

**Universidad
Rey Juan Carlos**

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL
ESPECIALIDAD QUÍMICA INDUSTRIAL**

Curso académico 2009/2010

Proyecto Fin de Carrera

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A CORROSIÓN
DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO WE54 TRATADA
TÉRMICAMENTE**

Autora: Vanesa Alonso Maya

Directoras: M^a Dolores López González y

M^a Dolores Escalera Rodríguez

ÍNDICE

	<u>Página</u>
ÍNDICE	2
AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	4
1. OBJETIVOS	6
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1. MAGNESIO	7
2.2. ALEACIONES DE MAGNESIO	8
2.2.1. <i>Elementos aleantes</i>	10
2.2.2. <i>Aleaciones de Magnesio-Itrio-Tierras Raras (WE54)</i>	11
2.3. PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN WE54	11
2.3.1. <i>Propiedades Físicas</i>	12
2.3.2. <i>Propiedades Mecánicas</i>	12
2.3.3. <i>Otras propiedades</i>	13
2.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LA ALEACIÓN MgYRE (WE54)	14
2.4.1. <i>Secuencia de precipitación de la aleación WE54</i>	14
2.4.2. <i>Mecanismo de endurecimiento de WE54</i>	15
2.5. CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO WE54	18
2.5.1. <i>Tipos de corrosión</i>	19
2.5.2. <i>Factores que influyen en el comportamiento a corrosión</i>	26
2.6. APLICACIONES	30
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
3.1. MATERIAL DE PARTIDA	33
3.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	33
3.3. ENSAYOS DE CORROSIÓN	36
3.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	49
4.2. ENSAYOS DE INMERSIÓN	55
4.3. ESTUDIO DE LOS MATERIALES DEGRADADOS	56
5. CONCLUSIONES	68
6. BIBLIOGRAFÍA	69

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar a mis directoras de proyecto, M^a Dolores López y M^a Dolores Escalera, el trabajo, apoyo, dedicación y comprensión que han tenido conmigo.

Así mismo, agradecer al resto del departamento de Ciencia de Ingeniería de Materiales la atención dedicada. Agradecer también al Centro de Apoyo Tecnológico los equipos prestados.

Por último, agradecer a mi familia y a mis amigos, todo el apoyo y cariño recibido, además de toda la paciencia que han tenido conmigo.

Gracias a todos.

RESUMEN.

El objetivo principal de este proyecto es el estudio del comportamiento a corrosión de la aleación de magnesio WE54 tratada térmicamente, analizando, así mismo, los productos de corrosión formados.

Para llevar a cabo este estudio, en primer lugar se le aplicó el tratamiento térmico a las piezas de la aleación WE54. El tratamiento térmico aplicado fue el T6, que consta de una primera etapa de solubilización a 525°C durante 4 horas en un horno, un posterior templado en agua a temperatura ambiente y por último una etapa de envejecimiento a 200°C durante 16 horas en una estufa.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, se corta la aleación en distintas piezas con las mismas medidas, procediendo posteriormente a la preparación superficial de las muestras.

A continuación, se llevaron a cabo diferentes ensayos para estudiar cómo se comporta la aleación ante la corrosión. En primer lugar se sometió a dos de las muestras a un ensayo electroquímico, en donde se preparó una celda electroquímica con una solución de NaCl al 3.5% en peso a pH neutro. A través de un potenciostato se realizaron diferentes ensayos de polarización anódica/catódica, polarización cíclica y resistencia a la polarización. Con el estudio de estos ensayos se pretende ver si existe una zona de pasivación en donde la aleación se comporte de manera inerte, ya que en esta zona se forman productos protectores. También se puede estudiar si existe la corrosión por picadura debida a la presencia de aniones cloruros, y por último, ver cómo afecta a la velocidad de corrosión la resistencia a la polarización. Después de este ensayo, se llevó a cabo un ensayo de inmersión. Aquí se seleccionaron cuatro muestras, que fueron sometidas a diferentes tiempos en una solución de NaCl al 3.5% en peso y a pH neutro, en donde se pretende simular un ambiente marino. Los tiempos de estudio establecidos son 1, 3, 7 y 14 días. Las muestras son pesadas antes y después del ensayo, para que por diferencia de masas se pueda llevar a cabo un estudio de si se ha producido ganancia de masa o una pérdida de masa, significando la ganancia la formación de productos y la pérdida la disolución de material debido a la formación de productos no protectores.

A todas las piezas sometidas al ensayo de inmersión se les hizo una caracterización de productos, en donde todas las piezas son observadas primeramente a la lupa y posteriormente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para analizar la formación de productos y la evolución de éstos con el tiempo, comprobando como a medida que transcurre el tiempo los productos crecen y se van agrietando, provocando de esta manera que el material se disuelva y lleve asociado una pérdida de masa.

Además, para identificar aquellos productos que se han formado tras haber realizado los ensayos de inmersión, se realizó un análisis por Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX) y un análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

Para completar el estudio, se realizó un corte transversal en la muestra de 14 días, que se preparó superficialmente mediante desbaste y pulido y se estudió mediante SEM. En este estudio se identificó la existencia de corrosión por picadura ya detectada en los ensayos anteriores dentro de este proyecto.

Finalmente, se llevó a cabo un ataque metalográfico en la muestra de 14 días cortada transversalmente, con el fin de revelar su microestructura y poder estudiar si el avance de los productos de corrosión son a través de los límites de grano.

1. OBJETIVOS.

En el presente proyecto se pretende estudiar el comportamiento a corrosión de la aleación de magnesio WE54 tratada térmicamente a través de técnicas electroquímicas y ensayos de inmersión en medios que simulan un medio marino empleando para ello una solución salina de NaCl al 3.5% en peso.

El tratamiento térmico empleado será el T6. Primero se lleva a cabo un proceso de solubilización a 525 °C durante 4 horas y posteriormente un envejecimiento a 200°C durante 16 horas, ya que éstas son las condiciones óptimas del tratamiento determinadas experimentalmente en trabajos previos [1].

Para la determinación de las propiedades de la aleación frente a la corrosión se realizaron ensayos de polarización anódica/catódica para determinar la evolución del comportamiento, de polarización cíclica para determinar la susceptibilidad a la corrosión por picadura y la capacidad de repasivación y ensayos de polarización lineal para determinar la resistencia de polarización.

También se pretende evaluar el comportamiento de la aleación en un ambiente marino mediante ensayos de inmersión y estudiar los productos formados y su relación con la microestructura mediante SEM.

2. INTRODUCCIÓN.

2.1. Magnesio.

El Magnesio es un metal muy activo que se encuentra en abundancia tanto en los depósitos sólidos como en las soluciones de aguas superficiales. Los minerales más comunes que se encuentran en la corteza de la tierra son los carbonatos: dolomita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) y magnesita (MgCO_3). El mineral oxidado brucita ($\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) es algo más raro, al igual que los cloruros: carnalita ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pero sin duda, el mayor depósito de magnesio se encuentra en los océanos del planeta. El contenido en magnesio de los océanos es del 0.13%, menor que el de los depósitos minerales antes mencionados. Sin embargo, el suministro es prácticamente ilimitado y la uniformidad del contenido de magnesio permite llevar a cabo procedimientos estandarizados para su extracción. Se puede decir que el agua de mar es la principal fuente de magnesio. [2]

El magnesio es el metal más activo de la serie electroquímica entre los empleados en aplicaciones estructurales. Su baja densidad (1.7g/cm^3) lo hace muy útil en determinadas aplicaciones. Expuesto al agua, en presencia o ausencia de O_2 , se pasiva. La resistencia a la corrosión depende de la pureza del metal aún más que en el caso del Al. El Mg (puro) se corroe en agua de mar a la velocidad de 0.25 mm/año, que es alrededor de dos veces la velocidad para el hierro, pero el Mg comercial se corroe a velocidad de 100 a 500 veces mayor, con visible formación de H_2 por descomposición (reducción) del agua. Las impurezas del Mg comercial, principales responsables de su mayor velocidad de ataque, son el Fe y en menor grado el Ni y Cu. Su efecto se hace muy marcado cuando se rebasan una concentración crítica denominada límite de tolerancia. Este límite es para el Fe 0.017%, y para el Ni y Cu 0.0005% y 0.1% peso, respectivamente. Las adiciones al metal de Mn y Zn elevan estos límites a valores más altos [3].

Por todo esto, tiene especial importancia su protección contra la corrosión, ya que además, uno de los mercados más importantes es la industria del automóvil donde se utiliza en bridas, radiadores, cubiertas de válvulas y engranajes de distribución, bastidores de cajas de transmisión y embragues, etc. Además tiene diversas aplicaciones en la industria aeronáutica (piezas de caja de cambios), la industria electrónica (carcasas de ordenadores, cámaras de fotos y móviles) y en equipos deportivos. Normalmente el magnesio se emplea aleado con otros elementos, siendo las aleaciones de magnesio las más empleadas en esta industria. [4]

Las principales propiedades del magnesio son las siguientes: [3,4 ,5]

- Muy baja densidad (1.7 g/cm^3).
- Baja resistencia mecánica.
- Altas propiedades específicas debido a su baja densidad.
- Bajo módulo elástico (45GPa).
- Baja temperatura de fusión (651°C).
- Baja resistencia a la fatiga.
- Baja resistencia al desgaste.
- Difícil de deformar a temperatura ambiente.
- Se endurece por deformación aumentando la temperatura. Cuando está aleado se endurece por tratamiento térmico.
- Estructura hexagonal compacta.

En cuanto a su resistencia a la corrosión son:

- Resistentes a la exposición atmosférica. Las aleaciones deben ser liberadas de tensiones, evitando la aplicación posterior de tensiones elevadas para eliminar el riesgo de agrietamiento por corrosión bajo tensión en atmósferas húmedas.
- Resistente a los álcalis.
- Poco resistentes a las aguas que contienen trazas de iones metálicos pesados.
- Susceptible a la corrosión marina.

La tendencia del Mg y de sus aleaciones es a corroerse cuando están acopladas galvánicamente a otros metales. En general, el Mg debe aislarse de todos los metales distintos a él. Se deben emplear arandelas aislantes bajo las tuercas y cabezas de los tornillos con objeto de aumentar la resistencia eléctrica al paso de corriente disminuyendo así la acción galvánica.

2.2. Aleaciones de Magnesio.

Las aleaciones de magnesio presentan una resistencia relativamente baja, así como baja resistencia a la fatiga, a la fluencia y al desgaste. Sin embargo, debido a su baja densidad, sus propiedades específicas son altas por lo que se utiliza en aplicaciones aeroespaciales y automovilísticas.

Las aleaciones de magnesio se designan según el sistema establecido por la A.S.T.M. (Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales) con dos letras mayúsculas, que representan sus dos aleantes principales, siendo la primera letra la correspondiente al aleante de concentración más alta. Además, después de las dos letras siguen dos números que indican el contenido porcentual de los elementos señalados, en el mismo orden que las letras. [6]

Tabla 1. Simbología empleada para los aleantes de las aleaciones según el sistema establecido por la A.S.T.M.

Elemento	Letra asignada	Elemento	Letra asignada
A	Aluminio	M	Manganeso
B	Bismuto	N	Níquel
C	Cobre	Q	Plata
D	Cadmio	P	Plomo
E	Tierras Raras	R	Cromo
F	Hierro	S	Silicio
G	Magnesio	T	Estaño
H	Torio	V	Arsénico
J	Fósforo	W	Itrio
K	Circonio	Y	Antimonio
L	Berilio	Z	Cinc

Las designaciones para el tratamiento térmico de las aleaciones de magnesio son las mismas que para las aleaciones de Aluminio:

Tabla 2. Simbología empleada para el tipo de tratamiento empleado.

Designación	Tipo de tratamiento
T	Tratamiento térmico para estabilizar F, O o H.
T3	Tratamiento térmico de solubilización y trabajado en frío.
T4	Tratamiento térmico de solubilización.
T5	Sólo artificialmente envejecido.
T6	Tratamiento térmico y envejecimiento artificial.
T8	Tratamiento térmico de solubilización, trabajado en frío y envejecimiento artificial.
T9	Tratamiento térmico de solubilización, envejecimiento artificial y trabajado en frío.
T10	Envejecido artificialmente y trabajado en frío.

2.2.1. Elementos Aleantes.

Los elementos aleantes más comunes en las aleaciones de magnesio son los siguientes: [6]

- **Aluminio:** Contribuye a mejorar la resistencia a corrosión. La mayoría de las aleaciones Mg-Al contienen entre el 8-9% de aluminio con pequeñas cantidades de zinc y manganeso. Tienen buenas características de moldeo y son idóneas para temperaturas entre 110-120°C. Para temperaturas más altas, entre 150-170°C, se emplea un menor contenido en aluminio y silicio (4% Al y 0.8% Si) dando mejores resultados en cuanto a resistencia a fluencia, a cambio de un pequeño sacrificio en cuanto a resistencia a corrosión.

- **Manganeso:** en pequeñas cantidades ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión. El aluminio es usado con otros aleantes como el aluminio, que confieren resistencia a la aleación. Actualmente, las aleaciones Magnesio-Aluminio-Manganeso, son tan resistentes como las aleaciones Magnesio-Aluminio-Zinc, pero son considerablemente más dúctiles.

- **Zinc:** Se suele emplear junto con el aluminio mejorando la resistencia. La cantidad debe ser limitada para evitar el agrietamiento durante la solidificación.

- **Zirconio:** Ayuda a refinar el grano, lo que repercute en la ductilidad pero con incrementos de resistencia muy bajos.

- **Itrio:** Tiene una solubilidad relativamente alta en el magnesio (12.4%) y se añade junto a otras tierras raras para aumentar la resistencia a fluencia a temperaturas por encima de los 250-300°C.

- **Tierras raras:** Se añaden en pequeñas cantidades, siendo algunas de estas el cerio, lantano, neodimio y praseodimio, que contribuyen a mejorar la resistencia a la termofluencia por encima de los 250°C. La adición de estas tierras raras disminuye la fragilidad en aleaciones que contienen cinc.

- **Torio:** Contribuye a mejorar la resistencia a la termofluencia hasta los 350°C. Evita la microporosidad y la fragilidad, mejorando la ductilidad. Mejora las propiedades de moldeo.

- **Plata:** Son poco significativas comercialmente, pero la adición de éste elemento a aleaciones de magnesio-tierras raras-zirconio incrementa su resistencia.

2.2.2. Aleaciones de Magnesio-Itrio-Tierras Raras (WE54).

En este proyecto se va a trabajar con la aleación magnesio-itrio-tierras raras, concretamente con la aleación denominada WE54.

La combinación de una serie de aleantes como son Mg-Y-Nd y Zr produce una alta resistencia a temperatura ambiente, presentando, además, una buena resistencia a la fluencia a temperaturas de hasta 300°C. Al mismo tiempo, las aleaciones tratadas térmicamente tienen una resistencia a la corrosión superior a la de otras aleaciones de magnesio a altas temperaturas y, comparadas con el aluminio, mejor que muchas aleaciones de fundición. [6]

Desde un punto de vista práctico, el itrio puro es caro y además, es difícil de alea con el magnesio por su elevado punto de fusión (1500°C) y su gran afinidad por el oxígeno. Por ello se utiliza una mezcla de metales más barata, que contiene un 75% de itrio y metales pesados como las tierras raras (gadolinio y erbio), y que puede sustituir al itrio puro.

La máxima resistencia combinada con un nivel adecuado de ductilidad se obtiene en la aleación que contiene un 6% de itrio y un 2% de neodimio, la WE43, que fue la primera aleación comercial de este tipo. Estas aleaciones son tratables térmicamente. El tratamiento térmico T6 normalmente implica el envejecimiento a 200-250°C, que lleva a la precipitación de la fase β' ortorrómbica centrada en el cuerpo que se cree que tiene la composición de $Mg_{12}NdY$ [9]. Una menor temperatura del tratamiento térmico T6 (150°C), implica una reducción gradual de la ductilidad a niveles que son inaceptables, siendo esto debido a la precipitación lenta y secundaria de la fase β'' en los límites de grano. Posteriormente se demostró que la ductilidad se puede mejorar con una ligera reducción en el contenido de itrio y un incremento en el contenido de neodimio.

2.3. Propiedades de la aleación WE54.

La aleación WE54 es una aleación de base de magnesio que tratada térmicamente presenta una alta resistencia para su uso a temperaturas de hasta 300°C.

Su excelente retención de propiedades a elevadas temperaturas y su mejorada resistencia a la corrosión es de interés para el diseño de aeronaves, motores de aviación y automóviles. [7]

Su composición química es la siguiente:

- Itrio: 4.75-5.5%
- Tierras Raras: 3.0-4.0%. Formadas por Neodimio 1.5-2.0%, y otras tierras raras pesadas, principalmente Itrbio, Erblio, Disproso y Gadolinio.
- Zirconio: 0.4% min
- Magnesio.

2.3.1. Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas que presenta la aleación WE54 se muestran en la siguiente tabla: [8]

Tabla 3. Propiedades físicas de la aleación WE54.

Propiedad Física	Valor
Gravedad específica	1,85
Coefficiente de expansión térmica	$24,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductividad térmica	52 W/mK
Calor específico	960J/KgK
Resistencia eléctrica	173 nΩm
Módulo elástico	44 GPa
Coefficiente de Poisson	0,3
Intervalo de Fusión	545-640°C
Dureza Brinell	80-90

2.3.2. Propiedades Mecánicas.

A) Temperatura ambiente.

Las propiedades mecánicas que presenta la aleación WE54 según especificaciones del fabricante a temperatura ambiente son las siguientes: [8]

Tabla 4. Propiedades mecánicas de la aleación WE54 a temperatura ambiente.

	Límite elástico 0,2 % (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	% Alargamiento
Extruída	190	275	10
Forjada	195	295	6

B) Variación de las propiedades mecánicas con la temperatura.

Las propiedades mecánicas que presenta la aleación WE54 según especificaciones del fabricante según varía la temperatura son las siguientes: [8]

Tabla 5. Variación de las propiedades mecánicas de la aleación WE54 con la temperatura.

	Temperatura (°C)	Límite elástico 0,2 % (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	% Alargamiento
Extruída	20	190	275	10
	250	180	240	20
Forjada	20	195	295	6
	150	175	253	11
	250	170	225	17

2.3.3. Otras propiedades.

Conformabilidad:

- **Forjado.**

La aleación WE54 es una aleación de alta resistencia que responde bien al proceso de forjado.

