemplo, es una aleación con un contenido nominal de 9% de aluminio (A) y 1% de zinc (Z) en la cuarta modificación del fabricante (D). La norma ASTM indica también la siguiente composición para esta aleación (todos los valores en % en masa): Al: 8,3-9,7; Zn: 0,35-1,0; Si máx.: 0,10; Mn máx.: 0,15; Cu máx.: 0,30; Fe máx.: 0,005; Ni máx.: 0,002; mientras que de otros aleantes el máx. 0,02. El hierro, níquel y cobre tienen efectos negativos sobre la resistencia a la corrosión y por lo tanto, estos valores están estrictamente limitados.

Aunque hay alrededor de 25 metales, con un tamaño atómico adecuado para formar aleaciones con el magnesio, hay en realidad pocos elementos apropiados para su aleación. La solubilidad es a menudo limitada por el efecto de valencia relativa y por la afinidad química para la formación de compuestos intermetálicos [10-12]. El magnesio forma compuestos intermetálicos con la mayoría de los elementos de aleación y, la estabilidad de la fase aumenta con la electronegatividad de los otros elementos.



Principales elementos de aleación

Aluminio

El Aluminio es el elemento de aleación más común y constituye la base de las aleaciones por moldeo. Las aleaciones más comunes contienen hasta un 10% en masa, por ejemplo, AZ, AE, AM y AS. La solubilidad máxima del Al en Mg a temperatura eutéctica a 436 °C es de 11,5% at. (12,7% en masa) y disminuye hasta en 1% a temperatura ambiente, tal como se muestra en la Figura 3 para el sistema Mg-Al. Por encima del límite de solubilidad, precipita un intermetálico frágil, β -Mg₁₇Al₁₂. La combinación óptima de resistencia y ductilidad se observa alrededor del 6%, siendo estas aleaciones fácilmente moldeables y tratadas térmicamente para mejorar su resistencia. La resistencia a la fluencia está limitada debido a la pobre estabilidad térmica de la fase de β -Mg₁₇Al₁₂. Las aleaciones comerciales base Mg-Al normalmente implican adiciones de otros elementos de aleación como el zinc, por ejemplo, AZ91, AZ81 y AZ63.

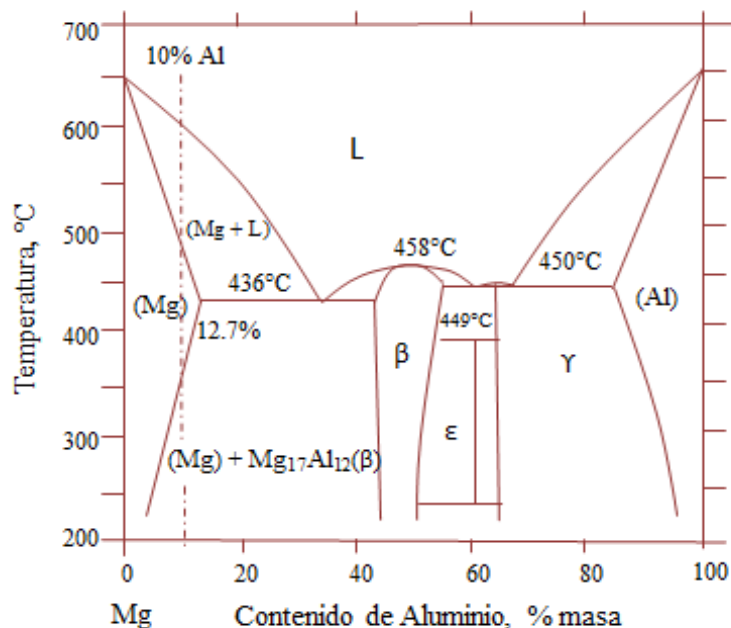


Figura 3. Diagrama de fases de Mg-Al.

Zinc

El Zinc es un elemento de aleación importante, pero rara vez se le utiliza como elemento de aleación principal (ZK, ZH, ZM, ZC y la serie ZE). El diagrama de fases binario Mg-Zn (Figura 4) muestra un eutéctico para un contenido de zinc del 51,3% en



masa y un 6,2% en masa de solubilidad a la temperatura eutéctica. Por lo general, se utiliza junto con Al (AZ91), circonio, torio o tierras raras.

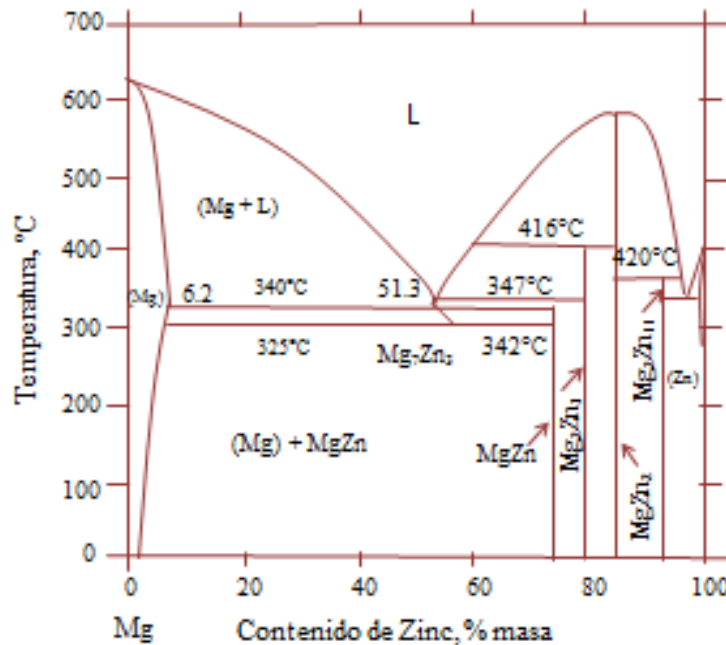


Figura 4. Diagrama de fases Mg-Zn.

Manganeso

El Manganeso permite mejorar la resistencia mecánica y resistencia a la corrosión en agua salada de las aleaciones de Mg-Al y Mg-Al-Zn. En estos sistemas el Mn suele combinarse con Al formando compuestos del tipo MnAl, MnAl₆ o MnAl₄, entre otros, los cuales reducen la solubilidad del hierro, minimizando su efecto perjudicial en la resistencia a la corrosión. El diagrama de fases Mg-Mn presenta una reacción peritética (Figura 5) a 653 °C, a partir de L + α Mn se forma la solución sólida ternaria de Mg. La cantidad máxima utilizada de Mn en aleaciones de Mg es 1,5-2,0% en masa. En estas condiciones la solubilidad del Mn en Mg disminuye mucho con la temperatura provocando la precipitación de α Mn.

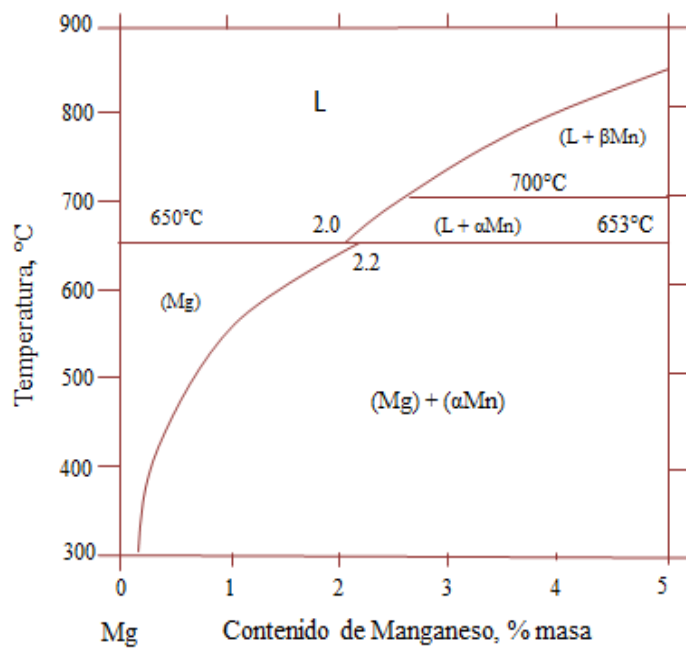


Figura 5. Diagrama de fases de la aleación Mg hasta 5% de Mn.

Tierras Raras

Los metales tierras raras (TR) son elementos químicos con números atómicos comprendidos entre 57 (La) y 71 (Lu). Según la naturaleza de sus átomos, semejanzas y diferencias en sus propiedades y su presencia en los minerales, los metales TR se dividen en dos subgrupos principales. Uno de ellos es el subgrupo del Ce (que va del La al Eu) y el otro el subgrupo del Y (que va del resto de elementos TR e incluye al elemento Y). Dentro de los elementos pertenecientes a familia del Ce, algunas veces designados también como elementos ligeros, tenemos al Nd y dentro de la familia del Y, designados también como elementos pesados, al Gd. En la Tabla 4 se muestran las principales propiedades de estos elementos.

Tabla 4. Propiedades del Neodimio (Nd) y Gadolinio (Gd).

Elemento	Número Atómico	Número de masa	Densidad (g/cm ³)	Punto de Fusión (°C)	Estructura cristalina
Nd	60	144,24	7,008	1021	α Nd < 863 °C dHC*
					β Nd 863-1021°C CC
Gd	64	157,25	7,901	1313	α Gd < 1235°C HC
					β Gd 1235-1313°C CC

* doble hexagonal compacta



Las tierras raras se añaden a las aleaciones de Mg para mejorar su resistencia a la fluencia y a elevada temperatura. Suele añadirse Gadolinio (Gd), Neodimio (Nd), Ytrio (Y), Cerio (Ce), Didimio (46% La, 34% Nd y 11% Pr). En la Figura 6 a-b se muestran las distintas fases formadas a diferentes composiciones de Gd y Nd, respectivamente. Debido a su alto coste, estos elementos se usan principalmente en aleaciones de características especiales.

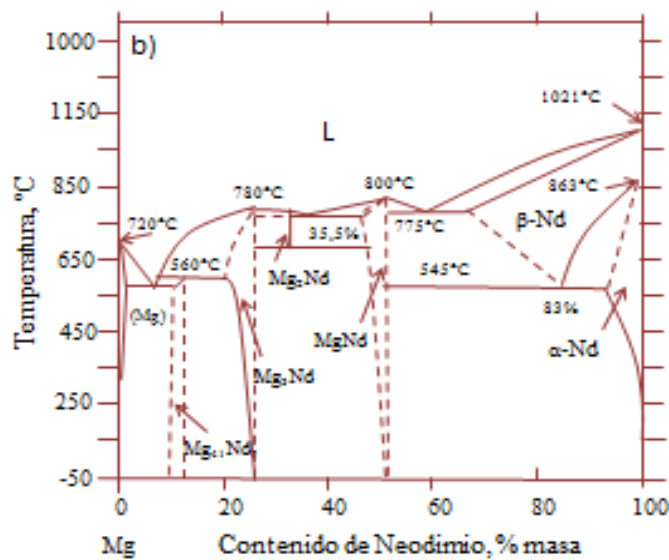
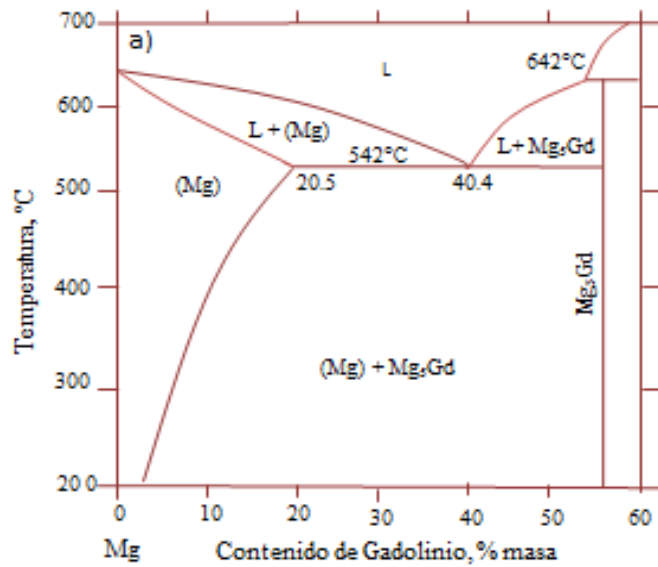


Figura 6. Diagrama de fases de la aleación a) Mg-Gd y b) Mg-Nd.



Entre otros elementos aleantes o impurezas usados para procesos de fabricación podemos mencionar también: Li, Ca, Ag, Si, Th, Y, Zr, Be, Cu, Fe, Ni, Sn, entre otros. Algunas propiedades de aleaciones típicas de magnesio se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de Mg y algunas aleaciones

Aleación	Composición	Carga de rotura (MPa)	Limite elástico (MPa)	% de alargamiento
Mg puro				
Recocido		160	90	3 -15
Trabajado en frío		180	120	2 - 10
Aleaciones para moldeo				
AM 100-T6	10,0%Al – 0,10%Mn	280	150	1
AZ81A-T4	7,6%Al – 0,70%Zn	280	81,6	15
ZK61A-T6	6,0%Zn – 0,70%Zr	310	200	10
Aleaciones para forja				
AZ80A-T5	8,5%Al – 0,50%Zn	380	280	7
ZK40A-T5	4,0%Zn – 0,45%Zr	280	250	4
HK31A-H24	3,0%TH – 0,60%Zr	260	210	8

La Figura 7 muestra un esquema de la tendencia para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio como material estructural. A grandes rasgos, las aleaciones modernas de magnesio contienen muy bajos niveles de impurezas.

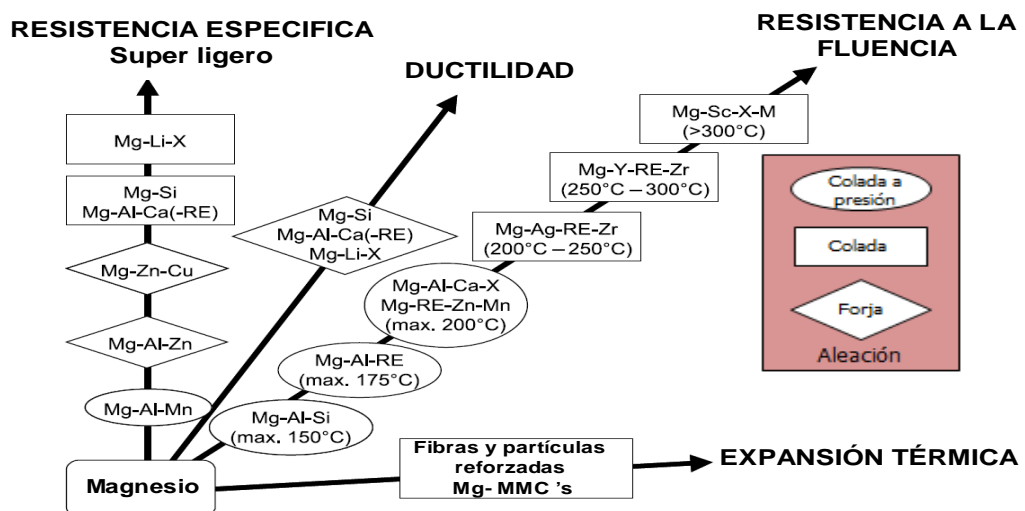


Figura 7. Desarrollo en aleaciones de magnesio.



1.1.4. Tecnologías de fabricación

1.1.4.1. Aleaciones de magnesio forjadas

Las aleaciones de Mg de forja están disponibles en barras, láminas, chapas y piezas de forja. La principal aleación para chapas es la AZ31, presenta buenas propiedades mecánicas como resultado de la formación de una solución sólida homogénea con 3% de Al y un buen control en el tamaño de grano; sin embargo, no es una potencial candidata para ser usada en el sector aeroespacial o aplicaciones estructurales debido a la posibilidad de ser ablandada (por recocido) a elevada temperatura. La aleación AZ31 puede ser utilizada aproximadamente hasta 93-100° C. Para extrusiones, las aleaciones Mg-Al-Zn que a menudo se seleccionan son la AZ31, AZ61 o AZ80. Una serie de aleaciones, como AZ80 y ZK60, pueden ser endurecerse por precipitación.

1.1.4.2. Aleaciones de magnesio de moldeo

a) Moldeo en arena

El proceso está muy desarrollado y se utiliza para muchos metales y aleaciones comerciales para aplicaciones que van desde los procesos altamente automatizados, piezas de gran volumen en Al y hierro fundido, piezas de alta complejidad y bajo volumen y en una amplia gama de aleaciones, como el magnesio.

El moldeo en arena se ha utilizado para piezas de aleación de magnesio desde los primeros usos industriales del metal. Los principios básicos de colada en arena para las aleaciones de magnesio no son muy diferentes a los de otros materiales comerciales. Sin embargo, para producir piezas de moldeo de calidad satisfactoria, es necesario tener en cuenta alguna de las diferencias significativas en las propiedades físicas entre el magnesio y otros metales comunes, tales como las que aparecen en la Tabla 6 [13].

Para los moldes de arena normalmente se usa una arena tratada, cubierta y un adecuado inhibidor para la reacción del magnesio. El aglutinante para la arena es normalmente la bentonita, que es una arcilla natural. Esta se mezcla con agua para proporcionar un grado aceptable de conformabilidad.



Tabla 6. Comparación de las propiedades físicas del Mg con otros metales.

Propiedad	Mg	Al	Cu	Zn	Ni	Fe
Punto de fusión (°C)	650	660	1083	420	1453	1537
Punto de ebullición (°C)	1103	2480	2590	907	3000	3070
Densidad (g/cm ³)	1,74	2,70	8,96	7,14	8,90	7,87
Coefficiente de expansión lineal (x10 ⁶ /K)	26,0	23,5	17,0	31,0	13,3	12,1
Conductividad térmica (W·m ⁻¹ K ⁻¹)	156	238	393	113	88	71
Calor específico (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	1025	900	377	377	460	460
Capacidad calorífica en volumen (J·m ⁻³ x10 ⁻³)	1783	2430	3378	2692	4094	3620
Calor latente de fusión por volumen (J·m ⁻³ x 10 ⁻⁶)	634	1039	1829	790	2702	2078

b) Moldeo a presión

El proceso de moldeo del Mg mediante el moldeo a presión es excelente. Sus propiedades de flujo son mucho mejores que las del aluminio y cinc. Las propiedades de flujo permiten el moldeo de piezas de paredes delgadas y sus costes son bajos debido al hecho que se requiere menos material. Piezas estructurales para aplicaciones en automoción, pueden ser fácilmente moldeados logrando una significativa reducción de peso.

1.1.5. Aplicaciones

En el pasado, la fuerza impulsora para el desarrollo tecnológico de las aleaciones de magnesio fue su aplicación potencial para la construcción ligera y aplicaciones militares. Hoy en día, el énfasis se ha desplazado hacia el ahorro de peso en la industria del automóvil con el fin de satisfacer las demandas de reducción tanto de combustible como de emisiones contaminantes en un momento de creciente impacto ambiental.

Actualmente, la industria del automóvil es, con mucho, el principal usuario de las aleaciones de magnesio en gran escala, debido a la posibilidad de producción en serie de



piezas (Figura 8) por moldeo a presión con un alto grado de calidad a costes razonables.

Ejemplos de piezas de magnesio en los vehículos incluyen:

- caja de cambios en el Audi A4
- puerta trasera en el interior Lupo ("3 litros por coche"), que se hace con 3,2 kg de AM50
- tapa del depósito en el Mercedes-Benz SLK
- tapas de la cabeza del cilindro (AZ91HP por colada en cámara fría, 1,4 kg [14])
- tablero en el Audi A8 y en el Buick Park Avenue / Le Sabre [15]
- estructuras de asientos [16]
- volantes en el Lexus de Toyota, Celica, Carina, y el Corolla [15]
- llantas en el Porsche Carrera RS (9,8 kg AM70 HP)

Su baja densidad, su blindaje contra la radiación electromagnética, y la posibilidad de la producción de piezas delgadas también impulsan a un mayor uso de piezas de moldeo de aleaciones de magnesio en la industria de la informática [17], en los teléfonos móviles (Figura 9), y en herramientas de mano (por ejemplo, sierras de cadena).

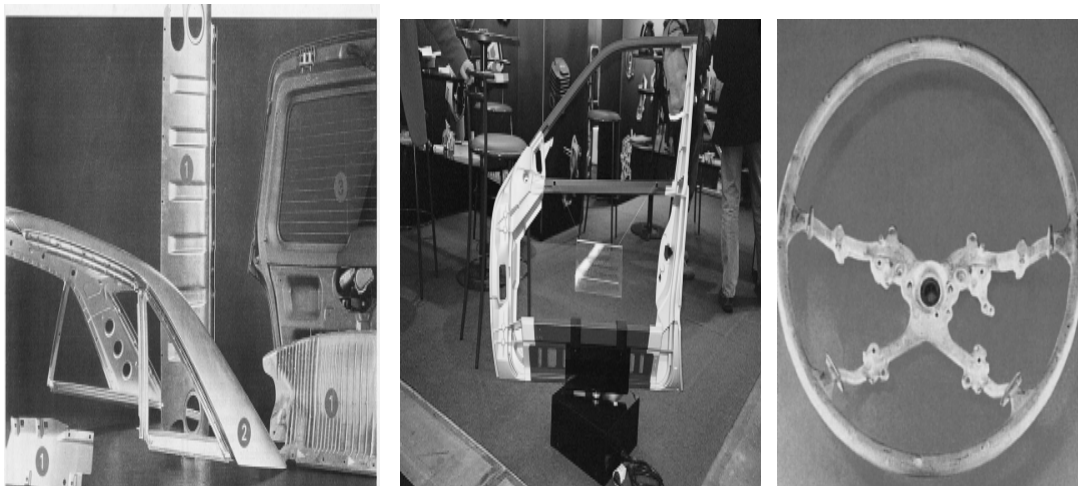


Figura 8. Aplicaciones en partes de automóvil.

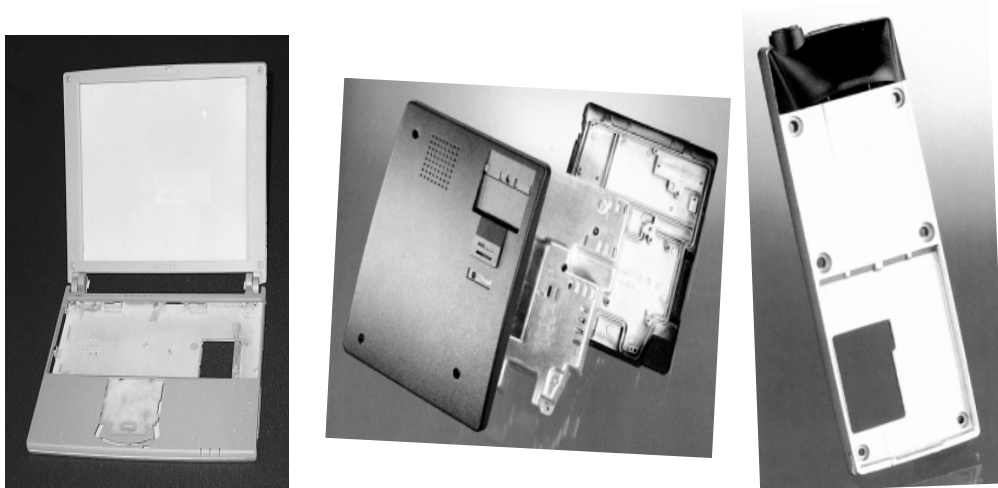
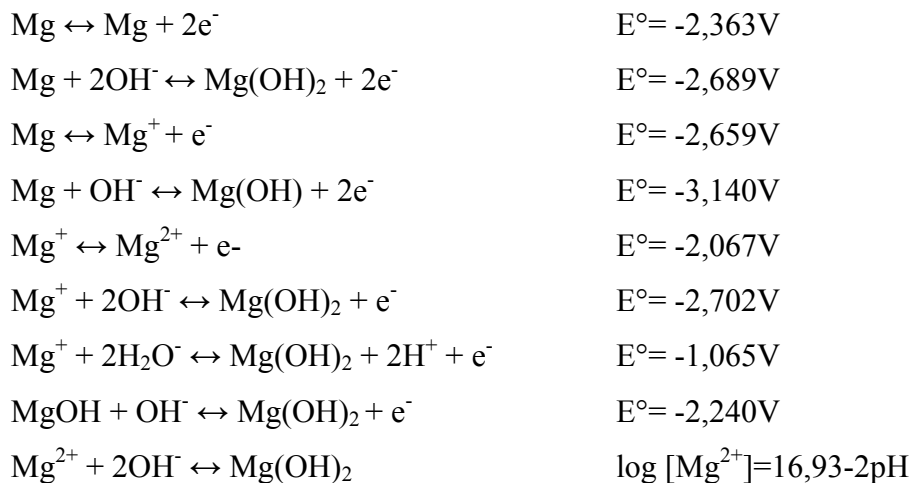


Figura 9. Aplicaciones eléctricas y electrónicas.

1.2. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

En soluciones acuosas, muchas reacciones pueden ocurrir sobre el Mg. A continuación se indican algunas de ellas y sus respectivos potenciales (medidos respecto al electrodo normal de hidrógeno):



Como se puede observar, la mayor parte de las reacciones electroquímicas indicadas tienen un valor de potencial negativo, sugiriendo que pueden ser el proceso anódico frente al proceso catódico del hidrógeno sobre el Mg. En soluciones acuosas, las reacciones, debido a la presencia de agua, que pueden contribuir en la corrosión del Mg son:

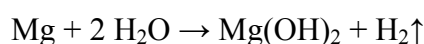




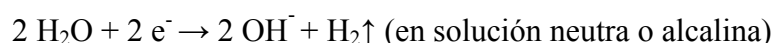
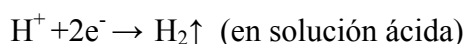
Estas dos reacciones pueden ser la reacción catódica asociada a cualquiera de las reacciones de oxidación del Mg anteriormente señaladas. La presencia de oxígeno en agua, también puede generar una mayor o menor reducción sobre el Mg, el cual puede tener alguna influencia en el comportamiento a la polarización anódica y catódica sobre el Mg, particularmente en ambientes atmosféricos o bajo buenas condiciones de aireación donde hay suficiente suministro de oxígeno [18,19].

La elevada tendencia a la corrosión electroquímica del Mg se debe a su potencial estándar respecto al hidrógeno (-2,363V). A pesar del efecto de polarización anódica derivada de la formación de Mg(OH)₂, el potencial se mantiene negativo (-1,50V). En condiciones alcalinas, a un pH >10,5, y de acuerdo con al diagrama de Pourbaix (Figura 10), el Mg forma una película estable de Mg(OH)₂ sobre su superficie que le proporciona protección contra la corrosión [18].

La reacción electroquímica global que se produce sobre el Mg y sus aleaciones por la acción de un electrolito acuoso es:



A partir de las siguientes reacciones electroquímicas de semi-celda anódica y catódica:



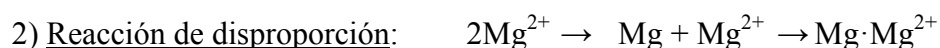
La **reacción anódica** de disolución del Mg:



Se puede llevar a cabo a partir de la reacción siguiente:



El Mg⁺ no es estable y pasa rápidamente a Mg²⁺, a través de los siguientes tres posibles mecanismos:



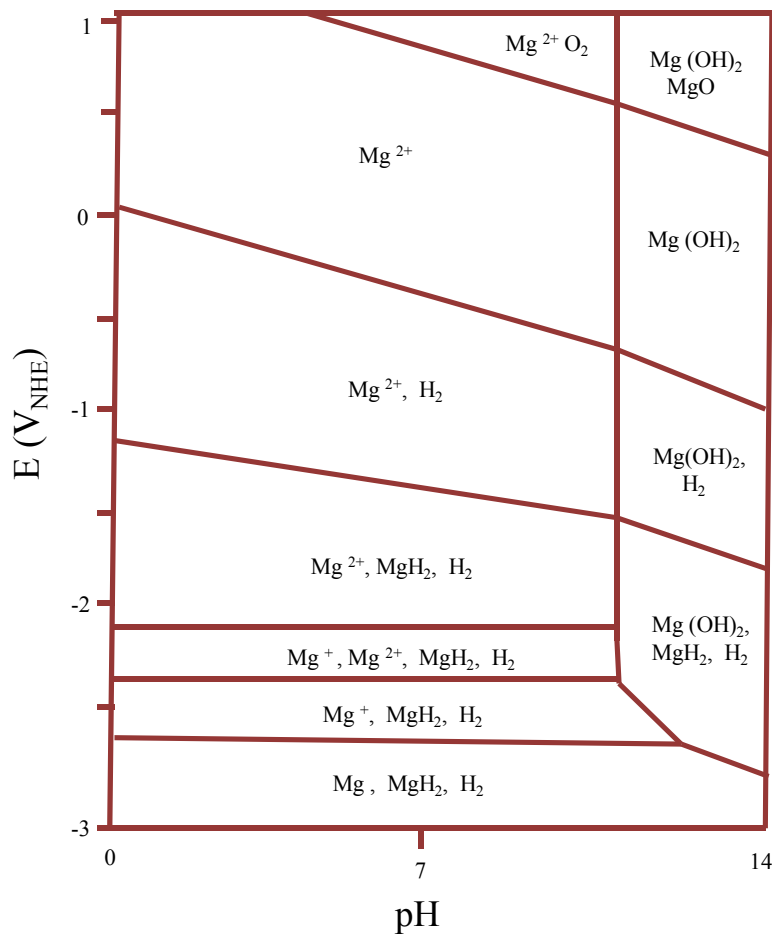
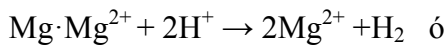
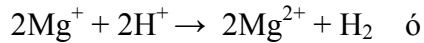


Figura 10. Diagrama de Pourbaix para el magnesio en agua a 25° C.

El producto $Mg \cdot Mg^{2+}$ puede estar bajo la forma de una partícula muy fina de Mg depositada sobre la superficie de Mg, la cual es más activa que la superficie de Mg y posteriormente reacciona con el agua para formar el producto de disolución final:



3) Hidratación directa: la especie Mg^+ puede reaccionar con el agua y generar hidrógeno:



Todas las reacciones de disolución anódica indicadas, deben ocurrir principalmente sobre la superficie de Mg libre de película de óxido. Si la película está presente, la especie Mg^+ es imposible que subsista, con lo cual, estos últimos mecanismos pueden ser despreciables. En la Figura 11 se muestra el diagrama esquemático de disolución anódica.

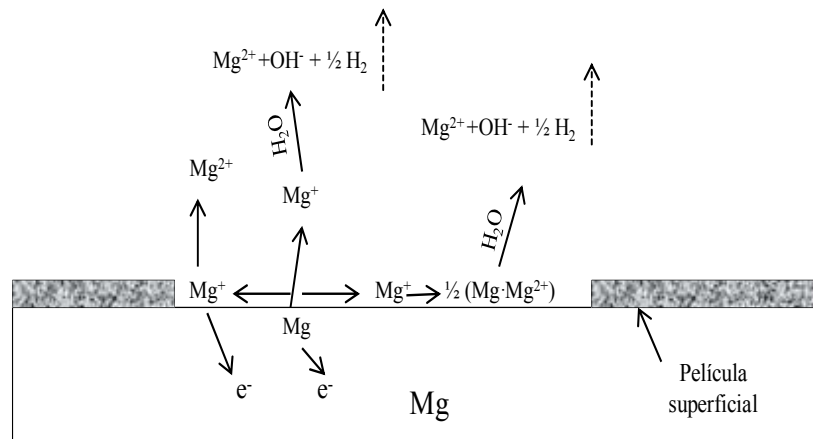
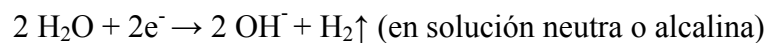
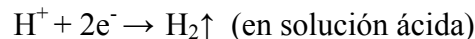


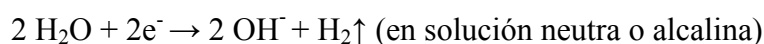
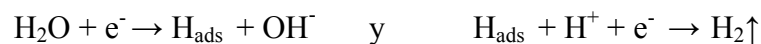
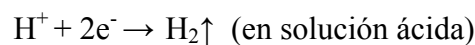
Figura 11. Disolución anódica del Mg o de la matriz, en una aleación de Mg.

Las **reacciones catódicas** de evolución de Hidrógeno sobre el Mg:



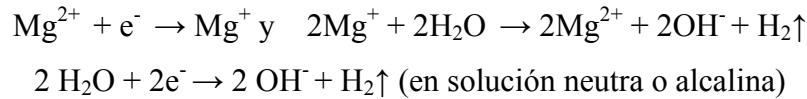
A partir de los siguientes mecanismos:

1) Evolución normal de hidrógeno catódico: Es la misma que para cualquier otro metal



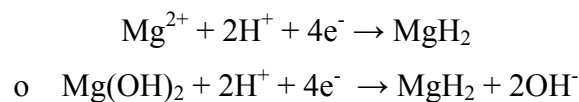


2) Evolución de hidrógeno catalizado con Mg^+ : La especie Mg^{2+} es reducida sobre la superficie de Mg en Mg^+ , esta especie reacciona con el agua y se oxida produciendo hidrógeno, según las siguientes reacciones:



Este mecanismo (Mg^{2+}/Mg^+) sólo es posible, cuando el Mg está fuertemente polarizado ($E^\circ = -2,067V$) y hay suficiente Mg^{2+} en solución.

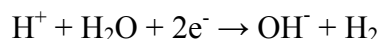
3) Proceso de evolución de hidrógeno catalizado por la fase intermedia MgH_2 : El mecanismo es similar al Mg^+ , los iones Mg^{2+} o la película $Mg(OH)_2$ es reducida junto con los protones sobre la superficie de Mg para formar la especie intermedia MgH_2 :



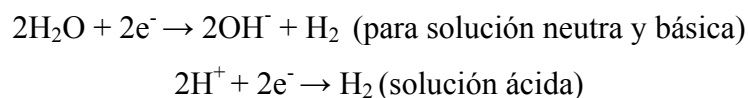
El MgH_2 así formado puede ser posteriormente oxidado particularmente conteniendo agentes oxidantes para generar hidrógeno gaseoso e iones Mg^{2+} :



Así, la reacción catódica global:



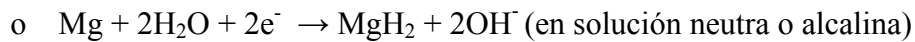
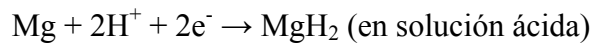
El cual es equivalente a:



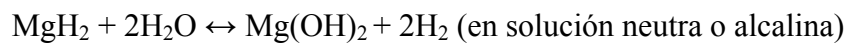
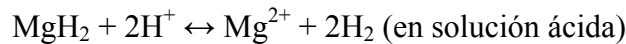
No hay una cantidad neta de MgH_2 en este mecanismo. Cuando la polarización catódica no es muy negativa, la evolución catódica del hidrógeno puede seguir el mecanismo de evolución de hidrógeno catalizado por MgH_2 junto con la evolución de hidrógeno normal. Sin embargo, considerando que son cuatro electrones los que participan en la reacción, hay muy poca probabilidad de que ocurra esta reacción.



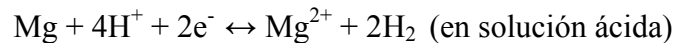
4) Posible acceso de H y proceso de formación de MgH₂: De las reacciones:



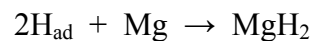
El MgH₂ formado en la superficie de Mg no es estable en contacto con el agua y como tal, puede reaccionar con agua y descomponerse en H₂ y Mg²⁺ o Mg(OH)₂ :



Así, la reacción catódica total sería:



La posible formación del hidruro de Mg se puede dar a partir de las siguientes reacciones sobre el Mg:



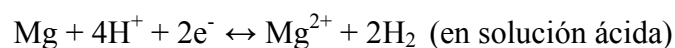
o por difusión en el interior de la matriz Mg (disuelto en Mg como H_{Mg}) y luego combinado con Mg para formar MgH₂ sobre la superficie de Mg:



En la práctica, la difusión de H_{Mg} en Mg puede ser mucho más rápida que algunos cálculos teóricos, porque aún en Mg puro hay un gran número de defectos tales como dislocaciones y bordes de grano que pueden actuar como puntos en los cuales los H_{Mg} pueden difundirse en Mg [19] y finalmente reaccionar con agua y producir hidrógeno:



y finalmente:





Este último mecanismo de evolución de hidrógeno es más lento que los mecanismos 1, 2 y 3; y normalmente despreciable; sin embargo, cuando en el Mg o sus aleaciones se presenta corrosión por fragilización de hidrógeno, este mecanismo puede ser crítico [19].

En la Figura 12 se muestran los mecanismos antes mostrados, cada uno de ellos, bajo diferentes condiciones aunque en la práctica sólo un mecanismo domina el proceso catódico.

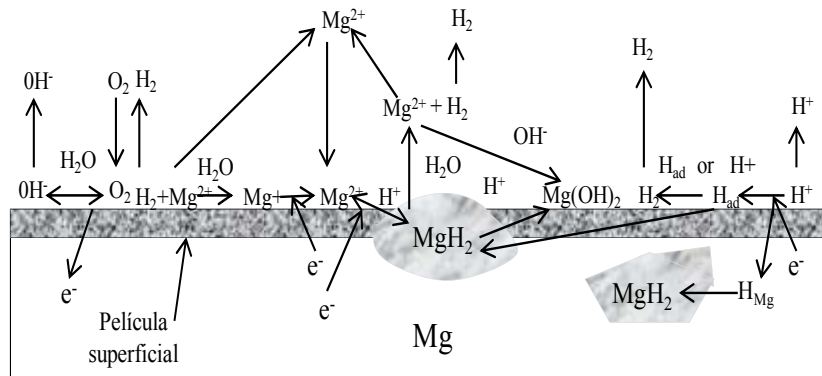
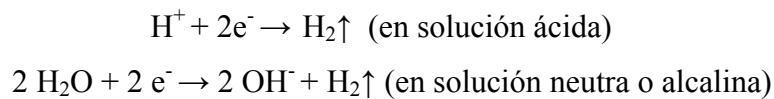


Figura 12. Reacción catódica en la matriz Mg para una aleación de Mg.

De los aspectos detallados en cada mecanismo, el proceso de evolución de hidrógeno normal es el mecanismo que predomina.

La capa pasiva de $\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no es estable en soluciones acuosas con un $\text{pH} < 10$, debido a la existencia de altos esfuerzos de tracción lateral dentro de la capa ya que suele provocar agrietamiento o formación de poros. Así, el Mg está expuesto al medio agresivo y comienza el proceso de corrosión acompañado por la liberación de hidrógeno que produce el desprendimiento de la capa de pasivación.

1.2.1. Tipos de corrosión

En general, el Mg y sus aleaciones presentan corrosión generalizada y localizada, en función de las cualidades protectoras de la película superficial que se forme y el medio



externo al cual esté sometido. Durante muchas décadas, las aleaciones de Mg han presentado una baja resistencia a la corrosión especialmente en ambientes salinos, pero la introducción de aleaciones de alta pureza en la década de 1980 favoreció el crecimiento de sus aplicaciones en la industria de automoción, especialmente en la década de 1990 con el desarrollo de procesos de moldeo a alta presión.

i) Corrosión uniforme

En ambientes atmosféricos con baja humedad en ausencia de condensación, una película de óxido estable de MgO o una mezcla de MgO y Mg(OH)₂ se forma sobre el Mg confiriéndole una perfecta protección; la velocidad de corrosión puede alcanzar valores de 10⁻⁵ mm/año. Mientras que la película de óxido formada en aire húmedo con condensación, la velocidad de corrosión puede llegar a alcanzar valores de 0,01 mm/año [20]; ésta película de óxido suele ser amorfa y contiene algunos cristales de hidróxido de magnesio (brucita).

Por otro lado, los estudios de inmersión Mg en agua desionizada midiendo la pérdida de peso, indican la formación de una película de hidróxido cristalino que le sirve de protección a temperatura ambiente. Durante su inmersión en agua aireada se encontró que la concentración de oxígeno no tiene un efecto significativo sobre la composición de la película o la velocidad de oxidación. Si la temperatura del agua se eleva cerca del punto de ebullición; la capacidad de protección de la película se ve afectada, en particular, en presencia de contaminantes ya sea del metal o del agua [21, 22].

En exposición atmosférica del Mg y sus aleaciones, la reacción del Mg(OH)₂ con los gases ácidos (dióxido de carbono y dióxido de azufre) desempeña un papel importante en la estabilidad y la composición de la película. El análisis de difracción de rayos X de los productos de oxidación presentes en Mg puro reveló que consistía de una mezcla de carbonatos cristalinos, tales como: hidromagnesita [MgCO₃·Mg(OH)₂·9H₂O], nesquehonita [MgCO₃·3H₂O], y lansfordita [MgCO₃·5H₂O], mientras que en un ambiente industrial con altos niveles de SO₂, se detectaron rastros de hexahidrita [MgSO₄·6H₂O] y sulfitos de magnesio [MgSO₃·6H₂O], además de los productos de hidroxicarbonato del metal puro. Esto sugiere que exposiciones a atmósferas que



contienen tanto CO_2 como SO_2 aceleran la corrosión de magnesio a través de la conversión de la capa de protección en compuestos solubles.

En soluciones acuosas que contienen iones cloruro, sulfuro o carbonato, entre otros (con excepción de los iones fluoruro), la capa de pasivación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se destruye y el Mg pasa a la solución. El Mg sin protección está a menudo expuesto a este tipo de corrosión, por ejemplo, debido al escape de gases, lluvia ácida, presencia de sales, etc.

El proceso de corrosión ataca por igual toda la capa de pasivación. La velocidad de corrosión del magnesio es de dos órdenes de magnitud mayor en soluciones que contienen iones cloruro o sulfuro que en agua destilada pura.

ii) Corrosión por picadura

Dada la posibilidad de que el Mg se pasive, éste presenta corrosión por picadura cuando se expone a soluciones con iones cloruro aún en medios no oxidantes. La nucleación de las picaduras se originan en los precipitados de $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, AlMn , Al_3MnS , Mg_{12}Nd , Mg_2Pb , AlMnFe , Mg_2Cu presentes en las aleaciones. En soluciones de iones cloruro estas fases muestran un potencial estándar mucho más alto (más noble) y forman un par galvánico con la matriz $\alpha\text{-Mg}$ circundante (ánodo). Esta corrosión galvánica genera la disolución selectiva de la matriz que rodea a los precipitados mostrando una morfología de picaduras.

iii) Corrosión Galvánica

Los requisitos básicos para la corrosión galvánica es la formación de un par galvánico. Esta forma de corrosión es muy frecuente encontrarla por dos razones:

- a) Las aleaciones de Mg siempre contienen componentes más nobles, tales como metales pesados especialmente Fe, Cu, Ni
- b) Casi no existe aplicación técnica en la que el Mg no deba entrar en contacto con otros metales más nobles, por ejemplo el acero o el aluminio

La corrosión galvánica, en el caso a), es especialmente dañina en las aleaciones de Mg que contienen metales nobles (elementos de aleación o impurezas), tales como metales



pesados, especialmente hierro, cobre, níquel, los cuales tienen contacto eléctrico con la matriz. Cuando el medio acuoso entra en contacto con la aleación, se forma hidrógeno con una ligera sobretensión. Todo el proceso está favorecido por aniones específicos (por ejemplo, cloruro, sulfuro). Para evitar este proceso se han desarrollado aleaciones de Mg de alta pureza, que son mucho más resistentes a la corrosión en medios acuosos que contienen cloruros que las aleaciones "más antiguas" con alto contenido de Fe, Cu y Ni. En la Tabla 7 se resume la composición de algunas de las aleaciones más comunes.

En cuanto al punto b), los dos metales en contacto eléctrico entre sí, generalmente tienen diferentes potenciales, de tal manera que cuanto mayor sea esta diferencia de potencial mayor será la tendencia del metal menos noble, (normalmente Mg) a disolverse en el punto de contacto entre los dos metales.

