



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN POR CORROSIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO
AZ91E/AIN TRATADO TÉRMICAMENTE

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta

ING. RAÚL ALEJANDRO PULIDO AGUILAR

Director de Tesis

DR. JOSÉ EGBERTO BEDOLLA BECERRIL

Morelia, Michoacán. Agosto 2018.

Of. Núm. IIM-ST-043-2018.

Morelia, Mich., Junio 08 del 2018.

C. ING. RAUL ALEJANDRO PULIDO AGUILAR
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada **“ESTUDIO DE LA DEGRADACION POR CORROSION DE UN MATERIAL COMPUESTO AZ91E/AIN TRATADO TERMICAMENTE”**, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

8103424-5	DR. JOSE EGBERTO BEDOLLA BECERRIL	(Presidente)
0200157.8	DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES	(Vocal)
9100252-4	DR. GERARDO A. ROSAS TREJO	(Vocal)
15010055	DR. FENG RAO WU	(Vocal)
04020155	DR. LAZARO ABDIEL FALCON FRANCO	(Vocal)
15010073	DRA. NOEMI ORTIZ LARA	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

U. M. S. N. H.

Atentamente




Dr. Alberto Ruíz Marín
Director

Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

ARM/yatc

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Me gustaría agradecer a mis padres Alfonso Pulido Castillo y Consuelo Aguilar Ruíz por todo el apoyo y amor incondicional que me han dado. Por todo lo que soy, gracias a ustedes es que hoy estoy aquí. A mis hermanos Rosy, Charis, Carmen, Lili, y Hugo, quienes siempre me apoyaron y me impulsaron a seguir adelante. Mis contadores favoritos, con quienes siempre puedo contar.

A mis sobrinos Paty, Fer, Vale, Carlitos y Andresito. Cuya sonrisa es como un faro que siempre me guía. Ustedes son mi mayor motivación para seguir adelante. Los quiero mucho.

A mis amigos Aurora, Gaby, Karen, Mack y Tania, quienes, a pesar de la distancia, siempre están ahí con una palabra de aliento.

A César Erick Hernández Guzmán, el mejor compañero que podría haber deseado, gracias por tu apoyo y por estar ahí en las buenas y en las malas. A Leo, mi inigualable compañero. Los quiero.

A mis compañeros del laboratorio, muchas gracias por todo su apoyo y amistad.

Agradezco todas sus enseñanzas y el apoyo brindado para la realización de este trabajo de investigación a mi asesor: Dr. José Egberto Bedolla Becerril.

A mi mesa sinodal, conformada por: Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes, Dr. Gerardo A. Rosas Trejo, Dr. Feng Rao Wu, Dr. Lázaro Abdiel Falcón Franco y Dra. Noemí Ortiz Lara. Gracias por sus aportaciones científicas a esta investigación.

Así como al Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por darme la oportunidad de formar parte del programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

Quisiera agradecer también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por financiar este trabajo a través del proyecto de investigación GRAND 0220913, CB2013.

ÍNDICE

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 <i>Objetivo general</i>	3
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis	4
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 Materiales compuestos.....	5
2.1.1 <i>Compuestos de matriz metálica (CMM)</i>	6
2.1.2 <i>Procesamiento de los CMM</i>	7
2.1.2.1 <i>Infiltración</i>	8
2.1.3 <i>Mojabilidad</i>	9
2.1.4 <i>Interfase</i>	10
2.1.5 <i>El magnesio y sus aleaciones</i>	12
2.1.6 <i>Aleación de magnesio AZ91E</i>	14
2.1.7 <i>Materiales de refuerzo</i>	15
2.1.8 <i>Compuestos de matriz de aleaciones de magnesio</i>	16
2.2 Tratamientos térmicos.....	18
2.2.1 <i>Tratamientos térmicos para aleaciones de magnesio</i>	19
2.2.2 <i>Efectos de las principales variables</i>	20
2.2.3 <i>Evaluación de las partes tratadas térmicamente</i>	21
2.2.4 <i>Diagramas de equilibrio</i>	22
2.2.5 <i>Diagramas de precipitación</i>	25
2.2.6 <i>Tratamiento térmico de solución</i>	26
2.2.7 <i>Tratamientos térmicos de envejecimiento</i>	27
2.2.7.1 <i>Envejecimiento natural</i>	28
2.2.7.2 <i>Envejecimiento artificial</i>	29
2.2.7.3 <i>Sobreenvejecimiento</i>	29
2.2.8 <i>Precipitado Mg₁₇Al₁₂</i>	30

2.2.9	<i>Tratamientos térmicos aplicados a aleaciones AZ91</i>	30
2.2.10	<i>Tratamientos térmicos aplicados a materiales compuestos</i>	34
2.3	Corrosión	36
2.3.1	<i>Formas de corrosión</i>	36
2.3.2	<i>Tipos de corrosión</i>	37
2.3.3	<i>Corrosión electroquímica</i>	38
2.3.3.1	Reacciones anódicas	38
2.3.3.2	Reacciones catódicas	39
2.3.4	<i>Termodinámica de la corrosión</i>	40
2.3.4.1	Potencial de electrodo	41
2.3.4.2	Leyes de Faraday	41
2.3.4.3	Cambio de energía libre en la reacción electroquímica	41
2.3.4.4	Ecuación de Nernst	42
2.3.4.5	Electrodos de referencia	43
2.3.4.6	Doble capa electroquímica	44
2.3.4.7	Diagrama de Pourbaix	45
2.3.5	<i>Cinética de la corrosión</i>	46
2.3.5.1	Potencial de corrosión	47
2.3.5.2	Polarización y sobrepotencial	50
2.3.5.3	Ecuación de Tafel	51
2.3.6	<i>Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión</i>	52
2.3.6.1	Curvas de polarización	53
2.3.6.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica	54
2.3.6.3	Ruido electroquímico	56
2.3.7	<i>Corrosión del magnesio y sus aleaciones</i>	58
2.3.8	<i>Corrosión de materiales compuestos de matriz metálica</i>	59
2.3.9	<i>Corrosión en aleaciones tratadas térmicamente</i>	60
2.3.10	<i>Corrosión en materiales compuestos tratados térmicamente</i>	61
	CAPÍTULO III METODOLOGÍA	62
3.1	Fabricación del material compuesto	62
3.1.1	<i>Materiales</i>	63

3.1.2	<i>Preformas porosas</i>	63
3.1.3	<i>Infiltración</i>	64
3.2	Tratamientos térmicos.....	64
3.2.1	<i>Tratamiento de homogeneización T4</i>	65
3.2.2	<i>Tratamiento de envejecimiento T6</i>	65
3.3	Caracterización microestructural	65
3.3.1	<i>Difracción de rayos X</i>	66
3.3.2	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	66
3.4	<i>Densidad</i>	66
3.5	Caracterización mecánica	67
3.5.1	<i>Dureza</i>	67
3.5.2	<i>Módulo de elasticidad</i>	67
3.6	Caracterización electroquímica.....	68
3.6.1	<i>Potencial de circuito abierto</i>	69
3.6.2	<i>Ruido electroquímico de corriente</i>	69
3.6.3	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica</i>	69
3.6.4	<i>Curvas de polarización</i>	69
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN		70
4.1	Caracterización de los materiales precursores y compuestos	70
4.1.1	<i>Aleación AZ91E</i>	70
4.1.2	<i>Nitruro de aluminio</i>	72
4.1.3	<i>Material compuesto AZ91E/AlN</i>	75
4.2	Propiedades físicas y mecánicas	79
4.2.1	<i>Densidad</i>	80
4.2.2	<i>Dureza</i>	80
4.2.3	<i>Módulo de Young</i>	81
4.3	Caracterización de los materiales tratados térmicamente	83
4.3.1	<i>Efecto del tratamiento térmico en la microestructura</i>	83
4.3.2	<i>Efecto del tratamiento térmico en la dureza</i>	87
4.4	Pruebas electroquímicas.....	89
4.4.1	<i>Polarización de circuito abierto</i>	90

4.4.2 <i>Curvas de polarización</i>	93
4.4.3 <i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica</i>	99
4.4.4 <i>Ruido electroquímico de corriente</i>	107
4.5 Caracterización de los productos de corrosión	112
4.5.1 <i>Aleación AZ91E</i>	112
4.5.2 <i>Material compuesto AZ91E/AlN</i>	118
4.6 Mecanismos de corrosión	124
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	130
RECOMENDACIONES.....	132
TRABAJO FUTURO.....	132
REFERENCIAS	133

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 2.1 Fases presentes en un material compuesto.....	5
Figura 2.2 Diferentes métodos de infiltración.....	8
Figura 2.3 Energías superficiales actuando entre un líquido en equilibrio sobre un sólido.....	9
Figura 2.4 Relación del ángulo de contacto con la mojabilidad.....	10
Figura 2.5 Interfase presente en un sistema metal-cerámico.....	11
Figura 2.6 Etapas de un tratamiento térmico.....	18
Figura 2.7 Diagrama binario Mg-Al [35].....	23
Figura 2.8 Diagrama binario Mg-Zn [36].....	23
Figura 2.9 Diagrama binario Mg-Mn [38].....	24
Figura 2.10 Diagrama binario parcial Al-Mn [39].....	24
Figura 2.11 Diagrama ternario del sistema Mg-Al-Zn [41].....	25
Figura 2.12 Diagrama de precipitación del sistema Mg-Mn [42].....	26
Figura 2.13 a) Precipitado no coherente y b) precipitado coherente [43].....	28
Figura 2.14 Endurecimiento por precipitación.....	29
Figura 2.15 Microestructura de la aleación AZ91 [47].....	32
Figura 2.16 a) Dureza y b) fracción en vol. de β , contra la duración del tratamiento T4 [50].....	33
Figura 2.17 Micrografía a) antes del tratamiento T4 y b) después del tratamiento T4 [50].....	34
Figura 2.18 Curvas de endurecido por envejecimiento de la aleación AZ91D [50].....	34
Figura 2.19 Diferentes tipos de corrosión.....	37
Figura 2.20 Esquematización de una reacción anódica.....	39
Figura 2.21 Esquematización de una reacción catódica.....	40
Figura 2.22 Reacciones electroquímicas acopladas.....	40
Figura 2.23 Representación de la doble capa electroquímica.....	45
Figura 2.24 Diagrama de Pourbaix del magnesio [55].....	46
Figura 2.25 Diagrama de polarización [55].....	49
Figura 2.26 Representación gráfica de la extrapolación de Tafel [56].....	52
Figura 2.27 Circuitos equivalentes [61].....	55
Figura 2.28 Presentación esquemática de la corrosión galvánica entre la fase β y α [65].....	58

Figura 2.29 Curva de polarización de AZ91E y AZ91E/TiC en NaCl al 3.5% [76].	60
Figura 2.30 Nucleación y propagación de picaduras en la interfase matriz/refuerzo [79].	61

CAPÍTULO III

Figura 3.1 Diagrama de la metodología experimental.	62
Figura 3.2 Arreglo de la celda electroquímica usada.	68

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 Micrografía de la aleación de magnesio AZ91E.	70
Figura 4.2 EDS de la fase β en la aleación AZ91E.	71
Figura 4.3 EDS del precipitado blanco presente en la aleación AZ91E.	71
Figura 4.4 Difractograma de rayos X de la aleación AZ91E.	72
Figura 4.5 Morfología de los polvos de AlN.	73
Figura 4.6 Difractograma de rayos X del nitruro de aluminio.	73
Figura 4.7 Distribución del tamaño de partícula del nitruro de aluminio.	74
Figura 4.8 Curva de compresibilidad del nitruro de aluminio.	75
Figura 4.9 Microestructura del material compuesto AZ91E/AlN a) 250x y b) 1000x.	76
Figura 4.10 EDS del aglomerado blanco presente en el compuesto.	76
Figura 4.11 Distribución elemental del compuesto, a) zona de análisis, b) Mg, c) Al y d) N.	77
Figura 4.12 Difractograma de rayos X de los componentes del compuesto AZ91E/AlN.	78
Figura 4.13 Fases presentes de acuerdo a la variación de aluminio en la aleación AZ91 [82].	79
Figura 4.14 Dureza de la aleación AZ91E y del material compuesto AZ91E/AlN.	81
Figura 4.15 Comparación de los módulos de Young de la aleación y el compuesto.	82
Figura 4.16 Microestructura de la aleación AZ91E.	83
Figura 4.17 Microestructura de la aleación a) A T4, b) A T6-16, c) A T6-20 y d) A T6-24.	84
Figura 4.18 Patrón de difracción de rayos X de la fase $Mg_{17}Al_{12}$.	85
Figura 4.19 Difractograma de rayos X que muestran la evolución de la fase β en la aleación según los tratamientos térmicos aplicados.	86
Figura 4.20 Difractograma de rayos X que muestran la evolución de la fase β en el compuesto según los tratamientos térmicos aplicados.	87
Figura 4.21 Efecto del tiempo de envejecimiento en la dureza.	88

Figura 4.22 Potencial en función del tiempo de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.	90
Figura 4.23 Potencial en función del tiempo de la aleación en diversos tratamientos térmicos. ...	91
Figura 4.24 Potencial en función del tiempo de compósitos en diversos tratamientos térmicos. .	92
Figura 4.25 Potencial en función del tiempo de compósitos en diversos tratamientos térmicos y AZ91E.	93
Figura 4.26 Curvas de polarización de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.	94
Figura 4.27 Curvas de polarización de la aleación en diversos tratamientos térmicos.	95
Figura 4.28 Curvas de polarización del compuesto en diversos tratamientos térmicos.	96
Figura 4.29 Curvas de polarización del compuesto en diversos tratamientos térmicos y AZ91E. .	97
Figura 4.30 Diagrama de Nyquist de la aleación AZ91E.	99
Figura 4.31 Diagrama de Bode de la aleación AZ91E.	100
Figura 4.32 Diagrama de Nyquist de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.	100
Figura 4.33 Diagrama de Bode de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.	101
Figura 4.34 Diagrama de Nyquist de las aleaciones en diversos tratamientos térmicos.	101
Figura 4.35 Diagrama de Bode de las aleaciones en diversos tratamientos térmicos.	102
Figura 4.36 Diagrama de Nyquist de los compósitos en diversos tratamientos térmicos.	103
Figura 4.37 Diagrama de Bode de los compósitos en diversos tratamientos térmicos.	104
Figura 4.38 Diagrama de Nyquist de compósitos en diversos tratamientos térmicos y AZ91E.	104
Figura 4.39 Circuito equivalente para un sistema de corrosión simple.	105
Figura 4.40 Circuito equivalente para un sistema con película.	105
Figura 4.41 Circuito equivalente para un sistema con película.	106
Figura 4.42 Registros de ruido de corriente de la aleación AZ91E.	107
Figura 4.43 Registros de ruido de corriente de la aleación y el compuesto AZ91E/AlN.	108
Figura 4.44 Registros de ruido de corriente de aleaciones en diversos tratamientos térmicos. ..	108
Figura 4.45 Registros de ruido de corriente de compósitos en diversos tratamientos térmicos. .	109
Figura 4.46 Registros de ruido de corriente correspondientes al compósitos C T6-24.	111
Figura 4.47 Registros de ruido de corriente correspondientes al compósitos C T4.	111
Figura 4.48 Micrografías de los productos de corrosión de la aleación AZ91E.	112
Figura 4.49 EDS de productos de corrosión de la Figura 4.48 (c) a) agregado y b) superficie. .	113
Figura 4.50 EDS de productos de corrosión de la Figura 4.48 (d) a) zona oscura y b) zona clara.	113