- **Mecanizado.**

La aleación WE54, como todas las aleaciones de magnesio, presenta un mecanizado más rápido que el de cualquier otro metal. La geometría que presenta hace que su factor limitante sea la potencia y la velocidad de mecanizado en lugar de la calidad del material. La potencia requerida por centímetro cúbico de metal es de 9 a 14 vatios por minuto dependiendo de la operación.

- **Tratamiento superficial.**

El Itrio contenido en las aleaciones de magnesio no responde bien a los tratamientos químicos, especialmente a aquellos recubrimientos con cromatos.

- **Resistencia a la corrosión.**

La adición de Itrio contribuye a la mejoría de la resistencia a la corrosión de la aleación WE54, siendo similar a las aleaciones de aluminio en condiciones salinas. [8]

2.4. Tratamientos térmicos de la aleación MgYRE (WE54).

2.4.1. Secuencia de precipitación de la aleación WE54. [9,10,11]

En la aleación de magnesio WE54 tratada térmicamente a través de un templado y un envejecimiento a 200 - 250°C, la secuencia de precipitación inicial implica la formación de partículas globulares de fase metaestable β' , con asociaciones de plaquetas de fina escala $\{11\bar{2}0\}_\alpha$ de una fase metaestable que es aún indefinida. Con el aumento del tiempo de envejecimiento, las plaquetas $\{11\bar{2}0\}_\alpha$ son sustituidas por redes irregulares de partículas metaestables β_1 en contacto con placas de $\{1\bar{1}00\}_\alpha$ de una fase β_1 no identificada previamente en esta aleación. Las placas de β_1 aparecen preferentemente en los núcleos con asociaciones de partículas β' . Si se prolonga el envejecimiento, la fase β' se descompone, y las placas de β_1 se transforman in situ en la fase de equilibrio β . El pico de edad microestructural está contenido predominantemente en las fases β' , β_1 y β , y las características principales de estas fases incluyen el fortalecimiento del precipitado [10]:

La fase metaestable β' tiene una estructura ortorrómbica centrada en el cuerpo. La relación de orientación entre β' y las fases de la matriz es de la forma $(100)_{\beta'} // (11\bar{2}0)_\alpha$, $[001]_{\beta'} // [0001]_\alpha$. La fase β' no se forma como plaquetas paralelas a $\{1\bar{1}00\}_\alpha$, pero toma la forma de partículas globulares con facetas aparentemente irregulares.

Una fase β_1 previamente indefinida ha sido revelada como una fase intermedia importante precipitada en este sistema. Tiene una estructura cúbica centrada en las caras, que hace que sea isomorfa con una familia de componentes intermetálicos de la forma general Mg_3X , donde X representa Nd, Ce, La, Pr, Dy, Sm. Las formas de la fase β_1 son placas que habitan en un plano paralelo a $\{1\bar{1}00\}_\alpha$ y una relación de orientación $(\bar{1}12)_{\beta_1} // (1\bar{1}00)_\alpha$, $[110]_{\beta_1} // [0001]_\alpha$.

La fase de equilibrio β tiene una estructura cristalina centrada en las caras, que hace que sea isomorfa con Mg_5Gd . La relación de orientación entre la fase β y la matriz α es de $(\bar{1}12)_{\beta} // (1\bar{1}00)_\alpha$, $[110]_{\beta} // [0001]_\alpha$. [9,11]

La nucleación preferencial de la fase β_1 está asociada con las partículas de β' , que se encuentra de forma invariable al final de las facetas de las placas de β_1 , que puede ser la consecuencia de la concentración de la energía de cizalladura.

Con el envejecimiento prolongado, la fase metaestable β_1 se transforma “in situ” en la fase de equilibrio β . La relación de orientación sostenida entre ambas fases es tal que los ejes principales de la fase β son paralelos a los de la fase β_1 .

Alloy system	Precipitation process					
Mg–Y–Nd	SSSS	β''	β'	+	β_1	β
		Mg ₃ Nd?	Mg ₁₂ NdY		Mg ₃ (Nd, Y) fcc	Mg ₁₄ Nd ₂ Y fcc
		hex. $a = 0.64$ nm	bcc $a = 0.640$ nm		$a = 0.74$ nm	$a = 2.223$ nm
		$c = 0.52$ nm	$b = 2.223$ nm		plates	$(\bar{1}12)_\beta // (1\bar{1}00)_{Mg}$
		DO ₁₉ superlattice	$c = 0.521$ nm		globular	$(110)_\beta // [0001]_{Mg}$
		$(0001)_\beta // (0001)_{Mg}$	$(100)_\beta // (1\bar{2}10)_{Mg}$		$[\bar{1}10]_\beta // (1\bar{1}00)_{Mg}$	$[110]_\beta // [0001]_{Mg}$
		$[01\bar{1}0]_\beta // [01\bar{1}0]_{Mg}$	$[001]_\beta // [0001]_{Mg}$			(incoherent)?

Figura 1. Secuencia de precipitación de la aleación WE54.

2.4.2. Mecanismo de endurecimiento de WE54.

El endurecimiento por precipitación es el mecanismo más utilizado para mejorar las propiedades mecánicas de aleaciones como las del Aluminio o el Magnesio. [12]

La aleación WE54 forjada presenta una alta resistencia cuando es tratada térmicamente. El tratamiento térmico que se lleva a cabo para endurecer la aleación es el T6, que consiste en una primera etapa de solubilización a 525°C durante 4 horas, seguido de un envejecimiento artificial a 200°C durante 16 horas, siendo estas condiciones las óptimas obtenidas en anteriores estudios [1].

Inicialmente, en la aleación WE54 sin atacar, se distinguen precipitados de dos morfologías diferentes: unos con forma poliédrica y de mayor tamaño y otros con geometría acicular y alargados, que se encuentran en los límites e interior del grano, como se puede observar en las siguientes ilustraciones tomadas en SEM por otros autores.[13]

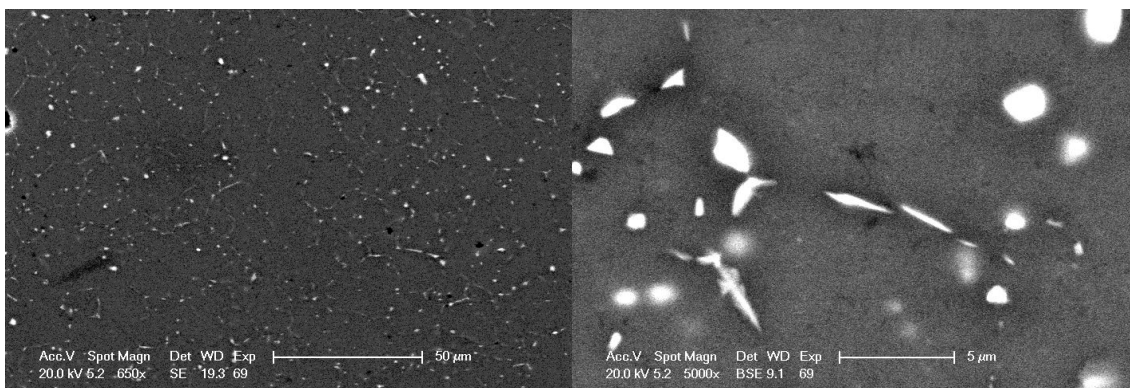


Figura 2. Micrografías de la aleación WE54 en estado de recepción en el microscopio SEM.

Un análisis por la técnica EDX permite analizar la composición de los precipitados. Analizando un precipitado A, que se corresponde con el precipitado de forma poliédrica localizado en el interior del grano, se obtienen picos de mayor intensidad en los elementos Mg y Nd, pero con un contenido en Y casi despreciable. En cambio, un precipitado B de morfología acicular, se corresponde con la fase β de equilibrio, donde se tienen picos de composición Mg, Nd e Y, siendo este último algo mayor que en el precipitado A.

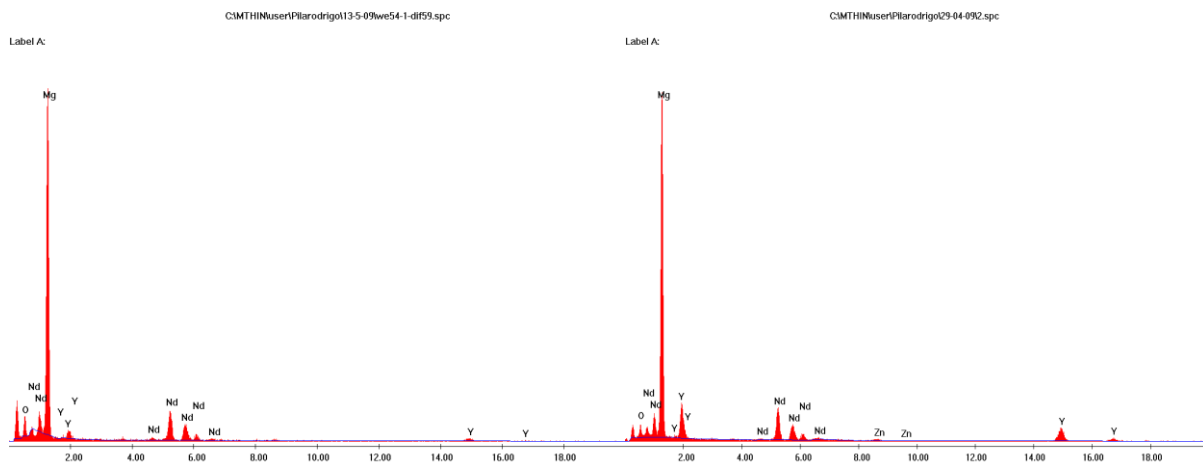


Figura 3. Análisis EDX de los precipitados.

Durante el tratamiento térmico de solubilización, a medida que pasa el tiempo se produce la disolución de los precipitados, incrementándose el tamaño de grano debido a la permanencia a la elevada temperatura.

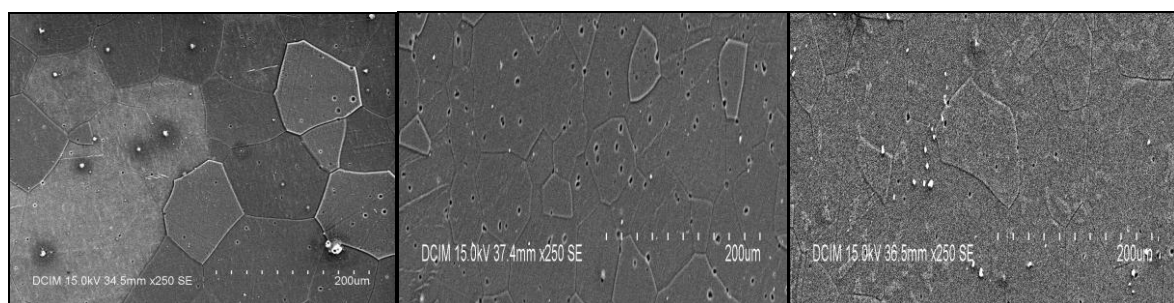


Figura 4. Imágenes de piezas solubilizadas en SEM a tiempos de 2, 4 y 8 horas respectivamente.

El tamaño de grano, para bajos tiempos de solubilización (2 horas), aumenta de forma considerable, para un tiempo de 4 horas el material se recrystaliza, reduciéndose su tamaño de grano, y finalmente, a tiempos mayores (8horas) vuelve a aumentar el tamaño de grano.

Con respecto a la dureza, en las primeras etapas de solubilización, ésta disminuye considerablemente, debido a la desaparición de las tensiones residuales de forja, la disolución de parte de los precipitados y al crecimiento de grano. A tiempos medios, la variación del tamaño de grano no afecta a la dureza.

Por todos estos motivos, está considerado el tiempo de solubilización óptimo a 4 horas. Esto se debe a que el tamaño de grano es más pequeño, por lo que beneficiará a los valores de dureza cuando se de la secuencia de precipitación. Además, un menor tamaño de grano provoca más lugares de nucleación y, al ser la dureza baja, implica una mejor solubilización.

Tras realizar el envejecimiento, se tienen dos picos diferentes. El primero aparece a tiempos más cortos y es más bajo que el segundo. El primer pico probablemente se deba a la aparición de los precipitados β' . El segundo pico se corresponde con una mezcla de las fases β' y β_1 , que aparecen a tiempos más largos y presentan una mayor dureza. El valor de este pico de dureza a 200°C y 16 horas es de 97 HV. Usualmente el pico aparece a tiempos más cortos y es menor cuando la temperatura de envejecimiento es mayor [1].

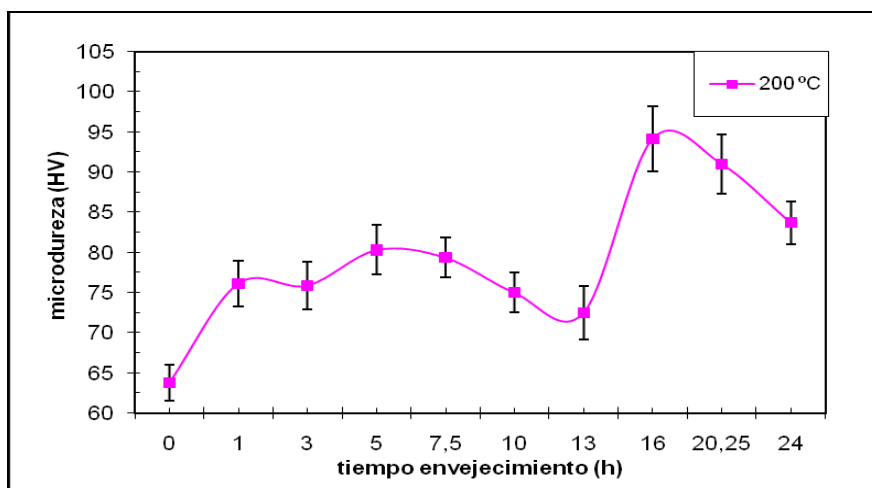


Figura 5. Curva de envejecimiento de WE54 frente a microdureza de piezas previamente solubilizadas, 525 °C ± 1 °C durante 4 horas seguido de un enfriamiento rápido en agua a temperatura ambiente.

2.5. Corrosión de la aleación de Magnesio WE54.

El magnesio ofrece un alto potencial para su uso en la industria automovilística, pero ya que esta industria se expone a ambientes agresivos hay que tener en cuenta el comportamiento a oxidación de las aleaciones de magnesio [14].

El magnesio es fácilmente atacable por todos los minerales ácidos exceptuando el ácido fluorhídrico, que produce una película protectora de MgF_2 previniendo el ataque de otros ácidos. Por el contrario, el magnesio es muy resistente a la corrosión en medios alcalino que exceden un $pH=10.5$, correspondiendo a una solución saturada de $Mg(OH)_2$. Los iones cloruros promueven el rápido ataque del magnesio en solución acuosa, al igual que los iones sulfatos y nitratos, mientras que los fluoruros solubles son químicamente inertes. Las soluciones orgánicas, alcohol metílico y glicol, atacan al magnesio mientras que el alcohol etílico, aceites y desengrasantes son inertes.[5]

Las razones por las que el magnesio presenta una escasa resistencia a la corrosión son las siguientes: a) La formación de películas de óxido en la superficie no son perfectas ni protectoras, b) Corrosión galvánica o bimetálica que puede ser causada por impurezas o la existencia de fases secundarias como $Mg_{17}Al_{12}$, $AlMn$, Al_8Mn_5 , $Mg_{12}Nd$, Mg_2Pb , etc, incluso cuando están en contacto con hierro, níquel y cobre.

Teniendo en cuenta los diferentes mecanismos de corrosión, se estudiará el comportamiento de las aleaciones de magnesio [14].

2.5.1. Tipos de corrosión.

2.5.1.1. Clasificación según el mecanismo.

A) Corrosión electroquímica.

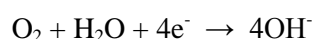
La corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. El proceso por tanto no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque.

La corrosión electroquímica se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos. De acuerdo con esto, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie es la condición necesaria para que ocurra la corrosión electroquímica.

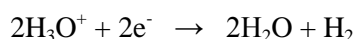
La unión eléctrica entre dos metales distintos, por ejemplo el cinc y el cobre sumergidos en una solución conductora, genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El paso de carga a través del líquido (electrolito) consiste en el movimiento de aniones y cationes que la transportan hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente. La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ion positivo. Por otro lado, la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (catódica) permanece inmune al ataque. Ella recibe, a través de la masa metálica, los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica.

Puede actuar como captador de electrones cualquier oxidante, pero en la mayoría de los casos actúa como tal el O_2 disuelto, en el electrolito, en medios neutros y alcalinos, o el H^+ en medio ácido.

En estos casos las reacciones en el cátodo son:



O bien



El conjunto del proceso queda representado en la siguiente figura:

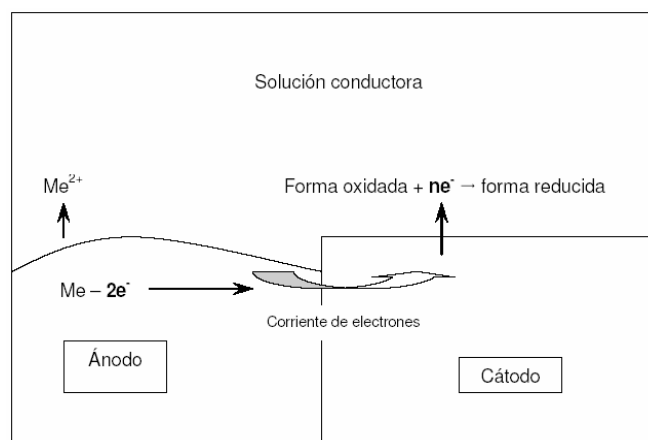
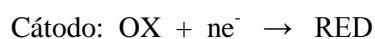
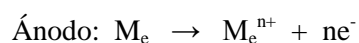


Figura 6. Mecanismo de corrosión electroquímica.