Tabla 7. Composición de aleaciones de Mg en % masa

Aleación	%Al	%Mn	%Zn (max)	%Si (max)	%Cu (max)	%Ni (max)	%Fe (max)	%RE	Otros %
AZ91D (1)	8,5-9,5	0,17-0,40	0,45-0,90	0,05	0,025	0,001	0,0040	----	0,01
AM20 (2)	1,7-2,5	min.0,20	máx.0,20	0,05	0,008	0,001	0,0040	----	0,01
AM50A (1)	4,5-5,3	0,28-0,50	0,20	0,05	0,008	0,001	0,0040	----	0,01
AM60B (1)	5,6-6,4	0,26-0,50	0,20	0,05	0,008	0,001	0,0040	----	0,01
AS21 (2)	1,9-2,5	min.0,2	0,15-0,25	0,7-1,2	0,008	0,001	0,0035	----	0,01
AE42 (2)	3,6-4,4	min.0,1	máx.0,20	----	0,040	0,001	0,0040	2,0-3,0	0,01

(1) ASTM B93-94 (2) Especificaciones del Hidro Magnesio

Las siguientes medidas cautelares, lógicamente, se derivan del modelo de corrosión galvánica:

- En una atmósfera seca, no es necesaria la protección galvánica del magnesio (no hay electrolito).
- Cuando existe la posibilidad de corrosión (electrolitos en el punto de contacto), se proponen las siguientes medidas:



- ✓ El contacto eléctrico entre el magnesio y otros materiales metálicos debe ser impedido por el aislamiento. No puede haber contacto directo con el cobre, níquel, hierro o el acero inoxidable.
- ✓ Aleaciones de Al-Mg ($AlMg_{2.5}$, $AlMg_{4.5}Mn$, $AlMgSi_1$) o aquellas que contienen zinc, estaño o cadmio, exhiben pequeña intensidad de corrosión galvánica con el magnesio. La corrosión por contacto cuando se utilizan tornillos de acero y de aluminio puede ser fácilmente evitada mediante el uso de tornillos de aluminio recubiertos (aislamiento).
- ✓ Evitar la acumulación de electrolito en las áreas de contacto.

iv) Corrosión Bajo Tensión

En las aleaciones de magnesio, la corrosión bajo tensión se produce cuando la tensiones internas o externas se combinan con medios corrosivos (soluciones conteniendo cloruro, sulfuro y clorato), produciendo fragilidad en el vértice de la grieta, ya que se absorbe hidrógeno producido durante el proceso de corrosión.

v) Corrosión Intergranular

La corrosión intergranular se produce en el límite de grano debido a la precipitación de una fase secundaria. Los límites de grano siempre son sitios en donde preferentemente ocurre la precipitación de compuestos intermetálicos y la segregación durante el proceso de solidificación. En general, se considera que las aleaciones de compuestos intermetálicos son altamente susceptibles a la corrosión intergranular. Valente detectó que la aleación WE43 expuesta a una solución acuosa de 3,5% de NaCl, presentaba ataque preferente en los límites de grano. Ghali et al., por otra parte, señala que aunque el ataque se produzca en la intercara de los precipitados catódicos, a todos los efectos puede ser considerada como corrosión intercrystalina o intergranular. El ataque a lo largo de los límites de grano forma estrechos y profundos surcos [23].

vi) Corrosión por Resquicio

Ghali et al. [23] sugieren que la corrosión por resquicio podría iniciarse debido a la reacción de hidrólisis del magnesio, al menos en determinadas condiciones en las que se cree que el oxígeno no tiene un papel importante en el mecanismo de corrosión. La



formación de hidróxido de magnesio debe influir en las propiedades de la interfase entre el Mg y la solución en el resquecio.

vii) Corrosión Filiforme

La corrosión filiforme a menudo ocurre en la superficie de los metales, tales como el acero, aleaciones de Al y aleaciones de Mg. Se debe a la formación de celdas galvánicas a través de la superficie del metal, distinguiéndose dos zonas, la cabeza que es la parte anódica y la cola o parte catódica. Está típicamente asociada con las superficies metálicas que tengan aplicadas un recubrimiento de protección.

viii) Fatiga con corrosión

Hay una resistencia límite para las aleaciones de magnesio en función del ambiente donde operan. La resistencia a la fatiga se mejora a medida que disminuye el tamaño de grano. Muchos resultados experimentales han mostrado una reducción significativa de la resistencia a la fatiga en soluciones de cloruro sódico, incluso en agua destilada [24]. Por ejemplo, la aleación AZ91E-T6 reduce significativamente su resistencia a la corrosión por fatiga en solución acuosa al 3,5% de NaCl respecto a la resistencia mostrada en aire [25]. Además, un medio corrosivo también puede disminuir la resistencia a la fatiga de una aleación de Mg extruido en comparación con una preparada por moldeo a presión [26].

1.2.2. Factores que influyen en la resistencia a la corrosión

1.2.2.1. Composición y Microestructura

a) Fases secundarias

En las aleaciones Mg-Al, la fase β -Mg₁₇Al₁₂ tiene un comportamiento catódico con respecto a la matriz de magnesio α -Mg. Esta fase juega un doble papel, dependiendo de su fracción en volumen ($f = V_{\beta}/V_{\alpha}$) en la microestructura, pudiendo actuar como barrera contra la corrosión o como cátodo causante de la corrosión galvánica. Si f tiene un valor bajo, la fase β -Mg₁₇Al₁₂ actúa como un cátodo que puede acelerar la corrosión generalizada de la matriz α -Mg; y si f tiene un valor alto, la fase β -Mg₁₇Al₁₂ puede ser una barrera para la inhibición parcial de la corrosión [27,28]. Lunder et al. [29] estudiaron el papel de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ en la corrosión de la aleación AZ91, sugiriendo que la fase β -Mg₁₇Al₁₂ tiene las buenas propiedades de los dos metales (una



resistencia a la corrosión similar a la del Mg en solución alcalina y a la del Al en solución neutra) y, además, la resistencia a la corrosión es mejor que la de Mg y Al en solución alcalina. Ko et al. [30] investigaron los efectos de la fracción de fase β -Mg₁₇Al₁₂ en el comportamiento frente a la corrosión de la aleación AZ91D. Observaron que un incremento de la fracción en volumen de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ de 0 a 10,3%, desplazaba el potencial de corrosión de -1,648 a -1,585 V frente al electrodo de referencia de calomelano saturado (SCE). Además, la profundidad de las picaduras después del ensayo potencioestático disminuía de 590 a 240 μ m y la velocidad de corrosión de 1,73 a 0,31 mm/año.

La fase AlMn se observa comúnmente en la microestructura de las aleaciones de Mg-Al. La Tabla 8 muestra los potenciales de corrosión (E_{corr}) de la fase α -Mg y las soluciones sólidas con diferente cantidad de aleante. Además se observa que el E_{corr} del AlMn es mayor que el de la fase β -Mg₁₇Al₁₂. Así, el AlMn es más perjudicial que la fase β -Mg₁₇Al₁₂. Por último, los análisis XPS revelaron que la capa de corrosión sobre el AlMn estaba constituida principalmente de un hidróxido de aluminio [31].

Tabla 8. Potencial de corrosión de fases puras después de 3h de inmersión en agua ASTM D1384 (pH= 8,3).

Fase	E_{corr} (V)	Fase	E_{corr} (V)
α -Mg	-1,55	α 5Al	-1,45
α 3Al	-1,49	α 9Al	-1,40
α 5Al0,5Zn	-1,43	β -1Zn	-1,24
β -Mg ₁₇ Al ₁₂	-1,31	AlMn	-1,28

Además de las fases β -Mg₁₇Al₁₂ y AlMn, los potenciales más catódicos en las aleaciones de Mg-Al corresponden a las fases ricas en hierro, en particular, la fase FeAl [32] (Tabla 9), cuyo perjuicio se basa tanto en su potencial como en su baja sobretensión de hidrógeno.



Tabla 9. Potencial de corrosión típico para Mg y fases de aleaciones de magnesio después de 2 h. de inmersión en solución 5% NaCl saturada con $Mg(OH)_2$ (pH=10,5).

Fase	E_{corr} (V)	Fase	E_{corr} (V)
α -Mg	-1,65	β -Mn	-1,17
Mg_2Si	-1,65	Al_4Mn	-1,15
Al_6Mn	-1,52	$Al_6Mn(Fe)$	-1,10
Al_4Mn	-1,45	$Al_6(MnFe)$	-1,00
Al_8Mn_5	-1,25	$Al_3Fe(Mn)$	-0,95
β - $Mg_{17}Al_{12}$	-1,20	Al_3Fe	-0,74
$Al_8Mn_5(Fe)$	-1,20		

b) Impurezas

Una muy pequeña adición de impurezas de Fe, Ni, Co o Cu puede incrementar dramáticamente la velocidad de corrosión del Mg y sus aleaciones debido a un efecto de micro celda galvánica, debido a la diferencia de potencial de estos elementos respecto a la matriz o fases secundarias presentes. Las impurezas tienen un límite de tolerancia, por debajo del cual, su efecto es insignificante. Para una impureza este límite de tolerancia está asociado con su solubilidad en la aleación de Mg, cuando ésta concentración está debajo de la concentración límite (solubilidad en la matriz de la aleación), están disueltos como solutos en la solución sólida de Mg. Las micro-celdas galvánicas entre la impureza y la matriz de Mg no se forman.

Así el límite de tolerancia para el Fe en Mg corresponde aproximadamente a la solubilidad de Fe en Mg. El efecto perjudicial de metales nobles es como sigue $Cu > Fe > Ni$. El Cu y Ni usualmente no son problema porque están presentes en bajos contenidos durante el proceso de producción. El Fe, es el de mayor importancia debido al riesgo de adquirirlo desde el recipiente de moldeo o del mismo proceso. La presencia de elementos de aleación puede modificar el punto eutéctico y así alterar el límite de tolerancia, por ejemplo, con una alta adición de Al, el Fe y Al pueden combinarse para formar la fase Fe-Al (por ejemplo $FeAl_3$), partículas que pueden precipitar y actuar como cátodos galvánicos acelerando la corrosión de las aleaciones Mg-Al. Esto es porque la tolerancia límite es alrededor de 5 ppm de Fe para una aleación con 7% de Al, mientras que el límite llega a ser mas bajo cuando la concentración de Al aumenta a



10%. Esto también se cumple para diferentes aleaciones de Mg con diferentes límites de tolerancia, según sea la impureza. Si la adición de Mn o Zr en las aleaciones de Mg exceden su solubilidad, la corrosión puede acelerarse debido al efecto galvánico de sus precipitados; sin embargo, una adición adecuada de Mn o Zr puede efectivamente reducir el efecto de la impureza en la aleación de Mg. Se ha encontrado la relación Fe/Mn resulta ser un factor crítico para la determinación del límite de tolerancia. El Mn no debe ser aleado en exceso puesto que las partículas Al-Mn libres de Fe también exhiben efecto catódico, especialmente las ricas en Mn. Algunos sugieren relaciones de Fe/Mn de 0,032 para la aleación AZ91D y 0,021 para la aleación AM60B [32]. Similarmente la adición de Zr puede llevar a una más alta pureza y así una mayor resistencia a la corrosión.

En la práctica, las impurezas no siempre están dentro de la aleación, ellas pueden estar externamente y contaminar la superficie, se ha encontrado que tales superficies contaminadas, pueden llegar a elevar en 30 veces la velocidad de corrosión de una aleación AZ31B. También se debe considerar que cualquier pequeña partícula intermetálica puede o no contener una impureza y que esto puede también causar efecto sobre su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, recientemente se ha encontrado que la presencia de una pequeña partícula intermetálica de Al-Mn(Fe) tuvo influencia en el comportamiento de la aleación AZ31 [33].

c) Tamaño de grano

El proceso de solidificación rápida afina la microestructura, lo cual es beneficioso contra la corrosión, pudiendo cambiar el mecanismo de corrosión por picadura de las aleaciones de magnesio Mg-Al por corrosión generalizada [34]. La superficie o capa superficial de las aleaciones de Mg-Al obtenido por moldeo a presión origina una microestructura muy fina, alta fracción de volumen de fase β -Mg₁₇Al₁₂ y una distribución continua de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ a lo largo de los límites de grano aumentando la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg [27].

d) Elementos de aleación

La composición de una aleación define tanto la cantidad (% masa o atómico) de elementos aleantes adicionados como aquellos contaminantes comunes. La presencia de



estos elementos y/o los tratamientos efectuados afectan la microestructura de la aleación: forma y distribución de fases, tamaño de grano, etc, tal y como se discutió en el ítem 1.2.2.1.

La Figura 13 muestra el efecto de 10 elementos de aleación en el comportamiento a la corrosión en agua salada de aleaciones binarias con el Mg. Dos de los elementos, Al y Sn, no provocan ningún perjuicio en la resistencia a la corrosión del Mg hasta un 5% en peso [35].

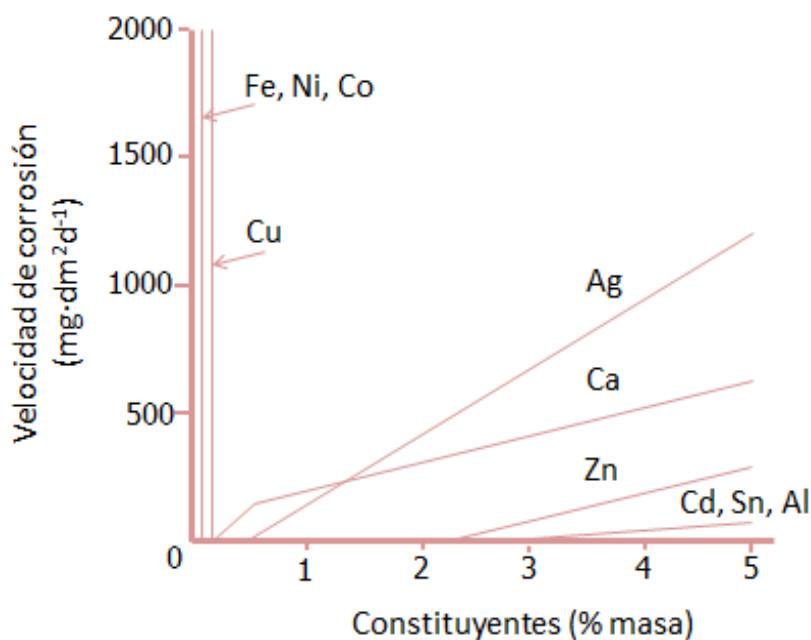


Figura 13. Efectos sobre la velocidad de corrosión en 3% NaCl de los elementos de aleación en Mg.

El Be, Ce, Th, Y y Zr no tienen ningún efecto perjudicial sobre la resistencia a la corrosión del magnesio en agua salada en niveles superiores a su solubilidad en estado sólido o hasta un máximo del 5% [36].

Cuatro elementos de la Figura 12 (Ca, Cd, Ag y Zn) pueden acelerar de leve a moderadamente el proceso de corrosión, mientras que otros cuatro elementos (Co, Cu, Fe y Ni) muestran tener efectos muy graves debido a su baja solubilidad en estado sólido y su capacidad de actuar como sitios activos catódicos para la reducción del agua originando la disolución del Mg. El Co no es un contaminante común y no puede ser fácilmente introducido en Mg en estado fundido y nunca ha sido encontrado en niveles



perjudiciales en las aleaciones comerciales. Los otros tres elementos, sin embargo, son contaminantes comunes, que se pueden introducir fácilmente tanto durante la preparación de la aleación como en las operaciones de transformación. A fin de que las aleaciones de Mg alcancen un buen comportamiento frente a la corrosión, se debe procurar incorporar elementos compatibles y se debe controlar que los contaminantes comunes Ni, Fe y Cu permanezcan en una muy baja concentración.

e) **Método de fabricación y tratamiento térmico**

Las propiedades de resistencia a la corrosión para una aleación de composición definida serán influenciadas por la microestructura, la cual, depende del proceso de fabricación. Se sabe, que método de fabricación y el tratamiento térmico que permita obtener tamaños de grano fino libre porosidad, mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg. El moldeo a alta presión normalmente requiere baja temperatura y la solidificación dura poco tiempo en comparación con el moldeo convencional que conduce a grietas, permitiendo así un tamaño de grano fino. El moldeo a presión de las aleaciones AZ91 conducen a que estas sean generalmente más resistentes a la corrosión que las obtenidas por moldeo [37], debido a que la matriz presenta granos finos y la fase β -Mg₁₇Al₁₂ continua se forma a lo largo de los bordes de grano, haciendo que el volumen de esta fase que actúa como barrera por volumen de material sea mayor [38]. El proceso de moldeo también afecta el tamaño y distribución de las fases catódicas formadas cuando las impurezas están presentes. En la aleación AZ91, el límite de tolerancia es más bajo cuando se hace el moldeo convencional que el por presión [36]. En relación a los tratamientos térmicos, un tratamiento de envejecimiento, hace que los átomos de Al difundan hacia los límites de grano y produzca la precipitación de la fase β -Mg₁₇Al₁₂, reduciéndose así, la concentración de aluminio en la matriz α -Mg.

1.2.2.2. *Condiciones ambientales*

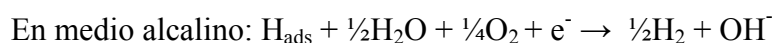
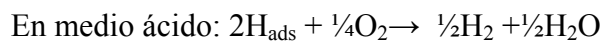
a) **Presencia de oxígeno**

La reducción del oxígeno y la evolución de hidrógeno son dos típicos procesos catódicos para la corrosión de cualquier metal en solución acuosa. En solución neutra o alcalina, la reducción de oxígeno, juega un papel más importante que la evolución de hidrógeno. Sin embargo, este no es el caso para el Mg y sus aleaciones.



El potencial de equilibrio para el Mg es mucho más negativo que el potencial de hidrógeno y en consecuencia la reacción del hidrógeno está fuertemente polarizada catódicamente sobre el Mg. Por tanto, la evolución de hidrógeno siempre domina el proceso catódico en ambientes acuosos. En soluciones neutras o alcalinas la reducción de oxígeno puede ocurrir; sin embargo, la concentración de oxígeno disuelto en la solución está limitada por su difusión dentro de la solución, proceso que es significativamente más lento comparado con la reacción de evolución de hidrógeno sobre el Mg. Generalmente, se acepta que, el oxígeno disuelto no juega un papel importante y que la evolución de hidrógeno es el principal proceso catódico involucrado en la corrosión del Mg. Experimentos electroquímicos también muestran que la velocidad de reacción del electrodo de Mg no afecta su espectro de impedancia, sugiriendo que la difusión de oxígeno tiene un muy limitado efecto sobre el proceso catódico [39].

La influencia del oxígeno como un depolarizante de la reacción catódica en solución saturada con oxígeno atmosférico, así como también en otro oxidante fuerte puede ser expresado como:



La reacción catódica de evolución de hidrógeno, depende del pH de la solución, así tenemos que: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E = -0,0592 \text{ pH}$

A altos valores de pH esta reacción se puede expresar en función de un paso intermedio de adsorción como el siguiente: $2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}} + \text{OH}^-$

Los elementos de aleación del Mg no tienen un efecto significativo para el proceso catódico, ello es debido a la insignificante diferencia entre las pendientes de Tafel, lo cual también está claramente evidenciado por la normal evolución catódica del hidrógeno. Sin embargo, los elementos de aleación pueden afectar la película superficial y consecuentemente influenciar la densidad de corriente catódica. Se ha evidenciado que aleantes como el Al, pueden hacer que la película superficial sea más fina y más



estable, lo cual es favorable para la transferencia de electrones y la reacción de evolución de hidrógeno. Así las aleaciones Mg-Al con alto nivel de Al exhiben una mayor densidad de corriente catódica. Obviamente, también, el estado superficial de las aleaciones de Mg puede influir en el proceso catódico de hidrógeno.

b) Concentración de sales/iones

La corrosividad de las soluciones salinas varían en función de su composición. Las sales de los metales alcalinos o alcalino térreos, cromatos, fluoruros, fosfatos, silicatos, vanadatos o nitratos causan ligera o ninguna corrosión. Las sales de amonio normalmente muestran una mayor actividad que las sales de metales alcalinos, aparentemente debido a la ligera acidez de estas sales. Prácticamente todas las sales de metales pesados provocan problemas de corrosión, debido a que el magnesio normalmente desplaza a los metales pesados de la solución, debido a su alta actividad química. Tales metales desplazados tienden a depositarse sobre la superficie de magnesio y proporcionan sitios catódicos para la corrosión galvánica [40,41]. Las soluciones de fosfato de hierro se suelen usar como pre-tratamiento para pintar superficie de magnesio.

Piezas tratadas térmicamente o sometidas a altas temperaturas (150-200 °C) no muestran evidencia de actividad de metales pesados depositados, inclusive sobre aleaciones de alta pureza [42,43]. Esto es consecuencia de la habilidad de los sistemas de fosfatos por secuestrar o acomplejar iones metálicos en pH de neutro o alcalino.

Los cromatos, fluoruros, fosfatos y silicatos en particular se usan frecuentemente en tratamientos químicos y para el anodizado del magnesio, debido a su habilidad para formar una capa protectora [41,42,44]. Otros metales alcalinos o metales alcalinos térreos (cloruro, bromuro, yoduro o sulfatos) normalmente aceleran la corrosión del magnesio en soluciones acuosas. Las aleaciones de Mg extruidas con un 3 a 8% de Al y 0,5 a 0,8% de Zn son susceptibles tanto de sufrir corrosión filiforme como corrosión por picadura en soluciones acuosas, en función de la concentración de iones cloruro [45]. Ambat et al. [28] encontraron que la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la concentración de iones de cloruro a elevados valores de pH. El



potencial de corrosión en circuito abierto se desplazada a valores más negativos con el aumento de la concentración de los iones de cloruro.

c) Temperatura ambiente y Humedad Relativa

Aunque estable y densa, la película de óxido formada en aire es permeable en agua y el Mg se disuelve. Para exposiciones en aire húmedo, rápidamente se alcanza la hidratación del óxido y el crecimiento de la película (100-150 nm después de 4 días) con una estructura dúplex [46,47]. La película de óxido más externa (20-40 nm) es amorfa y sobre la superficie del metal se observa además una capa hidratada. La capa hidratada, con estructura celular, reduce la pasividad de la superficie metálica y permite la disolución del Mg. La inmersión en agua permite la formación de una tercera capa más externa con morfología de placas, la cual probablemente crece por precipitación de Mg^{2+} u otra especie soluble del Mg que migra hacia fuera desde la capa más interna. La Figura 14 muestra esquemáticamente la morfología de la capa de óxido formada sobre la superficie del Mg y sus aleaciones.

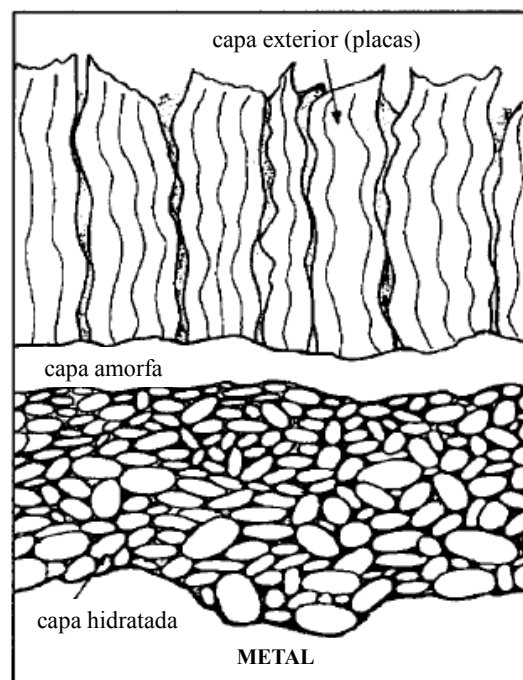


Figura 14. Esquema de formación de tres capas de óxidos sobre la superficie del Mg y sus aleaciones en presencia de agua.

El grado de corrosión de las aleaciones de Mg aumenta con el aumento de la humedad relativa (H.R.). A 9,5% de humedad relativa, el Mg puro y sus aleaciones no presentan



corrosión después de 18 meses de exposición. Al 30% de humedad, sólo se producen pequeños signos de corrosión. Al 80% de humedad, las muestras comienzan a presentar una corrosión apreciable.

En atmósfera marina o atmósferas con elevada concentración salina, el Mg y sus aleaciones, requieren protección contra la corrosión [48].

d) pH del medio

La resistencia química del magnesio y sus aleaciones es típicamente considerada opuesta a la del aluminio y sus aleaciones. El Mg resiste el ataque de sustancias alcalinas, pero es atacado por ácidos, mientras que el aluminio es atacado por álcalis pero tiene una razonable resistencia al ataque de ácidos débiles. Hay dos notables excepciones en relación a la resistencia del magnesio al ataque por ácidos, y estos son el ácido crómico (H_2CrO_4) y el ácido fluorhídrico (HF). En ambos casos la resistencia es el resultado de la formación de películas protectoras insolubles. Consecuentemente ambos ácidos son empleados en la formulación de pre-tratamientos para pintado y anodizado. Mientras que el ácido crómico puro tiene una muy limitada afinidad por el magnesio metálico, éste disuelve muy rápidamente los productos de corrosión de hidróxido de magnesio. Consecuentemente una solución en ebullición al 20% de ácido crómico, se usa normalmente para eliminar los productos de corrosión en el acabado de piezas de aleaciones de magnesio o para establecer las pérdidas de peso por corrosión en el laboratorio.

La elevada alcalinidad de la película de hidróxido sobre las aleaciones de magnesio significa que hay una pequeña tendencia para que el compuesto ceda un protón en álcalis fuertes; consecuentemente la película proporciona una excelente protección aún en soluciones alcalinas calientes que rápidamente atacan a las aleaciones de aluminio o zinc. Las soluciones de sosa cáustica al 10% caliente o sosa cáustica con soluciones fosfatadas de metales alcalinos mantenidos a pH de 11-13, son las preferidas para limpiar al magnesio moldeado o extruido [41,42]. Por tanto, la capacidad protectora de la película de hidróxido de magnesio a pH elevados, aparentemente modifica favorablemente el efecto de la presencia de impurezas en el metal o en la solución acuosa de exposición. Loose [40] señala que, la velocidad de corrosión para el Mg en

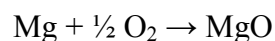


solución acuosa al 4% de NaCl es de 0,31-0,62 mm/año (12-50 mpy) a 35 °C, mientras que soluciones acuosas cáusticas al 48% y con 4% NaCl la velocidad de corrosión es sólo de 0,02-0,04 mm/año (0,8-1,2 mpy).

Como se ha hecho referencia, el valor del pH del medio tiene un importante impacto en la corrosión y por tanto en la morfología de la corrosión. Como resultado, la corrosión de las aleaciones de Mg en soluciones salinas neutras o alcalinas, generalmente tienen la forma de picaduras [49,50]. Cuando el pH es superior a 11,5, la corrosión difícilmente se produce [50,51].

1.3. OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

Mientras que la corrosión electroquímica es reconocida como el mayor problema para las aleaciones de magnesio, la corrosión a elevadas temperaturas, también conocida como *oxidación* algunas veces es ignorada y tomada como un defecto para su aplicación por lo que no se ha estudiado profundamente. El Mg tiene una elevada afinidad por el oxígeno y en presencia de éste, rápidamente reacciona según la siguiente reacción:



El MgO tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC) con un parámetro de red, $a = 0,42\text{nm}$. Su empaquetamiento es cúbico con iones de O e iones metálicos en todos los sitios octaédricos. El cambio de energía libre que acompaña la formación del óxido es más negativo que la de otros metales, con lo cual, la resistencia a la oxidación del Mg y sus aleaciones depende directamente de las propiedades protectoras de la película de óxido que se forma primero.

1.3.1. Oxidación a temperatura ambiente

A pesar del valor negativo de la energía de formación del MgO, el magnesio presenta una buena resistencia a la oxidación en aire seco a temperatura ambiente debido a la formación de la película de óxido protector. Desafortunadamente, la presencia de agua



en el ambiente (aire húmedo o ambiente acuosos) degrada el óxido formando un óxido hidratado menos estable.

Un importante criterio para predecir la formación de óxido protector, es la relación de Pilling-Bedworth [52], definida como la relación del volumen molecular del óxido y el volumen molar del metal a partir del cual el óxido se ha formado. Si esta relación es menor de 1 como es el caso del Mg ($V_{\text{MgO}}/V_{\text{Mg}} = 0,81$), el óxido crece bajo esfuerzos internos de tracción lateral generando una capa discontinua, porosa y de pobres propiedades protectoras. En la Tabla 10 se muestran valores típicos de Pilling-Bedworth para algunos metales y sus óxidos.

Tabla 10. Relación de Pilling-Bedworth del Mg, Al, Zn y sus óxidos.

Metal/Óxido	Densidad (g/cm ³)	Volumen Molar (cm ³ /mol)	Relación (R) Pilling-Bedworth
Mg	1,74	14,02	---
MgO	3,58	11,28	0,81
Al	2,70	10,00	---
Al₂O₃	3,97	25,69	1,28
Zn	7,10	9,17	---
ZnO	5,66	14,50	1,58

Para explicar la estabilidad del MgO, se ha sugerido que inicialmente una inestable modificación estructural del MgO crece orientada con el sustrato metálico, formándose una muy fina capa compacta. Para un espesor de óxido crítico, sin embargo, la celda cúbica se forma y los esfuerzos generados tienden a romper la película. En resumen, se ha establecido que, la oxidación inicial del Mg se produce por: (1) quimisorción del oxígeno, (2) formación de la capa de óxido (nucleación y crecimiento lateral) y (3) crecimiento del óxido [53-55]; en algunos casos se ha verificado una quimisorción inicial antes de la formación del óxido. Inicialmente el oxígeno es adsorbido sobre la superficie limpia del metal y forma una monocapa quimisorbida. Luego es necesario el arreglo de los electrones de valencia del metal y del gas para la formación del enlace químico. En el segundo estado, las capas de óxido crecen formando islas de óxidos; los factores más importantes en este paso son el cambio de ubicación y la difusión



superficial. Se ha verificado que el crecimiento de estas islas es rápido y dependen linealmente con la exposición al oxígeno; al crecimiento del espesor le sigue la coalescencia de las islas de óxido que es lento y controlado por difusión [56]. Se ha reportado que el crecimiento del óxido ocurre por el mecanismo de transporte catiónico [57]. Estudios recientes [46], muestran que, durante su exposición al aire se forma una fina y densa película de óxido sobre el Mg puro (20-50 nm) que exhibe una estructura amorfa, motivo por el cual, tendría cualidades protectoras. En atmósferas de baja humedad, no se observa ningún aumento de espesor. Ensayos XPS indican que hay presente una mezcla de Mg, MgO y 50-60% de Mg(OH)₂. Las aleaciones Mg-Al forman películas de óxido similares [47,58], las cuales están altamente enriquecidas con Al, especialmente para aleaciones que contienen más del 4% de Al.

La Figura 15 muestra que hay un valor de alrededor del 35% Al que puede ser incorporado en el óxido: las aleaciones de Mg que contienen más del 4% Al como elemento de aleación producen óxido que contiene 35% Al; sin embargo, si la aleación contiene menos del 4% Al, el nivel de Al en el óxido nunca alcanza el 35%, llegando a ser una función del Al presente en la aleación.

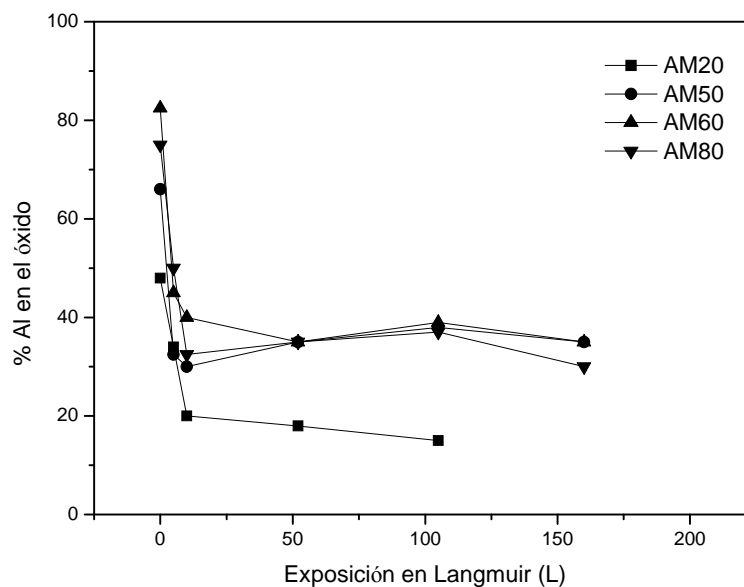


Figura 15. Concentración de Al en el óxido formado en las aleaciones AM50 (en función de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ disuelta) homogenizadas como una función del oxígeno disuelto.



La presencia de Al en la película de óxido no causa ningún cambio químico en la señal XPS del MgO, indicando que el óxido es una mezcla de MgO y Al₂O₃.

El óxido inicialmente formado, en aire, sobre las aleaciones comerciales de Mg es también denso y protector; el análisis TEM revela que tiene una estructura amorfa. Como el óxido no necesariamente se acomoda en la matriz, se desarrollan menos esfuerzos internos. Además, las películas amorfas generalmente llegan a tener mayores propiedades protectoras que las cristalinas [59]. Cuando el Mg y sus aleaciones se someten a exposiciones prolongadas, la presencia de humedad y gases ácidos como CO₂ y SO₂ puede alterar la composición del óxido, llegándose a formar hidróxidos, carbonatos, sulfitos o sulfatos preferentemente, reduciendo así la estabilidad de la película.

1.3.2. Oxidación a elevada temperatura

La oxidación a alta temperatura ha sido estudiada por diferentes autores [60-63]. La velocidad de oxidación de las aleaciones de Mg se incrementa con la temperatura, obedeciendo la ecuación de Arrhenius. El hidróxido de Mg no es estable a elevada temperatura y parece descomponerse a temperaturas mayores a 350 °C.

A temperaturas por debajo de 450 °C en oxígeno seco o a 380 °C en oxígeno húmedo y periodos de exposición largos, la película de óxido formada es protectora; la ley de crecimiento del óxido es parabólica. Sin embargo, la película de MgO que se forma a temperaturas mayores a 450 °C no es protectora [60,61,64] observándose que sigue una ley lineal. Durante la degradación de la película, se produce un aumento de la porosidad y el crecimiento de óxidos blancos sobre la superficie, provocando una velocidad de oxidación constante. A temperaturas superiores a los 600 °C la oxidación es extremadamente rápida alcanzándose su descomposición y ardiendo.

La transición en el mecanismo de oxidación también se observa en las aleaciones comerciales de Mg. En la Figura 16, para una aleación AM50 de alta pureza a 450 °C [65], se observan dos diferentes regímenes en su curva de oxidación. Inicialmente, un óxido protector se forma bajo la cinética parabólica y después de 100 minutos por encima de 100 °C un óxido poroso y poco protector se forma bajo una cinética lineal.



Sólo las películas finas de MgO obtenidas inicialmente son densas y actúan como una barrera de difusión para ambos, el oxígeno y los cationes metálicos. Más allá de un cierto espesor, los esfuerzos de tensión, por una relación desfavorable de Pilling-Bedworth, pueden provocar la ruptura del óxido, permitiendo así el acceso de oxígeno a la superficie metálica.

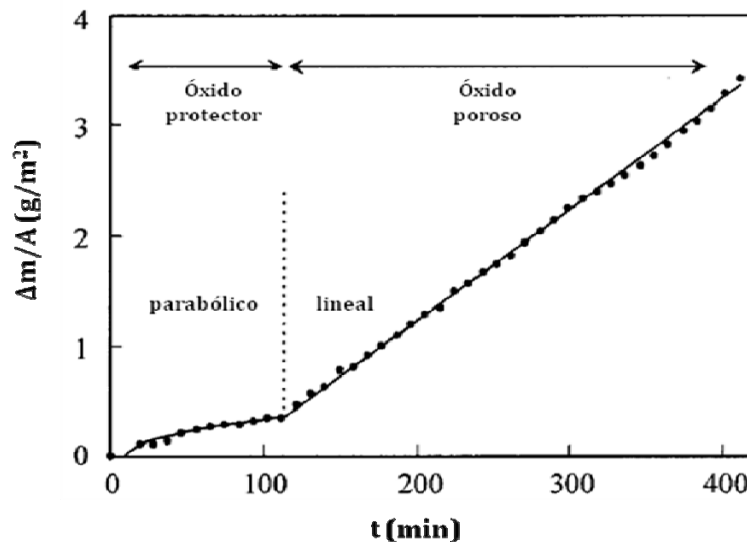


Figura 16. Cinética de oxidación de la aleación AM50 a 450° C en aire.

Adicionalmente, si las fisuras exponen al Mg, en vista de su apreciable presión de vapor, puede volatilizar y reaccionar en fase vapor con el oxígeno. Este periodo inicial de protección gradualmente se acorta con la temperatura, desde que el espesor crítico ha sido alcanzado a temperaturas más altas.

El efecto sobre la oxidación de las aleaciones de Mg aleadas con varios metales más nobles, para un intervalo de temperatura entre 400 y 575 °C [61] se muestra en la Figura 17. Elementos de aleación tales como el Al y Zn, incrementan la velocidad de oxidación, solo el Ce y La mejoran la resistencia a la oxidación del Mg. Los autores sugieren que el incremento en la velocidad de oxidación resulta de la menor temperatura de fusión de los diferentes aleantes. Se considera también que las reacciones de oxidación se localizan en la interfase metal/óxido. A diferencia del Ce y La, los cuales están enriquecidos en las capas superficiales, los otros elementos de aleación se disuelven lentamente en el óxido.

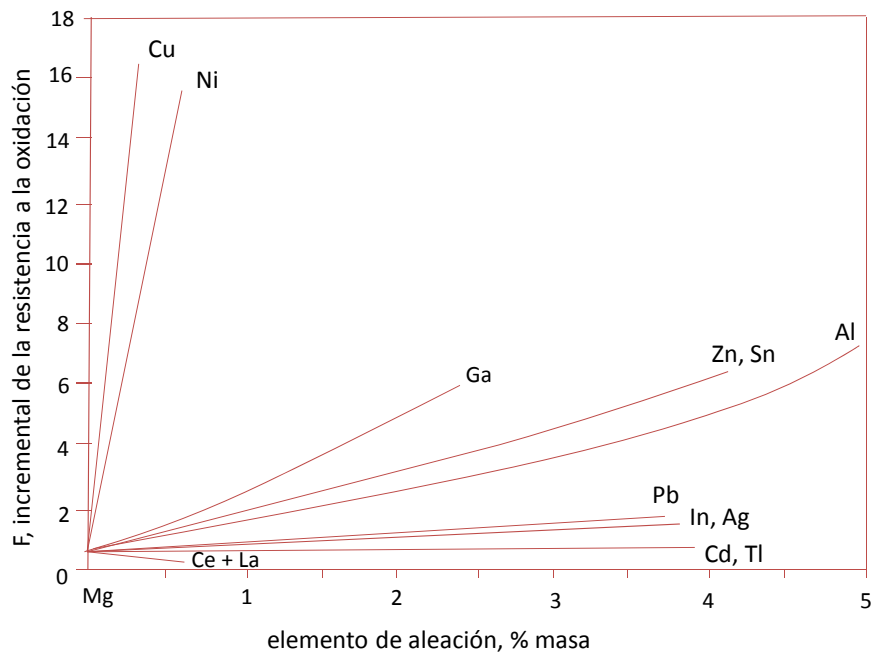


Figura 17. Efecto de los elementos de aleación en la oxidación del Mg a 475 °C.

El Ca y Be, son dos de los elementos que son más reactivos al oxígeno que el Mg, teniendo un efecto notable sobre la resistencia a la oxidación del Mg [66]; en particular cuando se le adiciona junto con el Al. La adición de una pequeña cantidad, 0,001% Be incrementa la temperatura de inflamación de Mg en más de 200 °C. Esta pequeña concentración de Be durante la fusión ayuda a controlar la masa de Mg, minimizando el uso de fundente.

La película de BeO formada en la superficie reduce las escorias y limpia la superficie. Estos beneficios son aprovechados en el moldeo. El Be proporciona una ventaja adicional, precipita Fe e impurezas en el Mg fundido.

1.4. ADICIÓN DE ELEMENTOS LANTÁNIDOS EN LAS ALEACIONES Mg-Al

La familia de las aleaciones base Mg con Al tales como AZ (Mg-Al-Zn) y AM (Mg-Al-Mn) que por sus propiedades mecánicas constituyen el 90% de todas las aplicaciones estructurales de las aleaciones de Mg presentan valores de resistencia a la corrosión comparables a las de algunas aleaciones de Al. La aleación AZ91 (8,3-9,7% masa de Al, 0,35-1% masa de Zn) tiene una microestructura formada por una matriz α -Mg que es una solución sólida Al en Mg y una fase intermetálica β -Mg₁₇Al₁₂ que es más noble que



la fase α -Mg y que puede actuar como barrera de corrosión dependiendo de su distribución en la matriz. Las aleaciones de Mg de la serie AM, como las aleaciones AM50 y AM60 (4,4-5,4% masa de Al y 5,5-6,5% masa de Al, respectivamente), presentan las fases descritas anteriormente y suelen presentar un peor comportamiento a la corrosión que la aleación AZ91 debido a su menor contenido en Al. Una de las justificaciones para la mayor resistencia observada con el incremento en el contenido de Al por encima del 4% en masa se encuentra en la posible formación una película de óxido rica en Al sobre la superficie del metal [67]. Por su parte, la adición de Mn a las aleaciones AZ y AM reduce el efecto perjudicial del Fe debido a que las inclusiones Al-Mn que se forman durante el proceso de fabricación consiguen incorporar Fe a su composición evitando la formación de pares galvánicos Mg-Fe, muy perjudiciales para la resistencia a la corrosión de estas aleaciones.

La adición de tierras raras (TR) a las aleaciones AZ y AM todavía se encuentra en sus primeras etapas, aunque parece ser que estos elementos mejoran el comportamiento a la corrosión debido a los siguientes efectos [68]:

- 1) La adición de tierras raras suelen disminuir la cantidad fase β -Mg₁₇Al₁₂ y afinar su morfología, lo que puede derivar en cambios significativos en el comportamiento a la corrosión de las aleaciones AZ y AM. También se favorece la formación de compuestos intermetálicos del tipo Al-TR que pueden ser menos catódicos y por tanto menos perjudiciales que las inclusiones Al-Mn. Esta alteración de la microestructura podría también producir una mejora en las propiedades mecánicas [69,70].
- 2) Los elementos lantánidos adicionados pueden interactuar con impurezas comunes tales como Fe, Ni y Cu y reducir su influencia negativa en el proceso de corrosión.
- 3) Los TR pueden aumentar la estabilidad de la película de oxidación sobre la superficie de la aleación otorgándole un mayor grado de resistencia o pasividad. Este mecanismo de actuación podría ser similar al observado en ensayos a altas temperaturas, donde estos elementos forman óxidos altamente estables [68].



En los estudios [71] realizados en aleaciones AZ y AM a 450 °C se ha confirmado el efecto beneficioso de los elementos denominados TR. Leontis y Rhines [61] demostraron que el elemento Ca mejora significativamente el rendimiento frente a la oxidación y al realizar el proceso de solidificación rápida (SR) se observó que se podía reducir aún más la velocidad de oxidación. Los resultados mostrados en Figura 18, para las aleaciones AM50, indican que las aleaciones modificadas son las más resistentes a la oxidación. Tan sólo el 1% de Ca es suficiente para reducir la velocidad de oxidación a valores extremadamente bajos, incluso para prolongados tiempos de oxidación. Los elementos TR (añadidas en la forma de mezclas, Mm) no son tan eficaces como el Ca, y contenidos ligeramente más altos se hacen necesarios para alcanzar rendimientos similares (Figura 18a).

La capa de óxido formada sobre las aleaciones de composición convencional es gruesa y porosa, mientras que para las aleaciones que contienen Ca es muy delgada, con lo que el brillo metálico permanece perceptible aún después de ensayo. La película de MgO es nanocristalina para el caso de las aleaciones AM50, mientras que en las aleaciones que contenían Ca, se observó en la parte más externa un enriquecimiento de Ca en la película en MgO. Similares enriquecimiento de Ca se encontró para el sistema de aleación binaria Mg-Ca oxidada a 500 °C, siendo identificado como CaO [72]. Este CaO puede sustituir al MgO cerca de la superficie y actuar como una capa protectora.

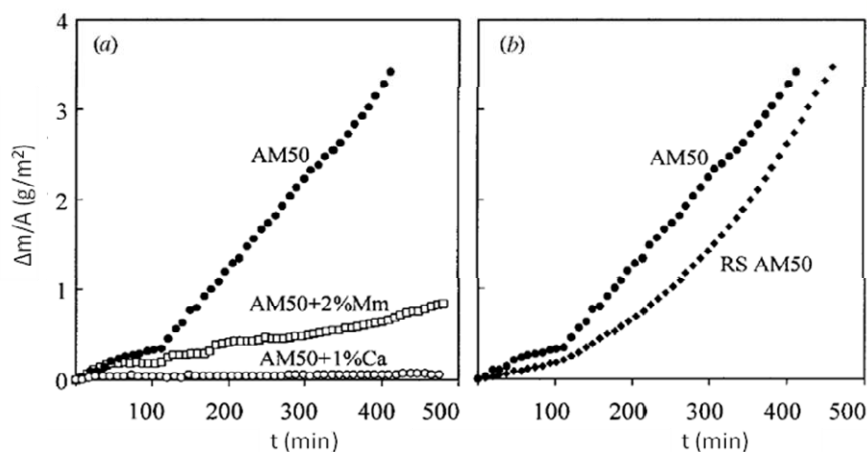


Figura 18. Cinética de oxidación de la aleación AM50 a 450 °C en aire: a) efecto de adiciones de Ca y Mm y b) efecto del proceso de solidificación rápida (SR).



