



PONTIFICIA **UNIVERSIDAD CATÓLICA** DEL PERÚ

Esta obra ha sido publicada bajo la licencia Creative Commons
Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 2.5 Perú.

Para ver una copia de dicha licencia, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

Estudio del Comportamiento frente a la Corrosión de aleaciones de Magnesio: AM20, AZ31 y AZ91 HP recubiertas con SiC por dispersión con láser, y con Zinc por rociado térmico por arco (arc spray) y por gas frío (cold spray).

Tesis para optar el título de Ingeniero Mecánico, que presenta la bachillera:

RUTH ARACELIS MANZANARES GRADOS

Asesor: Carlos Fosca Pastor

Lima, Mayo 2009

Resumen

En los últimos años, las aleaciones de magnesio se han convertido en una alternativa atractiva en diversos sectores industriales (automotriz, aeroespacial, telefonía móvil, computadoras personales, la industria de la recreación, etc), por poseer las propiedades de ser ligeros y de exhibir una buena resistencia mecánica. Sin embargo, no poseen una buena resistencia a la corrosión. Por consiguiente, actualmente el estudio del comportamiento de las aleaciones, así como de sus recubrimientos ha cobrado suma importancia para mejorar la resistencia a la corrosión.

El objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento de la resistencia a la corrosión en una solución conteniendo cloruros, de las aleaciones de magnesio mas usados en la industria: AZ91 HP, AZ31 y AM20, los cuales han sido recubiertos con diversos tratamientos y materiales: SiC (Carburo de Silicio) por dispersión con láser y Zinc mediante rociado térmico por arco eléctrico “arc spray” y mediante el proceso “cold spray” sometiéndolos a diversos métodos de corrosión en iguales condiciones, analizando los costos dependiendo del recubrimiento, para con esto comparar y seleccionar el material más resistente.

La resistencia a la corrosión se estudió a través de pruebas de inmersión (parcial y total), pruebas electroquímicas (curvas de circuito abierto, curvas de polarización e impedancia electroquímica) y simulación en cámara de niebla salina. Se complementaron los estudios a través de análisis metalográfico empleando microscopia óptica, digital, estereoscópica, profilometría 3D y microscopía electrónica de barrido.

Como resultado de los ensayos de corrosión, se observaron dos diferentes formas de ataque de éste: por picadura (*pitting corrosion*) y corrosión filiforme (*filiform corrosion*); sin embargo, dependiendo de la composición química y del comportamiento durante los ensayos de cada aleación, arroja como resultado de una mejor reacción, la aleación de magnesio AZ91.

Dedicatoria



*A mis padres que apostaron todo y
poco a poco les puedo dar algunas satisfacciones*

Agradecimientos

Sinceros agradecimientos al Dr. Carlos Fosca, quien fue el principal apoyo para realizar este estudio en las instalaciones de la Universidad Tecnológica de Chemnitz, además de ser mi asesor durante toda la preparación de la tesis.

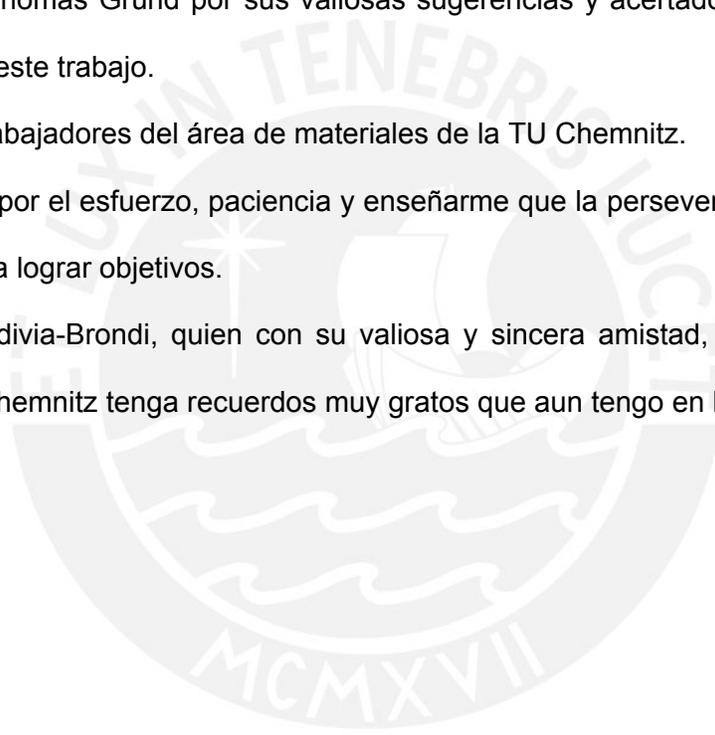
Al PhD Dr.-Ing. habil. Thomas Lampke por su permanente disposición y desinteresada ayuda.

Al Dipl. Ing. Thomas Grund por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo.

A todos los trabajadores del área de materiales de la TU Chemnitz.

A mis padres por el esfuerzo, paciencia y enseñarme que la perseverancia y esfuerzo son el camino para lograr objetivos.

A Valeria Valdivia-Brondi, quien con su valiosa y sincera amistad, me ayudó a que mi estancia en Chemnitz tenga recuerdos muy gratos que aun tengo en la memoria.



Contenido

Introducción	1
1. Aspectos generales	2
1.1 Consideraciones económicas y medioambientales	2
1.2 Aleaciones de Magnesio	3
1.3 Resistencia a la corrosión en aleaciones de Magnesio	5
1.3.1 Fundamentos de la corrosión electroquímica	5
1.3.2 Determinación electroquímica de la velocidad de corrosión de una aleación	8
1.3.3 Determinación de la velocidad de corrosión mediante ensayo de niebla salina	12
1.4 Métodos de recubrimiento en aleaciones de Magnesio	12
1.5 Perfil de la tesis	14
2. Procedimiento Experimental	15
2.1 Estudio en Aleaciones de magnesio sin recubrimiento superficial	15
2.1.1 Caracterización electroquímica de las aleaciones en estudio	15
a Preparación de los materiales y muestras	16
b Prueba electroquímica	16
2.1.2 Ensayo de potencial en circuito abierto	18
a Curvas de Polarización	19
2.1.3 Ensayo de corrosión mediante niebla salina	19
a Especímenes	19
b Preparación de los materiales	19
c Ensayo de niebla salina	20

2.2 Estudio en Aleaciones de magnesio con recubrimiento superficial	20
2.2.1 Ensayo de corrosión por inmersión de las aleaciones de	
magnesio recubiertas	20
a Preparación de los materiales	21
b Equipos empleados	22
c Ensayos de corrosión por inmersión	22
3 Resultados y análisis	24
3.1 Aleaciones sin recubrimiento	24
3.1.1 Variación del potencial de circuito abierto (OCP)	24
3.1.2 Curvas de polarización electroquímica	27
3.1.3 Cinética de la corrosión	29
3.1.4 Ensayos de corrosión por inmersión en niebla salina	30
a Aleación de magnesio AM20	30
b Aleación de magnesio AZ31	31
c Aleación de magnesio AZ91	32
3.1.5 Resultados y discusión de análisis gravimétrico de las	
muestras expuestas a niebla salina	33
3.1.6 Estudio comparativo entre los resultados obtenidos en el ensayo	
de niebla salina y el ensayo de inmersión	34
a Comparación en la aleación de magnesio AM20	35
b Comparación en la aleación de magnesio AZ31	36
c Comparación en la aleación de magnesio AZ91	37
3.2 Estudio del comportamiento frente a la corrosión de aleaciones de	
magnesio recubiertas	38
3.2.1 Resultado de los ensayos de corrosión en las aleaciones con	
recubrimiento.....	38

a	AZ91 con recubrimiento de SiC por dispersión con láser	39
b	AZ31 con recubrimiento de SiC por dispersión con láser	42
c	AZ31 con recubrimiento de Zinc por rociado de gas frío	43
d	AM20 con recubrimiento de Zinc por rociado por arco	44
	3.2.2 Reacción química del material frente a la corrosión	45
	3.2.3 Dependencia entre la corrosión y la forma de recubrimiento	47
	3.2.4 Ventajas del zinc en el material	48
	3.2.5 Necesidad de la recristalización	50
3.3	Estudio de los costos de aplicación de los recubrimientos empleados	50
3.3.1	Introducción	50
3.3.2	Descripción de los equipos	52
3.3.3	Costos de los métodos de recubrimiento	53
	Conclusiones	55
1.	Sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio sin recubrimiento	55
1.1	Conclusiones de los ensayos electroquímicos	55
1.2	Conclusiones de los ensayos de inmersión	56
2.	Sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones con recubrimiento	56
	Recomendaciones	57
	Referencias	58
	Bibliografía	61

Potencial estándar de Reacción de electrodos a 25 °C (77 °F),

Reacción	e ⁰ Voltios vs. SHE*		
Au ₃₊ + 3e ⁻ → Au	1.50	Fe ₂₊ + 2e ⁻ → Fe	-0.440
Pd ₂₊ + 2e ⁻ → Pd	0.987	Ga ₃₊ + 3e ⁻ → Ga	-0.53
Hg ₂ + 2e ⁻ → Hg	0.854	Cr ₃₊ + 3e ⁻ → Cr	-0.74
Ag ₂ + e ⁻ → Ag	0.800	Cr ₂₊ + 2e ⁻ → Cr	-0.91
2Hg + 2e ⁻ → 2Hg	0.789	Zn ₂₊ + 2e ⁻ → Zn	-0.763
Cu ₊ + e ⁻ → Cu	0.521	Mn ₂₊ + 2e ⁻ → Mn	-1.18
Cu ₂₊ + 2e ⁻ → Cu	0.337	Zr ₄₊ + 4e ⁻ → Zr	-1.53
2H ₊ + 2e ⁻ → H ₂ (Referencia)	0.000	Ti ₂₊ + 2e ⁻ → Ti	-1.63
Pb ₂₊ + 2e ⁻ → Pb	-0.126	Al ₃₊ + 3e ⁻ → Al	-1.66
Sn ₂ + 2e ⁻ → Sn	-0.136	Hf ₄₊ + 4e ⁻ → Hf	-1.70
Ni ₂₊ + 2e ⁻ → Ni	-0.250	U ₃₊ + 3e ⁻ → U	-1.80
Co ₂₊ + 2e ⁻ → Ni	-0.277	Be ₂₊ + 2e ⁻ → Be	-1.85
Tl ₊ + e ⁻ → Tl ⁻	0.336	Mg ₂₊ + 2e ⁻ → Mg	-2.37
In ₃₊ + 3e ⁻ → In	-0.342	Na ₊ + e ⁻ → Na	-2.71
Cd ₂₊ + 2e ⁻ → Cd	-0.403	Ca ₂₊ + 2e ⁻ → Ca	-2.87

Las reacciones fueron escritas como reacciones de reducción (e⁰_c) según la Convención de Estocolmo (1953).

* SHE: Standard Hydrogen Electrode.

Introducción

Algunas veces se puede escuchar en conversaciones casuales hablar sobre corrosión, ya sea por los problemas de deterioro en las estructuras metálicas de las casas o más frecuentemente cuando hablan de sus viejos autos. Por ejemplo toda persona que tenga un auto con más de 10 años, ha tenido experiencia con la herrumbre y sabe acerca de los costos de repuestos o rehabilitar partes.

Actualmente la Industria Automotriz invierte fuertes sumas de dinero en estudios acerca de cómo prevenir la corrosión y a la vez buscar nuevos elementos más livianos para mejorar la eficiencia de los automóviles.

Sin embargo existen otros ejemplos en donde las industrias mantienen un control estricto con respecto a la corrosión, como en las plantas químicas que poseen una tremenda variedad de agentes corrosivos (acuosos, orgánicos o gaseosos); o en las refinerías petroleras que poseen la mejor reputación con respecto al control de la corrosión, debido a la buena capacidad monetaria que poseen.

Pese a las implicancias de los daños que conlleva la corrosión, se debe de tener presente que éste es un proceso espontáneo donde un material tiende a regresar a su estado combinado natural, pero sobre el que es posible y practicable un control y una protección contra el mismo.

1 Aspectos generales

1.1 Consideraciones económicas y medioambientales

La corrosión es un problema que durante años no se le ha otorgado la importancia que merece puesto que no es de conocimiento común el difundir los resultados de las pérdidas anuales que puede ocasionar.

Las primeras estimaciones de los costos de la corrosión, así como las más recientes, coinciden en señalar que éstos corresponden a aproximadamente del 3 al 5 % del PBI de un país industrializado, solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión ^[1], recientes estudios en los Estados Unidos de América ^[2] determinan que el costo por corrosión alcanza la cifra de 276 billones de dólares anuales divididos en: Producción y Manufactura, Utilidades, Gobierno, Infraestructura y Transporte, esto es aproximadamente un 2.34 % del PBI de USA en el 2005; cifra nada despreciable desde ningún punto de vista.

Pero, además se debe tener presente, que estas cifras son conservadoras ya que en la mayoría de los casos se estima solo los costos directos ocasionados por las medidas preventivas, de mantenimiento o de la sustitución de parte corroídas ^[3]; sin embargo los costos indirectos son mucho más difíciles de determinar (y mayormente superiores que los directos), ya que las consecuencias van mucho más lejos de lo que se puede calcular, como por ejemplo daños en la salud por contaminación en el agua o en los alimentos; demoras por desgaste o destrucción de estructuras (puentes, vías férreas), etc. Se pueden encontrar diversidad de accidentes debido a la poca prevención en los problemas que causa la corrosión, sin embargo es importante resaltar uno de los más recientes y de mayores perjuicios al medio ambiente, ocurrido en noviembre del 2002 con el hundimiento del petrolero PRESTIGE ^[4], que transportaba 77 000 toneladas de combustible pesado del Terminal de Ventspills en Letonia hacia Singapur, el cual se hundió frente a las costas de Galicia (España) ^[5].

Es por esto que el estudio de métodos de control de la corrosión posee un importante trasfondo económico, aunque no sólo se reduce a reducir los daños de esta índole sino también a evitar los daños en el aspecto humano y social. Es así que las empresas, así como los gobiernos, deberían poner más atención en estas medidas para evitar desastres posteriores, como por ejemplo, las que el gobierno español está tomando en el caso de la Central Nuclear en Garoña (España) que sufre un imparable proceso de agrietamiento

múltiple por corrosión que afecta a componentes de la vasija del reactor (17 de enero del 2007) ^[6].

1.2 Aleaciones de Magnesio

Durante los últimos 40 años se ha podido observar como los automóviles han sufrido cambios notables, tanto en la eficiencia del motor, así como en sus diseños; desde autos robustos que no iban a más de 60 kilómetros por hora y que pesaban una o dos toneladas, hasta coches mucho más ligeros que superan 3 o 4 veces esta velocidad; esto se debe a que existe una carrera entre las grandes empresas automotrices, de mejorar la eficiencia sin sacrificar la confiabilidad.

Este cambio, que antes no se pensaba posible, se debe a la investigación continua de nuevos materiales y aleaciones; mejorando las propiedades, la eficiencia y muchas veces reduciendo costos. Es por esta razón, que el magnesio por su baja densidad (solo un quinto del acero y dos tercios del aluminio), entre otras propiedades como sus buenas cualidades de fundición y reciclaje, es muy atractivo para elegirlo en las aplicaciones ingenieriles; sin embargo su baja resistencia a la corrosión motiva el uso de aleaciones que, sin perder sus buenas características, puedan superar esta deficiencia.

Las aleaciones de magnesio son cada vez más utilizadas en aplicaciones tales como la aeroespacial, automotriz, computadoras portátiles, teléfonos móviles, herramientas y equipo recreacional, en donde la industria se ve beneficiada con la reducción de peso ^[7]. Según el reporte del 2004 del Grupo BMW, grupo líder en Europa, teniendo su sede principal en Alemania, en recientes años se invirtieron aproximadamente 100 millones de euros en la planta de BMW en Landshut (Bayern), para la construcción de una planta de fundición de magnesio, esto se debe a la gran necesidad del grupo de crear en serie un material compuesto a base de magnesio - aluminio ^[8].

Las aleaciones de magnesio poseen buenas propiedades mecánicas, alta conductividad térmica, estabilidad dimensional (hasta 95 °C) ^[9], buenas cualidades de soldabilidad y reciclaje. Debido a estas características existe diversidad de aleaciones de magnesio las cuales se pueden clasificar de la siguiente forma dependiendo de su importancia comercial ^[10]:

- Magnesio – aluminio – manganeso
- Magnesio – aluminio – zinc
- Magnesio – aluminio – zirconio
- Magnesio – tierras raras – zinc – zirconio
- Magnesio – tierras raras – plata – zirconio – con o sin torio
- Magnesio – torio – zirconio – con o sin Zinc.

Los elementos más comunes para alearse con el magnesio son: Aluminio (Al), Zinc (Zn), Manganeso (Mn), y como elementos de menor importancia Sn, Zr, Ce y Th. El aluminio es en gran medida el elemento de aleación más importante para el magnesio y por lo tanto más usado mejorando sus propiedades.

La Figura 1.1 muestra el Diagrama de Fase Mg – Al., en el se puede apreciar que la máxima solubilidad del Al en el Mg se extiende del cerca 2.1wt% a 25 °C hasta el 12.6wt% en la temperatura eutéctica de 437 °C. La composición eutéctica posee el 32.3wt% de Al y esta constituida por la solución sólida de Mg (α) y la fase- β , que es el compuesto $Mg_{17}Al_{12}$.

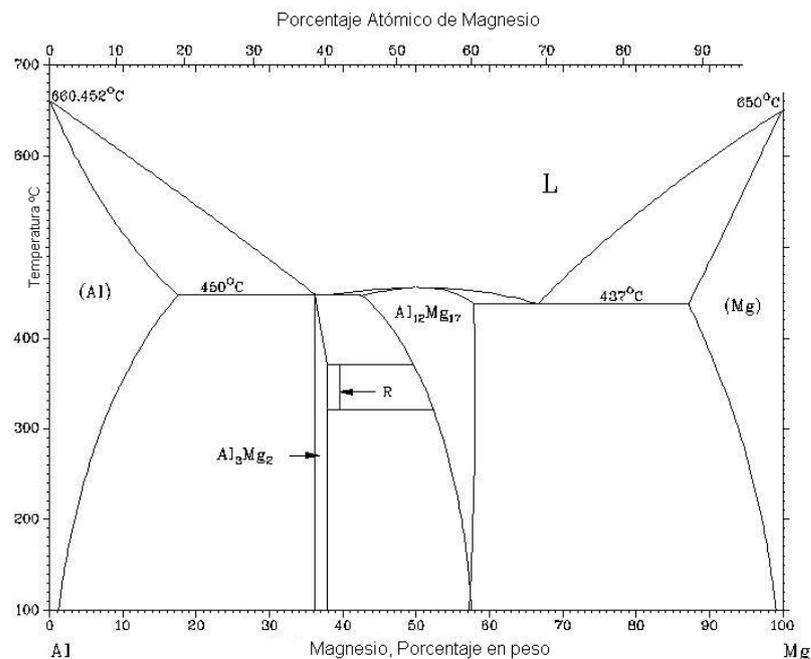


Figura 1.1. Diagrama de Equilibrio de Al – Mg.