Figura 4.51 Difractograma de rayos X de productos de corrosión de la aleación AZ91E.....	114
Figura 4.52 Distribución elemental de los productos de corrosión de la aleación AZ91Ea) zona de análisis, b) Mg, c) Al, d) O, e) Cl y f) Na.....	115
Figura 4.53 Micrografías de los productos de corrosión de A T4.....	116
Figura 4.54 Micrografías de los productos de corrosión de A T6-16.....	117
Figura 4.55 Micrografías de los productos de corrosión de A T6-20.....	117
Figura 4.56 Micrografías de los productos de corrosión de A T6-24.....	117
Figura 4.57 Micrografías de los productos de corrosión del compuesto.	118
Figura 4.58 EDS de los productos de corrosión de la Figura 4.58c.	119
Figura 4.59 Difractograma de rayos X de productos de corrosión del compuesto.	120
Figura 4.60 Distribución elemental de productos de corrosión del compuesto a) zona de análisis, b) Mg, c) Al, d) N, e) O y f) Cl.....	121
Figura 4.61 Micrografías de los productos de corrosión de C T4.....	122
Figura 4.62 Micrografías de los productos de corrosión de C T6-16.....	123
Figura 4.63 Micrografías de los productos de corrosión de C T6-20.....	123
Figura 4.64 Micrografías de los productos de corrosión de C T6-24.....	123
Figura 4.65 Modelo del mecanismo de corrosión en la aleación AZ91E.....	125
Figura 4.66 Modelo del mecanismo de corrosión en la aleación AZ91E tratada por solución...	126
Figura 4.67 Modelo del mecanismo de corrosión en la aleación AZ91E envejecida.	126
Figura 4.68 Modelo del mecanismo de corrosión en el compuesto.....	127
Figura 4.69 Modelo del mecanismo de corrosión en el compuesto tratado por solución.	128
Figura 4.70 Modelo del mecanismo de corrosión en el compuesto envejecida.....	129

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO II

Tabla 2.1 Propiedades relativas entre diferentes metales ligeros empleados como matriz [12].	7
Tabla 2.2 Simbología empleada para aleantes en aleaciones base magnesio (ASTM) [22].	14
Tabla 2.3 Propiedades físicas de la aleación AZ91E a 20 °C [25-27].....	15
Tabla 2.4 Comparación de los principales refuerzos cerámicos [19,28].....	16
Tabla 2.5 Designaciones básicas de templado [23].....	19
Tabla 2.6 Condiciones de tratamientos térmicos para aleaciones Mg-Al-Zn [23].	20
Tabla 2.7 Propiedades mecánicas de la aleación AZ91 con y sin tratamientos térmicos [47].	32
Tabla 2.8 Composición química de la aleación AZ91D % en peso [50].....	33
Tabla 2.9 Potenciales de fuerza electromotriz estándar (Potenciales de reducción) [56].	43
Tabla 2.10 Potenciales del electrodo de referencia de Calomel [55].	43
Tabla 2.11 Valores de k para el cálculo de la velocidad de corrosión [59].....	47
Tabla 2.12 Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión [62].....	57

CAPÍTULO III

Tabla 3.1 Composición química de la aleación AZ91E (% en peso).	63
Tabla 3.2 Propiedades físicas de la aleación AZ91E y el AlN [19, 25-28].....	63
Tabla 3.3 Códigos de identificación de los materiales según su tratamiento térmico.....	64

CAPÍTULO IV

Tabla 4.1 Magnitudes físicas relacionadas al proceso de infiltración.	79
Tabla 4.2 Densidad del material compuesto AZ91E/AlN.....	80
Tabla 4.3 Valores promedio de dureza de los materiales.	87
Tabla 4.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.....	98
Tabla 4.5 Valores del circuito equivalente.	106
Tabla 4.6 Intervalos de valores de IL para indicar el tipo de corrosión.	110
Tabla 4.7 Índices de localización de las muestras evaluadas.	110

RESUMEN

En el presente trabajo, se estudió la influencia del tratamiento térmico sobre el comportamiento a la corrosión de un material compuesto de matriz metálica de una aleación de magnesio reforzado con AlN (50% vol.) en una solución de NaCl al 3.5%. La aleación fundida AZ91E fue infiltrada sin presión externa a 900 °C dentro de las preformas sinterizadas a 1450 °C con una porosidad aproximada del 50% en volumen. Los compósitos obtenidos fueron homogeneizados mediante un tratamiento de solubilización (T4) a 413 °C durante 24 horas, posteriormente fueron envejecidos (T6) a 168 °C por varios periodos de tiempo (16, 20 y 24 horas). La dureza del material compuesto fue de 280 HV, y se incrementó después del tratamiento térmico; no se encontró sobre-envejecimiento en las condiciones del T6. Las técnicas electroquímicas realizadas incluyeron la medición del potencial a circuito abierto, ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización. La morfología de la superficie de los materiales compuestos fue estudiada antes y después de las pruebas de corrosión, por medio de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Todas las técnicas electroquímicas mostraron que el compósito presenta una menor velocidad de corrosión que la aleación base, esto debido a la adición de las partículas de AlN. El compuesto AZ91E/AlN mostró una mejor resistencia a la corrosión en las condiciones del tratamiento térmico T4 que en las condiciones del T6 debido a la redistribución del aluminio en la aleación. Entre las condiciones del T6, el compósito envejecido por 24 horas presentó mejor resistencia a la corrosión por la mayor presencia del intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$. Los productos de corrosión presentan principalmente oxígeno, magnesio, aluminio y cloro proveniente del medio.

PALABRAS CLAVE: Compósito, solubilizado, envejecimiento, electroquímica, polarización.

ABSTRACT

The influence of heat treatment on the corrosion behavior of metal matrix composites of magnesium alloy AZ91E reinforced with AlN (50 vol. %) has been investigated in 3.5% NaCl solution. Molten AZ91E was pressureless infiltrated at 900 °C into AlN preforms sintered at 1450 °C with porosities around 50 vol.%. The obtained composites were homogenized by solution treatment (T4) at 413 °C during 24 h, and then aged (T6) at 168 °C for various periods of time (16, 20 and 24 h). The hardness of the as-fabricated composites was 280 HV, and it increased after heat treatment; an overaged was not found in the aged conditions. Electrochemical techniques included open circuit potential, electrochemical noise, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves. The surface morphology of the composites before and after the corrosion tests were determined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction technique (XDR). All techniques showed that the composite exhibited a lower corrosion rate than the base alloy due to the addition of AlN particles. The AZ91E/AlN composite exhibited better corrosion resistance in the T4 condition than in the T6 conditions because of the aluminum redistributed in the alloy. Among the T6 conditions, the composite aged for 24 h, presented better corrosion resistance due to a higher presence of intermetallic $Mg_{17}Al_{12}$.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos surgen de la necesidad de mejorar propiedades específicas de un determinado material, esto se logra adicionando un segundo material, por lo regular de naturaleza distinta, que proporciona la propiedad que se requiere; por ejemplo, si se necesita que un metal tenga mayor dureza se puede añadir un material cerámico. El material que se adiciona es llamado refuerzo, éste puede ser en forma de partículas, fibras largas, fibras cortas o whiskers; las propiedades que presenta el material compuesto dependen de la geometría, distribución, orientación y cantidad del refuerzo usado. El material base se conoce con el nombre de matriz, la cual se presenta como una fase continua en el compuesto, y dependiendo su naturaleza los compósitos se pueden clasificar en: materiales compuestos de matriz metálica (CMM), matriz cerámica (CMC) y de matriz polimérica (CMP).

Los materiales compuestos de matriz metálica tienen importantes aplicaciones en la industria aeroespacial, aeronáutica, automotriz y electrónica debido a que presentan baja densidad, alta dureza y módulo de elasticidad. Dentro de las rutas de procesamiento de los compósitos se encuentra la infiltración espontánea sin presión externa, cuyas ventajas son la producción de compuestos de manera relativamente rápida y con formas complejas, con porosidad residual baja, alto contenido de refuerzo, bajo costo y fácilmente reproducibles [1]. La aleación AZ91E es ampliamente utilizada debido a su balance entre propiedades mecánicas y moderada resistencia a la corrosión [2-3], por ello se ha empleado como matriz para la generación de compósitos [4].

Los materiales compuestos de matriz metálica son susceptibles a la corrosión. La corrosión se define como el ataque destructivo que sufre un metal o aleación, de manera química o electroquímica, con su medio ambiente. La resistencia a la corrosión es una propiedad que se busca mejorar en los metales, ya que este ataque tiene efectos negativos en las propiedades. La corrosión del tipo galvánica predomina en los materiales compuestos de matriz metálica debido a la interacción ánodo/cátodo que existe entre el refuerzo, la matriz y segundas fases. La corrosión localizada se genera principalmente en las interfases o fases secundarias que puedan existir en el compuesto, también debido a la heterogeneidad de la distribución del material de refuerzo [5-6].

Para mejorar la resistencia a la corrosión una opción es la aplicación de recubrimientos orgánicos o inorgánicos que brinden protección, sin embargo, éstos pueden presentar dificultades en la adhesión, gran espesor o alta porosidad [7-8]. Otra vía para mejorar esta propiedad es mediante el uso de tratamientos térmicos, al modificar la microestructura del material. Dentro de los tratamientos aplicables para la aleación AZ91E se encuentra el tratamiento térmico de solubilización (T4) el cual disuelve las segundas fases presentes que puedan generar corrosión galvánica, y el tratamiento térmico de envejecimiento artificial (T6), el cual precipita las fases secundarias para usarlas como barrera a la corrosión [9-10].

El presente trabajo consistió en estudiar la influencia de los tratamientos térmicos sobre el comportamiento a la corrosión de un material compuesto de matriz metálica de una aleación de magnesio reforzado con partículas de nitruro de aluminio (50% vol.) en una solución de NaCl al 3.5%. Así mismo se analizó la influencia del material cerámico en la resistencia a la corrosión en el compósito.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento a la corrosión de un material compuesto AZ91E/AlN tratado térmicamente, fabricado mediante infiltración espontánea.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obtener preformas porosas con un 50% de densificación, mediante compactación de polvos de nitruro de aluminio.
- Fabricar el material compuesto por medio de la infiltración espontánea sin presión externa de la aleación de magnesio AZ91E en las preformas cerámicas.
- Tratar térmicamente la aleación base y el material compuesto bajo las condiciones estándar de los tratamientos T4 y T6 para la aleación de magnesio.
- Determinar la dureza de los materiales tratados térmicamente.
- Evaluar el comportamiento a la corrosión de la aleación y el compuesto con y sin tratamiento térmico mediante técnicas electroquímicas.
- Caracterizar los materiales antes y después de la evaluación electroquímica.

1.2 Justificación

En la industria automotriz, aeronáutica, aeroespacial y electrónica se buscan materiales con buenas propiedades mecánicas, como lo son dureza y rigidez, y sobre todo una baja densidad que se traduce en el ahorro de energéticos. Los materiales compuestos de la aleación de magnesio AZ91E y el nitruro de aluminio cumplen con estos requerimientos. Sin embargo, la resistencia a la corrosión es una propiedad que varía mucho en los materiales compuestos, ya que depende de los materiales involucrados, su interacción y distribución, por ello es necesario conocer el comportamiento a la corrosión que tiene cada compuesto y de ser necesario, aplicar un tratamiento térmico que mejore esta resistencia.

1.3 Hipótesis

La resistencia a la corrosión del material compuesto será menor que en la aleación base, debido a las interacciones que puede haber entre la matriz y el refuerzo, a las interfases presentes, a la superficie heterogénea, así como a las propias reacciones que el material cerámico pueda presentar frente al medio. Del mismo modo, debido a la ruta de procesamiento, la cual comprende la fusión y posterior solidificación de la aleación, se espera que el compuesto presente una cantidad de fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ con una distribución heterogénea.

La aplicación de tratamientos térmicos modificará la cantidad y distribución de dicha fase y por lo tanto la resistencia a la corrosión se verá mejorada. El aumento de la resistencia a la corrosión podrá darse mediante dos mecanismos: el primero de ellos es por la disminución de la fase β , la cual es causante de la corrosión galvánica con la fase α en la aleación, esto mediante un tratamiento de solubilización; el segundo, es incrementando la cantidad del precipitado $Mg_{17}Al_{12}$, haciendo uso del mismo como barrera protectora y así disminuir la velocidad de corrosión, mediante un tratamiento de envejecimiento artificial.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos surgen de la necesidad de mejorar propiedades específicas de un determinado material, éstos se obtienen al unir dos materiales distintos para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Dichos materiales están formados por dos o más fases en una escala macroscópica (Fig. 2.1); una de las fases es continua llamada matriz y puede ser metálica, cerámica u orgánica; el segundo material es una fase discontinua conocida como refuerzo, se encuentra disperso en la matriz y puede estar en forma de partículas, fibras cortas o whiskers, y fibras largas. En ocasiones puede existir una fase adicional entre el refuerzo y la matriz llamada interfase, debido a interacciones químicas o por efectos del procesamiento.

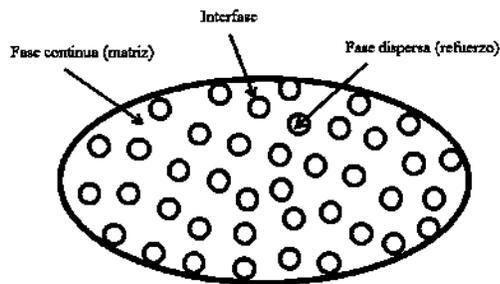


Figura 2.1 Fases presentes en un material compuesto.