En realidad, la circulación de la corriente tiene lugar porque los metales están dotados de electrones de valencia movibles y con un relativamente elevado grado de libertad, lo que favorece su transferencia a otras sustancias que llegan a la superficie metálica con capacidad para fijarlos. El gradiente de energía necesario para separar un electrón, en la ionización de un átomo metálico, determina la mayor o menor afinidad del metal por el electrón y cambia de un metal a otro. Serán activos los metales los metales de baja energía de ionización y nobles los que posean alta. Cambia también esta energía al pasar de una a otra de las regiones, macro o microscópicamente diferenciadas, que integran cualquier superficie metálica, por lo que no es necesaria la presencia de dos metales distintos para que funcionen las pilas de corrosión.

En el contacto entre metales o regiones metálicas de actividad diversa, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión. Sobre ellas se localiza, por tanto, el ataque electroquímico, que necesariamente ha de estar acompañado por un proceso de reducción en el cátodo. Así las reacciones electroquímicas básicas son:



La siguiente figura muestra esquemáticamente la superficie de un material metálico indicando zonas con diferente potencial electroquímico. Las que presenten potencial de reducción mayor (más nobles) tendrán comportamiento catódico. Las de potencial de reducción menor (activas) serán anódicas y sobre ellas se localizará la corrosión.

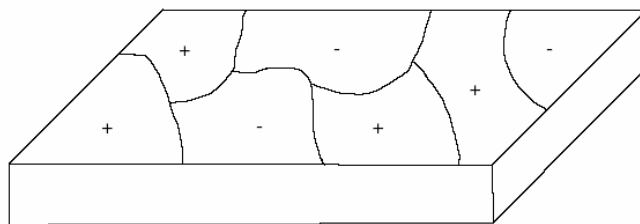


Figura 7. Superficie de un material metálico con zonas de diferente potencial.

A la vista de lo anterior se pueden establecer las características básicas de un proceso de corrosión electroquímico:

- Se da en presencia de electrolito.
- Se suele dar a temperaturas moderadas (inferiores a 100°C aproximadamente).
- Se localiza sobre las regiones de comportamiento anódico.
- La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo hasta el cátodo a través del propio metal.
- El circuito se cierra a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.
- Los productos primarios de corrosión primarios de corrosión más habituales (cuando la reacción catódica es la electronización del O_2) son hidróxidos que se forman en el seno del electrolito aunque pueden, posteriormente, fijarse sobre la superficie metálica introduciendo un cierto efecto de barrera sólida entre el metal y el medio agresivo y dificultando ligeramente la posterior reacción heterogénea metal-líquido (corrosión) en la interfase. Estos hidróxidos suelen posteriormente pasar a óxidos en presencia de más oxígeno. [3]

2.5.1.2. Clasificación según la morfología de ataque.

A) Corrosión galvánica.

Las aleaciones de magnesio son susceptibles a la corrosión galvánica debido a los niveles excesivos de metales pesados y a los flujos de contaminación. Si estos metales como el hierro, el níquel y el cobre, tienen una baja sobretensión de hidrógeno pueden actuar como cátodos y consecuentemente producir la corrosión galvánica. Los metales que combinan potenciales activos de corrosión con fuertes sobretensiones de hidrógeno, como son el Al, Zn, Cd o Sn, son mucho menos dañinos. Se ha demostrado a través de estudios que las aleaciones de magnesio fundido en presencia

de aceros, latones o aleaciones de aluminio, sufren corrosión galvánica actuando el magnesio de ánodo, además de producirse un aumento de la velocidad de corrosión.

Cuanto más puro sea el magnesio mayor será la corrosión galvánica producida ya que éste es muy activo si se combina con otros metales.

Esto se puede evitar o reducir significativamente haciendo una selección de material adecuada, a través de un diseño adecuado y selectivo, utilizando revestimientos y materiales de aislamientos.

B) Corrosión por picadura.

El magnesio es un metal natural pasivo. La corrosión por picadura se producirá por su potencial libre de corrosión, cuando es expuesto a los iones cloruros en un medio no oxidante.

La corrosión por picadura se inicia junto a fracciones de fases de partículas secundarias como $Mg_{17}Al_{12}$, $AlMn$, resultados de la ruptura de la pasividad. Esto va seguido de la formación de una celda electrolítica, en la que las partículas secundarias $AlMn$, $AlMnFe$, $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Cu , actúan de cátodo y el resto de la matriz de Mg de ánodo.

Un ejemplo de mecanismo de corrosión por picadura en la aleación AM60 en cloruro sódico es:

1) En primer lugar, la aleación tiene una película de óxido protectora en aire. El potencial de MgO es +1V.

2) Cuando está inmerso en una solución acuosa de cloruro sódico, los iones cloruro se absorben en los límites de las partículas α de $AlMn$.

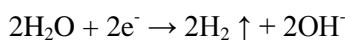
3) Si el potencial de ruptura de la película de óxido alcanza el potencial de corrosión ($\varphi = -1.53V$ para AM60), entonces la matriz α actúa como ánodo, que comparado con las partículas de $AlMn$, éstas empiezan a disolverse, y los núcleos de corrosión se forman próximos a las partículas de $AlMn$.

4) Los núcleos desarrollan una corrosión por picadura, dando como resultado la formación de $Mg(OH)_2$ e hidrógeno, que evolucionan de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:

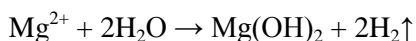
• Reacción anódica:



- Reacción catódica:



- Total reacción:



5) Al final, la corrosión por picadura se dará a través de la oclusión del elemento. El valor de pH se alcanza y mantiene en 10.4-10.5. Los precipitados de hidróxido de magnesio se dan en el fondo de la picadura o en la superficie de la muestra.

C) Corrosión intergranular.

La corrosión intergranular se produce en los límites de grano debido a la precipitación de la fase secundaria. Los límites de grano son siempre los sitios preferentes donde ocurre la precipitación y segregación en las aleaciones. En general, se considera que las aleaciones con fases intermetálicas son altamente susceptibles a la corrosión intergranular. Se argumenta que las aleaciones de Magnesio pueden sufrir corrosión intergranular o no. Marker [14] argumenta que la corrosión intergranular como tal no ocurre en las aleaciones de Magnesio. La razón es que la fase en los límites de grano es casi catódica. La corrosión tiende a concentrarse en el área adyacente a los límites de grano hasta que finalmente el grano puede ser atacado y se desprende. Estudios recientes, sin embargo, demuestran que la corrosión intergranular puede ocurrir en las aleaciones de magnesio. Valente [14] notó que los límites de grano sufren ataques, y la aleación WE43 sufre corrosión intergranular en solución acuosa al 3.5% de NaCl. Galhi [14] señaló que en las primeras etapas de la inmersión, el Mg y sus aleaciones sufren un ataque localizado y se pueden formar, en la interfase de los límites de granos, leves precipitados catódicos en medios corrosivos y esto puede ser considerado una corrosión intergranular (intercristalina).

D) 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. Es causada por células galvánicas activas a través de la superficie del metal. Su cabeza es anódica, mientras que la cola es catódica. Esto no ocurre en Mg puro. Lunder [14] estudió la corrosión de la aleación AZ91, y la aleación presenta características de la picadura y de la corrosión filiforme. La corrosión filiforme inicia la corrosión por picadura.

Dexter [14] sugirió que la corrosión filiforme es conducida por la concentración de oxígeno entre la cabeza y la cola, y propuso un modelo de corrosión filiforme, pero este modelo está en contradicción con la teoría de que la corrosión del magnesio es relativamente insensible a las diferencias de concentración de oxígeno.

E) Corrosión en resquicio.

La corrosión en resquicio no ocurre como tal en las aleaciones de Magnesio. Aunque una forma de ataque que ocurre en las grietas puede parecer una corrosión en resquicio, en verdad esta no lo es. La corrosión observada es causada por la retención de humedad en el resquicio, que al parecer no puede evaporarse y provoca la corrosión del metal en las grietas de forma prolongada. La corrosión filiforme, sin embargo, es un tipo de corrosión en resquicio, y ésta si puede ocurrir en las aleaciones de Magnesio. Por este motivo, se cree que quizás la corrosión en resquicio también pueda ocurrir. Se sugirió [14] que esta corrosión podría iniciarse debido a la reacción de hidrólisis del Mg y las aleaciones de Mg, al menos en ciertas condiciones en las que se cree que el oxígeno presenta un papel importante en el mecanismo de corrosión. La formación del hidróxido de magnesio influye en las propiedades de la interfase entre el magnesio y la solución de la grieta.

F) Corrosión bajo tensión.

La corrosión bajo tensión es un tipo de corrosión peligrosa ya que genera fuertes daños en los equipos de ingeniería, recipientes, etc.

La corrosión bajo tensión de las aleaciones de magnesio puede ocurrir en el aire húmedo, agua de alta pureza, solución de NaCl + K₂CrO₄, NaBr, Na₂SO₄, NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃, H₂SO₄, KF, KCl, NaI, MgCO₃, NaOH, H₂SO₄, HNO₃ y solución de cloruro de hidrógeno. Las aleaciones que contienen aluminio son particularmente susceptibles a la corrosión bajo tensión en el aire, en el agua destilada y que contienen soluciones de cloruros.

La corrosión bajo tensión en las aleaciones de magnesio ha sido atribuida a dos tipos de mecanismos: mecanismo de disolución y mecanismos de rotura frágil. La primera incluye un modelo de ataque preferencial, produciéndose rotura de la película, la segunda implica procesos de división celular y la teoría de fragilización por hidrógeno.

Basados en la morfología de la fractura de las muestras, existen dos tipos de corrosión bajo tensión: Corrosión bajo tensión transgranular y corrosión bajo tensión intergranular. La mayoría de las

aleaciones de magnesio presentan estructura cristalina hexagonal compacta, que son susceptibles a la rotura debido a los pocos sistemas de deslizamiento disponibles. El magnesio puro sufre corrosión bajo tensión transgranular, y las aleaciones de magnesio sufren corrosión bajo tensión transgranular en agua destilada. En las aleaciones de magnesio la corrosión transgranular está relacionada con el hidrógeno.

Datos experimentales apoyan la teoría de fragilización de hidrógeno, que incluye los siguientes mecanismos: 1) Iniciación y propagación acompañados del desprendimiento de hidrógeno, 2) Inmersión en una solución antes de aplicar la tensión que produce unas grietas similares a las grietas generadas en la corrosión bajo tensión, 3) El efecto de la preinmersión en la solución es invertido por vacío o exposición a la temperatura ambiente del aire, 4) Los resultados obtenidos de las pruebas de hidrógeno gaseoso son similares a los obtenidos en solución acuosa, 5) La corrosión bajo tensión se produce a velocidades en las que solo el hidrógeno absorbido debe estar presente en la punta de la fisura.

La corrosión bajo tensión intergranular no es el mecanismo importante en las aleaciones de magnesio.

G) Corrosión por fatiga.

La mayoría de los datos que se tienen sobre la fatiga tienen que ver con la resistencia a la fatiga. Existe una resistencia límite para las aleaciones de magnesio en el aire. Esta resistencia mejora cuando el tamaño de grano disminuye. Muchos resultados experimentales muestran una reducción significativa de la resistencia a la fatiga o de la vida de fatiga en soluciones de cloruro sódico.

En cuanto a ensayos de fatiga, especialmente la frecuencia es un parámetro muy importante a considerar en la corrosión por fatiga, ya que la corrosión por fatiga es mucho más pronunciada a valores bajos de frecuencia en soluciones acuosas. En general, se supone que la frecuencia no tiene efecto sobre la vida a fatiga del metal en el aire. Sin embargo, esto no es cierto para las aleaciones de magnesio.

2.5.2. Factores que influyen en el comportamiento a corrosión.

A) Influencia de los metales.

❖ Elementos aleantes.

El comportamiento a corrosión de las aleaciones varía con la composición. Las aleaciones de magnesio sufren rápidos ataques en presencia de impurezas de metales nobles, en particular en presencia de hierro, níquel y cobre. Cada uno de estos elementos, o de sus compuestos, actúan como cátodo en presencia de medios corrosivos, creando una celda microgalvánica siendo el ánodo la matriz de magnesio. El níquel y el cobre no son un problema usual en las aleaciones actuales debido a que están presentes en unos niveles muy bajos en el magnesio. El hierro en cambio tiende a ser más problemático ya que es difícil de eliminar. [5]

Los elementos de aleación más importantes son Al, Zn, Mn, etc. El contenido en Al mejora la resistencia a la corrosión.

El Mn puede mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, pero esto no siempre es así. El tipo de corrosión de las aleaciones de magnesio depende del contenido en hierro y la relación Fe/Mn. La fase binaria Al-Mn con pequeña cantidad de la relación Al/Mn tiene un alto potencial catódico. Por lo tanto, la velocidad de corrosión aumenta cuando se añade Mn a la aleación Mg-Al para formar Al-Mn y la fase intermetálica Al-Mn-Fe.

El Zr puede estabilizar la matriz del magnesio y reducir la velocidad de corrosión. El efecto beneficioso del Zr no puede ser extendido a las aleaciones con mucho contenido en Zr. El exceso de Zr puede conducir a la precipitación del Zr en la matriz y perjudicar a la corrosión.

La adición de tierras raras mejora la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, pero está afectada por el medio y el valor del pH.[14]

❖ Microestructura y fases secundarias.

La fase β es catódica con respecto a la matriz. Ésta juega un doble papel, dependiendo de su fracción de volumen ($f=V_{\beta}/V_{\alpha}$) en la microestructura. Si la fracción de volumen es pequeña, la fase β actúa como cátodo que puede acelerar la corrosión generalizada de la matriz α -Mg, pero si la fracción

de volumen es elevada, la fase β puede inhibir la corrosión generalizada. Lunder [14] estudió el papel de la fase β en la corrosión de la aleación AZ91, ya que la fase β presenta unas buenas propiedades como las de dos metales (su resistencia a la corrosión es similar al Mg en solución alcalina y al Al en solución neutra). Sin embargo, la resistencia a la corrosión es mejor que la del Mg y el Al en solución alcalina.

Las partículas de AlMn son comúnmente observadas en las microestructuras de las aleaciones de Mg-Al. La tabla 6 muestra como el potencial de corrosión de AlMn es mayor que el de $Mg_{17}Al_{12}$.

Además de las fases β y AlMn, la mayoría de los potenciales catódicos en aleaciones de Mg-Al son ricos en fases de hierro, en particular en la fase FeAl, como se muestra en la tabla 7.

Tabla 6. Potenciales de corrosión de fases puras después de 3 horas de inmersión en ASTM D1384 agua (pH inicial=8.3).

FASE	Ecorr (V)
Mg	-1,55
α 3Al	-1,49
α 5Al0,5Zn	-1,43
$\beta(Mg_{17}Al_{12})$	-1,31
α 5Al	-1,45
α 9Al	-1,4
β -1Zn	-1,24
AlMn	-1,28

Tabla 7. Potenciales de corrosión de fases secundarias del Mg después de 2 horas en solución saturada desaireada 5% NaCl con $Mg(OH)_2$ (pH=10.5).

FASE	Ecorr (V)	FASE	Ecorr (V)
Mg	-1,65	Beta-Mn	-1,17
Mg_2Si	-1,65	Al4MM	-1,15
Al_6Mn	-1,52	Al6Mn (Fe)	-1,1
Al_4Mn	-1,45	Al6 (MnFe)	-1
Al_8Mn_5	-1,25	Al3Fe (Mn)	-0,95
$Mg_{17}Al_{12} (\beta)$	-1,2	Al3Fe	-0,74
$Al_8Mn_5 (Fe)$	-1,2		

Partículas de Mg_2Pb favorecen la formación de picaduras, partículas de $Mg_{12}Nd$ en la aleación WE43 actúan como cátodo con respecto a la matriz. Además, la formación de precipitados de $Mg_{24}Y_5$ en la matriz durante el tratamiento térmico causa la disminución de la resistencia a la corrosión de las aleaciones [14].

❖ **Tamaño de grano.**

Al margen de los factores relacionados con la composición química, existe evidencia de que para unas condiciones de operación determinadas, el riesgo de sensibilización crece con el tamaño de grano.

La nucleación se ve favorecida en determinadas regiones del límite de grano donde se dé un mayor nivel de desorden atómico. Por otra parte, el crecimiento está menos impedido, y por tanto se produce en mayor proporción en estas zonas, que coincide habitualmente con límites de tres granos y límites de grano de gran ángulo. En cambio, cuando un mismo material presenta un tamaño de grano más fino, la precipitación se produce de forma discontinua, lo que significa que se da una reducción de la velocidad de nucleación o de crecimiento de partículas.

El proceso de solidificación rápida puede dar lugar a la microestructura beneficiosa para las propiedades de corrosión. Esto puede cambiar el mecanismo de corrosión; convirtiendo la corrosión por picadura de la aleación Al-Mg en la corrosión general.

La superficie o la capa de la aleación Mg-Al fundida a presión con pequeños granos del mismo, con una alta fracción de volumen de la fase β y una distribución continua de la fase β a lo largo de los límites de grano, tienen más resistencia a la corrosión que su núcleo.

Los elementos de aleación que forman fases en los bordes de grano, pueden provocar que el potencial de corrosión ahí sea mayor que en el magnesio puro.

B) Efectos del tratamiento térmico.

El tratamiento térmico puede cambiar las microestructuras de las aleaciones de magnesio. El proceso de envejecimiento hace que los átomos de Al difundan hacia los límites de grano y formen precipitados en la fase β , así, se reduce la concentración de Al en la matriz α -Mg.

El envejecimiento reduce la resistencia a la corrosión de las aleaciones Mg-RE. Por ejemplo, la resistencia a corrosión de Mg-Zn-Y disminuye por la formación del precipitado $Mg_{24}Y_5$ a causa del tratamiento térmico.

C) Influencias Ambientales.

❖ Temperatura ambiente y humedad relativa.

La corrosión de las aleaciones de magnesio incrementa con el aumento de la humedad relativa (HR). Al 9.5% de HR, ningún magnesio puro ni ninguna de las aleaciones presenta corrosión después de 18 meses. Al 30% de HR, sólo puede ocurrir una corrosión sin importancia. Al 80% de humedad, la superficie debe presentar una considerable corrosión. En ambiente marinos con elevada cantidad de sal, las aleaciones de magnesio requieren protección para una supervivencia prolongada.

