

# Comportamiento a la corrosión electroquímica de aleaciones MgAl con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp mediante proyección térmica<sup>(\*)</sup>

A. Pardo\*, S. Feliu Jr.\*\*, M.C. Merino\*, M. Mohedano\*, P. Casajús\* y R. Arrabal\*

## Resumen

Se estudia, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en solución 3,5 % NaCl, la protección frente a la corrosión de aleaciones Mg-Al recubiertas por proyección térmica con materiales compuestos Al/SiCp. Se varió la fracción de volumen de las partículas de SiC (SiCp) entre 5 y 30 %. Los recubrimientos efectuados por proyección térmica revelan un elevado número de microcanales, en la vecindad de las partículas de SiC, que facilitan la penetración del electrolito originando procesos de corrosión galvánica en los sustratos de las aleaciones de magnesio. Un tratamiento posterior mediante la aplicación de una presión en frío reduce el grado de porosidad de los recubrimientos y mejora la unión, tanto entre el sustrato y el recubrimiento como entre las partículas de aluminio y SiC, mejorando la resistencia a la corrosión de las aleaciones recubiertas. La efectividad de los recubrimientos disminuye ligeramente con la adición de SiCp cuando se comparan con los mismos recubrimientos de aluminio sin refuerzo.

## Palabras clave

Aleaciones de magnesio; Recubrimientos de materiales compuestos; Corrosión; Proyección térmica.

## Electrochemical corrosion behaviour of Mg-Al alloys with thermal spray Al/SiCp composite coatings

## Abstract

The corrosion protection of Mg-Al alloys by flame thermal spraying of Al/SiCp composite coatings was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy in 3.5 wt.% NaCl solution. The volume fraction of SiC particles (SiCp) varied between 5 and 30%. The as-sprayed Al/SiCp composite coatings revealed a high number of micro-channels, largely in the vicinity of the SiC particles, that facilitated the penetration of the electrolyte and the subsequent galvanic corrosion of the magnesium substrates. The application of a cold-pressing post-treatment reduced the degree of porosity of the coatings and improved the bonding at the coating/substrate and Al/SiC interfaces. This resulted in improved corrosion resistance of the coated specimens. The effectiveness of the coatings slightly decreased with the addition of 5-30 vol.% SiCp compared with the unreinforced thermal spray aluminium coatings.

## Keywords

Magnesium alloys; Composite coatings; Corrosion; Thermal spraying.

## 1. INTRODUCCIÓN

Debido tanto a su bajo peso como a sus interesantes propiedades, las aleaciones de magnesio son susceptibles de ser usadas en aplicaciones de ingeniería, especialmente en la industria aeroespacial y, en general, en todas las industrias de transporte<sup>[1]</sup>. Sin embargo, el uso del magnesio y sus aleaciones está limitado por su pobre resistencia a la corrosión. En la actualidad, la prevención de la corrosión del

magnesio es de máxima importancia. Entre las diferentes opciones disponibles (composición de la aleación, diseño, etc.), los recubrimientos protectores pueden ser una buena opción para poder resolver este problema<sup>[2-9]</sup>.

El aluminio tiene la ventaja de tener mayor resistencia a la corrosión, en ambientes naturales, que el magnesio. Por otra parte, el aluminio es un metal ligero de relativo bajo coste y reciclable. Por tanto, la deposición de aluminio mediante proyección térmica

<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 23 de junio de 2009 y aceptado en su forma final el día 26 de noviembre de 2009.

\*Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid, España.

\*\* Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CSIC, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España. Tel: 34 1 3944348; Fax: 34 1 3944357. E-mail: [anpardo@quim.ucm.es](mailto:anpardo@quim.ucm.es).

puede constituir una vía sencilla para la protección frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio<sup>[10-14]</sup>.

Considerando el interés de mejorar, tanto la resistencia al desgaste como a la corrosión de recubrimientos metálicos, en el presente trabajo se estudia el comportamiento a la corrosión de varios recubrimientos de aluminio reforzados con SiCp. Este tipo de partículas fueron elegidas debido a su elevada dureza, relativa baja densidad y bajo coste.

En estudios previos con recubrimientos de aluminio sin adición de refuerzo<sup>[15 y 16]</sup>, la aplicación de un tratamiento posterior mediante presión en frío demostró ser una herramienta efectiva para mejorar la protección frente a la corrosión de los recubrimientos efectuados por proyección térmica. Sin embargo, la adición de SiCp, más rígido que el polvo de aluminio, puede dificultar el proceso de compactación durante el tratamiento posterior<sup>[17 y 18]</sup>. Adicionalmente, puede producirse el ataque localizado por corrosión en la intercara matriz/refuerzo; en particular, en soluciones aireadas conteniendo iones cloruro<sup>[19-25]</sup>, donde la presencia de SiCp tiende a deteriorar la resistencia a la corrosión de la matriz de aluminio<sup>[22-25]</sup>.

En este estudio, se evalúa la influencia de la adición de SiCp (5-30 % vol.) en la capacidad de protección frente a la corrosión de recubrimientos de Al/SiCp depositados sobre aleaciones comerciales Mg-Al.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales ensayados

La composición química de las aleaciones ensayadas (AZ31, AZ80 y AZ91D) se muestra en la tabla I. Se usó magnesio sin alear como material de referencia. El magnesio sin alear y la aleación AZ31 se fabricaron mediante procesos de forja mientras que las ale-

aciones AZ80 y AZ91D se fabricaron por moldeo. Todos los materiales fueron suministrados por Magnesium Elektron Ltd.

### 2.2. Recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp

Con objeto de mejorar la adhesión de los recubrimientos, las superficies de las aleaciones fueron previamente granalladas con corindón de 1 mm de diámetro. Se utilizó polvo de aluminio con un tamaño medio de partícula de 125 µm (Castolin: 99,5 % Al) mezclado en un molino de bolas a 225 rpm durante 30 min con 5, 15 and 30 % vol. de SiCp con una estructura  $\alpha$ -SiC 6H y un tamaño medio de partícula de 52 µm (intervalo 31,1-83,1 µm). Las partículas SiCp fueron suministradas por Navarro S.A. Después del proceso de mezcla, los materiales compuestos Al/SiCp fueron aplicados sobre la superficie de los substratos de las aleaciones de magnesio mediante una pistola de proyección Castolin (modelo DS8000 con un módulo SSM40), que provee una potencia térmica de 28 kW mediante la mezcla de oxígeno a 4 bar y 2000 l h<sup>-1</sup> con acetileno a 0,7 bar y 1.800 l h<sup>-1</sup>. Los parámetros principales usados fueron: distancia de proyección de 20 cm, llama neutra (*i.e.* cantidades equilibradas de oxígeno y acetileno para obtener la combustión completa) y una velocidad de desplazamiento transversal de la pistola sobre las superficie de las muestras de 150 cm min<sup>-1</sup>. La velocidad de alimentación fue de ~ 1.0 g s<sup>-1</sup> y la velocidad media de proyección de partículas fue 300 m s<sup>-1</sup>. Con objeto de reducir el grado de porosidad de los recubrimientos se realizó un tratamiento posterior de consolidación mediante la aplicación de una presión de 32 MPa durante 3 min a temperatura ambiente. Todos los ensayos se realizaron por duplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

**Tabla I.** Composición química de las aleaciones ensayadas.

*Table I. Chemical composition of alloys tested*

Material	Composición química (% masa)									
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Ca	Zr	Others
Mg (99 %)	0,006	0,014	0,03	0,019	0,001	0,004	<0,001			
AZ31	3,1	0,73	0,25	0,02	<0,001	0,005	<0,001	<0,01	<0,001	<0,30
AZ80	8,2	0,46	0,13	0,01	<0,001	0,004				<0,30
AZ91	8,8	0,68	0,30	0,01	<0,001	0,004	<0,008			<0,30

## 2.3. Caracterización microestructural

Para la caracterización metalográfica de las muestras con recubrimiento, se prepararon secciones transversales mediante desbaste húmedo con sucesivos papeles abrasivos de carburo de silicio desde P120 a P2000, seguido de un pulido final con pasta de diamante de 0,1  $\mu\text{m}$ . Se usaron dos reactivos de ataque: a) Nital, 5 ml  $\text{HNO}_3$  + 95 ml etanol, para revelar tanto los constituyentes como la microestructura general del magnesio y las aleaciones AZ80 y AZ91D; y b) reactivo Vilella, 0,6 g ácido pícrico + 10 ml etanol + 90 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , para revelar con nitidez los límites de grano de la aleación AZ31. La microestructura de las aleaciones fue examinada, antes y después de los procesos de corrosión, por microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un microscopio JEOL JSM-6400 equipado con un microanálisis EDX Oxford Link. La composición de las fases se determinó mediante difracción de rayos X de incidencia rasante mediante un difractómetro Philips X'Pert ( $K_{\alpha}\text{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

## 2.4. Medidas de dureza

Se midió la dureza superficial aplicando una carga de 5 kg durante 20 s mediante un durómetro Vickers AKASHI AVK-AII. Los valores obtenidos corresponden a la media de 10 medidas.