Los materiales compuestos poseen una combinación especialmente útil de las propiedades de los materiales que lo forman, como son: ligereza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, ductilidad, tenacidad, entre otras. Las propiedades de los materiales compuestos dependen en general de las propiedades de los materiales que lo constituyen, por ejemplo: la geometría y orientación del refuerzo, la distribución de las fases y las interfases presentes. Los compósitos pueden ser clasificados según la naturaleza de su matriz en materiales compuestos de matriz metálica (CMM), de matriz cerámica (CMC) y de matriz polimérica (CMP); o bien de acuerdo al material de refuerzo empleado en compuestos reforzados con partículas, reforzados con fibras (cortas y largas) y laminares.

2.1.1 Compuestos de matriz metálica (CMM)

Los materiales compuestos de matriz metálica surgen de la necesidad de materiales capaces de soportar temperaturas de trabajo superiores a las de los materiales compuestos de matriz polimérica. Hoy en día, existe una gran variedad de CMM basados en el uso de matrices de aleaciones ligeras (Al, Cu, Mg, etc.). Los materiales empleados en la matriz de los CMM son comúnmente dúctiles y tenaces de tal forma que su función es transmitir la carga al material de refuerzo. Por otro lado, la matriz debe ser resistente a fin de contribuir en la resistencia final del material compuesto, así mismo la temperatura de fusión debe considerarse ya que afecta las propiedades de la matriz. Dentro de las ventajas de los CMM se tienen: mayor resistencia a la temperatura, elevadas propiedades de módulo específico y resistencia específica, y bajo coeficiente de expansión térmica.

Los materiales compuestos de matriz metálica (CMM) tienen importantes aplicaciones en la industria aeroespacial, aeronáutica, automotriz y para empaquetamiento electrónico, dichos materiales se caracterizan por tener baja densidad, alta resistencia, alto módulo de elasticidad y bajo coeficiente de expansión térmico [1].

En la fabricación de CMM, el aluminio ha sido la matriz mayormente usada tanto para aplicaciones estructurales como electrónicas. Esto se debe a su bajo costo y bajo punto de fusión, lo que facilita su fabricación por métodos que involucran fundición. Sin embargo, el rápido desarrollo tecnológico requiere la exploración de nuevos sistemas, lo cual se ve reflejado en el creciente interés y uso del magnesio y sus aleaciones como matriz en CMM, el magnesio es 40% más ligero, lo que contribuye a la fabricación de compósitos con excelentes propiedades específicas. Algunas ventajas del uso de magnesio y sus aleaciones como matriz en materiales compuestos respecto al aluminio, son su bajo punto de fusión, su baja densidad, buena maquinabilidad, estabilidad dimensional y bajo requerimiento de energía de procesamiento [11].

En la Tabla 2.1 se muestra una comparativa de las propiedades del aluminio, magnesio y titanio.

Tabla 2.1 Propiedades relativas entre diferentes metales ligeros empleados como matriz [12].

Propiedades	Materiales		
	Aluminio	Magnesio	Titanio
Punto de fusión (°C)	660	650	1,660
Densidad (g/cm ³)	2.7	1.7	4.5
Conductividad eléctrica (%IASC) ^a	64	38	4
Resistividad eléctrica (μΩcm)	2.67	4.2	42
Conductividad térmica (0-100°C) (W/(K*m))	237	156	21.9
Coefficiente de expansión lineal (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	23.5	26	8.9
Coefficiente de Poisson	0.345	0.291	0.361
Resistencia a la tracción (MPa)	Duro = 50-90 Blando = 130-195	Duro = 185 Blando = 232	Recocido = 230-460
Resistencia a la cedencia (MPa)	Duro = 10-35 Blando = 110-170	Duro = 69 Blando = 100	Recocido = 140-250
Módulo Elástico (GPa)	70.6	44.7	120.2

^aLos valores de conductividad se reportan frecuentemente como porcentaje IACS (International Annealed Copper Standard). La conductividad del cobre recocido (5.8001x10⁷ S/m) se define como 100% IACS a 20 °C.

2.1.2 Procesamiento de los CMM

Entre las rutas de procesamiento de los materiales compuestos se encuentran procesos en estado sólido (metalurgia de polvos, prensado en caliente), en estado líquido (infiltración, fundición), por depositación (depositación en vapor, atomización, electrodepositación) o in-situ.

Cada técnica presenta sus propias ventajas y limitaciones, la elección del método depende de la naturaleza de la matriz y el refuerzo, así como de la aplicación, funcionalidad y factibilidad económica y técnica. Se ha comprobado que, según la ruta de procesamiento, los CMM tienden a poseer propiedades diferentes.

Para las rutas más utilizadas, se tienen las técnicas en estado líquido, donde la aleación entra en contacto directo con el material de refuerzo o bien se realiza la infiltración de preformas [13].

2.1.2.1 Infiltración

El procesamiento en estado líquido relaciona el uso de uno de los componentes (matriz) en estado líquido en alguna etapa del proceso, dentro de ellos se encuentra la infiltración del metal líquido en una preforma cerámica porosa, esta ruta de procesamiento es comúnmente usada en la producción de materiales compuestos con elevado contenido de material de refuerzo. La dificultad de este método radica en la mojabilidad que tiene el metal en el material cerámico. Cuando no existe mojabilidad es necesario la aplicación de una fuerza externa, un mayor control de la atmósfera o tiempos de fabricación prolongados para que la infiltración pueda llevarse a cabo, lo que aumenta la complejidad y el costo el proceso.

En la Figura 2.2 se pueden observar los diferentes métodos de infiltración. Las ventajas de la infiltración por capilaridad sin presión externa son: la producción de compuestos de manera relativamente rápida y con formas complejas, con porosidad residual baja, distribución homogénea del material de refuerzo (por lo general en forma de partículas), bajo costo, el alto contenido de refuerzo y fácilmente reproducible [1].

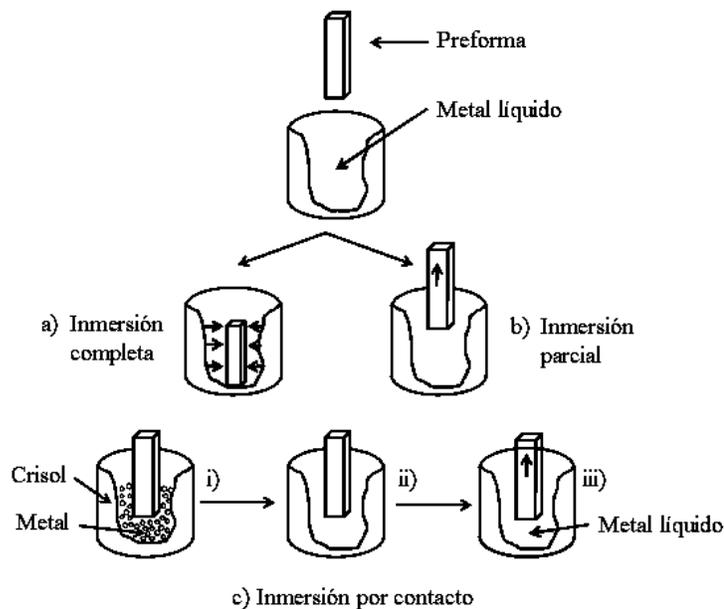


Figura 2.2 Diferentes métodos de infiltración.

2.1.3 Mojabilidad

La manufactura de los materiales compuestos normalmente conlleva una fase líquida o semi-líquida durante el proceso, por lo que la compatibilidad y mojado de los materiales son factores importantes. En el caso de la infiltración debe existir un ángulo de contacto entre el metal líquido y el material cerámico de refuerzo cercano a cero, y la reacción entre los materiales debe mantenerse al mínimo.

En el procesamiento de CMM, la mojabilidad de la fase de refuerzo (cerámico) por el componente líquido (metal), es un factor importante que debe considerarse y evaluarse. La mojabilidad puede ser definida como la extensión a la cual un líquido puede ser disperso sobre una superficie sólida. La mojabilidad puede ser indicada por el ángulo de contacto (θ) que se forma entre una gota líquida sobre un substrato sólido, como se muestra en la Figura 2.3.

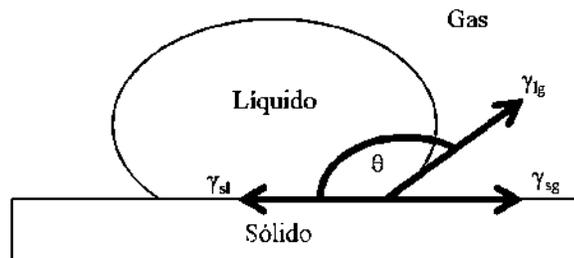


Figura 2.3 Energías superficiales actuando entre un líquido en equilibrio sobre un sólido.

La mojabilidad está controlada por la energía superficial del sistema (Ec. 2.1), gota líquida sobre el substrato. El mojado ocurre cuando la viscosidad de la fase líquida es baja y cuando se baja la energía libre del sistema [14]. Para un mojado instantáneo se tiene que:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} < \gamma_{sg} \quad (2.1)$$

Dónde: γ_{sl} = Energía superficial en la interfase sólido-líquido.

γ_{lg} = Energía superficial en la interfase líquido-gas.

γ_{sg} = Energía superficial en la interfase sólido-gas.

La ecuación de Young relaciona las energías superficiales y el ángulo de contacto.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (2.2)$$

Como se puede observar en la Figura 2.4, el ángulo de contacto entre el metal fundido y el cerámico está relacionado con las tres energías superficiales. Donde se observa que $\theta > 90^\circ$ el metal no moja al cerámico y $\theta < 90^\circ$ el metal moja al cerámico. El comportamiento de la mojabilidad de los metales fundidos sobre substratos cerámicos es un aspecto fundamental en la fabricación de materiales compuestos.

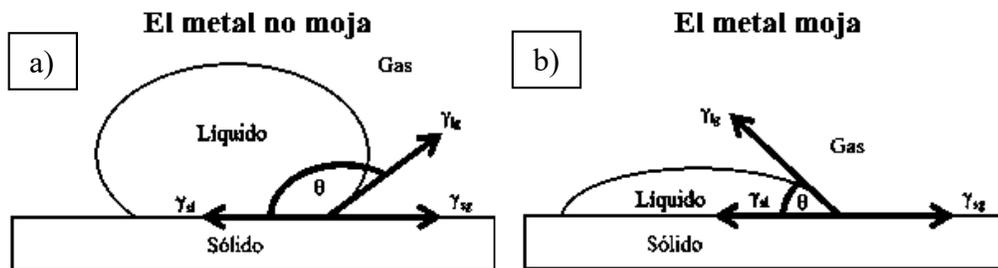


Figura 2.4 Relación del ángulo de contacto con la mojabilidad.

Un factor que podría afectar los procesos de fabricación de los compuestos de matriz de magnesio es la mojabilidad entre el refuerzo y la matriz, un factor crítico en los procesos en estado líquido [15]. Sin embargo, se han realizado estudios de mojabilidad del SiC, encontrándose una buena mojabilidad del Mg-AZ91, empleando la técnica de infiltración espontánea [16]. Arrollo [17] reporta la mojabilidad del magnesio en partículas de nitruro de aluminio. En otro estudio, Bedolla y col. [4] reportan la correcta infiltración de la aleación de magnesio AZ91E en AlN en una atmósfera de argón a 900°C , usando la técnica de infiltración espontánea.

2.1.4 Interfase

Las interfaces que ocurren entre el material de refuerzo y la matriz de un material compuesto, son de gran importancia ya que afectan directamente las propiedades mecánicas del material. Una interfase, constituye una discontinuidad en propiedades de las correspondientes a la matriz y las del refuerzo. La interfase puede estar formada por una difusión de elementos o bien pueden ocurrir

reacciones químicas entre ellos provocando la aparición de nuevas fases. La mayoría de sistemas que relacionan un metal con un cerámico son clasificados como sistemas reactivos. Durante el procesamiento de los materiales compuestos es común encontrar interdifusión y reacción química entre la matriz y el refuerzo (Fig. 2.5). La formación de nuevas fases está presente en estos sistemas, por ejemplo, formación de intermetálicos, óxidos, carburos, etc.

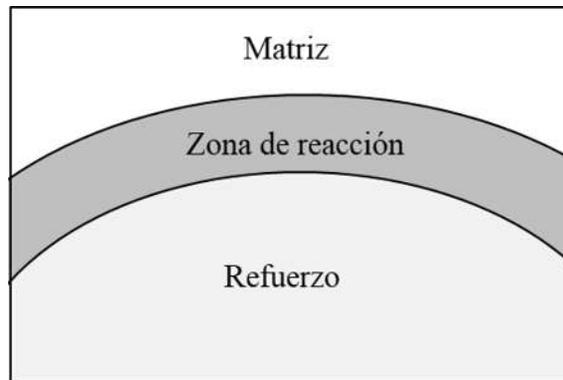


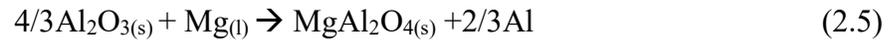
Figura 2.5 Interfase presente en un sistema metal-cerámico.

En el desarrollo de los CMM, la estructura y composición de las interfases metal/cerámico tienen mucha importancia en las propiedades finales del compuesto [15]. Las reacciones interfaciales en los compuestos de matriz de magnesio son predominantemente determinadas por la composición de la matriz y del material de refuerzo, estas interfases son diferentes de las que se presentan en los compuestos base aluminio debido a la alta reactividad del magnesio. Zheng y col. [18] realizaron un estudio de las reacciones interfaciales en los compuestos $\text{SiC}_w/\text{AZ91}$ con 20% (en volumen) de refuerzo, fabricados por la técnica squeeze casting, donde se mostró que el producto de reacción era:



Esto se debe a la película de óxido formada en la superficie del magnesio fundido o la reacción entre el magnesio y el oxígeno en forma atómica o molecular atrapado en la preforma cerámica antes de la infiltración. Lee y col. [16], encontraron una zona de reacción conteniendo partículas de MgAl_2O_4 en la interfase refuerzo/matriz en la aleación comercial AZ91 reforzadas con

partículas de SiC, estos compuestos fueron fabricados por infiltración espontánea, la cual se llevó a cabo a 700°C. Por otro lado, Rodríguez [19] menciona que, de existir óxidos en la superficie del cerámico, durante el proceso de infiltración espontánea realizada a 900°C es posible la formación de MgAl₂O₄. La cual puede formarse mediante el mecanismo de reacción:



La porosidad también influye en las reacciones interfaciales, pues podría aumentar el área superficial y por lo tanto promover la reacción [20].