1.3 Resistencia a la corrosión de aleaciones de magnesio

La mayoría de aleaciones del magnesio no resisten con frecuencia la corrosión en el agua de mar, un estudio ^[11] reveló que cantidades pequeñas de hierro, cobre y níquel, son la razón de la mala resistencia a la corrosión en las soluciones salinas. Esta pobre resistencia se debe a la baja solubilidad en fase líquida que presentan los aleantes como el Ti, Zr, Cr, provocando la formación de segundas fases. La existencia de dos diferentes fases en un mismo material, produce una diferencia de potencial la cual genera a su vez microceldas, teniendo un electrolito (por humedad o líquido) generando entonces una pila galvánica.

De las diversas formas de corrosión electroquímica existentes, (uniforme, galvánica o bimetálica, por picaduras, intergranular, selectiva, por erosión, daño por hidrogeno y por fisuración inducida por el medio), se ha podido observar, según los resultados obtenidos en los materiales estudiados en este trabajo, corrosión por picadura (*pitting corrosion*) y corrosión filiforme (*filiform corrosion*). Esta pobre resistencia a la corrosión, motiva a la aplicación de capas protectoras, interesantes en el campo de la investigación.

1.3.1. Fundamentos de la corrosión electroquímica

Todos los materiales tienen diferentes tendencias a corroerse, es decir, unos tienen una mayor resistencia a reaccionar que otros, expuestos a un mismo medio. La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo en la cual es imprescindible la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de las zonas anódicas y catódicas que existen en la superficie de un material; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado, el agua condensada de la atmósfera, para lo cual la humedad relativa deberá ser como mínimo del 70% ^[12].

De hecho, el magnesio, como el aluminio, desarrolla rápidamente una película de óxido sobre su superficie llamada NOF (*Natural Oxide Film*) ^[13], que debería ser bastante resistente a la corrosión.; sin embargo, a diferencia del óxido de tipo de barrera impermeable que se desarrolla sobre el aluminio, la capa de óxido sobre el magnesio es porosa y no protectora. Este comportamiento de "cuasi pasividad" es la causa de una

pobre resistencia a la corrosión por picadura tanto del magnesio puro como de sus aleaciones ^[14].

La formación de zonas catódicas y anódicas en un mismo material, se debe a la no homogeneidad del material en toda su superficie, es decir, existe un pequeño gradiente en el potencial electroquímico que permite la oxidación sin la necesaria presencia de otro material diferente.

Cuando se somete al magnesio a un medio corrosivo sobre la superficie del material, se presentará una serie de infinitos microcátodos y microánodos debido a la presencia de microheterogeneidades. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópica de las mismas (micropilas galvánicas).

Esta reacción depende de la microestructura de la aleación en particular sobre la cantidad y distribución de fases intermetálicas y sobre el tamaño de grano, por ejemplo, en la aleación AZ91HP existen tres principales fases:

- Mg-abundante α -fase
- β - $Mg_{17}Al_{12}$ fase
- Una fase intermetálica que contiene Mg y Al en menor nivel.

La presencia de la fase laminar eutéctica es debido a la difusión lenta en la fase Mg-rica de la matriz durante la solidificación de la aleación ^[15] (figura 1.2)

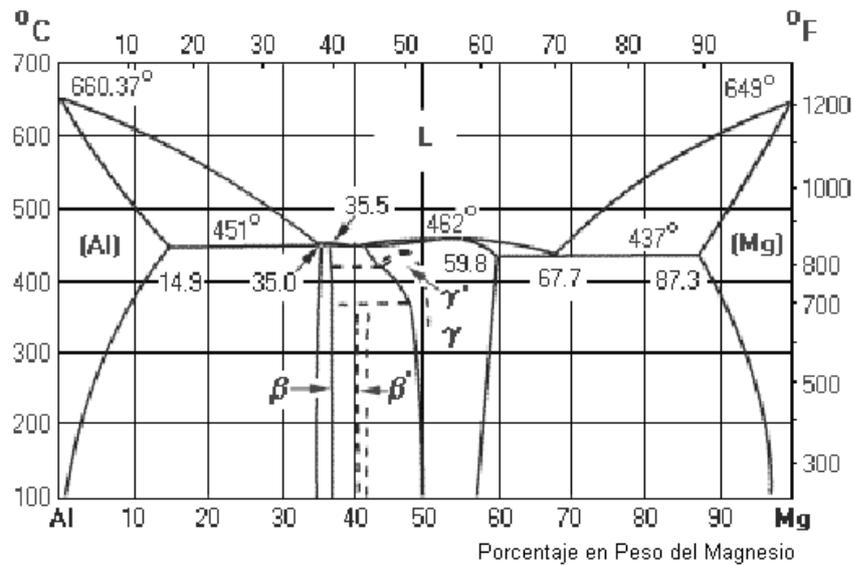


Figura 1.2. Diagrama de Fase del Aluminio – Magnesio.

Se sabe que durante la corrosión se producen reacciones electroquímicas, las cual originan un flujo de electrones, ésta energía química viene expresada de acuerdo a:

$$-\Delta G = W$$

Donde G es la energía libre y W representa el trabajo,

Por ejemplo, en la reacción de corrosión del magnesio en un medio ácido:



La diferencia de potencial que genera el transporte de las cargas eléctricas, se le denomina potencial de celda y al trabajo que desplazó estas cargas se llama trabajo eléctrico, donde

$$W = nF\Delta E^\circ \rightarrow -\Delta G = nF\Delta E^\circ$$

La termodinámica asegura si una reacción es posible, mas no da información acerca de la cinética de ésta. En electroquímica al flujo de electrones por unidad de superficie generados en las semi-reacciones de oxidación y reducción en condiciones de equilibrio se le llama densidad de corriente de intercambio (i_0). Entonces a mayor i_0 mayor facilidad de transferencia de carga.

Cada semirreacción presente en el sistema tiene un potencial de equilibrio. Cuando un metal se expone a un electrólito las semirreacciones presentes son forzadas a salir de sus condiciones de equilibrio hasta alcanzar un nuevo estado determinado por el potencial de corrosión (E_{corr}), también conocido como potencial de circuito abierto, por ser el potencial el cual alcanza un material cuando se expone en contacto con un electrolito, sin imponer alguna sobretensión de manera externa y representa el estado de equilibrio del metal en el medio corrosivo.

1.3.2. Determinación electroquímica de la velocidad de corrosión de una aleación

Cuando un metal esta en contacto con un electrolito, inmediatamente se producen en su superficie semireacciones anódicas y catódicas las cuales llegan a una condición de equilibrio. Cuando los potenciales de cada semirreacción son desviados (polarizadas) a nuevas condiciones de potencial electroquímico (E_{corr}), las corrientes anódicas y catódicas se encuentren en equilibrio:

$$I_{cat} = I_{and}$$

Esta variación espontánea del potencial de cada semirreacción a un potencial de equilibrio se conoce como polarización (η). En estas condiciones, la velocidad de corrosión del sistema será proporcional a las corrientes anódicas o catódicas:

$$I_{corr} = I_{cat} = I_{and}$$

Sin embargo, la determinación de la I_{corr} mediante técnicas electroquímicas no puede ser determinada de manera directa, debido justamente a la dificultad de determinar un flujo de corriente neto, dado que en condiciones de equilibrio (E_{corr}) $i_{cat} = i_{and}$

$$i \text{ (neto)} = i_{cat} - i_{and} = 0$$

Dado que el proceso de corrosión electroquímica se produce como consecuencia de procesos de polarización simultánea que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas

de una celda electroquímica, produciendo variaciones de sus potenciales hasta alcanzar una condición de equilibrio en el sistema conocido como potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial OCP. En estas condiciones, existe una corriente de electrones que fluye al interior de la muestra sometida a corrosión, que se conoce como la corriente de corrosión “ i_{corr} ”; este valor de corriente no es posible de ser medida de manera directa sin alterar las condiciones de equilibrio del sistema. Por ello, para poder determinarla, de manera indirecta, es necesario someter a la muestra a pequeñas polarizaciones forzadas (sobrevoltajes). Para cada aplicación de un sobrevoltaje existe una respuesta determinada de corriente en el sistema.

Así por ejemplo, durante la polarización anódica, la velocidad neta del proceso de oxidación es:

$$i_{a \text{ (neta)}} = i_{\text{cat}} - i_{\text{and}}$$

El investigador Julius Tafel (1862 – 1918), a principios del siglo XX, encontró una forma experimental, que relaciona la polarización con la corriente neta :

$$\eta = a + b \log i_{\text{(neta)}}$$

donde $\eta = E_{\text{(aplicado)}} - E_{\text{(equilibrio)}}$, se le denomina polarización o sobrepotencial; a y b son constantes. La relación entre el potencial de polarización y la corriente generada se conoce como curvas de Tafel.

Ahora por convención cuando la desviación de potencial de equilibrio es positiva (+ η) el proceso es anódico, y si la reacción es negativa (- η) el proceso es catódico.

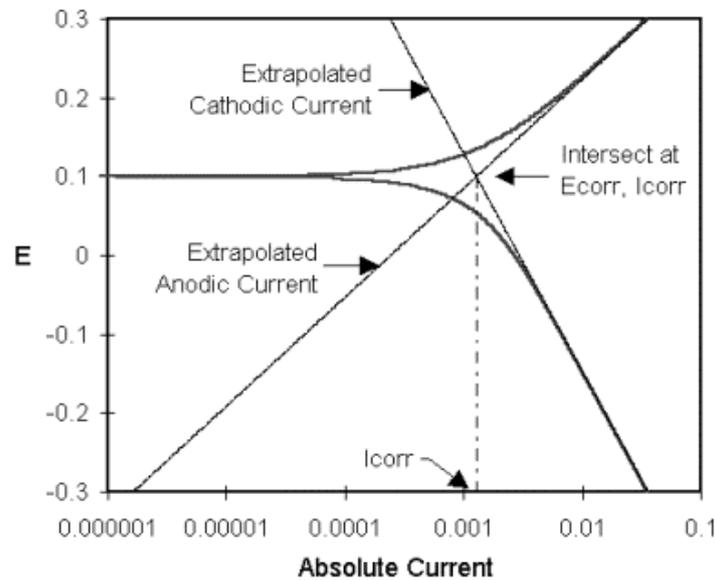


Figura 1.3. Análisis clásico de las curvas Tafel ^[16].

La ecuación de Tafel describe el comportamiento de una reacción aislada. Si se construyen las curvas Tafel anódicas y catódicas del sistema, la determinación de la i_{corr} se realizará intersecando las líneas tangentes de ambas curvas. El punto de intersección dará como resultado el E_{corr} y el I_{corr} del sistema (ver figura 1.3.).

Las ecuaciones de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas en un sistema de la corrosión se pueden combinar para generar la ecuación del Butler-Volmer ^[16]:

$$I = I_{corr} (\exp(2.303(E-E_{corr})/\beta_a) - \exp(-2.303(E-E_{corr})/\beta_c))$$

Donde:

I = es la corriente medida en la celda electroquímica en amperios.

I_{corr} = es la corriente de la corrosión en amperios.

E = es el potencial de electrodo (V).

E_{corr} = es el potencial de corrosión en voltios.

β_a = es la constante denominada pendiente Tafel anódica en voltios/década.

β_c = es la constante denominada pendiente Tafel catódica en voltios/década.

Experimentalmente pueden presentarse varios fenómenos que pueden dificultar la determinación de la velocidad de corrosión, como son:

- Polarización por concentración, donde se produce una polarización del sistema como consecuencia de la deficiencia en el abastecimiento de una de las especies durante el proceso de corrosión.
- Formación de una película superficial productos de corrosión, el cual puede o no conducir a la pasivación, alterando la superficie de la muestra a probar y las constantes de la Ecuación.
- Otros efectos que alteren la superficie: como la disolución de un microconstituyente de la aleación.
- Un proceso de control mixto de la polarización, como consecuencia de la presencia de más reacciones catódicas o anódicas, por ejemplo: la reducción del oxígeno y/o de hidrógeno.

La velocidad de corrosión de un proceso (i_{corr}) puede verse fuertemente influenciada por varios factores que modifican su magnitud:

- La densidad de corriente de intercambio i_0 .
- La fuerza electromotriz de la reacción (la diferencia de potencial termodinámico del par galvánico).
- El valor de la pendiente de Tafel, que es la facilidad o dificultad de transferir cargas cuando la fase se aleja del equilibrio.

Las curvas de la polarización son una fuente valiosa de la información del comportamiento del material durante la corrosión, debido a que pueden determinar si el material es susceptible a una corrosión uniforme o a un ataque localizado, además pueden permitir estudiar la evolución de la velocidad de corrosión en el tiempo a través de ensayos periódicos realizados sobre la muestra expuesta al medio. Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Otra forma de determinar la relación i - E , es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

1.3.3. Determinación de la velocidad de corrosión mediante ensayos de niebla salina.

Son cada vez más las empresas que disponen en sus instalaciones de equipos para la realización de ensayos de control de la corrosión. Uno de los ensayos más habituales es el de niebla salina. Este ensayo está diseñado para estudiar el comportamiento de diferentes materiales y recubrimientos con el paso del tiempo y en ambientes externos agresivos como son los cloruros.

El ensayo de niebla salina consiste en exponer la pieza o artículo objeto del ensayo, a una niebla salina durante un cierto periodo de tiempo, en el interior de una cámara, manteniendo constante la temperatura. El tiempo transcurrido desde que se introdujo la pieza o artículo hasta que comienza el ataque de la corrosión, proporciona una medida de la capacidad de resistencia del metal constituyente o del recubrimiento a dicho ataque.

Para realizar este ensayo, existen diversas especificaciones, que indican los parámetros operativos de las cámaras a fin de obtener resultados reproducibles y comparativos, como las normas ASTM B-117 o UNE 112-17-92, así como las prescripciones para la correspondiente evaluación de los resultados obtenidos, tal y como se indica en las normas EN-ISO 4540, EN-ISO 1462, UNE-EN 12329, etc. ^[17].

1.4 Métodos de recubrimiento de aleaciones de magnesio

Se ha dado una breve explicación de las aleaciones de magnesio, su utilización, la poca resistencia a la corrosión que poseen y la necesidad de recubrirlos de diversas maneras y materiales. Muchas técnicas de recubrimiento han sido usadas en las superficies de aleaciones de Mg, que son: revestimiento electroquímico (*electrochemical plating*), conversión química, anodización, proceso de *Anomag*, rociado térmico (*thermal spraying*), deposición química de vapor (*chemical vapor deposition*), deposición física de vapor (*physical vapor deposition*), revestimiento por láser (*laser cladding*), deposición de polímeros orgánicos (*organic-polymer deposition*), proceso de *sol-gel*, polimerización de plasma y oxidación electrolítica de plasma (*kerotine process*) ^[18], cada una con sus respectivas ventajas, sin embargo en este estudio, solo se utilizaron los métodos de rociado térmico y revestimiento por láser.

El método del rociado térmico (*thermal spray*) se produce desde hace 40 años, sin embargo desde la última década, se ha visto un gran avance en la capacidad de la tecnología para producir capas de rendimiento verdaderamente alto de una gran variedad de materiales en diversos sustratos. Asimismo existen diversos procesos de rociado térmico, entre estos podemos mencionar los más usados ^[19]:

- Rociado por flama de combustión (*Combustión flame spraying*), no es empleado en recubrimientos de altas densidades debido a la baja velocidad de flama con la que se realiza.
- Rociado a alta velocidad de oxy-combustible (*High Velocity Oxy-Fuel Spraying – HVOF*), usado actualmente en el recubrimiento de cilindros de motores de combustión interna. Tiene como principio de funcionamiento, el rociar las gotas fundidas del metal a una alta presión (aprox. 83 bar) y velocidades extremadamente altas (de 1500 - 2200 m/s) ^[20].
- Rociado por arco eléctrico de dos hilos (*Two-Wire Electric Arc spraying*), teniendo los mas altos estándares industriales con respecto a pistolas de rociado térmico, usado frecuentemente con Zinc y Aluminio, tanto en la industria marina como en aplicaciones de infraestructura.
- Rociado mediante plasma (*Plasma spraying*), se realiza con gas inerte (Argón u otro) y con un porcentaje de hidrógeno. Sin embargo para aplicaciones de alto rendimiento, existe el rociado por plasma al vacío (*vacuum plasma spray – VPS*), el cual se utiliza en casos en donde se necesite una fuerte adhesión, la cual se realiza con bajas presiones, aproximadamente 50- 200 mbar.
- Rociado con gas frío (*Cold gas sprayed*), o también llamado proceso de rociado de gas dinámico frío (*cold gas-dynamic spraying process*) utiliza usualmente helio. Tiene principios similares que el HVOF, pero el gas alcanza velocidades entre 500 y 1500 m/s ^[21].

Como en todo proceso, un equilibrio fino entre el tamaño de la partícula, densidad, temperatura y la velocidad son criterios importantes para alcanzar la capa deseada.

El siguiente método de recubrimiento que se utilizó en los especímenes de éste estudio es el de dispersión por láser (*laser dispersion*), el cual introduce las partículas de cerámica,

en éste caso las partículas de SiC (Carburo de Silicio), en la matriz (substrato) derritiendo la capa superficial con el rayo láser y produciendo una capa compuesta fina.

1.5 Perfil de la tesis

El objetivo de esta tesis es estudiar en forma experimental el comportamiento frente a la corrosión de los materiales en estudio, exponiendo las aleaciones de magnesio: AZ91, AZ31 y AM20 recubiertas por SiC por dispersión por láser y Zinc por rociado por arco y gas frío; a las pruebas expuestas en los capítulos siguientes.

En el procedimiento experimental, se presenta la investigación del comportamiento de los substratos así como el de los recubrimientos. En los ensayos en el material base, se realiza un estudio del comportamiento electroquímico de las aleaciones, usando los ensayos de circuito abierto (OCP) y curvas de potencial, en donde se podrá obtener la velocidad de corrosión, así como otros parámetros de cada caso. También, se presentan los ensayos en la cámara de niebla salina a los materiales a estudiar para hacer comparaciones con las pruebas de inmersión exponiéndolos a una misma solución salina en diferentes intervalos de tiempo. Asimismo en los resultados y análisis se presenta una explicación de resultados de los métodos de recubrimiento, así como una breve exposición de los costos de cada método de recubrimiento comparándolos con los ensayos de corrosión.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 ESTUDIO EN ALEACIONES DE MAGNESIO SIN RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL

En este trabajo se han estudiado tres tipos de aleaciones de magnesio (substratos), estos son: AZ91HP, AZ31, AM20. En la tabla 2.1, se presenta la composición química de los materiales.