La corrosión bajo tensión está afectada por la elevada temperatura y la humedad relativa. La susceptibilidad de la corrosión bajo tensión incrementa con el aumento de la temperatura. La elevada humedad acelera la corrosión bajo tensión durante la exposición atmosférica.

La vida a fatiga es reducida por el incremento de la temperatura ambiente y la humedad relativa.

❖ pH.

El valor medio del pH tiene un impacto importante en la morfología de la corrosión y en el número de picaduras. Como resultado, la corrosión de las aleaciones de magnesio en soluciones neutras o alcalinas forma las típicas picaduras. Sin embargo puede resistir la corrosión en solución alcalina cuando el pH es mayor que 11.5, ya que apenas se produce la corrosión. La corrosión en la fase β es muy baja cuando el pH tiene valores entre 4-14. La corrosión por picadura se muestra en las aleaciones de magnesio en solución 3.5% NaCl a pH=3, pH=7, pH=12.

❖ Concentración de iones cloruros.

Las aleaciones de Magnesio con un 3-8% de Al y 0.5-0.8% Zn son susceptibles a la corrosión filiforme y la corrosión por picadura en soluciones acuosas de cloruro. La velocidad de corrosión aumenta con el aumento de concentración de iones de cloruro en todos los niveles de pH. El potencial de corrosión cambia a valores más negativos con el aumento de la concentración de iones cloruros.

2.6. Aplicaciones.

Debido a su gran ligereza y su excelente relación resistencia/peso, el magnesio y sus aleaciones están reemplazando a otros metales y plásticos como materiales estructurales.

Ofrecen grandes ventajas en la industria del automóvil y aeroespacial y en aplicaciones tan diversas como piezas de alta velocidad para maquinaria industrial, maquinaria de oficina, cajas para herramientas, artículos de equipaje, etc. En muchas de estas aplicaciones, las aleaciones de magnesio están sustituyendo a las aleaciones de aluminio, debiendo ser resistentes a las condiciones corrosivas del medio ambiente y a la corrosión galvánica, la cual debe reducirse al mínimo.

- Industria de la Automoción [5,6]:

Algunas de las aplicaciones típicas de las aleaciones de magnesio de colada son: cubiertas de tapas de cilindros, cajas de cambio, mangos de puertas y rejillas de entrada de aire. Además, estas aleaciones se utilizan en piezas para motor, carburadores, engranajes, carcasas, soporte de frenos de mano, bastidores de asiento, etc.

Su bajo peso y su estabilidad dimensional, hacen posible la formación de componentes complejos y piezas fundidas simples, que minimizan la necesidad de sujeciones y uniones. Un ejemplo de esto es el caso de la pieza para soporte de los pedales de embrague y freno que reemplaza a un conjunto de nueve piezas de acero, reduciendo su peso y tiempo de montaje. El desarrollo de estos componentes requiere superar los problemas de corrosión galvánica, las diferencias en los coeficientes de expansión térmica y los problemas de montaje. La reducción de peso aportada por las aleaciones de magnesio produce grandes mejoras en el funcionamiento del motor.

Varios fabricantes han incorporado en sus modelos componentes de aleaciones de magnesio. En la industria automovilística de Norte América se usan piezas de aleaciones de magnesio, como por ejemplo el embrague del Ford Bronco y la transmisión; los pedales del embrague y freno de GM W-Car; la estructura del asiento de Cadillac y los ceniceros de las puertas de Chrysler, Ford y GM car. GM North Star introduce en el Cadillac Sevilla en 1993 más de 6.8Kg de magnesio en el sistema de inducción, cubiertas de válvulas, adaptador de filtro de aceite, además de otros componentes. Los accesorios del soporte del motor del Chrysler Dodge Viper-10 eran sólo de magnesio.

Las aleaciones de magnesio empleadas en la industria automovilística son aleaciones magnesio-aluminio-cinc AZ91, AZ92 y AZ81; las aleaciones de magnesio-aluminio-manganeso AM60, AM50 y AM20; y las aleaciones de magnesio-aluminio-silicio AS41 y AS42, así como las mejoras realizadas de todas ellas. Las variaciones de la aleación AZ91 son usadas para piezas fundidas a presión, moldeadas en arena o en coquilla. Las aleaciones AM60 son usadas en aplicaciones que requieren una buena tenacidad y alargamiento, y la aleación AS60 para aplicaciones a altas temperaturas donde la resistencia a la fluencia es crítica. Nuevas aleaciones como AM50 y AM20 (con reducción en el contenido de aluminio) son tan fuertes como la popular AZ91D, pero ofrecen una mejor ductilidad y resistencia al impacto. Estas aleaciones son muy útiles en aplicaciones de automoción con respecto a los accidentes ya que se deforman al impactar en lugar de producirse una rotura frágil.

Está en estudio añadir a los componentes de la matriz metálica (MMCs) de las aleaciones de magnesio partículas de cerámica reforzada para su uso en pistones y bielas. Los niveles de refuerzo son de 20 a 30% volumen, los componentes de la MMC tienen menos de un tercio del peso del acero, con una menor expansión térmica y desgaste equivalente. Todas estas ventajas que ofrece deben de ser consideradas al evaluar los costes para ver si es rentable en el proceso.

- Industria Aeroespacial:

Por su bajo peso y su alta relación resistencia/masa, las aleaciones de magnesio presentan grandes beneficios en la industria aeroespacial, donde se requiere alta resistencia a elevadas temperaturas y resistencia al medio ambiente. El desarrollo de las aleaciones magnesio-zinc-zirconio-tierras raras y magnesio-itrinio-tierras raras-zirconio, ZE43 y WE54, que ofrecen buenas propiedades mecánicas por encima de los 300°C y mejoran la resistencia a la corrosión, tienen extendido su uso en la industria aeroespacial.

Las fuerzas aéreas de EEUU investigan sobre la mejora de la resistencia a la corrosión en las aleaciones de magnesio-aluminio-silicio. Las aleaciones Magnesio-litio-aluminio-silicio, con una gravedad específica de 1.35, con perspectivas de conformado en frío y buenas propiedades mecánicas, son prometedoras para la industria aeroespacial. Las aleaciones con contenido en torio como Mg-3Th-0.6Zr, Mg-2Th-0.6Mn y Mg-0.75Th-0.5Zn-0.6Zr con tratamiento T6 o T8 tienen una excelente resistencia a la fluencia por encima de los 350°C, son buenos candidatos para las aplicaciones demandadas [6].

Cientos de aleaciones de magnesio fundido son usados en los aviones para ruedas de aterrizaje, techos de cabina, estructura de parabrisas y cajas de velocidades. El magnesio forjado también es

usado en alas y motores de algunos aviones. Además presentan ventajas para helicópteros, cohetes, misiles y naves espaciales. Ahora que sus problemas de estabilidad han sido vencidos, las aleaciones de magnesio-litio y magnesio-litio-aluminio son atractivas para las aplicaciones aeroespaciales.

Los materiales compuestos por matriz de magnesio muestran ser una promesa para lograr las altas resistencias y el bajo peso que requiere la industria aeroespacial.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1. Material de partida.

El material de partida en el siguiente estudio es la aleación de Magnesio WE54, la cual fue suministrada por el proveedor Magensium-Elektron, presentando la siguiente composición [8]:

- Itrio: 4.75-5.5%
- Tierras raras (Yb, Er, Dy y Gd): 1.0-2.0%
- Neodimio: 1.5-2.0%
- Zirconio: 0.4% min.
- Magnesio: Balance.

Dicha aleación fue suministrada en forma de barras sin tratar. El tratamiento térmico recomendado por el fabricante es el T6: solubilización a 525°C durante 4-8 horas y posterior envejecimiento a 250°C y 16 horas. Este tratamiento no se utilizó dado que las condiciones óptimas obtenidas en otros estudios para la aleación WE54 son solubilización a 525°C durante 4 horas y posterior envejecimiento a 200°C y 16 horas [13], siendo esta condiciones las empleadas en el presente proyecto.

3.2. Caracterización microestructural.

3.2.1. Preparación de las muestras.

A partir de las barras de la aleación WE54, se cortaron piezas en forma de cuadrados de dimensión 15 x 15 x 2.2 mm³. El corte de las piezas se realizó en una cortadora de disco de la marca Struers modelo Labotom-3 con un disco de corte para aleaciones no ferrosas. La máquina de corte, está provista de un sistema de refrigeración con agua para evitar el calentamiento de las piezas y del disco.



Figura 8. Cortadora de disco Struers Labotom-3.

Una vez cortadas todas las piezas, se les aplicó alcohol y una corriente de aire caliente para limpiarlas y evitar la oxidación superficial de la muestra.

A continuación se prepararon las muestras superficialmente con un desbastado manual con papel abrasivo de SiC de grado 600 y 1200 y utilizando como lubricante agua. De esta manera se consiguió eliminar las imperfecciones del corte obteniéndose una superficie homogénea.

3.2.2. Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico empleado fue el tratamiento térmico y envejecimiento artificial denominado T6, que consta de una primera etapa de solubilización, seguida de un temple y envejecimiento.

El tratamiento fue llevado a cabo de la siguiente manera: primero se hizo una etapa de solubilización a 525°C durante 4 horas en un horno de la marca Carbolite.



Figura 9. Horno Carbolite.

A continuación se hizo un temple en agua a temperatura ambiente para impedir que precipiten los compuestos responsables de endurecimiento. Además, las piezas de la aleación se lavaron con alcohol y se secaron con una corriente de aire caliente para evitar la oxidación superficial.

Por último se sometió a las piezas de aleación a la etapa de envejecimiento a 200°C durante 16 horas en una estufa de la marca Carbolite.



Figura 10. Estufa Carbolite.

Una vez extraídas las piezas de la estufa, se templaron en agua a temperatura ambiente y se lavaron con alcohol, secándose a su vez con una corriente de aire caliente para evitar la oxidación superficial.

3.3. Ensayos de corrosión.

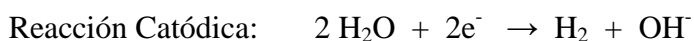
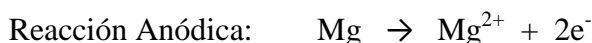
3.3.1. Ensayos Electroquímicos.

Se realizaron los siguientes ensayos electroquímicos:

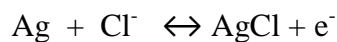
- Polarización anódica/ catódica, para estudiar la evolución del comportamiento pasivo de la aleación.
- Polarización cíclica, para determinar la susceptibilidad a corrosión por picadura y si la aleación es repasivable.
- Polarización lineal, para estudiar la evolución con el tiempo de inmersión de la resistencia de polarización.

Para la realización de los ensayos electroquímicos se utilizó una celda de tres electrodos: electrodo de referencia, electrodo auxiliar y electrodo de trabajo.

La celda electroquímica se preparó en un medio de NaCl al 3.5% en peso aireada y a pH neutro, donde las reacciones que se dan son las siguientes:



El electrodo de referencia empleado fue un electrodo de plata-cloruro de plata. Este electrodo se prepara plateando, por electrólisis, un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio, empleando como electrólito cianuro de plata de alta pureza. Después, la capa de plata se convierte parcialmente en cloruro de plata haciendo que actúe como ánodo en HCl diluido. También se puede preparar un electrodo adecuado para medidas de corrosión partiendo de plata pura recocida, clorurada como se ha indicado. Cuando el electrodo de plata se sumerge en una solución de cloruros se establece el equilibrio siguiente: [3]



Y el propio AgCl, sal muy insoluble, mantiene el equilibrio con sus correspondientes iones:



En la celda formada, como cátodo actuará el grafito (electrodo auxiliar) y como ánodo la aleación de magnesio WE54 (electrodo de trabajo).

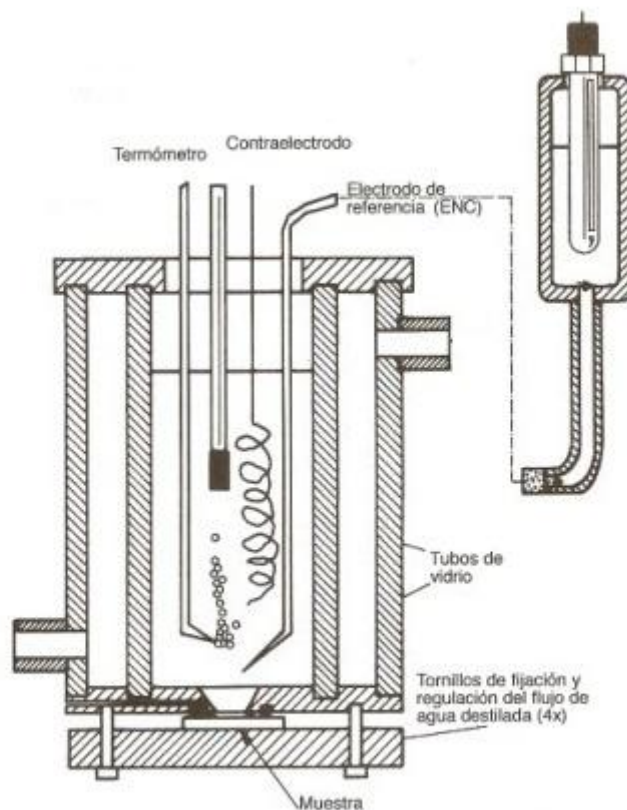


Figura 11. Esquema de montaje de la celda electroquímica.

Para la realización de los ensayos se utilizó un potencioestato de la marca Autolab modelo PGSTAT30.

A continuación se exponen los diferentes ensayos electroquímicos que se llevaron a cabo:

A) Ensayo de Polarización Cíclica.

El ensayo de polarización cíclica se realizó para evaluar la susceptibilidad de la aleación de magnesio a sufrir corrosión por picadura en el medio de ensayo, ya que la presencia de aniones cloruros provoca la rotura de la capa pasiva produciéndose la corrosión por picadura. El estudio de este tipo de corrosión se puede establecer a través de la medida de potenciales críticos cuya significación se establece a continuación:

- Potencial de ruptura o Potencial de nucleación de picaduras (E_r ó E_{np}): representa el límite de potencial por encima del cual se nuclean las picaduras, es decir, comienza la formación de picaduras.
- Potencial de protección (E_{rp}) o repasivación: por debajo de este valor de potencial el pH en la cavidad sube lo suficiente como para que se produzca la repasivación, o bien la cavidad se sitúa en condiciones de inmunidad termodinámica según las características del sistema. En cualquier caso la picadura dejaría de ser activa.

Si el material trabaja a un potencial situado entre E_{np} y E_{rp} no se formarán nuevas picaduras, pero progresarán las ya existentes.

La determinación de estos potenciales en el presente proyecto se hace a través de un procedimiento potencioestático, en donde se traza la curva potencioestática cíclica, imponiendo una variación continua de potencial desde $-0.2V$ a $+0.5V$ respecto al valor de potencial de corrosión (E_{corr}) en este caso, hasta alcanzar y, por tanto caracterizar, el E_{np} que se detecta por un aumento de la densidad de corriente a pesar de estar situados en la zona de pasivación. Posteriormente, se completa el trazado con la curva de retorno hacia el potencial de corrosión (la vuelta se hará hasta $-0.2V$). Esta curva de retorno cortará a la curva inicial a un valor de potencial superior o inferior al de corrosión. El punto de corte define el potencial de protección o repasivación.

Cuanto mayor sea la diferencia entre E_{np} y E_{corr} mayor será la resistencia a la corrosión por picadura del material, es decir, será menos probable que aparezcan picaduras.

Si E_{pr} se sitúa por encima de E_{corr} , el metal tendrá capacidad para regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura local de la misma por efecto del anión agresivo. La repasivación será tanto más fácil cuando mayor sea la diferencia entre E_{pr} y E_{corr} .

Si E_{pr} es inferior al E_{corr} la cavidad no regenerará la capa pasiva y, como consecuencia, las picaduras avanzarán.

Por tanto, sabiendo lo anterior explicado, interesará una elevado E_{np} , una diferencia entre E_{np} y E_{pr} pequeña y una elevada diferencia entre E_{pr} y E_{corr} . [3]

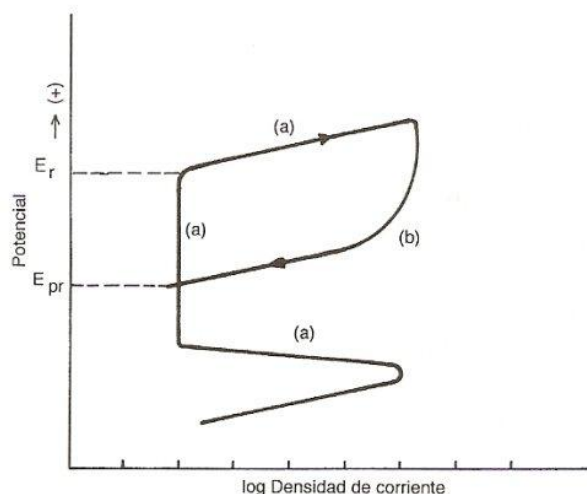


Figura 12. Curva potencioestática cíclica para la determinación de E_{np} y E_{pr} .

B) Ensayo de Polarización Anódica/Catódica.

El ensayo de polarización anódica/catódica se realizó para evaluar el comportamiento pasivo de la aleación en el medio de ensayo y comprobar la posibilidad de formación de una película pasiva.

Cuando se imponen potenciales superiores al de Nerst en el potencioestado para el equilibrio del metal, siendo en este caso este equilibrio el del Magnesio:



se obtienen registros de intensidad que crecen al aumentar el potencial. Sin embargo, si el material es pasivable, para un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasivación (E_p), y antes de que el sistema alcance la corriente límite de difusión, se produce una caída significativa de la respuesta de la intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasivación (i_{rp}). La disminución de la intensidad se debe a la aparición del fenómeno de pasivación originado fundamentalmente por la formación de una capa pasiva de productos oxidados. El valor máximo de corriente que se registra justo al situar el material al potencial de pasivación se conoce como densidad de corriente crítica de pasivación (i_{cr}).

La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad es i_{rp} . Este intervalo de potenciales es la zona de pasivación.