2.1.5 El magnesio y sus aleaciones

El magnesio es el más ligero de los metales estructurales, siendo aproximadamente, un 35% más ligero que el aluminio. El magnesio está presente en una gran gama de aleaciones denominadas ultraligeras debido a su peso específico el cual oscila alrededor de 1.8. Esta cualidad, junto con las buenas propiedades mecánicas de algunas de sus aleaciones, les ha brindado un extenso campo de aplicaciones tanto estructurales como electrónicas, donde la necesidad de obtener buenas propiedades tales como rigidez, resistencia y baja densidad son requeridas para alcanzar el correcto desempeño del sistema. Uno de los principales problemas con las aleaciones de magnesio es la baja ductilidad originada por la estructura hexagonal compacta del magnesio [12].

Otras limitaciones en las propiedades del magnesio que han restringido su uso son:

- Dificultad para vaciar aleaciones debido a la inestabilidad del magnesio.
- Propiedades mecánicas limitadas por encima de 120 °C.
- Baja resistencia a la corrosión galvánica cuando forma una unión con otros materiales.

Dado que el magnesio no es suficientemente resistente en su forma pura, suele ser aleado con varios elementos. Existe una variedad de aleaciones base magnesio disponible, que ofrecen al ingeniero y diseñador una variedad de propiedades. Los elementos específicos pueden estar presentes para inducir el fortalecimiento de la solución sólida, para mejorar propiedades de fluencia, para permitir el endurecimiento por precipitación o para mejorar la moldeabilidad [21].

El aluminio y el zinc son relativamente solubles en magnesio sólido, pero su solubilidad decrece a bajas temperaturas. La solubilidad del aluminio es 12.7% en peso a 437 °C y de 3.0% a 93 °C; la solubilidad del zinc es de 6.2% a 340 °C y de 2.8% a 204 °C; las solubilidades del manganeso, zirconio y cerio son menores a 1.0% en peso a 482 °C. El manganeso es efectivo en mejorar la estabilidad a la corrosión de las aleaciones de magnesio que contienen aluminio y zinc. Muchas de estas aleaciones, que emplean manganeso para controlar el contenido y la actividad del hierro en la aleación, están disponibles y tienen una excelente resistencia a la corrosión [22].

Un sistema estándar para la designación de aleaciones y temple fue adoptado en 1948 por la ASTM. Para mostrar cómo funciona el sistema, se considera la aleación de magnesio AZ91E-T6. La primera parte de la designación, AZ, significa que el aluminio y el zinc son los dos principales elementos aleantes. La segunda parte de la designación, 91, da el porcentaje redondeado de aluminio y zinc (9 y 1, respectivamente). La tercera parte, E, indica que ésta es la quinta aleación estandarizada con 9% de aluminio y 1% de zinc como los principales aleantes. La cuarta parte, T6, denota que a la aleación se le aplicó un tratamiento térmico de solución y de envejecimiento artificial [22]. En la Tabla 2.2 se señalan las letras y los elementos más empleados en estas aleaciones.

Las aleaciones de magnesio pueden ser divididas en coladas y forjadas. Las aleaciones coladas pueden ser agrupadas en siete clases generales de importancia comercial con base a su composición [23]:

- Magnesio-aluminio-manganeso (ejemplo: AM100A)
- Magnesio-aluminio-zinc (ejemplos: AZ63A, AZ81A, AZ91C, AZ92A, AZ91E)
- Magnesio-zinc-zirconio (ejemplos: ZK51A, ZK61A)
- Magnesio-tierras raras-zinc-zirconio (ejemplos: EZ33A, ZE41A)
- Magnesio-tierra raras-plata-zirconio, con o sin torio (ejemplos: QE22A, QH21A)
- Magnesio-torio-zirconio, con o sin zinc (ejemplos: HK31A, ZH62A, HZ32A)
- Magnesio-zinc-cobre (ejemplo: ZC63A)

Existen tres sistemas de aleaciones de magnesio usadas comercialmente para colada: magnesio-aluminio-zinc-manganeso (AZ), magnesio-aluminio-manganeso (AM), y magnesio-aluminio-

silicio-manganeso (AS). La aleación más comúnmente usada es la AZ91D, esta aleación muestra buenas propiedades físicas y mecánicas en combinación con una excelente moldeabilidad y resistencia a la corrosión en agua marina. Las aleaciones que contienen aluminio como el principal constituyente aleante (AM100A, AZ63A, AZ81A, AZ91C, AZ91E y AZ92A) muestran buena moldeabilidad, ductilidad y moderadamente alto límite elástico a temperaturas por arriba de 120 °C aproximadamente. De estas aleaciones, AZ91E ha remplazado casi por completo a AZ91C porque tienen una mejor resistencia a la corrosión, ya que los contaminantes de hierro, níquel y cobre son controlados a muy bajos niveles.

Tabla 2.2 Simbología empleada para aleantes en aleaciones base magnesio (ASTM) [22].

Elemento	Letra asignada	Elemento	Letra asignada
Aluminio	A	Manganeso	M
Bismuto	B	Níquel	N
Cobre	C	Plata	Q
Cadmio	D	Plomo	P
Tierras raras	E	Bromo	R
Hierro	F	Silicio	S
Torio	H	Estaño	T
Estroncio	J	Itrio	W
Zirconio	K	Antimonio	Y
Berilio	L	Zinc	Z

2.1.6 Aleación de magnesio AZ91E

La aleación de magnesio AZ91E (nominalmente 9% en peso de aluminio, 1% en peso de zinc) es de la serie de aleaciones que constituyen el 85% de aplicaciones industrial, pues exhibe un equilibrio entre las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión moderada, esto debido a sus elementos constituyentes [2,3]. La adición de manganeso mejora su resistencia a la corrosión mediante la formación de intermetálicos con el aluminio. La adición de zinc al sistema reduce la solubilidad sólida del aluminio en magnesio, incrementando la cantidad de precipitados Mg-Al. La aleación tiene propiedades mecánicas significativamente mejores que el magnesio puro; atribuido a una microestructura heterogénea formada por la precipitación de la fase intermetálica $Mg_{17}Al_{12}$ [24]. Algunas propiedades físicas de la aleación están dadas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Propiedades físicas de la aleación AZ91E a 20 °C [25-27].

Propiedades físicas	
Rango de fusión	468-598 °C
Densidad (g/cm³)	1.81
Resistividad eléctrica (μΩm)	150
Conductividad térmica (W/K*m)	51
Coefficiente de expansión lineal (K⁻¹)	26 x 10 ⁻⁶
Dureza (HV)	68
Módulo elástico (GPa)	44

2.1.7 Materiales de refuerzo

Las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos dependen en gran parte del tipo de refuerzo, forma, cantidad y distribución de las fases presentes en la matriz. Los refuerzos normalmente son materiales cerámicos debido a sus propiedades como; baja densidad, elevada resistencia, elevada estabilidad térmica y elevado módulo elástico. Ejemplos de estos pueden ser: Si₃N₄, SiC, Al₂O₃, carbón, TiC, AlN, etc. Los cuales, al ser combinados con materiales metálicos con propiedades como ductilidad y tenacidad, llevan a producir un material con mayor resistencia a la tensión y compresión, así como temperaturas de servicio elevadas. Un material de refuerzo es considerado como partícula si todas sus dimensiones son aproximadamente iguales. Los materiales compuestos reforzados con partículas incluyen los reforzados con esferas, cilindros y otras formas de materiales de dimensiones aproximadamente iguales. Las propiedades mecánicas de estos compuestos son inferiores a las de los materiales reforzados con fibras, sin embargo, los materiales reforzados con partículas presentan ventajas sobre todo en las técnicas de procesamiento y costos de los materiales, así como en la reproducibilidad de los compósitos. En la Tabla 2.4 se presentan las propiedades mecánicas de refuerzos comúnmente utilizados.

Entre los refuerzos más usados en compuestos de matriz base magnesio destaca el SiC, debido a su alta mojabilidad y buena estabilidad. Debido a que la forma es un factor que afecta el efecto del refuerzo, en un compuesto de matriz de magnesio comúnmente se usan fibras cortas/whisker, o partículas, o una mezcla de ambos refuerzos. Las aleaciones de magnesio reforzadas con fibras

cortas/whisker usualmente muestran mejores propiedades mecánicas que las reforzadas con partículas, aunque presentan un cierto grado de comportamiento anisotrópico [29]. El uso de AlN como refuerzo en la fabricación de materiales compuestos ha tomado relevancia en los últimos años con un amplio tamaño de partícula que va desde 1.38 hasta 17 μm [4,30-31].

Tabla 2.4 Comparación de los principales refuerzos cerámicos [19,28].

	TiC	SiC	AlN
Tamaño de partícula	1-5 μm	1 μm	Sin dato específico
Pureza	99%	-	-
Módulo elástico (GPa)	451	408	320
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	3140	2000	2200
Punto de ebullición	4820	-	-
Densidad (g/cm^3)	4.93	3.217	3.26
Dureza HV (GPa)	30	30	15
Resistividad eléctrica ($\mu\Omega\text{cm}$)	180-250	107-200	-
Conductividad térmica ($\text{W}/\text{K}\cdot\text{m}$)	17.2	90	180
CET ($1/\text{K}$)	7.9×10^{-6}	5.1×10^{-6}	5.0×10^{-6}
Estructura cristalina	Cúbica	Cúbica/hexagonal	Hexagonal

2.1.8 Compuestos de matriz de aleaciones de magnesio

Los compuestos de matriz de Mg han demostrado mejorar significativamente la rigidez y resistencia sobre las aleaciones monolíticas, estos compuestos pueden alcanzar la alta resistencia que tienen los compuestos de aluminio o de otros CMM utilizados donde se requiere alta resistencia y bajo peso. Sin embargo, las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio son inferiores a las del aluminio, pero, al considerar su peso específico se vuelven más atractivas.

Los compuestos de magnesio han recibido mucha atención debido a su utilización en aplicaciones automotrices, debido a su baja densidad, alto peso específico y resistencia al desgaste. Entre los refuerzos más comunes están los de SiC y Al_2O_3 los cuales mejoran el módulo elástico, pero también la resistencia al desgaste y la fractura [30]. Otros refuerzos utilizados son TiC y AlN.

Las aleaciones de magnesio se han convertido en el sustituto principal de las aleaciones de aluminio como matriz en materiales compuestos, se han reportado diversos estudios sobre el magnesio y sus aleaciones tanto en los procesos de fabricación de materiales compuestos, como en la caracterización de diversas propiedades que éstos logran con las matrices metálicas. Contreras y col., [32] reportaron la mojabilidad adecuada del magnesio en TiC bajo una atmósfera de argón entre 800 y 1000 °C, utilizando el método de gota en reposo. Así como las reacciones interfaciales que tienen lugar entre el magnesio y el TiC, donde establecieron que el magnesio no forma carburos estables.

La aleación AZ91E es ampliamente usada debido a su balance entre propiedades mecánicas y moderada resistencia a la corrosión de acuerdo a Südholz y col. [2] y Wang y col. [3]. Falcón y col. [33] usaron esta aleación para la fabricación de compuestos con TiC como refuerzo (~56 % en peso) empleando la técnica de infiltración espontánea a una temperatura de 950 °C, donde reportan las reacciones interfaciales del compuesto, así como sus propiedades mecánicas.

Otros estudios realizados demuestran que el magnesio y sus aleaciones presentan buena mojabilidad sobre el AlN a temperaturas de alrededor de 900 °C [17,19] Bedolla y col.[4] han utilizado la misma aleación como matriz para la generación de materiales compuestos junto al nitruro de aluminio (AlN) por el método de infiltración sin presión externa, dicho método permite el uso de un alto nivel de refuerzo (~49 % en peso en este caso). En dicho compuesto se encontraron precipitados de la fase β -Mg₁₇Al₁₂. Se encontró también la presencia de MgO resultante del procesamiento del compuesto, ninguna otra interface fue reportada. Lara [31] no reportó ninguna fase ajena al compuesto AZ91E/AlN a las ya reportadas.

Sin embargo, el estudio de materiales compuestos de matriz metálica base magnesio se centra en su mayoría en las propiedades mecánicas, en las reacciones interfaciales existentes entre la matriz y el refuerzo, en rutas de procesamiento o en el uso de diferentes refuerzos, dejando de lado el estudio de la degradación por corrosión y de la influencia que los tratamientos térmicos tienen sobre la matriz.

2.2 Tratamientos térmicos

Un tratamiento térmico es el procesamiento de metales y aleaciones (a veces cerámicos) que comprende el cambio microestructural y, por ende, de propiedades mediante el calentamiento a una temperatura determinada, exponiendo el material a esta temperatura durante cierto tiempo, y el enfriamiento posterior a una velocidad controlada. Es un procedimiento en estado sólido, sin llegar a cambiar la forma del material.

En la Figura 2.6 se esquematizan las etapas generales que ocurren durante un tratamiento térmico:

- Etapa I: Calentamiento. La principal variable a controlar es la velocidad de calentamiento. Depende de la naturaleza del sistema que se someterá al tratamiento térmico, en algunos casos esto es importante para evitar problemas como los vacíos por fusión.
- Etapa II: Permanencia. Las variables a controlar en esta etapa son la temperatura y el tiempo de exposición. Ésta es la que define los cambios microestructurales que van a suceder en un sistema determinado.
- Etapa III: Enfriamiento. La variable primordial por controlar es la velocidad de enfriamiento, la cual dependerá del medio de templado. Esta etapa influye en el cambio o retención de una microestructura determinada, así como en las propiedades finales del material.

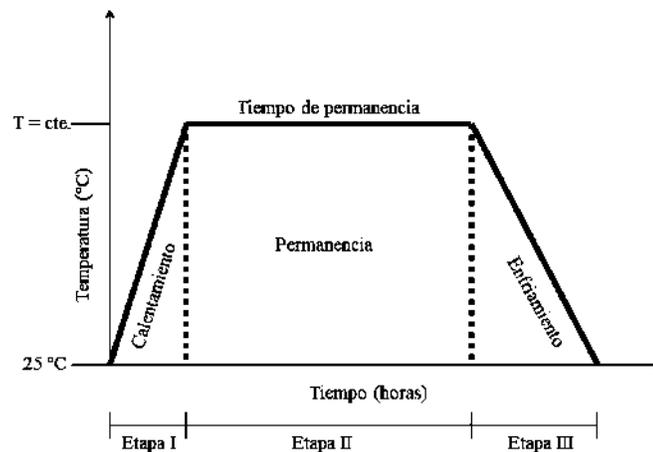


Figura 2.6 Etapas de un tratamiento térmico.