Tabla 2.1. Composición química de las aleaciones de magnesio: AZ91HP, AZ31 y AM20, objeto de estudio, en porcentaje de peso.

Elemento Material	Al %	Zn %	Mn %	Si %	Fe %	Cu %	Ni %	Ca %
AZ91HP	8.5 - 9.5	0.45-0.9	0.17-0.4	max 0.05	max 0.004	max 0.025	max 0.001	<0.001
AZ31	2.5 - 3.5	0.5 - 1.5	0.05 - 0.4	0.1	0.03	0.1	0.005	0.04
AM20	2.042	0.05	0.388	0.012	0.001	0.001	<0.001	<0.001

2.1.1. Caracterización electroquímica de las aleaciones en estudio

Las técnicas electroquímicas pueden ser usadas para medir la corrosión sin que la muestra sea extraída de su medio ambiente original (*in situ* – campo), pueden ser empleadas también para realizar estudios acelerados de corrosión en laboratorio (ensayos *ex situ*), o caracterizar mejor las condiciones de la superficie expuesta al medio corrosivo.

La mayoría, si no todas las formas típicas de corrosión, incluyendo la corrosión uniforme, localizada, galvánica, *dealloying**, la corrosión debida a tensión, y la fisuración por hidrógeno, así como también, los mecanismos de pasivación, anodización, protección catódica y anódica y las capas barrera y de sacrificio en los substratos del material, se pueden investigar por técnicas electroquímicas^[22].

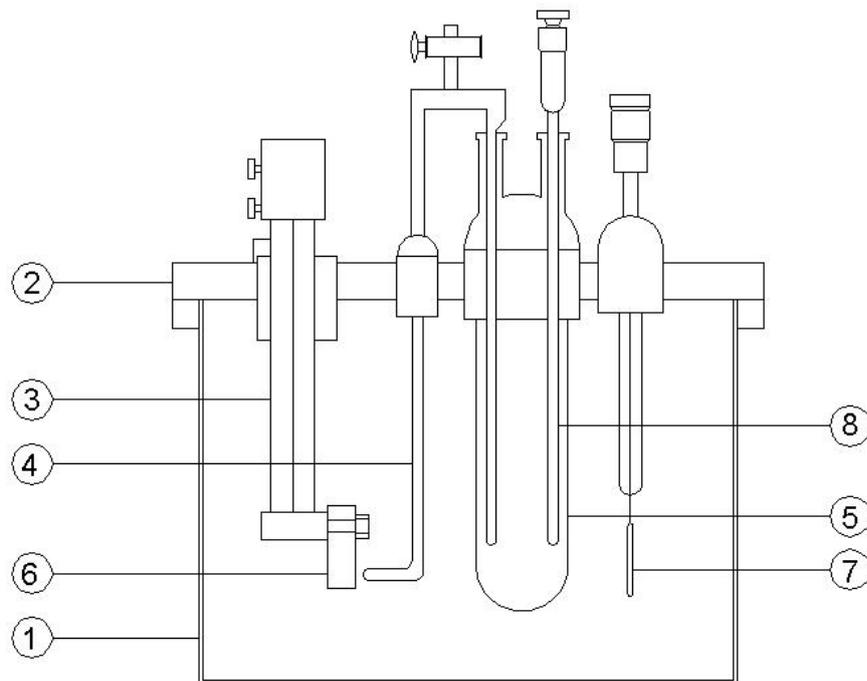
* *Dealloying* es un proceso de la corrosión por el que el metal más activo se retira selectivamente de una aleación, yéndose detrás de un depósito débil del metal más noble.

a) Preparación de los materiales y muestras

En este estudio se llevó a cabo la experimentación usando superficies cuadradas de 10 mm. de lado, que fueron sometidas a desbaste y pulido (empleando en este último pasta de diamante de 1 μm) para obtener resultados más precisos; lavadas con etanol y secadas con aire caliente.

b) Prueba electroquímica

Para la experimentación se empleó un potenciostato convencional y la muestra fue cubierta parcialmente en su superficie, de modo que solo se quede expuesta un área circular de 5 mm^2 ., esto se hace para ayudar al análisis posterior, así como se indica en el esquema 2.1.



Esquema 2.1 Esquema los componentes de una celda electroquímica

Las partes de la celda electroquímica son las siguientes:

- 1.- Recipiente de vidrio
- 2.- Tapa de PVC

- 3.- Placa de montaje de la muestra
- 4.- Tubo capilar
- 5.- Capilar Luggin – Haber
- 6.- Electrodo de trabajo (muestra)
- 7.- Electrodo de placa posterior - Platino
- 8.- Electrodo de Referencia

Se puede mencionar algunas recomendaciones en el ensamblaje de la celda electroquímica para reducir los posibles errores durante la prueba:

- En el punto número 7 del esquema 2.1 de las partes de la celda electroquímica, se menciona como contraelectrodo al electrodo de platino; sin embargo también se puede usar un electrodo de grafito, pero la desventaja de este último es que necesita un mantenimiento constante, por lo que preferentemente se elige la utilización del electrodo de platino para estos casos.
- Tanto la superficie de la muestra (6) como la del platino, deben de estar en posición paralela, mientras que el tubo capilar (5) no debe de estar completamente perpendicular al área de la muestra.
- El espacio entre el tubo capilar y la superficie de la muestra debe de medir entre 2 a 2.5 mm.
- El recipiente de vidrio (1) en donde estará el electrolito (solución salina de 1% de NaCl) debe de estar libre de impurezas y contaminantes.
- Antes de empezar el ensayo, con ayuda de una bomba de aire manual, se hace que el electrolito pase por el interior del tubo capilar (5).

En los estudios electroquímicos, se realizaron 2 diferentes tipos de pruebas:

- Potencial en circuito abierto (OCP – *Open Circuit Potential*)
- Curvas de Polarización

2.1.2. Ensayos de potencial en circuito abierto

Las pruebas OCP fueron realizadas con:

- Potenciómetro convencional PS6, *Meinsberg Potentiostat/Galvanostat* (estática, dinámica y cíclica) a una temperatura constante de 25 °C durante 18000 segundos y una célula de cristal con un electrodo saturado de calomel (SCE, *saturated calomel electrode*), (figura 2.1).

En el potenciostato convencional, las muestras fueron instaladas en la celda utilizando como electrolito una solución acuosa de 300 ml. de de 1% de NaCl a una temperatura estable de 25 °C (con ayuda del sistema de ventilación del laboratorio

Aunque en las prueba de OCP, se han empleado tiempos de ensayo de 5 horas, éste valor no es excesivo con respecto al magnesio, ya que el magnesio necesita un tiempo prolongado para alcanzar una condición de equilibrio, como se puede observar en las graficas que se presentan en el desarrollo del capítulo 3.



Figura 2.1 Potenciómetro convencional usado en las pruebas electroquímicas

a) Curvas de polarización

Las curvas de polarización fueron realizadas empleando los mismos equipos indicados anteriormente para los siguientes tiempos de inmersión previa:

- Sin inmersión previa en el electrolito
- 1 hora de inmersión
- 24 horas de inmersión

Del mismo modo, todos los estudios electroquímicos realizados de las aleaciones de magnesio recubiertas con SiC y Zinc, siguieron todas las recomendaciones expuestas anteriormente.

2.1.3 Ensayos de corrosión mediante niebla salina

Procedimiento Experimental

a. Especímenes

Los especímenes que se han sometido a estudio son las aleaciones de magnesio: AM20, AZ31 y AZ91, sin ningún tipo de recubrimiento, con una superficie libre de corrosión y sin fallas.

b. Preparación de los materiales y muestras

Las pruebas se realizaron utilizando muestras de dos diferentes dimensiones, las primeras con una superficie de 10 x 10 (en AZ31 la medida fue de 10 x 15 mm) pulidas empleando diamante de 1 μ m y muestras grandes de 50 x 20 mm² pulidas con platos de 600 (μ m).

Esta diferencia en la realización de las pruebas se debió a la diferencia de comportamientos hacia el ataque de la corrosión dependiendo de la rugosidad de la superficie expuesta en el ensayo de niebla salina.

c. Ensayo de niebla salina

Las prueba de niebla salina se realizó siguiendo la norma DIN IN ISO 9227 con una presión de 1 bar, a 35 °C de temperatura y con una concentración de NaCl de 50g/l.

En este ensayo se utilizó una cámara de neblina (*korrosionsprüfkammer*) modelo HK 400 (figura 2.2), El tiempo de ensayo fue de 24 horas de exposición en la cámara. Este periodo de tiempo se eligió debido al fuerte ataque de la corrosión en las aleaciones de magnesio.

Asimismo para el análisis de la superficie se utilizaron el Microscopio Digital Keyence VHX500 *Digital Video Microscope* y el Perfilómetro Óptico 3D.



Figura 2.2. Cámara de neblina salada utilizada en el ensayo de rociado de sal en las aleaciones de magnesio.

2.2. ESTUDIO EN ALEACIONES DE MAGNESIO CON RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL

2.2.1. Ensayos de corrosión por inmersión de las aleaciones de magnesio recubiertas

A continuación se presenta la descripción del procedimiento experimental del ensayo inmersión y la evaluación de los resultados obtenidos en las aleaciones de magnesio recubiertas de Zinc y SiC (carburo de silicio). El objetivo de este estudio estuvo centrado en analizar el inicio de la corrosión en estos materiales. Dado que las aleaciones de Mg presentan una reducida resistencia a la corrosión, el tiempo del ensayo de corrosión se limitó a 2 horas.

Procedimiento Experimental

a) Preparación de los materiales y muestras

Debido a la facilidad que presenta el magnesio para corroerse, en la preparación metalográfica se utilizó maquinas automáticas proporcionando un pulido uniforme, utilizando pasta de diamante hasta de 1 μm , limpiando cuidadosamente el área de las muestras con etanol y secado con aire caliente.

Para su preparación y posterior análisis microscópico, las muestras fueron embebidas en dos tipos de resinas:

- Transparente (resina).
- De color negro y conductora eléctrica.

Los recubrimientos de las aleaciones de magnesio que se han empleado en este estudio se describen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Clasificación de las muestras dependiendo de su sustrato, del material añadido y del método de recubrimiento.

Substrato o material base	Material de recubrimiento	Tratamiento de recubrimiento	Tipo de Resina como material de aislamiento
AZ91 HP	SiC	Dispersión por láser (Laser Dispersion)	Negras
AZ31	SiC	Dispersión por láser (Laser Dispersion)	Negras
AZ31	Zn	Rociado con Gas frío (Cold Gas Spray)	Transparente
AM20	Zn	Rociado por arco (Arc spray)	Transparente

Es importante mencionar esta diferencia de los materiales de montaje, debido a que para la utilización del microscopio electrónico de barrido (SEM), es necesario emplear una resina conductora (color negro) para obtener las imágenes de las superficies a estudiar. En cambio, la resina transparente fue empleada para el montaje en las muestras analizadas mediante metalografía óptica.

Cabe resaltar que se ha mencionado que cantidades pequeñas de hierro, cobre y níquel, son la razón de la mala resistencia a la corrosión de estas aleaciones en las soluciones salinas ^[11], sin embargo el Zinc tiene la propiedad de reducir el efecto de estas impurezas^[14].

b) Equipos empleados

- Microscopio Óptico de Luz (*Light optical microscopy - LOM*) OLYMPUS GX51, usando un Software de Análisis Olympus a4i; tiene la capacidad de mostrar imágenes con una aumento de hasta 500 (5x, 20x, 50x, 100x, 500x) además teniendo la posibilidad de diversos contrastes de iluminación, según la necesidad.
- Microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electrón Microscopy - SEM*) LEO 1455VP, (W-cátodo, SE – y cuadrante – RE – detector y micro real análisis EDXS/GENESIS), con el cual se puede tomar fotos con una aumento máximo de hasta 10000 (imágenes de hasta 1 μm), además de contar también con un Espectroscopio fotoelectrón X-ray (XPS) el cual puede determinar la composición química de determinada área. Debido al funcionamiento del SEM, se puede obtener dos imágenes diferentes, la primera llamada de electrones secundarios (*Secondary Electrón Imaging – se*), y la segunda llamada de electrones retrodispersados Imagen de retrodispersión de electrón (*Backscatter electrón Imaging – re*)^[23].

c) Ensayos de corrosión por inmersión

La prueba de inmersión fue realizada usando una solución al 1% de NaCl. Se realizaron dos formas diferentes de inmersión; las pruebas realizadas a los materiales con resina transparente fueron con inmersión intermitente por un tiempo de 5 minutos con un tiempo total máximo de 120 minutos.

En el caso de las muestras embebidas en resinas de color negro, se realizó una inmersión completa por un tiempo de 60 minutos. Durante la toma de imágenes en los microscopios, en las muestras que tienen como material de aporte Zinc (AZ31 y AM20), se escogieron tres zonas principales para su comparación durante los ensayos de corrosión, estas son:

- Zona con recubrimiento rico en Zinc.
- Zona con recubrimiento pobre en Zinc.
- Zona de recubrimiento regular.



3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. ALEACIONES SIN RECUBRIMIENTO

3.1.1 Variación del potencial de circuito abierto (OCP)

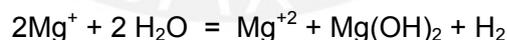
En este estudio, las pruebas de OCP en las aleaciones del magnesio fueron realizadas en un tiempo de 5 horas; sin embargo este período no es extenso debido a que las aleaciones de magnesio, tienen como característica el poseer un comportamiento inestable con respecto a los medios corrosivos, y por ello necesitan un mayor tiempo para alcanzar su estabilización.

Durante la experimentación de las aleaciones de magnesio en el medio corrosivo, se puede observar a simple vista como la superficie tiende a cambiar con el tiempo, debido al ataque por corrosión, esto se debe a la disolución de la aleación y la formación de productos de corrosión superficiales debidas a las reacciones electroquímicas de oxidación – reducción.

Termodinámicamente, se ha mencionado como el Magnesio y sus aleaciones reaccionan en una solución acuosa, con la siguiente reacción básica:



En donde Mg^{+2} se diluye en el electrolito quedando este en forma de ión cargado eléctricamente de forma positiva (Mg^{+2}) y los electrones sueltos permanecen en el material quedando este último con carga electronegativa. Una reacción que asocia las reacciones de oxidación y reducción viene dada por la siguiente expresión:



En las curvas OCP se puede observar el comportamiento de los materiales expuestos al medio en forma natural; en la figura 3.1 se observa las curvas de circuito abierto (OCP) experimentado en las tres aleaciones de magnesio (AZ91HP, AZ31 y AM20) sumergido en un medio agresivo de 0.1M de NaCl, en donde se aprecia una variación mínima del potencial de corrosión.

Esta variación del potencial fue diferente dependiendo de las aleaciones estudiadas, como podemos ver en las tablas comparativas al lado de cada grafica, el material AZ31 es el que permanece con un potencial OCP más estable, solo presentando una variación

considerable en los primeros 20 minutos. La aleación AM20 presenta un comportamiento en donde a mayor tiempo, el potencial aumenta; y la aleación AZ91, a pesar de ser un material con mayor cantidad de aluminio y más resistente a la corrosión, presenta un comportamiento muy variable en el tiempo debido a su bajo potencial electroquímico (ver tabla al final del capítulo).

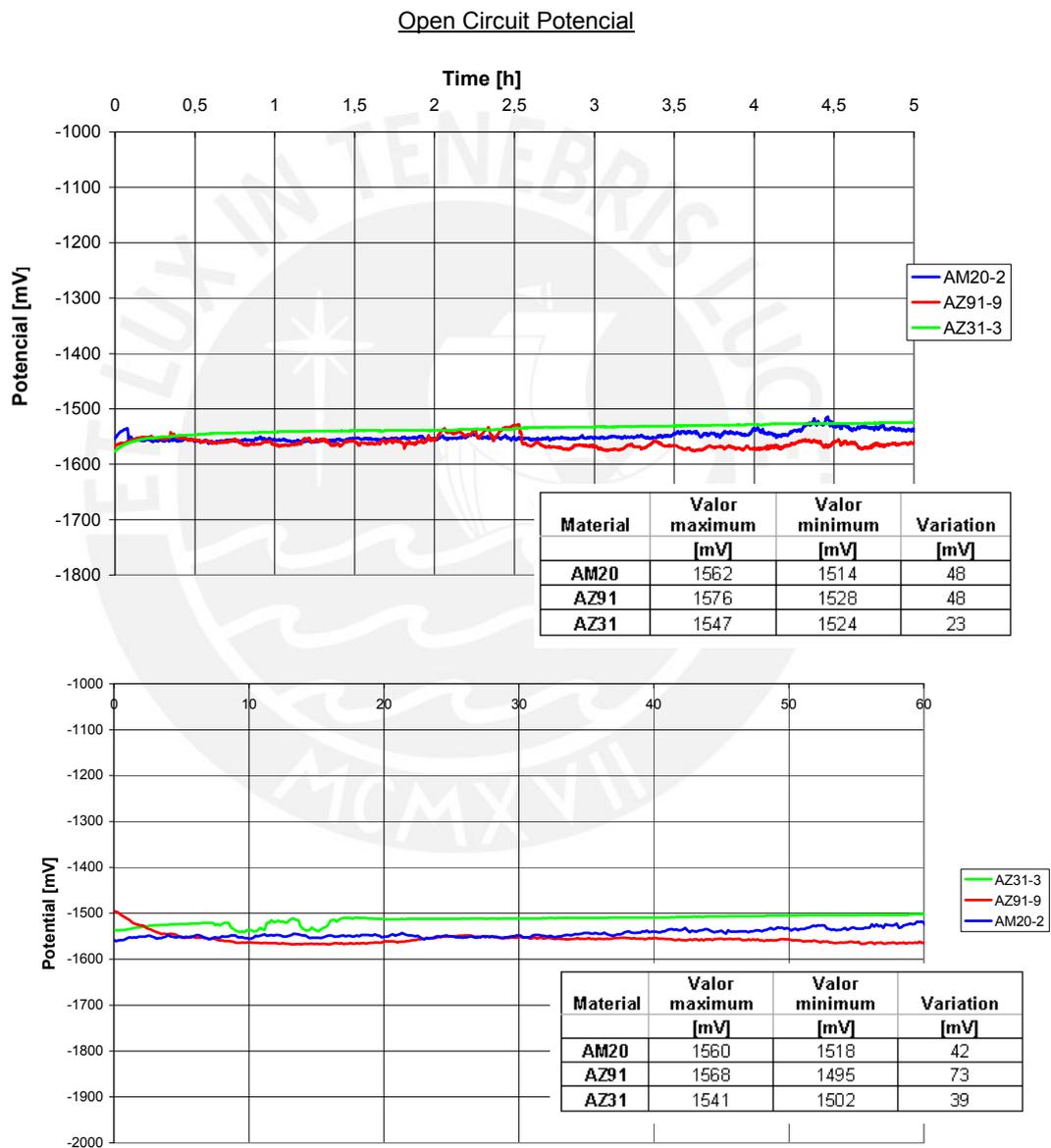


Figura 3.1 Curvas de OCP (*Open Circuit Potencial*) de las aleaciones de magnesio durante un tiempo de de 5 horas (gráfico superior) y de 1 hora (gráfico inferior) en un electrolito de concentración 0,1 Molar de NaCl, realizadas en un potenciostato convencional.