Si la película pasiva es conductora de electricidad, a potenciales suficientemente altos se puede desplazar en oxidación otro equilibrio de oxidación-reducción distinto al correspondiente a la oxidación del metal. En concreto, se produciría la oxidación del agua puesto que, este compuesto está presente sobre la superficie metálica. Cuando se alcanza el potencial de oxidación del agua se produce el transvase de los electrones correspondientes a este nuevo equilibrio y comienza otra vez a registrarse un aumento en la respuesta de la intensidad [3].

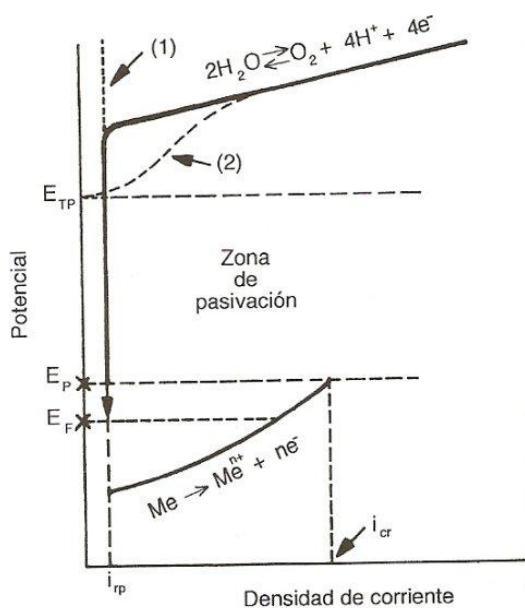


Figura 13. Curva de polarización anódica característica cuando se obtiene sobre un material metálico pasivable.

C) Ensayos de polarización lineal.

Los ensayos de polarización lineal se realizaron en la celda electroquímica durante los siguientes intervalos de tiempo: 1, 2, 18, 24, 48, 72, 96 y 168 h.

El objetivo de los ensayos de la polarización lineal fue obtener el valor de la resistencia a la polarización (R_p) para a través de este valor evaluar el comportamiento a corrosión del material. Para ello se determinó experimentalmente el valor de resistencia de polarización ($\Delta V/\Delta I$) y las pendientes de las curvas de polarización en la región de activación, indicando los valores altos de R_p una elevada resistencia a corrosión del material.

Para ello, se le impuso al sistema una polarización de $\pm 10\text{mV}$ respecto al E_{corr} , sacándole así de sus condiciones de operación reales que se dan cuando trabaja en el E_{corr} .

Para este valor de polarización ΔV se registra la intensidad neta ΔI con que el sistema responde. Conocido el cociente $\Delta V/\Delta I$ y los valores de las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica en la zona de activación β_a y β_c , puede demostrarse que el valor de la densidad de corriente (i_{corr}) vendría dado por [3]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{ba \cdot bc}{2.3 \cdot (ba + bc)} \times \frac{\Delta I}{\Delta V}$$

Siendo:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \text{ siendo } B = \frac{ba \cdot bc}{2.3 \cdot (ba + bc)}$$

La densidad de corriente junto con la velocidad de corrosión, son inversamente proporcionales a la resistencia a la corrosión, por lo que a mayor resistencia a la polarización, menor densidad de corriente y menor velocidad de corrosión.

3.3.2. Ensayos de inmersión.

Los ensayos de inmersión se realizaron con el objetivo de evaluar el comportamiento a corrosión del material en el medio agresivo, así como analizar la morfología y composición de los productos de corrosión formados y su evolución con el tiempo de inmersión.

Para favorecer la formación de productos de corrosión, cuatro de las piezas preparadas superficialmente se sometieron a diferentes tiempos en una solución salina de NaCl al 3.5% peso. Los tiempos de estudio fueron 1, 3, 7 y 14 días. Dichas piezas se introdujeron en un recipiente con un pie de cristal donde se apoyó la pieza para favorecer que quedasen todas las caras por igual. Además estos recipientes fueron metidos en un baño termostático con agua a 25°C.

Una vez transcurrido el tiempo de cada uno de los ensayos puestos en estudio, se sacaron y se metieron 1 minuto en un baño de ultrasonido con agua destilada para eliminar las posibles sales que quedan y eliminar productos de corrosión no protectores. Posteriormente se lavaron con alcohol y se secaron con una corriente de aire caliente para limpiar y evitar la oxidación superficial. A continuación se llevó a cabo un secado para eliminar la humedad en una estufa a 80°C durante 30 minutos aproximadamente.

Todas las piezas se pesaron en una balanza analítica antes de empezar el ensayo y al finalizarlo para analizar la ganancia o pérdida de masa.

Cuando la diferencia entre la masa final y la masa inicial sea positiva, se habrá producido una ganancia de masa asociada a la formación de productos.

Cuando la diferencia entre la masa final y la masa inicial sea negativa, se habrá producido una pérdida de masa asociada a la disolución del material y la formación de productos no protectores.

3.3.3. Embutición, corte transversal y Ataque químico.

A la pieza sometida durante 14 días al ensayo de inmersión se le hizo un corte transversal para analizar la presencia de corrosión por picadura y obtener la influencia de la microestructura en el proceso de corrosión. Antes de realizar el corte se hizo una embutición con resina conductora (Poly Fast) para cubrir la probeta y evitar que salte la capa de óxido, ya que es lo que se pretende observar. Se emplea resina conductora ya que se va a meter la pieza al microscopio electrónico de barrido, del cual se explicará el funcionamiento más tarde.

La embutición se lleva a cabo con 15 ml de resina conductora, una fuerza de 15kN, una temperatura de 180 °C y durante un tiempo de 4-5 minutos. Además se hizo una refrigeración con agua. La embutidora que se utilizó fue una embutidora de la marca Struers modelo LaboPress-1.



Figura 14. Embutidora Struers LaboPress-1.

Una vez acabada la embutición se llevó a cabo el corte transversal en una microcortadora de la marca Struers modelo Accutom-5 a una velocidad de 0.040 mm/s.



Figura 15. Microcortadora Struers Accutom-5.

A continuación se hizo una preparación superficial de la misma para conseguir una superficie adecuada para su observación. Primero se hizo un desbaste con SiC de grado 600, 1200 y 2500, asegurando que en cada etapa solo quedaban marcas en la superficie correspondientes al abrasivo utilizado en esa etapa. Después se hizo un pulido para conseguir una superficie especular. El pulido se llevó a cabo con pasta de diamante de 3 μm , utilizando como lubricante etilenglicol. Se pulió hasta que en el microscopio (marca Olympus y modelo GX41) se observó que habían desaparecido las rayas anteriores. Por último, se hizo un pulido utilizando como abrasivo magnesia en suspensión. Este pulido se hizo hasta que se observó en el microscopio que no quedaba ninguna imperfección.

El desbaste y el pulido se hizo tanto de manera manual, en una pulidora de la marca Struers de modelo LaboPol-5, como de manera automática en una pulidora de la marca Phoenix Beta Grinder/Polisher (Buehler).



Figura 16. Pulidora Struers LaboPol-5.

Figura 17. Pulidora Phoenix Beta Buehler.

Además a esa misma pieza se le hizo un ataque químico para revelar la microestructura del material. Dicho ataque se hizo con el reactivo Acetic Glycol, cuya composición es la siguiente:

Acetic Glycol:

- 10 mL ácido acético.
- 0.5 mL de HNO₃ (concentrado).
- 30 mL de etilenglicol.
- 10 mL de agua.

El tiempo de ataque fue aproximadamente de 30 segundos. Dicho ataque se observó al microscopio (marca Olympus y modelo GX41) para asegurar que se podía observar la microestructura. Una vez que se consiguió esto, se observó al microscopio electrónico de barrido para ver si la corrosión por picadura seguía el límite de grano o si el ataque sólo se veía favorecido en zonas donde existían precipitados.

3.4. Análisis de los productos de corrosión.

3.4.1. Estudio macroscópico.

Los productos de corrosión formados tras los ensayos de inmersión fueron observados en primer lugar en una lupa de la marca Leica, que alcanza desde 0.63x hasta 4x aumentos en el objetivo, en donde se pretendía observar la apariencia superficial de las piezas y su evolución con el tiempo de inmersión.

La lupa lleva acoplada una cámara conectada a un ordenador que permite sacar imágenes a las muestras.

3.4.2. Microscopía óptica.

La pieza atacada químicamente se observó en el microscopio óptico marca Leica que alcanza hasta los 1600 aumentos en aire y posee objetivos de 5, 10, 50 y 100 aumentos, con

un multiplicador de tamaño de la imagen de 1.6. Además, este microscopio lleva instalado un sistema de captación fotográfica con el cual se sacaron micrografías de las piezas.

Aquí se pretende analizar la microestructura de la pieza después del ensayo de corrosión y para ello se hicieron micrografías a 50, 100 y 500 aumentos.

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

Todas las piezas sometidas a los ensayos de inmersión, fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido, ya que es una técnica indispensable para realizar una caracterización microestructural de los productos de corrosión, pero sólo la pieza sometida a 7 días de inmersión fue analizada por la técnica EDX.

Es necesario fijar las muestras en un portamuestras para poderlas introducir en el microscopio de la marca HITACHI modelo S-3440N.



Figura 18. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3400N.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido se basa en hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados, sobre la muestra opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay tres realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los RX. Los primeros son electrones de baja

energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión del haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de los electrones secundarios varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra, mientras que la intensidad de la señal de los electrones retrodispersados depende del número atómico de la muestra.

La señal emitida en la muestra se recoge mediante un detector adecuado para cada señal y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía de la sonda. De esta forma, existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la señal recogida. El resultado es una imagen topográfica o de composición muy ampliada de la muestra.

Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional, producidas por la diferencia de relieve. En cambio, la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. De esta manera, una imagen originada por electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste. [15]

El análisis de microscopía electrónica EDX, consiste en el bombardeo de electrones sobre la muestra generando rayos X que son exhaustivamente analizados. Los EDX graban el espectro completo simultáneamente, se analiza la altura del pulso electrónico para tipos de pulsos producidos en el detector de acuerdo con la energía de los rayos X, así, con la longitud de onda o la intensidad de las líneas en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y sus concentraciones estimadas. El uso de un haz de electrones muy finamente focalizado consigue seleccionar un área muy pequeña para ser analizada [16].

3.4.4. Difracción de rayos X.

En esta ocasión fue la muestra de 14 días la que se llevó al análisis de la difracción de rayos X, ya que se consideró que en todas las piezas se tiene el mismo producto de corrosión dado que han sido expuestas al mismo medio.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La difracción de rayos X de esta forma permite identificar qué compuestos están presentes en la aleación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Ensayos electroquímicos.

A) Polarización Anódica / Catódica.

Para evaluar la evolución del comportamiento pasivo de la aleación WE54 con el tiempo de inmersión en el medio agresivo, se realizaron ensayos de polarización anódica/catódica a diferentes tiempos. Las medidas se realizaron en el momento inicial de poner la muestra, al cabo de un periodo de estabilización del potencial de corrosión, y después de 7 días.

En la figura 19 se pueden observar gráficamente los resultados obtenidos de la polarización llevada a cabo en el momento inicial y después de 7 días de inmersión.

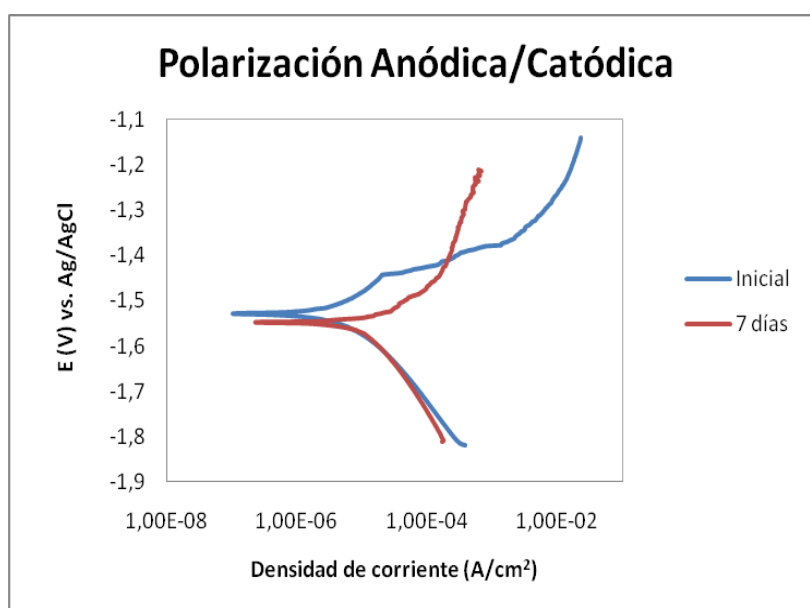


Figura 19. Variación de las curvas de polarización anódica/catódica para la aleación WE54 tratada térmicamente para diferentes tiempo de inmersión en disolución de NaCl al 3.5% en peso.

En la curva de polarización anódica, inicialmente se observa como al imponer un potencial superior al de Nerst para el equilibrio del metal de la aleación, se produce el desplazamiento del mismo en la oxidación aumentando la intensidad a medida que aumenta el potencial. Llega un momento que se podría considerar que la intensidad de corriente se mantiene estable para un determinado intervalo de potencial, lo que significaría que si existe una pequeña zona de pasivación, por tanto, la aleación en estudio presenta una película pasiva que hace que el metal se comporte de manera inerte en un determinado potencial de trabajo.

La zona de pasivación en este caso es muy limitada, y a partir de un determinado valor (E_p), que es el potencial de picadura, se produce un aumento del potencial al aumentar la densidad de corriente. Esto es debido a la disolución del material ya que se ha roto localmente la película pasiva por la presencia de aniones cloruro que se encuentran en el medio de ensayo.

El valor de esta densidad de corriente, conocida como densidad de corriente residual de pasivación (i_p), es de $7.4 \cdot 10^{-6}$ A/cm², presentando, además, el potencial de picadura (E_p) un valor de de -1.491V.

Respecto a la curva de polarización catódica se puede observar un cambio en la pendiente como consecuencia de la aparición de los fenómenos de polarización. [3]

Si se observa la figura 19 la curva obtenida de polarización anódica después de 7 días de inmersión, se ve como finalmente la zona de pasivación ha desaparecido, produciéndose un aumento continuo de la densidad de corriente con el aumento de potencial. La presencia del anión cloruro además de producir aumentos en la corrosión generalizada puede provocar roturas locales de la película pasiva, y como consecuencia de ello, producir procesos de corrosión por picadura (fenómeno que se estudiará en apartados posteriores).

B) Polarización Cíclica.

Las curvas de polarización cíclica se llevaron a cabo para determinar la susceptibilidad a corrosión por picadura de la aleación WE54 tratada térmicamente y evaluar su capacidad de repasivación. Además se hará una comparación con la aleación sin tratamiento térmico, para ver si presenta alguna mejora en el comportamiento a corrosión.

En la figura 20 se pueden observar gráficamente los resultados obtenidos tras realizar el ensayo de polarización cíclica.

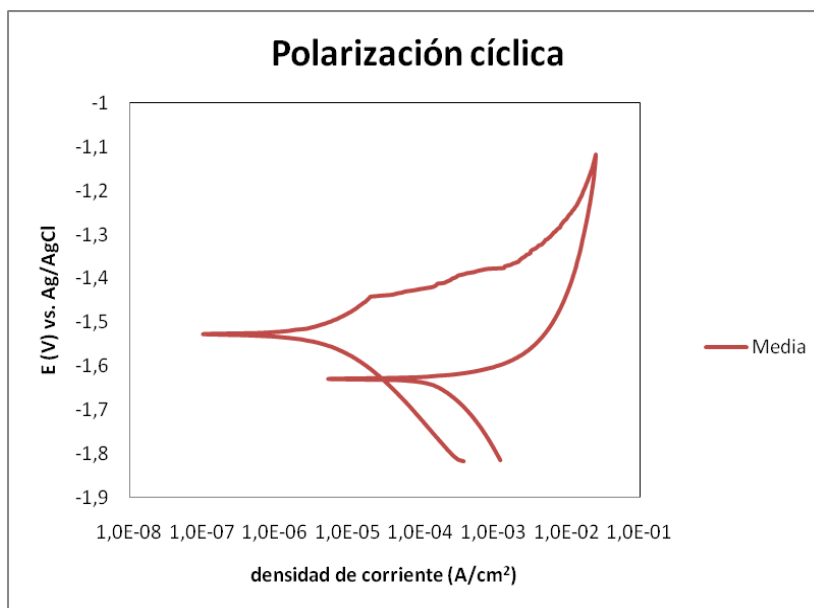


Figura 20. Variación de las curvas de polarización cíclica para la aleación WE54 tratada térmicamente en disolución de NaCl al 3.5% en peso.

Tras analizar los resultados obtenidos al realizar una polarización cíclica de la aleación en el potencióstato se observa como existe potencial de picadura (E_{np}) tras la zona de pasivación, potencial por encima del cual comienza la formación de las picaduras. Este potencial presenta un valor de -1.4616 V y se detecta por un aumento de la densidad de corriente como se puede observar en la figura 20.

Al realizar la curva de retorno hacia el potencial de corrosión, se ve como la curva corta a la curva inicial en un valor inferior al de corrosión, lo que significa que el material no tiene capacidad de repasivación. En la cavidad no se regenera la película pasiva y, en consecuencia, se forman picaduras o pueden progresar las presentes en la aleación si es que ya existieran.

La existencia de corrosión por picadura se debe a la presencia de aniones cloruros en el medio agresivo. Estos rompen localmente la película pasiva, gracias a su gran elasticidad se deforman y penetran a través de la red reticular de óxido que constituye la película pasiva, en zonas donde ésta presenta alguna irregularidad o defecto estructural. La entrada de los cloruros en la red reticular del óxido distorsiona y establece un camino de comunicación entre la superficie de la aleación y el medio agresivo, siendo en este caso una solución salina de NaCl al 3.5 % en peso a pH neutro. Surge entonces lo que se conoce como una pila activa-pasiva entre la región carente de película pasiva y el resto de la superficie sobre la que se sitúa la película pasiva estable.

En la figura 21 se muestran las curvas de polarización cíclica para la aleación de magnesio tratada térmicamente y sin tratamiento térmico con el objeto de comparar su comportamiento a corrosión por picadura en la disolución de NaCl al 3.5% en peso.