Hay evidencia que el Ca, es dañino a temperaturas más bajas. Por ejemplo, en un estudio reciente sobre el AM50 aleaciones (mismas composiciones como en la Figura 16) se indica que la presencia de 1% de Ca aumenta la velocidad de oxidación a 300 °C, mientras que aleaciones de AM con y sin TR no sufren oxidación a esta temperatura. La precipitación de intermetálicos Al-Ca podrían ser los responsables de este deterioro. Las mediciones realizadas a temperaturas aún más bajas, dentro de los límites para la aplicación de las aleaciones de magnesio, no se han realizado todavía. Considerando que, a menor temperatura la cinética se vuelve muy lenta, serán necesarias realizar mediciones a largo plazo.

En resumen, a temperaturas elevadas la película de MgO rápidamente alcanza un espesor crítico y comienza a agrietarse, lo que permite la posterior oxidación. El Ca y TR mejoran las propiedades protectoras de la película de MgO y retardan la transición hacia la formación de una película porosa.



2 OBJETIVOS y PLAN DE TRABAJO



Las aleaciones Mg/Al son las aleaciones base Mg más ampliamente usadas en muchas aplicaciones, especialmente en la industria de la automoción, espacial, etc., debido a que presentan una buena combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. La adición de elementos de aleación pertenecientes al grupo de tierras raras (La, Ce, Nd, Gd, etc.) a las aleaciones comerciales de Mg/Al puedan mejorar sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas.

El objetivo principal del presente trabajo se centra en el estudio de la resistencia a la corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D que presentan una matriz de magnesio con distintas concentraciones de Gadolinio (Gd) y Neodimio (Nd), elementos de aleación adicionados, a fin de mejorar su resistencia a la corrosión en condiciones más severas de servicio tales como: elevada humedad relativa, ambientes húmedos contaminados con iones Cl⁻ y uniones galvánicas con otros metales como el acero y el aluminio (propias de la industria del automóvil) bajo condiciones de inmersión en solución salina. Así mismo, otro de los objetivos de este trabajo ha sido el estudio de la influencia de la adición de elementos lantánidos (Gd y Nd) en el comportamiento a la oxidación a elevada temperatura. La posible mejora del comportamiento a la oxidación permitiría ampliar los campos de aplicación de estas aleaciones.

Para alcanzar los objetivos del presente estudio, se estableció el siguiente plan de trabajo: (1) obtención y caracterización de las nuevas aleaciones con elementos lantánidos en su composición; (2) ensayos de inmersión y electroquímicos de corriente continua y alterna en solución salina neutra de NaCl al 3,5% en peso; (3) ensayos para establecer el comportamiento galvánico de pares acero/Mg y Al/Mg; (4) ensayos en ambientes con distintos grados de humedad; (5) ensayos de oxidación a diferentes temperaturas, a fin de estudiar el comportamiento a la oxidación de las aleaciones con Gd y Nd respectivamente en relación a las aleaciones sin elementos lantánidos. Se evalúan por tanto, la composición así como la morfología de ataque en función de la presencia o no de cada aleante (Gd o Nd).



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



3.1. FABRICACIÓN Y PREPARACIÓN DE ALEACIONES

3.1.1. Material de partida y fabricación de aleaciones

Las aleaciones base magnesio AM50 y AZ91D empleadas para la fabricación de las nuevas aleaciones AM50 y AZ91D con elementos lantánidos en su composición (Gd o Nd) fueron adquiridas a la empresa *Magnesium Elektron* (Reino Unido) en forma de lingotes rectangulares de 50 x 10 x 5 cm, cuya composición se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Composición química de las aleaciones AM50 y AZ91D (% en masa).

Aleación	Al	Mn	Zn	Cu	Fe	Si	Be	Ni	Mg
AM50	4,9	0,26	<0,20	<0,006	<0,004	<0,06	5-15 ppm	---	Bal.
AZ91D	8,9	0,19	0,52	<0,001	<0,004	<0,01	---	<0,0007	Bal.

Los lingotes de las aleaciones AM50 y AZ91D fueron cortados y fundidos a una temperatura de 740 °C utilizando como fundente el producto comercial MAGREX-60 (*Foseco. Ltd.*, Reino Unido) y manteniendo una agitación constante. Finalmente se moldearon las aleaciones en forma de barras cilíndricas de 45 mm de diámetro, las cuales fueron homogenizadas a 350 °C durante 24 horas, enfriadas en aire y luego rectificadas a 40 mm de diámetro antes de ser extruidas a 350 °C con una relación de extrusión de 4:1 a una velocidad de 0,4 mm/s. El proceso de moldeo y extrusión se realizó en colaboración con el Laboratorio de Metalurgia del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). A partir de las barras extruidas se cortaron muestras de 20 mm de diámetro y 2,5 mm de espesor que fueron homogeneizadas a 350 °C en un horno de mufla EML 11/2 (*Carbolite*, Reino Unido) durante 2h, con este tratamiento se pretende el alivio de tensiones típico de los productos de extrusión. En la Figura 19 se muestra el detalle de fabricación de las aleaciones de estudio.

Para la fabricación de las cuatro nuevas aleaciones, con dos concentraciones distintas (%masa) tanto de Gadolinio (Gd) o Neodimio (Nd) se siguió el mismo procedimiento anterior, añadiéndose al baño fundido de AM50 o AZ91D las cantidades correspondientes de Gd o Nd (99,9%, *Metall Rare Earth Ltd.*, China) y manteniendo la



agitación constante y aproximadamente durante 30 min. con la finalidad de conseguir la distribución homogénea del Gd o Nd en las nuevas aleaciones (Figura 19). Las aleaciones así obtenidas se designaron como: AM50GdB, AM50GdA, AM50NdB y AM50NdA; AZ91DGdB, AZ91DGdA, AZ91DNdB y AZ91DNdA.

En las Tablas 12 y 13 se indican la composición química de las nuevas aleaciones, la cual fue obtenida mediante análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX), *Panantycal Axios*.

Tabla 12. *Composición química de las aleaciones AM50 fabricadas con Gd y Nd (%masa).*

Aleación	Al	Mn	Zn	Nd	Gd	Cu	Fe	Si	Mg
AM50GdB	4,0	0,30	<0,20	----	0,8	<0,006	<0,004	<0,06	Bal.
AM50GdA	4,4	0,24	<0,20	----	1,5	<0,006	<0,004	<0,06	Bal.
AM50NdB	4,4	0,21	<0,20	0,8	----	<0,006	<0,004	<0,06	Bal.
AM50NdA	4,0	0,24	<0,20	1,7	----	<0,006	<0,004	<0,06	Bal.

Tabla 13. *Composición química de las aleaciones AZ91D fabricadas con Gd y Nd, (%masa).*

Aleación	Al	Mn	Zn	Nd	Gd	Cu	Fe	Si	Mg
AZ91DGdB	8,9	0,15	0,52	----	0,2	<0,001	<0,004	<0,01	Bal.
AZ91DGdA	8,0	0,14	0,52	----	0,7	<0,001	<0,004	<0,01	Bal.
AZ91DNdB	8,1	0,13	0,52	0,7	----	<0,001	<0,004	<0,01	Bal.
AZ91DNdA	8,1	0,16	0,52	1,4	----	<0,001	<0,004	<0,01	Bal.

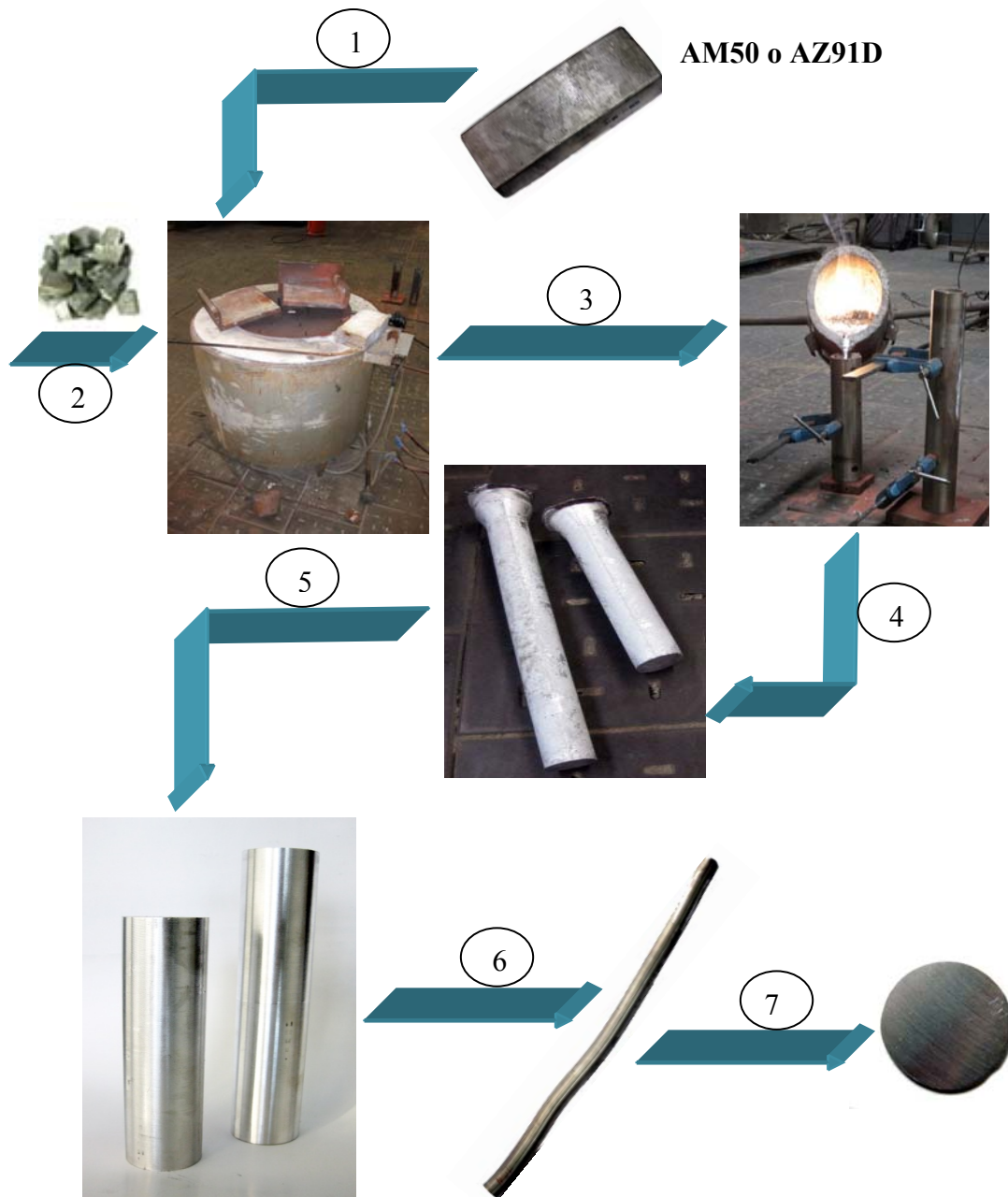


Figura 19. Proceso de obtención por moldeo de las aleaciones AM50 y AZ91D con adición de elementos lantánidos Gd o Nd:
1. Corte de lingotes y fusión en horno. 2. Adición del elemento lantánido.
3. Colada del fundido en moldes. 4. Enfriamiento en aire.
5. Descabezamiento y rectificado. 6. Extrusión.
7. Muestra de estudio.



3.1.2. Preparación de las muestras

Para la caracterización microestructural, las muestras se desbastaron sucesivamente con papel de SiC (*Buehler*) desde P120 hasta P2000 utilizando agua como lubricante y posteriormente se pulieron sucesivamente con pasta de diamante *Triefus Surfex* desde 3 hasta 0,1 μm utilizando un disolvente basado en etilenglicol como lubricante, *Triefus Surfex*. La microestructura de las aleaciones y límites de grano se reveló utilizando una disolución denominada Acetic picral (4,2 g de ácido pícrico ($\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$), 10 mL de ácido acético, 10 mL de H_2O y 70 mL de etanol).

Para los ensayos de resistencia a la corrosión, tales como ensayos electroquímicos y gravimétricos, las muestras se desbastaron sucesivamente con papel de SiC (*Buehler*) hasta alcanzar el grado P2000 utilizando agua como lubricante y posterior limpieza y desengrase con alcohol isopropílico en un baño de ultrasonido, *J.P. Selecta S.A.*, durante 5 min. y finalmente secado en aire caliente. Mientras que, para los ensayos de humedad, niebla salina y oxidación, las muestras siguieron el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior, exceptuando que las muestras fueron desbastadas hasta alcanzar grado P1200.

3.2. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

3.2.1. Ensayos Inmersión

Los ensayos se realizaron en un baño termostático a 25 ± 1 °C bajo la norma ASTM G31–72, introduciendo las muestras en una disolución 3,5% NaCl y pH 6,5-7,0 que simula el medio marino [73].

Previamente al ensayo se midió el área inicial de las muestras (~ 10 cm²) mediante un calibre digital modelo Sylvac S225 ($\pm 0,01$ mm) y se pesaron con una balanza analítica *Sartorius* BP 211D ($\pm 0,00001$ g). Al término del ensayo (10 días de inmersión), las muestras se lavaron en agua caliente a una temperatura no mayor de 38° C para eliminar las sales, se enjuagaron con alcohol isopropílico y se secaron en aire caliente. Posteriormente, los productos de corrosión formados sobre las muestras se limpiaron con una solución decapante consistente en 200g/L CrO_3 y 10 g/L AgNO_3 a temperatura ambiente durante un tiempo de inmersión de 5-10 min., se enjuagaron con alcohol isopropílico y se secaron en aire caliente. Finalmente, las muestras fueron pesadas de



nuevo con objeto de calcular la variación de masa por unidad de superficie. La velocidad de corrosión, P , expresada en $(\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{día})$ se calculó mediante la expresión: $P = (M_i - M_f) / A \cdot t$, donde M_f es la masa final, M_i la masa inicial, ambos expresados en mg., A el área expuesta del material (cm^2) y t , el periodo de exposición (días).

El pH de la solución salina en contacto con las muestras de ensayo fue monitoreada con un pH metro Basic20, *Crison*, considerando que la evolución de este parámetro puede informar a cerca del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Mg [74].

3.2.2. Ensayos Electroquímicos

1) Ensayos de Corriente Continua (DC)

Como se ha descrito en el apartado 1.2., la corrosión del Mg y sus aleaciones en solución acuosa es de naturaleza electroquímica, con lo cual, el estudio y control de los procesos de corrosión se pueden realizar a través de la medición de variables eléctricas, tales como potencial, corriente, etc. A diferencia de los ensayos de inmersión que exigen largos periodos de tiempo y proporcionan sólo una velocidad media de ataque, relativa a un cierto espacio de tiempo, los ensayos electroquímicos permiten conocer la velocidad instantánea de corrosión en poco tiempo. Sin embargo, no miden la corrosión misma, sino que la estiman a través de sus manifestaciones, lo que exige la confirmación de su validez mediante ensayos de inmersión a través de medidas gravimétricas complementarias.

Las muestras obtenidas se evaluaron mediante ensayos electroquímicos de corriente continua de polarización cíclica, de acuerdo con lo especificado en las normas ASTM G3-89(2004) y ASTM G61-86(2003) [75,76].

Para estos ensayos se utilizó una celda electroquímica (Figura 20) con montaje de tres electrodos que consta de:

- Electrodo de referencia Ag/AgCl (SSE) en KCl 3M. con un potencial fijo respecto al electrodo de referencia de hidrógeno de +0,197 V.
- Contraelectrodo de grafito.



- Electrodo de trabajo: material objeto de estudio.
- Área de exposición de electrodo de trabajo: $0,3 \text{ cm}^2$.
- Solución salina: NaCl 3,5% en masa, pH 6,5-7,2, $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para realizar este tipo de ensayos se utilizó un potenciostato modelo *AUTOLAB* PGSTAT30, que permite la transmisión de datos a un ordenador, Estos datos son analizados por un programa informático (GPES), obteniéndose gráficamente el potencial frente a las variaciones de densidad de corriente.

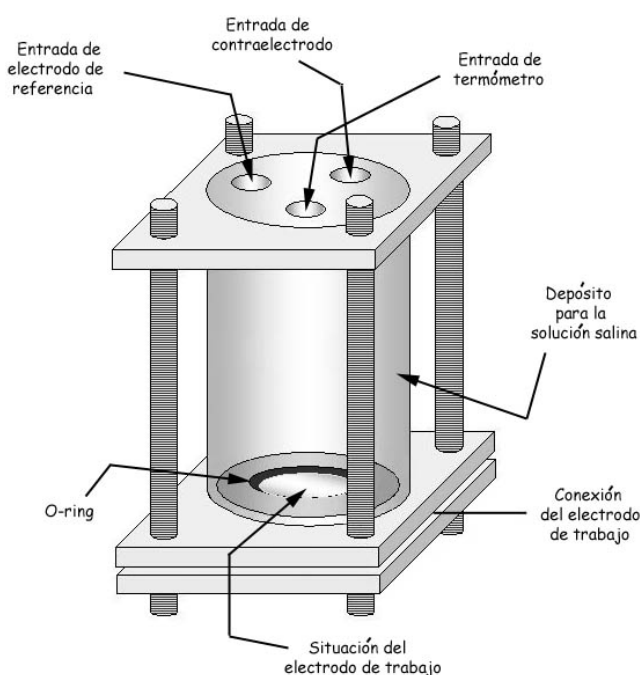


Figura 20. Esquema de la celda electroquímica.

Las curvas de polarización se obtuvieron previa estabilización del potencial a circuito abierto (OCP) durante 30 min. mediante un barrido a $0,3 \text{ mV/s}$ desde -150 mV con respecto al OCP hasta alcanzar una densidad de corriente límite de $0,005 \text{ A/cm}^2$.

A partir del trazado de las curvas de polarización se obtuvieron los valores potencial de corrosión (E_{corr}), potencial de picadura (E_{pic}), resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (V_{corr}), calculada por el método de intersección, el cual se basa en la extrapolación de las zonas lineales o de Tafel de las curvas de polarización hasta el



potencial de corrosión. La ecuación que relaciona estos dos últimos parámetros es la siguiente:

$$V_{corr} = K \cdot B \cdot P_{eq} / \rho \cdot R_p$$

V_{corr} : velocidad de corrosión en mm/año.

$K = 3272$ mm/A·cm·año.

B : constante de Stern–Geary en V/dec, $B = \beta_a \cdot \beta_c / 2,3 (\beta_a + \beta_c)$.

siendo β_a y β_c las pendientes anódicas y catódicas respectivamente, determinadas a partir de las curvas de Tafel.

P_{eq} : peso equivalente en g.

ρ : densidad en g/cm³.

R_p : resistencia de polarización en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Con el fin de determinar la influencia del tiempo de inmersión se realizaron curvas de polarización cíclica a diferentes tiempos (5 h, 1, 3 y 5 días).

Los resultados obtenidos para los materiales originales se compararon con los obtenidos tras la adición de elementos lantánidos con objeto de poder evaluar el grado de mejora en la resistencia a la corrosión alcanzado con la adición de estos elementos.

2) Ensayos de Corriente Alterna (AC)

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se conocen desde hace tiempo, aunque recientemente se les está dedicando mucha atención debido a que se han aplicado con éxito al estudio de mecanismos y cinéticas de corrosión de los sistemas metal/electrolito. Se trata de una técnica particularmente útil ya que apenas perturba al sistema bajo estudio y no interfiere en los fenómenos de transporte de materia.

Existen varios modelos de circuitos equivalentes que reproducen bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos y que permiten obtener varios parámetros de interés para evaluar el comportamiento a la corrosión. En muchos casos se obtiene un diagrama de Nyquist como el que muestra la Figura 21. Este diagrama



representa la parte real de la impedancia del electrodo o superficie del material, es decir, componente resistivo, frente al componente imaginario o reactancia capacitiva.

El primer arco, producido a altas y medias frecuencias se atribuye a un control por activación, mientras que el segundo, producido a bajas frecuencias, indica la existencia de procesos de difusión. A frecuencias elevadas, sólo permanece el efecto de la resistencia del electrolito y de las capas superficiales, R_e , valor que corresponde a la intersección izquierda del semicírculo con el eje de abscisas, Cuando disminuye la frecuencia, hasta $\omega=0$, la impedancia real, $Z' = R_e + R_t$, donde R_t es la resistencia de transferencia de carga, marcada por la intersección derecha del semicírculo con el eje real de la impedancia. Puesto que R_t suele coincidir con la resistencia de polarización lineal ($R_t = R_p$) cuando el sistema se encuentra bajo control de activación es posible obtener la intensidad del proceso de corrosión, i_{corr} , con la fórmula de Stern-Geary ($i_{corr} = B/R_t$) donde B es una constante que depende del material.

En el segundo arco, la impedancia está relacionada con un mecanismo difusional, donde $Z' = R_t + W$, siendo W la impedancia de Warburg, variable que depende de la frecuencia y que en el caso de capas de difusión finitas, permite determinar el espesor de la capa de difusión y los coeficientes de difusión de las especies que intervienen en el proceso, aunque su estudio es más complejo.

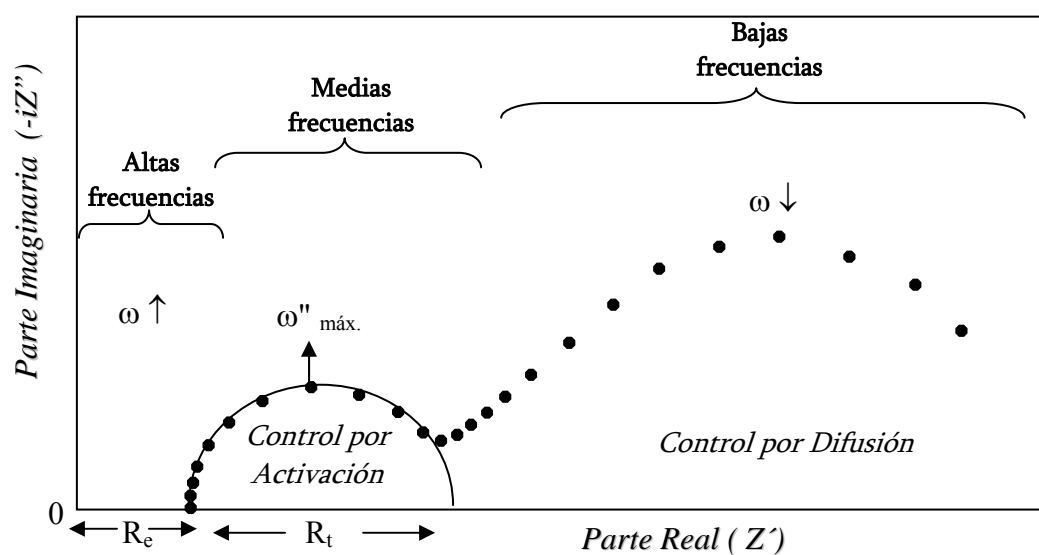


Figura 21. Representación esquemática del Diagrama de Nyquist.



Por tanto, al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: de adsorción, difusión, transferencia, etc., tal como sucede con corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo para desarrollarse antes de la inversión de polaridad de la señal de corriente alterna. Por tanto, la obtención de diagramas de impedancias permite estudiar de los diversos procesos que intervienen en el fenómeno de corrosión, a diferencia de las medidas de corriente continua, donde estos procesos se manifiestan simultáneamente.

La celda electroquímica y potencióstato empleados son los mismos que los utilizados para los ensayos de corriente continua (Figura 20), aunque en esta ocasión los datos fueron registrados y evaluados con el programa FRA (Frequency Response Analysis), que permite obtener gráficamente los diagramas de Nyquist y Bode del proceso electroquímico. El área de las muestras expuesta al medio agresivo para los ensayos de impedancia electroquímica fue de $0,28 \text{ cm}^2$ y las condiciones de ensayo fueron las siguientes:

- Rango de frecuencias: 30 kHz–5 mHz.
- Amplitud de potencial: 10 mV respecto al OCP.
- Puntos/década: 5.
- Tiempo de ensayo: 5 horas, 1, 3, 7, 14 y 21 días.

3.2.3. Ensayos en ambientes simulados: Humedad Relativa y Niebla Salina

Los ensayos de corrosión acelerados, realizados en cámaras, han sido usados desde los inicios del año 1900s como un medio para evaluar la resistencia a la corrosión de materiales frente a una atmósfera corrosiva. Estas cámaras de ensayo permiten simular ambientes que contienen medios corrosivos tales como: Humedad, niebla salina, exposición ultravioleta, gases corrosivos, etc.; que aceleran la corrosión de un material, Estos ambientes pueden ser usados individualmente o combinados.

1) Ensayos de Humedad

Los ensayos de humedad generalmente se dividen en dos categorías; *de humedad controlada* en la cual, se establece una humedad relativa específica tal como 85%, o *alta*



humedad que permiten ir alcanzando altos niveles de humedad que pueden exceder de 95%. Para efectos de nuestro estudio, hemos empleado el de humedad controlada. Las condiciones establecidas para el estudio de los materiales de partida fueron:

- 80% H.R., 50 ± 1 °C
- 90% H.R., 50 ± 1 °C
- 98% H.R., 50 ± 1 °C

El área de exposición fue de $\sim 7,0$ cm². Las muestras fueron suspendidas en el interior de la cámara climática modelo CCK 0/81 (*Dycometal*), ver Figura 22. Al término del ensayo (28 días de exposición), las muestras se lavaron en agua caliente a una temperatura no mayor de 38° C para eliminar las sales, se enjuagaron con alcohol isopropílico y se secaron en aire caliente. Posteriormente, los productos de corrosión formados sobre las muestras se limpiaron con una solución decapante consistente en 200g/L CrO₃ y 10 g/L AgNO₃ a temperatura ambiente, se enjuagaron con alcohol isopropílico y se secaron en aire caliente. Finalmente, las muestras fueron pesadas de nuevo con objeto de calcular la variación de masa por unidad de superficie. Las muestras se pesaron a diferentes tiempos (5h, 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días) con objeto de obtener leyes cinéticas que permitan conocer la variación en masa en función del tiempo de ensayo.



Figura 22. Cámara de Humedad.



2) Ensayo de Niebla Salina

Este tipo de ensayo permite establecer el comportamiento de los materiales metálicos frente a ambientes marinos de forma acelerada. Los ensayos se realizaron siguiendo las especificaciones de la norma ASTM B117 [77]. La cámara de niebla salina consiste en una cámara donde se sitúan las muestras y se pulveriza la solución salina. Está unida a un depósito con la solución salina y se dispone de un suministro de aire comprimido con una o más boquillas de atomización, soportes para las muestras, sistema de calentamiento de la cámara y los correspondientes mandos de control.

Las muestras se suspendieron en el interior de la cámara de niebla salina modelo CCM-MX (CCI), Figura 23, de forma paralela a la dirección principal del flujo de niebla salina, ya que de este modo la superficie expuesta al medio agresivo es máxima. La solución salina empleada fue de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 y 3,5 % en masa de NaCl, la temperatura se mantuvo a 35 ± 1 °C, y pH 6,5 - 7,2 hasta un tiempo máximo de 7 días y la presión del aire comprimido suministrado a la boquilla de atomización entre 69 y 172 kN/m².



Figura 23. Cámara de niebla salina,



Al igual que en el ensayo de Humedad, se limpiaron los productos de corrosión de las muestras ensayadas con una mezcla crómica y se pesaron al término de 7 días de exposición; la velocidad de corrosión, se calculó de la misma forma expuesta anteriormente para los ensayos de inmersión.

3.2.4. Ensayos Galvánicos

Desde el punto de vista de diseño, se suele realizar la evaluación de la corrosión galvánica de un material que puede estar en contacto con otro. Las aleaciones de Mg son materiales muy activos, por tanto para el diseño industrial y selección de materiales se suelen poner en contacto con otros materiales tales como Al o acero a fin de evaluar su grado de compatibilidad, puesto que pueden sufrir un ataque intenso debido a la corrosión galvánica. Estos estudios se basan en medidas electroquímicas (teoría del potencial mixto), medida de la corriente galvánica, pérdida de peso, profundidad de penetración o incluso la observación visual del daño por corrosión en el componente de magnesio cuando forma el par galvánico.

1) Teoría del potencial mixto

Las curvas de polarización se midieron después de 5 h de inmersión en solución salina 3,5% NaCl usando una velocidad de barrido de 0,3 mV/s, a partir de un potencial de -150 mV respecto al potencial de circuito abierto (OCP) hasta un máximo en corriente de 5mA/cm². Las medidas electroquímicas se realizaron dos veces a fin de asegurar la reproducibilidad de los resultados. Las curvas de polarización de cada una de las aleaciones que componen la celda galvánica son superpuestas en una sola gráfica a fin de obtener el potencial de la celda galvánica (E_g) y la densidad de corriente galvánica (i_g) a partir de la intersección de la rama anódica y catódica de las aleaciones que forman el par galvánico. La estimación del comportamiento frente a la corrosión del par galvánico, se obtiene a partir del valor de i_g . A partir de la aplicación de la Ley de Faraday se puede determinar la V_{corr} (mm/año) de las aleaciones de estudio en la celda:

$$V_{\text{corr}} = \frac{M}{z \cdot F \cdot \rho} i_g$$



Donde:

M y ρ : masa atómica (24,32 g/mol) y densidad (1,74 g/cm³) del Mg, respectivamente;

z : número de electrones intercambiados, 2.

F : Constante de Faraday, 96485,34 C/mol

i_g : densidad de corriente galvánica, mA/cm²

2) Medidas de la densidad de corriente

Los pares galvánicos se formaron utilizando la celda mostrada en la Figura 24. La distancia entre las muestras de estudio fue de 4 cm y un área de inmersión de 1,4 cm². La medición de la corriente de corrosión en la celda galvánica se realizó durante 1 día y usando un amperímetro de resistencia cero, AUTOLAB (PGSTAT30) controlado por computadora. La velocidad de corrosión, V_{corr} (mm/año) fue calculada a partir del área bajo la curva de la representación de la densidad de corriente vs. tiempo (1 día de inmersión) y de la aplicación de la ley de Faraday, como en el caso anterior.

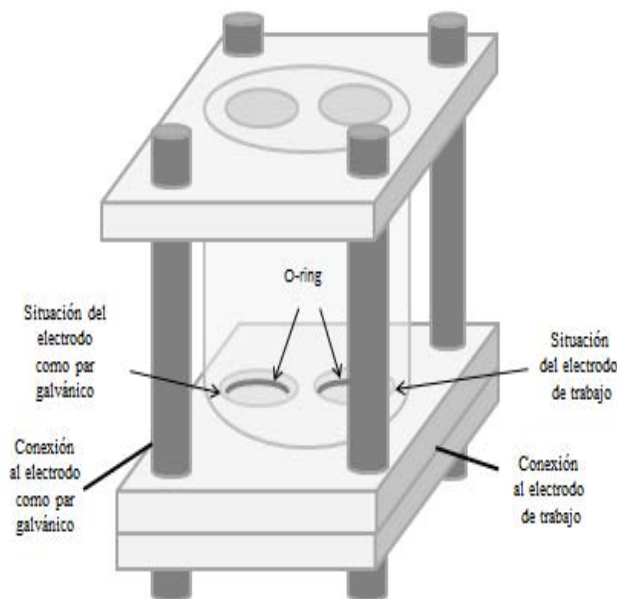


Figura 24. Esquema de la celda de ensayos galvánicos.

Las medidas gravimétricas se realizaron al término de 1 día de inmersión en solución salina 3,5% NaCl a 22 °C, el área de exposición de las aleaciones de estudio fue de ~1,4 cm², las muestras fueron pesadas antes y después del ensayo usando una balanza Sartorius BP 211D con una aproximación de 0,01 mg. Las pérdidas de masa fueron



calculadas pesando las muestras después de retirar los productos de corrosión usando una solución acuosa 200 g/L CrO₃ y 10 g/L AgNO₃ a temperatura ambiente de 5-10 min. La velocidad de corrosión, se calculó según la siguiente ecuación:

$$V_{\text{corr}} = \frac{(M_i - M_f)}{A \cdot \rho \cdot t} \cdot K$$

Donde:

M_i y M_f : corresponde a la masa inicial y final (g), Los valores de M citados, se obtuvieron del promedio de al menos dos muestras ensayadas.

A : área de inmersión (1,4 cm²).

ρ : densidad del material corroído, Mg, 1,74 g/cm³.

t : tiempo de inmersión (1 día).

K : factor de conversión asociado a las unidades en las cuales se desee evaluar la velocidad de corrosión.

3.2.5. Ensayos de Oxidación

A diferencia de la corrosión electroquímica, este tipo de corrosión tiene lugar en ausencia de electrolito, siendo la reacción con el oxígeno la más frecuente, por ser la sustancia agresiva más común. Este tipo de corrosión despierta especial interés en las aleaciones de Mg porque estos materiales podrían formar parte de piezas de motor, donde la temperatura puede llegar a alcanzar valores elevados.

Los ensayos gravimétricos se llevaron a cabo en un horno tubular *Carbolite* modelo CTF a un flujo de aire con 0,2 bar de presión y durante un periodo de 28 días a diferentes temperaturas (290, 300, 370 y 410 °C). Con el fin estudiar la ley cinética del proceso de oxidación y la estabilidad de la superficie de los materiales de estudio en función de la temperatura. Los cambios de masa en las muestras de 10 cm² de área fueron medidas durante el tiempo de ensayo. Al término del ensayo (28 días de exposición), las muestras se lavaron en agua caliente a una temperatura no mayor de 38° C para eliminar las sales, se enjuagaron con alcohol isopropílico y se secaron en aire caliente. Posteriormente, los productos de corrosión formados sobre las muestras se limpiaron con una solución decapante consistente en 200g/L CrO₃ y 10 g/L AgNO₃ a temperatura ambiente, se enjuagaron con alcohol isopropílico y se secaron en aire



caliente. El cambio en la masa, expresada en (mg/cm^2) se calculó mediante la expresión: $(M_i - M_f) / A$, donde M_f es la masa final, M_i la masa inicial, ambos expresados en mg. y A el área expuesta del material (cm^2).

3.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Para el estudio de la microestructura de los materiales y la caracterización de los productos de corrosión (para establecer la morfología de ataque) se han utilizado tanto técnicas microscópicas como difractométricas. El equipamiento utilizado se describe a continuación:

3.3.1. Microscopía Óptica (MO)

Para la caracterización por microscopía óptica se utilizó un Microscopio Óptico REICHERT MEF4 A/M con cámara fotográfica CANON DIGITAL IXUS 85IS de 10,0 Megapíxeles.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La ampliación de la caracterización morfológica de las aleaciones de estudio se realizó mediante microscopía electrónica. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6400 con un sistema de análisis OXFORD LINK PENTAFET 6506, que permite realizar análisis mediante espectroscopia de energías dispersivas (EDX), mapas de RX y BSE (imagen por electrones retrodispersados).

Para la caracterización de las partículas intermetálicas de Al-Mn presentes en las aleaciones, y no tener el efecto de la matriz, se recurrió a la técnica de extracción con réplicas de carbono antes de someterlas al análisis por EDX. En dicha técnica, la muestra de estudio previamente desbastada, pulida y atacada químicamente se recubre con una capa de carbono en una cámara de vacío. Posteriormente se somete a un segundo ataque químico, se retira la capa de carbono con las partículas de intermetálicos adheridas a dicha capa, y de esta forma podemos realizar su análisis.



3.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se empleó un JEOL 2000-FX equipado con un hardware Oxford Link para microanálisis EDX y operando a 200 keV.

Para la determinación de la estequiometría de las partículas o inclusiones intermetálicas presentes en la aleación y en las capas de oxidación, la muestra en forma de disco, fue cortada usando un Cortador de Disco Ultrasónico en piezas de 3mm de diámetro y 0,1 mm de espesor y sometida a temperatura ambiente a un bombardeo de iones (GATAN PIPS) con un pequeño ángulo de incidencia hasta su perforación.

3.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica *NANOSCOPE IIIa* de *Veec-Digital Instruments* modelo *Multimode*, la sonda está compuesta de una punta de Si recubierta de platino, de espesor de 20 nm y operando en modo tapping.

La obtención de imágenes topográficas de hasta 50 nm en simultáneo con mapas de potencial Volta, lo que permite evaluar el comportamiento catódico/anódico de las diferentes fases presentes en las aleaciones de estudio. La medición fue realizada a temperatura ambiente y una humedad relativa de 40-60%.

3.3.5. Difracción de rayos X (DRX)

Se empleó un difractómetro de RX modelo PHILIPS X'PERT, con $K\alpha$ del Cu (1,54056 Å) que permite la obtención de difractogramas bajo incidencia normal (90°) y rasante (se utilizaron ángulos de $0,1^\circ$ y 1°), La incidencia rasante permite obtener información sobre la naturaleza de los constituyentes de las capas más superficiales presentes en el material y que con frecuencia se utiliza para el análisis de productos de corrosión.

3.3.6. Medición de Dureza Vickers

Para medir la dureza de cada material se empleó un durómetro Vickers AKASHI modelo AVK–AII. El método Vickers expresa la dureza del material en términos de la presión originada bajo el indentador en kg/mm^2 . El indentador es una pirámide de diamante de base cuadrada con un ángulo en el vértice de 136° . A partir de la obtención de diez medidas de microdureza realizadas sobre cada material con el fin de obtener datos representativos, se obtuvo la media bajo las siguientes condiciones: una carga de



5 kg y un tiempo de penetración de 20 s. El cálculo de la dureza HV se realizó con la siguiente fórmula utilizando las diagonales medidas según se muestra a modo de ejemplo en la Figura 25 para la aleación AZ91D.

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2}$$

Donde:

F : carga aplicada.

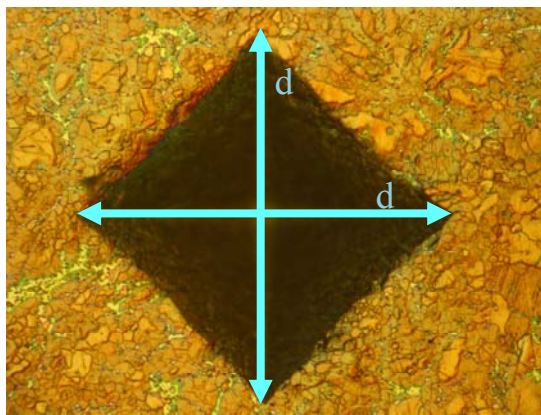


Figura 25. Imagen de una indentación Vickers en la aleación AZ91D.



4. RESULTADOS



4.1. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

4.1.1. EFFECT OF Nd ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF AM50 AND AZ91D MAGNESIUM ALLOYS IN 3.5 WT.% NaCl SOLUTION.

[doi: 10.1016/j.corsci.2011.10.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.033)



**4.1.2. INFLUENCE OF Gd ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF AM50
AND AZ91D MAGNESIUM ALLOYS.**

[doi:10.5006/0010-9312-68.5.398](https://doi.org/10.5006/0010-9312-68.5.398)



4.1.3. Estudio complementario y comparativo de los resultados

1) Caracterización Microestructural

La adición de Gd y Nd, produce en la aleación AM50 una ligera reducción del tamaño de grano, mientras que en la aleación AZ91D tiene el efecto contrario, un ligero aumento en su tamaño. Este último efecto puede ser debido a la disminución de la cantidad de fase β -Mg₁₇Al₁₂ provocada por la adición de elementos lantánidos.

La adición de Gd y Nd favorecen la formación de compuestos intermetálicos Al-Mn-Gd, Al-Mn-Nd, Al₂Gd y Al₂Nd, que reducen la concentración de Al de la matriz α -Mg disminuyendo la fracción en volumen de la fase β -Mg₁₇Al₁₂. La formación de estos compuestos está favorecida por la mayor diferencia de electronegatividad existente entre el Al y el Nd o Gd en comparación con la diferencia frente al Mg. Cuando la adición Nd o Gd es elevada (~1,4%) la reducción en el volumen de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ es mayor comparada con la observada cuando las adiciones son menores (0,2-0,7%) debido al incremento del número de partículas formadas; y que en el caso de la aleación AM50, puede llegar a desaparecer la fase β -Mg₁₇Al₁₂.

Se ha podido comprobar que la adición de elementos lantánidos reduce el contenido de Mn en las partículas Al-Mn (Tabla 14), la formación de partículas Al-Mn-Gd o Al-Mn-Nd permiten disminuir significativamente su diferencia de potencial frente a la matriz α -Mg en las aleaciones Mg-Al (Tabla 15), reduciendo así la intensidad de los centros catódicos que puedan generar pares microgalvánicos en las aleaciones AM50 y AZ91D.

Tabla 14. Composición promedio de compuestos intermetálicos de las aleaciones AM50 y Z91D con y sin elementos lantánidos.

Aleaciones	Sin elementos lantánidos (%atómico)	Con elementos lantánidos (%atómico)	
		Nd	Gd
AM50	70,2Al-29,5Mn-0,3Fe	63Al-27Mn-10Nd*	66,9Al-24,8Mn-8Gd*
AZ91D	65,6Al-34,2Mn-0,2Fe		

*contienen Fe <1% atómico en su composición



Tabla 15. Diferencia de potencial de partículas respecto a la matriz α -Mg en aleaciones AM50 y AZ91D con y sin adición de elementos lantánidos.

Aleación	Diferencia de potencial respecto a la matriz α -Mg (mV)					
	Sin adición de lantánidos		Con adición de lantánidos (Nd o Gd)			
	β -Mg ₁₇ Al ₁₂	Al-Mn	Al ₂ Nd	Al ₂ Gd	Al-Mn-Nd	Al-Mn-Gd
AM50	40	160-225	15-45	15-60	60-150	120-300
AZ91D	40	350				

2) Ensayos de Inmersión, medidas gravimétricas

Teniendo en cuenta que, la corrosión de las aleaciones de Mg se produce debido tanto a reacciones químicas como electroquímicas [78], además de las medidas gravimétricas de pérdida de masa se realizaron medidas de evolución de hidrógeno para determinar la velocidad de corrosión de las aleaciones estudiadas (Figura 26). La velocidad de corrosión calculada a partir de la pérdida de masa de las aleaciones después de 10 días de inmersión en 3,5% NaCl revela que la adición de Gd o Nd reduce significativamente (~60-90%) la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg-Al sin modificar. Esta mejora en la resistencia a la corrosión puede estar asociada a la sustitución de partículas Al-Mn por Al₂Gd(Nd) y Al-Mn-Gd(Nd), las cuales son menos catódicas con respecto a la matriz α -Mg, reduciendo la actividad de los posibles pares microgalvánicos. Sin embargo, también es posible que el Gd o Nd se incorpore en la película superficial aumentando su grado de pasividad [79], aunque, no se ha podido encontrar evidencia que justifique esta posibilidad.

La comparación de ambos resultados indica que la adición de Nd o Gd en bajas concentraciones (0,7 ó 0,2%) disminuye la velocidad de corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91 en 10-20% y 25-40% respectivamente. Las aleaciones que presentan una mayor concentración de Gd o Nd, a pesar que muestran una velocidad más baja que las aleaciones sin modificar, presentan un comportamiento frente a la corrosión inferior al mostrado cuando se adicionan menores concentraciones. Este efecto ha sido mostrado antes en otros elementos TR [80] y que puede estar asociado a:

- a) El incremento de heterogeneidades debido a las fases precipitadas.
- b) Reducción de la cantidad de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ y su sustitución por partículas ligeramente más catódicas que contienen Gd o Nd.



c) La disminución del contenido de Al en la solución sólida α -Mg.