Después de realizar el ensayo de una hora para las curvas de OCP, se obtuvieron resultados en las áreas de los materiales, presentados en la figura 3.2. Como se observa los materiales han presentado diversos comportamientos dependiendo de su composición química y de su microestructura.



Figura 3.2 Fotografías de las áreas de las aleaciones de magnesio AM20, AZ31 y AZ91 luego de 1 hora en el ensayo para las curvas de potencial de circuito abierto (OCP) en un electrolito de 0.1 Molar de NaCl.

En la figura 3.3 se presenta el principio de *corrosión filiforme* en el material AM20, esta forma de corrosión solo se ha presentado en este material debido posiblemente a sus propiedades químicas. Esta corrosión filiforme representa un tipo particular de disolución anódica que es de difícil prevención e intensifica la presencia local de los iones cloruros en determinadas zonas de la superficie expuesta.

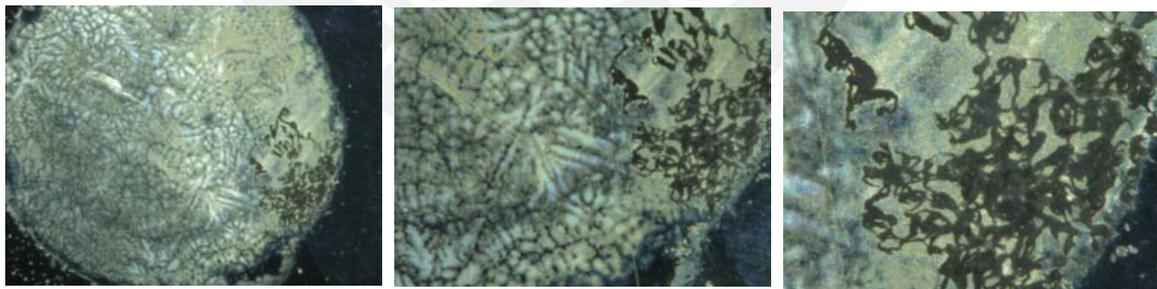


Figura 3.3 Fotografías de la superficie de la aleación de magnesio AM20 luego de 1 hora en el ensayo para las curvas de potencial de circuito abierto (OCP), sumergida en un electrolito de 0.1M de NaCl.

Después de realizadas las pruebas de inmersión, se midió el grado de acidez de la solución después de los experimentos realizados, y en todos los casos arrojó un resultado

de pH (cantidad iones libres de hidrógeno en la sustancia) igual a 11 (altamente alcalina), esto comparándolo con el resultado de pH inicial de 7.

3.1.2 Curvas de polarización electroquímica

En la figura 3.4 se muestran las graficas (los valores y las condiciones de ensayo se indican en la tabla 3.1 (pág. 29) obtenidas de las tres aleaciones de magnesio ensayadas para los tres tiempos de inmersión experimentados: 0h, 1h y 24 horas en un electrolito de 0.1 M. de NaCl.

Como se puede observar, la curva de polarización se traslada hacia valores de E_{corr} más positivas cuanto mayor ha sido el tiempo de inmersión previo en el electrolito. Así también se observa en AZ31 y AM20, el desplazamiento de la curva para un tiempo de 24 horas es más pronunciado que el AZ91, la razón es que tanto el AM20 como el AZ31 crean una película de productos superficiales más densa en comparación con el AZ91 debido a la composición química de cada material, especialmente de los elementos con mayor aleación en cada material como son el aluminio y el zinc.

Curva de Polarización

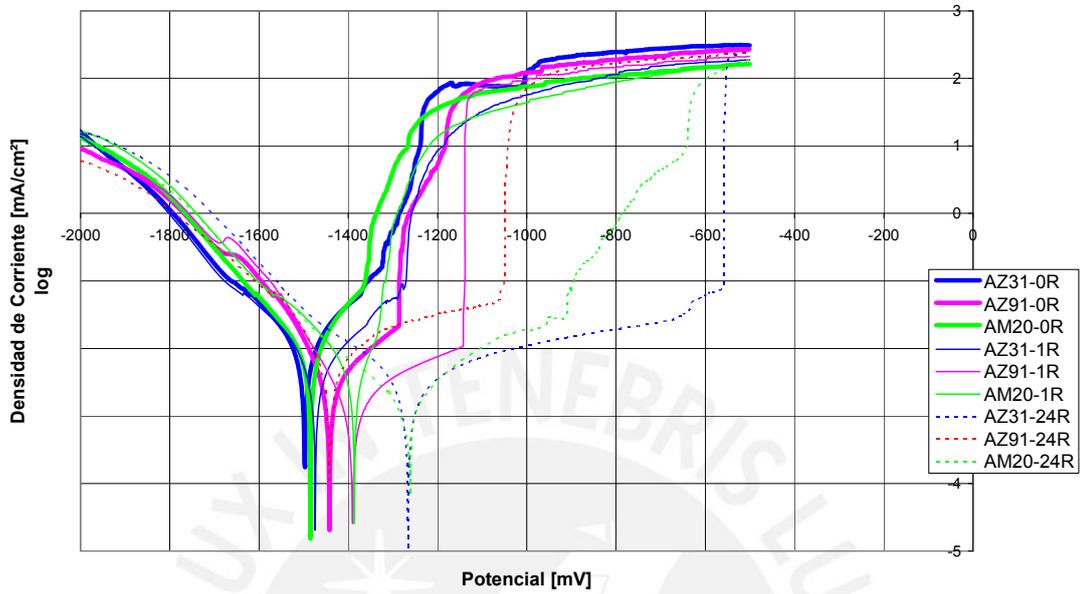


Figura 3.4 Curvas de polarización de las aleaciones de magnesio AZ31, AZ91 y AM20 en diversos tiempos de inmersión previo: 0,1 y 24 horas, mostrando además imágenes de las superficies de los materiales luego de cada ensayo de polarización.

Tabla 3.1. Resultados obtenidos en el ensayo de Curvas de Potencial de los diferentes materiales.

Material	Probeta	Área [cm ²]	Rango de barrido [mV]	Tiempo de ensayo [h]	Potencial antes de tiempo de inmersión [mV]	E _{corr} [mV]	PH	i _{corr} [μA]	i _{corr} [μA/cm ²]
AZ31-3	AZ31-0R	0,196	-2000, -500	0	-	-1497	10,4	1,877	9,57653061
	AZ31-1R	0,196	-2000, -500	1	-1541	-1474		0,707	3,60714286
	AZ31-24R	0,196	-2000, -500	24	-1529	-1266		0,381	1,94387755
AZ91-9	AZ91-0R	0,196	-2000, -500	0	-	-1442	10,3	0,593	3,0255102
	AZ91-1R	0,196	-2000, -500	1	-1524	-1390		0,225	1,14795918
	AZ91-24R	0,196	-2000, -500	24	-1512	-1442		1,036	5,28571429
AM20-2	AM20-0R	0,196	-2000, -500	0	-	-1485	10,1	1,519	7,75
	AM20-1R	0,196	-2000, -500	1	-1547	-1386		0,539	2,75
	AM20-24R	0,196	-2000, -500	24	-1539	-1260		0,247	1,26020408

3.1.3 Cinética de la corrosión

Los ensayos electroquímicos de curvas de polarización sirven para obtener una medida de la cinética de la corrosión. Esto se realiza según la ley de Faraday ^[24]:

$$velocidad_{corrosion} = \frac{i_{corr}}{nF}$$

Donde:

$$i_{corr} = i_{corr} \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

$$n = 2 \left[\frac{\#mol_e^-}{\#mol_material} \right]$$

$$F = 96490 \cdot C \left[\frac{1}{mol_e^-} \right]$$

$$C = A \cdot s$$

Convirtiendo en gramos por metro cuadrado por día, la ecuación es la siguiente:

$$cinética_{corrosion} = \frac{i_{corr} \left[\frac{A}{m^2} \right] \cdot peso_{mol} \left[\frac{g}{mol_material} \right] \cdot 86400 \cdot \frac{s}{d}}{n \left[\frac{\#moles_e^-}{\#moles_material} \right] \cdot 96400 \cdot \frac{A \cdot s}{mol_e^-}}$$

Si se le divide la densidad del material, además reemplazando 1 año por 365 días y con los valores de la tabla 3.2 y los valores de i_{corr} de la tabla 3.1, de las pruebas de curva de potencial, se obtiene entonces los valores de cinética de corrosión presentados en la tabla 3.3

Tabla 3.2 Densidad y peso molecular de las aleaciones de magnesio AZ91, AZ31 y AM20

	densidad [g/m ³]	peso molecular [g/mol]
AZ91	1.81 x 10 ⁶	21.66
AZ31	1.85 x 10 ⁶	22.91
AM20	1.74 x 10 ⁶	23.69

Tabla 3.3 Cinética de corrosión de las aleaciones de magnesio en el ensayo de curvas de polarización.

Material	Probeta	Área [cm ²]	Tiempo de ensayo [h]	i_{corr} [μA/cm ²]	i_{corr} [A/m ²]	cinética i_{corr} [mm/año]
AZ31-3	AZ31-24R	0,196	24	1,94387755	0,019438776	38,015
AZ91-9	AZ91-24R	0,196	24	5,28571429	0,052857143	103,369
AM20-2	AM20-24R	0,196	24	1,26020408	0,012602041	24,645

donde, para trabajos de ingeniería en general ^[25]:

- < 0.1 mm/año = buena resistencia a la corrosión.
- 0.1 – 1 mm/año = puede ser satisfactorio si es que la corrosión podrá tolerarse.
- > 0.1 mm/año = usualmente excesiva corrosión

3.1.4 Ensayos de corrosión por inmersión en niebla salina

a. Aleación de magnesio AM20

Durante la ensayo de niebla salina, después de 24 horas, se obtuvo una capa de corrosión en toda su superficie, sin embargo se pudo observar las picaduras de la corrosión localizada, como se presenta en la Figura 3.5.

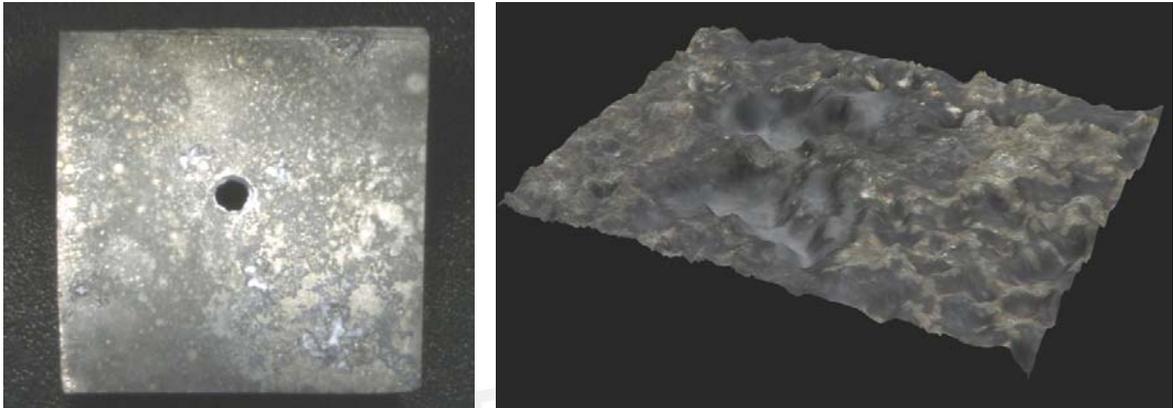


Figura 3.5. Fotografías en el microscopio digital de la superficie del AM20 luego de 24 horas del ensayo de rociado de sal (*Salt Spray – Fog*): a) vista de la superficie general; b) vista en 3D de una picadura.

b. aleación de magnesio AZ31

En los resultados obtenidos luego de la prueba de niebla salina en la aleación de magnesio AZ31, se obtuvo un comportamiento particular. La imagen que se muestra en la figura 3.6 corresponde a una superficie expuesta a la niebla salina, sin embargo esto no representa lo que ocurre en toda las caras de la probeta. En la figura 3.7 se presenta la superficie opuesta a la anterior en donde se observa un ataque más severo de la corrosión.



Figura 3.6. Fotografía de una de las superficies de la aleación AZ31 después de 24 horas en niebla salina.

Este comportamiento solo se registra en el AZ31, en donde el ataque de la corrosión es de forma de picaduras profundas, reasentando un fuerte desgaste reduciendo sus propiedades mecánicas.

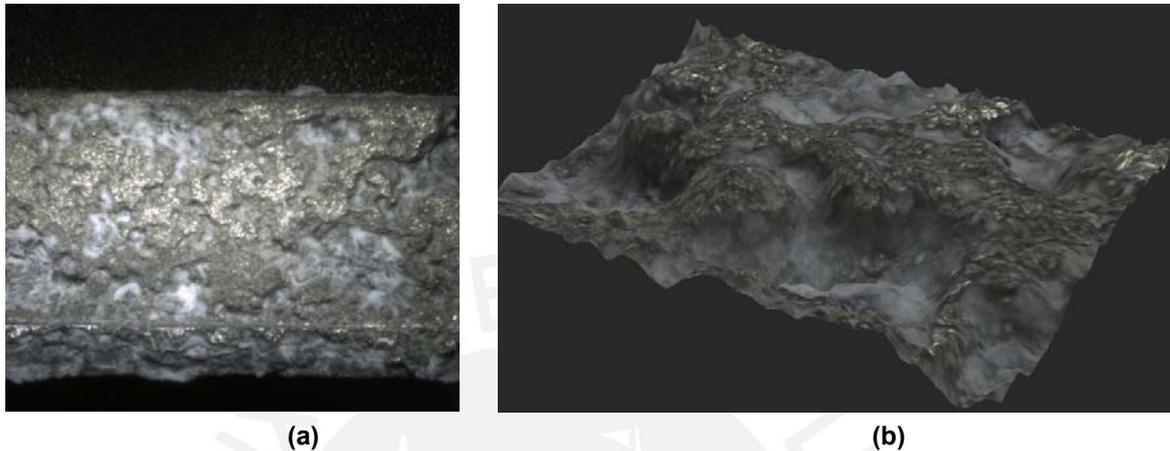


Figura 3.7. Fotografía de la superficie opuesta a la expuesta en la aleación de magnesio AZ31, después de 24 horas del ensayo de rociado de sal: (a) vista general; (b) vista 3D de una picadura.

c. Prueba en la aleación de magnesio AZ91

En la aleación de magnesio AZ91 se observa (Figura 3.8) al igual que los anteriores materiales, la corrosión ataca en forma de picaduras en toda la región de exposición a la niebla salina. Este resultado es constante en todas sus superficies. Como se ha estado mencionando a lo largo de este estudio, la aleación AZ91 presenta un mejor comportamiento contra el ataque de la corrosión, en el caso de la niebla salina, se podrá observar comparando los materiales y viendo los pesos antes y después de la prueba.

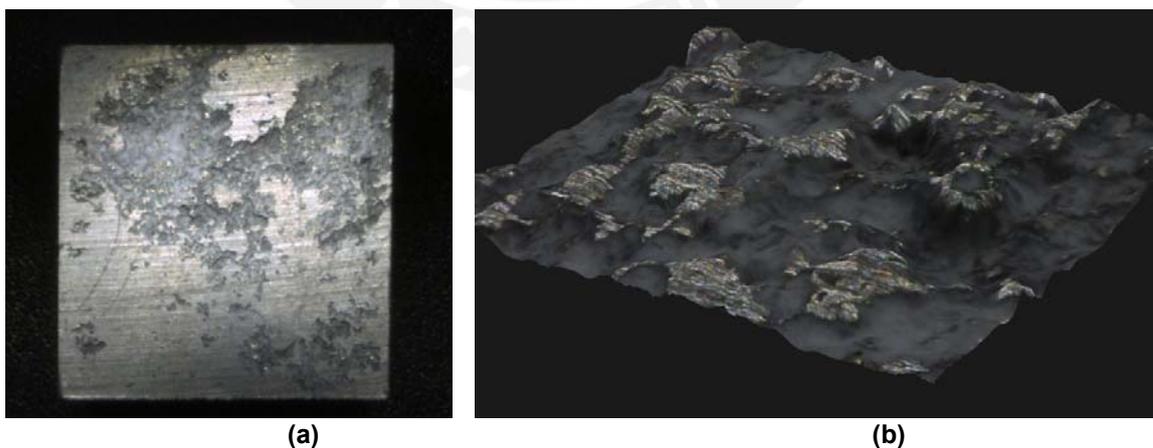


Figura 3.8. Fotografía de la aleación de magnesio AZ91, luego de 24 horas de exponerla a la prueba de rociado de sal (neblina salina): (a) Vista general; (b) Vista 3D de la picadura.

3.1.5 Resultados y discusiones del análisis gravimétrico de las muestras expuestas a niebla salina

La corrosión de las aleaciones en ambientes conteniendo cloruros se producirá dependiendo de los diferentes mecanismos asociados. En el caso de las aleaciones de magnesio, se ha observado que hay dos mecanismos predominantes asociados: la corrosión generalizada y la corrosión por picaduras (figura 3.9).

Como se ha mencionado que el magnesio, como el aluminio rápidamente desarrolla una película de óxido sobre su superficie llamada NOF (*Natural Oxide Film*)^[12], la cual es porosa y no protectora, en los ensayos se obtuvo en todas las aleaciones valores en los cuales se demuestra que esta capa NOF incrementa el peso en las piezas, como se puede observar en la tabla 3.4 a continuación.