## 2.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas en una solución aireada de 3,5 % NaCl a diferentes tiempos de inmersión hasta 28 días, a temperatura ambiente ( $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y pH 5,6, el cual se deja evolucionar libremente durante los ensayos. Para la toma de datos se utilizó un montaje de tres electrodos conectado a un potencióstato AUTOLAB PGSTAT30 con software analizador de frecuencias: el electrodo de trabajo fue la aleación a ensayar, mientras que el contraelectrodo y el electrodo de referencia fueron grafito y Ag/AgCl respectivamente. La concentración de la solución de KCl en el interior del electrodo de referencia fue 3M y el potencial 0,197 V con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 100 kHz a 1 mHz con 5 puntos/década y la señal de 10 mV con respecto al potencial a circuito abierto ( $E_{\text{CA}}$ ). El área de trabajo fue de 0.30  $\text{cm}^2$ . Adicionalmente, la variación del pH fue monitorizada mediante un pH-metro estándar.

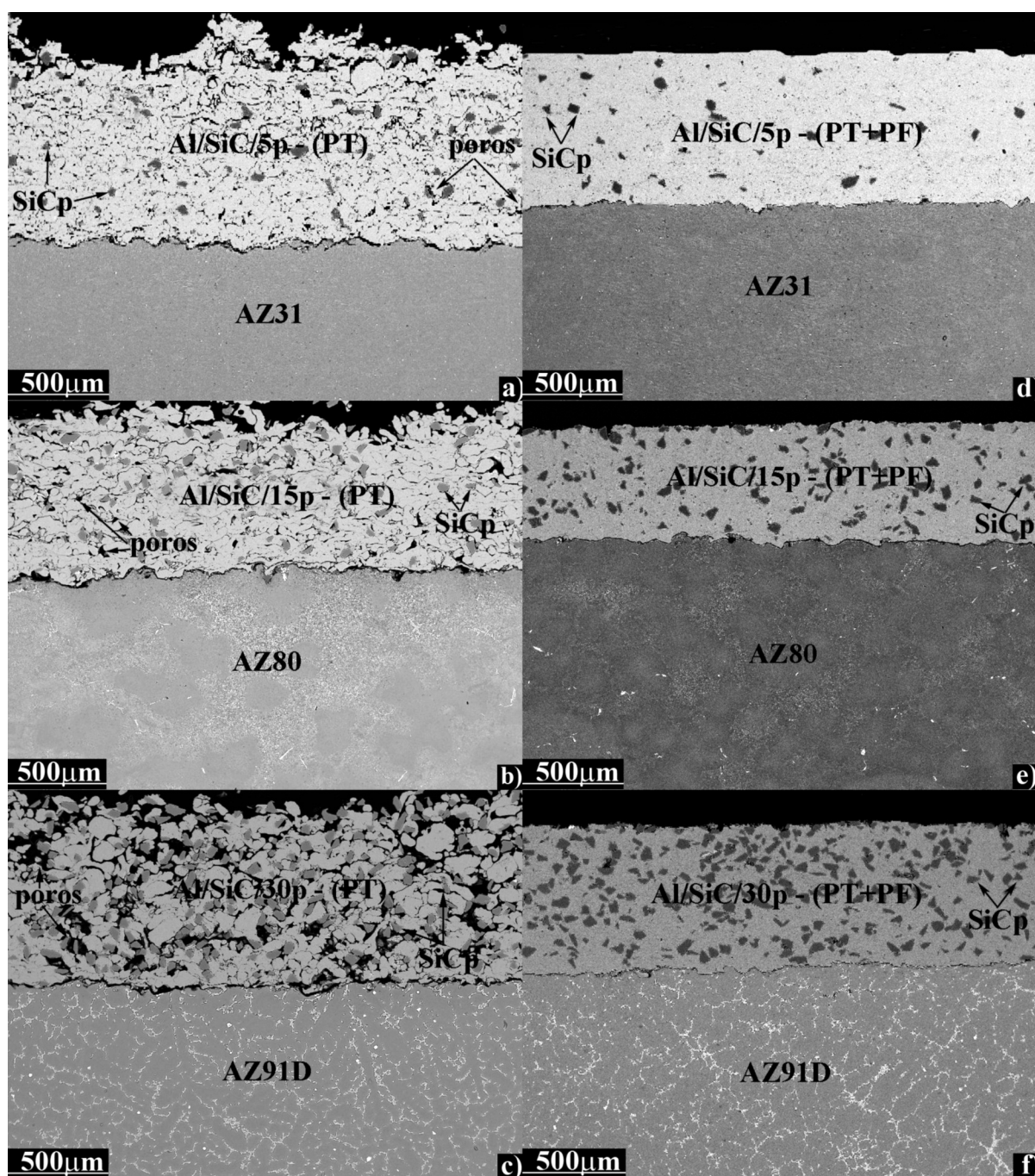
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización microestructural

El magnesio metal y la aleación AZ31 presentan una microestructura de granos equiaxiales con un tamaño de  $\sim 40\text{--}50 \mu\text{m}$  y  $5\text{--}100 \mu\text{m}$  respectivamente. Las aleaciones AZ80 y AZ91D muestran dos diferentes tipos de microestructuras. La aleación AZ80 presenta una microestructura bifásica con granos de la solución sólida  $\alpha\text{-Mg}$  y granos con un agregado laminar  $\alpha\text{-Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . La aleación AZ91D revela dendritas  $\alpha\text{-Mg}$  y la formación de un eutéctico parcialmente divorciado  $\alpha\text{-Mg}/\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  en forma de partículas gruesas en las regiones interdendríticas. El manganeso se adiciona a las aleaciones de magnesio con objeto de estabilizar el hierro. Debido al elevado contenido en manganeso se produce la precipitación de compuestos intermetálicos Al-Mn en todas las aleaciones ensayadas<sup>[26]</sup>.

Las figuras 1 a)–f) muestran las micrografías, obtenidas por MEB, de electrones retrodifundidos de las secciones transversales de las aleaciones AZ31, AZ80 y AZ91D con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiC/5-30p antes y después del tratamiento posterior de presión en frío, Al/SiCp-PT and Al/SiCp-(PT+PF) respectivamente. Las intercaras sustrato/recubrimiento presentan cierta rugosidad debida al pretratamiento de la superficie mediante granallado con corindón. Los recubrimientos Al/SiCp-PT, con un espesor medio de  $960 \pm 150 \mu\text{m}$ , revelan una superficie rugosa con poros interconectados y microcanales distribuidos al azar tanto en el recubrimiento como en la intercara sustrato/recubrimiento. El elevado grado de porosidad obtenido es típico de procesos de proyección térmica donde se utilizan pistolas de proyección de baja velocidad. Como consecuencia de la menor velocidad de proyección de partículas de este método los recubrimientos, generalmente, revelan menor adherencia, mayor grado de porosidad y menor resistencia cohesiva entre partículas. La observación microestructural a mayores aumentos muestra el pobre contacto entre las partículas reforzantes y las de aluminio, después de su proyección sobre la superficie de la aleación AZ31 (Fig. 2 a)).

La aplicación posterior de una presión en frío de 32 MPa, durante 3 min a temperatura ambiente, produce la densificación de los recubrimientos ( $665 \pm 110 \mu\text{m}$ ) con superficies más lisas, ausencia de grietas y poros en la intercara sustrato/recubrimiento y un mejor contacto entre las SiCp con la matriz de aluminio. Estos hechos sugieren que puede mejorarse tanto la protección frente a la corrosión como la adhesión de los recubrimientos (Figs. 1 d)–f)). A mayores



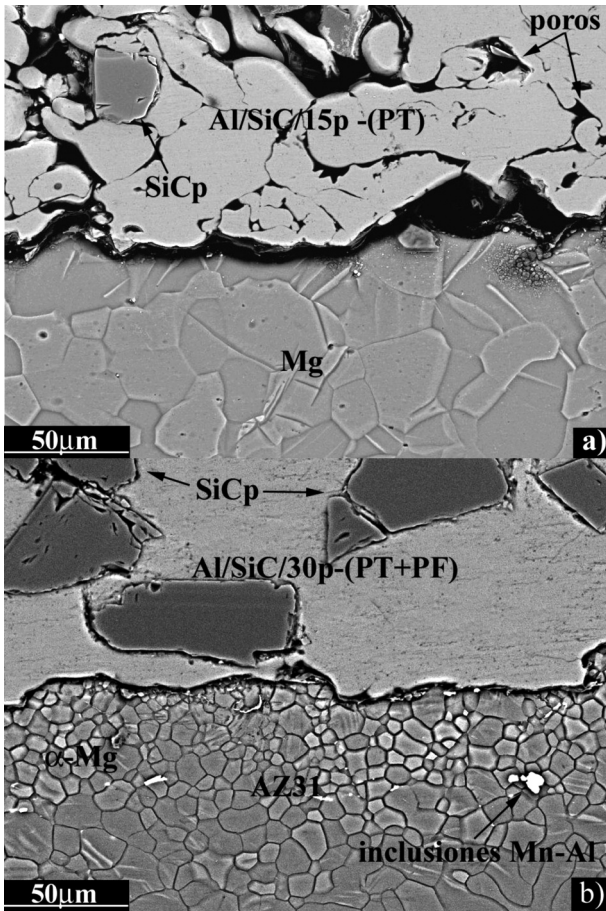
**Figura 1.** Morfologías MEB de electrones retrodifundidos de las secciones transversales de los recubrimientos de Al/SiCp–PT y Al/SiCp–(PT+PF) sobre las aleaciones: a) y d), AZ31; b) y e), AZ80 ; y c) y f) AZ91D.