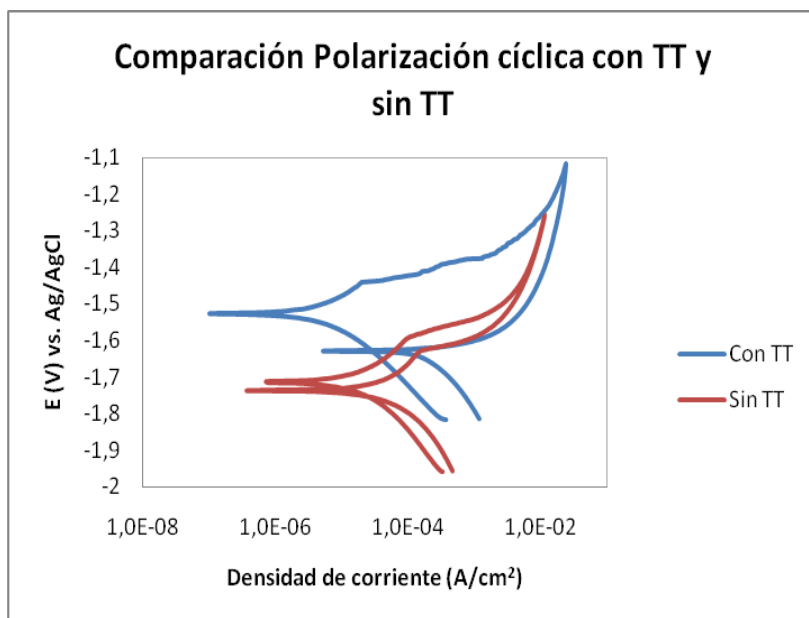


Figura 21. Variación de las curvas de polarización cíclica para la aleación WE54 tratada térmicamente y sin tratar en disolución de NaCl al 3.5% en peso.

Al comparar los resultados en la aleación WE54 tratada térmicamente y sin tratar, se puede observar en el gráfico como tras haber realizado el tratamiento térmico el potencial de corrosión es menor, siendo más negativo sin tratar y por tanto la aleación de esta manera es más activa, presentando un potencial de picadura mayor.

En ambos casos se produce corrosión por picadura, pero la curva de retorno es diferente. En el caso de la aleación sin tratar el bucle de histéresis que se forma es estrecho, lo que indica una menor tendencia al crecimiento de picaduras en el caso de que éstas nucleen. En la aleación con tratamiento térmico, la curva de polarización cíclica se desplaza hacia valores de potencial más nobles y densidades de corriente menores, sin embargo, el bucle de histéresis es mucho más amplio, indicando una mayor tendencia al crecimiento de picaduras.

C) Resistencia a la Polarización.

Aquí se analizará la evolución del potencial de corrosión y la resistencia a la polarización con el tiempo para comparar los resultados con la resistencia a la corrosión.

Los resultados obtenidos de dichas variables en estudio se muestran en las siguientes figuras:

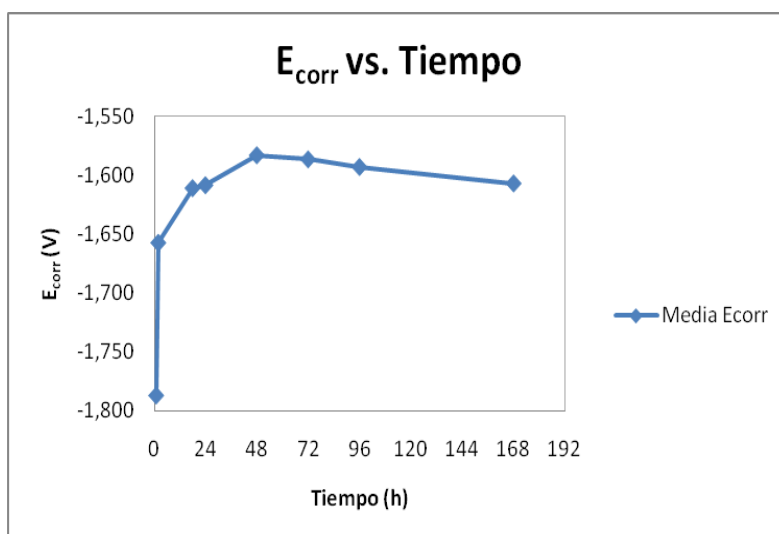


Figura 22. Variación del potencial de corrosión con el tiempo para la aleación WE54 tratada térmicamente para diferentes tiempos de inmersión en disolución de NaCl al 3.5% en peso.

El potencial de corrosión de la aleación inicialmente presenta valores muy negativos, ya que el Magnesio es muy activo. Según se produce el proceso de corrosión, se va estabilizando hasta cierto valor en el que prácticamente se mantiene constante.

El potencial de corrosión inicialmente presenta un valor de -1.788 V estabilizándose a mayores tiempos de inmersión en un valor de -1.587 V aproximadamente.

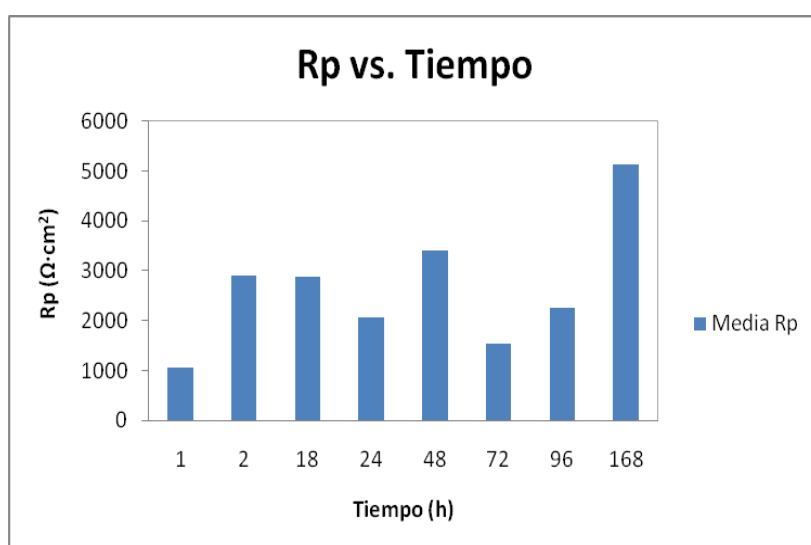


Figura 23. Variación de la Resistencia a la polarización para la aleación WE54 tratada térmicamente para diferentes tiempos de inmersión en disolución de NaCl al 3.5% en peso.

En la resistencia a la polarización, inicialmente se produce un aumento de ésta, que se justifica con la formación de los productos de corrosión protectores que inicialmente pueden tener carácter protector, inhibiendo parcialmente el proceso de corrosión. Con el paso del tiempo se produce una disminución en el valor de R_p . Esto es debido a que la capa no es totalmente protectora y a la presencia en el medio de aniones cloruros, que pueden penetrar y producir la disolución del material. Además la capa de productos de corrosión se puede fracturar con el crecimiento y favorecer el ataque de dichos cloruros, justificándose así la disminución del valor de R_p .

La resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la densidad de corriente, ya que ésta última se define como el cociente entre B/R_p , siendo B una constante. Sabiendo esto se interpreta que a mayor resistencia a la polarización la densidad de corriente es menor.

Además, se sabe que la densidad de corriente y la velocidad de corrosión son proporcionales, ya que la velocidad de corrosión se define como:

$$V_{corr} = \frac{Eq}{96500} \cdot I$$

La intensidad de corriente está proporcionalmente relacionada con la densidad de corriente, por lo que se puede concluir diciendo que a mayor resistencia a la polarización, mejor será la resistencia a la corrosión.

A continuación se realiza nuevamente, una comparación de las variables en estudio en este apartado para la aleación WE54 tratada térmicamente y sin tratar.

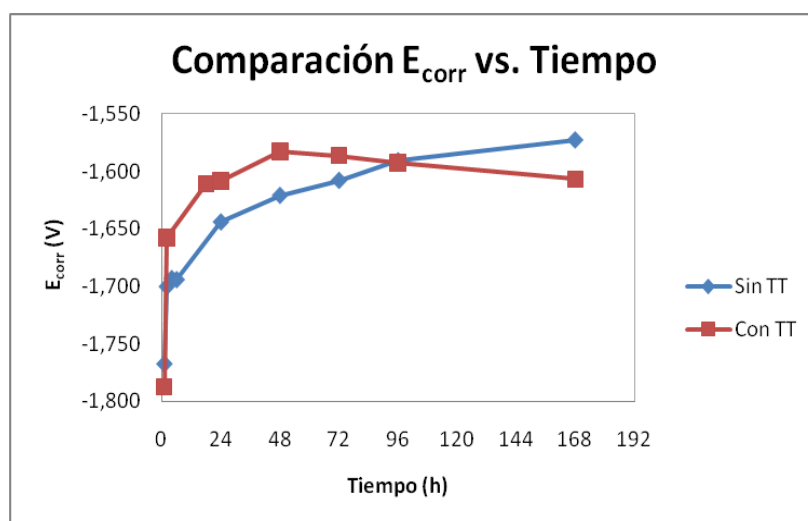


Figura 24. Variación del potencial de corrosión para la aleación WE54 tratada térmicamente y sin tratar para diferentes tiempos de inmersión en disolución de NaCl al 3.5% en peso.

En la figura 24 se observa como la variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión presenta una tendencia similar en ambos casos, con valores comprendidos entre el rango de -1.580 V y -1.621 V. Por tanto, la influencia del tratamiento térmico en la aleación no afecta significativamente en los valores de potencial de corrosión.

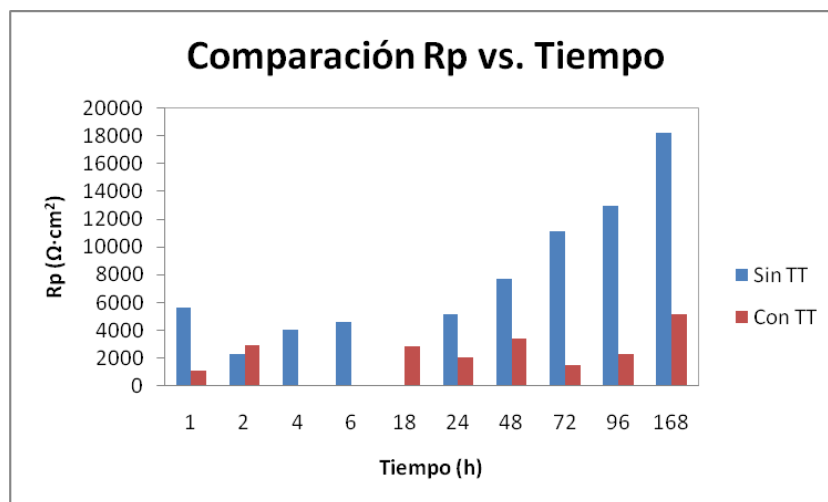


Figura 25. Variación de la Resistencia a la polarización para la aleación WE54 tratada térmicamente y sin tratar para diferentes tiempo de inmersión en disolución de NaCl al 3.5% en peso.

En la figura 25 se puede ver como la resistencia a la polarización presenta valores menores cuando está tratada térmicamente, presentando en esta ocasión un ligero aumento inicialmente y luego una disminución por motivos explicados anteriormente. En cambio, los valores de resistencia a la polarización de la aleación sin tratar presentan un aumento progresivo a medida que aumenta el tiempo de inmersión.

4.2. Ensayos de inmersión.

Los ensayos de inmersión se realizan para evaluar la resistencia a corrosión de la aleación tratada térmicamente a partir de la variación de masa por unidad de superficie en función del tiempo de inmersión. Para dicha evaluación las muestras son sometidas a una solución salina de NaCl al 3.5% en peso, a tiempos de 1, 3, 7 y 14 días.

En la figura 26 se muestran los resultados obtenidos:

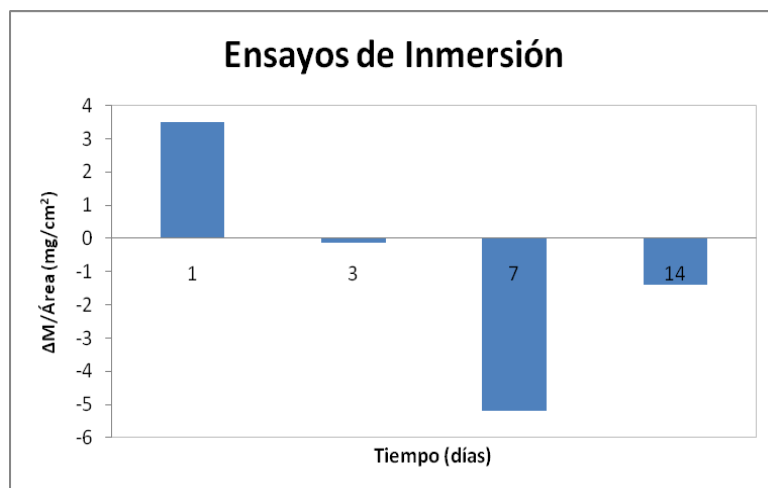


Figura 26. Variación de masa por unidad de superficie con el tiempo de inmersión para la aleación WE54 tratada térmicamente en NaCl al 3.5% en peso.

En la figura 26 se representa la variación de masa por unidad de superficie, en donde se obtienen valores positivos inicialmente ya que se produce una ganancia de masa asociada a la generación de productos de corrosión que inicialmente pueden tener un carácter protector e inhiben ligeramente el proceso de corrosión. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, los productos crecen y se fracturan, penetrando a través de ellos los aniones cloruros lo que favorece el ataque del material y provoca variaciones de masa negativas asociadas a pérdida de material según va avanzando el proceso de corrosión y aumentando el tiempo de inmersión.

4.3. Estudio de los materiales degradados.

En este apartado las muestras se caracterizaran macro y microscópicamente en orden para evaluar la morfología y la composición de los productos de corrosión generados en función del tiempo de inmersión.

4.3.1. Estudio macrocópico.

El estudio frente a la lupa se hizo para las cuatro muestras sometidas al ensayo de inmersión para ver su evolución superficial con el tiempo.

A continuación se muestran las macrografías obtenidas en la lupa:

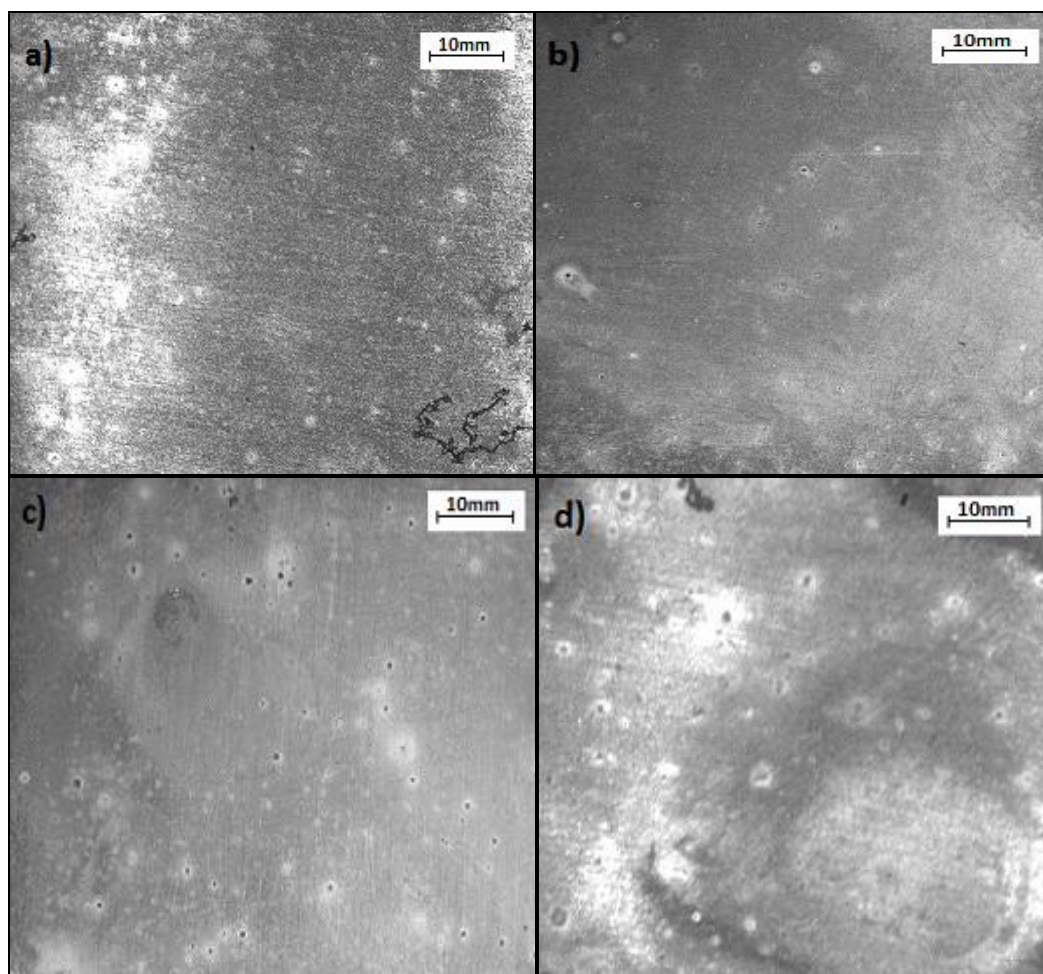


Figura 27. Aspecto superficial de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempo de inmersión en NaCl al 3.5 % en peso de: a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días y d) 14 días.

A medida que aumenta el tiempo de contacto con la solución salina, se observa como incrementa el número de precipitados. A tiempos bajos, en la lupa es muy difícil observar fases oxidadas sobre la superficie de la chapa. A partir de los 7 días ya se empiezan a observar zonas en las que aparecen agregados de forma circular en mayor proporción, siendo aún más apreciables a los 14 días. Además, se observa como al aumentar el tiempo de inmersión se produce un aumento de la degradación de la aleación, asociada a la formación y crecimiento de productos de corrosión, que se confirmará posteriormente en el estudio microscópico de las aleaciones con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

4.3.2. Difracción de Rayos X (DRX).

Para poder conocer la composición de productos de corrosión que se habían formado se hizo un análisis de difracción de rayos X sobre la superficie de la muestra de 14 días. Se eligió la muestra

ensayada a mayor tiempo por ser la muestra donde se apreció la formación de mayor cantidad de productos de corrosión, como se comentó en el apartado anterior.