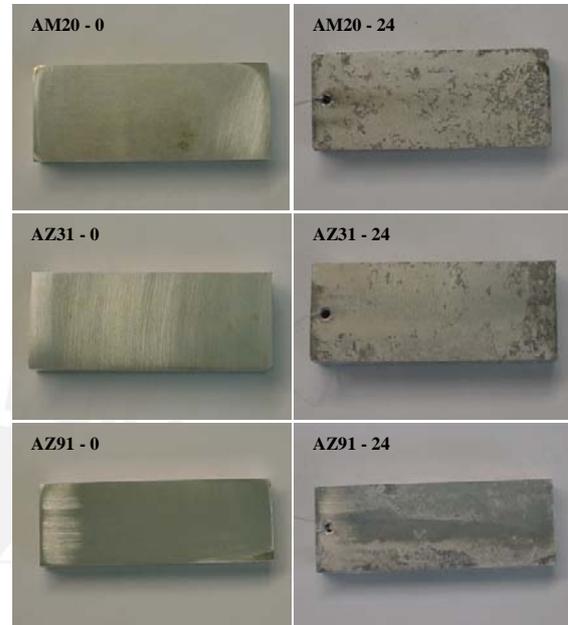


Figura 3.9. Fotografías de las aleaciones de magnesio AM20, AZ31 y AZ91 antes y después de 24 horas en la cámara de neblina salada.

Tabla 3.4. Tabla de valores de los pesos y diferencia de las aleaciones de magnesio luego de 24 horas en la cámara de neblina salada.

Material	Masa inicial (g)	Masa final - 24 h. (g)	Diferencia (g)
AM20	15,777	15,779	+ 0,002
AZ31	19,907	19,920	+ 0,013
AZ91	12,904	12,919	+ 0,015

Con esta diferencia de los pesos se puede obtener también la cinética de la corrosión durante el ensayo de rociado de sal (neblina salina) (tabla 3.5).

Tabla 3.5. Cinética de la corrosión de las aleaciones de magnesio en el ensayo de rociado de sal.

Material	Diferencia (g)	Tiempo [horas]	velocidad de corrosión [g/año]
AM20	+ 0,002	24	0,73
AZ31	+ 0,013	24	4,745
AZ91	+ 0,015	24	5,475

3.1.6 Estudio comparativo entre los resultados obtenidos en el ensayo de niebla salina y el ensayo de inmersión.

Los resultados de las diferencias de los pesos se presentan en la tabla 3.6., en donde se observa un incremento de peso en la prueba de niebla salina, es decir, la presencia de la capa protectora porosa NOF es mayor que el desprendimiento de material por causa de la corrosión por picadura, caso contrario se ve en la prueba de inmersión en donde los materiales AM20 y AZ31 presentan una disminución de peso.

Tabla 3.6. Tabla de valores de los pesos de antes y después de la prueba de rociado de sal y de inmersión, ambos luego de 24 horas de exposición.

Prueba de niebla salina				Prueba de inmersión			
Material	Masa inicial (g)	Masa final - 24 h. (g)	Diferencia (g)	Material	Masa inicial (g)	Masa final - 24 h. (g)	Diferencia (g)
AM20	15,777	15,779	+ 0,002	AM20	8,457	8,432	0,025
AZ31	19,907	19,920	+ 0,013	AZ31	5,363	5,360	0,003
AZ91	12,904	12,919	+ 0,015	AZ91	6,408	6,411	+ 0,003

Sin embargo esta comparación no solo se puede limitar a la observación y análisis de la diferencia de pesos y sus capas NOF, por ello se presenta a continuación las diferencias entre los resultados de estos dos ensayos de corrosión analizadas a través de la superficie de cada aleación con ayuda del perfilómetro 3D para obtener así las magnitudes las alturas y profundidades de las picaduras y de la capa NOF.

a Comparación en la aleación de magnesio AM20

El material AM20, tiene una menor cantidad de aluminio, por esto presenta una menor resistencia a la corrosión lo cual se observa en ambos ensayos (figura 3.10). Sin embargo las mayores medidas de profundidad de picadura provienen de la prueba de niebla salina, con un valor de $225.2 \mu\text{m}$, comparado con $16.8 \mu\text{m}$ en la prueba de inmersión. También cabe destacar que este comportamiento no solo se debe al poco porcentaje de aluminio en su microestructura sino al poco porcentaje de Zinc lo cual favorece a que las impurezas propias del material reduzcan su resistencia a la corrosión.

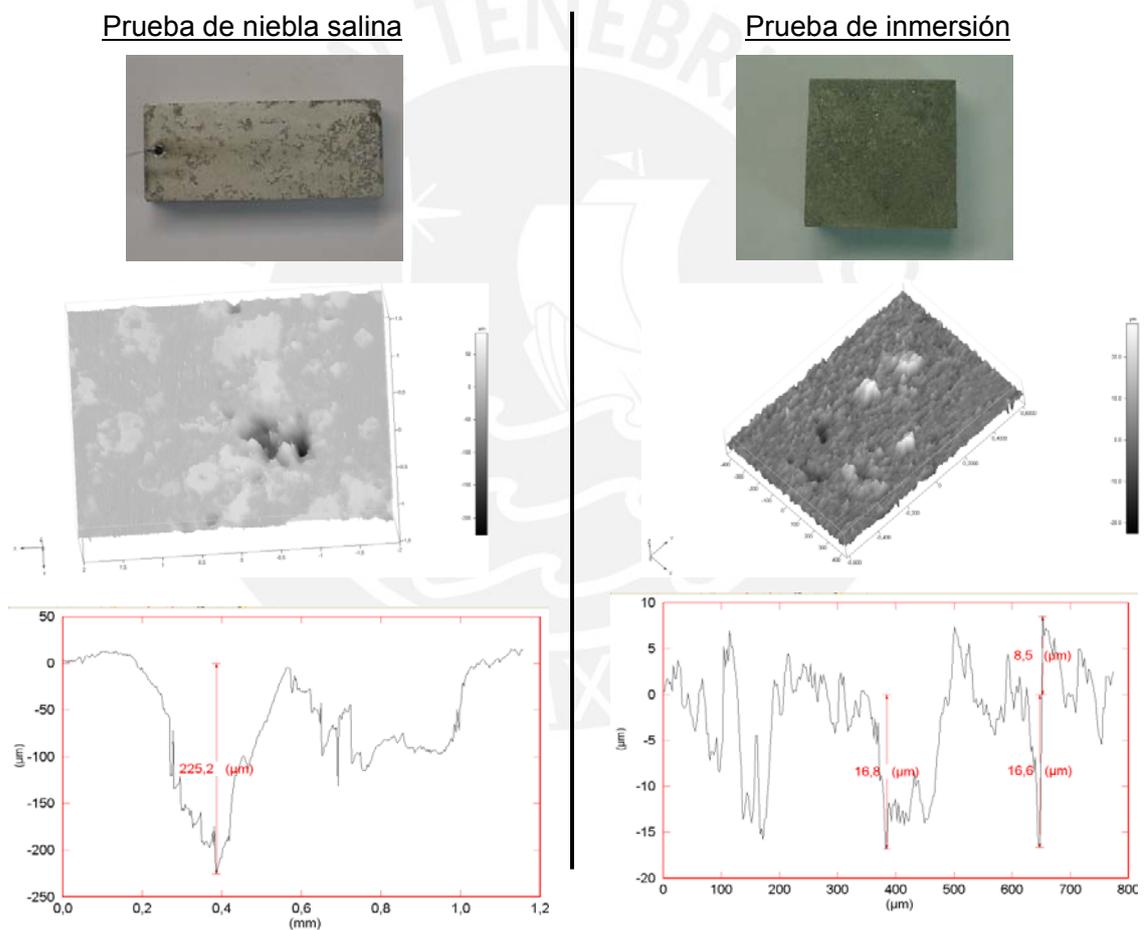


Figura 3.10. Fotos de la aleación de magnesio AM20 luego de 24 horas en la prueba de rociado de sal y de inmersión, así como los análisis de las respectivas superficies y medidas realizadas en el perfilómetro 3D.

b Comparación en la aleación de magnesio AZ31

En el material AZ31, se mencionó un comportamiento particular en las diferentes áreas de la probeta en el ensayo de niebla salina (figura 3.11), sin embargo la comparación de las pruebas de niebla salina e inmersión se realizarán en las áreas de las probetas que fueron preparadas para los ensayos. En los resultados (figura 3.11) se puede observar que la magnitud de las profundidades de las picaduras son similares

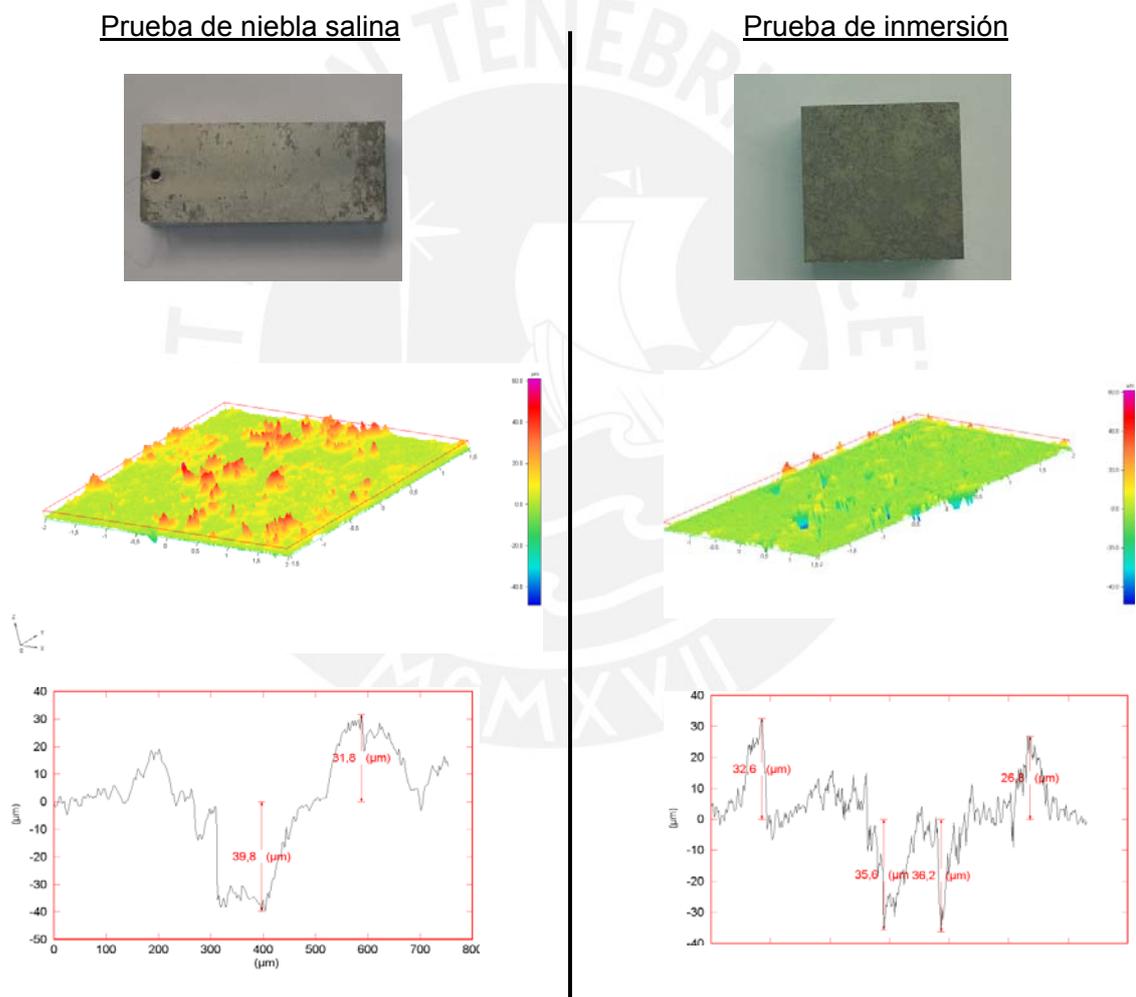


Figura 3.11. Fotografías de las superficies de la aleación AZ31 y análisis y medición de las picaduras en el profilómetro 3D luego de 24 horas en cada prueba.

Sin embargo, al analizar el área de la probeta de AZ31 con mayor ataque en la prueba de inmersión, arrojo un valor de 220.6 μm con respecto a los 39.8 μm de la prueba de rociado de sal (figura 3.12)

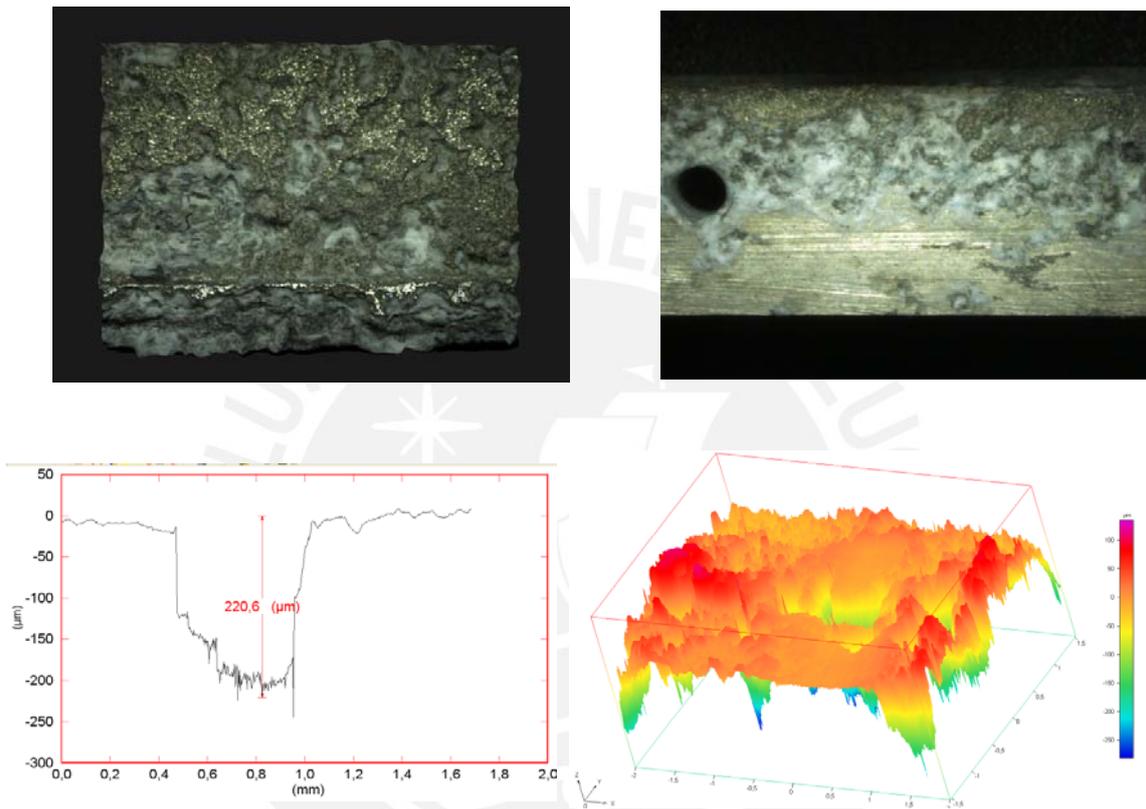
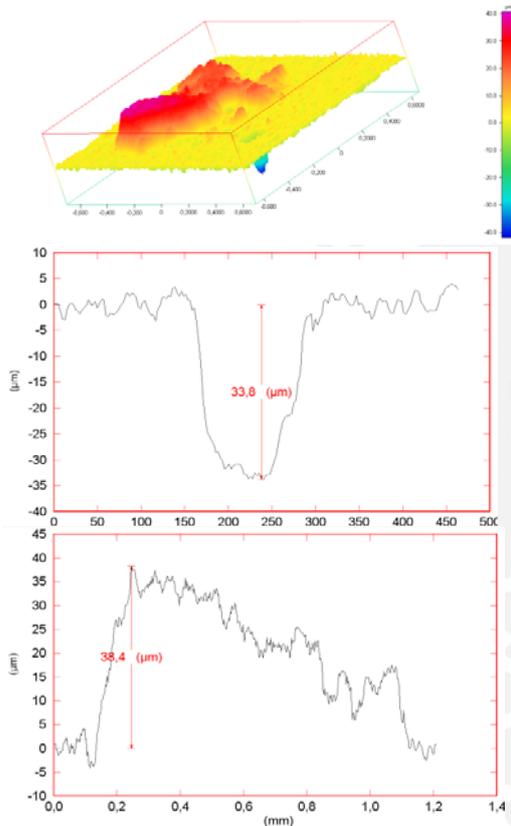


Figura 3.12. Fotografías de las superficies de la aleación AZ31 luego de 24 horas en la prueba de niebla salina (superiores), y análisis y medición de las picaduras en el perfilómetro 3D luego de 24 horas en cada prueba (inferiores).

c Comparación en la aleación de magnesio AZ91.

Comparando las pruebas en la aleación de magnesio AZ91 se puede observar (figura 3.13) su buena resistencia a la corrosión, así como la obtención de las mayores profundidades de picadura en un mismo tiempo en la prueba de inmersión debido a la agresividad de ésta prueba. Es por esto que se obtienen 87.4 μm en la prueba de inmersión y 33.8 μm en la de niebla salina, además de una capa de 38.4 μ , valores que demuestran el aumento de peso debido a la formación de mayor capa NOF (tabla 3.6 – pág 34).

Prueba de niebla salina



Prueba de inmersión

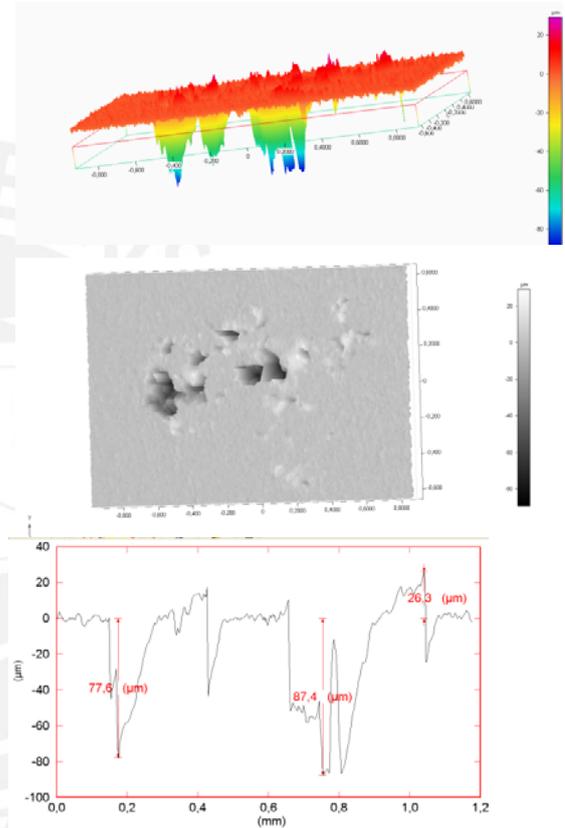


Figura 3.13. Fotografías de las superficies de la aleación AZ91 y análisis y medición de las picaduras y de la capa NOF en el perfilómetro 3D luego de 24 horas en cada prueba.