*Figure 1. Backscattered scanning electron (BSE) micrographs of the cross–sections of the Al/SiCp–TS and Al/SiCp–(TS+CP) coatings on: a) and, d) AZ31; b) and e) AZ80; and c) and f) AZ91D alloys.*

aumentos se revela una distribución bastante uniforme de SiCp en el interior del recubrimiento, sin formación de productos debidos a reacciones tales como agujas frágiles de  $Al_4C_3$  (Fig. 2 b)). Así mismo no han sido detectadas microestructuras de deformación en

los substratos de magnesio ni zonas de interdifusión entre el recubrimiento y el substrato (Fig. 2).

La figura 3 muestra la morfología MEB del recubrimiento Al/SiC/15p sobre la aleación AZ80, antes y después del tratamiento posterior de presión en frío.



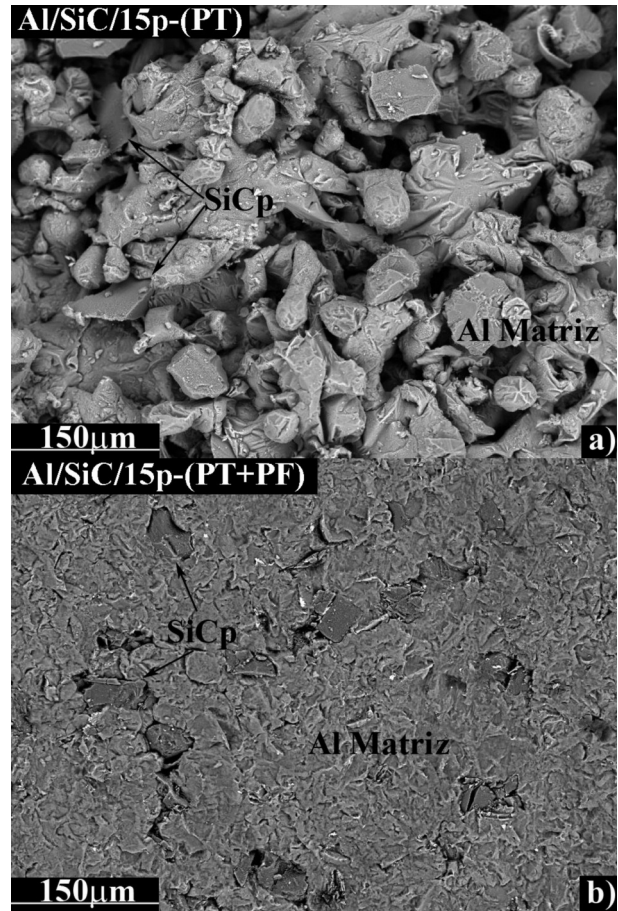
**Figura 2.** Morfologías MEB de las intercaras recubrimiento/substrato: a) Al/SiC/15p-PT sobre Mg y b) Al/SiC/30p-(PT+PF) sobre la aleación AZ31.

*Figure 2. BSE micrographs of the coating/substrate interfaces: (a) Al/SiC/15p-TS on pure Mg and (b) Al/SiC/30p-(TS+CP) on the AZ31 alloy.*

Se puede observar que el proceso de presión en frío mejora el contacto entre las partículas de SiC y aluminio, reduciendo significativamente tanto el grado de rugosidad superficial como de porosidad. Resultados similares se han obtenido para los otros sustratos y recubrimientos examinados en este trabajo.

### 3.2. Dureza superficial

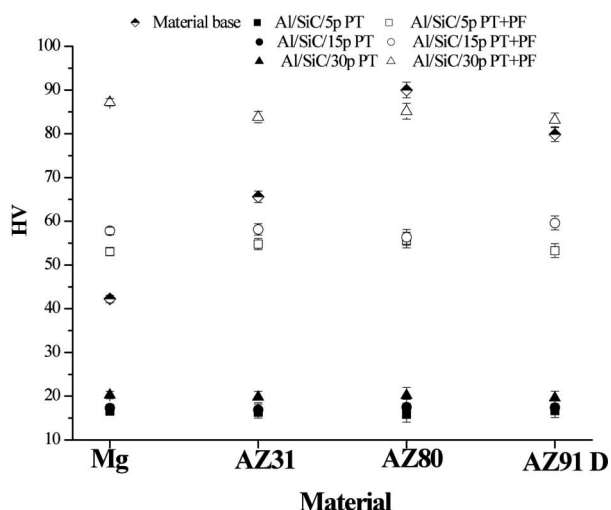
La figura 4 muestra los valores de dureza Vickers correspondientes a todos los materiales ensayados. En las aleaciones de magnesio sin recubrimiento, la dureza aumenta con la adición de aluminio desde 42 HV para el magnesio metálico hasta 80-90 HV para las aleaciones de magnesio con contenidos en aluminio



**Figura 3.** Micrográficas MEB de los recubrimientos Al/SiC/15p sobre la aleación AZ80: a) Al/SiC/15p-(PT) and b) Al/SiC/15p-(PT+PF).

*Figure 3. Scanning electron micrographs of the plan views of the Al/SiC/15p coating on the AZ80 alloy: a) Al/SiC/15p-(TS) and b) Al/SiC/15p-(TS+CP).*

entre el 8-9 %. Los recubrimientos Al/SiCp-PT revelan valores de dureza similares a los recubrimientos de aluminio sin adición de SiCp (16-20 HV), debido, probablemente, tanto al elevado grado de porosidad que presentan estos recubrimientos como al pobre contacto entre las partículas de aluminio y SiCp. Cuando se realiza el tratamiento posterior mediante la aplicación de una presión en frío, la dureza superficial aumenta con la adición de SiCp. La dureza superficial que se alcanza con los recubrimientos Al/SiC/30p-(PT+PF) es aproximadamente el doble que la del magnesio puro, 54 % mayor que la aleación AZ31 y similar a los valores observados para las aleaciones AZ80 y AZ91D. Los valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Al-(PT+PF) son ligeramente inferiores (45-49 HV) a los obtenidos para un volumen del 5 % de SiCp (52-55 HV).



**Figura 4.** Evolución de los valores de dureza en función de los recubrimientos aplicados a las aleaciones de magnesio estudiadas.

*Figure 4. Surface hardness values as a function of the applied coatings on the studied magnesium alloys.*

### 3.3. Resultados electroquímicos

#### 3.3.1. Potencial de corrosión

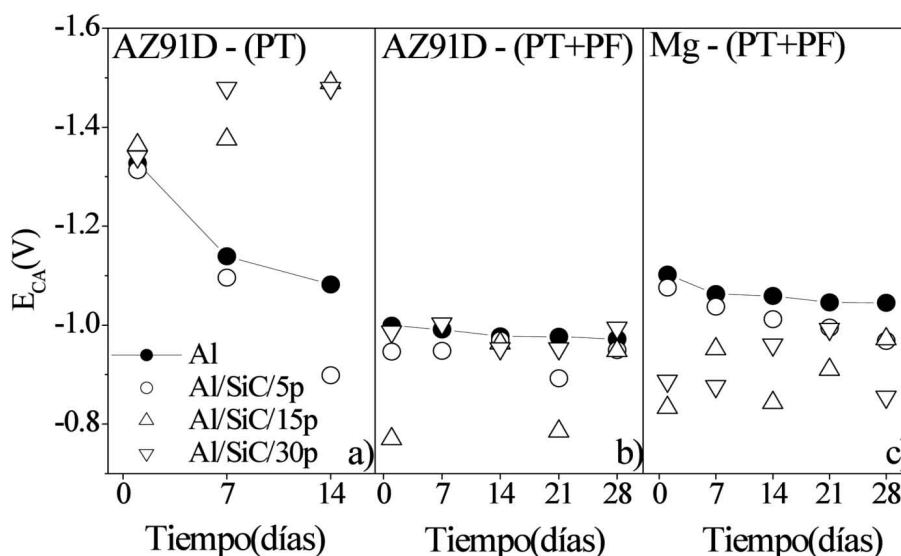
La figura 5 muestra la variación del potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ) en función del tiempo de inmersión

en una solución de NaCl al 3,5 %. La línea continua une los círculos correspondientes a un recubrimiento de aluminio sin refuerzo de SiCp. Para el sustrato de magnesio puro, sólo se representan los valores de  $E_{CA}$  correspondientes a los recubrimientos consolidados por presión en frío ya que los recubrimientos preparados, sólo por proyección térmica, se disuelven después de aproximadamente 2 d de inmersión en la disolución salina.