2.2.1 Tratamientos térmicos para aleaciones de magnesio

Las aleaciones de magnesio usualmente son tratadas térmicamente para mejorar sus propiedades mecánicas o bien, como un medio de acondicionamiento para operaciones de fabricación específicas. El tipo de tratamiento térmico seleccionado depende de la composición química de la aleación y de su forma (colado o forjado), y de las condiciones previas de servicio.

El tratamiento térmico de solución mejora la resistencia y da como resultado una máxima tenacidad y resistencia al impacto. El envejecido artificial (tratamiento térmico de precipitación) después del tratamiento de solución da como resultado una máxima dureza y límite elástico, pero sacrificando algo de tenacidad. Aplicado a un material colado, el envejecimiento artificial sin un tratamiento de solución o recocido previo, es un tratamiento de relevado de esfuerzos que también aumenta las propiedades de tracción. El recocido de los productos disminuye las propiedades de tracción considerablemente e incrementa la ductilidad, facilitando así algunos tipos de fabricación.

Las propiedades mecánicas de la mayoría de las aleaciones coladas de Mg pueden ser mejoradas mediante tratamientos térmicos. Algunas designaciones básicas de temple para las aleaciones de magnesio (Tabla 2.5) son usadas para indicar diversos tipos de tratamientos térmicos.

Tabla 2.5 Designaciones básicas de templado [23].

Designación	Explicación
F	As-cast
T4	Tratamiento térmico de solución
T5	Envejecimiento artificial únicamente
T6	Tratamiento térmico de solución y envejecimiento artificial

Las condiciones para el tratamiento de solución y de envejecimiento de las aleaciones de Mg-Al-Zn se muestran en la Tabla 2.6, dichas condiciones son para un espesor de 50 mm; espesores mayores requieren un mayor tiempo de permanencia. En el tratamiento de solución las partes deben ser metidas dentro del horno a aproximadamente 260 °C y después calentarse lentamente hasta la

temperatura apropiada, para evitar la fusión de los componentes eutécticos y que resulten en la formación de huecos. El tiempo requerido para llevar la pieza de 260 °C a la temperatura de tratamiento es determinado por el tamaño de la carga, y por la composición, tamaño, peso y grosor de las partes, aunque 2 horas es un tiempo típicamente usado. Todas las demás aleaciones de Mg tratables térmicamente pueden ser introducidas al horno a la temperatura de tratamiento. Durante el envejecimiento, las partes de la aleación deben ser metidas al horno a la temperatura de tratamiento, permanecer por el tiempo apropiado, y después ser enfriado en aire.

Tabla 2.6 Condiciones de tratamientos térmicos para aleaciones Mg-Al-Zn [23].

Aleación	Temple final	Envejecimiento		Tratamiento de solución			Envejecimiento después de solución	
		Temperatura (°C) ±6	Tiempo (h)	Temperatura (°C) ±6	Tiempo (h)	Temperatura máx. (°C)	Temperatura (°C) ±6	Tiempo (h)
AZ63A	T5	260	4					
	T4			385	10-14	391		
	T6			385	10-14	391	218	5
AZ81A	T4			413	16-24	418		
AZ91C	T5	168	16					
	T4			413	16-24	418		
	T6			413	16-24	418	168	16
AZ92A	T5	260	4					
	T4			407	16-24	413		
	T6			407	16-24	413	218	5

2.2.2 Efectos de las principales variables

No existe una regla general para estimar el tiempo de tratamiento por unidad de espesor para las aleaciones de magnesio. Sin embargo, debido a la alta conductividad térmica de estas aleaciones, combinado con su bajo calor específico por unidad de volumen, las partes alcanzan su temperatura de permanencia muy rápidamente. El procedimiento usual es cargar las piezas en el horno y comenzar el tiempo de permanencia una vez que el horno haya alcanzado la temperatura deseada. En el tratamiento térmico de aleaciones de magnesio con espesores por arriba de 50 mm, una buena

regla es duplicar el tiempo de exposición. La mejor manera de determinar cuál debe ser el tiempo adicional al tratamiento requerido es cortar una sección transversal del material tratado y examinar microscópicamente el centro.

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio pueden variar dentro de un amplio rango, variando los tiempos y las temperaturas de tratamiento térmico. El riesgo de comenzar a fundir puede ocurrir si se exceden las temperaturas.

Aunque las aleaciones de magnesio pueden ser tratadas térmicamente en aire, una atmósfera protectora es casi siempre utilizada para el tratamiento de solución. Para tratamientos térmicos de las aleaciones de magnesio por arriba de 400 °C se requiere de una atmósfera protectora. Esta atmósfera tiene un doble propósito, por un lado, previene la oxidación de la superficie (la cual, si es excesiva, puede disminuir la resistencia) y por otro lado previene la quema activa si el horno excede la temperatura apropiada. Los tres gases normalmente utilizados son: hexafluoruro de azufre, dióxido de azufre y dióxido de carbono. Gases inertes también pueden ser utilizados, sin embargo, en la mayoría de los casos, estos gases no son prácticos dado sus altos costos.

Las aleaciones de magnesio son normalmente templadas en aire después del tratamiento de solución. El aire estático es usualmente suficiente; el enfriamiento por aire forzado es recomendado para piezas densas o para piezas con un espesor grande.

2.2.3 Evaluación de las partes tratadas térmicamente

La eficacia de los procedimientos de tratamientos térmicos puede ser determinada mediante mediciones de dureza, ensayo de tracción o por examinación microscópica.

Las pruebas de dureza son rápidas y usualmente pueden ser realizadas en las piezas tratadas térmicamente, sin la necesidad de una probeta especial. Ensayos de dureza Brinell y Rockwell E son normalmente usados, pero el ensayo superficial Rockwell 15T puede ser requerido para secciones delgadas. Materiales suaves con granos grandes deben ser examinados por el método de Brinell para mejores resultados. La resistencia de las aleaciones de magnesio usualmente

incrementa al incrementar la dureza, sin embargo, la relación varía en gran medida, por lo que no se puede usar los valores de dureza para graficar el comportamiento de la resistencia. Además, la dureza no puede indicar cómo una aleación será maquinada, o cuán fácilmente puede ser fabricada por otros métodos; es primeramente una medición del templeado del material, y normalmente es suficiente para este propósito.

Los ensayos de tensión indican más precisamente el temple de las aleaciones de magnesio. Para aleaciones de colada, las probetas pueden ser moldeadas por separado sin necesidad de maquinado, aunque las probetas maquinadas desde la colada representan mejor las propiedades de la colada.

El análisis microestructural de las aleaciones de magnesio tratadas térmicamente puede ser usado para evaluar la aleación para las siguientes condiciones:

- Componentes masivos en las aleaciones coladas.
- Porcentaje de precipitados tipo perlítico en aleaciones coladas.
- Porosidad y huecos por fusión en aleaciones coladas incorrectamente tratadas térmicamente por solución.
- Tamaño de grano en aleaciones coladas y forjadas.
- Componentes masivos en aleaciones extruidas, forjadas o laminadas.

2.2.4 Diagramas de equilibrio

Los diagramas de equilibrio binarios son útiles para conocer las posibles fases de un sistema determinado, además de poder estimar las temperaturas de transformación.

Magnesio-Aluminio. Este es el más importante diagrama binario del magnesio (Fig. 2.7) debido a que el aluminio es añadido a la mayoría de sus aleaciones comerciales. La aleación AZ91E presenta varios elementos aleantes, pero tres de ellos son los de mayor relevancia (Al, Zn, Mn), con una concentración de 9% en peso de Al, la fase que se modifica mediante tratamientos térmicos es el intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$, característico de las aleaciones de magnesio con alto contenido de aluminio, debido a las condiciones de solubilidad de este último elemento presenta en la red de magnesio [34].

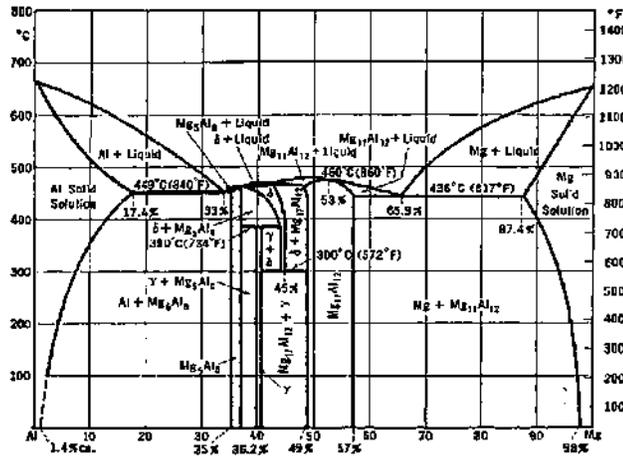


Figura 2.7 Diagrama binario Mg-Al [35].

Magnesio-Zinc. El zinc es comúnmente aleado con magnesio (aleaciones AZ, EZ, ZK) y en menor cantidad en las series AM y AE. Son numerosos los precipitados que pueden formarse en el sistema Mg-Zn, sin embargo, dada la baja cantidad de este elemento en la aleación AZ91E (aproximadamente 1%) éstos no llegan a presentarse, dada la solubilidad que el Zn tiene en el magnesio. En la Figura 2.8 se aprecia el diagrama binario [34].

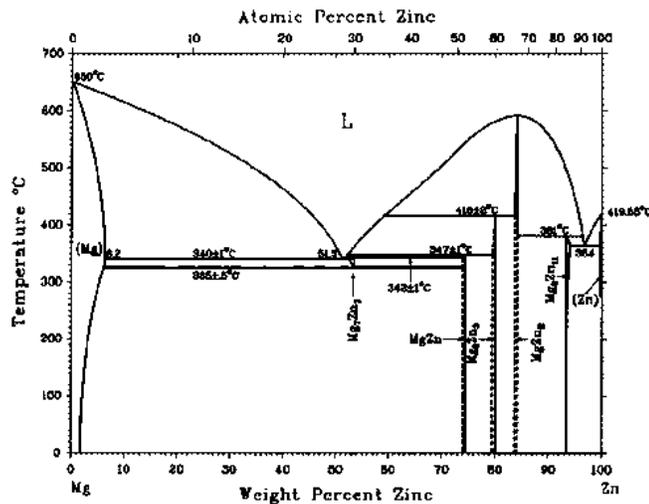


Figura 2.8 Diagrama binario Mg-Zn [36].

Magnesio-Manganeso. Este sistema es caracterizado por su amplio campo de miscibilidad en líquido. Estudios de este sistema determinaron que el límite de solubilidad del manganeso en

magnesio es de 0.996 % atómico. Ningún compuesto intermedio ha sido detectado; indicando que los átomos de Mg y Mn prefieren estar separados en las fases sólidas y líquidas [37].

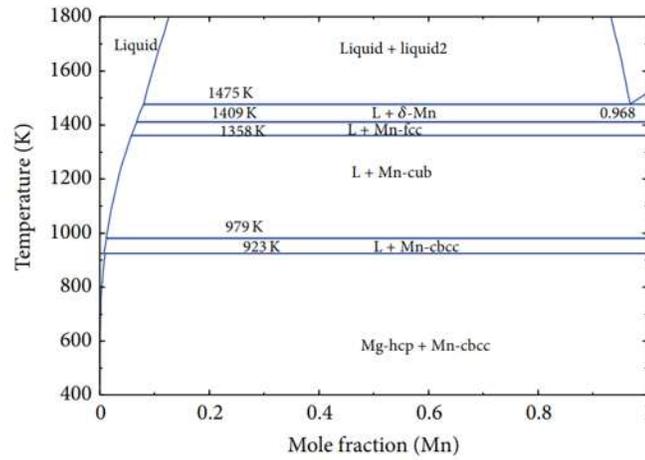


Figura 2.9 Diagrama binario Mg-Mn [38].

Aluminio-Manganeso. El aluminio forma diversos precipitados con el manganeso. A bajas cantidades de manganeso, el precipitado que se forma es Al_6Mn .

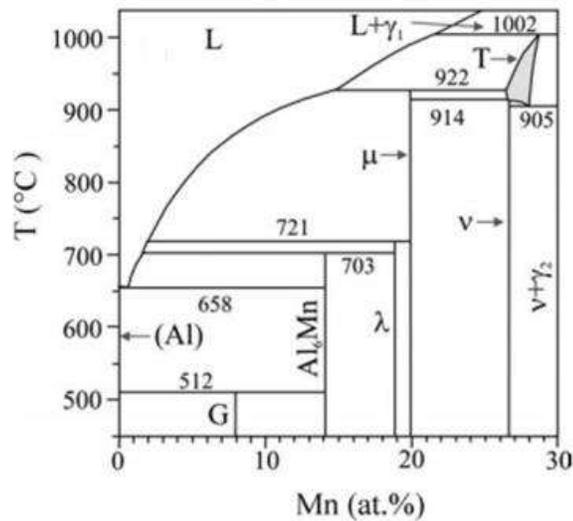


Figura 2.10 Diagrama binario parcial Al-Mn [39].

Sistema Magnesio-Aluminio-Zinc. En la Figura 2.11 se puede observar el diagrama ternario para el sistema Mg-Al-Zn al cual pertenece la aleación AZ91E. En él se puede apreciar que para las cantidades de cada elemento que contiene dicha aleación, la existencia de precipitados Mg-Zn y Al-Zn no ha sido reportada [40].

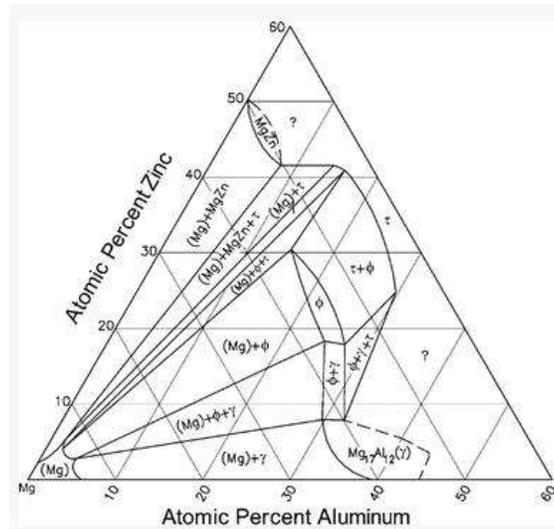


Figura 2.11 Diagrama ternario del sistema Mg-Al-Zn [41].