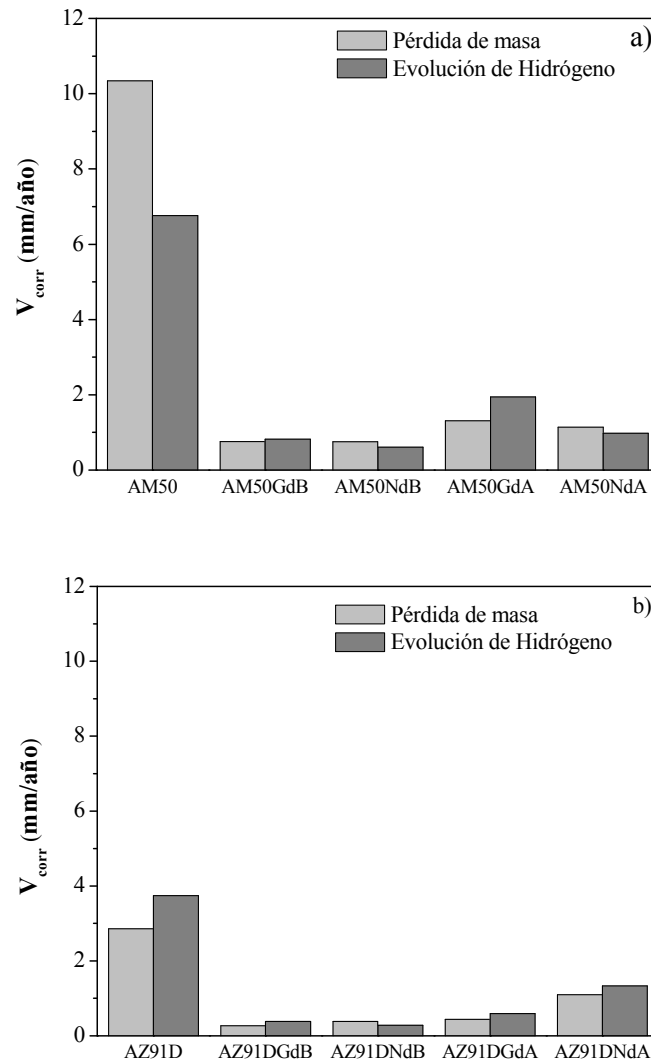


Figura 26. Velocidad de corrosión de las aleaciones a) AM50 y b) AZ91D en solución de 3,5% en masa de NaCl medidas por pérdida de masa y evolución de hidrógeno.

En general, la adición de Gd en las aleaciones AM50 y AZ91D tiene un efecto menos beneficioso en la velocidad de corrosión que la adición de Nd, probablemente asociado a la menor cantidad de Mn y mayor cantidad de Al retiradas cuando se forman los intermetálicos Al-Mn-Gd comparada con los Al-Mn-Nd, (Tabla 14). La ligera diferencia de electronegatividades entre el Gd (1,1 kJ/mol) y el Nd (1,2 kJ/mol) en relación al Al (1,6 kJ/mol) puede tener un mayor efecto en la disminución del contenido de Al en la solución sólida α -Mg. A modo de ejemplo, podemos comparar las velocidades de corrosión de las aleaciones AM50NdA (1,4%Nd) y AM50GdA



(1,0%Gd), siendo 0,5 y 0,62 mg/cm²·día respectivamente y AZ91DNdB (0,7%Nd) y AZ91DGdB (0,2%Gd) cuya velocidad de corrosión es 0,18 y 0,13 mg/cm²·día respectivamente.

La Figura 27 muestra la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg-Al para diferentes tiempos de inmersión en solución salina al 3,5% NaCl. La velocidad de corrosión de las aleaciones con adición de Gd o Nd muestra una mejora significativa de la resistencia a la corrosión respecto a las aleaciones sin modificar, especialmente en el primer día de inmersión donde la corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D da tasas muy elevadas.

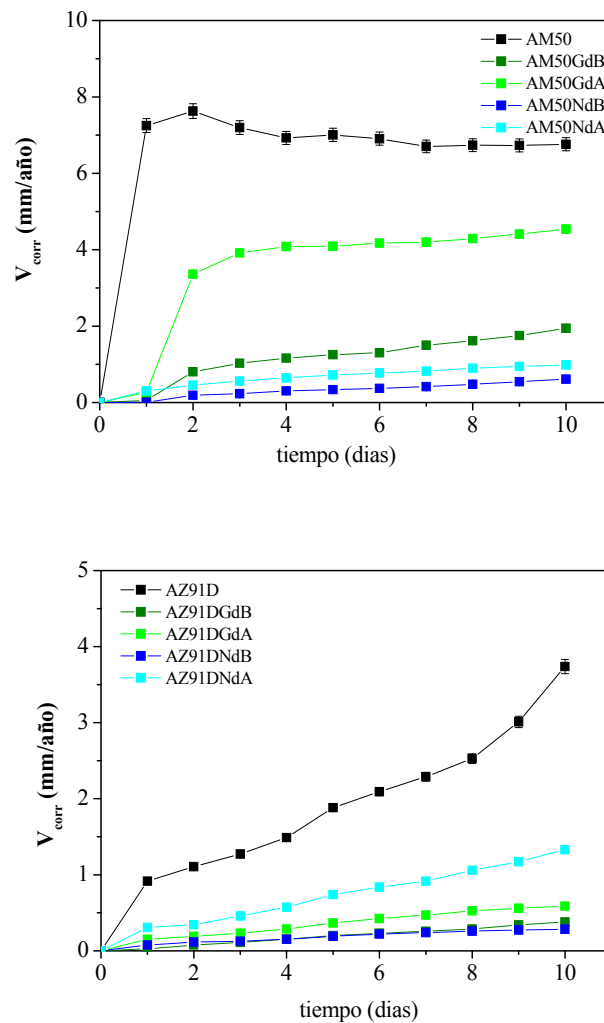


Figura 27. Velocidad de corrosión de las aleaciones objeto de estudio en función del tiempo de inmersión en solución salina al 3,5% NaCl obtenidas a partir de la evolución de hidrógeno.



A partir del cuarto día de inmersión, en las aleaciones con adición de elementos lantánidos, el proceso de corrosión de las aleaciones ocurre prácticamente a velocidad relativamente constante.

La adición de Nd en las aleaciones AM50 y AZ91D resulta ser más favorable que la adición de Gd, aunque si la concentración es alta AM50NdA y AZ91DNdA su efecto resulta ser menos beneficioso.

Finalmente, se observa al analizar los ensayos gravimétricos, una clara reducción del grado de degradación con la adición de elementos lantánidos (Figura 28). No obstante, la adición de Nd a la aleación AM50 revela un ligero ataque localizado en comparación con el mostrado por el Gd. La aleación AZ91D muestra que su deterioro, es principalmente por ataque localizado por picadura, aunque éstas se encuentran uniformemente distribuidas.

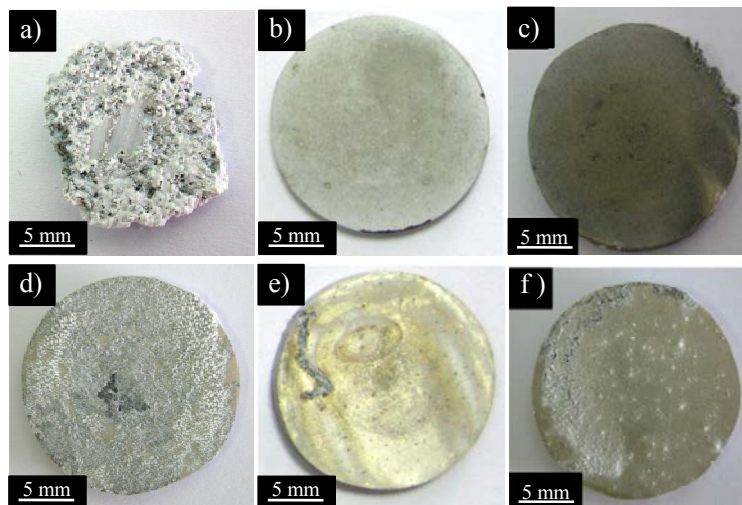


Figura 28. Apariencia superficial de (a) AM50, (b) AM50GdB, (c) AM50NdB, (d) AZ91D, (e) AZ91DGdB y (f) AZ91DNdB después de 10 días de inmersión en solución salina al 3,5% NaCl.

3) Ensayos Electroquímicos

3.1. *Ensayos potenciodinámicos de corriente continua (DC)*

En base a las curvas de polarización realizadas sobre las muestras ensayadas, se determinaron los valores de resistencia a la polarización (R_p) y el intervalo de pasividad ($E_{pic}-E_{corr}$) en función del tiempo de inmersión en solución salina 3,5% NaCl. La Figura



29a, muestra que la adición de Gd o Nd a la aleación AM50 aumenta los valores de la resistencia a la polarización (R_p) progresivamente durante el tiempo de inmersión. En general, los valores de R_p aumentaron de 2-3 veces cuando se adiciona 0,7-1,0%Gd y de 2-10 veces con adiciones de 0,8-1,5%Nd. Esta mejora en su resistencia a la corrosión sugiere bien la formación de una capa de productos de corrosión de carácter protector o que la presencia de estos elementos lantánidos mejoran el grado de pasividad de la capa superficial de la aleación.

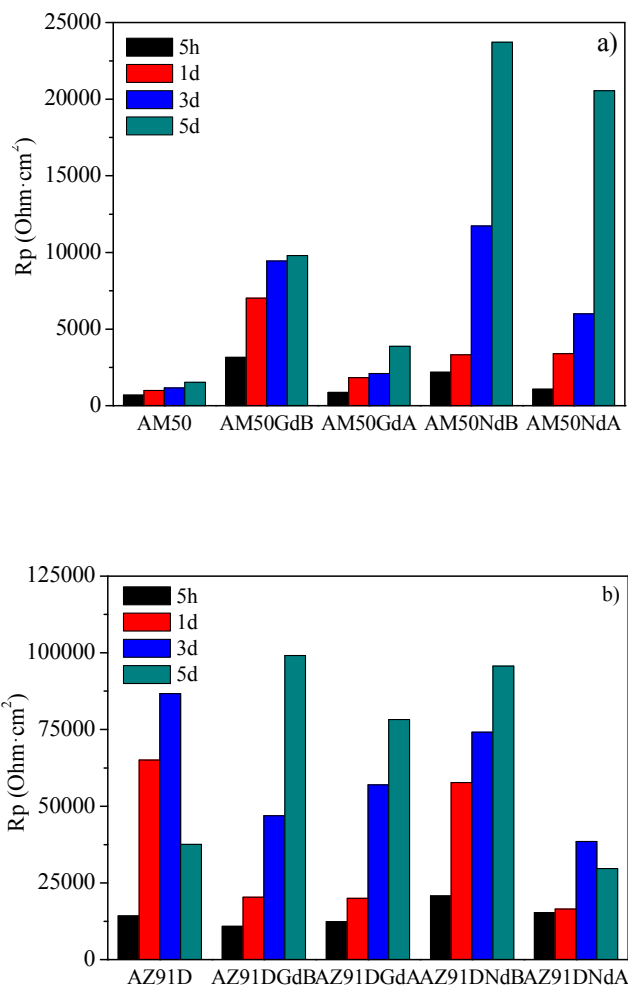


Figura 29. Resistencia a la polarización, R_p , de las aleaciones ensayadas en función al tiempo de inmersión en 3,5% NaCl: a) AM50 y b) AZ91D.

En la Figura 30 muestra que en las aleaciones AM50, la adición de Gd tiene un efecto menos pronunciado sobre el valor de R_p comparado con el Nd, puesto que, solo durante



el primer día de inmersión el valor de R_p crece marcadamente (~ 15 veces) mientras que con la adición de Nd la tendencia creciente de los valores de R_p abarca todo el tiempo de inmersión, lo cual, podría estar asociada una vez más a la capacidad protectora de los productos de corrosión formados cuando el Nd se encuentra presente. A diferencia de lo anterior, en la aleación AZ91D ambos elementos, Gd y Nd, influyen en el valor de R_p casi del mismo modo, manteniéndose un crecimiento gradual durante todo el tiempo de ensayo. Este comportamiento indica, que la presencia de bajas concentraciones de Gd o Nd no afecta favorablemente la resistencia a la corrosión de estas aleaciones Mg-Al.

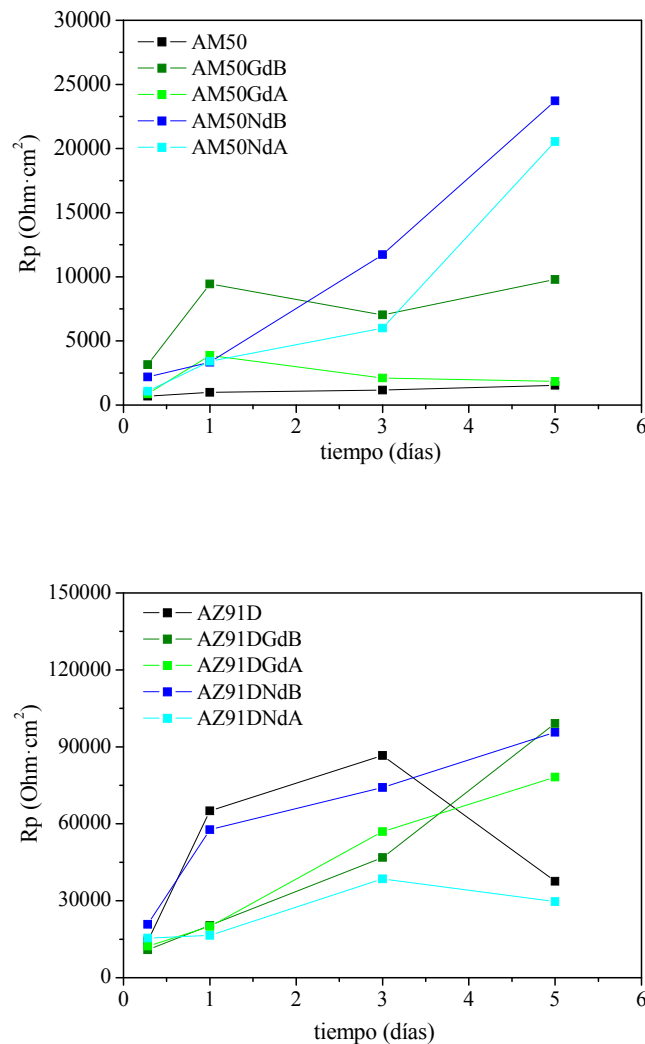


Figura 30. Resistencia a la polarización (R_p) de las aleaciones de AM50 y AZ91D en función al tiempo de inmersión en solución salina 3,5% NaCl.



La Figura 31 muestra el intervalo de pasivación de las aleaciones Mg-Al sin y con adiciones de Gd o Nd obtenidos a partir de las curvas de polarización en función del tiempo de inmersión en solución salina. La adición de los elementos lantánidos Gd o Nd, especialmente en las aleaciones AM50, produce también un incremento gradual en el intervalo de pasivación definido por $E_{pic} - E_{corr}$ durante el tiempo de inmersión, lo cual sugiere una mejora en la pasividad de la película de óxido superficial de estas aleaciones. Sin embargo, para el caso de la aleación AZ91D la adición de elementos lantánidos, resulta ser más favorable el incremento del intervalo de pasividad para tiempos cortos (hasta 1d) de inmersión, lo cual sugiere que la reducción de fase β -Mg₁₇Al₁₂ reduce su efecto barrera a medida que se incrementa el tiempo de inmersión.

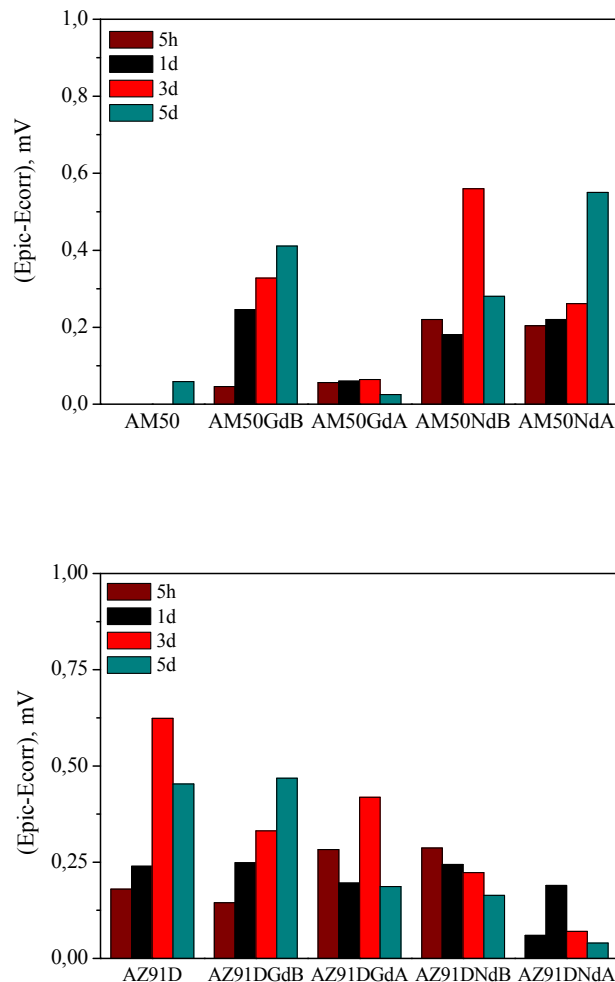


Figura 31. Intervalo de pasividad ($E_{pic} - E_{corr}$) de las aleaciones Mg-Al sin y con adición de Gd o Nd obtenidos de las curvas de polarización.



3.2. Ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

Los diagramas de Nyquist de las diferentes aleaciones de estudio fueron presentados en los artículos publicados y permitieron realizar una comparación directa de la resistencia a la corrosión entre las aleaciones. Los espectros de impedancia fueron similares, exceptuando los diferentes diámetros asignados a las semicircunferencias descrita para cada aleación como una función de la concentración del Gd o Nd y del tiempo de inmersión en solución salina; esta similitud significó que los mecanismos de corrosión fueron semejantes pero con velocidades de corrosión diferentes.

Los diagramas de Bode también son recomendados como diagramas de impedancia estándar, debido a que el ángulo de fase, es un parámetro sensible para indicar la presencia de constantes de tiempo adicionales en el espectro de impedancia, y los valores de impedancia total, Z , se muestran explícitamente.

En las Figuras 32 y 33, se presenta los diagramas de Bode de las aleaciones AM50 y AZ91D con adiciones de Gd o Nd inmersas en solución salina 3,5%NaCl durante 21 días. La adición de Gd o Nd globalmente aumenta aproximadamente de 1-3 veces la impedancia total de la aleación, Z , respecto de las aleaciones sin tratar. Tanto las aleaciones AM50 y AZ91D con y sin adición de Gd o Nd muestran en sus diagramas de Bode una reducción en el valor de Z así como un estrechamiento y desplazamiento del ángulo de fase durante el ensayo, lo cual puede indicar una progresiva degradación de la aleación con el tiempo transcurrido de inmersión. Para el caso de la aleación AM50 la adición de Gd o Nd mantuvo el valor de Z alrededor de $10^3 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ después de 21 días de inmersión, valor que es comparable con el valor de Z observado para la aleación AM50 sin tratar para el primer día de inmersión. La adición de Nd en las aleaciones Mg-Al resultó ser más favorable que la adición de Gd, especialmente en aquellas con concentraciones bajas de elementos lantánidos (0,7-0,8%).

Los diagramas de Bode de las aleaciones estudiadas presentaron formas similares con un ángulo de fase máximo que evidencia la presencia de una constante de tiempo para el control del proceso de corrosión, la cual, podría atribuirse a una distribución no uniforme de reacción superficial favoreciendo la formación de una película parcialmente protectora de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y por tanto asociado al elemento CPE del circuito

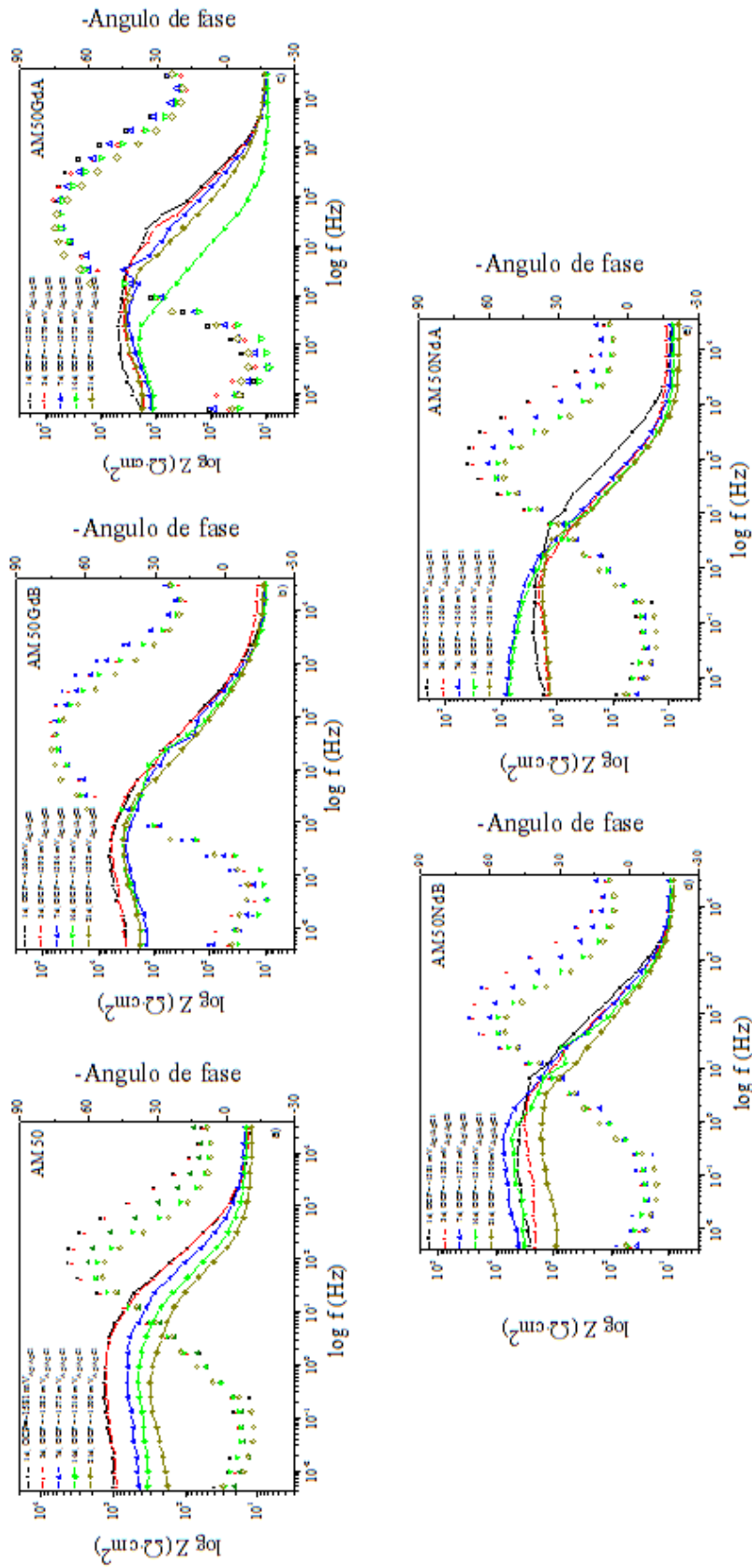


Figura 32. Diagramas de Bode de la aleación AM50 sin y con adición de Gd y Nd en solución salina 3,5% NaCl.

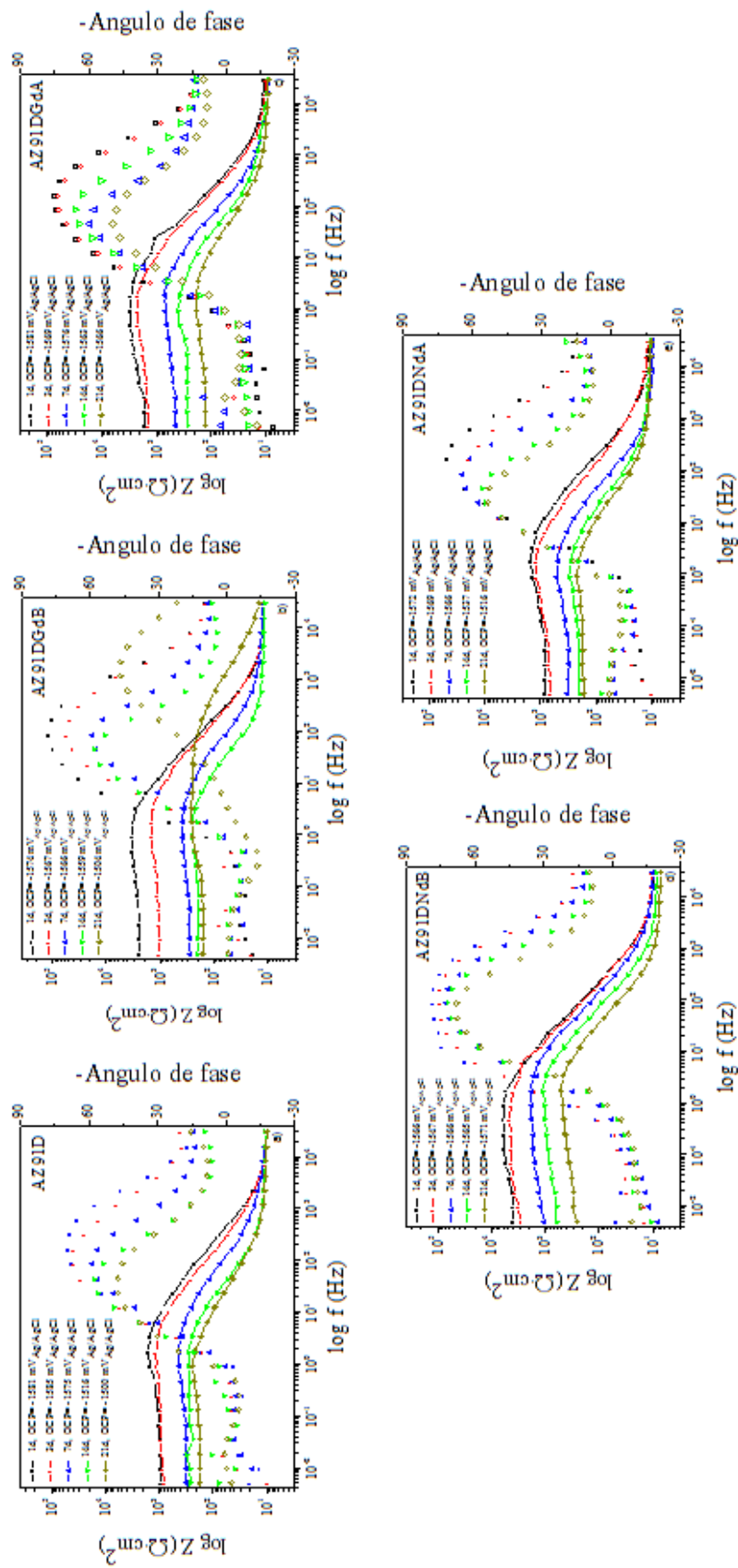


Figura 33. Diagramas de Bode de la aleación AZ91D sin y con adición de Gd y Nd en solución salina 3,5 % NaCl.



equivalente propuesto para simular los datos de impedancia registrados para las diferentes aleaciones estudiadas. Un caso particular se observa, en la aleación AM50NdA, en función al tiempo de inmersión (Figura 34b y c), donde se observa un comportamiento distinto con dos ángulos de fase máximos, a alta y baja frecuencia, asociado a la presencia de dos constantes de tiempo controlantes del procesos de corrosión, CPE_f y CPE_{dl} del circuito equivalente propuesto en ese caso (ver publicaciones del apartado 4.1.1 y 4.1.2). La adición de Gd o Nd en las aleaciones de estudio mejoran el control capacitivo (pendiente de la gráfica Z vs. f) comparados con las aleaciones sin adición, Figura 35 y 36. Esta mejora permite a su vez un incremento del valor de la impedancia total del sistema, Z , asociado a una mayor resistencia a la corrosión y que en función al tiempo de inmersión puede llegar a alcanzar un aumento de hasta un orden de magnitud en el valor de Z .

4) Caracterización de los productos de corrosión

Después de 10 días de inmersión en 3,5% NaCl, las micrografías obtenidas por SEM revelan que la aleación AM50 presenta mayor deterioro por corrosión que la aleación AZ91D. El mejor comportamiento de esta última, probablemente se pueda asociar al mayor contenido de Al. El ataque por corrosión en ambos casos, está asociado a la formación de una capa de productos de corrosión, que presenta zonas localizadas con mayor profundidad de ataque. En general, la adición de Gd o Nd mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la aleación AM50. Asimismo, la adición de 0,7% Gd o 0,8% Nd resulta ser mas favorable para la resistencia a la corrosión que, con adiciones mayores (~1,5% Nd y 0,7-1,4% Gd); apreciándose una mayor extensión y profundidad del ataque localizado para estas últimas concentraciones.

Los ensayos de DRX aplicados a los productos de corrosión de las aleaciones con y sin Nd o Gd, indican que, los principales productos son: brucita ($Mg(OH)_2$) y una mezcla de hidróxidos y carbonatos ($(Mg_{0,833}Al_{0,167})(OH)_2(CO_3)_{0,083}(H_2O)_{0,75}$), estos últimos formados por la reacción del $Mg(OH)_2$ y el CO_2 atmosférico. De ambos, la brucita es el principal producto de corrosión. Los picos de difracción de los productos de corrosión fueron más intensos en las aleaciones sin modificar debido al mayor espesor de la capa de productos de corrosión comparada con el de las aleaciones modificadas con Gd o Nd.

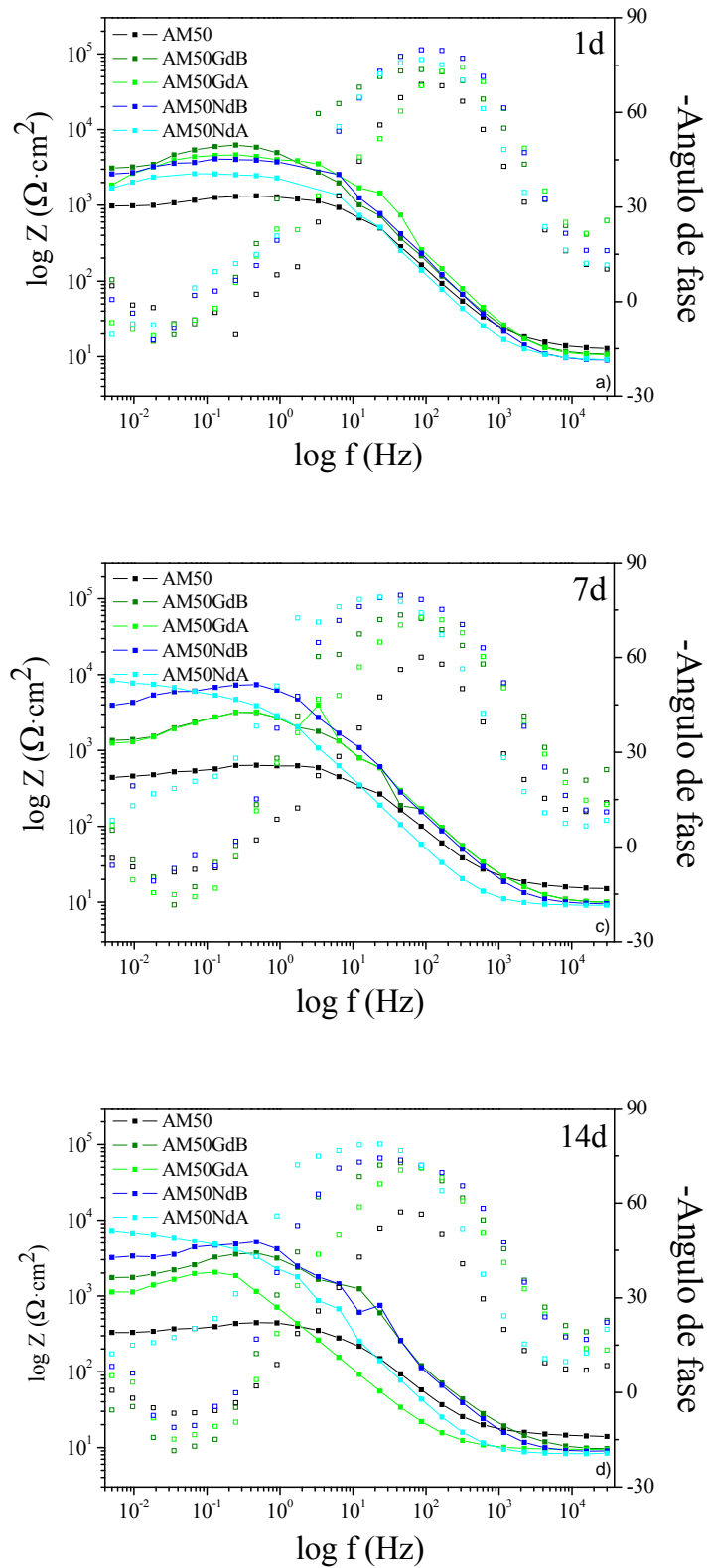


Figura 34. Diagramas de Bode de la aleación AM50NdA en función al tiempo de inmersión en solución salina de 3,5% NaCl.

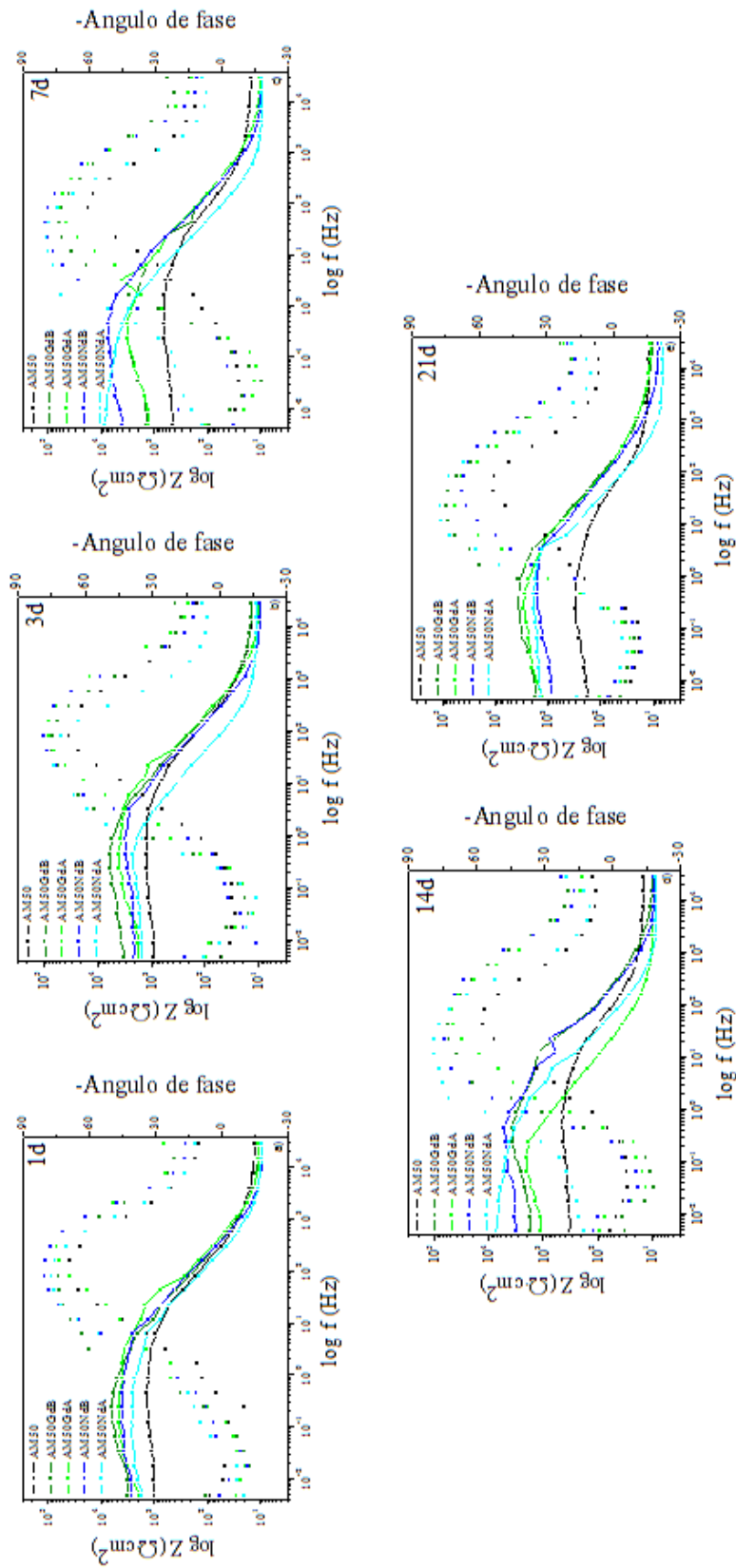


Figura 35. Diagramas de Bode de la aleación AM50 sin y con adición de Gd y Nd en función al tiempo de inmersión en solución salina 3,5% NaCl.

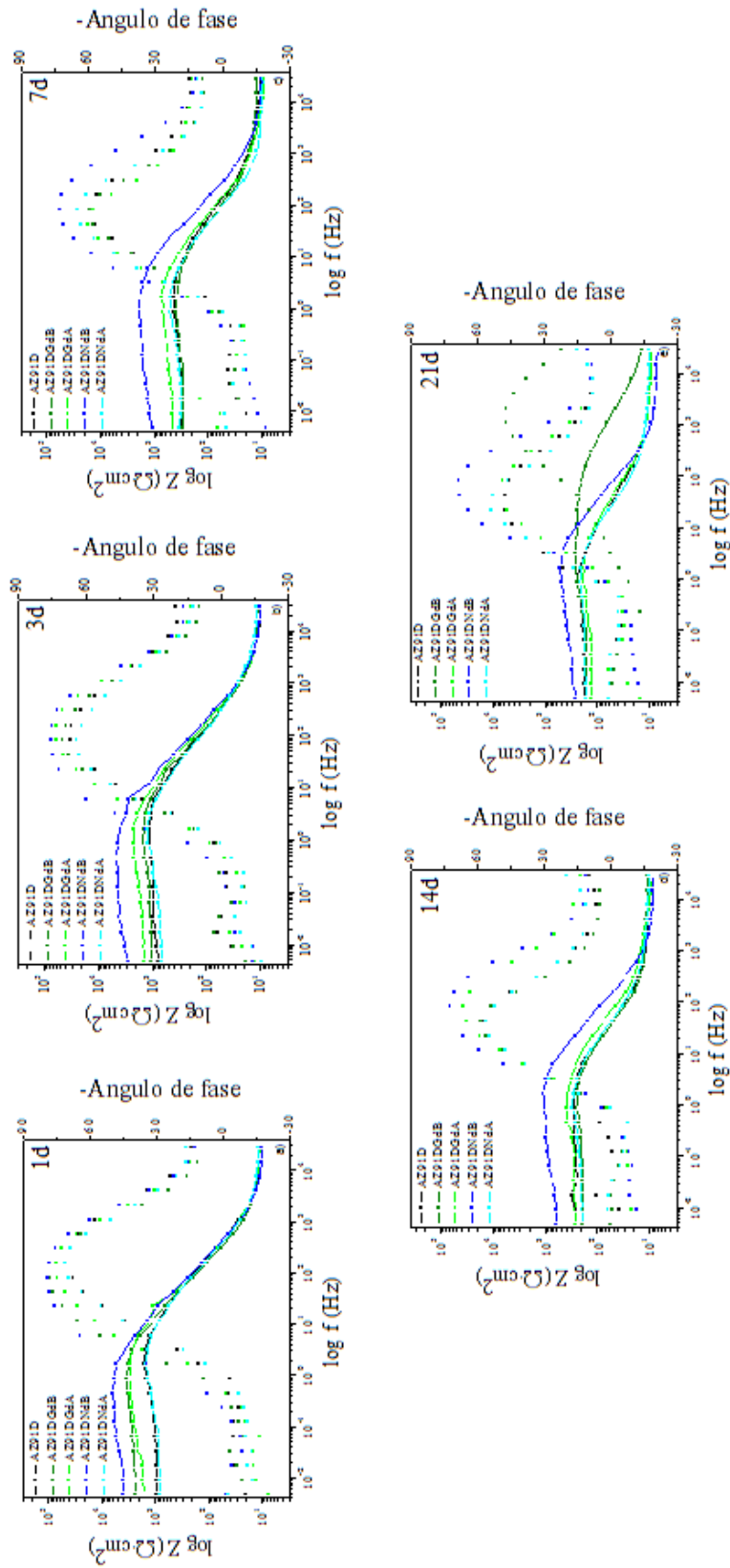


Figura 36. Diagramas de Bode de la aleación AZ91D sin y con adición de Gd y Nd en función al tiempo de inmersión en solución salina 3,5% NaCl.



4.2. CORROSIÓN EN AMBIENTES SIMULADOS

4.2.1. CORROSION BEHAVIOUR OF AZ91D AND AM50 MAGNESIUM ALLOYS WITH Nd AND Gd ADDITIONS IN HUMID ENVIRONMENTS.

[doi:10.1016/j.corsci.2011.10.038](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.038)



4.2.2. Estudio complementario

1) Ensayo de niebla salina

La Figura 37a muestra la variación de las pérdidas de masa, para la aleación AM50, después de 7 días de exposición a un ambiente de niebla salina con diferentes concentraciones de NaCl (0 a 3,5% NaCl). Se puede observar que un aumento de la salinidad aumenta el grado de deterioro por corrosión de la aleación. Concretamente, la aleación AM50 presenta una pérdida de masa de 0,46 mg/cm² para la niebla sin NaCl y una pérdida de masa máxima de 58,92 mg/cm² para una concentración salina de 3,5% NaCl después de 7 días de exposición. La adición de elementos lantánidos a la aleación AM50 disminuye significativamente su pérdida de masa. Esta pérdida de masa se reduce por la adición de Gd a 0,28 mg/cm² (niebla sin NaCl) y a 50,78 mg/cm² (3,5% NaCl) y por la adición de Nd a 0,37mg/cm² y 32,28 mg/cm² para niebla sin NaCl y con 3,5% NaCl respectivamente. También, se puede observar que, cuando la concentración salina es 2,5% NaCl, la adición de 0,7% Nd (AM50NdB) es capaz de reducir la pérdida de masa de la misma aleación sin modificar hasta en 10 veces su valor, probablemente debido a que a dicha concentración salina, la presencia de iones Cl⁻ intensifica el deterioro de la aleación AM50.

La adición de Gd también produce un incremento acelerado en la pérdida de masa de las aleaciones a partir del 1,0% NaCl y del 2,0% en el caso de la adición de Nd; mientras que la aleación AM50 sin modificar el aumento de la pérdida de masa se produce cuando la concentración de NaCl excede el valor de 0,5%, lo cual indica que, la capacidad protectora de la capa de productos de corrosión en cada una de estas aleaciones desaparece cuando se alcanzan determinadas concentraciones límite de iones Cl⁻ en cada caso.

La aleación AZ91D muestra un comportamiento similar al de la aleación AM50, un incremento en la pérdida de masa en función de la salinidad aunque con valores en un orden de magnitud menores, Figura 37b. La adición de Gd o Nd en estas aleaciones tiene un efecto contrario al mostrado en la aleación AM50, se observa un aumento en la pérdida de masa después de 7 días de inmersión para las diferentes concentraciones de NaCl en la niebla (0-3,5%). Este hecho puede asociarse a la reducción de la cantidad de



fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ debido a que la formación de compuestos intermetálicos Al-Nd o Al-Gd disminuye la cantidad de Al en la matriz $\alpha\text{-Mg}$.

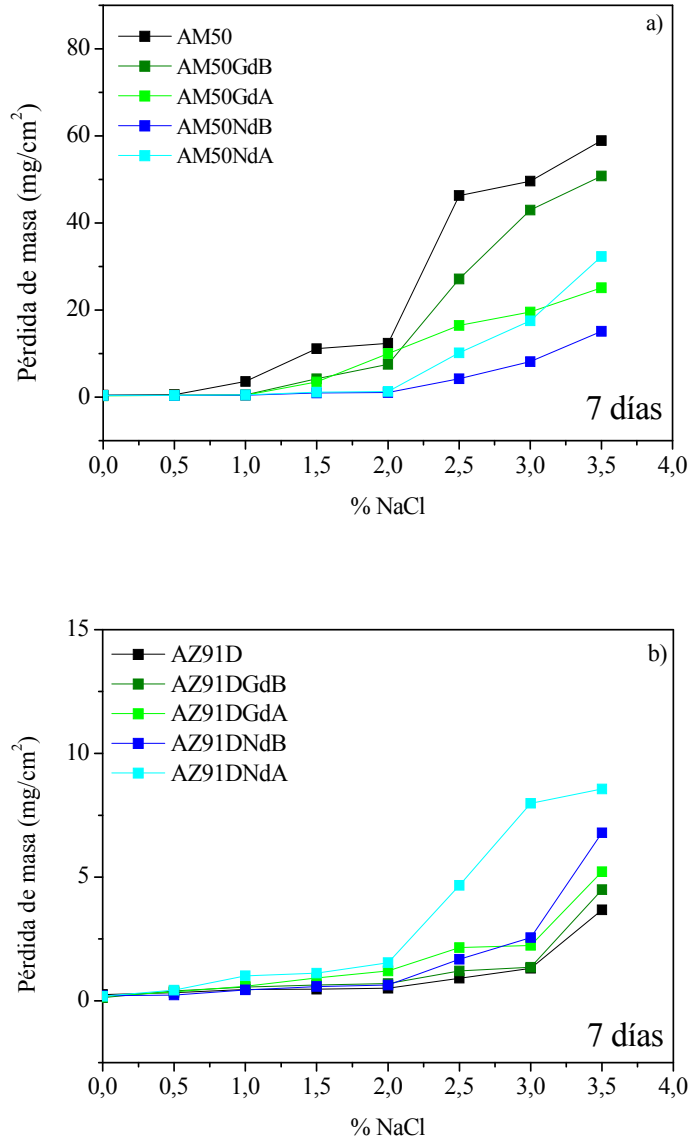


Figura 37. Variación de la pérdida de masa de las aleaciones: (a) AM50 y (b) AZ91D sin y con adición de elementos lantánidos expuestas a distintas concentraciones de niebla salina (0 a 3,5% NaCl).