Para los recubrimientos Al/SiCp-PT, los valores de  $E_{CA}$  tienden a evolucionar hacia valores más activos cuando las fracciones de volumen de SiCp son elevadas (Fig. 5 a)), probablemente debido a el gran número de microcanales y poros dentro del recubrimiento que favorece el contacto entre amplias porciones de los sustratos base Mg con el electrolito. Las figuras 5 b) y c) muestran que, en general, el tratamiento por presión en frío posterior a la proyección térmica de los recubrimientos desplaza el  $E_{CA}$  hacia valores más nobles y mantienen la rugosidad prácticamente constante durante los 28 d de inmersión en la solución salina. Esto sugiere que, prácticamente, no hay porciones de los sustratos de las aleaciones de magnesio expuestas al medio agresivo en el caso de las muestras con recubrimientos Al/SiCp-(PT+PF).

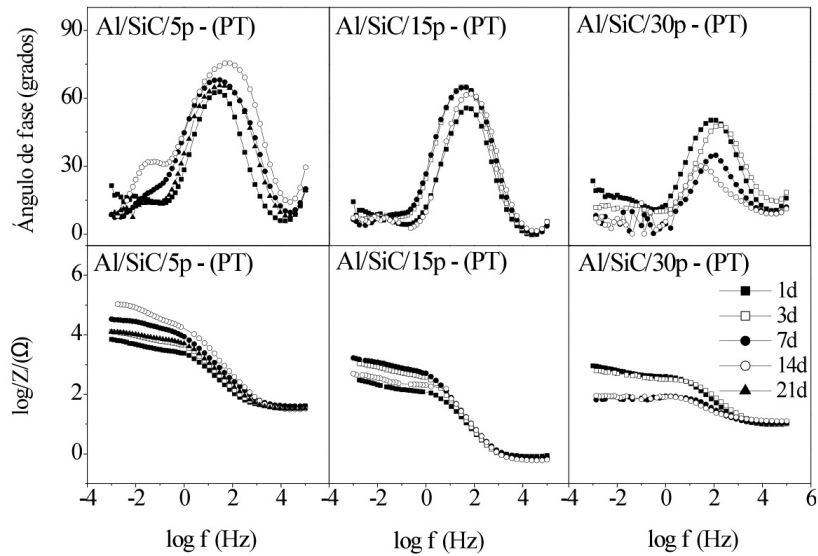
#### 3.3.2. Resultados de impedancia electroquímica

Las figuras 6, 7, 8 y 9 muestran los diagramas de Bode y Nyquist para la aleación AZ91D con los



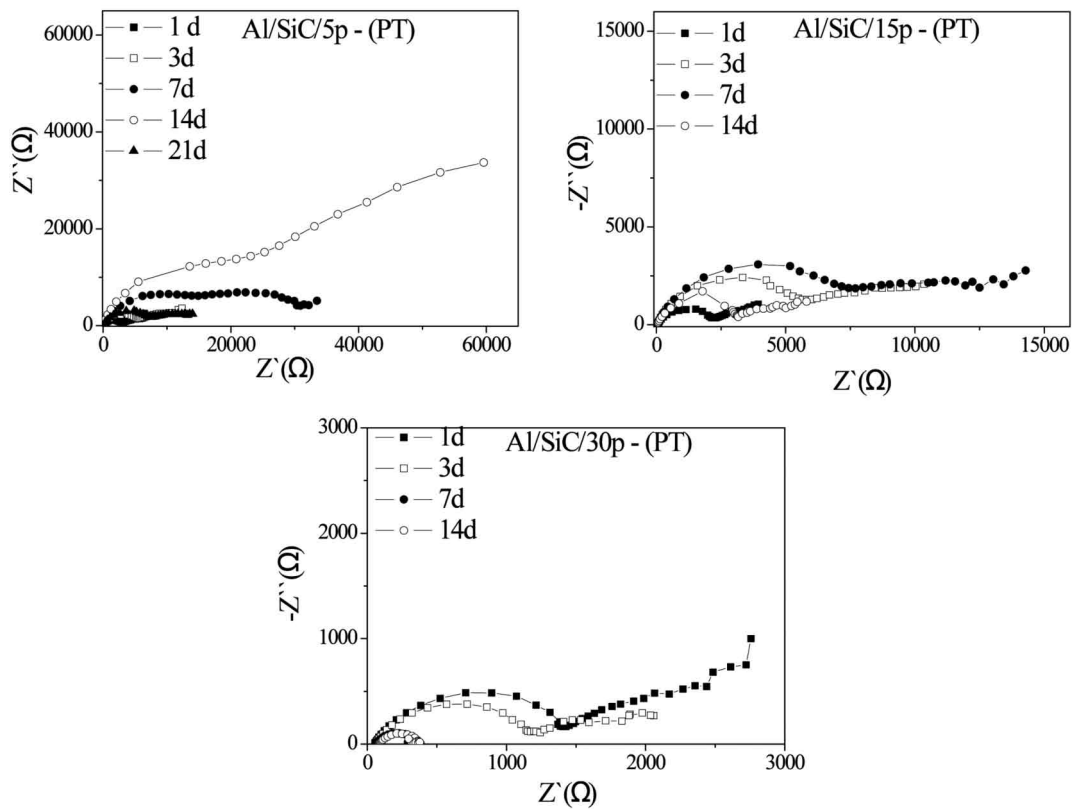
**Figura 5.** Evolución de los  $E_{CA}$  de las muestras sumergidas en una solución de NaCl al 3,5 %.

*Figure 5. Evolution of  $E_{OC}$  values of specimens immersed in 3.5 wt.% NaCl solution.*



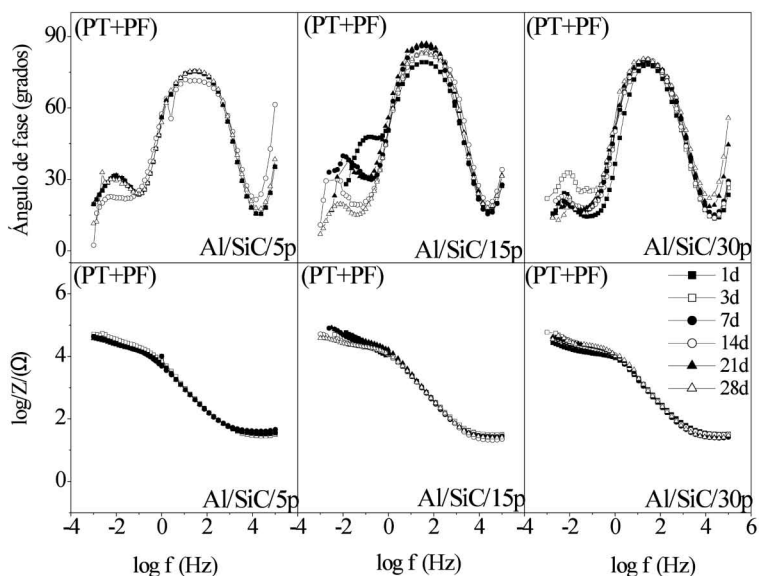
**Figura 6.** Diagramas de Bode-ángulo de fase y Bode fase-impedancia para la aleación AZ91D con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp-PT en función del tiempo de inmersión en un a solución de NaCl al 3,5 %.