Como referencia se ha cogido un análisis llevado a cabo en otros estudios con la misma aleación, donde se realizó un análisis de difracción de rayos X para identificar los productos de corrosión formados tras haber sometido a la muestra a ensayos de inmersión con NaCl al 3.5 % en peso. En la figura 28 se compara una aleación con tratamiento T6 y otra sin tratar, obteniéndose en ambos casos los mismos productos de corrosión. Los resultados obtenidos en este análisis que se toma como referencia son los siguientes:

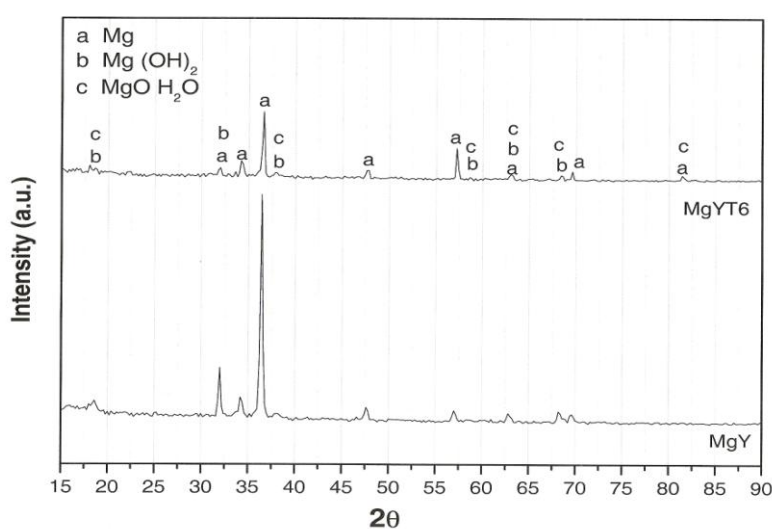


Figura 28. Análisis DRX de la aleación WE54, tratada térmicamente con el tratamiento T6, después de 7 días de inmersión en NaCl al 3.5% en peso a temperatura ambiente y pH neutro. [17]

Como se puede observar, los productos de corrosión identificados son el hidróxido de magnesio y un óxido de magnesio hidratado.

Conociendo estos datos, se muestra a continuación los resultados de la difracción de rayos X correspondiente a la aleación en estudio en este proyecto:

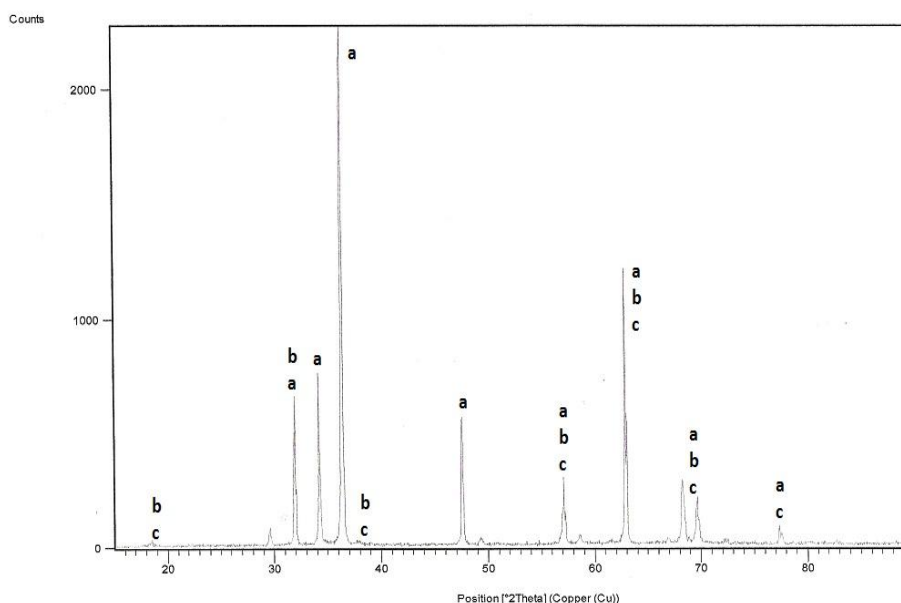


Figura 29. Análisis DRX de la aleación WE54, tratada térmicamente con el tratamiento , después de 14 días de inmersión en NaCl al 3.5% en peso a temperatura ambiente y pH neutro.

Como se puede comprobar los productos de corrosión formados son los mismos que en los datos cogidos como referencia, pero aquí los óxidos aparecen en mayor proporción ya que la muestra ha sido sometida a un mayor tiempo de inmersión.

4.3.3. Observación microscópica.

A) SEM

Dentro del estudio llevado a cabo en el microscopio electrónico de barrido (SEM), se analizan las superficies de todas las muestras y además se analiza la muestra de 14 días tras haber hecho un corte transversal para ver si los productos de corrosión han avanzado hacia el interior originando una corrosión por picadura. Por último a esa misma pieza, se le hace un ataque químico para revelar sus límites de grano y analizar si el ataque por corrosión y los productos formados tienen algún tipo de relación con estos.

A.1.) Superficie.

A nivel de superficie se sacaron micrografías a diferentes aumentos, para estudiar desde el aspecto general de la muestra hasta los detalles de algunos de los productos de corrosión más relevantes de las muestras.

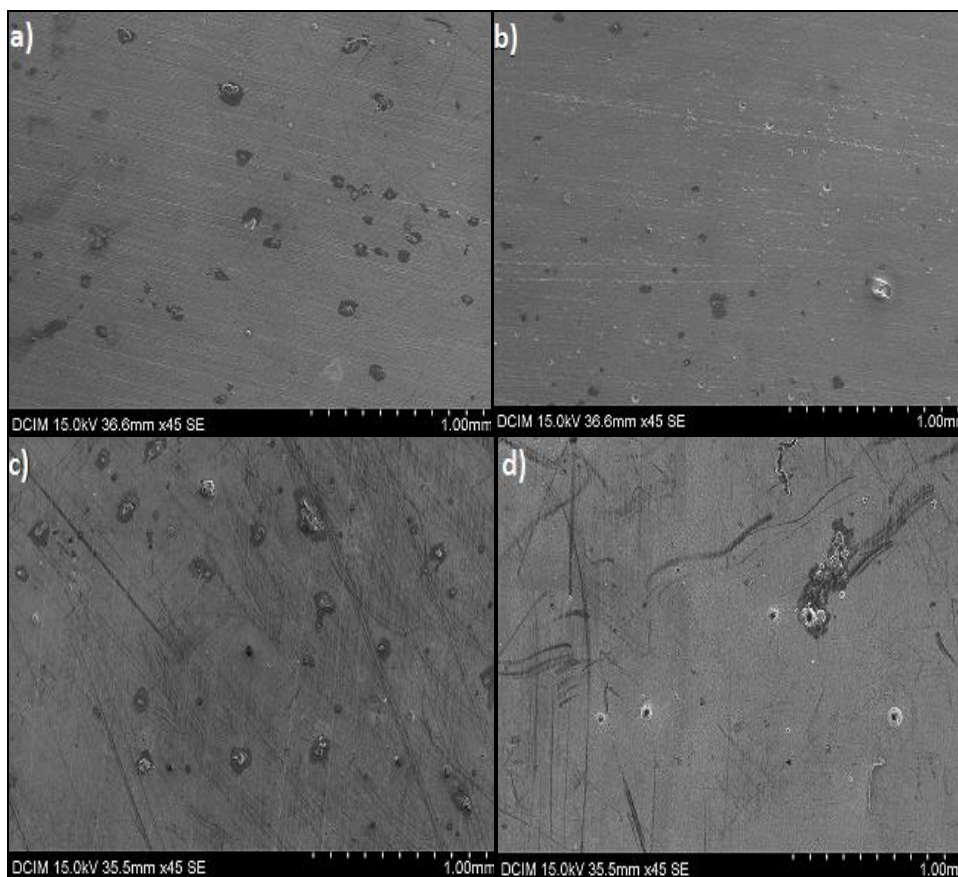


Figura 30. Aspecto superficial de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempos de inmersión en NaCl al 3.5% en peso de: a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días y d) 14 días.

En las micrografías tomadas a pocos aumentos se puede observar como los productos de corrosión se empiezan a formar desde un primer instante, aunque comienzan a ser más apreciables a tiempos mayores, ya que presentan un tiempo de contacto mayor con la solución salina. A partir de tres días se observan precipitados ya de un tamaño considerable, incrementándose aún más a los siete y catorce días. Aun así, a estos aumentos es difícil apreciar la morfología y tamaño de los precipitados formados.

Si incrementamos los aumentos a 500, como se muestra en la figura 31, se pueden observar los siguientes productos de corrosión:

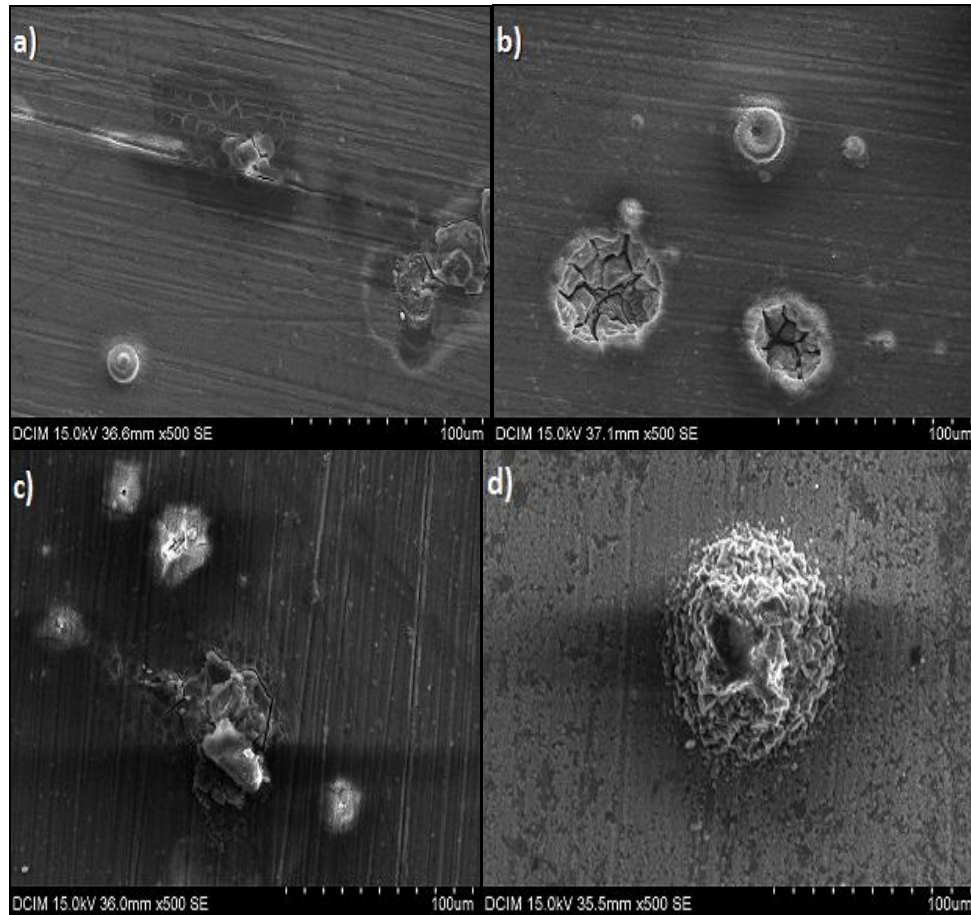


Figura 31. Aspecto superficial de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempos de inmersión en NaCl al 3.5% en peso de: a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días y d) 14 días.

Como se observar existen diferentes morfologías en los precipitados, algunos presentan una forma más redondeada, en forma de agrupaciones esféricas y otros presentan una forma más acicular. Ambas formas se manifiestan en todos los tiempos de estudio, pudiéndose observar como los precipitados de forma acicular empiezan a agrietarse desde tiempos bajos, creciendo estas grietas a medida que pasa el tiempo. Estas grietas provocan la rotura de la película pasiva, haciendo que penetre la solución salina en ella y provocando la corrosión por picadura, que más adelante se demostrará en otras micrografías. Los precipitados con forma redondeada parecen presentar mayor resistencia a agrietarse, observándose en el tiempo de 14 días, que ahí es cuando comienza a disolverse, llegando a la posible rotura.

Relacionando estas micrografías con los datos obtenidos en los ensayos de inmersión, se puede decir que a bajos tiempos de inmersión se obtenía ganancia de masa, debido a la formación de

productos de corrosión como se observa en la figura 31a. Al aumentar el tiempo de inmersión se producía pérdida de masa, que se puede apreciar en las figuras 31b y c, en donde se observa la presencia de zonas de ataque hacia el interior del material y la ruptura de los productos de corrosión. Por último, en la figura 31d, se aprecia disolución y zona de crecimiento de productos de corrosión, por lo que la pérdida obtenida en el ensayo es inferior al valor de 7 días.

Si se sube el número de aumentos a 1500, se obtienen detalles más precisos de los productos de oxidación, como se puede ver en la figura 32 que se muestra a continuación:

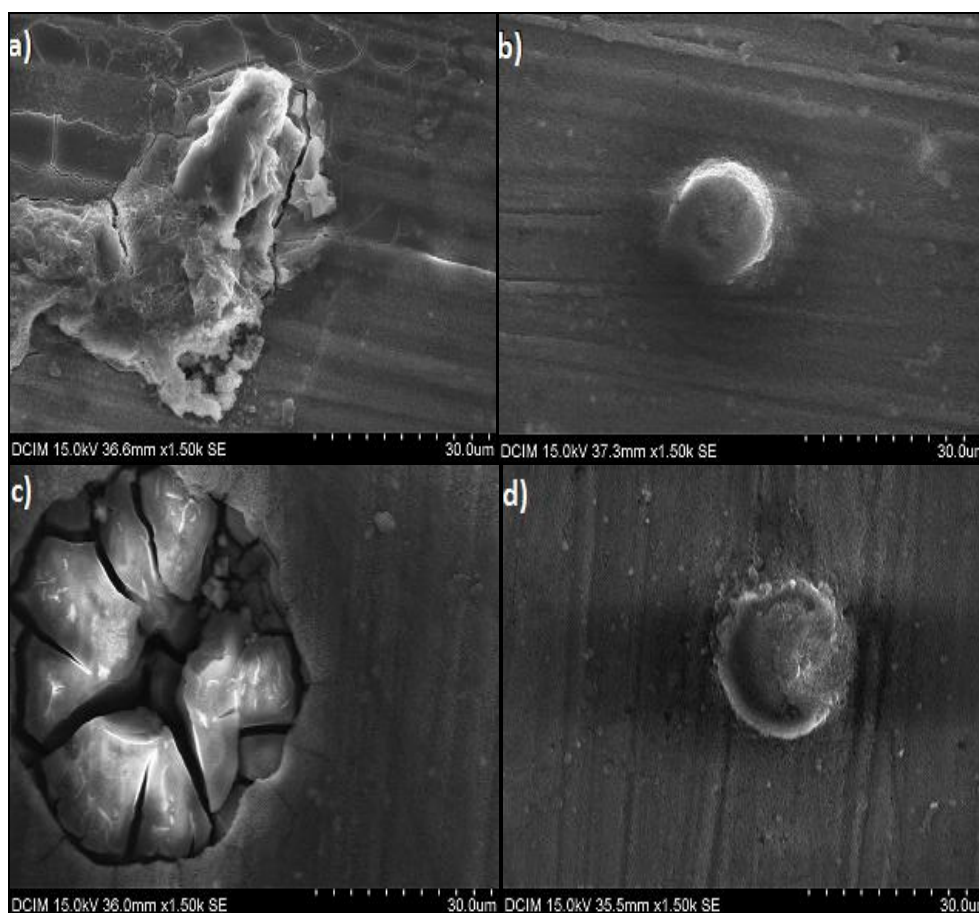


Figura 32. Aspecto superficial de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempos de inmersión en NaCl al 3.5% en peso de: a) 1 día, b) 3 días, c) 7 días y d) 14 días.

Aquí se han seleccionado los dos tipos de precipitados que nos aparecen para poder entrar un poco más en detalle. Se demuestra como las fases oxidadas crecidas de forma poligonal se empiezan a agrietar desde tiempos bajos, siendo a tiempos altos este agrietamiento bastante acusado. Los precipitados en forma circular resisten más al agrietamiento presentando una pequeña disolución a tiempos mayores, como puede observarse en la micrografía de 14 días.

Posiblemente se trate de compuestos diferentes que suponen un cambio diferente en volumen con respecto al Mg, a partir del cual se forman. Por tanto, lo que tienen una variación en volumen menor sufren menores tensiones internas y por tanto se agrietan menos. También hay que considerar la resistencia de cada una de las fases formadas.

La formación de estos productos inicialmente justifica la ganancia de masa que se produce a tiempos pequeños, pero a medida que pasa el tiempo los precipitados empiezan a agrietarse y a disolverse, provocando que la muestra sufra una pérdida de masa.

A.2.) Análisis EDX.

A la muestra sometida durante 7 días al ensayo de inmersión, se le hizo un análisis EDX para analizar qué elementos formaban parte de los productos de corrosión formados.

Se consideró que los elementos que formaban parte de los productos de corrosión serían los mismos en todas las muestras ya que éstas fueron expuestas al mismo medio salino aunque a diferentes tiempos. Esto se comprobó con un estudio que se había realizado anteriormente a la aleación [17].