3.2 Estudio del comportamiento frente a la corrosión de aleaciones de magnesio recubiertas superficialmente.

3.2.1 Resultados de los ensayos de corrosión en las aleaciones con recubrimiento

Tomando en cuenta las condiciones de material base y de los materiales de recubrimiento, descritos en la tabla 2.2 (pág 21), se presenta a continuación cada uno de los resultados de las muestras ensayadas y se expondrá su comportamiento durante y después de la prueba de corrosión.

a AZ91HP con recubrimiento de SiC por dispersión con láser

La corrosión en las aleaciones de magnesio se produce principalmente en zonas donde se presentan ciertas condiciones: presencia de impurezas, presencia de fallas y cuando entre las fases presentes existe una diferencia de potencial electroquímico que induce la formación de microceldas galvánicas. Debido a esto, se ha desarrollado la aleación de alta pureza AZ91 para colada inyectada, ofreciendo un grado de colabilidad en molde de arena y una elevada pureza la cual da una resistencia a la corrosión de 100 veces más que las aleaciones de magnesio convencionales, siendo incluso más resistentes al agua salada que por ejemplo, la aleación de aluminio 380 por colada inyectada, o que el acero laminado, sometidos a ensayos de acuerdo a las normas ASTM B117 ^[26].

Para comprender mejor sus propiedades se debe señalar que, la microestructura de la aleación (de alta presión – *High pressure*) AZ91HP consiste en: fase α rica en Magnesio y el constituyente β intermetálico - $Mg_{17}Al_{12}$. La fase β aparece como parte del constituyente eutéctico laminar (figura 1.2 – pág 7)). La presencia de la fase eutéctica laminar es debida al enfriamiento lento durante la solidificación, puesto que la composición de esta aleación no excede la solubilidad máxima de aluminio en la fase α de la matriz (figura 3.14).

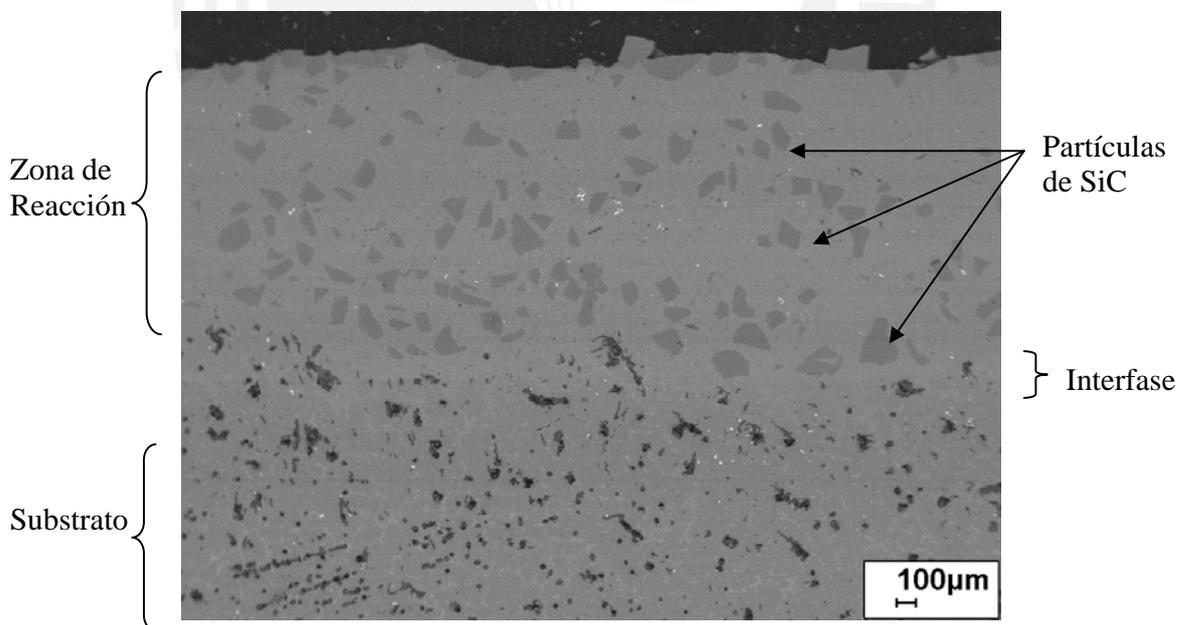


Figura 3.14. Microfotografía en el SEM de una vista general de un corte transversal de la aleación AZ91 HP, con recubrimiento con SiC (carburo de silicio) usando dispersión por láser, después de 15 minutos de inmersión en un solución salina de 1% de NaCl. En esta figura se puede observar las tres zonas: el recubrimiento con partículas de SiC (Zona de Reacción), la Interfase y el substrato (AZ91HP).

En este material se experimentaron dos periodos de inmersión total de 15 y 46 minutos procediendo luego al análisis de cada una en el microscopio de barrido electrónico - SEM.

El corte transversal de las muestras se debe a la importancia de tener una visión del comportamiento tanto de la matriz así como de la capa de recubrimiento (por dispersión por láser o rociado térmico), estudiando el inicio del ataque de la corrosión.

La figura 3.15 muestra la corrosión por picadura (*pitting corrosion*) mas intensa en el sustrato (zonas negras presentes en el material base) que en la zona de reacción después de 15 minutos en el electrolito. Sin embargo no se puede determinar de manera mas precisa el comportamiento de la resistencia a la corrosión de las partículas de SiC.

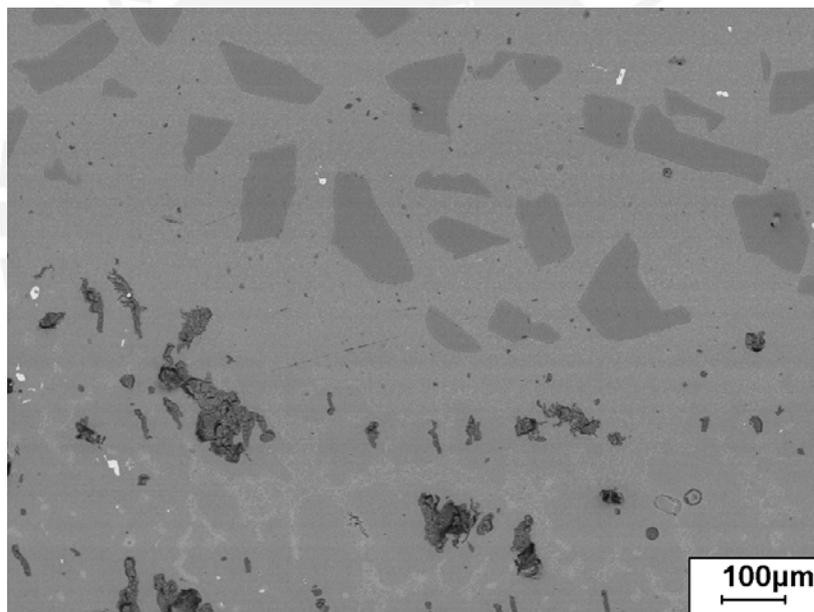


Figura 3.15. Microfotografía realizada en el SEM de la interfase del AZ91HP recubierto con SiC usando dispersión con láser, luego de 15 minutos en una solución salina de NaCl usando el método de inmersión.

En la figura 3.16, se puede observar (en un mayor aumento) una fotografía de una partícula de SiC en dispersión por láser (área de recubrimiento), en donde se presenta el ataque de la corrosión en forma de pequeñas deposiciones a lo largo de su borde. Esto se debe probablemente a que durante la solidificación y enfriamiento de la fundición de las partículas de SiC en la matriz de aleación de magnesio, espontáneamente los bordes de

estas partículas han desarrollado un diferencia de potencial electroquímico, por lo que en la mayoría de casos, es esta la zona afectada en donde comienza la corrosión.

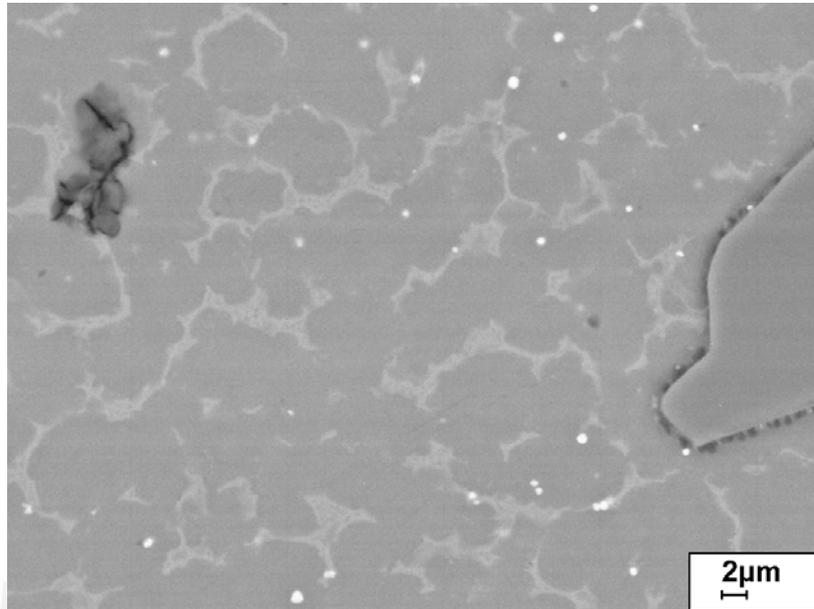


Figura 3.16. Microfotografía en el SEM del área de reacción del AZ91HP recubierto con SiC usando dispersión con láser, después de 15 minutos en solución salina al 1%.

Sin embargo no se encuentra ningún orden específico en la localización de la corrosión por picadura en la zona de reacción.

Luego de 46 minutos de inmersión completa de la aleación AZ91 HP en una solución de cloruro de 0.1 % de NaCl; se presentan los siguientes resultados (Figura 3.17), en donde como es predecible se presenta un mayor ataque de los cloruros en el sustrato así como en el área de reacción.

En la figura 3.17.a, se observó como la corrosión por picadura se genera en toda el área: sustrato y área recubierta; en la figura 3.17.b, se presenta con mayor detalle una picadura en el sustrato.

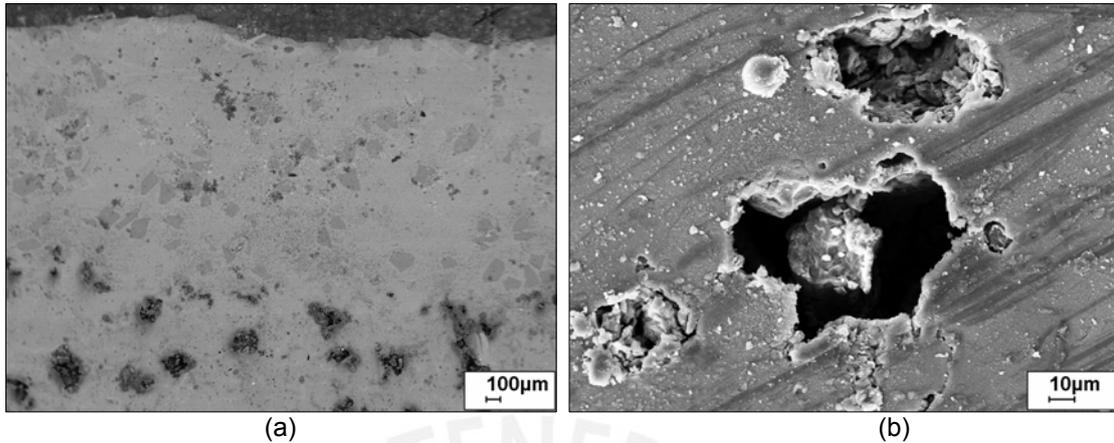


Figura 3.17. Microfotografías de AZ91 HP, con recubrimiento con SiC por dispersión por láser, después de 46 minutos de inmersión en un solución de 1% de NaCl, realizada en el SEM: a) de una vista general de la aleación; b) picadura por corrosión en el sustrato del mismo material.

b AZ31 con recubrimiento de SiC por dispersión con láser

La aleación de magnesio AZ31 a diferencia de AZ91 HP, posee menor porcentaje en peso de Aluminio en su composición química, entonces se puede pensar en una menor resistencia contra la corrosión, sin embargo posee igual cantidad de Zinc, lo que significa que se contrarresta de igual forma el efecto de las impurezas. En este ensayo también se utilizó un electrolito de solución salina (NaCl) de 1% en peso durante un tiempo de inmersión único de 15 minutos, (figura 3.18).

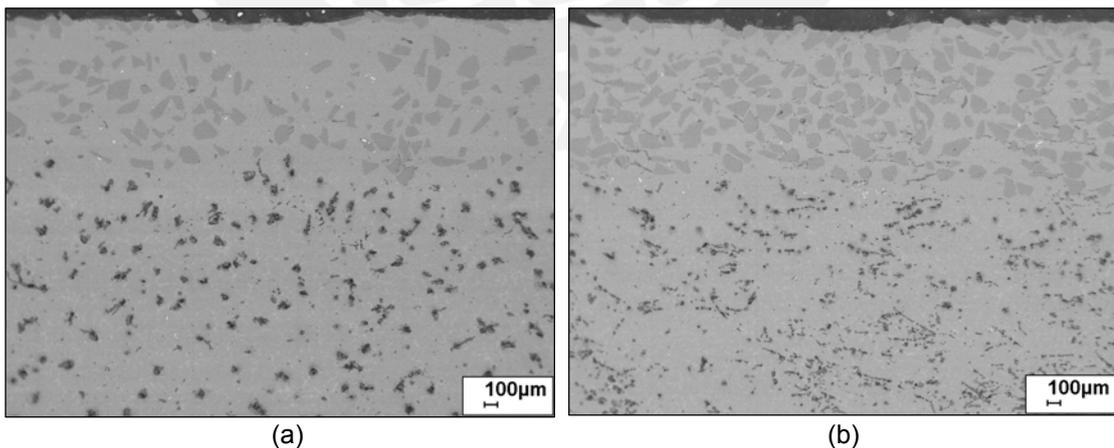


Figura 3.18. Microfotografías realizadas en el SEM de las vistas generales de las muestras de aleación de magnesio AZ31 recubiertas con partículas de SiC usando dispersión por láser después de 15 minutos de ensayo de inmersión en una solución acuosa de NaCl al 1%: a) muestra en la que se utilizó una menor cantidad de capas para el recubrimiento (30%); b) muestra en la cual se han realizado un mayor número de capas durante el recubrimiento del sustrato (50%).

En la figura 3.18, también se puede observar la diferencia de porcentaje en la cantidad de partículas de SiC en el recubrimiento y como esta afecta a la resistencia del ataque de la corrosión. En la figura 3.19 realizada en el SEM, se observa la ubicación de la corrosión en forma de picadura en la zona de recubrimiento, la cual se manifiesta en forma de líneas entre las partículas de SiC, este comportamiento se debe a las capas que se originan por el recubrimiento del material por el método de dispersión por láser.

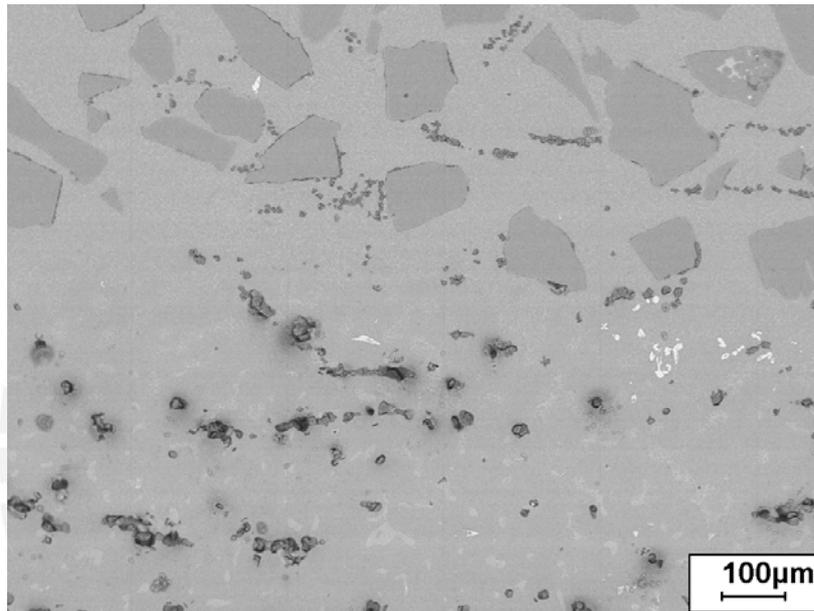


Figura 3.19. Microfotografía de la interfase, sustrato y zona de reacción de la aleación AZ31 con recubrimiento de SiC (50%) usando dispersión por láser, realizadas en el SEM después de 15 minutos de inmersión en una solución salina de 1%.

c AZ31 con recubrimiento de Zinc por rociado de gas frío

En esta aleación de magnesio el recubrimiento de Zinc es aplicado mediante rociado de gas frío. Para esta muestra, la experimentación se realizó en una inmersión intermitente de 15, 30 y 60 minutos en una solución acuosa de 1% de NaCl y su posterior análisis en microscopio óptico. En la figura 3.20.a, se presenta al material sin presencia de corrosión, en donde se encuentran las tres zonas que se analizan a lo largo de este capítulo; sin embargo en la zona de reacción, que queda expuesta al medio ambiente (superior), se puede observar que es muy irregular presentando una superficie porosa; esto es consecuencia de las burbujas originadas al utilizar el método de recubrimiento con gas. En la figura 3.20.b, se muestra la misma área presentada en la parte (a) después de 60

minutos en una solución de cloruros de 0.1 % de NaCl, en la figura 3.20.c, se muestra las muestras en el SEM, donde se presenta el ataque puntual de la corrosión solamente en el sustrato, lo que demuestra un buen comportamiento del recubrimiento en la solución salina.