Las Figuras 38 (a y b) muestran comparativamente, las velocidades de corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D sin modificar y modificadas con Nd o Gd respectivamente, expuestas en una atmosfera de niebla salina durante 7 días y con diferentes concentraciones de NaCl a $35\text{ }^\circ\text{C} \pm 1$.

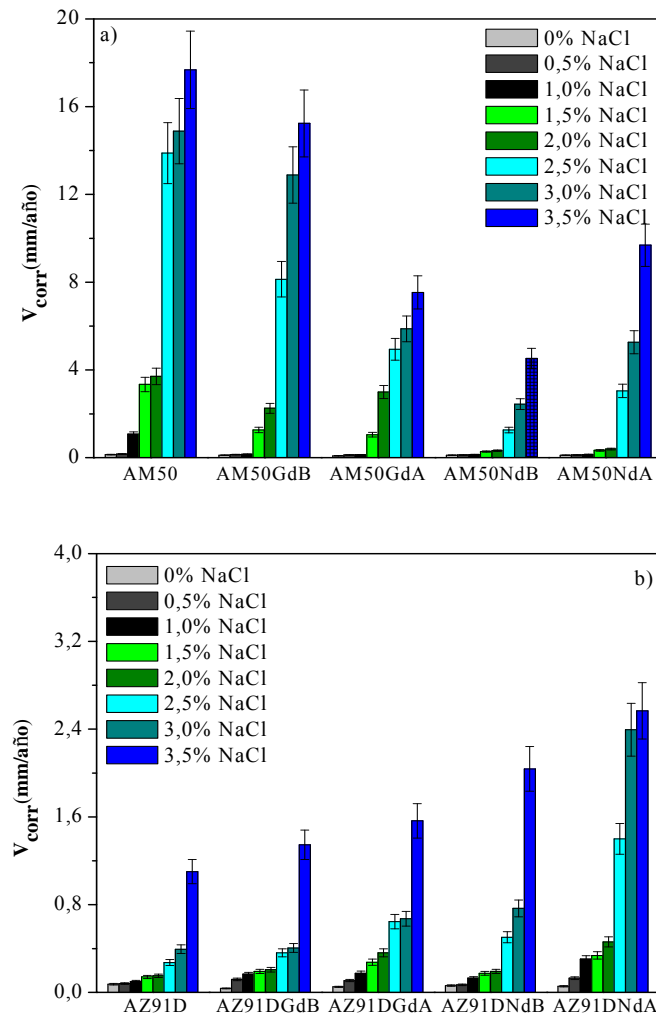


Figura 38. Velocidad de corrosión de la aleación: a) AM50 y b) AZ91D con y sin adición de Nd y Gd expuestas a niebla salina con diferentes concentraciones de niebla salina (0-3,5% NaCl).

Considerando que la velocidad de corrosión del magnesio químicamente puro y de sus aleaciones comerciales en agua de mar no exceden significativamente el valor de 0,30 mm/año [81] y que los materiales con una velocidad de corrosión comprendidos entre 0,5 y 1,0 mm/año suelen ser clasificados como materiales que presentan “satisfactoria” resistencia a la corrosión [82], una velocidad de corrosión de 0,5 mm/año puede usarse como referencia para indicar una buena resistencia a la corrosión para las aleaciones de estudio. En la Figura 38a, se puede observar que la adición de Gd en la aleación AM50 mejora su resistencia a la corrosión hasta valores tales que pueda utilizarse en ambientes salinos hasta con el doble o cuatro veces mayor



de salinidad (1,0% NaCl frente al 0,5% NaCl de la aleación AM50 sin adición de Gd y 2,0% NaCl frente al 1,0% NaCl de la aleación AM50 sin la adición de Nd).

Concentraciones de niebla salina superiores al 2,0% NaCl conducen a una elevada degradación de los materiales estudiados. Este efecto es significativamente más intenso en la aleación sin elementos lantánidos. En todo caso, la adición de Gd o Nd a la aleación AM50 reduce la velocidad de corrosión, al menos, a valores de la mitad o un tercio respectivamente, cuando se expone a atmósferas con elevada concentración salina.

En la Figura 38b, se observa que la aleación AZ91D tiene mejor resistencia a la corrosión comparada con las aleaciones modificadas con adiciones de Gd o Nd a distintas concentraciones de NaCl, lo que muestra que la adición de Gd o Nd no mejora la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D. Asimismo, la aleación AZ91D puede utilizarse en concentraciones de niebla salina de hasta 3,0% NaCl.

En general, los resultados del ensayo de niebla salina muestran que el ataque corrosivo en todas las aleaciones aumenta con el incremento en la concentración de NaCl, debido a que el aumento de la concentración de iones Cl^- favorece la ruptura de la capa pasiva de las aleaciones dando lugar a una velocidad de corrosión mayor, especialmente cuando se alcanza una concentración límite.

La Tabla 16 muestra las correlaciones de los datos gravimétricos en función de la concentración de NaCl, ajustadas a una relación lineal ($y = b \cdot z$; y (mg cm^{-2}), z (%NaCl)). Todas las aleaciones ensayadas mostraron dos diferentes respuestas en función de la concentración de NaCl. Para concentraciones superiores a 1% o 2% NaCl los valores de las constantes, en general fueron de ~10 a 40 veces mayores que los alcanzados a concentraciones inferiores de NaCl. La aleación AM50 sin modificar comparada con la aleación AZ91D presenta una pendiente 4,5 veces mayor en 3,5% NaCl después de 7 días de inmersión, lo cual indica una mayor resistencia de esta última aleación, probablemente debido a la mayor concentración de Al y la presencia de fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ presente en la aleación. La adición de Gd o Nd en la aleación AZ91D no aporta protección significativa. Entre las aleaciones base AM50 estudiadas, la



aleación AM50NdB fue la aleación que mostró una menor pendiente para concentraciones altas de NaCl, así como, una mayor resistencia a la corrosión que las aleaciones con Gd.

Tabla 16. Leyes cinéticas de las aleaciones ensayadas a diferentes concentraciones de NaCl en niebla salina después de 7 días de exposición.

Material	Correlación lineal: $y = b \cdot z$; [y (mg cm ⁻²), z (% NaCl)]		r ²
AM50	$y = 0,17 z$	$0 \leq z \leq 0,5$	1,00
	$y = 21,59 z$	$0,5 \leq z \leq 3,5$	0,89
AM50GdB	$y = 0,14 z$	$0 \leq z \leq 1,0$	0,91
	$y = 22,12 z$	$1,0 \leq z \leq 3,5$	0,92
AM50GdA	$y = 0,15 z$	$0 \leq z \leq 1,0$	0,70
	$y = 10,17 z$	$1,0 \leq z \leq 3,5$	0,99
AM50NdB	$y = 0,38 z$	$0 \leq z \leq 2,0$	0,81
	$y = 9,19 z$	$2,0 \leq z \leq 3,5$	0,94
AM50NdA	$y = 0,51 z$	$0 \leq z \leq 2,0$	0,81
	$y = 20,06 z$	$2,0 \leq z \leq 3,5$	0,96
AZ91D	$y = 0,31 z$	$0 \leq z \leq 3,0$	0,78
	$y = 4,71 z$	$3,0 \leq z \leq 3,5$	1,00
AZ91DGdB	$y = 0,38 z$	$0 \leq z \leq 3,0$	0,92
	$y = 6,27 z$	$3,0 \leq z \leq 3,5$	1,00
AZ91DGdA	$y = 0,52 z$	$0 \leq z \leq 2,0$	0,98
	$y = 2,42 z$	$2,0 \leq z \leq 3,5$	0,71
AZ91DNdB	$y = 0,24 z$	$0 \leq z \leq 2,0$	0,93
	$y = 3,86 z$	$2,0 \leq z \leq 3,5$	0,78
AZ91DNdA	$y = 0,67 z$	$0 \leq z \leq 2,0$	0,96
	$y = 4,88 z$	$2,0 \leq z \leq 3,5$	0,90

2) Caracterización de los productos de corrosión.

Las Figuras 39 y 40 muestran la morfología superficial de las aleaciones ensayadas después de su exposición durante 7 días a una atmósfera de niebla sin sal y con 3,5% NaCl. Se puede observar que cuando la niebla no lleva NaCl la superficie de las aleaciones está totalmente cubierta por una ligera capa de productos de corrosión, probablemente de Mg(OH)₂.

El aumento de la concentración de NaCl en la niebla salina favorece la degradación de la aleación AM50, asociada al crecimiento de una gruesa capa de productos de corrosión, que con el tiempo se agrieta y tiende a desprenderse. La adición de Gd o Nd

reduce drásticamente el grado de deterioro. Particularmente, con la adición de Nd se consigue una reducción de hasta un 50%.

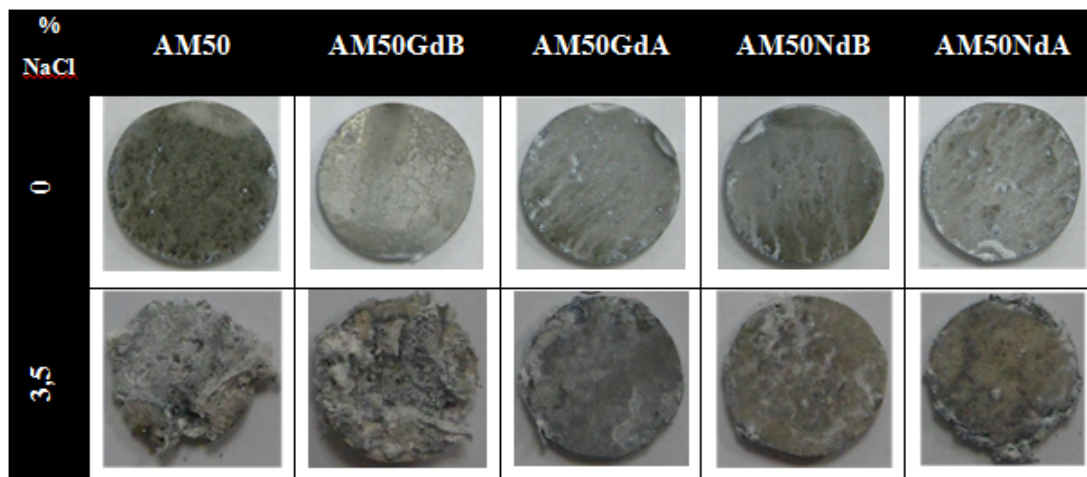


Figura 39. Morfología superficial de la capa de productos de corrosión de las aleaciones AM50 ensayadas después de 7 días de exposición en niebla salina (0% y 3,5% NaCl).

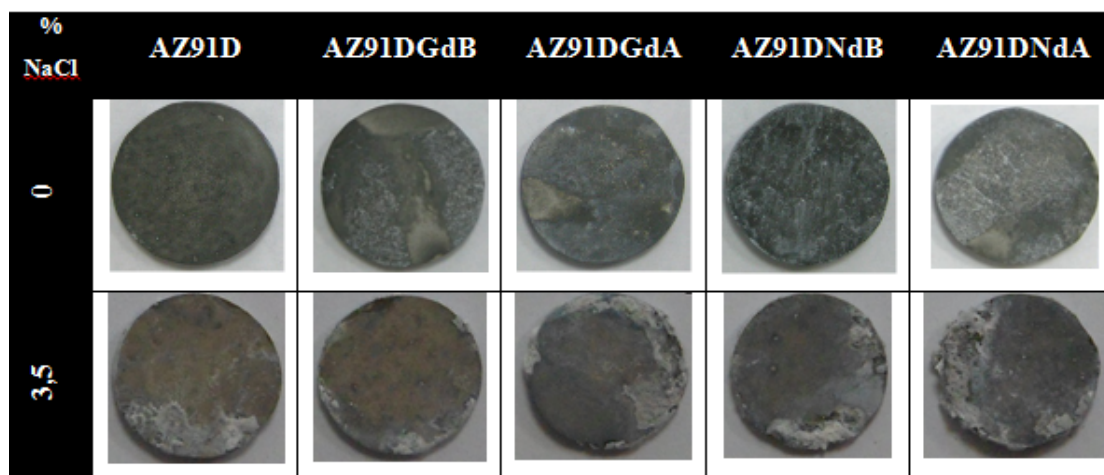


Figura 40. Morfología superficial de la capa de productos de corrosión de las aleaciones AZ91D ensayadas después de 7 días de exposición en niebla salina (0 y 3,5% NaCl).

En la aleación AZ91D se puede observar que la intensidad de ataque de la solución salina es menor y que en las aleaciones que contienen Gd o Nd, se observa la formación de productos de corrosión de color gris, preferencialmente en los bordes de las muestras sometidas a 3,5% NaCl. La aleación AZ91D con adiciones de Gd o Nd presenta una mayor cantidad de productos de corrosión que la aleación sin modificar; lo que evidencia una vez más que, a mayores concentraciones de lantánidos no se mejora el comportamiento a la corrosión de la aleación AZ91D. De nuevo, se pone de manifiesto



que la reducción de la cantidad de fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ disminuye el grado de protección de estas aleaciones.

Las Figuras 41 y 42 muestran la sección transversal obtenidas por MEB de las aleaciones ensayadas después de 7 días de exposición a una atmósfera de niebla salina de 3,5% NaCl.

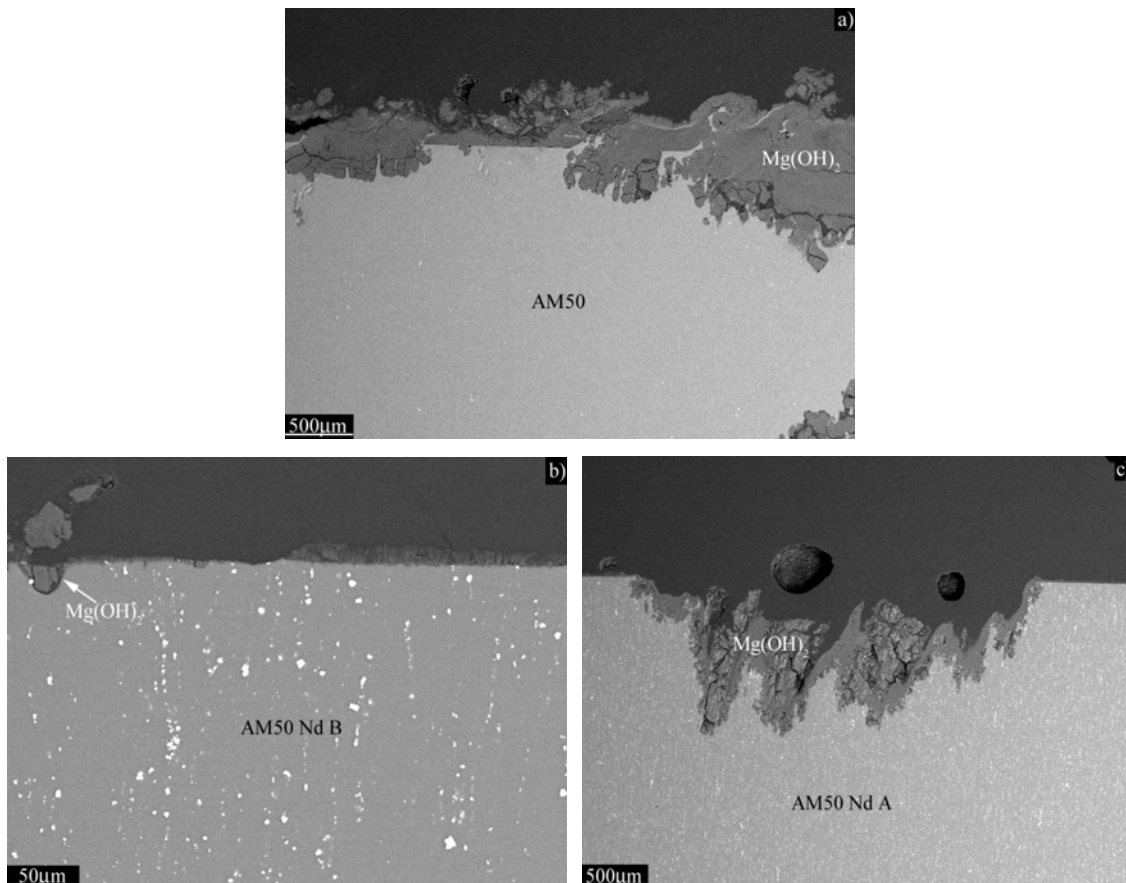


Figura 41. Morfología BSE de la sección transversal de las aleaciones: a) AM50, b) AM50NdB y c) AM50NdA después de 7 días de exposición en cámara de niebla salina 3,5% NaCl.

La aleación AM50 presenta un elevado grado de deterioro con un espesor aproximado de la capa de productos de corrosión entre 725 y 1100 μm , Figura 41a. La adición de pequeñas cantidades de Gd o Nd disminuye drásticamente el grado de corrosión probablemente asociado a la disminución de la intensidad del par galvánico formado entre las inclusiones Al-Mn y la matriz $\alpha\text{-Mg}$, debido a la formación de intermetálicos Al-Mn-Nd o Al-Mn-Gd, Figura 41b. La adición de Gd o Nd en cantidades elevadas (1,4%) hace que el exceso de estos elementos lantánidos retire Al de la matriz

generando débiles pares galvánicos adicionales por la formación de compuestos intermetálicos Al_2Nd o Al_2Gd , Figura 41c.

La intensidad de ataque por corrosión en la aleación base AZ91D es menor a la observada en la aleación AM50, la capa de productos de corrosión alcanzó $\sim 100\ \mu\text{m}$, Figura 42a. Asimismo, la adición de Gd o Nd en bajas y altas concentraciones, Figuras 42 (b y c), producen un efecto contrario al de la aleación anterior, probablemente debido a la reducción de la cantidad de fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ como consecuencia de la formación de compuestos intermetálicos Al-Mn-Gd(Nd) y $\text{Al}_2\text{-Gd(Nd)}$.

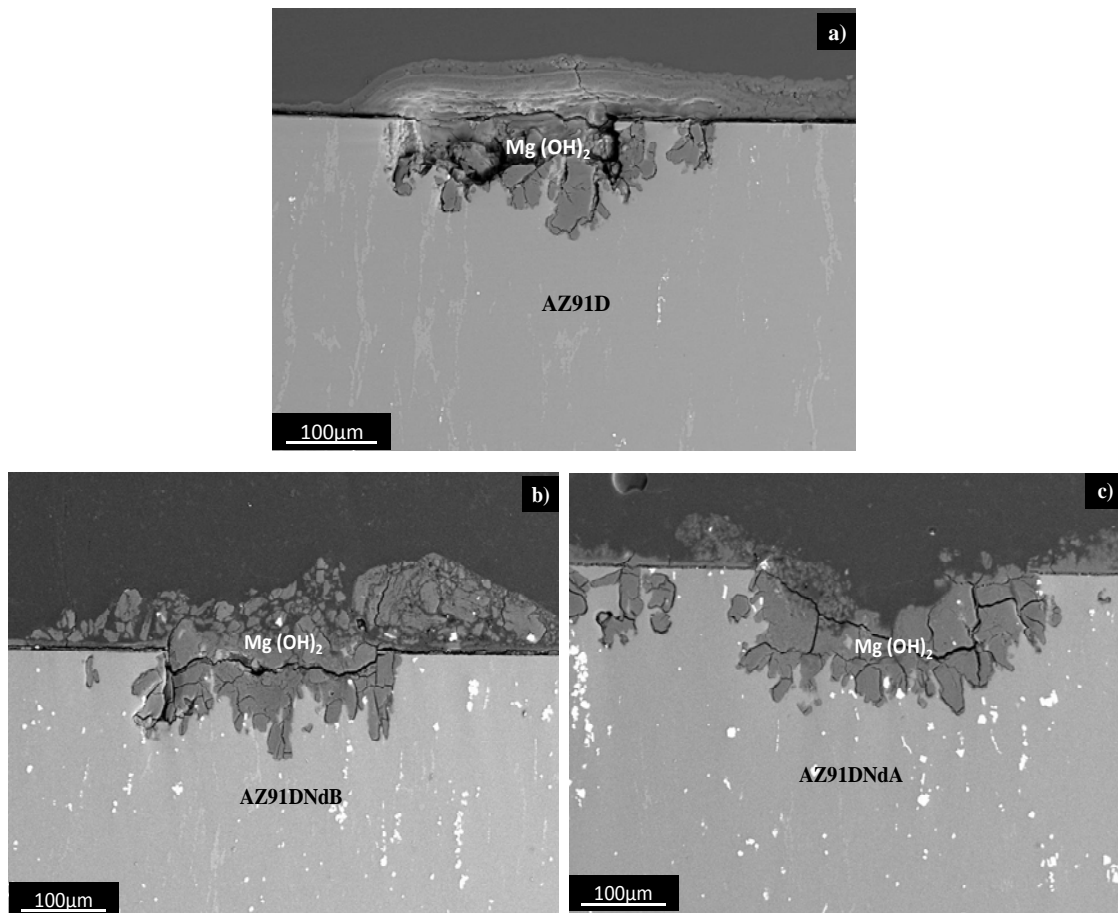


Figura 42. Morfología BSE de la sección transversal de las aleaciones: a) AZ91D, b) AZ91DNdB y c) AZ91DNdB después de 7 días de exposición en cámara de niebla salina 3,5% NaCl.

La Figura 43 muestra la morfología MEB de la sección transversal y el mapa de rayos X correspondientes a los elementos Mg, O y Al de la aleaciones AM50, Figuras 43 (a-d), después de 7 días de exposición a la niebla salina con 3,5% NaCl. Se observa que la



capa de corrosión está formada fundamentalmente por óxidos de Mg, probablemente $Mg(OH)_2$.

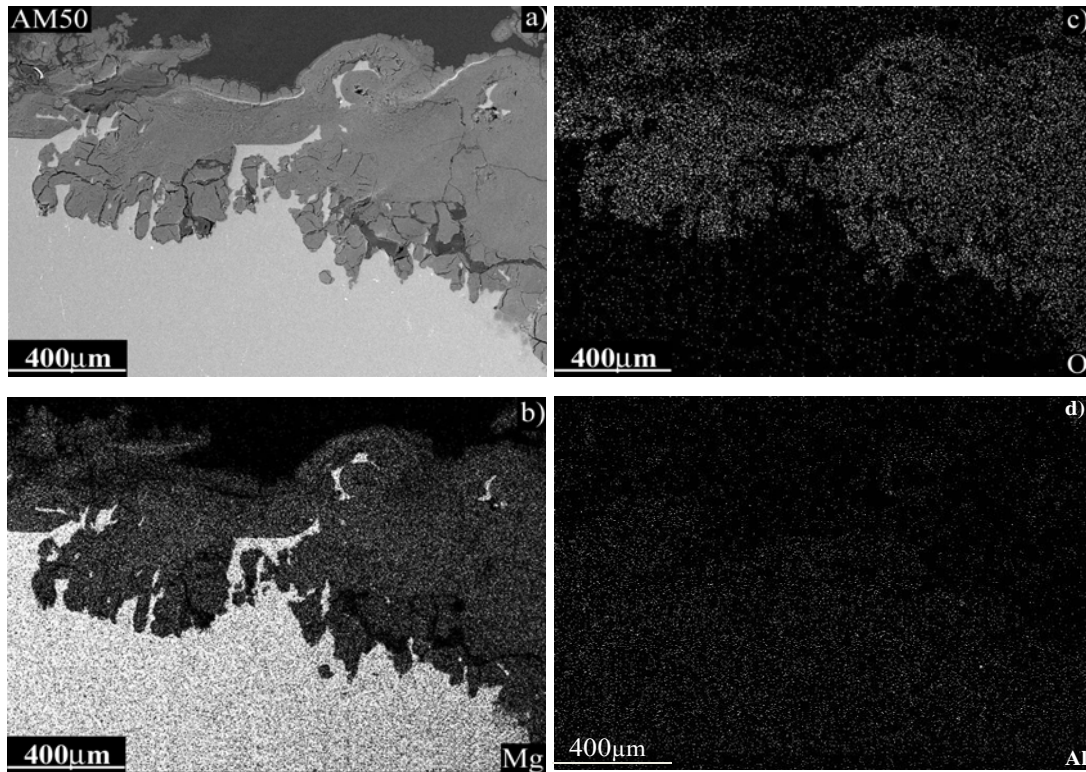


Figura 43. Morfología BSE de la sección transversal de la aleación: a) AM50 y mapa de rayos X de los elementos: b) Mg, c) O y d) Al tras 7 días de exposición en cámara de niebla salina 3,5% NaCl.

Los difractogramas de RX de incidencia rasante (1°) de la capa de productos de corrosión de las aleaciones ensayadas después de 7 días de exposición a una niebla salina con una concentración de 3,5% NaCl mostrados en la Figura 44 (a y b) para las aleaciones base AM50 y AZ91D, revelan que el producto de corrosión es fundamentalmente de brucita ($Mg(OH)_2$) y también se detecta la presencia de carbonatos, concretamente hidromagnesita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$), siendo el producto mayoritario cuando el Gd o Nd está presente en la aleación.

Es sabido que el CO_2 atmosférico puede combinarse con las capas más superficiales de brucita para formar carbonatos de ligero carácter protector. Por tanto, el mayor espesor de la brucita formada como producto de corrosión en la aleación AM50 respecto al formado en aquellas con adiciones de Gd o Nd sugiere su menor carácter protector. Caso contrario, ocurre para la aleación AZ91D respecto de aquellas con adición de Gd o



Nd en donde se observa que dichas adiciones no mejoran su resistencia a la corrosión en medio salino.

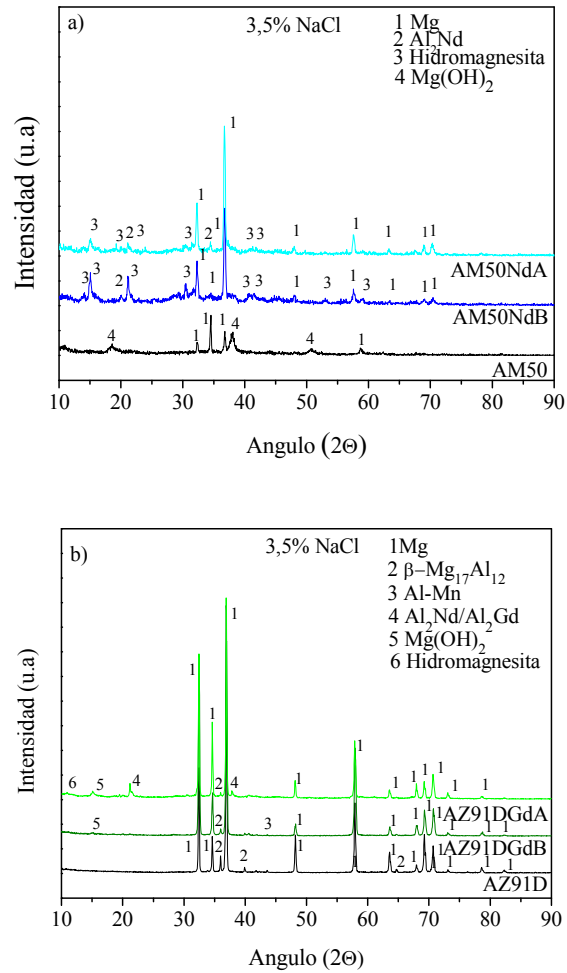


Figura 44. DRX(1°) de las aleaciones ensayadas a) AM50 y b) AZ91D después de 7 días de exposición en niebla salina con 3,5% NaCl.



4.2.3. Estudio comparativo de los resultados obtenidos de los ensayos de Humedad y Niebla Salina

1) Caracterización Microestructural

Los ensayos complementarios realizados usando DRX y MET revelaron que la aleación AM50 contiene intermetálicos Al-Mn, tales como $Al_{10}Mn_3$. Los intrmetálicos Al-Mn ocupan $\sim 0,2\%$ del área de la muestra, mientras que la presencia de fase $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ representa sólo un $0,5\%$. Un porcentaje mucho mayor de fase $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ está presente en la aleación AZ91D ($\sim 7\%$), debido principalmente al mayor contenido de Al en comparación con la aleación AM50.

La adición de Nd o Gd en la aleación AM50 reduce el porcentaje de fase $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ en $0,1-0,2\%$. Cuando se tiene una concentración de $0,8\%$ Nd las inclusiones del tipo Al-Mn-Nd están mayoritariamente presentes y si el Nd adicionado se eleva a $1,5\%$, se forman además partículas Al_2Nd . Los intermetálicos que contienen Nd, llegan a alcanzar cantidades de $1,3\%$ del área en AM50NdB y del $2,2\%$ del área en AM50NdA. Una microestructura similar fue observada con las adiciones de Gd, alcanzando $1,2\%$ del área en la aleación AM50GdB y $1,3\%$ del área en la aleación AM50GdA.

En la aleación AZ91D la adición de lantánidos provocó una reducción de la fase $\beta-Mg_{17}Al_{12}$, de hasta el $2,6\%$ del área en la aleación AZ91DNdA. Los principales compuestos intermetálicos encontrados fueron Al-Mn-Nd y Al_2Nd los cuales están presentes en un $0,3-0,6\%$ del área en las aleaciones que contienen Nd; y Al-Mn-Gd y Al_2Gd en $1,2-2,1\%$ del área en aquellas con Gd. Al igual que para las aleaciones AM50, los intermetálicos Al_2Nd o Al_2Gd se forman solo para altas concentraciones de Gd o Nd.

2) Medidas Gravimétricas en Ensayos de Humedad y Niebla Salina

La Figura 45a muestra la variación de la velocidad de corrosión (mm/año), para la aleación AM50, después de 28 días de exposición en un ambiente de humedad controlada ($98\%H.R.$ a 50 ± 1 °C) y después de 7 días de exposición en niebla salina a diferentes concentraciones de NaCl ($0-1,5\%$ a 35 ± 1 °C). Se puede observar que, la velocidad de corrosión de las muestras ensayadas en niebla sin salinidad (0% NaCl), es ~ 2 órdenes de magnitud superiores a las velocidades de corrosión alcanzadas bajo



condiciones de humedad, probablemente debido a que bajo estas condiciones corrosivas de ensayo, se produce la eliminación de la capa límite en contacto con la superficie de las muestras favoreciendo la eliminación de los productos de corrosión. La presencia de salinidad en un 0,5% NaCl provoca un aumento en la velocidad de corrosión de ~20% respecto a la velocidad de corrosión en atmósferas con elevado grado de Humedad Relativa. Cuando la concentración salina es 1,0 % se produce una elevada degradación de la aleación. Esta disminución de la resistencia a la corrosión puede estar asociada al efecto más intenso de los pares microgalvánicos formados por partículas Al-Mn y fase β -Mg₁₇Al₁₂ frente a la matriz α -Mg, debido al incremento de la conductividad respecto a la niebla sin NaCl. Concentraciones superiores a la salinidad límite (0,5% NaCl), provoca una elevada intensidad de corrosión de la aleación AM50 sin modificar, debido a que la presencia de iones Cl⁻ rompe con facilidad su capa pasiva y favorece que la velocidad de corrosión aumente significativamente.

En ambos ensayos realizados, tanto en cámara de niebla salina como climática, la adición de Gd o Nd mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación AM50 sin modificar, probablemente debido a la presencia de intermetálicos que contiene elementos lantánidos, Al-Mn-Nd o Al-Mn-Gd. En general, la aleación AM50NdB con 0,7% Nd resulta ser la aleación con mayor resistencia a la corrosión para las condiciones de niebla y humedad citadas. La adición de Gd o Nd en cantidades elevadas (1,4%) hace que el exceso de estos elementos lantánidos retiren el Al de la matriz generando débiles pares galvánicos adicionales por la formación de compuestos intermetálicos Al₂Nd o Al₂Gd.

A diferencia de la aleación AM50, en la Figura 45b, se puede observar que la velocidad de corrosión de las muestras AZ91D ensayadas en niebla sin salinidad (0% NaCl), son sólo ~1 orden de magnitud superior a las velocidades de corrosión alcanzadas bajo condiciones de humedad. En general, en ambos ensayos se verifica que la adición de Gd o Nd no mejora la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D.

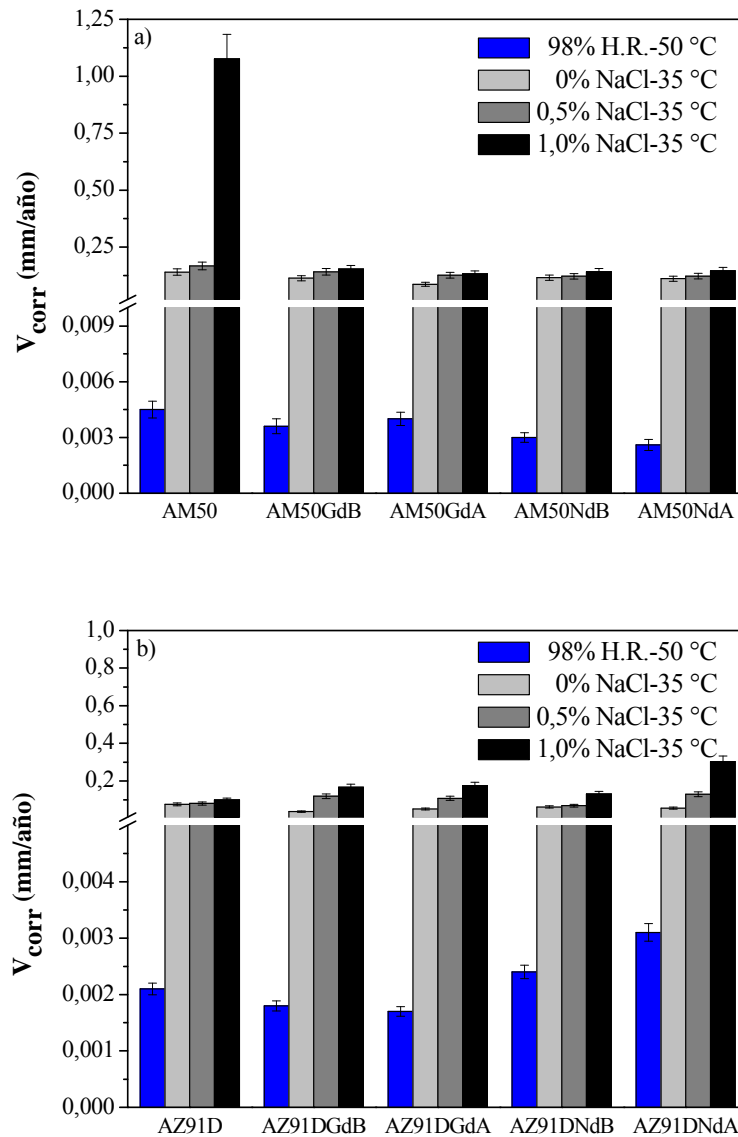


Figura 45. Velocidad de corrosión de la aleación: a) AM50 y b) AZ91D con y sin adición de Gd y Nd después de 7 días de exposición en humedad controlada y niebla salina.

Cuando las concentraciones salinas son 0,5 y 1% NaCl el deterioro de las aleaciones con adiciones de Gd o Nd es evidente y puede llegar a triplicar los valores de velocidad de corrosión de la aleación AZ91D sin modificar (AZ91DNdA en niebla salina al 1,0%NaCl). Un caso parecido ocurre para la aleación con Nd bajo condiciones de humedad. Este comportamiento desfavorable para la mejora en la resistencia a la corrosión de las aleaciones AZ91D con adiciones de Gd o Nd, en ambos ensayos, puede atribuirse a que la presencia de elementos lantánidos reduce un 4,4% la fracción de área



de la fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ en la aleación AZ91DGdA y un 2,6% en la aleación AZ91DGdB comparada con la fracción presente en la aleación sin modificar, $\sim 7,1\%$ formándose compuestos intermetálicos más nobles $Al_2Gd, Al_2Nd, Al-Mn-Nd$ y $Al-Mn-Gd$.

3) Caracterización de los productos de corrosión

De la comparación de las morfologías de ataque superficial de las aleaciones ensayadas después de su exposición durante 28 días a una atmósfera de humedad controlada (98% H.R. a 50 ± 1 °C) y 7 días de exposición en niebla salina a diferentes concentraciones de NaCl (0-1,5% a 35 ± 1 °C), se puede indicar que, en las aleaciones sin modificar, la aleación AZ91D presenta una degradación superficial menor a la mostrada por la aleación AM50 debido al mayor contenido de Al en su fase α -Mg y que la fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ actúa como una barrera física frente al ataque por corrosión.

Asimismo, la adición de Gd o Nd en las aleaciones Mg-Al, favorece la reducción de la velocidad de corrosión en la aleaciones AM50 en comparación con la AZ91D, en donde la presencia de estos elementos lantánidos es mas bien perjudicial porque aumenta su velocidad de corrosión. La apariencia superficial de las aleaciones AM50 en ambos ensayos, revelan este efecto favorable respecto a la aleación base. El efecto perjudicial antes mencionado para la aleación AZ91D, es perceptible también por la apariencia superficial de las muestras que contienen Gd o Nd, las cuales exhiben productos de corrosión visibles comparadas contra la superficie aparentemente libre de productos de corrosión de la aleación base.

Los principales productos de corrosión encontrados al término de ambos ensayos están basados en brucita, $(Mg(OH)_2)$ y carbonatos, especialmente, la hidromagnesita $(Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O)$.



4.3. CORROSIÓN GALVÁNICA

1) Ensayos de Corrosión Galvánica de las aleaciones de Mg frente a acero (F111) y Al (AA2011)

La Figura 46, muestra la variación del potencial de circuito abierto E_{OCP} de las aleaciones estudiadas en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl y pH 6,5-7,2. Se puede observar, que las aleaciones F111 y AA2011 muestran potenciales menos activos que las aleaciones Mg-Al estudiadas. En los primeros minutos de inmersión, se registraron los valores de $\sim -0,48V_{Ag/AgCl}$ para la aleación F111 y $\sim -0,85V_{Ag/AgCl}$ para la aleación AA2011; después de 5 horas de inmersión, los potenciales se estabilizaron en $-0,66$ y $-0,63 V_{Ag/AgCl}$, respectivamente, Figura 46a.

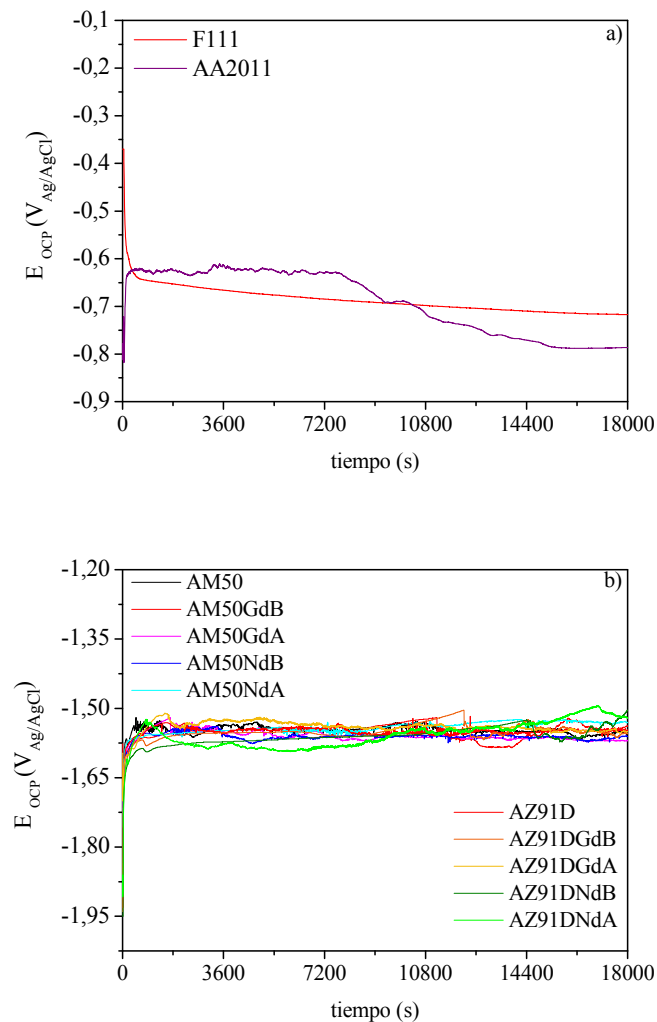


Figura 46. E_{OCP} de todas las aleaciones estudiadas: a) F111 y AA2011 y b) aleaciones de Mg en función del tiempo de inmersión en solución salina 3,5% NaCl.



Asimismo, en la Figura 46b se observa que los valores de E_{OCP} de las aleaciones Mg-Al inicialmente se elevaron rápidamente y posteriormente alcanzaron estabilidad, $-1,60$ y $-1,70 V_{Ag/AgCl}$ en la primera media hora y $\sim -1,60 V_{Ag/AgCl}$, al término de 5h de inmersión, este comportamiento puede indicar que la película superficial fue atacada inicialmente por los iones Cl^- que luego es pasivada con el producto de corrosión formado [83].

En la Figura 47 se muestran las curvas de polarización de cada elemento del par galvánico después de 5h de inmersión en solución salina con 3,5% NaCl y pH 6,5-7,2.

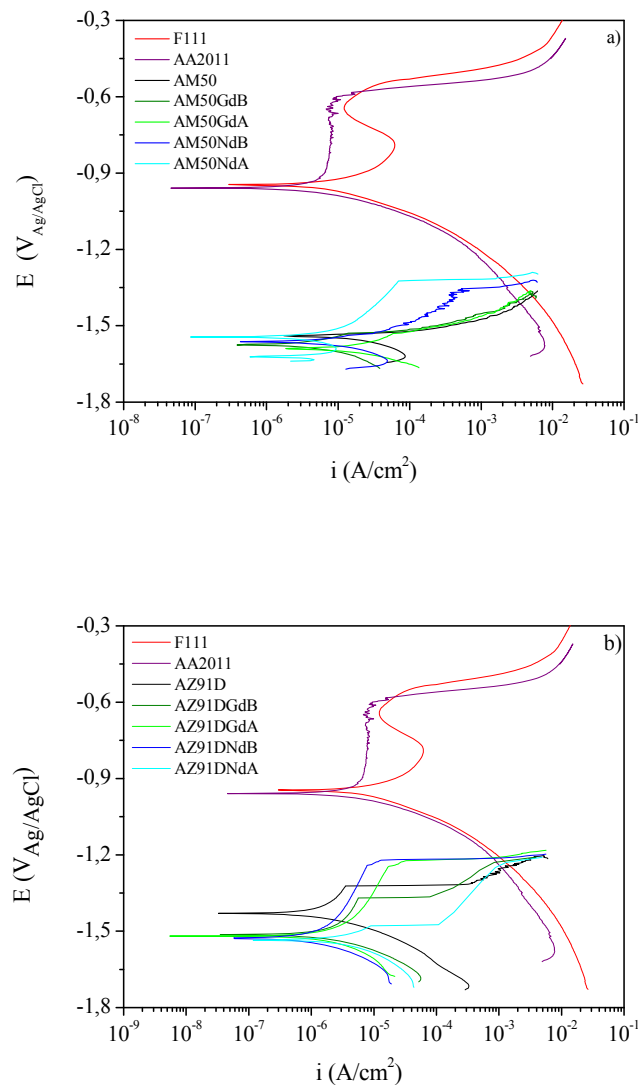


Figura 47. Curva de polarización de las aleaciones: a) AM50 y b) AZ91D en inmersión en solución salina con 3,5% NaCl.



Se observa que el potencial de corrosión (E_{corr}) de las aleaciones Mg-Al es $\sim 1,5V_{\text{Ag/AgCl}}$ mientras que para las aleaciones F111 y AA2011 presenta un valor de $-0,94$ y $-0,96 V_{\text{Ag/AgCl}}$, respectivamente, obteniéndose por tanto diferencias de potencial de $\sim 0,5V$ en los pares galvánicos formados.