Primeramente se hizo un análisis de modo general a la muestra, siendo los resultados obtenidos los siguientes:

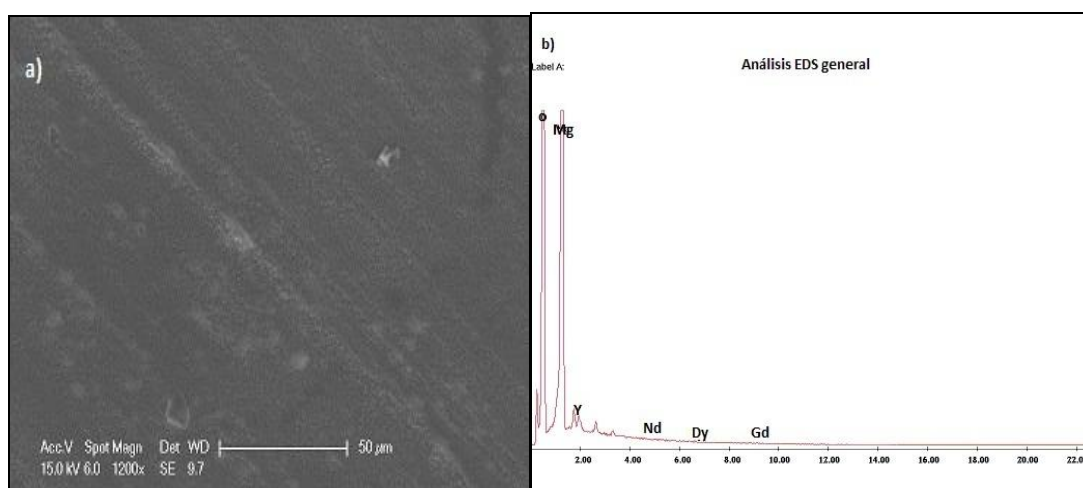


Figura 33. A) Aspecto superficial de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempos de inmersión de 7 días en NaCl al 3.5% en peso. B) Análisis EDX de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempo de inmersión de 7 días en NaCl al 3.5% en peso.

Como se puede observar en el análisis, la muestra de modo general presenta mayoritariamente Magnesio y Oxígeno, detectándose además la presencia de otros elementos en menor cantidad como lo son el Itrio y el Neodimio, Disprobio y Gadolinio procedentes los tres últimos de las tierras raras que presenta el material como aleantes. Este resultado indica que la superficie del material se encuentra oxidada, como consecuencia de la exposición del material al medio agresivo.

Después se seleccionó una de las fases oxidadas observadas sobre la superficie de la chapa y se le hizo el análisis EDX para determinar concretamente que elementos se encontraban en él:

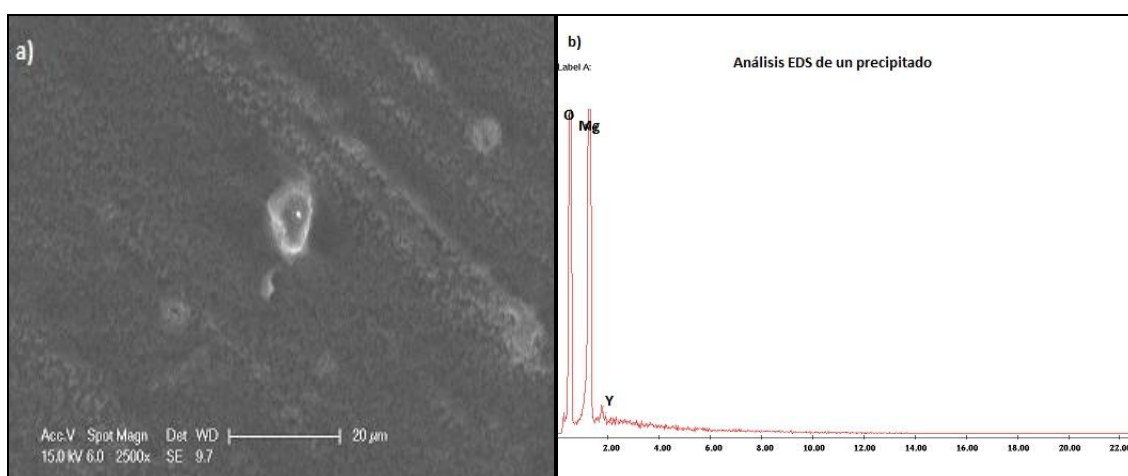
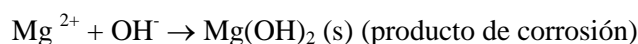
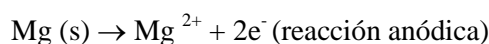


Figura 34. Aspecto superficial de un precipitado de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempo de inmersión de 7 días en NaCl al 3.5% en peso. B) Análisis EDX del precipitado de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempo de inmersión de 7 días en NaCl al 3.5% en peso.

En la figura 34 a) se muestra la forma del precipitado analizado y en la figura 34 b) se muestra el análisis EDX del precipitado, en el cual, se puede observar que los componentes mayoritarios son el Magnesio y el Oxígeno, estando presente en menor cantidad el Itrio. Principalmente los productos de corrosión formados son consecuencia de la disolución del elemento más activo de la aleación, el magnesio, como se comprobó en los análisis de la difracción de RX.

La aleación de magnesio sufre corrosión por picadura en presencia del anión cloruro, según las siguientes reacciones:



Como consecuencia de las reacciones de corrosión tiene lugar la formación del hidróxido de magnesio, como principal producto de corrosión y posteriormente, como se ha confirmado en los análisis de difracción de rayos X puede producirse la formación del óxido de magnesio hidratado.

A.3.) Corte transversal.

El corte transversal se realizó en la muestra de 14 días para analizar si el ataque por picadura había progresado hacia el interior del material. Este análisis se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido obteniendo las siguientes micrografías:

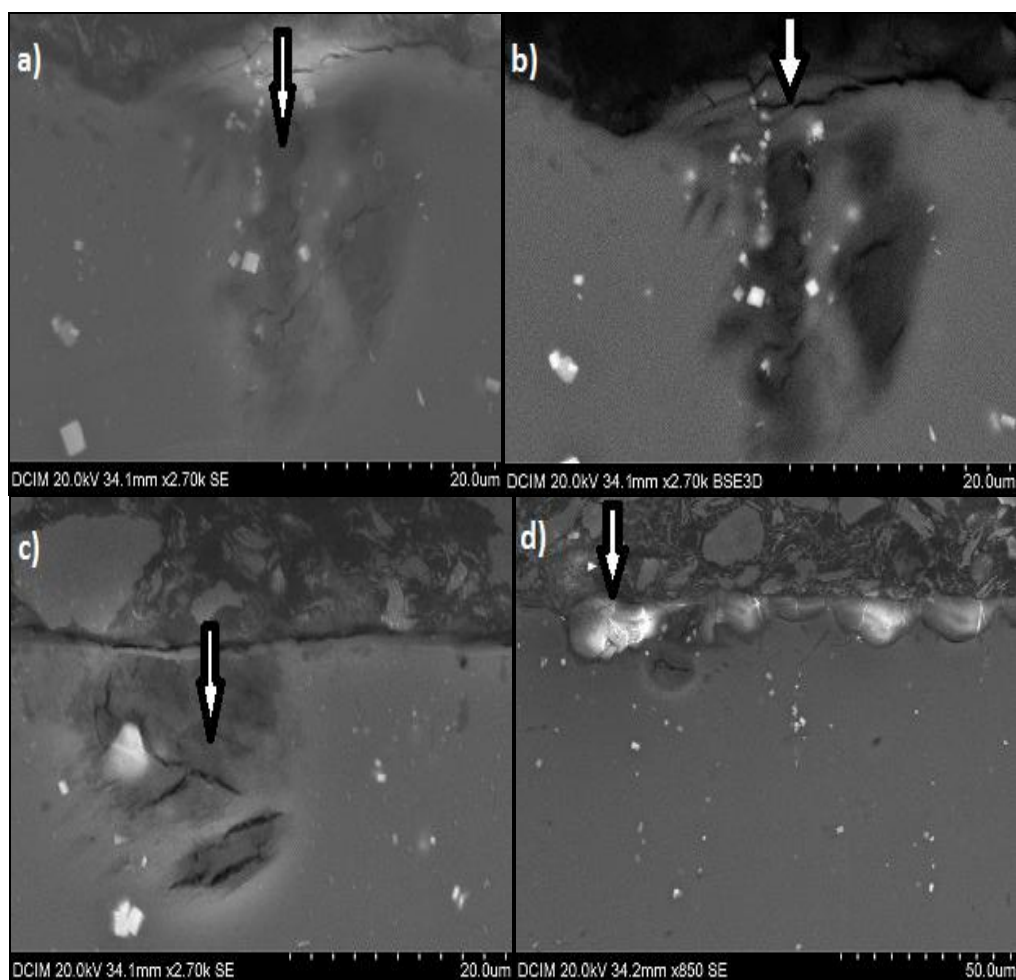


Figura 35. Micrografías de SEM del corte transversal de la aleación WE54 tratada térmicamente para tiempo de inmersión de 14 días en NaCl al 3.5% en peso: a) avance de la picadura, b) zona de agrietación y avance de la picadura, c) ataque hacia el interior de la picadura y d) precipitados de morfología redondeada.

Como se puede observar en las micrografías, se puede demostrar experimentalmente que sí existe la corrosión por picadura, ya que se ve como el ataque progresa hacia el interior. Este ataque

está favorecido por la presencia del anión agresivo Cl^- , como ya se ha explicado en apartados anteriores.

En la figura 35a puede observarse como se produce el ataque por picadura. En la figura 35b, se aprecia en la parte superior una zona agrietada debido a la formación en esa zona de productos de corrosión, a través de los cuales penetran los aniones cloruros y favorecen el ataque del material hacia el interior. En la figura 35c se observa otra zona donde se ve como progresa el ataque hacia el interior del material. Finalmente, en la figura 35d se observa una zona donde se aprecia una morfología redondeada de las picaduras.

A.4.) Ataque Químico.

Por último, se realizó sobre la misma muestra, un ataque metalográfico para revelar su microestructura y ver si el avance del ataque por corrosión está relacionado con dicha microestructura.

Para no afectar a los productos de corrosión con el ataque utilizado para revelar los límites de grano, se procuró que este fuera suave. Por ello para completar el estudio se utilizó también el microscopio óptico donde los límites de grano de la microestructura del material podían ser observados más claramente con este ataque, tal y como se puede ver en la figura 36. Se observa que la aleación presenta una microestructura de grano equiaxial con algunos precipitados formados en el interior de los granos.

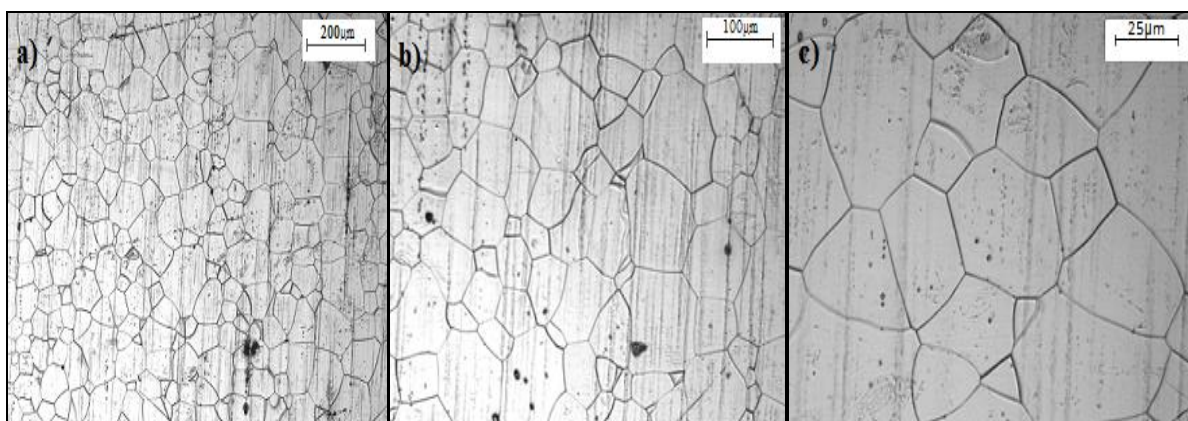


Figura 36. Micrografías sacadas al microscopio óptico del corte transversal para el estudio de la formación de los productos de corrosión y la microestructura: a) 10x1x5 aumentos, b) 10x1x10 aumentos y c) 10x1x50 aumentos.

Las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido para este estudio fueron las siguientes:

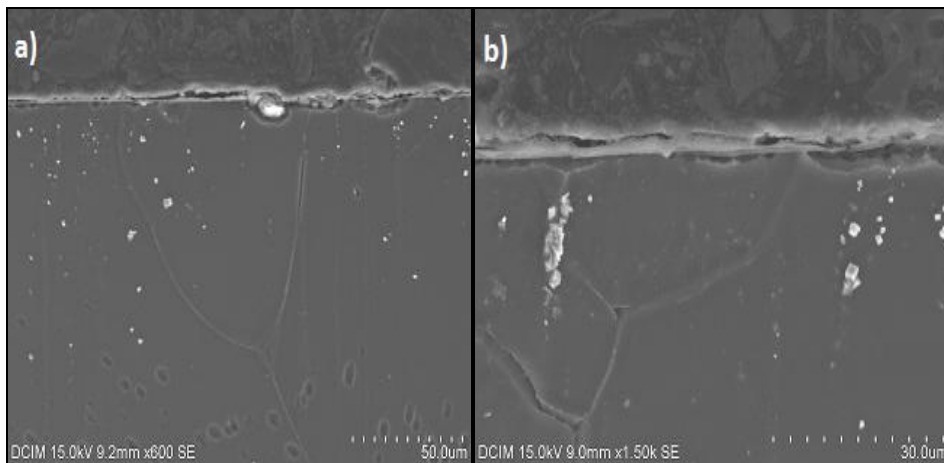


Figura 37. Micrografías sacadas en el SEM del corte transversal para el estudio de la formación de los productos de corrosión y la microestructura.

En la figura 37 no se observa corrosión preferente ni en los límites de grano ni en los precipitados, por lo que se puede decir que la formación de la picadura se produce fundamentalmente debido a la rotura y desprendimiento de la capa de productos de corrosión formada.

5. CONCLUSIONES.

- 1) La aleación WE54, tratada térmicamente y sometida a un ensayo electroquímico donde su medio agresivo ha sido una solución salina de NaCl al 3.5% en peso y pH neutro, presenta inicialmente una zona de pasivación limitada responsable de los productos de corrosión formados inicialmente que inhiben el proceso de corrosión.
- 2) La zona de pasivación desaparece con el tiempo como consecuencia de la presencia de los aniones cloruros que rompen la capa de productos ya que ésta no es del todo protectora, no regenerándose la capa pasiva.
- 3) Se produce corrosión por picadura dado que los productos se fracturan con el crecimiento, provocando que penetren los aniones cloruros y se produzca la disolución del material, viéndose favorecido el ataque en las zonas de formación de precipitados.
- 4) La resistencia a la corrosión también se ve afectada, disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de inmersión de las piezas de la aleación.
- 5) Tras realizar el ensayo de inmersión en el mismo medio agresivo, inicialmente las muestras presentan una ganancia de masa debido a la formación de estos productos que presentan carácter protector. A medida que aumenta el tiempo de inmersión se produce pérdida de masa asociada a la fractura de productos que provoca que penetren los aniones cloruros presentes en el medio favoreciendo el ataque del material.
- 6) Llevando a cabo un estudio macroscópico y microscópico de la superficie de la aleación, se han obtenido dos tipos de fases oxidadas, unos de forma acicular y otros de forma redondeada, que a medida que pasa el tiempo crecen y se fracturan.
- 7) Se han identificado mediante EDX y DRX los óxidos formados sobre la superficie del material como hidróxido de magnesio (producto principal) y óxido de magnesio hidratado (producto secundario).

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] P. Rodrigo, C.J. Múnez, M.D. López, J. Ramos, E. Otero and M.D. Escalera. “Heat Treatment of WE54 Wrought Alloy”. Congreso: Magnesium 2009, International Conference on Magnesium Alloys and their Applications, (2009), p.577-582.
- [2] G. Song and A. Atrens. “Understanding Magnesium Corrosion, A Framework for Improved Alloy Performance”. *Advanced engineering materials*, 5 No. 12, (2003), p. 837-840.
- [3] E. Otero. “Corrosión y degradación de los materiales”. Editorial Sintesis, S. A., (2001).
- [4] W. D. Callister. “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”. Tomo I y II. Editorial Reverté S. A., (2004).
- [5] I.J. Polmear. “Light Alloys. Metallurgy of the Light Metals”. Editorial Arnold. Tercera Edición, (1995).
- [6] S.L. Chawla and R.K. Gupta. “Materials Selection for Corrosion Control”. ASM International Materials Park, OH, (1993).
- [7] I.J. Polmear. “Magnesium and magnesium alloys”. ASM Speciality handbook, Department of Materials Engineering. ASM International, (1949).
- [8] Hoja de especificaciones de la aleación WE54. Fabricante: Magnesium Elektron UK.
- [9] J. F. Nie and B. C. Muddle. “Characterisation of Strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd Alloy”. *Acta mater* 48, (2000), p.1691-1703.
- [10] M. Zhang and W.-Z. Zhang. “Interpretation of the orientation relationship and habit plane orientation of the equilibrium b-phase in an Mg-Y-Nd alloy”. *Scripta Materialia* 59, (2008), p.706–709.
- [11] J.F. Nie and B.C. Muddle. “Precipitation in Magnesium Alloy WE54 During Isothermal ageing at 250°C”. *Scripta Materialia* 40 No. 10, (1999), p. 1089–1094.

- [12] D. Lussanaa, P. Menguccib, G. Baruccab, R. Ferragutc, G. Riontinoa and M. Massazzaa. “A novel thermal treatment on a Mg–4.2Y–2.3Nd–0.6Zr (WE43) alloy”. Science and Engineering A., G Model MSA-24113, (2008), p 1-4.
- [13] M. Medina, M.D. Escalera and P.Rodrigo. “Estudio del tratamiento térmico de envejecimiento de la aleación de magnesio WE54”. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, (2009).
- [14] Z. Rongchang, H. Jin, H. Wei-jiu, W. Dietzel, K.U. Kainer, C. Blawert and K.E. Wei. “Review of studies on corrosion of magnesium alloys”. Science Press, Vol. 16, (2006), p. 763-771.
- [15] <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>.
- [16] Pat L. Mangonon, Ph. D., P.E., Fasm. “Ciencia de Materiales. Selección y diseño.” Florida Institute of Technology Melbourne, Florida. Editorial: Pearson Educación. Primera Edición (2001).
- [17] M. Carboneras, C.J. Múnez, P. Rodrigo, M.D. Escalera, M.D. López and E. Otero. “Effect of Heat Treatment on the Corrosion Behaviour of a Mg-Y Alloy in Chloride Medium.” Materials Science Forum 636-637, (2010), p. 491-496.