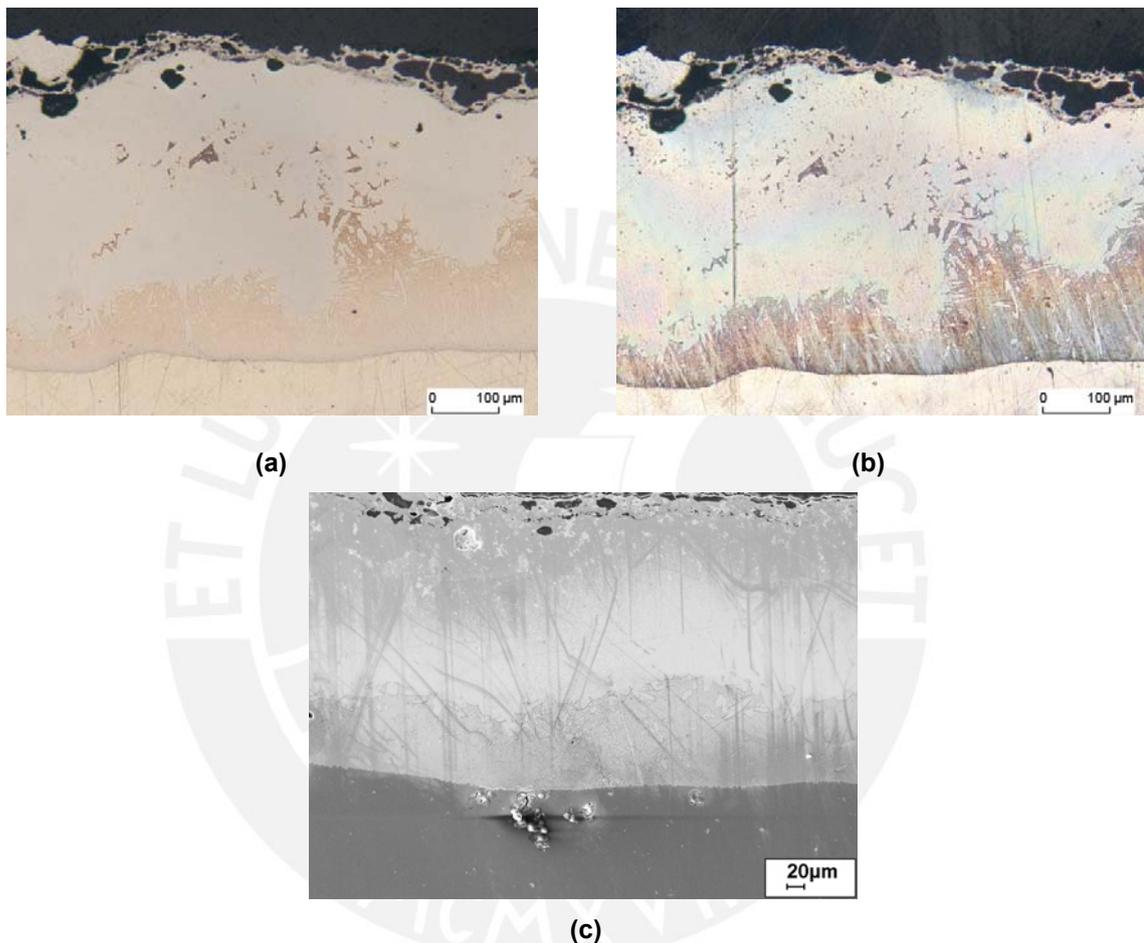


Figura 3.20. Fotografías de la aleación de magnesio AZ31 con recubrimiento de Zinc usando rociado por gas frío: a) en el Microscopio Óptico en su estado inicial, es decir sin presentar corrosión alguna; b) en el Microscopio Óptico después de 60 minutos de inmersión en una solución salina de 1% de concentración; (c) en el SEM después de 6 minutos de inmersión.

d AM20 con recubrimiento de Zinc por rociado por arco

La aleación de magnesio AM20 posee en su microestructura un porcentaje en peso de 2% de aluminio y menos de 1% de manganeso, además ha sido recubierto usando el método de rociado térmico por arco eléctrico usando zinc como material de aporte. Al someterlo en una prueba de inmersión intermitente en solución de cloruros de NaCl al 1% se obtuvieron los siguientes datos. Los tiempos de inmersión fueron 15, 30 y 60 minutos.

Como se puede observar en la figura 3.21, la corrosión se presenta en forma de picadura (*pitting corrosion*) en el sustrato.

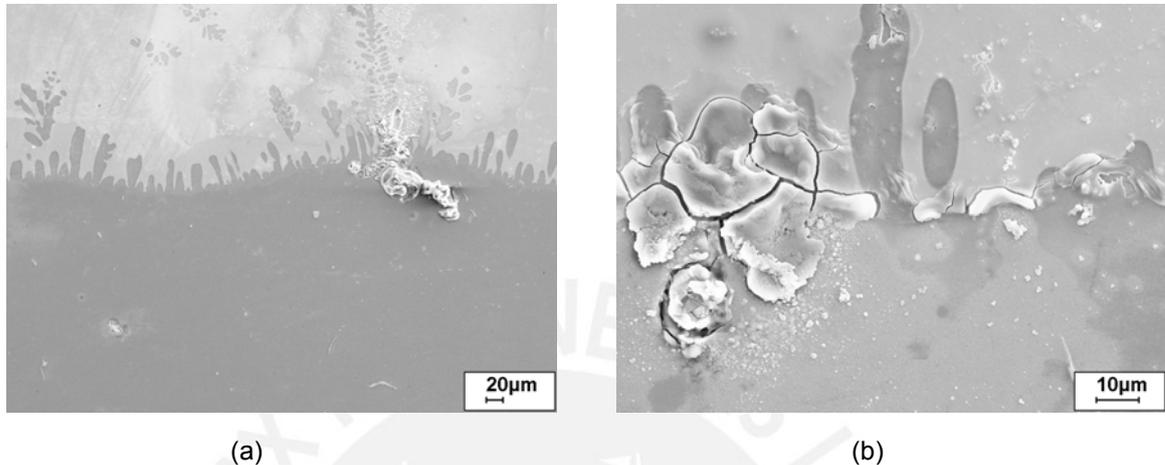


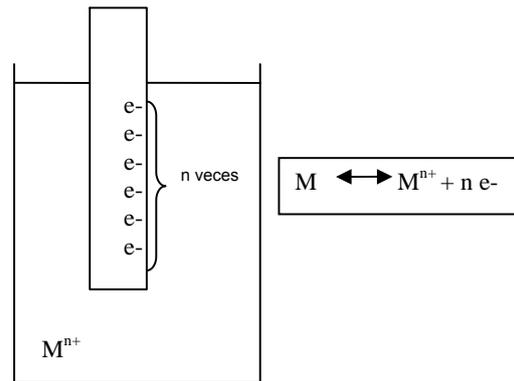
Figura 3.21. Microfotografías en el SEM de AM 20 con recubrimiento de Zinc por rociado por arco eléctrico, después de 60 minutos en la prueba de inmersión de NaCl de 1%: a) Vista del general de la muestra; b) corrosión por picadura en la interfase.

Este comportamiento es similar en el epígrafe anterior en donde se puede observar que en ambos casos la resistencia del recubrimiento de Zinc es superior a la del sustrato, lo cual favorece la resistencia a la corrosión del componente.

3.2.2 Reacción química del material frente a la corrosión

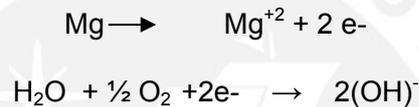
La corrosión es una reacción electroquímica espontánea de un material con su medioambiente como resultado de reducir su energía libre. La presencia simultánea de agua (electrolito) y oxígeno (oxidante) aumentan la velocidad de la corrosión ^[27] ^[28]. En los ensayos de los materiales AZ91 HP, y AZ31 con partículas de SiC usando dispersión por láser, se sometieron a una solución de cloruros de 0.1 % de NaCl, en todos los casos, presentando un comportamiento particular, esto es, la aparición excesiva de burbujas durante la inmersión, variando el aspecto transparente del electrolito a agua turbia lechosa. Esta reacción se puede demostrar que es anódica, debido a los datos tomados en las pruebas, ya que en todos los casos, se observa un notorio ataque inicial en la matriz y luego en el recubrimiento.

Visto de una manera general se puede representar de la siguiente manera:



Esquema 3.1. Esquema general de la corrosión

Entonces teniendo aleaciones de magnesio, la reacción de oxidación responsable del efecto de las burbujas durante la inmersión es:



Esto se puede observar claramente en el comportamiento de la superficie de la aleación luego de la inmersión en el electrolito, es decir, se observa como el Oxidrilto de Magnesio (MgOH), se encuentra en el área del material en forma de pequeñas líneas claras en la superficie (figura 3.22).

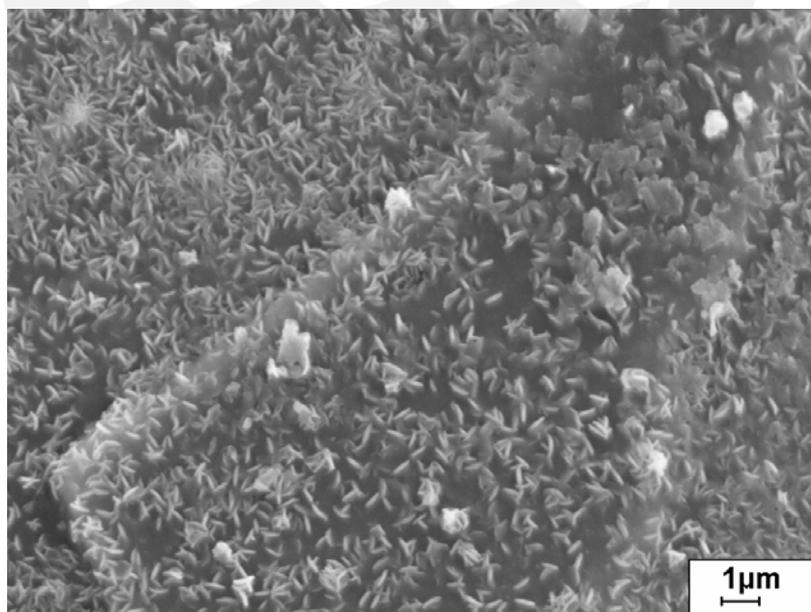


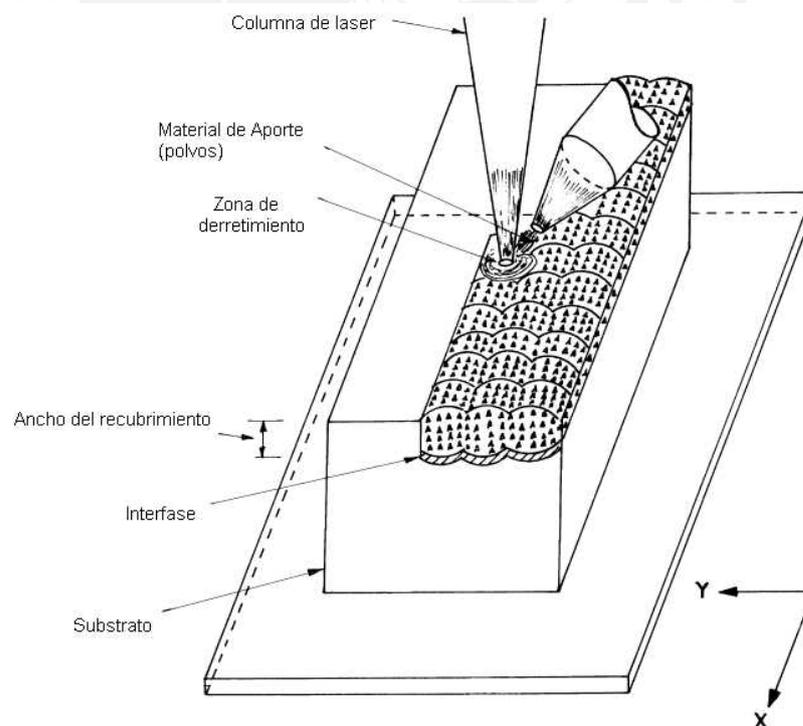
Figura 3.22. Microfotografía realizada en el SEM, de la aleación AZ91HP después de 46 minutos de inmersión en una solución salina de 1% de concentración.

3.2.3 Dependencia entre la corrosión y la forma de recubrimiento

En los resultados del ensayo con el material AZ31 recubiertas con partículas SiC por dispersión por láser, se ha observado la forma del ataque de la corrosión dependiendo de la forma de recubrimiento del material. Esto se refiere que las líneas de corrosión presentadas en el área de recubrimiento dependerán del porcentaje de traslape de las pista de láser usadas en el recubrimiento.

Durante la aplicación del recubrimiento se produce la refusión del material base incorporándose a ella en su superficie las partículas de SiC previamente dispersadas en forma de polvo, estas al enfriarse han generado la formación de un constituyente eutéctico, lo que genera la presencia de corrosión,

En el esquema 3.2, se explica como es que se realiza el recubrimiento en el material utilizando el método de dispersión, en donde la corrosión sigue el camino de las líneas como si dibujaran la huella de los traslapos.



Esquema 3.2. Esquema del procedimiento de recubrimiento de dispersión por láser.

3.2.4 Ventajas del Zinc en el material.

El Zinc tiene la propiedad de contrarrestar la mala resistencia a la corrosión debido al efecto de las impurezas por cantidades pequeñas de hierro, cobre y níquel ^[14]. En las muestras de AZ31 recubiertas con Zinc usando rociado con gas frío se presenta la superficie superior con porosidades, propias del método empleado (*cold gas spray*).

Al existir estas fallas en la superficie, la corrosión atacaría con mucha mayor facilidad y en forma más localizada, sin embargo muestra una mejor resistencia a la corrosión. Esto se debe al aumento de Zinc como material de aporte, que favorece a la resistencia contra la corrosión, a pesar de que presenta mayor cantidad de defectos. Esto queda comprobado en los resultados del micro análisis (figura 3.23), en donde la zona de reacción presenta un menor ataque de la corrosión.

Sin embargo también se puede observar que ésta zona presenta un menor porcentaje de oxígeno producto de las reacciones electroquímicas luego de la inmersión del material, observándose una mayor concentración de este elemento en el sustrato debido a la presencia de los productos de corrosión.

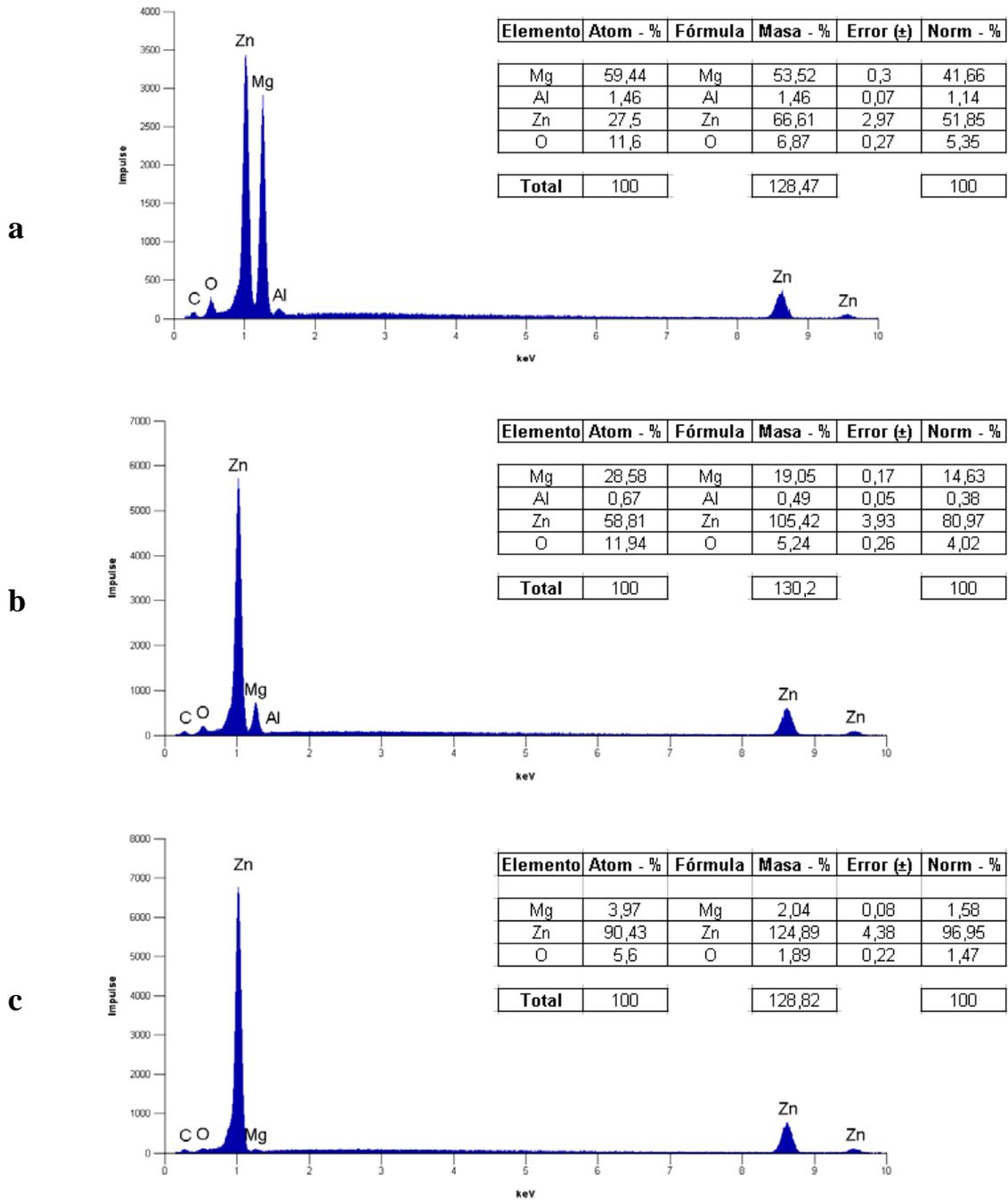


Figura 3.23. Análisis en el espectroscopio de rayos X en el laboratorio SEM en donde se obtuvo los resultados en: a) sustrato, b) Interfase c) Zona de reacción (área rica en Zinc), de la aleación de magnesio AZ31 con recubrimiento de Zinc usando rociado por gas frío, después de 60 minutos de inmersión en una solución salina de 1% de concentración.

3.2.5 Necesidad de la recristalización

En las pruebas de inmersión en la aleación de magnesio AM20, como sería lógico pensar, presentaría un comportamiento más débil frente a la corrosión con respecto a los dos materiales antes analizados (AZ91 y AZ31), debido a presentar un menor porcentaje de Aluminio y Zinc (tabla 2.1 – pág. 15), sin embargo muestra una mejor reacción frente al ataque de la corrosión debido a que se le ha practicado una recristalización, lo cual incrementa una mejor protección en una solución de cloruros. Al presentar una estructura recristalizada en el recubrimiento, se reduce la formación de las micropilas galvánicas por presencia de zonas fuertemente deformadas (con alta densidad de dislocaciones), por esto, la corrosión se produce en forma de picadura en el sustrato.