*Figure 6. Bode-phase and Bode phase impedance plots of the AZ91D alloy with Al/SiCp-TS composite coatings as a function of immersion time in 3.5 wt.% NaCl solution.*



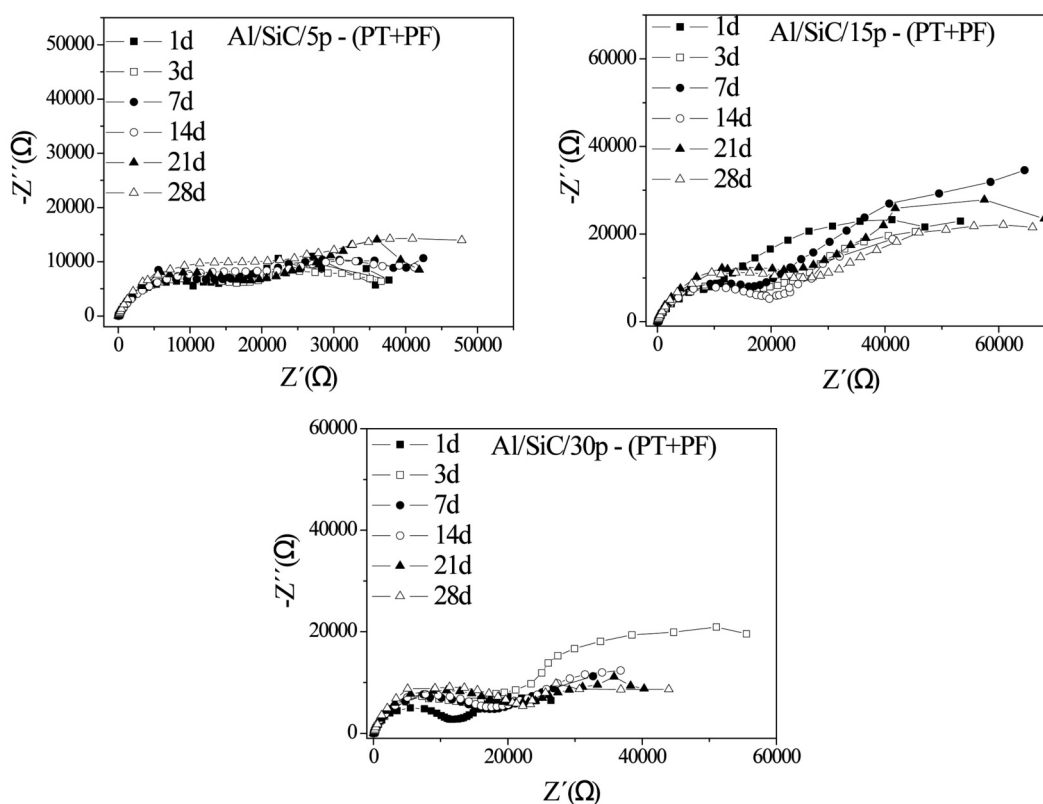
**Figura 7.** Diagramas de Nyquist para la aleación AZ91D con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp-PT en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 3,5 %.

*Figure 7. Nyquist diagrams of the AZ91D alloy with Al/SiCp-TS composite coatings as a function of immersion time in 3.5 wt.% NaCl solution.*



**Figura 8.** Diagramas de Bode-ángulo de fase y Bode fase- impedancia para la aleación AZ91D recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp-(PT+PF) en función del tiempo de inmersión en un a solución de NaCl al 3,5 %

*Figure 8. Bode-phase and Bode phase impedance plots of the AZ91D alloy with Al/SiCp-(TS+CP) composite coatings as a function of immersion time in 3.5 wt.% NaCl solution.*



**Figura 9.** Diagramas de Nyquist para la aleación AZ91D con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp-(PT+PF) en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 3,5 %.

*Figure 9. Nyquist diagrams of the AZ91D alloy with Al/SiCp-(TS+CP) composite coatings as a function of immersion time in 3.5 wt.% NaCl solution.*



recubrimientos efectuados en este estudio Al/SiC/5-30p-PT y Al/SiC/5-30p-(PT + PF) durante su inmersión en NaCl al 3,5 % hasta un tiempo máximo de 28 d. Similares diagramas fueron obtenidos para el magnesio y las aleaciones AZ31 y AZ80.

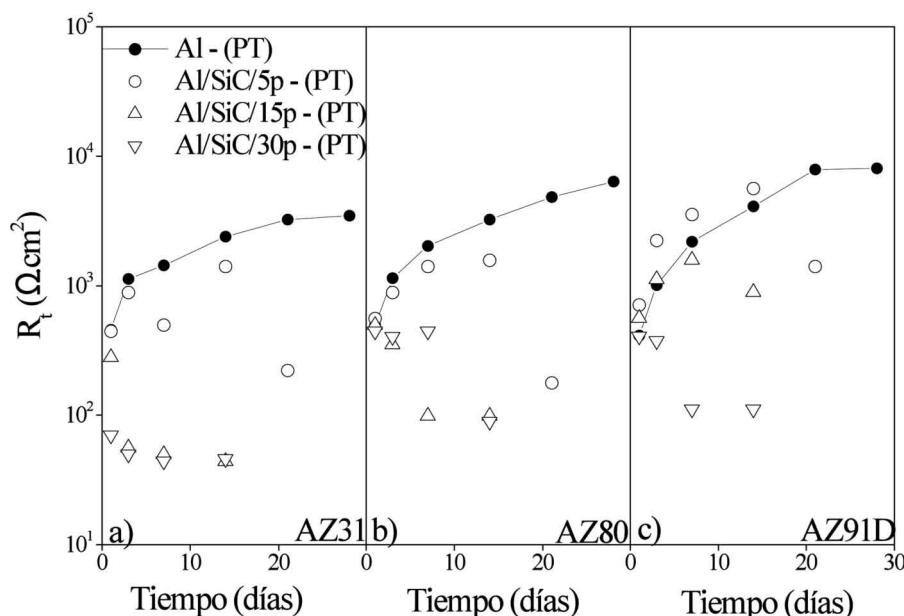
Los diagramas de Bode-ángulo de fase son indicadores muy sensibles del número de procesos que tienen influencia en los espectros obtenidos. Las figuras 6 y 8 indican la existencia de una constante de tiempo a medias frecuencias (MF) que presenta un máximo, aproximadamente, alrededor de 70–80 grados. También se definen, pobremente, otras dos constantes de tiempo en las regiones correspondientes a bajas y altas frecuencias. En estudios propios, con las mismas aleaciones con recubrimientos de aluminio realizados por proyección térmica, los autores observaron una buena correlación entre la constante de tiempo a MF y la velocidad de corrosión. Las otras constantes de tiempo observadas en las figuras 6 y 8 pueden ser probablemente debidas a fenómenos electroquímicos en los que la resistencia está relacionada con otros procesos distintos a la cinética del proceso de corrosión, por ejemplo, procesos de difusión o picaduras, resistencia del óxido de aluminio, etc. No es el objetivo de este trabajo interpretar estos procesos.

A partir de los resultados electroquímicos, los valores de la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) se determinaron a partir de la ecuación de Stern-Geary<sup>[27]</sup>,

$$I_{corr} = B / R_p \quad (1)$$

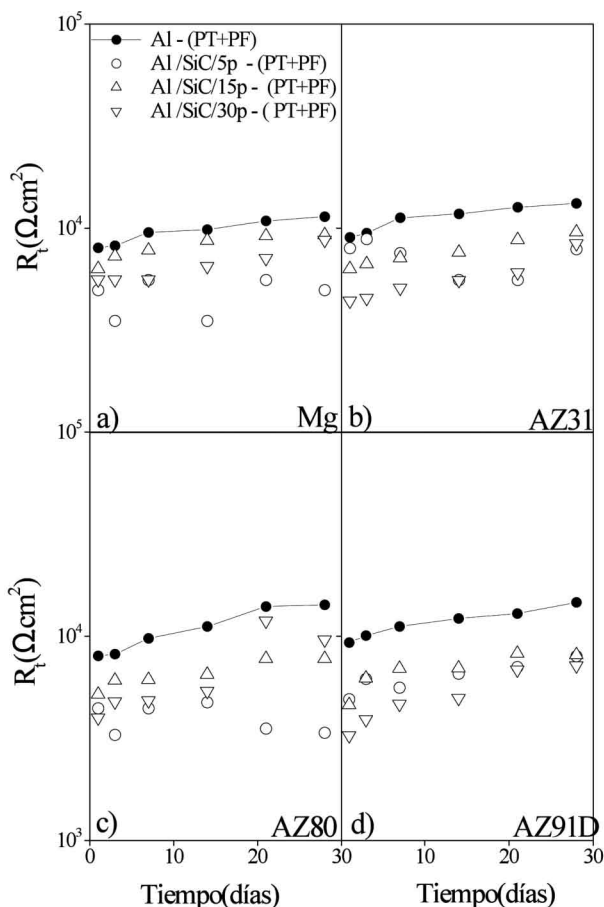
Donde  $R_p$  es la resistencia de polarización y B es constante. El arco a MF en los diagramas de Nyquist (Figs. 7 y 9) se simuló en una primera aproximación con un semicírculo característico de un circuito simplificado de Randle. El semicírculo de diámetro  $R_t$  (resistencia de transferencia de carga), se consideró equivalente al valor de  $R_p$  y fue usado en la ecuación (1) para obtener los valores de  $I_{corr}$ .