La Tabla 17 muestra los valores electroquímicos obtenidos mediante la teoría de potencial mixto a partir de la intersección de la rama anódica de las aleaciones Mg-Al de estudio y la rama catódica de los materiales F111 y AA2011. La densidad de corriente galvánica (i_g) de las aleaciones AM50 y AM50-RE en contacto con el acero F111 es de 2 a 4 veces superior a la obtenida para las aleaciones AZ91D y AZ91D-RE. Cuando el par galvánico se forma con la aleación AA2011, la densidad de corriente de las aleaciones base AM50 es de 2-3 veces mayor a la de las aleaciones base AZ91D. Las menores densidades de corriente observadas en ambos casos para las aleaciones base AZ91D indican una mayor resistencia a la corrosión de estas aleaciones posiblemente sea debido a su mayor contenido de Al en la matriz α -Mg y mayor fracción en volumen de fase β -Mg₁₇Al₁₂ con respecto a las aleaciones AM50.

Tabla 17. Potencial y densidad de corriente de los pares galvánicos AM50/F111, AM50-RE/F111, AZ91D/AA2011 y AZ91D-RE/AA2011.

Aleaciones	F111		AA2011	
	E_g ($V_{\text{Ag/AgCl}}$)	i_g (mA/cm^2)	E_g ($V_{\text{Ag/AgCl}}$)	i_g (mA/cm^2)
AM50	-1,382	5,228	-1,415	3,582
AM50GdB	-1,374	4,914	-1,402	3,274
AM50GdA	-1,366	4,656	-1,399	3,147
AM50NdB	-1,334	3,535	-1,343	2,202
AM50NdA	-1,306	2,714	-1,312	1,809
AZ91D	-1,245	1,464	-1,253	1,145
AZ91DGdB	-1,225	1,212	-1,227	0,880
AZ91DGdA	-1,209	1,045	-1,211	0,797
AZ91DNdB	-1,217	1,061	-1,213	0,841
AZ91DNdA	-1,230	1,276	-1,241	0,960



Adicionalmente, se pone de manifiesto que la adición de Gd o Nd reduce la densidad de corriente galvánica de las aleaciones AM50 y AZ91D entre un 6-49% y 12-30%, respectivamente. Esta mejora en la resistencia a la corrosión puede estar asociada a la mejora en su pasividad y/o a la sustitución de partículas Al-Mn por Al₂Gd(Nd) y Al-Mn-Gd(Nd), las cuales son menos catódicas con respecto a la matriz α -Mg, reduciendo la actividad interna de los posibles pares microgalvánicos. En la aleación AM50, la adición de Gd tiene un efecto menos beneficioso que el Nd, probablemente debido al carácter más noble de los intermetálicos Al-Mn-Gd comparados con los Al-Mn-Nd. Sin embargo, en la aleación AZ91D, este efecto es menos notable, lo que sugiere un comportamiento más complejo asociado no sólo a la precipitación de intermetálicos que contienen lantánidos sino también a la reducción del contenido de fase β -Mg₁₇Al₁₂ en su microestructura.

En relación a los valores de potencial galvánico (E_g) de las celdas formadas, los valores oscilan entre -1,2 y 1,3 V_{Ag/AgCl}, los cuales son valores muy próximos a los potenciales de corrosión (E_{corr}) de las aleaciones Mg-Al en estudio. De aquí se deduce que cualquier cambio superficial en el componente catódico del par galvánico puede influir notablemente en el comportamiento de la celda galvánica.

Considerando que el progreso de la corrosión galvánica se puede evidenciar por el cambio en la intensidad o densidad de corriente galvánica que experimenta una superficie anódica en función del tiempo cuando se pone en contacto con materiales menos activos o nobles, en las Figuras 48 y 49 se muestra la variación de la densidad de corriente en función del tiempo de las aleaciones Mg-Al estudiadas en contacto galvánico con las aleaciones F111 y AA2011 durante 1 día de inmersión en solución salina con 3,5% NaCl y pH 6,5-7,2. Comparando los pares galvánicos formados, se observa que con el tiempo de inmersión hay un aumento creciente de la densidad de corriente galvánica en las primeras horas para luego evolucionan hacia un estado estacionario, esto podría estar relacionado con la rugosidad (aumento de la superficie) causada por la corrosión. La fluctuación de la corriente galvánica, puede interpretarse como la competencia entre la iniciación y cese de la corrosión en diversas zonas superficiales. Así que, es posible que la corrosión se detenga en una zona corroída, pero se inicie en una nueva área [84].



En las primeras horas de inmersión, se puede observar que cuando el cátodo es el acero F111, las densidades de corriente de las aleaciones Mg-Al son mayores que cuando el cátodo es la aleación de aluminio AA2011, diferenciándose en $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$. La diferencia en el comportamiento de las aleaciones Mg-Al según el tipo de material con el cual se ponen en contacto y forman el par galvánico podría estar asociado con el potencial anódico y catódico de la celda, así como la resistencia superficial del ánodo y cátodo y también la resistencia del electrolito [85].

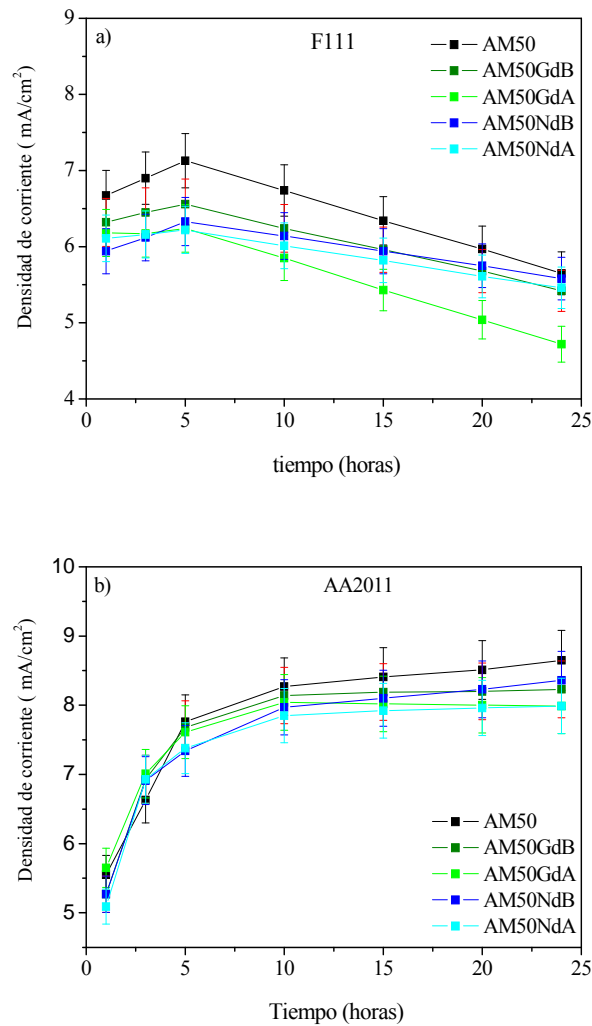


Figura 48. Variación de la densidad de corriente para la aleación AM50 con y sin adición de Gd o Nd en solución salina 3,5% NaCl cuando forma pares galvánicos con: (a) F111 y (b) AA2011.

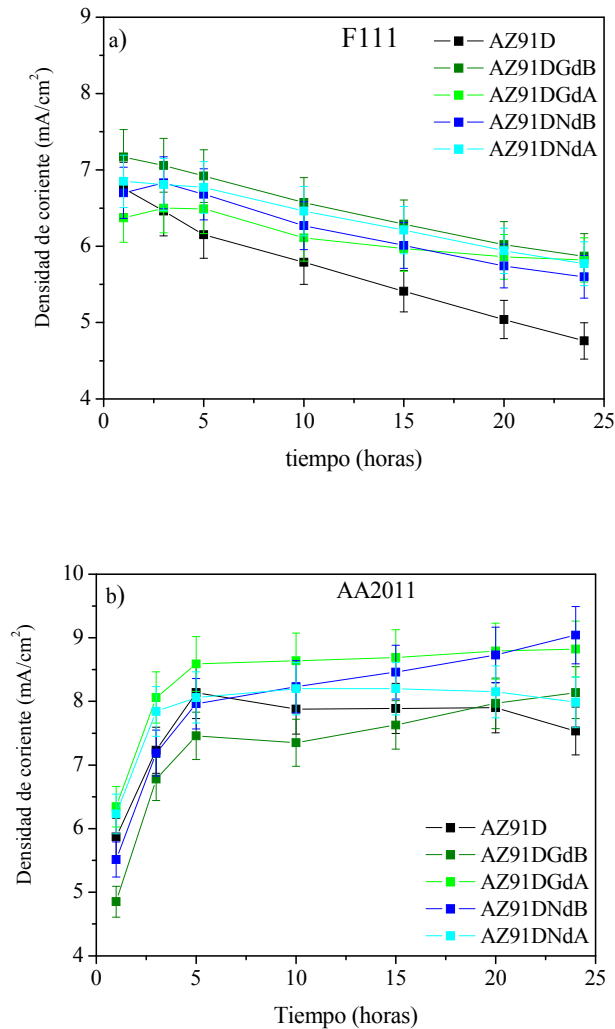


Figura 49. Variación de la densidad de corriente para la aleación AZ91D con y sin adición de Gd o Nd en solución salina 3,5% NaCl cuando forma pares galvánicos con: (a) F111 y (b) AA2011.

A medida que aumenta el tiempo de inmersión, la densidad de corriente galvánica del par AM50/F111 tiende a ser decreciente, alcanzando valores de $\sim 5\text{-}6\text{ mA/cm}^2$; mientras que la densidad de corriente galvánica del par AM50/AA2011 aumenta con el tiempo hasta alcanzar valores de $\sim 8\text{-}9\text{ mA/cm}^2$. Un comportamiento similar en la densidad de corriente se observa con el par AZ91D/F111, la densidad de corriente es decreciente con el tiempo hasta $\sim 4,5\text{-}6,0\text{ mA/cm}^2$; mientras que la densidad de corriente del par AZ91D/AA2011 aumenta con el tiempo hasta alcanzar valores de $\sim 7,5\text{-}9,0\text{ mA/cm}^2$. Los valores de densidad de corriente finalmente alcanzados indican que la formación de un par galvánico entre estas aleaciones con la aleación de aluminio AA2011 resulta ser



más perjudicial que con el acero F111. Este efecto podría estar motivado por el grado de polarización que experimenta dicha aleación y las reacciones superficiales que ocurren durante la formación del par galvánico (control catódico en el par galvánico).

Las densidades de corriente obtenidas para las aleaciones AM50-TR mostraron la misma tendencia que la aleación base. Cabe destacar que la adición de Gd o Nd en esta aleación mejoró su resistencia a la corrosión galvánica observándose menores densidades de corrientes frente a F111 y AA2011 de forma que se obtiene una disminución de la corriente galvánica del ~25% y ~10%, respectivamente. Sin embargo, en la aleación AZ91D, se observa el efecto contrario posiblemente debido a la disminución de la cantidad de fase β -Mg₁₇Al₁₂ ya anteriormente comentada.

Las Figuras 50, 51 y 52 muestran la velocidad de corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D estimadas utilizando tres metodologías distintas:

- (1) Teoría del potencial mixto: La velocidad de corrosión se obtiene mediante la intersección de las curvas de polarización de los componentes del par galvánico (Figuras 46 y 47) empleando la Ley de Faraday.
- (2) Medida de la densidad de corriente de la celda galvánica: La velocidad de corrosión se obtiene mediante la Ley de Faraday calculando el área bajo la curva de densidad de corriente en función del tiempo (Figuras 48 y 49)
- (3) Medidas gravimétricas: La velocidad de corrosión se obtiene a partir de la variación en masa de las aleaciones estudiadas.

Como se puede observar para las aleaciones Mg-Al estudiadas, las velocidades de corrosión estimadas por la teoría del potencial mixto son menores, que las calculadas con los otros dos métodos. Por ejemplo, en el par galvánico formado con F111, la velocidad de corrosión de la aleación AM50 es entre 15-30% y 30-40% menor a las calculadas con el método (2) y (3) respectivamente. Estas diferencias obtenidas por el potencial mixto están en concordancia con otros autores [86] y pueden estar asociadas a la diferencia existente entre las curvas de polarización obtenidas de los componentes por separados y su comportamiento real en la celda.

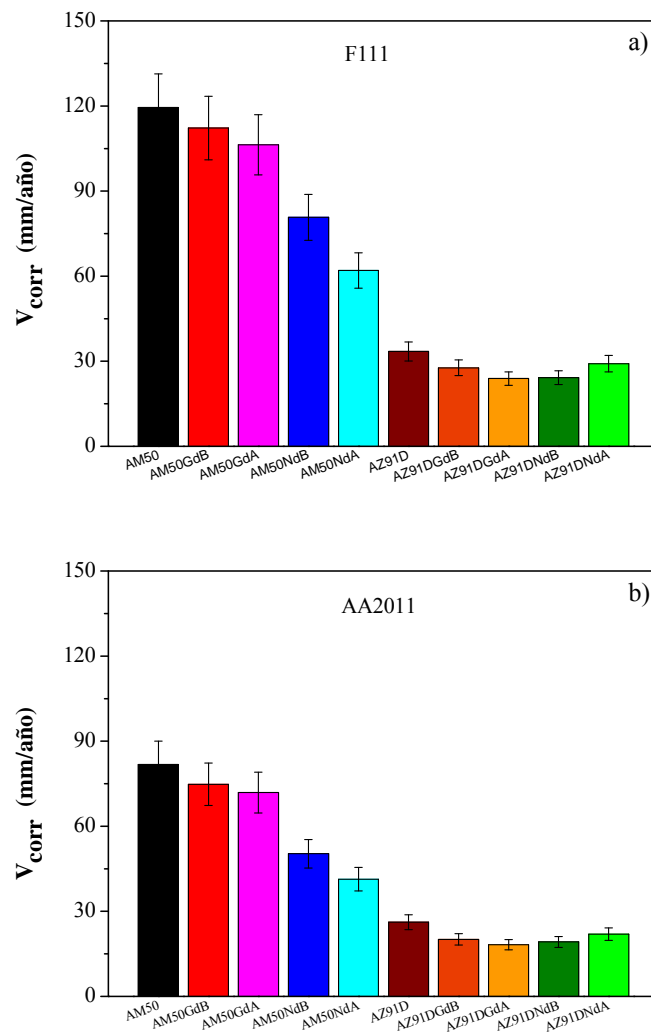


Figura 50. Velocidad de corrosión de las aleaciones ensayadas formando par galvánico con las aleaciones: a) F111 y b) AA2011, calculadas a partir de la teoría del potencial mixto.

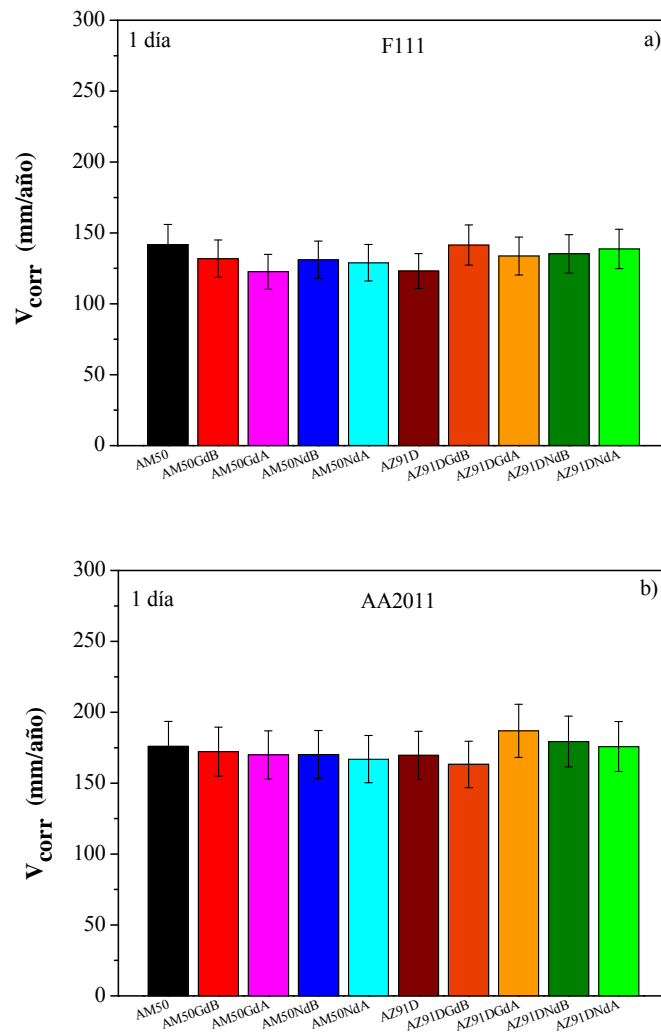


Figura 51. Velocidad de corrosión de las aleaciones ensayadas formando par galvánico con las aleaciones: a) F111 y b) AA2011, calculadas a partir de la densidad de corriente galvánica.

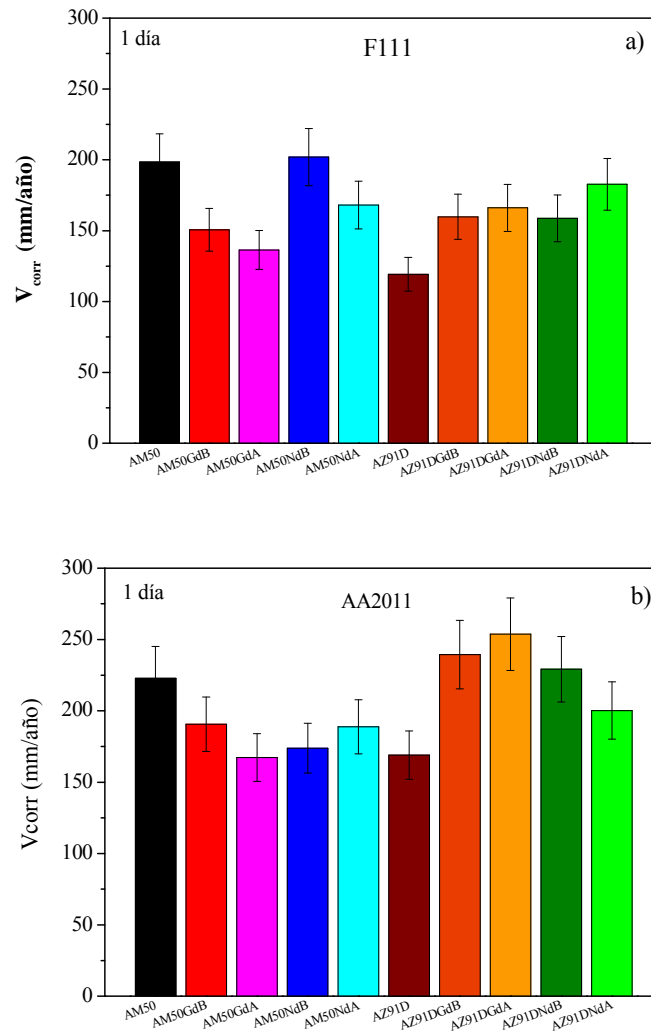


Figura 52. Velocidad de corrosión de las aleaciones ensayadas formando par galvánico con las aleaciones: a) F111 y b) AA2011, calculadas a partir de medidas gravimétricas.

Asimismo, se puede observar que cuando las aleaciones Mg-Al y Mg-Al-RE forman para galvánico con F111 y AA2011, las velocidades de corrosión calculadas a partir de la medida de densidad de corriente siguen el mismo comportamiento a las estimadas a partir de medidas gravimétricas aunque presentan valores ligeramente menores. Esto puede ser debido a que las medidas gravimétricas cuantifican tanto la corrosión química y electroquímica de la aleación y por tanto para los materiales base Mg son las más representativas [87].

Analizando las velocidades de corrosión obtenidas para los pares galvánicos formados, se observa que los valores obtenidos para la aleación AM50 son mayores en



comparación con la aleación AZ91D (Figuras 51 y 52). Este comportamiento puede estar asociado al mayor contenido de Al presente en la aleación AZ91D y a la mayor fracción en volumen de fase β -Mg₁₇Al₁₂ con respecto a las aleaciones AM50.

Respecto a la adición de Gd o Nd, se observa un efecto favorable en la velocidad de corrosión para la aleación AM50, de forma que esta disminución puede ser de hasta un 30% menor para el F111 y de 20% para AA2011. Esta mejora en la resistencia a la corrosión puede estar asociada a la mejora en su pasividad y/o a la sustitución de partículas Al-Mn por Al₂Gd(Nd) y Al-Mn-Gd(Nd), las cuales son menos catódicas con respecto a la matriz α -Mg, reduciendo la actividad interna de los posibles pares microgalvánicos. Sin embargo, para la aleación AZ91D, la adición de elementos lantánidos disminuye levemente su resistencia a la corrosión en presencia del par galvánico. En el caso de esta aleación, la mejora en la pasividad alcanzada por la adición de Gd o Nd puede ser desestimada bajo la polarización alcanzada debido a la reducción de fase β -Mg₁₇Al₁₂ que actuaba como barrera contra la corrosión. Además, la formación y distribución de los nuevos intermetálicos que contienen Gd o Nd podrían actuar como centros catódicos en la aleación, haciéndola más activa.

Por otra parte respecto a los diferentes cátodos que forman el par galvánico, se observa que todos los materiales presentan mayores velocidades de corrosión cuando el par galvánico se forma con la aleación AA2011. Este hecho se puede relacionar con que para las condiciones de polarización alcanzadas en este ensayo se favorece la disolución de la matriz α -Al y por tanto desprendimiento de partículas ricas en Cu que incrementan la corriente catódica [88] lo cual favorecería el aumento en la velocidad de corrosión de las aleaciones Mg-Al cuando forman un par galvánico con dicha aleación. Además, cabe señalar que bajo estas condiciones la aleación de Al puede sufrir un fenómeno conocido como *corrosión catódica* debido al medio de ensayo y bajo condiciones alcalinas, pH ~10,9 [89]. Cuando la aleación AA2011 actúa como cátodo frente a las aleaciones Mg-Al y Mg-Al-RE en medios neutros o alcalinos, la reacción catódica que se produce en su superficie es la reducción del agua y evolución de hidrógeno: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = 1/2\text{H}_2\uparrow + \text{OH}^-$. La reducción del agua y la corrosión de las aleaciones Mg-Al y Mg-Al-TR provocan que la solución electrolítica que contiene el



par galvánico alcance una elevada concentración de OH^- . Considerando que la corriente catódica no puede contribuir directamente con la corrosión de la aleación, una elevada concentración de iones OH^- podría producir la corrosión de la aleación AA2011 debido a la formación de un hidróxido estable, tal y como se observa en el diagrama de Pourbaix de la Figura 53. La formación y disolución del óxido superficial en la aleación AA2011 bajo las condiciones de polarización catódica a las que se encuentra sometido cuando forma el par galvánico, se puede expresar : $\text{Al}_{(m)} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{AlO}_2^-_{(\text{aq})} + 3/2\text{H}_2\uparrow$. La presencias de intermetálicos nobles en la microestructura de la aleación, tales como: Al_2Cu , AlCu y $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ pueden acelerar su corrosión, debido a la disolución galvánica de la matriz de Al alrededor de las partículas más nobles y ricas en cobre provocando el desprendimiento de las partículas, disolución selectiva del Al, liberación de iones Cu o Fe en solución y deposición de Cu sobre el óxido o hidróxido de aluminio superficial [88].

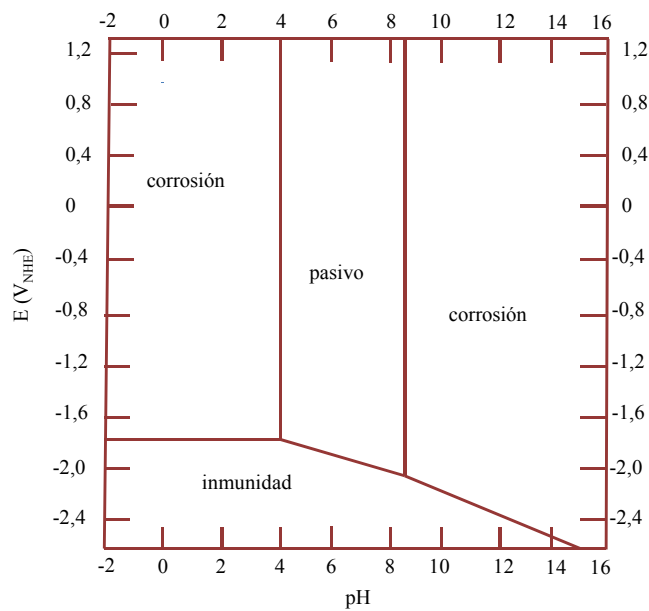


Figura 53. Diagrama de Pourbaix del aluminio en agua a 25 °C. Valores de potencial frente a un electrodo normal de hidrógeno.

La Figura 54 recoge a modo de resumen las velocidades de corrosión de las aleaciones sin y con par galvánico obtenidas mediante medidas gravimétricas. Se observa que estos valores aumentan intensamente cuando las aleaciones estudiadas AM50, AM50-TR, AZ91D y AZ91D-TR forman par galvánico con las aleaciones F111 y AA2011. La velocidad de corrosión de la aleación AM50 cuando forman para galvánico con F111 o



AA2011 aumenta en ~1 orden de magnitud, mientras que para la aleación AZ91D sin modificar aumenta en ~2 órdenes de magnitud, respecto de su valor cuando no forman par galvánico. La adición de Gd o Nd en la aleación AM50, le permite aumentar su resistencia a la corrosión galvánica frente al F111 o AA2011, es decir, permite seguir observado el efecto favorable que ejerce la presencia de éstos lantánidos en dicha aleación a pesar de que se produce una intensa corrosión. En el caso de la aleación AZ91D no se observa esta mejora probablemente debido a que la adición de Gd o Nd disminuye la fracción en volumen de fase β -Mg₁₇Al₁₂ presente en la aleación y también, al posible aumento de actividad microgalvánica en su microestructura por la formación de intermetálicos.

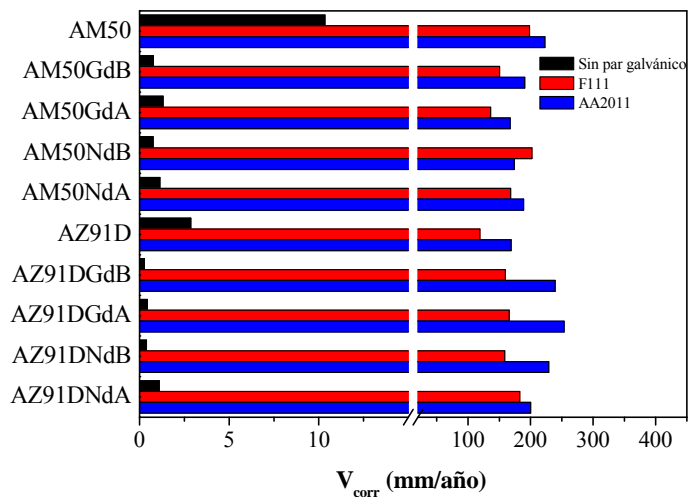


Figura 54. Velocidad de corrosión de las aleaciones estudiadas sin y con la formación de par galvánico, después de 1 día inmersión en solución salina 3,5% NaCl.

2) Caracterización de los productos de corrosión

Las Figuras 55 y 56 muestran la morfología superficial de las aleaciones Mg-Al después de 1 día de inmersión en 3,5% NaCl tras formar pares galvánicos con las aleaciones F111 y AA2011. De forma general para todas las muestras se observa un intenso ataque por corrosión asociado a la formación de una gruesa capa de productos de corrosión que tiende a agrietarse y desprenderse con el tiempo. Respecto a la adición elementos lantánidos no se pone de manifiesto un efecto claramente beneficioso en el comportamiento frente a corrosión debido al elevado ataque sufrido por las aleaciones.

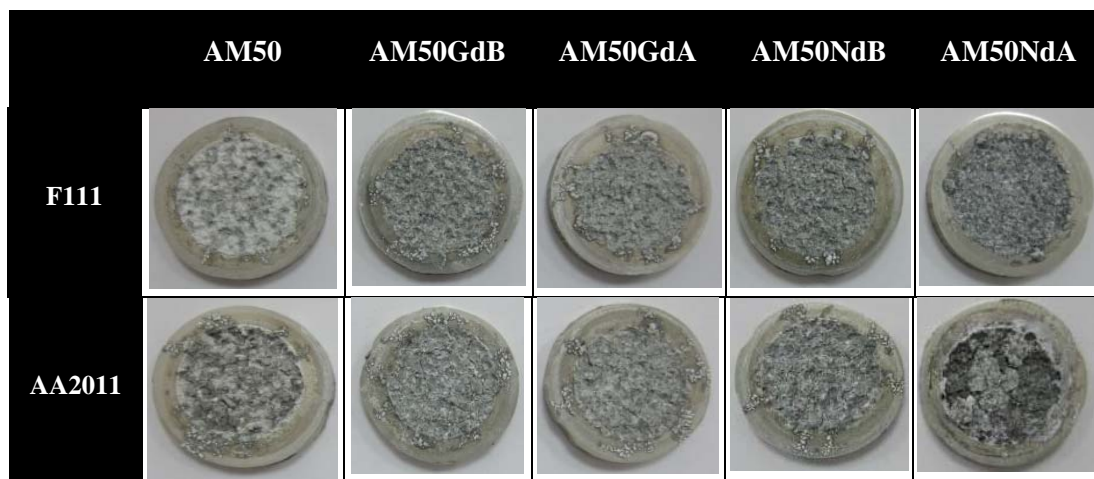


Figura 55. Apariencia superficial de las aleaciones AM50 después de 1 día de inmersión en 3,5% NaCl formando par galvánico con las aleaciones F111 y AA2011.

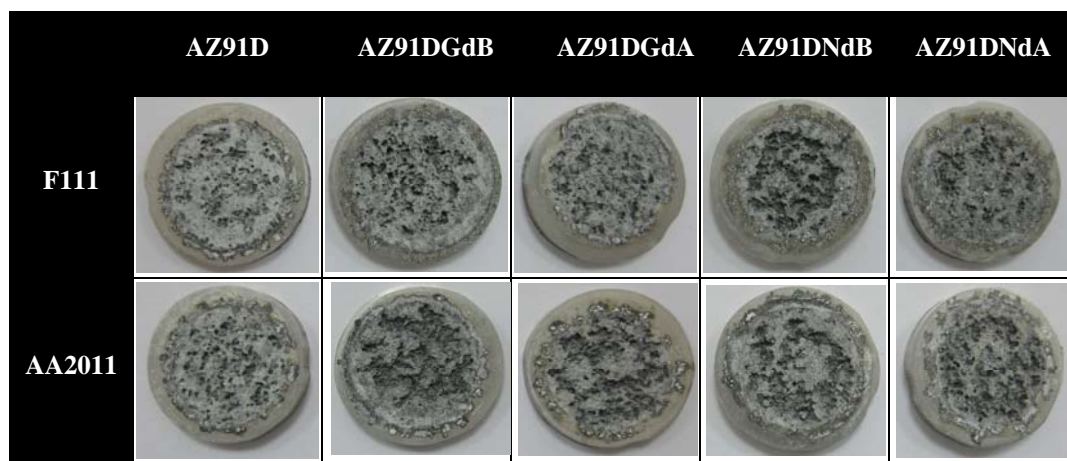


Figura 56. Morfología superficial de las aleaciones AZ91D después de 1 día de inmersión en 3,5% NaCl formando par galvánico con las aleaciones F111 y AA2011.

Sin embargo, cabe señalar que aunque desde el punto de vista de la apariencia superficial no se observan diferencias entre los materiales estudiados, como se ha visto en los ensayos electroquímicos y de medida de densidad de corriente, las aleaciones base AZ91D presentan mayor resistencia a la corrosión que las aleaciones base AM50 y en el caso de esta última también se observa un efecto ligeramente beneficioso con la adición de elementos lantánidos.

La morfología superficial de las aleaciones F111 y AA2011 antes y después de formar los pares galvánicos con la aleación AM50 tras 1 día de inmersión en solución salina al



3,5% NaCl se muestra en la Figura 57. En la aleación F111 no se detectó ataque superficial después de formar el par galvánico. A diferencia de la anterior, la aleación AA2011 presenta signos de corrosión asociada a una superficie de color negruzca, porosa y poco adherente. Lo cual pone en evidencia que dicha aleación sufre corrosión durante la formación del par galvánico con las aleaciones de estudio. Para el resto de las aleaciones estudiadas se observaron resultados similares.



Figura 57. Morfología superficial de las aleación AM50 tras 1 día de inmersión en 3,5% NaCl formando par galvánico con las aleaciones F111 y AA2011.

Con el objetivo de analizar el avance de ataque por corrosión, a continuación se muestra la sección transversal obtenida por MEB de la aleación AM50 después de formar par galvánico con la aleación F111 durante 1 día de inmersión en solución salina 3,5% NaCl (Figura 58).

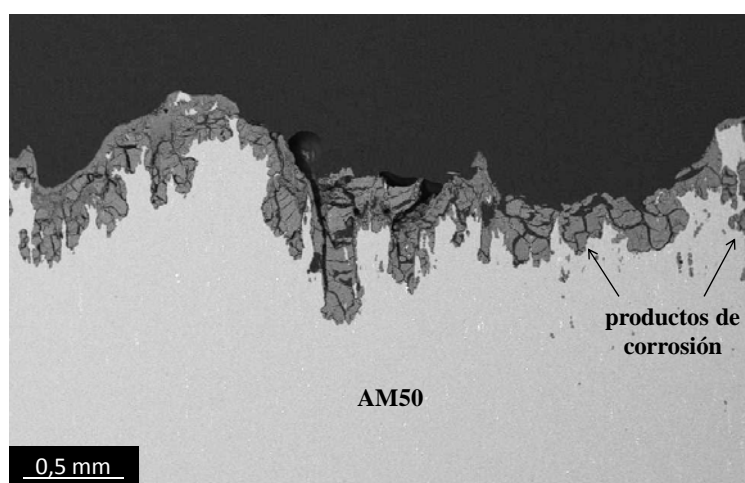


Figura 58. Micrografías BSE de la sección transversal de la aleación AM50 después de 1 día de inmersión en 3,5% NaCl formando par galvánico con el acero F111.



Se observa un elevado ataque por corrosión que se extiende de forma homogénea a lo largo de toda su superficie. Esta morfología de ataque por corrosión de forma generalizada coincide con el ataque observado para esta aleación en otros medios y condiciones de exposición.

Respecto a los pares galvánicos ensayados, cabe señalar la corrosión superficial que muestra la aleación de AA2011 después de cada ensayo. Para un análisis detallado de este efecto, se muestra a continuación la sección transversal para esta aleación después de formar par galvánico con las aleaciones de estudio tras 1 día de inmersión en solución salina 3,5% NaCl (Figura 59). Se observan signos de corrosión con una profundidad de ataque de 180 μ m que se relaciona con la posible disolución de esta aleación bajo las condiciones de polarización alcanzadas.

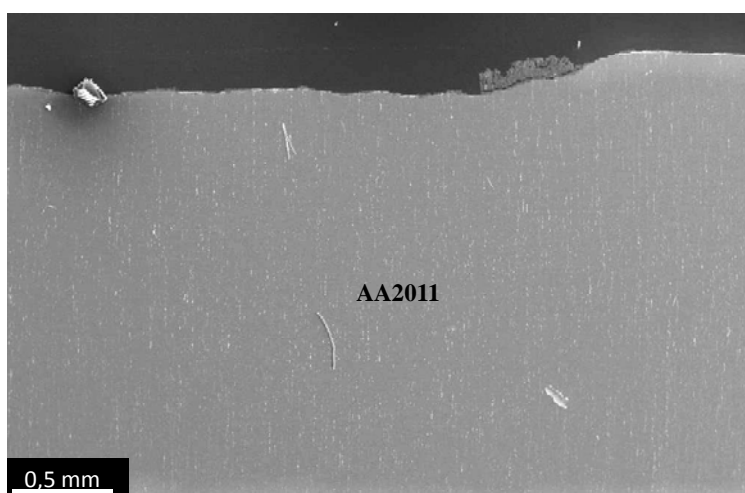


Figura 59. Micrografías BSE de la sección transversal de la aleación AA2011 después de 1 día de inmersión en 3,5% NaCl formando par galvánico con la aleación AM50.

La Figura 60 muestra las micrografías BSE y mapas de rayos X de los elementos Al, O, Cu, Bi y Pb de la aleación AA2011 después de formar par galvánico con la aleación AM50 después de 1 día de inmersión en solución salina 3,5 % NaCl. Se observa que la capa de corrosión está formada fundamentalmente por óxido de Al, probablemente Al(OH)₃, partículas de Cu depositadas y algunos compuestos intermetálicos que contienen Bi y Pb que quedan retenidos en la capa de productos de corrosión. La presencia Cu en los análisis EDX, revela su disolución desde la matriz α -Al o a partir de las partículas intermetálicas, como resultado de la formación del par galvánico con las



aleaciones estudiadas. En la Tabla 18 se recoge los resultados de los análisis de los puntos marcados como 1 y 2 en la Figura 60a.

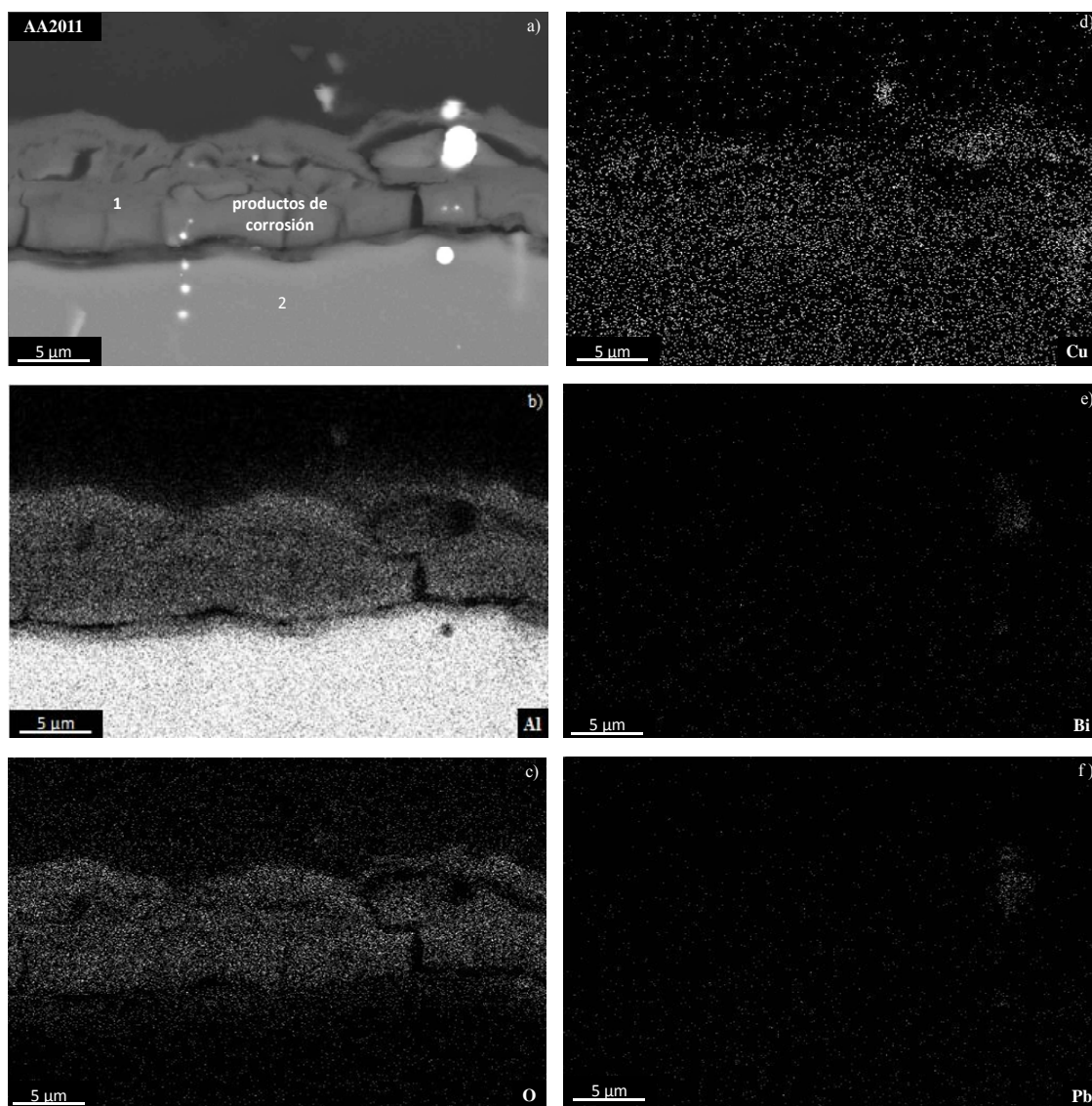


Figura 60. Morfología BSE de la sección transversal de la aleación: a) AA2011 y mapa de rayos X con los elementos: b) Al, c) O, d) Cu, e) Bi y f) Pb después de 1 día de inmersión en solución salina 3,5% NaCl tras formar par galvánico con la aleación AM50.

Tabla 18. Análisis EDX de la capa de corrosión de la Figura 60a.

Posición	Elementos, % atómico		
	O	Al	Cu
1	61,46	34,36	4,18
2	1,37	95,60	3,03



Por último, se presentan los análisis de DRX realizados para los diferentes materiales estudiados después de formar par galvánico con el acero F111 tras 1 día de inmersión en solución salina 3,5% NaCl, Figura 61. Todos los materiales revelan como producto de corrosión mayoritario la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y la presencia de carbonatos. Cabe señalar que en las aleaciones con adición de TR también se observan los picos característicos de los intermetálicos formados.

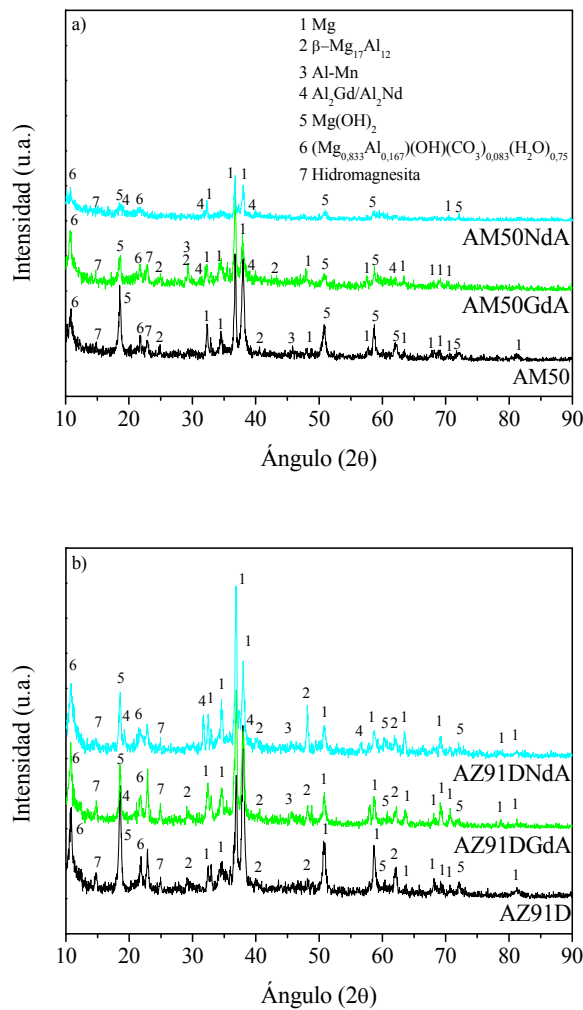


Figura 61. DRX (1°) de las aleaciones ensayadas después de formar pares galvánicos con el acero F111 después de 1 día de inmersión en solución salina 3,5% NaCl.



4.4. OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

**4.4.1. OXIDATION BEHAVIOR OF AZ91D MAGNESIUM ALLOY CONTAINING
ND OR GD.**

[doi 10.1007/s11085-011-9265-3](https://doi.org/10.1007/s11085-011-9265-3)



4.4.2. Estudio complementario

1) Ensayo de Oxidación a Alta Temperatura

Se realizaron los mismos ensayos de oxidación descritos en el apartado 4.4.1 utilizando la aleación AM50 con adiciones de Gd y Nd.