2.2.5 Diagramas de precipitación

Los diagramas de precipitación muestran las temperaturas y los tiempos a los que se forman las segundas fases en determinados sistemas de aleaciones de magnesio; sin embargo, la información sobre ellos está limitada a algunos cuantos sistemas.

Aleaciones Magnesio-Manganeso. Una aleación de magnesio con 1.58% en peso de manganeso presenta una precipitación rápida de manganeso, empieza a los 7 segundos y termina después de 10 minutos cuando el envejecido se realiza a 530 °C (Fig. 2.12)

Otros sistemas ejemplos son: aleaciones Magnesio-Torio. Una aleación de magnesio con 3.1% en peso de torio se sometió a un tratamiento térmico a 575 °C por 1 hora y templado en agua a 20 °C. En ella precipitaron las fases $\beta''\text{Mg}_3\text{Th}$ y $\beta\text{Mg}_{23}\text{Th}_6$. Y aleaciones Magnesio-Zinc. Dos aleaciones

de Mg con 52 y 55% en peso de zinc se sometieron a un tratamiento térmico a 335 °C seguido de un baño isotérmico a 200 °C.

No se han reportados diagramas de precipitación para el sistema magnesio-aluminio.

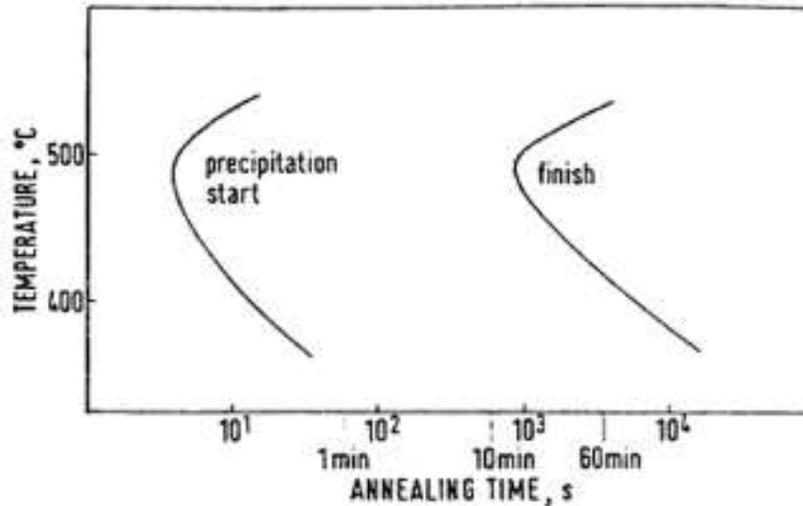


Figura 2.12 Diagrama de precipitación del sistema Mg-Mn [42].

2.2.6 Tratamiento térmico de solución

En el tratamiento por solución, primero se calienta la aleación a una temperatura por encima de la temperatura del solvus, ahí se sostiene hasta que se produzca una solución sólida alfa homogénea. Este paso disuelve el precipitado teta, reduciendo cualquier segregación presente en la aleación. Podría calentarse la aleación justo por debajo de la temperatura de sólidos e incrementar la velocidad de homogeneización. Sin embargo, la presencia de un microconstituyente eutéctico fuera de equilibrio podría causar fusión, por lo que es recomendable limitar por seguridad a un nivel debajo del máximo para prevenir consecuencias por precalentamiento, crecimiento de grano y efectos superficiales. A este paso también suele llamársele como recocido de disolución. El término “disolución” indica que se calienta la aleación a una temperatura en la que aumenta la cantidad de soluto en la solución sólida. “Recocido” indica que el calentamiento también reblandece la aleación. El tiempo requerido para la solubilización depende del tipo de producto, aleación y procedimiento de fabricación utilizado y en algunas ocasiones el espesor. Estos factores establecen

las propiedades del soluto que están dentro y fuera de la solución. Las aleaciones coladas son comúnmente retenidas a temperaturas de solubilización por tiempos de 12 horas. Una condición llamada oxidación a alta temperatura (HTO) resulta cuando el metal es calentado a temperaturas de solubilización en un horno que tiene una atmósfera demasiado húmeda. Esto se agrava cuando la atmósfera húmeda es contaminada con gases que contienen sulfuro. Esta condición se manifiesta en sí por la formación de vacancias alrededor dentro del metal. Esto ocurre cuando el hidrógeno atómico, formado cuando la humedad reacciona con las superficies de la aleación, difunde a través de la red y se combina para formar moléculas de hidrógeno en sitios de la red discontinua.

El templado es la etapa más crítica en la serie de procedimientos del tratamiento térmico. El objetivo es mantener la solución sólida formada a la temperatura de solubilización, mediante un enfriamiento rápido a una temperatura más baja, normalmente a temperatura ambiente. Generalmente, los elevados endurecimientos alcanzables y las mejores combinaciones de resistencia y dureza son aquellos asociados con las rápidas velocidades de templado. La resistencia a la corrosión y a la fractura bajo tensión son otras características mejoradas por la máxima rapidez del templado para algunas aleaciones.

2.2.7 Tratamientos térmicos de envejecimiento

El envejecimiento puede contemplarse como un cambio en las propiedades de ciertas aleaciones que ocurre a temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente elevadas después de un tratamiento térmico de solución. El cambio de propiedades ocurre casi a menudo produciendo cambios de fase por precipitación, nunca implica un cambio en la composición química de la aleación. El principal interés comercial en la reacción de precipitación reside en su utilidad como mecanismo de reforzamiento. El endurecimiento por envejecimiento se consigue mediante un tratamiento térmico de solución, un templado y el posterior envejecido, donde se precipita el exceso de soluto o fase en una forma de precipitado transitorio, metaestable y coherente, que consiga un efecto sustancial de endurecimiento. El endurecimiento se debe a la formación de la red (deformación coherente) inducido por el precipitado. El precipitado coherente es una fase cuya estructura cristalina y arreglo atómico tiene una relación continua con la matriz de la cual se formó. El precipitado coherente proporciona un cambio adecuado del arreglo atómico dentro de la matriz

y esto genera un excelente endurecimiento. Incluso si se produce una distribución uniforme de precipitados discontinuos (Fig. 2.13) ésta pudiera no desordenar de manera importante la estructura de la matriz circundante. En consecuencia, bloquearía el desplazamiento sólo si está directamente en la trayectoria de la dislocación. Pero cuando se forma un precipitado coherente, los planos en los átomos de la red del precipitado están relacionados, e incluso tienen continuidad con los planos de la red de la matriz. Se crea una interrupción extensa de la red de la matriz, obstaculizándose el movimiento de dislocaciones, incluso si ésta sólo para cerca del precipitado coherente. El endurecimiento por envejecimiento o por precipitación produce una dispersión uniforme de precipitados coherentes, finos y duros, en una matriz más blanda y dúctil.

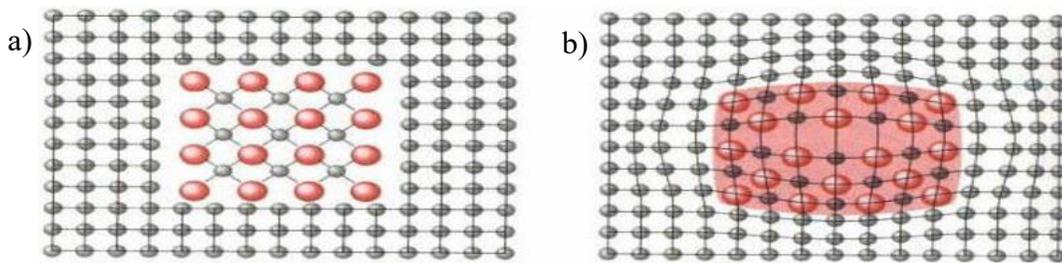


Figura 2.13 a) Precipitado no coherente y b) precipitado coherente [43].

Las aleaciones tratadas por solución son más blandas y más dúctiles después del temple que después del envejecido. Las dos variantes del endurecimiento por precipitación son los llamados envejecimiento natural y artificial. En la Figura 2.14 se esquematiza el proceso de envejecimiento.

2.2.7.1 Envejecimiento natural

Muchas aleaciones tratadas térmicamente por solución exhiben endurecimiento por envejecimiento a temperatura ambiente después del temple. La velocidad y tiempo de endurecimiento varía de una aleación a otra. En este proceso las aleaciones son expuestas a temperatura ambiente durante tiempos prolongados (horas, días, meses o incluso años) hasta alcanzar el equilibrio, que es donde el material presenta sus propiedades óptimas. Este proceso no es muy común que se aplique debido a los prolongados periodos que se utilizan.

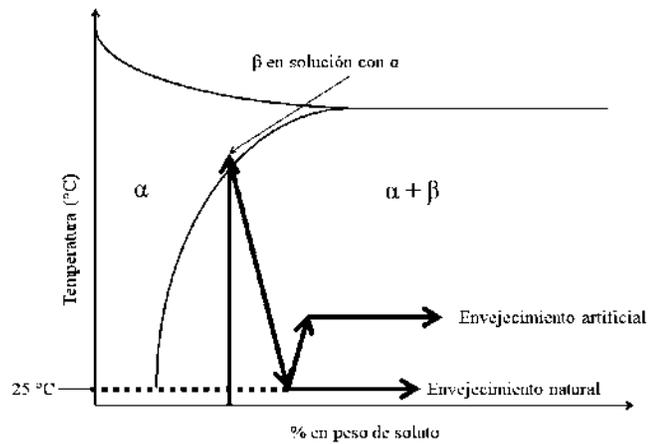


Figura 2.14 Endurecimiento por precipitación.

2.2.7.2 Envejecimiento artificial

El efecto de la precipitación sobre las propiedades mecánicas es muy acelerado, y comúnmente acentuado por recalentamiento del material templado a una temperatura por debajo del solvus. Esto con el fin de proporcionar la energía térmica necesaria para la formación del precipitado. A esta temperatura, los átomos sólo pueden difundirse en distancias cortas. Si se mantiene la aleación durante un tiempo suficiente a la temperatura de envejecimiento, se produce el equilibrio de la matriz y el precipitado. Los efectos no son atribuibles únicamente a la reacción del cambio de velocidad, los cambios estructurales ocurridos a elevadas temperaturas difieren de varias maneras a aquellas que se llevan a cabo a temperatura ambiente. Estas diferencias son reflejadas en características mecánicas y algunas propiedades físicas. Una característica importante que ocurre a temperaturas elevadas de envejecido sobre la resistencia a la tensión es que el incremento del límite de fluencia es más pronunciado que el incremento de resistencia a la tensión. También la ductilidad decrece. De esta manera, una aleación envejecida artificialmente tiene máxima resistencia, pero baja ductilidad que la misma aleación envejecida naturalmente.

2.2.7.3 Sobre-envejecimiento

Se produce principalmente si se excede el tiempo óptimo del envejecido artificial, o bien si se utilizan temperaturas más altas a las recomendadas, las cuales culminan en el crecimiento del

tamaño de los precipitados. El sobre-envejecimiento disminuye la resistencia a la tensión, pero generalmente la ductilidad no se recupera en proporción con la resistencia, así que la combinación de estas propiedades reveladas por el sobre-envejecimiento son consideradas inferiores a aquellas que prevalecen en el envejecimiento artificial. Sin embargo, otros factores pueden favorecer grandemente el uso del tratamiento de sobre-envejecido. En ciertas aplicaciones, por ejemplo, factores de resistencia de gran importancia como la resistencia a la fractura en corrosión bajo tensión, el cual mejora notablemente con el sobre-envejecimiento para algunas aleaciones. En ambientes corrosivos, la resistencia al crecimiento de las fracturas en fatiga, el espectro de carga incrementa con un incremento en el grado de sobre-envejecimiento.

2.2.8 Precipitado $Mg_{17}Al_{12}$

La aleación de magnesio AZ91E es una de la más común de las aleaciones de colada del magnesio. Presenta una buena combinación de moldeabilidad, resistencia mecánica y ductilidad. La aleación tiene una excelente resistencia a la corrosión, menor a $0.63 \text{ mg/cm}^2/\text{día}$ (menor a 50 mpy). Estudios previos han demostrado que el compuesto intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$ es el único precipitado generado durante el envejecimiento después de un tratamiento de solución [44]. Esta precipitación puede ser de forma continua (general) o discontinua (celular). Ambas reacciones de precipitación toman lugar de forma simultánea y competitivamente sobre un rango amplio de temperaturas [45,46]. La aleación puede ser endurecida por envejecimiento, con precipitados discontinuos que nuclean y crecen en el límite de grano; o con precipitación continua que ocurre a través de la nucleación y crecimiento de partículas de fase individual dentro del grano y propicia un cambio progresivo en la composición de la matriz. El precipitado continuo es responsable del endurecimiento por envejecimiento mientras que el precipitado discontinuo es perjudicial para el endurecimiento.

2.2.9 Tratamientos térmicos aplicados a aleaciones AZ91

La estructura básica de la aleación AZ91 (A) consiste de una matriz de solución sólida de magnesio y de una fase γ (algunos autores la llaman β) $Mg_{17}Al_{12}$, que puede estar presente de forma masiva o bien como finos precipitados cerca del borde de grano (Fig. 2.15a). Cizer y col. [47] aplicaron diversos tratamientos térmicos para observar los cambios microestructurales y de propiedades

mecánicas (Fig. 2.15b-f). Dichos tratamientos presentan las siguientes denominaciones y condiciones:

- B1-TZ1: precalentado 375 °C/3 h + 415 °C/18 h (tratamiento térmico de solución sólida (T4)), enfriado al aire.
- B2-TZ2: precalentado 375 °C/3 h + 415 °C/18 h, enfriado en agua.
- B3-TZ3: precalentado 375 °C/3 h + 415 °C/18 h, enfriado en el horno por encima de los 200 °C. La muestra fue retirada del horno a la temperatura de 23 °C.
- B4-TZ4: precalentado 375 °C/3 h + 415 °C/18 h, enfriado al aire +168 °C/8 h (envejecido), enfriado al aire.
- B5-TZ5: precalentado 375 °C/3 h + 415 °C/18 h, enfriado en agua +168 °C/8 h, enfriado al aire.

Se observan las diferencias en las muestras después de los tratamientos térmicos. La primera comparación observable es el ligero crecimiento de grano en comparación con el estado inicial A.