Ya que  $I_{corr}$  es inversamente proporcional a  $R_t$  (Ec. (1)), este último parámetro puede proporcionar una información útil del comportamiento a la corrosión de los materiales ensayados. La figuras 10 y 11 muestran la evolución de los valores de  $R_t$  en función de la fracción de volumen de refuerzo, tipo de recubrimiento, composición del sustrato de las aleaciones de magnesio y del tiempo de inmersión en la solución salina. En general, los valores de  $R_t$  son menores que los calculados para recubrimientos de aluminio sin partículas reforzantes. Sin embargo, no se ha observado un efecto sistemático del efecto de la proporción de SiCp en  $R_t$ , posiblemente debido a cambios en el área de superficie activa durante el proceso de corrosión. Por ejemplo, puede haber fluctuaciones en el número o tamaño de poros en contacto con el electrolito. Esta incertidumbre en los valores de  $R_t$  es más evidente en las muestras con



**Figura 10.** Variación de  $R_t$  con el tiempo de inmersión en NaCl al 3,5 % para los recubrimientos Al/SiCp-PT sobre las aleaciones: a) AZ31; b) AZ80; y c) AZ91D.

*Figure 10.* Variation of  $R_t$  values with the immersion time in 3.5 wt.% NaCl for Al/SiCp-TS coatings on: a) AZ31; b) AZ80; and c) AZ91D alloys.



**Figura 11.** Variación de  $R_p$  con el tiempo de inmersión en NaCl al 3,5 % para los recubrimientos Al/SiCp-(PT+PF) sobre los sustratos: a) Mg; b) AZ31; c) AZ80; y d) AZ91D.

**Figure 11.** Variation of  $R_p$  values with the immersion time in 3.5 wt.% NaCl for Al-(TS+CP) coatings on: a) Mg metal; b) AZ31; c) AZ80; and d) AZ91D magnesium substrates.

los recubrimientos porosos Al/SiCp-PT (Fig. 10) que en las aleaciones con recubrimientos densificados por presión en frío Al/SiCp-(PT+PF) (Fig. 11). Para estos últimos, se revela una reducción de los valores de  $R_p$  entre 20 y 40 %, en comparación con los sustratos con recubrimiento de aluminio sin refuerzo. Este efecto ha sido asociado con la menor homogeneidad, tanto física como química, de los recubrimientos de aluminio reforzados con SiCp. Para tiempos de inmersión prolongados, los valores de  $R_p$  aumentan ligeramente, sugiriendo una acumulación de productos de corrosión en la superficie de las muestras.

Las tablas II y III muestran las velocidades de corrosión calculadas a partir de las medidas electroquímicas. La exactitud de estos valores puede estar afectada por las oscilaciones de área metálica real ex-

**Tabla II.** Velocidades de corrosión electroquímica de muestras recubiertas mediante PT en 3,5% NaCl

*Table II. Electrochemical corrosion rates of specimens with thermal spray (TS) coatings immersed in 3.5 wt.% NaCl*

Muestra	Velocidad de corrosión (mg cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		
	AZ31	AZ80	AZ91D
Al-PT 0,97	0,86	1,06	
Al/SiC/5p-PT	0,76	0,43	0,48
Al/SiC/15p-PT	27,1	6,51	6,20
Al/SiC/30p-PT	35,2	34,7	16,60

**Tabla III.** Velocidades de corrosión electroquímica de muestras recubiertas mediante PT + PF en 3,5% NaCl

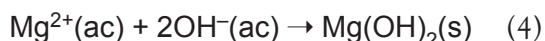
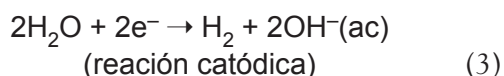
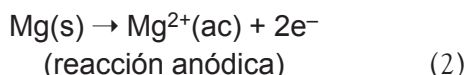
*Table III. Electrochemical corrosion rates of specimens with TS + CP (cold press) coatings immersed in 3.5 wt.% NaCl*

Muestra	Velocidad de corrosión (mg cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )			
	Mg	AZ31	AZ80	AZ91D
Al-(PT+PF)	0,11	0,10	0,11	0,10
Al/SiC/5p-(PT+PF)	0,13	0,11	0,16	0,16
Al/SiC/15p-(PT+PF)	0,17	0,14	0,19	0,17
Al/SiC/30p-(PT+PF)	0,20	0,20	0,21	0,24

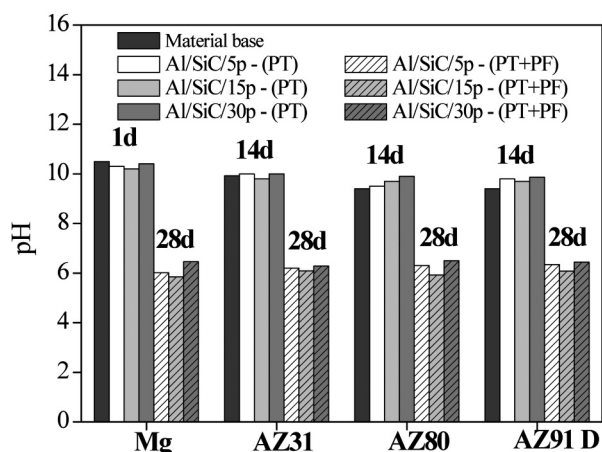
puesta al electrolito, especialmente para las muestras con recubrimiento Al/SiCp-PT. Por tanto, se calcularon estos valores con objeto de un análisis comparativo semi-cuantitativo del comportamiento a la corrosión de los materiales ensayados. En las muestras con recubrimiento Al/SiCp/30p-PT, la velocidad de corrosión fue 45 veces mayor que las muestras con recubrimientos Al-PT y Al/SiC/5p-PT, indicando el efecto negativo en el comportamiento a la corrosión de la incorporación de elevadas fracciones de volumen de SiCp a los recubrimientos de aluminio (Tabla II). Para las muestras consolidadas por presión en frío, la incorporación de partículas reforzantes tiene una influencia menos importante y la velocidad de corrosión sólo fue el doble para los materiales con recubrimiento Al/SiCp/30p-(PT+PF) comparadas con las muestras con recubrimiento Al-(PT+PF) (Tabla III).

### 3.4. Evolución del pH

Cuando el magnesio es expuesto tanto a la atmósfera como a soluciones acuosas forma sobre su superficie una capa de  $Mg(OH)_2$  (brucita), la cual es estable en el intervalo básico de pH [28]. Sin embargo, en presencia de iones cloruro, esta capa superficial de productos de corrosión se rompe y el magnesio se corroe de acuerdo a las siguientes reacciones:



Por tanto, el pH de la solución salina aumenta debido a la reacción catódica (3). De acuerdo con este hecho, la evolución del pH puede ser un indicador indirecto del grado de corrosión del magnesio en NaCl al 3,5 %. Las medidas de pH se realizaron con muestras con una superficie de 15 cm<sup>2</sup> sumergidas en 500 ml de la disolución salina a 22 °C (Fig. 12). El pH de la solución aumenta más rápidamente para el magnesio comercialmente puro (pH > 10, después de 1 d de inmersión) comparado con las aleaciones Mg-Al con contenidos de aluminio entre el 3 y 9 % (pH 9.5-10, después de 14 d de inmersión),



**Figura 12.** Evolución de los valores de pH en función del tiempo de inmersión en NaCl al 3,5 % para todos los materiales ensayados.