La Figura 62 muestra la ganancia de masa en función del tiempo de las aleaciones ensayadas expuestas a oxidación en aire durante 28 días en el intervalo de temperaturas de 290-410°C. Las leyes cinéticas fueron calculadas a partir de los datos gravimétricos ajustándose a un comportamiento lineal ($y = b \cdot t$; y : ganancia de masa; t : tiempo), Tabla 19. Los cambios de masa fueron despreciables a 290, 330 y 370°C y no hubo diferencias significativas entre las aleaciones estudiadas, indicando una alta estabilidad de la película de óxido bajo estas condiciones. Sin embargo, a 410°C, la intensidad del proceso de oxidación aumenta las constantes cinéticas en 2 a 3 órdenes de magnitud con respecto a las calculadas a temperaturas inferiores. A esta temperatura, las diferencias entre las aleaciones AM50 modificadas y sin modificar fueron más evidentes, especialmente al final del ensayo, donde las aleaciones con adiciones de Gd o Nd presentaron una significativamente menor pérdida de masa respecto a la aleación AM50 sin modificar (Figura 62f).

Se calculó las velocidades de oxidación después de la eliminación de los productos de corrosión para un período de 7 días a 410 °C, observándose que pequeñas adiciones de Gd o Nd tienen un efecto positivo en la resistencia a la oxidación de la aleación AM50 disminuyendo su velocidad de oxidación entre ~2,3 y 20 veces (Figura 63). Este comportamiento puede estar asociado con la alteración de la naturaleza del MgO. Por ejemplo, se sabe que esta película puede resistir los esfuerzos de tensión necesarios para alcanzar las dimensiones del metal y ser altamente protectora a pesar del bajo coeficiente Pilling-Bedworth, 0,81, del Mg/MgO. Sin embargo, si la película de óxido excede un espesor crítico, puede ocurrir la rotura de la capa de óxido en sitios localizados que favorece la difusión del magnesio y oxígeno [90]. Diferentes hipótesis sugieren que el proceso de cristalización provoca la ruptura de la capa de óxido inicialmente amorfa [91].

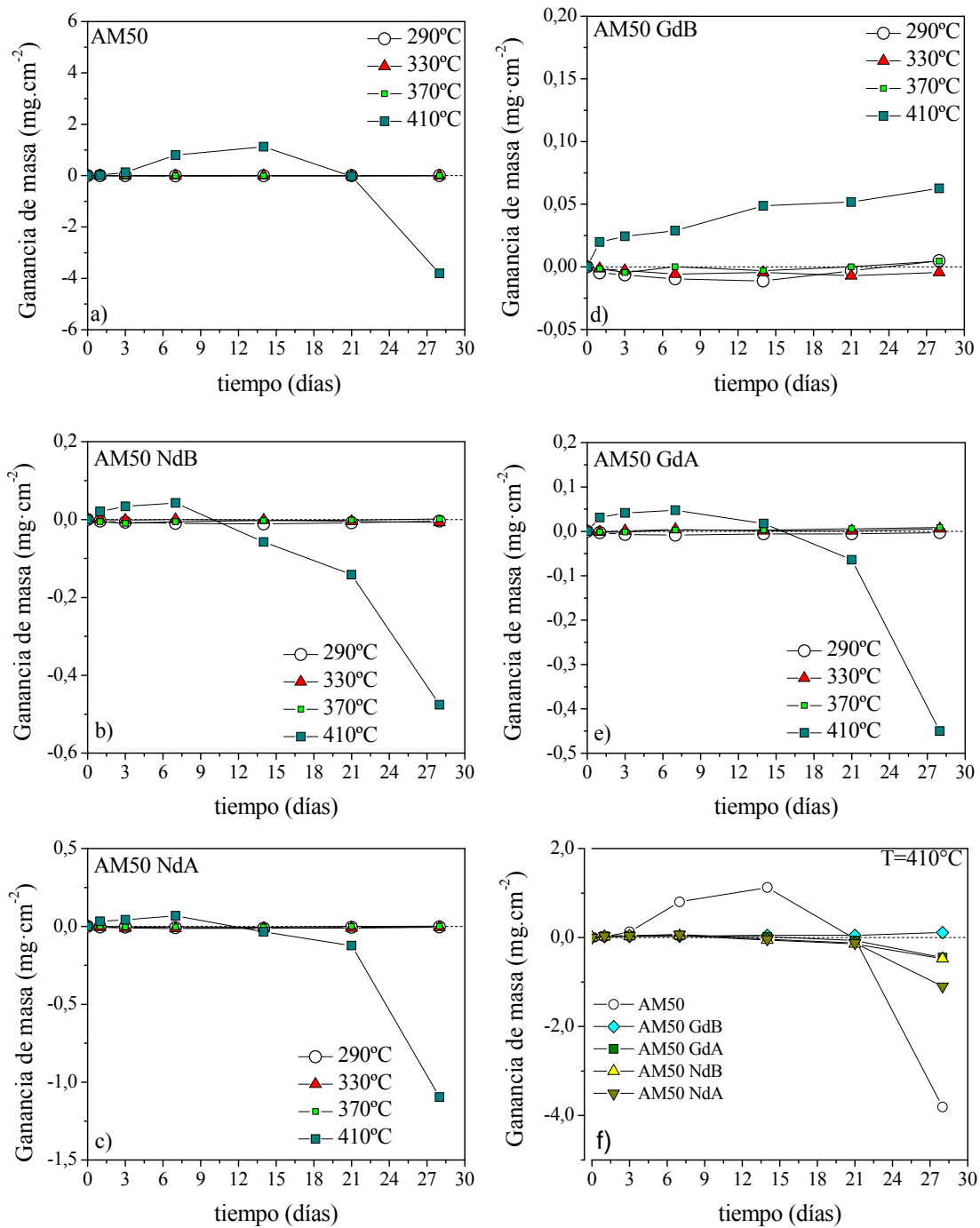
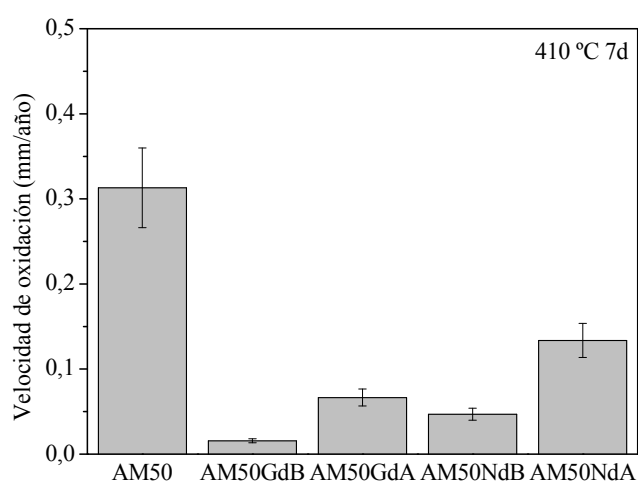


Figura 62. Ganancia de Masa en función al tiempo de exposición para las temperaturas de oxidación: 290, 330, 370 y 410 °C para las aleaciones: (a) AM50, (b) AM50NdB, (c) AM50NdA, (d) AM50GdB, (e) AM50GdA. (f) Ganancia de masa en función del tiempo para las aleaciones ensayadas a 410 °C.

**Tabla 19.** Leyes cinéticas de los materiales expuestos a los ensayos de oxidación

T (°C)	Material	Ley cinética: $y = b \cdot t$; [y (mg cm ⁻²), t (d)]	r ²
290	AM50	$y = 4.6 \times 10^{-5}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.19
	AM50GdB	$y = 2.0 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.01
	AM50GdA	$y = -2.4 \times 10^{-5}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.19
	AM50NdB	$y = -1.0 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.10
	AM50NdA	$y = -9.0 \times 10^{-5}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.14
330	AM50	$y = -2.7 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.48
	AM50GdB	$y = -1.6 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.36
	AM50GdA	$y = 1.6 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.36
	AM50NdB	$y = -2,5 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.83
	AM50NdA	$y = -9.7 \times 10^{-5}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.13
370	AM50	$y = -1.5 \times 10^{-5}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.19
	AM50GdB	$y = 1.7 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.28
	AM50GdA	$y = 3.4 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.90
	AM50NdB	$y = 2.1 \times 10^{-4}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.22
	AM50NdA	$y = 6.0 \times 10^{-5}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.08
410	AM50	$y = 8.8 \times 10^{-2}t$ $0 \leq t \leq 14$	0.92
	AM50	$y = -3.5 \times 10^{-1}t$ $14 \leq t \leq 28$	0.83
	AM50GdB	$y = 3.1 \times 10^{-3}t$ $0 \leq t \leq 28$	0.85
	AM50GdA	$y = 5.4 \times 10^{-3}t$ $0 \leq t \leq 7$	0.77
	AM50GdA	$y = -1.3 \times 10^{-2}t$ $7 \leq t \leq 28$	0.73
	AM50NdB	$y = 5.3 \times 10^{-3}t$ $0 \leq t \leq 7$	0.68
	AM50NdB	$y = -2.9 \times 10^{-2}t$ $7 \leq t \leq 28$	0.73
	AM50NdA	$y = 8.3 \times 10^{-3}t$ $0 \leq t \leq 7$	0.67
	AM50NdA	$y = -7.5 \times 10^{-2}t$ $7 \leq t \leq 28$	0.55

**Figura 63.** Velocidad de oxidación para las aleaciones ensayadas expuestas durante 7 días en corriente de aire a 410 °C.



2) Evolución de la dureza

La Figura 64 muestra los valores de dureza Vickers de las aleaciones estudiadas antes y después de su exposición durante 28 días en la atmósfera oxidante a diferentes temperaturas. A pesar de los cambios observados en la microestructura de la aleación AM50 debido a la adición de Gd o Nd (reemplazo de intermetálicos Al-Mn por Al_2Gd , Al_2Nd y Al-Mn-(Gd,Nd) reducción a niveles insignificantes de la fracción de área de la fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), la dureza antes del ensayo de oxidación fue muy similar para todas las aleaciones ($\sim 75\text{HV}$). Después de 28 días de exposición en el intervalo de temperaturas 290 y 370 °C, la dureza superficial disminuyó ligeramente, mientras que después de la exposición a 410 °C, la dureza superficial disminuyó entre 30 y 35% respecto a la dureza de las aleaciones sin ensayar debido a un fenómeno de crecimiento de grano. No hubo diferencias significativas entre los valores de dureza de las aleaciones después del ensayo de oxidación, indicando poca influencia del Gd o Nd sobre esta propiedad.

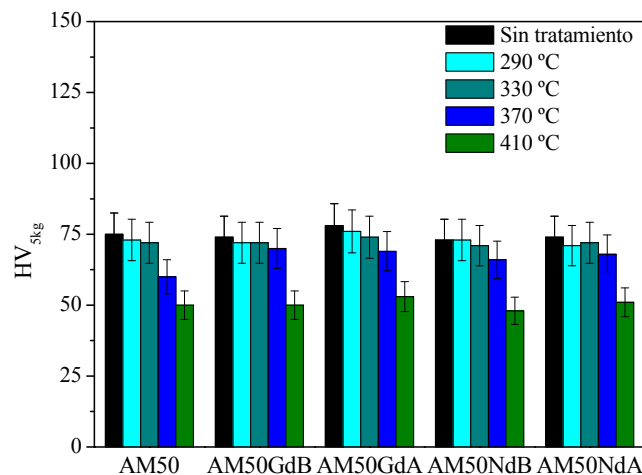


Figura 64. Dureza Vicker de las aleaciones ensayadas en función de la temperatura de oxidación antes y después de 28 días de exposición a una atmósfera oxidante.

Caracterización de los productos de corrosión

La Figura 65 muestra la apariencia superficial de las aleaciones ensayadas después de su exposición en aire durante 28 días a 290, 330, 370 y 410 °C. La superficie de las aleaciones muestra un ligero cambio de color y disminución del brillo después de su exposición en aire 290 y 370 °C.

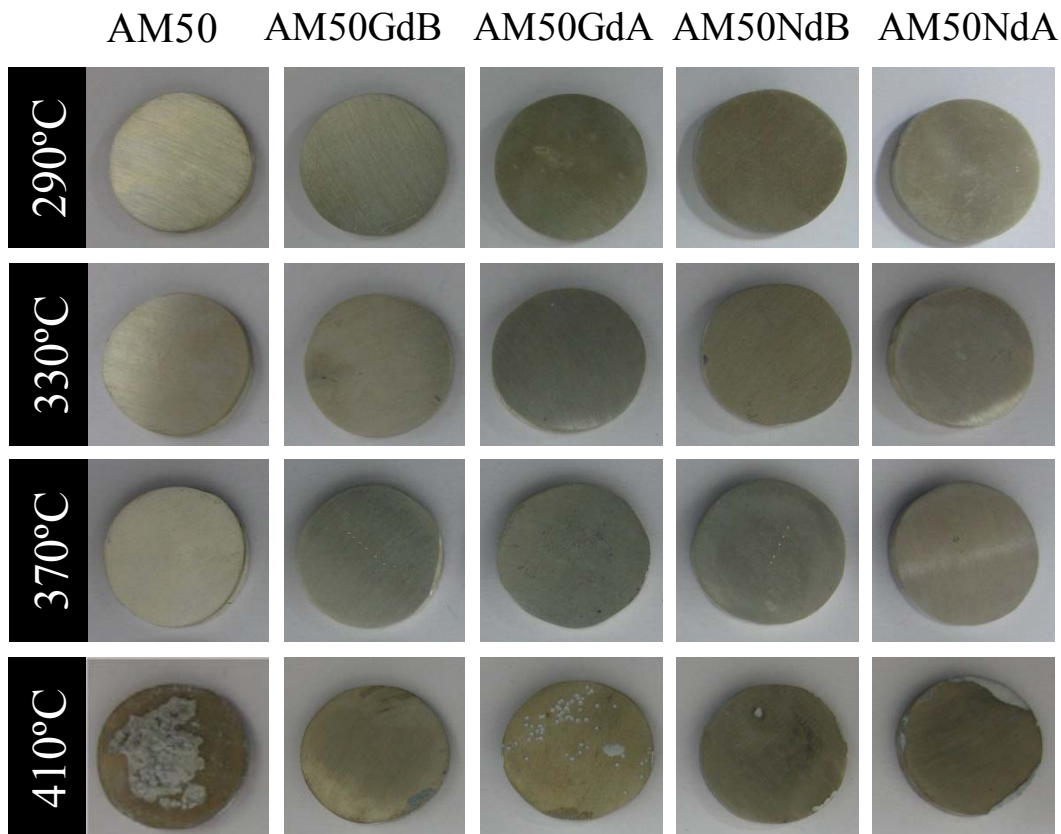


Figura 65. Apariencia superficial de las aleaciones ensayadas después de exposición durante 28 días en aire a 290, 330, 370 y 410 °C.

Estos cambios están asociados con la difusión del oxígeno y magnesio y en consecuencia con la formación de una película de óxido altamente estable. A 410°C, aproximadamente el 50% de la superficie de la aleación AM50 fue cubierta con una película de óxido frágil y no adherente; mientras que, las aleaciones modificadas revelaron menor grado de oxidación y menor número de puntos de oxidación, los cuales fueron más visibles en las aleaciones con una mayor adición de Gd o Nd.

La Figura 66 muestra las micrografías obtenidas por electrones retrodifundidos y el mapa de rayos X de los elementos Mg, Al y O de la sección transversal de la aleación AM50 en un área intensamente oxidada después de su exposición en aire a 410°C. Como se puede observar, los productos de oxidación, principalmente constituidos por MgO, se formaron en áreas localizadas y resultaron ser no protectores con tendencia a formar fisuras. La aleación AM50 modificada con Gd o Nd muestran una oxidación considerablemente menor, aunque con similares características a las observadas en la Figura 65.

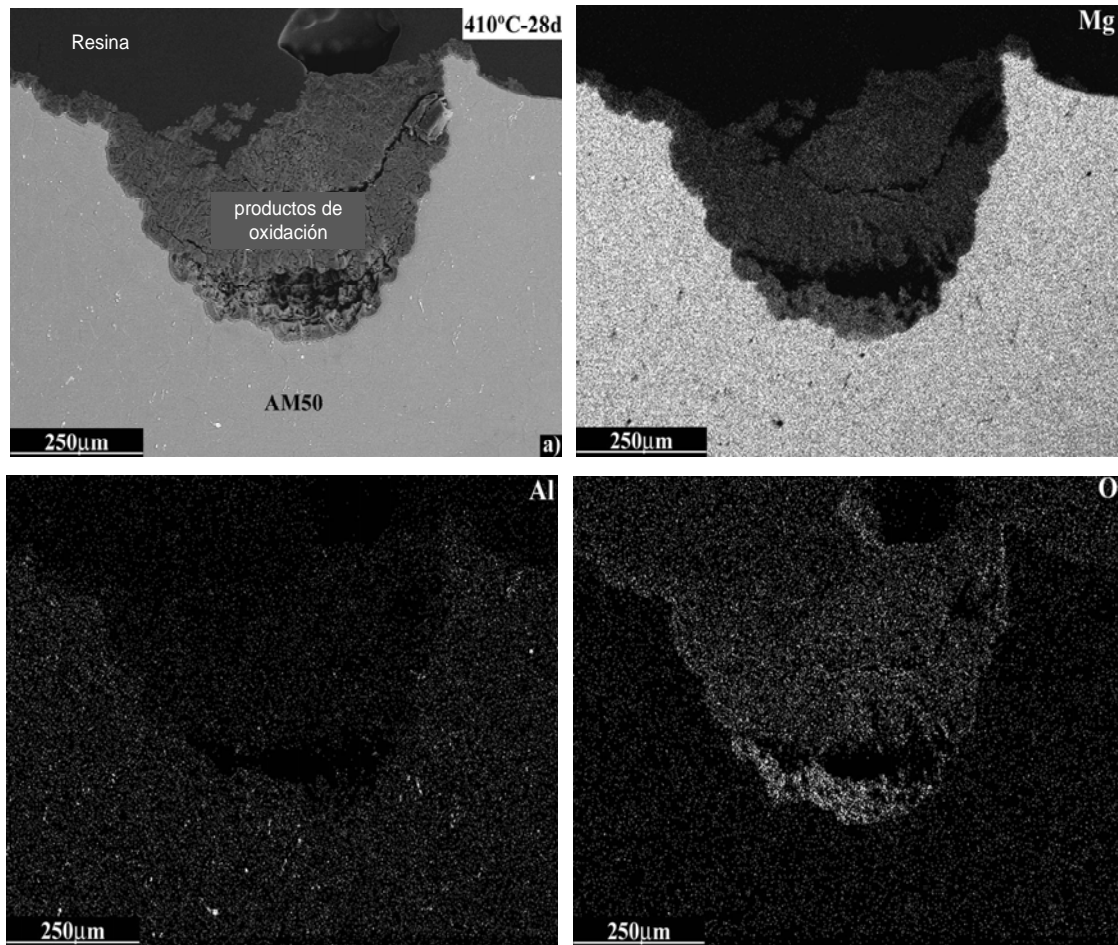


Figura 66. Micrografía BSE y mapas de rayos X de los elementos Mg, Al y O de la sección transversal de la aleación AM50 tras 28 días de exposición en aire a 410 °C.

Con ayuda de la microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis EDX, en un área que no mostró severa oxidación, se estudió la morfología y composición de la capa de oxidación formada a 410 °C. Como se muestra en la Figura 67, esta capa es compacta y con 300 nm de espesor, está constituida de nanocristales de MgO con un tamaño entre 14-30 nm. Los análisis EDX indicaron que el Al no contribuye significativamente en la formación de esta capa (Tabla 20).

La Figura 68 muestra los cambios microestructurales de la aleación AM50 en función de la temperatura de ensayo. A temperaturas comprendidas entre 290 y 410 °C, los cambios morfológicos más significativos en la aleación fueron de disolución completa de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ y el crecimiento de granos (Figuras 68a-d). El tamaño de grano varió de 6,2 y 22,2 μ m para exposiciones de durante 28 días a 290 y 410 °C,



respectivamente comparado con el tamaño de 6,1 μm para la aleación sin tratamiento térmico.

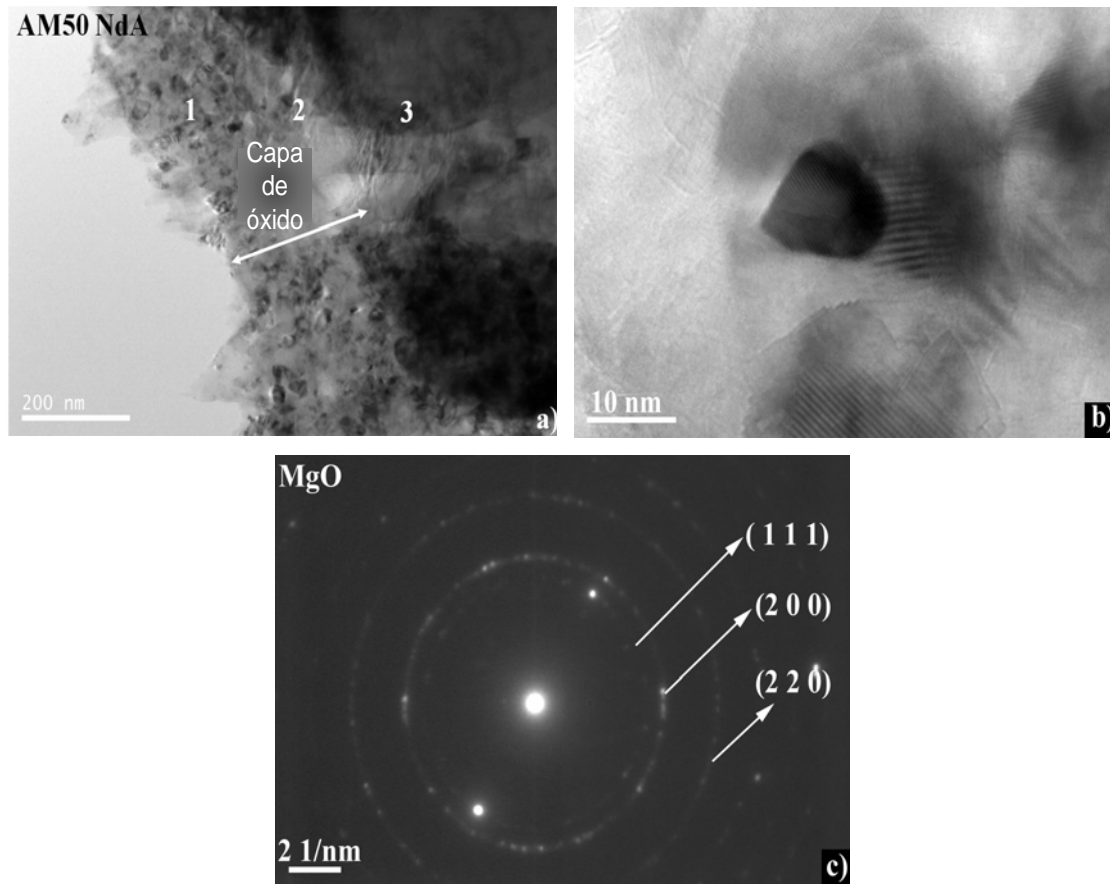


Figura 67. Micrografías MET y patrones de difracción de las capas de óxido formadas en la superficie de la aleación AM50NdA después de 28 días de exposición en aire a 410 °C.

Tabla 20. Análisis EDX de la capa de oxidación en Figure 6a.

Posición	Elementos, % atómico		
	O	Mg	Al
1	62,51	37,45	0,05
2	53,33	43,59	2,75
3	14,05	83,03	2,92

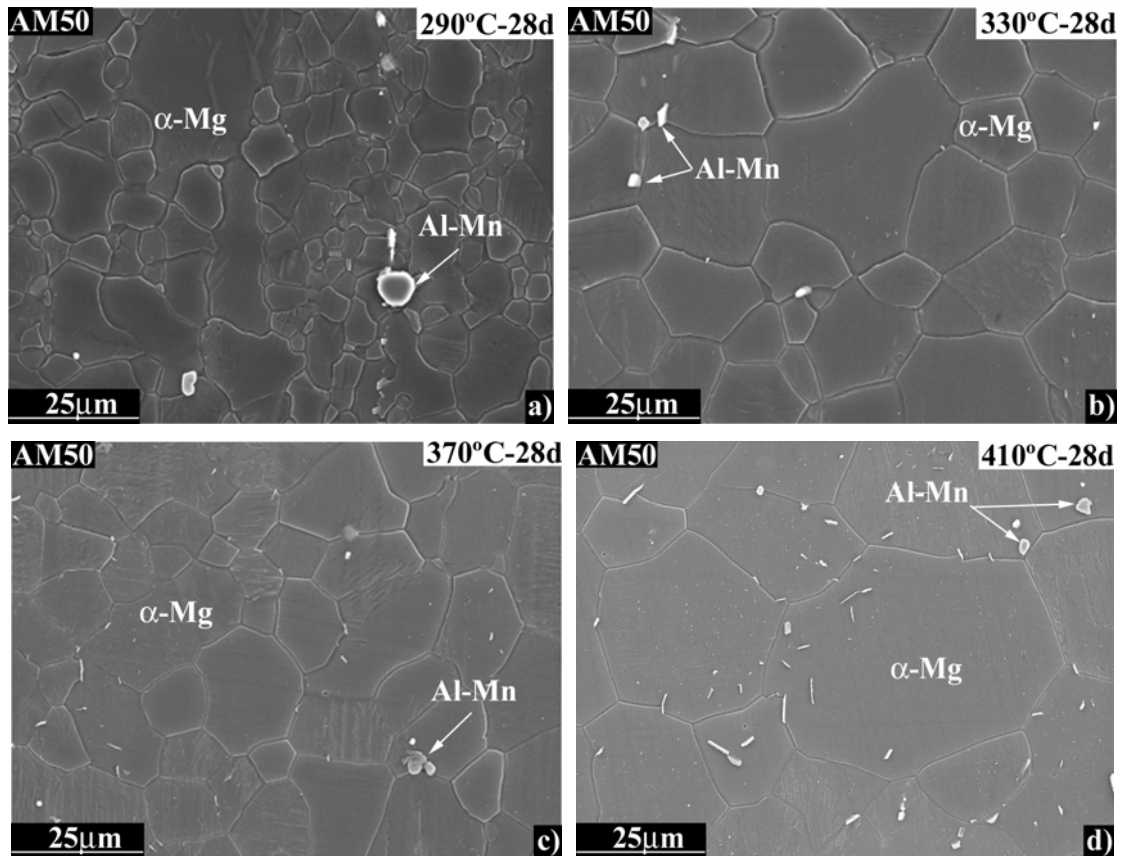


Figura 68. Micrografías MEB de la aleación AM50 después de 28 días de exposición en aire: (a) 290 °C, (b) 330 °C, (c) 370 °C y (d) 410 °C (sección transversal a la dirección de la extrusión). (e) Diagrama de fase Mg-Al basado en el diagrama de la fase Al-Mg [92].



En el caso de las aleaciones AM50 con adiciones de Gd o Nd, el tamaño de grano promedio después del ensayo de oxidación fue ligeramente menor, entre 12,4 y 20,0 μm después de 28 días a 410°C, posiblemente debido al mayor número de compuestos intermetálicos de Al-Mn-Gd, Al-Mn-Nd, Al_2Gd y Al_2Nd que actúan como obstáculo para la migración hacia límites de grano (Figura 69). Estos resultados, concuerdan con el diagrama de fase Mg-Al (Figura 68e), donde se observa que para un 5% Al y temperaturas superiores a 290° C, la aleación AM50 se encuentra en la región monofásica de solución sólida $\alpha\text{-Mg}$.

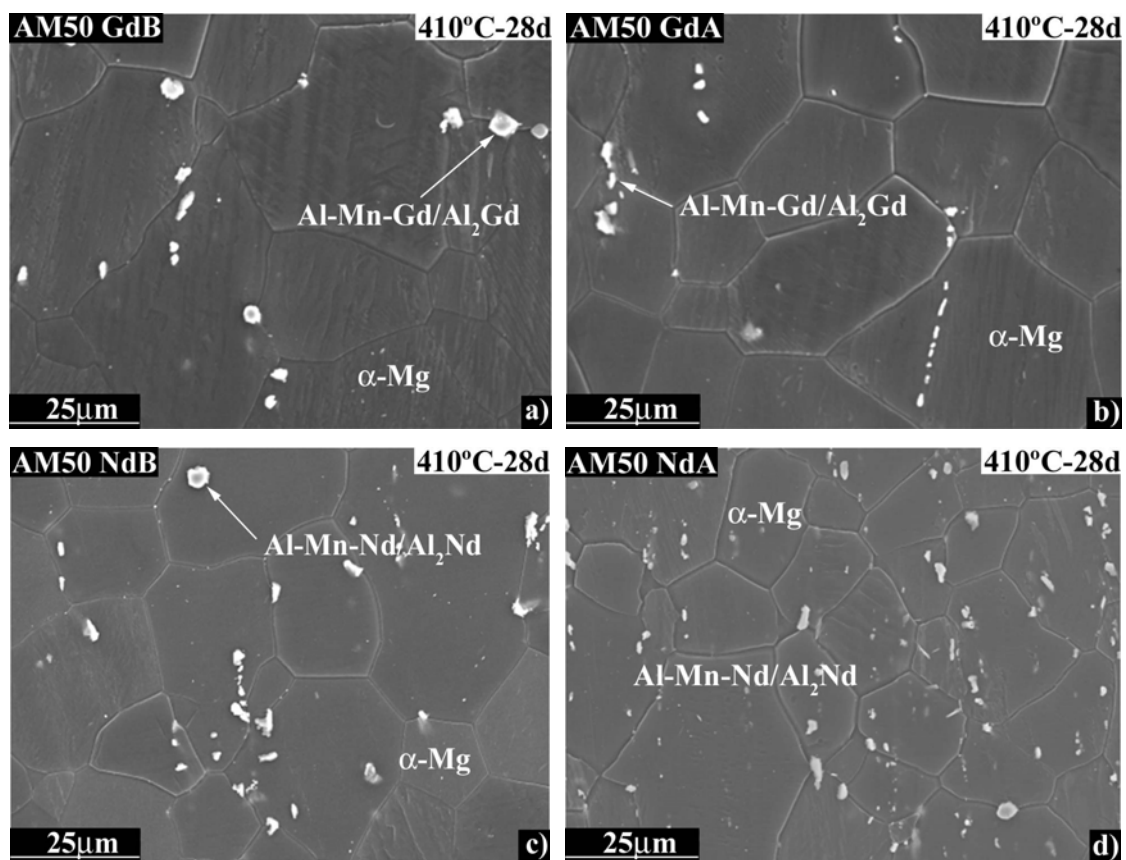


Figura 69. Micrografía MEB de la aleación: (a) AM50GdB, (b) AM50GdA, (c) AM50NdB y (d) AM50NdA después de 28 días de exposición en aire a 410°C (vista transversal a la dirección de extrusión).

Después del ensayo de oxidación, se realizaron los análisis DRX de las aleaciones estudiadas. Los picos obtenidos, muestran que el principal producto de oxidación corrosión está constituido por MgO. Estos picos se hacen más evidentes a medida que aumenta la temperatura. No se detectaron picos correspondientes a óxidos de aluminio, MgAl_2O_4 , (Figura 70).

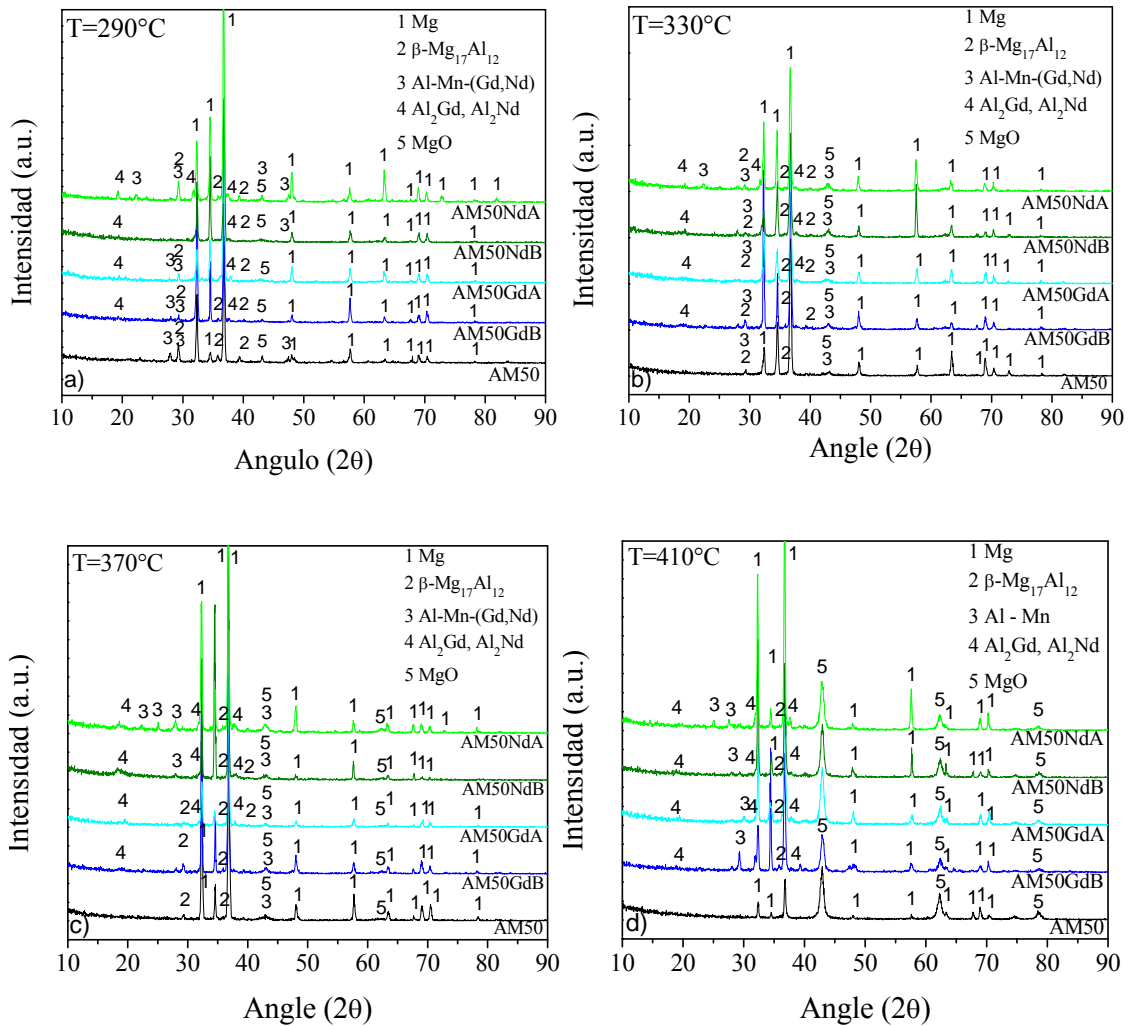


Figura 70. Análisis DRX de las aleaciones ensayadas en función de la temperatura de oxidación.

Por tanto, de los resultados obtenidos así como de los estudios previos realizados para la aleación AZ91D bajo condiciones de ensayo muy similares, se puede indicar que la mejora en la resistencia a la oxidación a 410 °C de la aleación AM50 modificadas respecto a la aleación sin modificar, tiene que ver en gran medida con la presencia de fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ [93]. En el caso de las velocidades de oxidación ligeramente más altas de las aleaciones AM50GdA y AM50NdA comparada con las aleaciones AM50GdB y AM50NdB, la explicación parece estar más relacionada con la mayor cantidad de compuestos intermetálicos de Gd o Nd que por la presencia de diferentes cantidades de la fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$.



La Figura 71 muestra el mecanismo de oxidación sugerido para la aleación AM50 expuesta en aire a 410 °C. Inicialmente hay un periodo de incubación donde se forma una película amorfa de MgO que protege la superficie de magnesio y el proceso oxidación es controlado por difusión. Simultáneamente hay disolución de fase β -Mg₁₇Al₁₂ y crecimiento del grano. La ruptura de la capa de óxido crea pequeñas zonas para la reacción directa entre el oxígeno y el magnesio e incrementa la superficie aprovechable para la evaporación del magnesio. Esta ruptura puede ser una consecuencia del incremento del esfuerzo debido a muchos factores tales como la cristalización de la película de óxido, incremento excesivo del espesor del óxido o sublimación de Zn de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ restante.

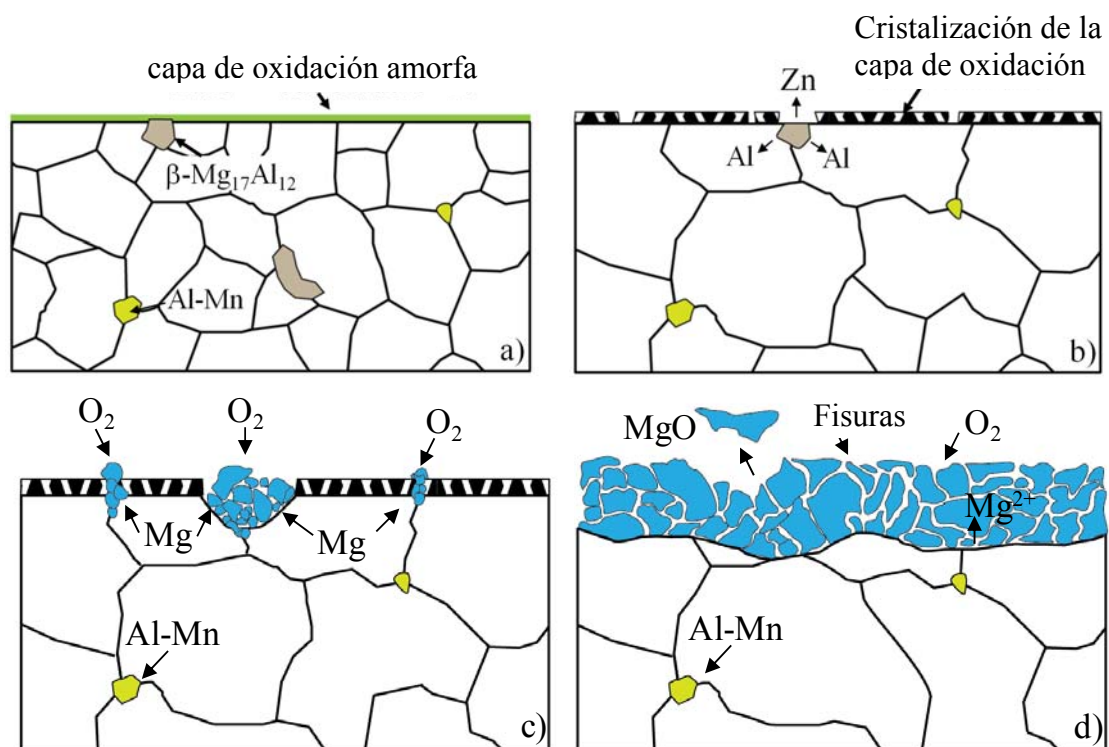


Figura 71. Mecanismo de oxidación propuesto para la aleación AM50.

Posteriormente, el proceso de degradación prosigue con la formación de productos de oxidación no protectores y poco adherentes, constituidos principalmente por MgO. El calor de formación de este óxido es tal que, las áreas locales se calientan a temperaturas considerablemente elevadas [94] observándose oxidación localizada. Finalmente toda la superficie muestra oxidación severa. En el caso de las aleaciones modificadas con Gd o Nd, el mecanismo es similar aunque la intensidad del proceso de oxidación disminuye



debido a la menor cantidad de fase β -Mg₁₇Al₁₂ presente como resultado de la formación de una cantidad mayor de compuestos intermetálicos.



4.4.3. Estudio comparativo de los resultados

Las aleaciones AM50 y AZ91D con y sin adiciones de Gd o Nd expuestas durante 28 días en aire a 290, 330 y 370 °C, en general, no mostraron cambios significativos en su ganancia de masa ni cambios en su apariencia superficial, lo cual indica una alta estabilidad del óxido formado (MgO) sobre la superficie de las aleaciones. Sin embargo, para la temperatura de oxidación de 410 °C, el deterioro por oxidación fue más evidente.

La Figura 72 muestra la variación de la velocidad de oxidación promedio de las aleaciones ensayadas durante 7 días de exposición en aire a 410 °C. Como se puede observar, la velocidad de oxidación de las aleaciones AZ91D es ~1-2 órdenes de magnitud superiores a la velocidad de oxidación de las aleaciones AM50. Las aleaciones AM50 y AZ91D sin modificar son las que mostraron mayor grado de oxidación, la velocidad de oxidación de la aleación AZ91D sin modificar fue ~60 veces mayor que la velocidad de oxidación de la aleación AM50 sin modificar, probablemente debido a la mayor fracción en área de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ presente en esta aleación, ~7,0 y 0,5% respectivamente (Figura 73). A esta temperatura, se produce la disolución de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ y la sublimación de Zn superficial, lo cual, generan poros que rompen la capa de óxido estable formado a temperaturas más bajas. Asimismo, se observa una región rica en Al en la interfase óxido/sustrato debido a la mayor difusión de Mg comparada con la de Al.

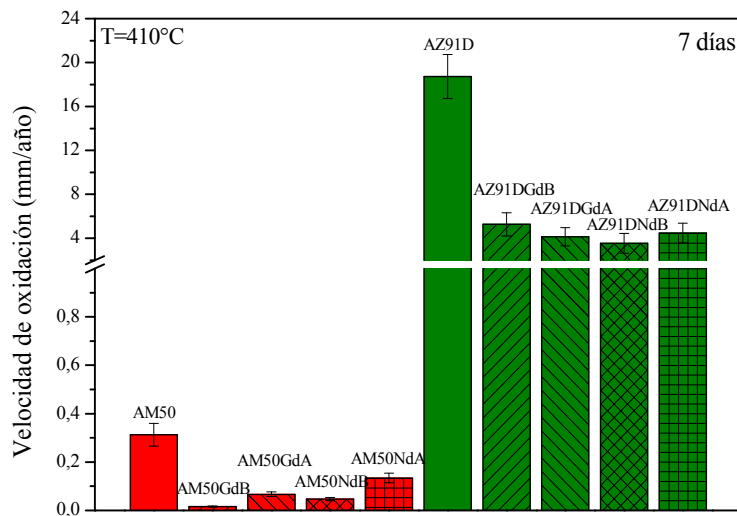


Figura 72. Velocidad de oxidación promedio de las aleaciones ensayadas a 410 °C.

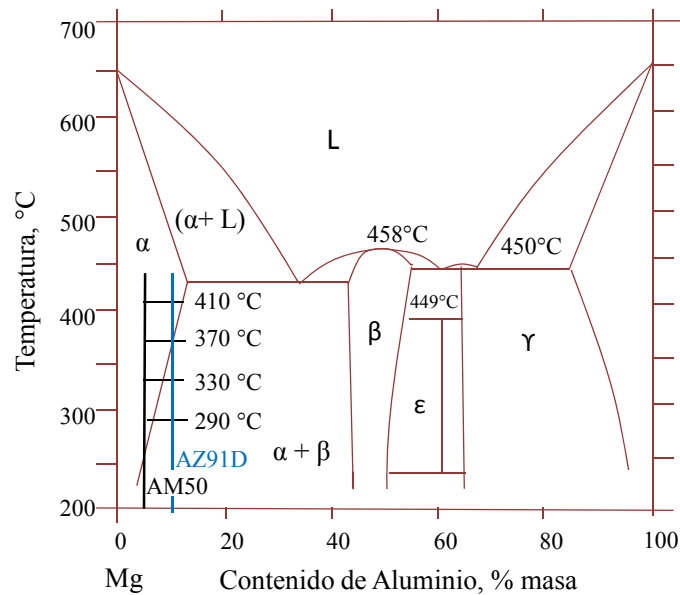


Figura 73. Representación del proceso de oxidación de las aleaciones AM50 y AZ91D sobre el diagrama de fases Mg-Al.

El proceso de oxidación de las aleaciones AM50 y AZ91D con adiciones de Gd o Nd fue menor comparada con las aleaciones sin modificar, probablemente debido a la reducción de la fracción en área de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ como consecuencia de la formación de compuestos intermetálicos de Al₂Gd(Nd) y Al-Mn-Gd(Nd). La presencia de estos elementos lantánidos reducen la velocidad de oxidación de la aleación AM50 sin modificar en aproximadamente 58-95%, mientras que para la aleación AZ91D sin modificar la reducción fue de aproximadamente 72-81%. Esta diferencia en la reducción, se puede atribuir al menor contenido de fase β -Mg₁₇Al₁₂ presente en las aleaciones AM50 y AZ91D modificadas. Asimismo, se observa que la adición Gd o Nd en concentración similares, AM50GdB, AM50NdB, AZ91DGdB y AZ91DNdB, son las aleaciones que exhibieron mayor resistencia a la oxidación, 0,016 y 0,047 mm/año y 4,13 y 3,53 mm/año, respectivamente.

Considerando que los mecanismos de oxidación para las aleaciones Mg-Al con y sin adición de Gd o Nd son similares, los resultados de su exposición a diferentes temperaturas se pueden resumir según lo indicado, en el esquema de la Figura 74.