También se puede apreciar que la fase γ se ha disuelto, sin embargo, este tratamiento de homogeneización no es perfecto, debido a que no toda la fase fue disuelta, el tiempo de permanencia no fue el suficiente. Los resultados de las mediciones de tensión, impacto y dureza con relación a las microestructuras se observan en la Tabla 2.7.

En la comparación de las propiedades mecánicas, la condición que presenta un mayor esfuerzo máximo después del tratamiento térmico es la muestra TZ2 aunque la muestra TZ1 tiene valores muy próximos, obteniendo que ambos enfriamientos fueron efectivos, caso contrario de la muestra TZ3 donde el enfriamiento no fue óptimo debido a lo lento del mismo. La muestra TZ3 mostró el más bajo valor de KCV debido a que tiene la más alta cantidad del precipitado γ . La mayor dureza después del tratamiento pertenece a la muestra TZ5, dado que contiene una considerable cantidad de precipitados que se encuentran con una buena distribución.

Tanishi y col. [48] estudiaron el efecto de variar el medio de temple en las aleaciones AZ91, usando como medios de temple el aire, agua y enfriamiento en el horno, después de realizar un tratamiento de solución a 415 °C por 20 horas. Después del enfriamiento en aire se encontraron restos de la

fase β dentro en la solución sólida α . La cantidad de fase β fue menor para el enfriamiento en agua. Y fue mucho mayor para el enfriamiento en horno. Kielbus y col. [49] reportaron que después de dos tratamientos de solución a 415°C a 18 h y templados en agua y aire, respectivamente, ambas presentaron una reducción de la fase β .

Tabla 2.7 Propiedades mecánicas de la aleación AZ91 con y sin tratamientos térmicos [47].

Muestra	Resistencia máx. (MPa)	KCV (J)	Dureza HV10
A	180	2	60
B1-TZ1	280	6	54
B2-TZ2	282	6	53
B3-TZ3	260	1.5	55
B4-TZ4	267	5	54
B5-TZ5	279	4	57

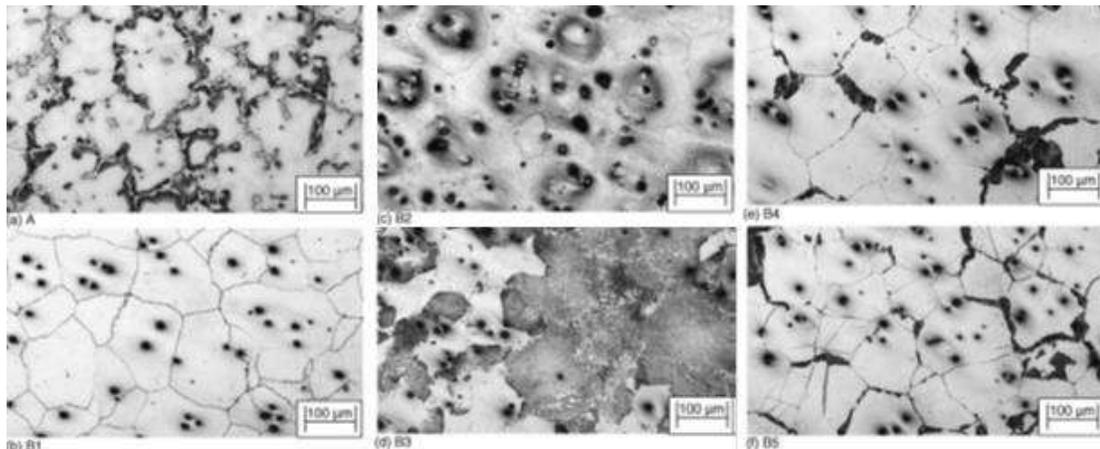


Figura 2.15 Microestructura de la aleación AZ91 [47].

Wang y col. [50] estudiaron la evolución de la microestructura durante el tratamiento térmico de la aleación AZ91D, la cual es colada en un dado a alta presión (HPDC), sin embargo, ellos presentan un proceso diferente denominado Rheo-diecasting (RDC). La composición química de la aleación está dada en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8 Composición química de la aleación AZ91D % en peso [50].

Al	Mn	Ni	Cu	Zn	Ca	Si	K	Fe	Mg
9.1	0.17	0.001	0.001	0.64	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	Bal.

La Figura 2.16 (a) muestra la disminución de la dureza Vickers de la aleación AZ91D, para ambos procesos, mientras el tiempo de permanencia a la temperatura de solución aumenta. La fase β se disolvió en una hora y media para la aleación RDC, mientras que la aleación HPDC le llevó dos horas (Fig. 2.16 (b)). La Figura 2.17 (a) muestra la presencia del precipitado en la aleación sin tratar, mientras que la figura 2.17 (b) muestra la disolución parcial de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ y la formación de nuevos granos de α -Mg después del tratamiento de solución por 0.5 h. Se hizo la correlación dureza Vickers con la microestructura obtenida mediante un tratamiento de envejecimiento a diferentes horas (Fig. 2.18) donde se puede observar que la dureza incrementa mientras aumenta el tiempo de envejecimiento, hasta un máximo antes de volver a decrecer debido a un sobre envejecimiento.

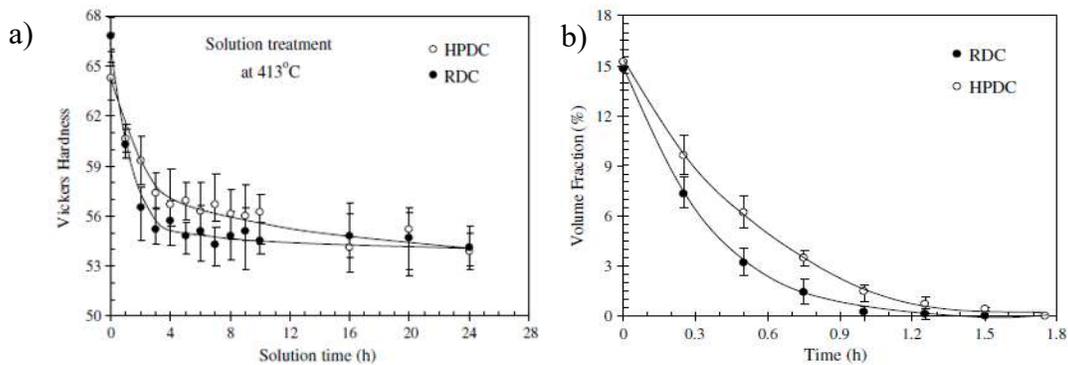


Figura 2.16 a) Dureza y b) fracción en vol. de β , contra la duración del tratamiento T4 [50].

Kumar y col. [51] estudiaron el efecto del endurecimiento por precipitación de una aleación AZ91, ellos realizaron tratamientos de envejecimiento a 150, 175 y 200 °C y a diversos tiempos, y obtuvieron que la aleación presentaba picos de envejecimiento óptimo a 96, 72 y 36 horas, respectivamente, la dureza era similar en los 3 casos, 78 HV. El decrecimiento de la dureza se debe a un sobre envejecimiento que empieza, en el caso de la mayor temperatura, después de 36 h.

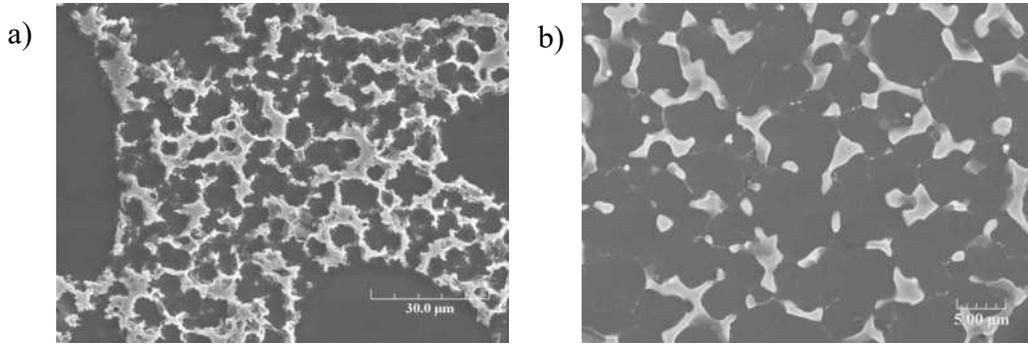


Figura 2.17 Micrografía a) antes del tratamiento T4 y b) después del tratamiento T4 [50].

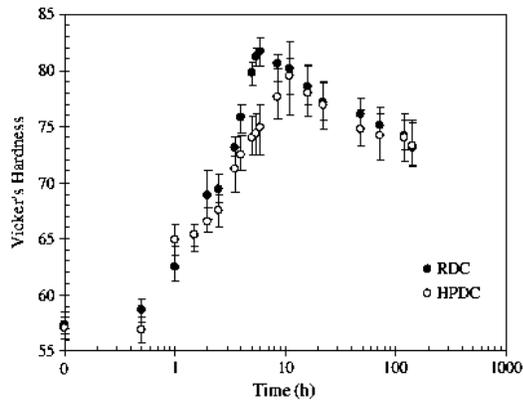


Figura 2.18 Curvas de endurecido por envejecimiento de la aleación AZ91D [50].

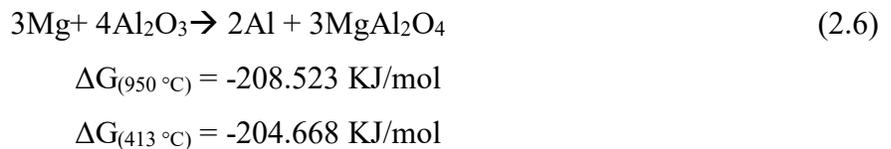
2.2.10 Tratamientos térmicos aplicados a materiales compuestos

En un material compuesto, la cantidad de fases intermetálicas que se pueden generar son mayores, puesto que ya no sólo están presentes los elementos de la aleación, sino que también se encuentran involucrados los del refuerzo [52], pudiendo ser algunas de éstas disueltas mediante un tratamiento térmico de solución o bien precipitadas mediante un tratamiento de envejecimiento. En sistemas donde la matriz es una aleación de magnesio-aluminio, la fase intermetálica de mayor importancia sigue siendo $Mg_{17}Al_{12}$ [53,54].

Zheng y col. [53] analizaron el comportamiento del envejecimiento en un compuesto SiC/AZ91 y en la aleación pura. La temperatura de envejecimiento fue de 175 °C. La dureza de los dos materiales aumentó en función del tiempo de envejecimiento antes de alcanzar los picos de

envejecimiento y después gradualmente fue decreciendo. El compuesto alcanzó el pico de dureza a las 40 h, mientras que la aleación necesitó de 70 h. Los tiempos de formación de los picos de envejecimiento decrecen al aumentar la temperatura para ambos materiales. Independientemente de la temperatura, el tiempo de alcanzar los picos de dureza es significativamente menor para el material compuesto. La baja eficiencia de dureza del compuesto se atribuye a la precipitación preferencial interfacial; resultando en una mejor cantidad de precipitación continua y en una distribución heterogénea de la precipitación continua dentro de la matriz del compuesto.

Reyes y col. [54] estudiaron el efecto de tratamientos térmicos sobre la microestructura y propiedades mecánicas de un material compuesto de aleación de magnesio AZ91E con TiC. Ellos realizaron un tratamiento de solución a 413 °C durante 24 horas, seguido de un temple en agua fría. Después realizaron un envejecimiento artificial a 168 y 216 °C por 16 horas. El tratamiento de homogeneización la intensidad de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ disminuyó en el compuesto; y aumentó después del envejecimiento. La presencia de la espinela de Al-Mg ($MgAl_2O_4$) fue detectada en el compuesto tratado térmicamente; la formación de dicha espinela es posible termodinámicamente bajo la reacción:



Así mismo identificaron la presencia de MgO y Al_2O_3 . Las propiedades mecánicas tuvieron un valor máximo a las 12 horas de envejecimiento, y decrecieron al aumentar el tiempo, lo cual atribuyeron a un sobre-envejecimiento. Así mismo, determinaron que el material compuesto alcanza valores de dureza mayores cuando se envejece a temperaturas por debajo de los 200 °C.

2.3 Corrosión

La corrosión se define como el ataque destructivo que sufre un metal o aleación, de manera química o electroquímica, con su medio ambiente. Es importante estudiar el fenómeno de la corrosión debido a los efectos negativos que éste puede generar en las propiedades físicas y químicas del material [55].

La relevancia del estudio de la corrosión en el magnesio y sus aleaciones se debe a la gran actividad electronegativa de este material. En el caso de la aleación AZ91E, la resistencia a la corrosión es mayor que el magnesio puro y sus aleaciones más comunes en agua salada; debido al mayor control de las impurezas que presenta, el hierro, el níquel y el cobre se mantienen bajo sus límites máximos, eso ha provocado que esta aleación reemplace casi por completo a la aleación AZ91C [22].

Un factor importante a analizar en los materiales compuestos de matriz metálica es el estudio de la corrosión debido a la naturaleza de la matriz. Como se ha mencionado, las aleaciones de magnesio se han vuelto atractivas para la fabricación de diversos materiales compuestos, en especial la aleación AZ91E debido sus buenas propiedades y resistencia a la corrosión. La corrosión del tipo galvánica predomina en los materiales compuestos de matriz metálica debido a la interacción ánodo/cátodo que existe entre el refuerzo, la matriz y segundas fases. La corrosión localizada se genera principalmente en las interfases o fases secundarias que puedan existir en el compuesto, también debido a la heterogeneidad de la distribución del material de refuerzo [5-6].

2.3.1 Formas de corrosión

La corrosión ocurre en muchas y diferentes formas, una clasificación general puede darse con base a uno de los tres factores siguientes:

- Naturaleza de la sustancia corrosiva. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca.
- Mecanismos de corrosión. Este comprende las reacciones químicas o electroquímicas.
- Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme o localizada.

2.3.2 Tipos de corrosión

En la Figura 2.19 se muestra una clasificación de los tipos de corrosión que pueden ocurrir en metales y aleaciones.

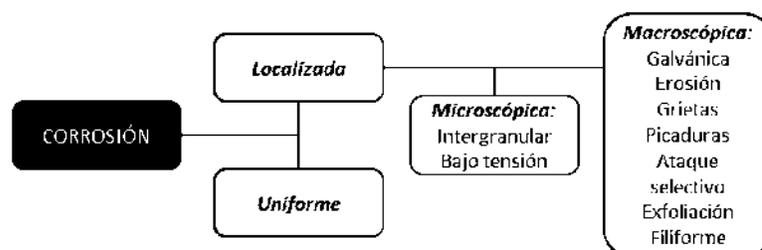


Figura 2.19 Diferentes tipos de corrosión.