*Figure 12. Evolution of pH values of the test solution as a function of the immersion time in 3.5 wt.% NaCl for all materials tested.*

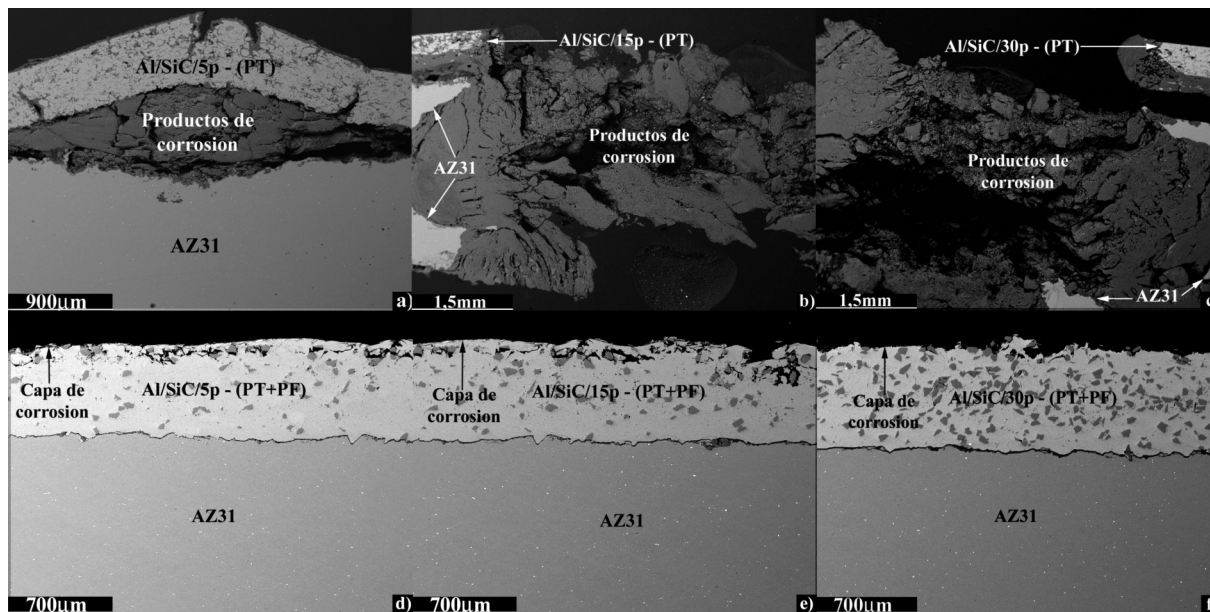
indicando que la adición de aluminio reduce la reactividad de las aleaciones estudiadas. En las muestras con Al/SiCp-PT, se han observado valores de pH alrededor de 10, sugiriendo un significativo proceso de corrosión en los substratos de las aleaciones de magnesio y, por tanto, bajo grado de protección de estos recubrimientos. Por otra parte, para las muestras consolidadas por presión en frío, los valores de pH permanecen estables entre 6 y 7 después de 28 d de inmersión en la disolución salina, indicando un insignificante grado de corrosión de los substratos de magnesio cuando las aleaciones se protegen con recubrimientos Al/SiCp-(PT+PF).

### 3.5. Morfología de las superficies corroidas

La figura 13 a)-c) muestra las micrográficas MEB de electrones retrodifundidos de la aleación con recubrimientos Al/SiCp-PT después de 28 d de inmersión en NaCl al 3,5 %. En todos los casos, se observa un intenso ataque por corrosión galvánica en las intercaras substrato/recubrimiento, seguido por un desprendimiento de los recubrimientos efectuados por proyección térmica. La magnitud del ataque por corrosión aumenta con la fracción de volumen de SiCp. Por otra parte, la consolidación mediante presión en frío es más efectiva y un ligero ataque por corrosión puede observarse en la parte externa de los recubrimientos de materiales compuestos efectuados (Fig. 13 d)-f).

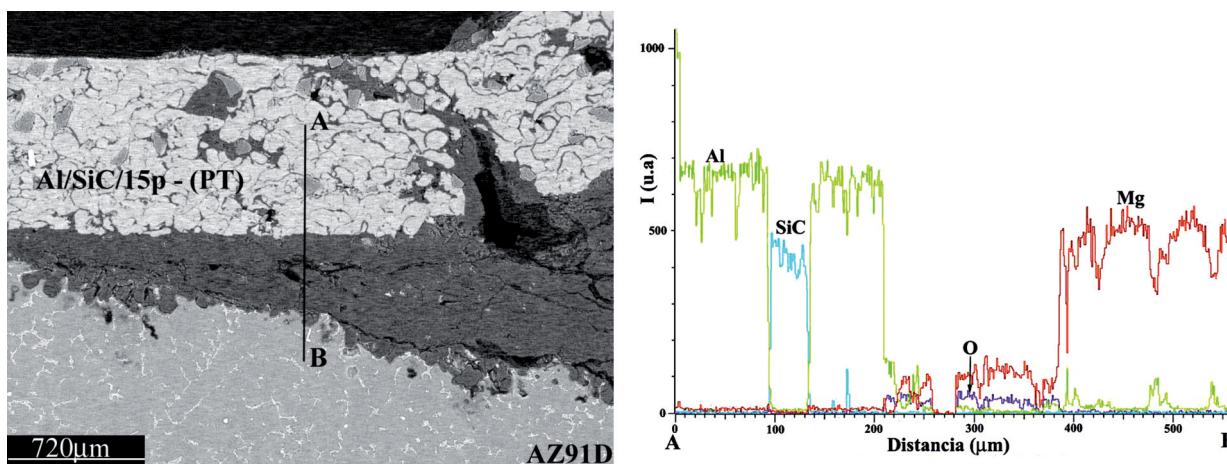
La observación mediante MEB y perfiles de línea EDX entre el substrato y el recubrimiento Al/SiC/15p-PT para la aleación AZ91D después de 14 d de inmersión en NaCl al 3,5 % revela magnesio y oxígeno como constituyentes de los productos de corrosión localizados en la intercara substrato/recubrimiento (Fig. 14). La presencia de microcanales, preferentemente alrededor de las SiCp, favorece la rápida penetración del electrolito originando la corrosión preferencial del substrato de magnesio mediante un proceso de corrosión galvánica. De nuevo, la consolidación de los recubrimientos mediante presión en frío aísla del electrolito a los substratos de las aleaciones de magnesio y evita su corrosión. En este caso, un ataque por corrosión de baja intensidad se observo, exclusivamente, en la zona externa de los recubrimientos (Fig. 15). Los productos de corrosión base Al se localizaron preferentemente en las intercaras Al/SiCp, de la misma forma que ocurre en los materiales compuestos de matriz de aluminio [29].

El estudio realizado mediante difracción de rayos X de incidencia rasante (ángulo de incidencia 1°) de los recubrimientos Al/SiC/15p-PT/(PT+PF)



**Figura13.** Micrografías MEB de las secciones transversales de la aleación AZ31 después de su inmersión en NaCl al 3,5 % durante 28 d: a), b) y c) recubrimientos Al/SiCp–PT y d), e) y f) recubrimientos Al/SiCp–(PT+PF).

Figure 13. BSE micrographs of the cross–sections of the AZ31 alloy after immersion in 3.5 wt.% NaCl for 28 d: a), b) and c) Al/SiCp–TS coatings and d), e) and f) Al/SiCp–(TS+CP) coatings.

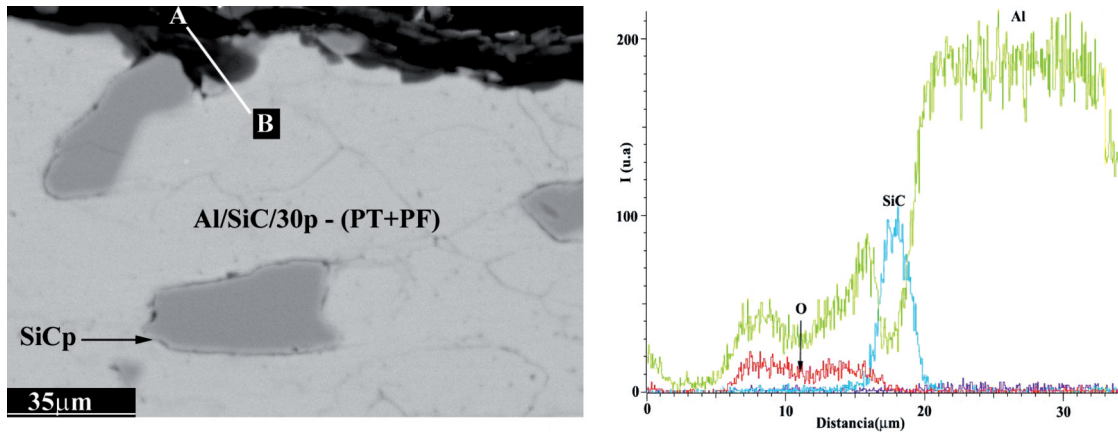


**Figura 14.** Metalografía MEB de la sección transversal y perfil de línea EDX de Mg, Al y O para el recubrimiento Al/SiC/15p–PT sobre la aleación AZ91D alloy después de 14 d de inmersión en NaCl al 3,5 %.

Figure 14. Metallographic cross–section in BSE mode and EDX line–analysis of Mg, Al and O for the Al/SiC/15p–TS coating on the AZ91D alloy immersed in 3.5 wt.% NaCl for 14 d.