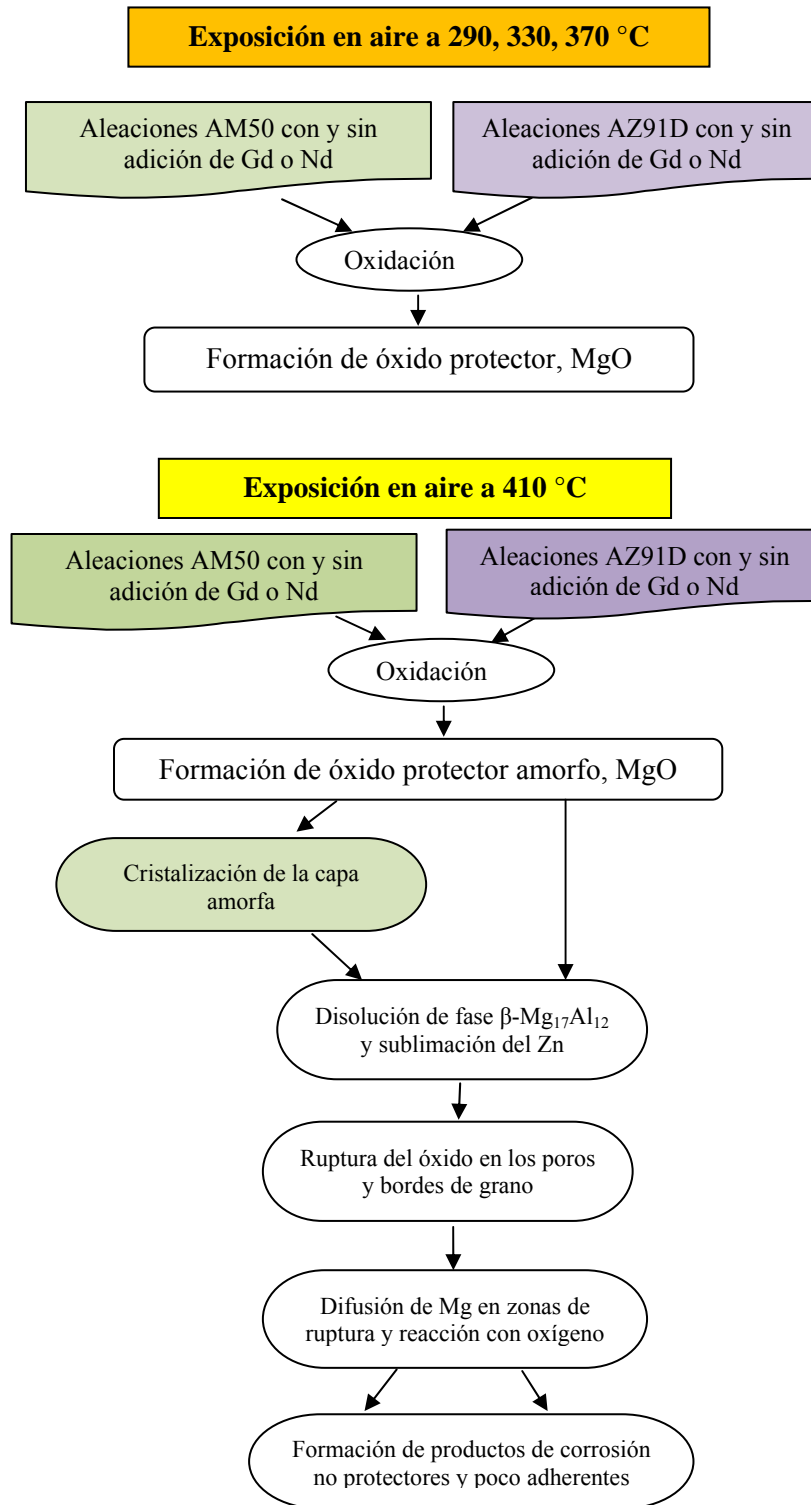


Figura 74. Descripción del proceso de oxidación de la aleaciones ensayadas en aire a 290, 330, 370 y 410 °C.



5. DISCUSSION GENERAL



En este apartado se muestran de forma integrada los aspectos más relevantes del trabajo descrito en esta memoria, los resultados obtenidos de mayor relevancia y la consecución de los objetivos propuestos.

En base a los antecedentes descritos en el apartado I y a los objetivos planteados en el apartado II, se propuso el diseño de nuevas aleaciones a partir de las aleaciones base AM50 y AZ91D. Para ello se adicionaron elementos lantánidos, concretamente Gd y Nd en las siguientes concentraciones: 0,7-1,0% Gd y 0,8-1,5% Nd en la aleación AM50 y 0,2-0,7% Gd y 0,7/1,4% Nd en la aleación AZ91D. A fin de poder evaluar el efecto de estos lantánidos en el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Mg-Al estudiadas, se realizaron ensayos de inmersión en agua de mar artificial y adicionalmente se les sometió a otras atmósferas simuladas (humedad controlada, niebla salina y oxidación a altas temperaturas).

La adición de Gd o Nd en las aleaciones Mg-Al, AM50 y AZ91D producen diferentes efectos que se comentan a continuación:

a) Microestructura

Ambos elementos lantánidos producen una ligera reducción del tamaño de grano en la aleación AM50, posiblemente debido al aumento en el número de inclusiones que dificultan el crecimiento de los granos. Sin embargo, en la aleación AZ91D, se produce el efecto contrario, lo que podría asociarse con una disminución significativa en la cantidad de fase β -Mg₁₇Al₁₂ como resultado de la precipitación de compuestos intermetálicos que contienen Al/Gd o Al/Nd, asociado a la consiguiente disminución de la concentración de Al en la fase α -Mg.

Se ha podido comprobar que al añadir los elementos lantánidos se sustituyen las partículas Al-Mn por compuestos intermetálicos del tipo Al₂Nd, Al₂Gd, Al-Mn-Nd y Al-Mn-Gd que, debido a su menores diferencias de potencial frente a la matriz α -Mg en comparación con las inclusiones Al-Mn, tienden a reducir la intensidad de los pares microgalvánicos con la matriz de magnesio y, por tanto, la intensidad del proceso corrosivo.



La formación de los compuestos intermetálicos mencionados anteriormente reduce la cantidad de Al disponible para la precipitación de fase β - $Mg_{17}Al_{12}$, lo que da lugar a una reducción de su fracción en volumen y en algunos casos a un cambio en su morfología. Así por ejemplo, en las aleaciones AM50NdB y AZ91DNdB, la fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ aparece simultáneamente en forma de partículas y de láminas delgadas. La formación de estos compuestos intermetálicos está favorecida por la mayor diferencia de electronegatividad existente entre el Al y el Gd o Nd comparada con la diferencia entre el Al y el Mg. Cuando la adición de los elementos Gd o Nd es elevada ($\sim 1,4\%$), la reducción en el volumen de la fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ es mayor que la observada cuando las adiciones son menores ($0,2$ - $0,7\%$), llegando a producirse su desaparición prácticamente completa en el caso de la aleación AM50. De este modo, la adición de elementos lantánidos ha permitido reducir a $\sim 0,1\%$ y $\sim 2,6\%$ la fracción en volumen de fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ respecto al contenido inicial de $\sim 0,5$ y $\sim 7,1\%$ en las aleaciones AM50 y AZ91D, respectivamente.

b) Ensayos electroquímicos en solución salina 3,5% NaCl y pH 6,5-7,2

En la Figura 75 (figura 29 del texto) se muestran los valores de R_p en función del tiempo de inmersión de las aleaciones estudiadas. Los ensayos DC revelan que la adición de Gd o Nd mejora la pasividad y la resistencia a la polarización (R_p) de la aleación AM50. Asimismo, un aumento del tiempo de inmersión produce un aumento de los valores de R_p posiblemente debido a la formación de productos de corrosión ligeramente protectores. La mejora en la resistencia a la corrosión de la aleación AM50 con la adición de lantánidos parece estar relacionada con la sustitución de los pares microgalvánicos Al-Mn/ α -Mg por otros de menor intensidad, prioritariamente Al-Mn-RE/ α -Mg y, particularmente, Al_2RE/α -Mg. La adición de Gd parece ser menos favorable que la adición de Nd, especialmente para altas concentraciones ($\sim 1,4\%$ Gd o Nd), probablemente debido al mayor potencial catódico que poseen los intermetálicos Al-Mn-Gd y Al_2Gd respecto al de los intermetálicos Al-Mn-Nd y Al_2Nd .

En relación a la aleación AZ91D, también se observa una tendencia al aumento de los valores de R_p con el tiempo de inmersión debido a la acumulación de productos de corrosión superficiales, aunque en este caso el efecto de la adición de elementos lantánidos no está claramente definido. Esto último se debe probablemente a la



competencia que existe entre el efecto de la reducción en la fracción en volumen de la fase β -Mg₁₇Al₁₂, que dificulta el avance del frente de corrosión, y la formación de intermetálicos Al-Mn-RE y Al₂RE que, debido a su menor carácter catódico con respecto a las inclusiones Al-Mn, reducen la intensidad de los procesos de corrosión microgalvánica. De este modo, los valores de R_p no presentan diferencias significativas entre la aleación AZ91D antes y después de la adición de Gd o Nd.

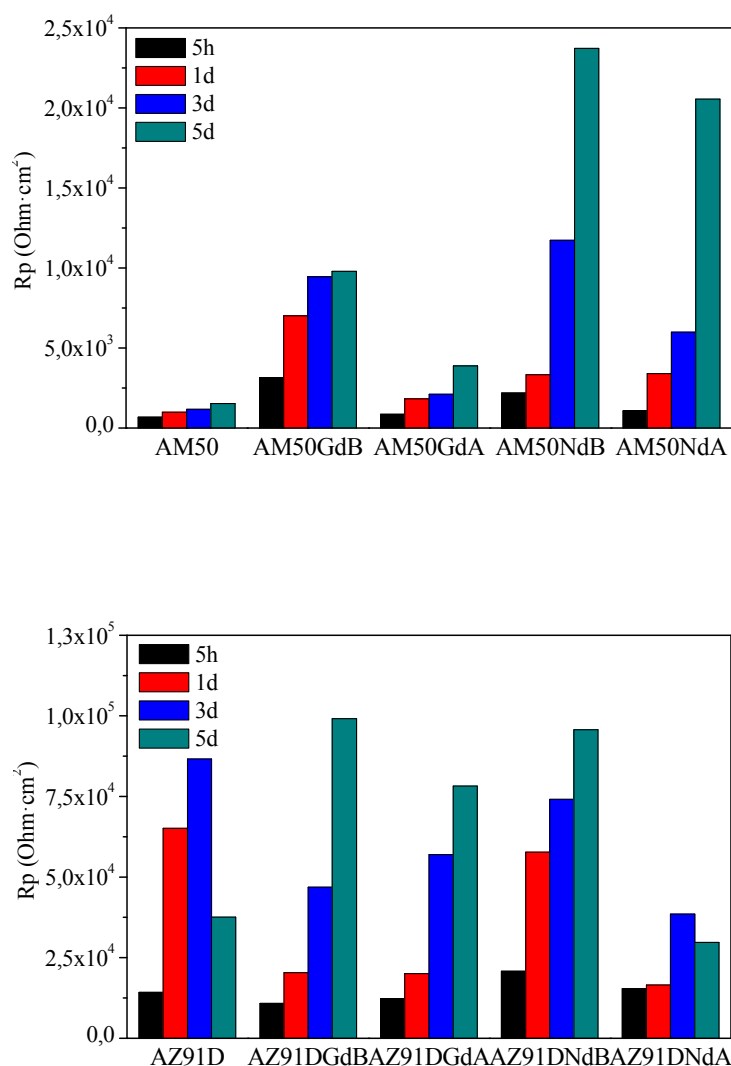


Figura 75. Valores de R_p de las aleaciones Mg-Al en función al tiempo de inmersión en solución salina 3,5% NaCl.



Los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) muestran diagramas de impedancia típicos de un fenómeno de corrosión gradual de las aleaciones estudiadas en solución salina 3,5% NaCl, debido a la formación de productos de corrosión de carácter poco protector. Esto se evidencia por la disminución de los valores de impedancia Z con el tiempo de inmersión, así por ejemplo para las aleaciones AM50 y AZ91D sin modificar, el valor de Z disminuye de $\sim 10^3$ a $2 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ tras 21 días de inmersión. Para las aleaciones modificadas se observa el mismo comportamiento aunque los valores de Z son ligeramente superiores situándose en el intervalo de 10^3 a $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en la región a bajas frecuencias. Asimismo, el modelo de Randles propuesto para el circuito equivalente que simula la corrosión electroquímica de las aleaciones estudiadas, permite observar que los valores de R_c , R_a y L disminuyen también con el tiempo de inmersión. La disminución observada en estos valores guarda relación con la formación de una película de óxido poco protectora que, a pesar de extenderse por toda la superficie, no evita la existencia de ataque localizado por acción de los iones Cl^- , tal y como demuestra el comportamiento inductivo a bajas frecuencias asociado a la adsorción de cationes Mg^+ .

En el caso de las aleaciones con adiciones de lantánidos, la mejora en la resistencia a la corrosión de estas aleaciones se evidencia por el incremento en la resistencia a la transferencia de carga asociada con el diámetro del arco capacitivo a lo largo del eje real del diagrama de Nyquist y que desde los primeros días de inmersión muestra el efecto positivo de su adición. En las aleaciones AM50-TR estos valores fueron de 2 a 3 veces mayores, mientras que en las aleaciones AZ91D-TR estos fueron similares o inclusive ~ 4 veces mayor, los valores más altos fueron apreciados para las aleaciones AM50NdB, AZ91DNdB y AZ91DGdB. A diferencia de los resultados obtenidos en los ensayos de DC para la aleación AZ91D en donde existe una competencia entre el efecto de la reducción en la fracción en volumen de la fase $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, y la formación de intermetálicos Al-Mn-TR y Al_2TR no se detectaba una clara diferencia entre la adición o no de lantánidos por las fluctuaciones de R_p con el tiempo de inmersión. Sin embargo, los ensayos AC han proporcionado una evidencia más clara del efecto en la mejora de su resistencia a la corrosión debido a la reducción de pares microgalvánicos y que dicho



efecto se pone de manifiesto desde los primeros días de inmersión con los valores altos de la componente real de la impedancia asociado a la transferencia de carga.

Finalmente, los ensayos AC han resultado ser más reproducibles comparados con los DC y han proporcionado una mayor información sobre la influencia de la adición de elementos lantánidos a las aleaciones AM50 y AZ91D probablemente debido a las menores polarizaciones aplicadas durante la realización de los ensayos, que en el caso particular de las aleaciones de Mg pueden dificultar tanto su estudio como la interpretación de los resultados.

c) Ensayos gravimétricos en solución salina (3,5% NaCl a 22 °C), atmósferas de elevada Humedad Relativa (80, 90 y 98% H.R. a 50 °C) y Niebla Salina (0-3,5% NaCl a 35 °C).

Las medidas gravimétricas realizadas revelan que el efecto de la adición de elementos lantánidos en la resistencia a la corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D depende significativamente del tipo de medio de ensayo.

En la Tabla 21, se presentan los valores de V_{corr} (mm/año) de las aleaciones estudiadas tras 10 días su en inmersión en la solución salina con 3,5% NaCl y en las condiciones más extremas de corrosividad alcanzadas en los ensayos de humedad (98% H.R. a 50 °C, 28 días) y de niebla salina (3,5% NaCl, 7 días).

En los ensayos de inmersión, se observa que la adición de elementos lantánidos en la aleación AM50 reduce su velocidad de corrosión en torno a un 90%. Esta mejora se debe a la reducción de la actividad microgalvánica de los intermetálicos Al-Mn al incorporar los RE, con la matriz α -Mg por la formación de partículas intermetálicas Al-Mn-RE y Al_2RE con menor potencial catódico, tal y como se discutió en el apartado b).

En relación al ensayo de humedad controlada, se observa una reducción apreciable de la V_{corr} respecto del ensayo de inmersión. Se producirá la formación de una fina película de humectación sobre la superficie de ensayo, que favorece la llegada del oxígeno a la superficie, por lo que se tendría que apreciar una mayor velocidad de corrosión. Sin



embargo, al no contener iones Cl^- , la velocidad de corrosión en estas condiciones es inferior a los ensayos de inmersión. En este medio, la mejora en la resistencia a la corrosión de esta aleación por la adición de Gd o Nd no es tan evidente, aunque sigue manifestándose, con velocidades de corrosión menores, entre 10 y 40% con respecto a la aleación sin modificar.

En niebla salina con 3,5% NaCl se observa que la V_{corr} de la aleación AM50 aumenta con respecto a los ensayos de inmersión, debido posiblemente a la constante formación y eliminación de productos de corrosión por acción de la niebla salina y que provoca la constante exposición superficial de la muestra al medio corrosivo. La adición de elementos lantánidos sigue mejorando la resistencia a la corrosión de la aleación AM50 en este medio. Por tanto, la supresión o el debilitamiento de los pares microgalvánicos por la formación de compuestos intermetálicos que contienen Gd o Nd siguen teniendo influencia en su comportamiento a la corrosión. En general también se puede observar, que la adición de Gd resulta ser menos favorable que la adición de Nd, probablemente debido al mayor potencial catódico que presentan los intermetálicos Al-Mn-Gd y Al_2Gd respecto a los que contienen Nd.

Tabla 21. Valores de V_{corr} (mm/año) de las aleaciones en diferentes atmósferas corrosivas: inmersión, humedad y niebla salina.

Aleación	V_{corr} (mm/año)		
	Inmersión (3,5% NaCl)	Humedad (98% H.R. a 50 °C)	Niebla salina (3,5% NaCl)
AM50	10,34	0,0045	17,68
AM50GdB	0,76	0,0040	15,23
AM50GdA	1,31	0,0036	7,53
AM50NdB	0,75	0,0026	4,53
AM50NdA	1,14	0,0030	9,68
AZ91D	2,86	0,0021	1,10
AZ91DGdB	0,27	0,0018	1,35
AZ91DGdA	0,44	0,0017	1,56
AZ91DNdB	0,38	0,0024	2,04
AZ91DNdA	1,10	0,0031	2,57



En relación a la aleación AZ91D, la menor V_{corr} observada en el ensayo de inmersión respecto de la aleación AM50 está asociada al mayor contenido de Al en la matriz α -Mg y a la presencia de fase β -Mg₁₇Al₁₂ que actúa como una barrera frente al avance de la corrosión. Al igual que en la aleación AM50 en este medio, se observa una disminución de la V_{corr} con la adición de elementos lantánidos, por lo que la reducción de la intensidad de pares microgalvánicos parece tener mayor importancia que la disminución de la capacidad barrera de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ como consecuencia de su reducción en volumen, hecho que no quedaba del todo evidenciado a partir de los ensayos electroquímicos. En los ensayos de elevada humedad relativa, los valores de V_{corr} son claramente inferiores a los observados en el ensayo de inmersión, ya que el medio al no contener iones Cl⁻ es bastante menos agresivo. Asimismo, los valores obtenidos son ligeramente inferiores a los obtenidos en las aleaciones AM50, indicando de nuevo su mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, en el caso de la aleación AZ91D la presencia de Gd o Nd en la microestructura no provoca una disminución de la velocidad de corrosión tan evidente como en el caso de la aleación AM50, incluso se llegan a observar valores ligeramente superiores en algunos casos. Estos resultados sugieren que el efecto de la eliminación de los pares microgalvánicos se ve superado por otros factores, como pudiera ser, por ejemplo, una mayor superficie de fase α -Mg expuesta al medio como consecuencia de la reducción de fase β -Mg₁₇Al₁₂. En cualquier caso, las velocidades de corrosión en atmósferas húmedas son muy pequeñas como para diferenciar tales efectos.

A diferencia de lo observado en la aleación AM50, la continua formación y eliminación de productos de corrosión superficiales en el ensayo de niebla salina no da lugar a cambios significativos en la velocidad de corrosión de las aleaciones AZ91D. Es más, para la aleación AZ91D sin modificar se obtiene un valor de V_{corr} inferior al del ensayo de inmersión. Este hecho aparentemente contradictorio podría encontrar justificación en el efecto barrera de la fase β -Mg₁₇Al₁₂, de tal modo que una continua acumulación de esta fase en la superficie unido a la constante renovación del electrolito, evitaría un aumento localizado de la concentración de iones Cl⁻, resultando en una menor velocidad de corrosión en comparación con el ensayo de inmersión.



En cuanto a las aleaciones AZ91D-TR, la disminución del efecto barrera de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ y la constante formación y eliminación de productos de corrosión, sí que da lugar a mayores V_{corr} que las observadas en el ensayo de inmersión, aunque se trata de un aumento poco significativo. En lo que respecta a la supresión de los pares microgalvánicos con la adición de elementos lantánidos, su efecto parece tener menor importancia en este medio, posiblemente asociado a la existencia de una delgada capa de electrolito en contacto con la superficie y a la dificultad para el transporte de iones desde las zonas anódicas a las zonas catódicas y viceversa. A modo comparativo, el efecto de la reducción de fase β -Mg₁₇Al₁₂ con el contenido de lantánido, se ve claramente reflejado si comparamos las velocidades de corrosión de las aleaciones con adiciones de 0,2% Gd y 0,7% Nd, las cuales presentan menor velocidad de corrosión que cuando las adiciones son mayores, 0,7% Gd y 1,4% Nd. Asimismo, la menor V_{corr} observada para la aleación 0,7% Gd comparada con 0,7% Nd pone de manifiesto una vez más la menor influencia de la supresión de pares microgalvánicos en el aumento de la V_{corr} puesto que la formación de intermetálicos Al-Mn-Gd ligeramente más catódicos no provocan un claro aumento en su velocidad de corrosión.

d) Corrosión seca: Oxidación (290, 330, 370 y 410 °C en aire)

De las medidas gravimétricas obtenidas para las aleaciones AM50 y AZ91D con adiciones de Gd o Nd, se observa que en función de la temperatura de exposición, dos mecanismos diferentes de oxidación pueden producirse. A temperaturas inferiores a 370 °C, ambas aleaciones no muestran cambios significativos en la velocidad de oxidación debido a la adición de lantánidos, siendo las velocidades de oxidación prácticamente despreciables. Las excelentes propiedades de resistencia a la oxidación de estas aleaciones en estas condiciones, se debe a la formación de una capa estable de MgO sobre la superficie de las aleaciones de Mg y que es capaz de soportar esfuerzos de tensión y adaptarse a la superficie sobre la cual crece. El mecanismo de formación de la capa está controlada por la difusión de Mg y O en la capa de óxido formado.

A temperaturas superiores (410 °C), tal y como se observa en la Tabla 22, las aleaciones estudiadas presentan una elevada degradación y el efecto de la adición de Gd o Nd es más evidente. Así por ejemplo, la adición de estos elementos reduce en 0,2 mm/año la velocidad de oxidación de la aleación AM50.



El mecanismo de oxidación de estas aleaciones a 410 °C se asocia fundamentalmente tanto a la inestabilidad de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ a esta temperatura como a un proceso de formación y engrosamiento de la capa superficial de óxido que provocan esfuerzos capaces de romper su integridad y continuidad, proporcionando caminos rápidos para la difusión de especies que participan en el proceso de oxidación. Dado que no es de esperar la existencia de diferencias significativas en la naturaleza de dicha capa de oxidación para las aleaciones AM50 y AZ91D, el efecto de la inestabilidad de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ es el que posiblemente marca las diferencias entre estas dos aleaciones. Así se puede comprobar que, debido a la menor fracción en volumen en fase β -Mg₁₇Al₁₂, la aleación AM50 presenta menor velocidad de oxidación que la AZ91D y que la adición de elementos lantánidos también da lugar a una reducción de la misma, aunque si la cantidad de elemento adicionada es elevada, dicho efecto beneficioso se ve contrarrestado por el aumento del número de intercaras activas.

Tabla 22. Valores de V_{corr} (mm/año) de las aleaciones Mg-Al en estudio a 410 °C en aire.

Aleación	V_{corr} (mm/año)
AM50	0,3130
AM50GdB	0,0157
AM50GdA	0,0665
AM50NdB	0,0469
AM50NdA	0,1337
AZ91D	18,72
AZ91DGdB	5,26
AZ91DGdA	4,13
AZ91DNdB	3,53
AZ91DNdA	4,47

e) Corrosión galvánica

La intensa velocidad de corrosión que sufren las aleaciones Mg-Al cuando forman pares galvánicos con otras aleaciones como acero y aluminio, específicamente acero F111 y aleación de aluminio AA2011, son de aproximadamente 1 o 2 órdenes de magnitud



respecto de las aleaciones sin modificar, revelan el efecto de la influencia del grado de polarización alcanzados durante el ensayo y que intensifican su deterioro.

La adición de Gd o Nd en la aleación AM50, permite aumentar su resistencia a la corrosión, probablemente debido al mayor intervalo de pasividad que presentan y al efecto de reducción de pares microgalvánicos con la consecuente menor densidad de corriente en la celda. En el caso de la aleación AZ91D no se observa esta mejora debido probablemente a que la adición de Gd o Nd disminuye la fracción en volumen de fase β -Mg₁₇Al₁₂ presente en la aleación y al aumento de actividad microgalvánica en su microestructura por la formación de intermetálicos y que produce un aumento en el flujo de corriente que circula en la celda. En todo caso, la capacidad de protección de las aleaciones ensayadas debido a la adición de elementos lantánidos cuando forman uniones con el acero F111 o con la aleación AA2011, es baja.

f) Caracterización de los productos de corrosión

A partir de la apariencia superficial y las micrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las aleaciones estudiadas una vez expuestas a los medios corrosivos, se puede observar que los mecanismos de corrosión de las aleaciones, sin y con la adición de lantánidos son por corrosión preferente de la matriz α -Mg, con lo cual, se pone de manifiesto que la adición de elementos lantánidos, según el medio de exposición, mejoran la resistencia a la corrosión ya sea por la reducción de pares microgalvánicos o por la presencia de fase β -Mg₁₇Al₁₂, pero que en ambos casos, el comienzo del ataque es localizado. Por tanto, si bien la adición de lantánidos reduce en algunos ensayos la intensidad del ataque no alcanzan a modificar la morfología de corrosión respecto de las aleaciones sin modificar.

De la caracterización obtenida por MEB, EDX y DRX, de las muestras, después de realizar los diferentes ensayos de corrosión, inmersión, humedad, niebla salina y galvánicos, en las aleaciones Mg-Al, ha mostrado que en todos ellos se han formado productos de corrosión no muy protectores constituidos principalmente por Mg(OH)₂ y carbonatos. Por el contrario, en los ensayos de oxidación el MgO fue el producto de corrosión protector hasta temperaturas inferiores a 370 °C. A temperaturas superiores,



410°C, la ruptura de esta capa protectora por los mecanismos descritos en el apartado d) desencadenó una intensa oxidación de las aleaciones estudiadas.

g) Del estudio realizado se deduce que las mayores velocidades de corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D se obtienen cuando son expuestas a inmersión 3,5% NaCl y niebla salina.

La adición de elementos lantánidos mejora la resistencia a la corrosión y oxidación de la aleación AM50. En relación a los resultados obtenidos para la aleación AZ91D según la agresividad de los ensayos realizados, se deduce que la adición de Gd o Nd pueden o no afectar sustancialmente en la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D debido a la competencia entre el efecto de la reducción de fase β -Mg₁₇Al₁₂ y la disminución de pares microgalvánicos por la formación de intermetálicos Al-Mn-Gd(Nd) y Al₂-Gd(Nd). La presencia de elementos lantánidos no mejora significativamente la resistencia a la corrosión de uniones heterogéneas, tales como las formadas por acero F111 y aleación de aluminio AA2011 con las aleaciones de magnesio estudiadas.



1. A partir del estudio realizado del comportamiento a la corrosión de las aleaciones AM50 y AZ91D sin y con adiciones de Gd o Nd en ambientes salinos (inmersión en 3,5% NaCl y exposición en niebla salina de 0 a 3,5% NaCl) se han obtenido las siguientes conclusiones:

➤ El contenido de Al y la microestructura, son los factores más influyentes en la resistencia a la corrosión de las aleaciones base. La aleación AZ91D, mostró una resistencia a la corrosión hasta en un 70% mayor que la aleación AM50 debido principalmente a la presencia de un 9% de Al y a la mayor fracción en volumen de la fase β -Mg₁₇Al₁₂, que actúa como barrera frente al avance de la corrosión. Además, en ambas aleaciones se ha observado que los compuestos intermetálicos Al-Mn y la fase β -Mg₁₇Al₁₂ pueden actuar como centros catódicos en el proceso de corrosión debido a la diferencias de potencial respecto a la matriz de α -Mg del orden de 160-350 mV y ~40 mV, respectivamente.

➤ La adición de Gd o Nd mejora de forma general el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Mg-Al y producen los siguientes efectos:

I) La incorporación de estos elementos lantánidos en la aleación favorecen la formación de compuestos intermetálicos Al-Mn-Gd(Nd) y Al₂Gd(Nd) que reducen la intensidad de los pares microgalvánicos debido a su menor carácter catódico, alcanzándose diferencias de potencial hasta de un orden de magnitud menores al de las inclusiones Al-Mn presentes en las aleaciones base. Esta disminución del carácter catódico es más significativa para las adiciones de Nd en comparación con las de Gd.

II) La presencia de estos elementos lantánidos, producen para la aleación AM50 una disminución del tamaño de grano debido al aumento de compuestos intermetálicos que dificultan su crecimiento y también una leve reducción de la fracción en volumen de fase β -Mg₁₇Al₁₂. Para la aleación AZ91D, esta disminución de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ es más significativa e influye de forma negativa en la



resistencia frente a la corrosión para adiciones de Gd o Nd en concentraciones mayores a 0,7-0,8%.

- Un aumento de la concentración salina del medio desde 0 a 3,5% NaCl produce una disminución de la resistencia frente a la corrosión de todas las aleaciones estudiadas, obteniéndose un aumento de la velocidad de corrosión de hasta un orden de magnitud. Esto se relaciona con la capacidad que tiene el anión cloruro de permitir el crecimiento de picaduras y por tanto facilitar la penetración del medio agresivo y atacando el metal subyacente. Cabe señalar que en este medio de niebla salina, para concentraciones de NaCl superiores al 2% la mejora producida en la resistencia a la corrosión por la adición de lantánidos para la aleación AZ91D no es tan significativa.
 - Para las aleaciones estudiadas, el proceso de corrosión se inicia por un ataque localizado de la matriz α -Mg que posteriormente se extiende por toda la superficie del material formando una capa de productos de corrosión de bajo carácter protector principalmente compuesta por brucita y carbonatos de Mg. La adición de elementos lantánidos no modifica el mecanismo de corrosión aunque si reduce el grado de ataque por corrosión.
2. En ambientes húmedos para las condiciones de 80, 90 y 98 % HR a 50 °C, se ha observado un grado de deterioro mucho menor que en ambientes salinos debido tanto a la ausencia de iones cloruro como a la menor conductividad del medio. De este modo:
- Las aleaciones sin modificar, sufren un ataque por corrosión poco significativo pero en el que se pone de manifiesto la influencia de su composición y microestructura, de forma que la aleación AZ91D muestra un mejor comportamiento en este medio.
 - La adición de Gd o Nd mejora la resistencia a la corrosión de la aleación AM50 hasta un 43% en comparación con la aleación sin modificar. Sin embargo, este efecto es menos significativo en la aleación AZ91D asociado posiblemente a que la reducción de fase β -Mg₁₇Al₁₂, debido a la incorporación de estos elementos, produce una disminución de la resistencia de esta aleación.



- Un aumento de la humedad relativa del medio produce una leve disminución de la resistencia frente a la corrosión para todas las aleaciones.

3. Del análisis realizado para evaluar el comportamiento frente a la corrosión galvánica de estas aleaciones cuando forman uniones con la aleación de acero (F111) y con el Al (2011), se obtiene que:

- Todas las aleaciones de magnesio, presentan un elevado nivel de degradación después de inmersión en NaCl 3,5% formando pares galvánicos con estas aleaciones, debido posiblemente a las elevadas diferencias de potencial presentes en la unión realizada. La adición de Gd o Nd produce una mejora en la resistencia frente a la corrosión para la aleación AM50, probablemente debido al mayor intervalo de pasividad que presentan las aleaciones con elementos lantánidos y al efecto de reducción de pares microgalvánicos. Sin embargo, este efecto no está notable en la aleación AZ91D-Nd/Gd ya que la reducción de la cantidad de fase β -Mg₁₇Al₁₂, produce una disminución de la resistencia a la corrosión de esta aleación.

4. Del estudio realizado sobre la resistencia a la oxidación para todos los materiales expuestos a altas temperaturas (290-410 °C), se deduce lo siguiente:

- Para temperaturas por debajo de de 370 °C se produce la formación de una capa protectora y estable de MgO. Para estas condiciones, la adición de elementos lantánidos no produce una modificación importante en el comportamiento frente a la oxidación para estas aleaciones.
- A temperatura de 410 °C, todos los materiales presentan un elevando grado de degradación debido a la formación de una capa de productos de oxidación de carácter no protector. Para este caso, la adición de elementos lantánidos produce una mejora significativa frente a la oxidación en ambas aleaciones AM50 y AZ91D, probablemente asociado al efecto beneficioso que tiene una reducción de la fase β presente en las aleaciones en los procesos de oxidación, ya que el



contenido en Zn de esta fase empeora el comportamiento de las aleaciones Mg-Al a elevadas temperaturas.



7 BIBLIOGRAFIA



- [1] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, First Edition, Springer, Alemania, (2006).
- [2] M.M. Avedesian, H. Baker, *Magnesium and Magnesium Alloys*, *ASM Specialty Handbook*, Materials Park, Ohio (EE. UU.), (1999) 12-25.
- [3] ZF Lemförder Metallwaren AG. Componente de un automóvil. *Oficina Española de patentes y marcas*, Madrid (España), (2004).
- [4] J.M. Tartaglia, J.C. Grebetz, Observations of Intermetallic Particle and Inclusion Distributions in Magnesium Alloys, *The Minerals Metals & Materials Society*, (2000).
- [5] B.L. Mordike, T. Ebert, *Journal of Materials Processing Technology*, 117 (2001) 37-45.
- [6] D.E. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Tercera Edición, México, (1998).
- [7] B. Byron, Global Overview of Automotive Magnesium Requirements and Supply & Demand, *Automotive Seminar der International Magnesium Association (IMA)*, Aalen, (1997).
- [8] Norsk Hydro Datenbank, NHMg.db (ext.), *Norsk Hydro Research Centre Porsgrunn*, (1996).
- [9] A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark, *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, *ASM International*, Materials Park, Ohio (EE. UU.), (1988).
- [10] W. Hume-Rothery, G.E. Raynor, *Structure of Metals and Alloys*. *Institute of Metals*, London (Inglaterra), (1956).
- [11] G.W. Raynor, *Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys*, New York (1959) 103.
- [12] C.S. Roberts, *Magnesium and its Alloys*, New York (1969) 17.
- [13] E.F. Emley, *Principles of Magnesium Technology*, Oxford (Inglaterra), (1966).
- [14] F. Olsen, *Metall*, 46 (1992) 6.
- [15] D. Magers, Einsatzmöglichkeiten von Magnesium im Automobilbau, *Leichtmetalle im Automobilbau*, Stuttgart (Alemania), (1995).
- [16] B. Hestor, W. Heiss, Magnesium Die-Castings as Structural Members of the New Mercedes-Benz Roadster, *SAE-Technical Paper Series No. 900798*, (1990).
- [17] S. Anon, *Modern Materials*, 40(1) (1984).
- [18] W.A. Ferrando, *Journal of Materials Engineering*, 11 (1989) 299-313.



- [19] G.L. Makar, J. Kruger, *Journal of the Electrochemical Society*, 13 (1989) 414-421.
- [20] N. Winzer, A. Atrens, G. Song, E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Advanced Engineering Materials*, 7(8) (2005) 659-693.
- [21] H. Godard, W.B. Jepson, M.R. Bothwell, L.R. Kane, *Magnesium Corrosion in The Corrosion of Light Metals*, Wiley J. and Sons., New York (EE. UU.), (1967) 259-311.
- [22] W.S. Loose, H.H. Uhlig, *The Corrosion Handbook*, Wiley J. and Sons., New York (EE. UU.), (1948) 218-252.
- [23] E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 13(1) (2004) 13-23.
- [24] C. Potzies, K.U. Kainer, *Advanced Engineering Materials*, 6(5) (2004) 281-289.
- [25] R. I. Stephens, C.D. Schrader, K.B. Lease, *Journal of Engineering Material and Technology*, 117(7) (1995) 293-298.
- [26] T.M. Yue, U. Hah, N.J. Musson, *Journal of Material Science*, 30 (1995) 2277-2283.
- [27] G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, *Corrosion Science*, 41 (1999) 249-273.
- [28] R. Ambart, N. N. Aung, W. Zhou, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1433-1455.
- [29] O. Lunder, J. E. Lein, S. M. Hesjevik et al., *Corrosion*, 45(9) (1989) 741-748.
- [30] J. Koy, C.D. Yim, L.D. Lim, K.S. Shin, *Mater Science Forum*, 419-422 (2003) 851-856.
- [31] S. Mathieu, C. Rapin, J. Steinmetz, P. Steinmetz, *Corrosion Science*, 45 (2003) 2741-2755.
- [32] G. Song, A. Atrens, *Advance Engineering Materials*, 5(12) (2003) 837-858.
- [33] G. Song, Z. Xu, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4148-4161.
- [34] D. Daloz, P. Steinmetz, G. Michot, *Corrosion*, 53 (1997) 944-954.
- [35] J.D. Hanawalt, C.E. Nelson, J.A. Peloubet, *Transactions AIME*, 147 (1942) 273-299.
- [36] W.P. Innes, *Electroplating and electroless plating on magnesium and magnesium alloys Modern*, Wiley Interscience, New York (EE. UU.), 25 (1974) 601.
- [37] K.N. Reichel, K.J. Clark, J.E. Hillis, *SAE Technical Paper Number 850417*, (1985).



- [38] O. Lunder, M. Videm, Nisancioglu, *SAE Technical Paper Number 950428*, (1995).
- [39] B.Y. Hur, K.W. Kim, *Corrosion Reviews*, 16 (1998) 85-94.
- [40] W.S. Loose, H.H. Uhling *The Corrosion Handbook*, John Wiley and Sons, New York (EE. UU.), (1948) 218-252.
- [41] A.F. Froats, T.Kr. Aune, D. Hawke, W. Unsworth, J. Hillis, *Metals Handbook: Corrosion*, 9th Edition, Vol. 13, *ASM International*, Metals Park, Ohio (EE. UU.), (1987) 742-754.
- [42] W.G. Ferguson, W. Liu, P. Ross, J. Culloch, *Magnesium Technology 2001*, J. Hryn, New Orleans, Los Angeles (EE. UU.), (2001) 269-274.
- [43] J. Wendt, M. Hilpert, J. Kiese, L. Wagner, *Magnesium Technology 2001*, J. Hryn, New Orleans, Los Angeles (EE. UU.), (2011) 281-285.
- [44] M. Hilpert, L. Wagner, K.U. Kainer, *Magnesium Alloys and their Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (Alemania), (2000) 463-468.
- [45] K. Lijbbert, J. Kopp, E. Windler-kalsch, *Materials and Corrosion*, 50 (1999) 65-72.
- [46] J. H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1397.
- [47] J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 2564.
- [48] F. Guol, M. Yuet, H.C. Man, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 3531-3533.
- [49] A.L. Olsen, *Corrosion Characteristics of New Magnesium Alloys*, (1991) 1-21.
- [50] G. Song, A. Atrens, *Advance Engineering Materials*, 1 (1999) 11-33.
- [51] T. Beldjoudi, C. Fiaud, L. Robbiola, *Corrosion*, 49 (1993) 733-745.
- [52] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, *Journal Institute of Metals*, 29 (1923) 529.
- [53] H. Namba, J. Darville, J.M. Gilles, *Surface Science*, 108 (1981) 446.
- [54] S.A. Flodström, C.W.B. Martinsson, *Surface Science*, 118 (1982) 513.
- [55] P.A. Thiry, J. Ghijsen, R. Sporken, J.J. Pireaux, R.L. Johnson, R. Caudano, *Physical Review B*, 39 (1989) 3620.
- [56] S.J. Splinter, N.S. McIntyre, W.N. Lennard, K. Griffiths, G. Palumbo, *Surface Science*, 292 (1993) 130.
- [57] N. Cabrera, N.F. Mott, *Reports Progress in Physics*, 12 (1948/49) 163.



- [58] J.H. Nordlien, *Tesis Doctoral*, Norwegian Institute of Technology, Trondheim (Norway), (1995).
- [59] G.L. Makar, J. Kruger, *International Materials Reviews*, 38 (1993)138.
- [60] E.A. Gulbransen, *Electrochemical Society Transactions*, 87 (1945) 589.
- [61] T.E. Leontis, F.N. Rhines, *The AIME Transactions*, 166 (1946) 265.
- [62] M.L. Boussion, L. Grall, R. Caillat, *Metallurgical Reviews*, 54 (1957) 185.
- [63] R.R.Jr. Addiss, *Acta Metallurgica*, 11 (1963) 129.
- [64] S.J. Gregg, W.B. Jepson, *Journal Institute of Metals*, 87 (1958–59) 187.
- [65] Alves H., Köster U., Eliezer D., *Proc. 2nd Israeli Int. Conf. on Magnesium Science & Technology*, Aghion y Eliezer, MRI, Beer-Sheva (2000) 347–355.
- [66] C. Houska, *Metals and Material*, 4 (1988) 100.
- [67] F. Rasalbino, E. Angelini, S. De Negri, *Intermetallics*, 13 (2005) 55-60.
- [68] N. Birbilis, M. Easton, A. Sudholz, *Corrosion Science*, 51 (2009) 683-689.
- [69] N. Liu, J. Wang, L. Wang, Y. Wu, L. Wang, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1328-1333.
- [70] W.P. Li, H. Zhou, Z.F. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 227-232.
- [71] H. Alves, U. Köster, *Magnesium Alloys and Their Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2000) 439-444.
- [72] B.S. You, W.W. Park, I.S. Chung, *Proc. 2nd Israeli Int. Conf. on Magnesium Science & Technology*, Edit. Aghion y Eliezer, MRI, Beer-Sheva (2000) 377–384.
- [73] Norma ASTM G31–72: *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*, ASTM International, Filadelfia (EEUU), 3.02 (1986).
- [74] H. Alves, U. Koster, E. Aghion, D. Eliezer, *Materials Technology*, 16 (2001) 110.
- [75] Norma ASTM G3–2004: *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*, ASTM International, Filadelfia (EEUU), 3.02 (2004).
- [76] Norma ASTM G61–2003: *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*, ASTM International, Filadelfia (EEUU), 3.02 (2003).
- [77] Norma ASTM B117–85: *Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing*, ASTM International, Filadelfia (EEUU), 3.02 (1986).



- [78] D.L. Hawke, J. Hillis, M. Pekguleryuz, I. Nakatsugawa, *Corrosion Behaviour in Magnesium and Magnesium Alloys*, Materials Park, OH, ASM International, (1999) 194-210.
- [79] J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 461-466.
- [80] T.J. Luo, Y.S. Yang, Y.J. Li, X.G. Dong, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 6433-6437.
- [81] Ghali Edward, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance and Testing*, John Wiley & Sons, Inc. All (2010).
- [82] Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 9 (2006) 495.
- [83] L. Wang, B. Zhang, T. Shinohara, *Materials and Design*, 31 (2010) 857–863.
- [84] P. Roberge, *Corrosion Basics: An Introduction*, 2nd Edition. NACE International, Houston, Texas (EE. UU.), (2006) 125–136.
- [85] G. Song, B. Johannesson, S. Hapugod, D. StJohn, *Corrosion Science*, 46 (2004) 955–977.
- [86] B. Deshpande Kiran, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3514–3522.
- [87] H.X. Guo, B.T. Lu, J.L. Luo, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5341–5348.
- [88] M. Mokaddema, P. Volovitcha, F. Rechoub, R. Oltrab, K. Oglea, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 3779–3786.
- [89] S.M. Moon, S. Pyun, *Corrosion Science*, 39 (1997) 399-408.
- [90] F. Czerwinski, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 667-675.
- [91] J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, *Oxidation of Metals*, 53 (2000) 361-373.
- [92] T.B. Massalski, H. Okamoto, *Binary Alloys Phase Diagrams*, 2nd Edition, L. Sufbramanian, Kaprzak, ASM Internacional, Metal Park, Ohio (EE. UU.), (1990).
- [93] F. Czerwinski, *Acta Materialia*, 50 (2002) 2639-2654.
- [94] T.D. Ngunyen, D.B. Lee, *Oxidation of Metals*, 73 (2010) 183-192.