3.3 Estudio de los costos de aplicación de los recubrimientos empleados

3.3.1 Introducción

Es interesante el desarrollo que está surgiendo actualmente en la investigación de los diversos tipos de recubrimientos que existen y como pueden ser utilizados dependiendo el metal base (sustrato) y el área en el cual serán utilizados.

Para la protección de cerámicas estructurales, compuestos C-C y sustratos metálicos, se pueden obtener recubrimientos cerámicos que a su vez protejan a aquellos de los ambientes altamente oxidantes y corrosivos, reduzcan la fricción y mejoren el desgaste de las estructuras subyacentes.

Las aleaciones de magnesio son materiales con buenas propiedades ambientales debido a que son reciclables, sin embargo son susceptibles a la corrosión. Una manera fácil de prevenir su corrosión es recubrir el sustrato del magnesio para evitar el contacto con el medio ambiente.

Muchos recubrimientos son empleados como barrera protectora contra el medio ambiente, como una película de TiN (nitruro de titanio), película de Cr (cromo), película de CrN (nitruro cúbico de cromo), película de Ni (níquel) y película de Cu (cobre) ^[29].

Se ha explicado las diversas técnicas de recubrimiento en las aleaciones de magnesio y las que se han utilizado en este estudio, como son rociado térmico y revestimiento por láser.

La tecnología de rociado térmico ofrece una variedad de técnicas para la deposición de un gran rango de recubrimientos funcionales designados por ambiente específicos. La principal ventaja de estas técnicas es la aplicación de recubrimientos con propiedades completamente diferentes del material del sustrato. Las propiedades del revestimiento por rociado están en función de la temperatura de las partículas rociadas y la velocidad de impacto con el sustrato (figura 3.24), especialmente un incremento en la cinética de estas partículas favorece a la adhesión y cohesión del revestimiento ^[30].

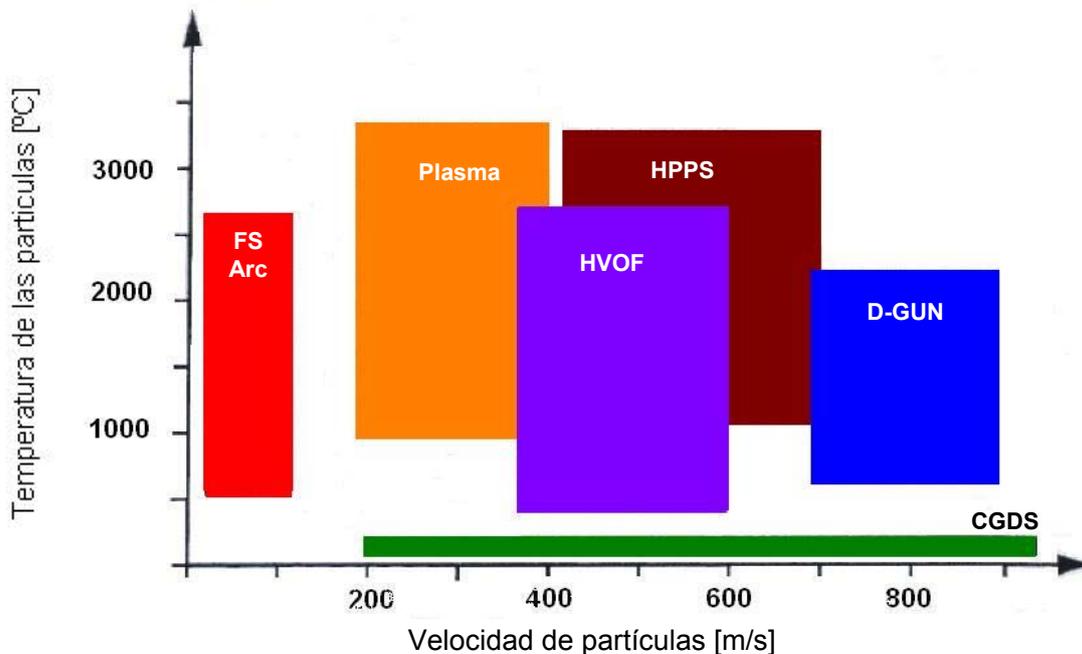


Figura 3.24 Temperatura y velocidad de la partícula en los diferentes métodos de rociado, donde: FS Arc: Rociado de Arco flameado (*Flame Spray Arc*); HVOF: alta velocidad de oxi-combustible (*High Velocity Oxy-Fuel*); HPPS: Proceso de alto rociado de plasma (*High Plasma Process Spray*); CGDS: Rociado dinámico de gas frío (*Cold Gas Dynamic Spray*); D-Gun : Arma de detonación (*Detonation Gun*).

3.3.2 Descripción de los Equipos

En éste estudio se presentaron aleaciones de magnesio recubiertas con SiC y Zinc, realizadas usando las técnicas de dispersión por láser, rociado por arco y gas frío, respectivamente. Para analizar sus ventajas con respecto a los costos es necesario presentar los equipos necesarios para obtener estos recubrimientos, además de tener una mejor visión de la última tecnología usada en el área de recubrimientos.

Sistema convencional de tecnología de rociado y jet (figura 3.25)

- Sistema de rociado llameante de polvo CastoDyn2000.
- sistema de rociado por arco OSU
- sistema de rociado por flama GTV12 E

Datos técnicos:

- Peso máximo del componente: 40 kg.
- Materiales de revestimiento: metales de cerámica, MMCs CMCs.
- Capas compuestas: materiales metálicos y cerámicos ($T_m < 3.000\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Figura 3.25. Planta de rociado térmico por arco.

Rociador de plasma al vacío - *Vacuum plasma spraying (VPS)/TPCVD* (figura 3.26)

- Fabricante de la hornilla: Sulzer Metco
- Dimensión máxima para las superficies revestidas: 250 milímetros
- Dimensiones máximas de la unidad de la construcción: 350 milímetros
- Peso componente máximo: 20 kilogramos
- Revestimiento de materiales: Metales, de cerámica, cristales, MMCs, CMCs
- Capas compuestas: o VPS: especialmente metales oxidación-sensibles (Ti, TA, W,...), de cerámica fusible, Composite, capa semi calificada agrupa o TPCVD: diamante, SiC, Silicio-C-n, Silicio-B-C-n, B-C-N
- Espectroscopia dentro de la gama entre 250 y 800 nanómetro para detectar la especie animada (análisis espectrográfico)
- Caracterización del excedente de las condiciones de proceso localmente disolvió la espectroscopia (resolución temporal: > 1 ms)



Figura 3.26. Rociado de plasma al vacío para partículas de SiC.

3.3.3 Costos de los métodos de recubrimiento

Conociendo los métodos y técnicas de recubrimiento se debe analizar los costos de cada uno, utilizando como material de revestimiento al Zinc y a las partículas de cerámica SiC. Se toma como referencia los costos en la Universidad Tecnológica de Chemnitz Alemania (Mayo – 2007), lugar en donde se ha realizado este estudio y se especializa en el área de materiales.

Costo del kW/h es 0,30 euros
Costo del Zinc = 20 euros/kg.

Costos		kW	Euros/h	
Preparación	Muestra		100	
	Maquina		100	
	Robots		100	
Costo Total				300
SiC	Boquilla			1800
	Planta	Refrigerante	55	
		Extractor	100	
		Robot	20	
		Total	175	52,5
	Recubrimiento			500
	Especialista			150
	Costo Total			2502
				2802 euros / h
Zinc	Arco	30		9
			30	
		kg.		600
	Material Lente			150
	Costo Total			759
				1059 euros / h

Sin embargo se debe resaltar que, dependiendo de las características mecánicas, así como de la responsabilidad de las funciones de la pieza, se realiza la magnitud de la altura del recubrimiento.

Conclusiones

1. Sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio sin recubrimiento

1.1 Conclusiones de los ensayos electroquímicos

Ya que la corrosión de los materiales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación lógica para medir la corrosión sería mediante métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos para la protección contra la corrosión requieren de un cambio en el potencial electroquímico del metal para prevenir o al menos disminuir su disolución. La protección catódica, en este sentido, es un tipo de protección (electroquímico) contra la corrosión, en el cual el potencial del electrodo del metal en cuestión se desplaza en la dirección negativa. Los siguientes puntos se han enfatizado:

- En las pruebas con magnesio y sus aleaciones, así como en sus recubrimientos es necesario experimentarlos en tiempos largos (mayormente durante días), ya que a pesar de que el magnesio se corroe casi inmediatamente después de sumergirlo en una sustancia salina (por su bajo potencial electroquímico, éste necesita un mayor tiempo para alcanzar una cierta estabilidad electroquímica con su medio.
- Una limitación en las pruebas electroquímicas es el cumplimiento necesario de tres factores: una implementación adecuada del ambiente, una buena preparación de la superficie a estudiar y el evitar las perturbaciones mecánicas. Es entonces que los resultados obtenidos en el laboratorio suelen ser más acertados que los practicados en el campo de trabajo.
- En las curvas de polarización se observa un desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) a mayores potenciales (más positivos) conforme se incrementa el tiempo de inmersión previa, esto es debido a la transferencia de electrones que se da durante la inmersión, así como a la capa protectora que forma el magnesio espontáneamente. Mientras que en las pruebas de OCP, estos cambios experimentados en el E_{corr} fueron menos pronunciados debidos a los tiempos más cortos de ensayo.

1.2 Conclusiones de los ensayos de inmersión

- En las curvas de polarización, los valores de E_{corr} se vuelven más positivos cuanto mayor ha sido el tiempo de inmersión previo en el electrolito. Así también se observa en AZ31 y AM20, el desplazamiento de la curva para un tiempo de 24 horas es más pronunciado que el AZ91, la razón es que tanto el AM20 como el AZ31 crean una película de productos superficiales más densa en comparación con el AZ91 debido a la composición química de cada material, especialmente de los elementos con mayor aleación en cada material como son el aluminio y el zinc.
- En los resultados de las diferencias de los pesos en el ensayo de inmersión salina, se observa la presencia de la capa protectora porosa NOF que resulta mayor que el desprendimiento de material por causa de la corrosión por picadura
- Una diferencia interesante durante el análisis de los resultados es que los ensayos de inmersión son generalmente acelerados, es decir, el medio de inmersión es mucho más agresivo que el medio donde trabaja el material en circunstancias normales, mientras que los ensayos electroquímicos son mucho más sensibles y permiten investigar el comportamiento del material en el mismo medio en donde se utiliza. Mientras que los ensayos en niebla salina permiten ver la resistencia del material a proyecciones de agua de mar.
- En el ensayo de inmersión, se presenta un problema operativo. La resina de color es “conductora” es decir probablemente tenga partículas de Cu o grafito en su composición. Al momento de sumergir la muestra en la solución corrosiva, se producirá un par galvánico muy fuerte entre la aleación de Mg y la propia resina, acelerando la corrosión de la aleación objeto de estudio.

2. Sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones con recubrimiento

Las conclusiones de las pruebas de inmersión son las siguientes:

- Se debe de evitar tensiones en el material de tal forma que quiebren la capa de recubrimiento y se produzca una corrosión interna ya que el substrato posee un comportamiento anódico frente a la corrosión.

- Durante el recubrimiento de dispersión por láser, es recomendable evitar realizar el mayor número de traslapes al realizar el recubrimiento para así evitar una mayor cantidad de diferencias de potencial en la zona de reacción.
- La zona rica en Zinc presentó una buena resistencia a la corrosión, mejorada especialmente por la acción del par galvánico formado entre la capa y la matriz.
- El recubrimiento de Zinc presenta un mejor comportamiento ante la corrosión usando el método de inmersión en una solución con cloruros de 1% de NaCl, con respecto a la dispersión por láser usando partículas de cerámica de SiC.
- Para poder hacer un mejor y más acertado análisis del comportamiento de los recubrimientos en aleaciones de magnesio frente a la corrosión, estudiados en esta tesis, es necesario realizar también las pruebas electroquímicas correspondientes.
- Como resultado de los ensayos de corrosión, se observaron dos diferentes formas de ataque de éste: por picadura y corrosión filiforme presente en la aleación AM20; sin embargo, dependiendo de la composición química y del comportamiento durante los ensayos de cada aleación, arroja como resultado de una mejor reacción, la aleación de magnesio AZ91 recubierto con SiC por dispersión con laser.
- Para el recubrimiento con zinc, tanto por rociado térmico por arco y gas frío, la mayor desventaja que presentó fue el acabado superficial ya que esto genera corrosión localizada, a pesar que por sus costos son aproximadamente la mitad del costo si se realiza el recubrimiento con SiC por dispersión con laser.

Recomendaciones

Es recomendable que las pruebas electroquímicas con el sistema ECMC, se realicen en un ambiente acuoso, es decir, la superficie próxima al área a analizar necesita estar sumergida en el electrolito; si esto no es posible, el potenciómetro arroja resultados incorrectos.

Además es necesario que el electrodo del sistema ECMC, se encuentre (en su interior) lleno de KCl (Cloruro de Potasio), puesto que ésta sustancia es la que permite al electrodo poder enviar las señales de voltaje según el comportamiento del material con respecto a la corrosión.



Referencias

1. H.H. Uhlig, "Uhlig's Corrosion Handbook" 2da ed., Editorial John Wiley & Sons, Londres, 2000.
2. "News Corrosion Cost", Web: <http://www.corrosioncost.com/home.html>, enero 2007.
3. "Revista Ciencia Hoy en línea", Volumen 14 No 82, Web: <http://www.cienciahoy.org.ar/ln/hoy82/hormigon.htm>, Agosto / Septiembre 2004.
4. Peter Tscheliesnig, "Detection of Corrosion attack on oil Tankers by means of Acoustic Emission", Institute for Technical Physics, TÜV Austria, Viena Austria, Nov 2006 , Web: <http://www.ndt.net/article/apcndt2006/papers/07.pdf>, Enero 2007
5. La Catástrofe del Prestige, Web: <http://www.deisidro.com/photopress/prestige/>, enero 2007.
6. GreenPeace España Noticias, Web: <http://www.greenpeace.org/espana/>, enero 2007.
7. Song-Guangling, "The corrosion performance of anodised magnesium alloys", University of Queensland, Brisbane, Australia, Elsevier, 2006.
8. Group BMW, "Anual Report 2004", Bayerische Motoren Werke, 2005, p 22.
9. "Aleaciones de Magnesio en la fabricación", Web: www.textoscientificos.com, diciembre 2006
10. KTM knowledge, "Heat Treating of Magnesium alloys", Web: <http://www.key-to-metals.com/Article93.htm>, enero 2007
11. ASM International, *CORROSION, Volume 13 - 9th Edition Metals Handbook*. (1992). Capítulo 6: Corrosion of Magnesium and Magnesium Alloys, p 1954.
12. Efectos del Medio Ambiente en la conservación de bienes y equipos metálicos, Web: http://www.jovenclub.cu/libros/Libros_3/ciencia3/121/htm/sec_5.htm, febrero 2007
13. Youngjum Zhang, "Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution", Institute of Materials Science and Technology, Shangai, China, 2005, Editorial Elsevier Science, Oxford, ROYAUME-UNI (1961) p 2816 - 2831. .

14. 2007 Maria Lucía Nascimento, "Electrochemical Characterization of magnesium and wrought magnesium alloys", International Journal of Materials Research, 2006, p 1586 - 1593 .
15. Weber, C.R.; Knörnschild,G. And dick,L.F.P. Acta Microscopica, "Microcharacterization of Corrosion Products on Magnesium and on the AZ91HP alloy by Raman Spectroscopy and SEM-EDS", Volumen 12, Suplement C, XIX Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis, September 2003.
16. Gamry Instruments, "Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement", 1997 – 2005, revised 2006, USA, Web: http://www.gamry.com/App_Notes/DC_Corrosion/GettingStartedWithEchemCorrMeasurements.htm, Febrero 2007
17. Centro de Tecnología Electroquímicas (Cidetec), "Hoja informativa de corrosion", N° 3, España, Mayo 2004.
18. A.R.Phani, "Enhanced corrosion resistance by sol-gel-based ZrO₂-CeO₂ coatings on magnesium alloys", Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique, Neuchatel, CH; EADS Deutschland, München, 2005, p 77
19. H. Herman and S. Sampath, "Thermal Spray Coating", Department of Materials Science and Engineering, State University of New York, 2006, Web: <http://www.matscieng.sunysb.edu>.
20. National Thermo spray Inc, <http://www.hvof.com/hvof.htm>, enero 2007.
21. Gordon England, "Thermal spray coatings", Inglaterra, Web: <http://www.gordonengland.co.uk/xcoldspray.htm>, enero 2007.
22. ASM International, "Corrosion", *Volume 13 - 9th Edition Metals Handbook*. (1992). Capítulo 3: Corrosion Testing, p 473.
23. Materials Evaluation and Engineering, Inc., "handbook of Analytical Methods for Materials", Plymouth, 2001.
24. Ibendorf & Co., "ECMC, Elektro-Chemische Minicell ECMC-Mess_System", Ingenieur und Vertriebsges, mbH, Berlin.
25. Samuel A. Bradford, "Corrosion Control", Editorial Van Nostrand Reinhold, New York, 1993, p 29-30.
26. Textos Cientificos.com, "Aleaciones de Magnesio", Web: <http://www.textoscientificos.com/quimica/magnesio/aleaciones>, Noviembre 2006

- ASM International, *CORROSION, Volume 13 - 9th Edition Metals Handbook*. (1992). Capítulo 2: Localized corrosion Alloys, p 246.
27. Javier Ávila / Joan Genescá , “ Mas alla de la herrumbre”, http://www.jovenclub.cu/libros/Libros_1/ciencia2/09/htm/SEC_7.HTM, octubre 2006
- ASM International, *CORROSION, Volume 13 - 9th Edition Metals Handbook*. (1992). Capítulo 3: Laboratory testing, p 493 – 498.
28. Lentech, “¿Por qué es importante el oxígeno disuelto en el agua”, Web: <http://www.lenntech.com/espanol/Por-que-es-importante-el-oxigeno-disuelto-en-el-agua.htm>, febrero 2007.
29. Bing-Lung Yu, “Sacrificial Mg film anode for cathodic protection od fie cast Mg-9 wt.% Al-1 wt.%Zn alloy in NaCl aqueos solution“, departament of Materials Engineering, National Chung Hsing University Taiwan, Scripta Materialia 54 (2006), p 1253 – 1257.
30. Fr.-W. Bach, “Properties of light metal matriz composite caoatings sprayed by gas-detonation on Al-, Mg- alloys“, University of Hannover, Germany, p 63 – 72.