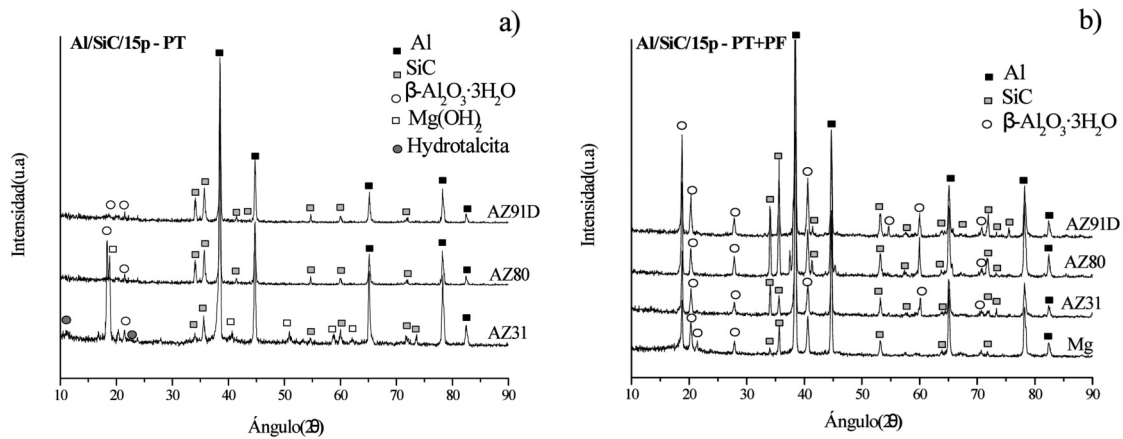
después de 28 d de inmersión en la solución salina revelan como producto principal de corrosión  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (bayerita), el cual es el producto de corrosión común de los materiales compuestos Al/SiCp expuestos a ambientes clorurados<sup>[30 y 31]</sup>.

Para las muestras con recubrimiento Al/Si/15p–PT, se detectaron picos de brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) y hidrotalcita ( $\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_5$ ) debido al proceso de corrosión del sustrato de magnesio (Fig. 16).



**Figura 15.** Metalografía MEB de electrones retrodifundidos y perfil de líneas EDX de Mg, Al y O de la sección transversal del recubrimiento Al/SiC/30p–(PT+PF) sobre la aleación AZ80 después de 28 d de inmersión en NaCl al 3,5 % .

*Figure 15. Metallographic cross–section in BSE mode and EDX line–analysis of Mg, Al and O for the Al/SiC/30p–(TS+CP) coating on the AZ80 alloy immersed in 3.5 wt.% NaCl for 28 d.*



**Figura 16.** Difractogramas de incidencia rasante (ángulo de incidencia, 1°) de las aleaciones ensayadas con recubrimientos Al/SiC/15p después de 28 d de inmersión en NaCl al 3,5%: (a) PT y (b) PT+PF.

*Figure 16. Low–angle XRD (incident angle 1°) of tested alloys with Al/SiC/15p coatings exposed to 3.5 wt.% NaCl for 28 d: (a) TS and (b) TS+CP.*

#### 4. CONCLUSIONES

— Los recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp efectuados por proyección térmica revelan un elevado grado de porosidad con un pobre contacto, tanto entre las partículas de aluminio y SiCp como de las intercaras sustrato/recubrimiento. La presencia de microcanales, principalmente localizados en la vecindad de las SiCp, facilita el proceso de corrosión galvánica de los sustratos de magnesio con formación de hidróxidos de magnesio (brucita y hidrotalcita) en la intercara sustrato/recubrimiento.

— El tratamiento posterior mediante la aplicación de una presión en frío de 32 MPa sobre los recubrimientos efectuados por proyección térmica, produce recubrimientos más compactos prácticamente inhibiendo la permeabilidad de la solución agresiva. Se localizaron, en pequeña cantidad, productos de corrosión de Al (bayerita) en la zona exterior de los recubrimientos principalmente localizados en las intercaras Al/SiCp. La adición de SiCp aumenta sustancialmente la dureza (55-90 HV) con respecto a los recubrimientos de aluminio sin refuerzo (45-49 HV). Este hecho unido a la mejora de la resistencia a

la corrosión de las aleaciones ensayadas en 3,5 % NaCl, justificaría el empleo de este tipo de recubrimientos.

- De acuerdo con los resultados electroquímicos en NaCl al 3,5 %, la incorporación de SiCp reduce la resistencia a la corrosión de los recubrimientos en comparación con recubrimientos de aluminio sin partículas reforzantes efectuados por proyección térmica. Este efecto se hace más evidente cuando la proporción de refuerzo en el recubrimiento es muy elevada (Al/SiC/30p), mientras que es prácticamente insignificante cuando la proporción de refuerzo es baja y se ha consolidado el recubrimiento mediante presión en frío (Al/SiC/5p-(PT+PF)). En este último caso las muestras muestran un comportamiento similar a la corrosión que los mismos recubrimientos sin incorporación de refuerzo.

## Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al MYCT por la financiación de este trabajo (Proyecto MAT2006-13179-C02-02).

## REFERENCIAS

- [1] H. E. Friedrich y B. L. Mordike, *Magnesium Technology, Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer Berlin, Alemania, 2006, pp. 499-631.
- [2] A. Yfantis, I. Paloumpa, D. Schemeiber y D. Yfantis, *Surf. Coat. Technol.* 151-152 (2002) 400-404.
- [3] Y. Mizutani, S. J. Kim, R. Ichino y M. Okido, *Surf. Coat. Technol.* 169-170 (2003) 143-146.
- [4] A. L. Rudd, C. B. Breslin y F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 42 (2000) 275-288.
- [5] J. K. Chang, S. Y. Chen, W. T. Tsai, M. J. Deng y I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C112-C116.
- [6] L. H. Chiu, C. C. Chen y C. F. Yank, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 181-187.
- [7] W. Zhongshan, L. Liufa y D. Wenjiang, *Mater. Sci. Forum* 488-489 (2005) 685-688.
- [8] L. Zhu y G. Song, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2.834-2.840.
- [9] J. Zhang, Y. Wang, R. Zeng y W. Huang, *Mater. Sci. Forum* 546-549 (2007) 529-532.
- [10] M. Campo, M. D. Escalera, B. Torres, J. Rams y A. Ureña, *Rev. Metal. Madrid* 43 (2007) 359-369.
- [11] J. Zhang y Y. Wang, *Key Eng. Mater.* 373-374 (2008) 55-58.
- [12] A. Pardo, M. C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, A. E. Coy y R. Arrabal, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1252-1263.
- [13] B. Wielage, T. Grund, H. Pokhmurska, C. Rupprecht y T. Lampke, *Key Eng. Mater.* 384 (2008) 99-116.
- [14] H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Lampke, T. Grund, M. Student y N. Chervinska, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4.515-4.524.
- [15] A. Pardo, P. Casajús, M. Mohedano, A. E. Coy, F. Viejo, B. Torres y E. Matykina, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6.968-6.977.
- [16] A. Pardo, M. C. Merino, P. Casajús, M. Mohedano, R. Arrabal y E. Matykina, *Mater. Corros.* 60 (2009) 939-948.
- [17] S. Suresh, A. Mortenson y A. Needleman, *Fundamentals of metal matrix composites*, Publisher: Butterworth-Heinemann, EE. UU., 1993, pp. 139-191.
- [18] H. R. Hafizpour y A. Simchi, *Powder Metall.* 51 (2008) 217-223.
- [19] D.M. Aylor and D. Taylor, *ASM Handbook: Corrosion of metal-matrix composites*, Vol. 13 A, ASM International, Materials Park, OH, EE. UU., 1978, pp. 525-542.
- [20] L. H. Hihara y P. K. Kondepudi, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1.585-1.595.
- [21] Shruti Tiwari, R. Balasubra y M. Gupta, *Corros. Sci.* 49 (2007) 711-725.
- [22] M. S. Bin Selamat, *Adv. Perform. Mater.* 3 (1996) 183-204.
- [23] M. S. N. Bhat, M. K. Surappa y H. V. Sudhaker Nayak, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 4.991-4.996.
- [24] D. G. Kolman y D. P. Butt, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3.785-3.791.
- [25] H. Ding y I. H. Hihara, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B161-B167.
- [26] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo y E. Matykina, *Corros. Sci.* 50 (2008) 823-834.
- [27] M. Stern y A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [28] B.A. Shaw, *ASM Handbook: Corrosion Fundamentals, Testing and Protection*, Vol. 13 A, ASM International, Materials Park, OH, EE. UU., 2003, pp. 692-696.
- [29] A. Pardo, M. C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras y J. A. Muñoz, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3.035-3.048.
- [30] A. Pardo, M. C. Merino, S. Merino, F. Viejo, M. Carboneras y R. Arrabal, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1.750-1.764.
- [31] A. Pardo, M. C. Merino, S. Merino, M.D. Lopez, F. Viejo, M. Carboneras y R. Arrabal, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 341-346.