De acuerdo a esta clasificación, se describen de manera general los diferentes tipos [56]:

Corrosión uniforme: Es el ataque general sobre grandes áreas de una superficie metálica, una eliminación uniforme y regular del metal de la superficie; es la forma más común y esperada de corrosión y puede ser húmeda o seca, química o electroquímica. El medio ambiente corrosivo debe tener el mismo acceso a todas las partes de la superficie del material, éste debe ser metalúrgica y composicionalmente uniforme. La corrosión atmosférica es tal vez el ejemplo más prevalente a una velocidad visualmente evidente.

Corrosión galvánica: Es la que tiene lugar cuando dos metales o aleaciones disimiles están rodeados de un medio conductor corrosivo, llamado electrolito. Estos materiales metálicos se encuentran unidos eléctricamente entre sí, apareciendo zonas de distinto potencial eléctrico: ánodos y cátodos, esto da lugar a la formación de una pila eléctrica; la corriente de electrones circula desde la zona de bajo potencial (el ánodo) hasta la región de alto potencial (el cátodo) y provoca que el metal que forma el ánodo se corroa, propiciando la degradación y la pérdida de masa del metal a través del electrolito. Los potenciales de corrosión se encuentran en la serie galvánica; el material más noble es el protegido y el más activo es el corroído.

Corrosión por picadura: Es un ataque de tipo localizado. Se presenta por la formación de pequeños orificios en una superficie relativamente no atacada llamadas picaduras. Las cuales pueden tener varias formas; profundas, superficiales o socavadas. Una picadura puede provocar una grieta o hendidura en el metal afectado.

2.3.3 Corrosión electroquímica

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Dicha corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (la cual sufre la corrosión), una zona catódica, un electrolito o conductor iónico y un conductor electrónico, siendo de vital importancia la presencia de estos cuatro elementos para que la corrosión pueda llevarse a cabo.

El término ánodo se emplea para describir la porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. La reacción de oxidación o anódica, la cual libera un número “n” de electrones (e^-), es la causante de la destrucción del metal, al provocar que el metal sólido (M^0) se disuelva y pase a la solución como ión M^{n+} . Esto se puede representar como:



El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal, cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

2.3.3.1 Reacciones anódicas

De manera general la reacción anódica más importante en corrosión es la disolución de cualquier metal, existe la pérdida de electrones en el sitio anódico, como se esquematiza en la Figura 2.20. A continuación se presentan ejemplos de reacciones anódicas:



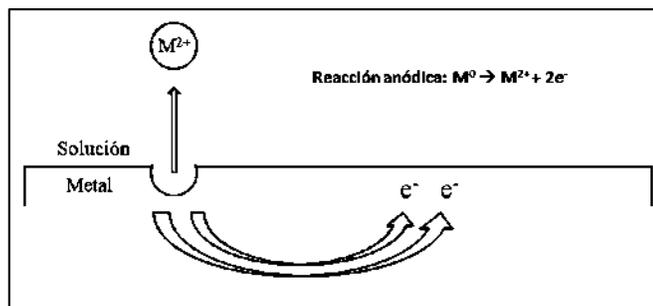


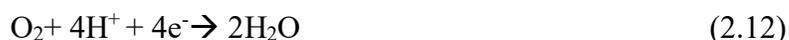
Figura 2.20 Esquematización de una reacción anódica.

2.3.3.2 Reacciones catódicas

Las reacciones catódicas más importantes dependen principalmente del pH del electrolito. La liberación de hidrógeno en forma de gas (H_2) en medios ácidos, a partir de cationes presentes en el medio (H^+) (Fig. 2.21).



La reducción de oxígeno disuelto a pH menores de 7 (ácidos) genera moléculas de agua.



La reducción de oxígeno disuelto en el medio (O_2) a pH igual o mayor a 7 (neutros y alcalinos, respectivamente) genera aniones presentes en el medio (OH^-).



La reducción de algunos iones metálicos presentes en el medio es posible.



La reducción de algunas especies metálicas en solución, M^{n+} , dan como resultado el metal M^0 .



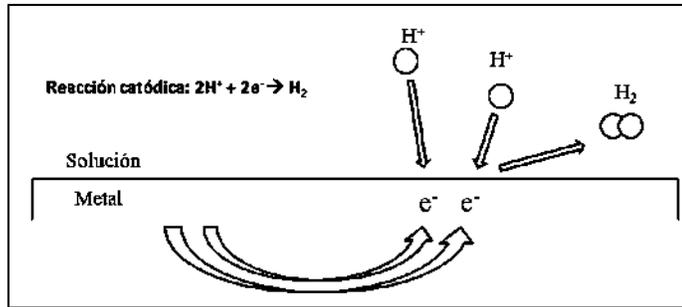


Figura 2.21 Esquematación de una reacción catódica.

Las reacciones anódicas y catódicas deben ocurrir simultáneamente (Fig. 2.22) y a la misma velocidad. Este es uno de los grandes principios básicos de la corrosión. Durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción (en términos de producción y consumo de electrones).

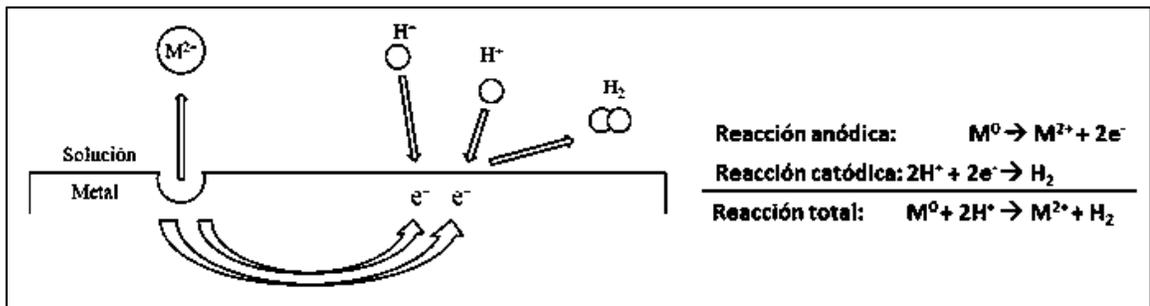


Figura 2.22 Reacciones electroquímicas acopladas.

2.3.4 Termodinámica de la corrosión

La termodinámica explica los cambios de energía involucrados en las reacciones de corrosión. Estos cambios de energía conducen la fuerza electromotriz y controlan la dirección espontánea para una reacción química. La termodinámica permite predecir si una reacción es factible o no.

2.3.4.1 Potencial de electrodo

Un electrodo se define como un conductor eléctrico, comúnmente un metal, que conduce corriente desde y hacia un medio electrolítico. Un electrolito es una sustancia que puede conducir electricidad debido al movimiento de partículas cargadas denominadas iones. Como resultado de fenómenos electrostáticos, los iones presentes en el electrolito son rodeados por moléculas de agua, fenómeno conocido como solvatación. Cuando un electrodo metálico entra en contacto con un medio electrolítico, los iones solvatados se ordenan en la zona próxima a la superficie del metal y entonces sucede espontáneamente una separación de cargas. La zona cercana al metal tiene unas propiedades y estructuras complejas. La separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico, denominada potencial de electrodo y de acuerdo a la ley de Ohm, es precisamente este potencial el que causa el movimiento de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito, y, por ende, estará relacionado con el fenómeno de corrosión.

2.3.4.2 Leyes de Faraday

De acuerdo a lo establecido por Faraday y por Nernst, se entiende que la corrosión consiste fundamentalmente en la separación de un átomo del enrejado atómico al que pertenece. La relación cuantitativa, del fenómeno ocurrido en los electrodos colocados en un electrolito al estar circulando una corriente eléctrica y tener una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo, fue estudiada por Faraday, quien propuso dos leyes:

- 1° Ley de Faraday: Un equivalente químico de un metal se reduce al aplicar 96,500C. Un equivalente químico de un metal que se oxida y desprende 96,500 C donde: $1\text{ C} = 1\text{ A/s}$.
- 2° Ley de Faraday: Las cantidades de sustancia liberada o depositada por una cantidad de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes.

2.3.4.3 Cambio de energía libre en la reacción electroquímica

Para una reacción electroquímica (donde existe un intercambio de electrones), el cambio de la energía libre (ΔG) se puede expresar en función de la constante de Faraday, el número de electrones y la diferencia de potencial al que tiene lugar el proceso (Ec. 2.16). La disolución o corrosión de un metal entonces estará regida por la ley de Faraday; los electrones que se obtienen son de acuerdo a

la valencia de átomo que se desprende, la cantidad de electrones dará un amperaje y creará una diferencia de potencial.

$$\Delta G = -nFE \quad (2.16)$$

Dónde: n es el número de electrones intercambiados en la reacción. F es la constante de Faraday (96,500 C/mol), y E es la diferencia de potencial.

Esta ecuación se puede tomar como medida para poder predecir la espontaneidad con la que una reacción electroquímica pueda darse o no. Si el resultado de la ecuación de energía tiene signo negativo la reacción es espontánea; de lo contrario, la reacción no se dará. Esto quiere decir que se necesitan diferentes valores de energía para que un átomo metálico abandone la red cristalina y pase al electrolito como ión metálico cediendo electrones. Cuanto menor es esta energía, más activo es el metal y cuanto mayor sea, el metal será más noble.

2.3.4.4 Ecuación de Nernst

La energía libre de un sistema electroquímico cambia al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución (iones) y de la misma manera, el potencial del electrodo varía. Esta variación puede ser estimada mediante la Ecuación de Nernst. Considerando una reacción electroquímica, en la cual una especie o ión con una carga eléctrica en solución (M^{n+}) consume n número de electrones (e^-) y se reduce a una especie M, puede ser escrita como:



Esta reacción, que representa una sola reacción (reducción) es denominada media celda y la ecuación de Nernst correspondiente estará dada por:

$$E_{M/M^{n+}} = E^{\circ}_{M/M^{n+}} + (2.303 RT/nF)\log a_{M^{n+}} \quad (2.18)$$

En donde $E^{\circ}_{M/M^{n+}}$ se denomina potencial estándar y es el potencial de la media celda, representada por la Ec. (2.17), en condiciones estándar y referidas al electrodo estándar de hidrógeno (EEH), (SHE, por sus siglas en ingles). En la Tabla 2.9 se muestran valores de potencial estándar para algunas medias celdas [56].

Tabla 2.9 Potenciales de fuerza electromotriz estándar (Potenciales de reducción) [56].

	Reacción	E° (V vs EEH)
Noble	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1.498
	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1.358
	$\text{Pt}^{2+} + 3\text{e}^- = \text{Pt}$	+1.118
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ (pH 7)	+0.82
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.799
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+0.799
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.762
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.372
	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71
Activo	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.931

2.3.4.5 Electrodo de referencia

Electrodo de Mercurio-Cloruro de mercurio. Se compone de mercurio en equilibrio con Hg^{2+} estando determinada su actividad por la solubilidad de Hg_2Cl_2 (cloruro de mercurio o Calomel). La reacción de media celda es:

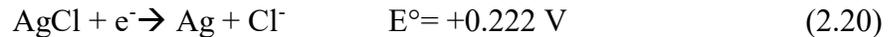


La actividad del Hg^{2+} depende de la concentración de KCl en el puente salino, ya que la mayor parte de los iones Cl^- los aporta esta sal soluble.

Tabla 2.10 Potenciales del electrodo de referencia de Calomel [55].

Concentración de KCl	E (V)
0.1 N	0.3338
1 N	0.2801
Saturado	0.2416

Electrodo de Plata-Cloruro de plata. Cuando el electrodo se sumerge en una solución de cloruros estable se obtiene el siguiente equilibrio:



Como el electrodo de Calomel, el potencial es más activo en el electrodo de plata cuando mayor es la concentración de KCl en el puente salino, puesto que la concentración de Ag^+ libre depende de la concentración de Cl^- .

Electrodo de Cobre-Sulfato de cobre. Este electrodo se compone de cobre metálico sumergido en sulfato de cobre saturado. Su uso principal es en las medidas de campo.



2.3.4.6 Doble capa electroquímica

Cuando un electrodo es sumergido en un electrolito, sucede espontáneamente una separación de cargas en la frontera entre un metal o electrodo y el electrolito recibe el nombre de interfase, la cual es llamada doble capa electroquímica donde los iones del electrolito son atraídos por las cargas opuestas del electrodo. En este proceso no hay transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito, por lo tanto, no hay transformaciones químicas. La formación de la doble capa eléctrica implica solamente un reordenamiento de los iones de electrolito y se considera neutra, ya que el número de cargas positivas es igual al de las cargas negativas (Fig. 2.23). Este proceso ocurre en un tiempo cercano a los 10^{-8} segundos y que es mucho más rápido que muchas reacciones redox 10^{-2} a 10^{-4} segundos [58].

El plano de mayor aproximación de los iones cargados positivamente a la superficie cargada negativamente, se denomina plano exterior de Helmholtz. Como resultado de esta restricción se presenta un comportamiento equivalente a la existencia de un capacitor. Esta separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfase metal electrolito, llamada potencial de electrodo.

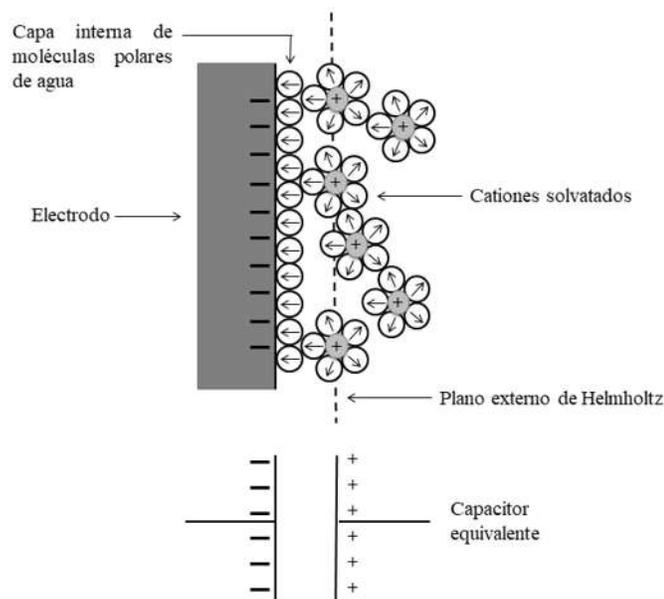


Figura 2.23 Representación de la doble capa electroquímica.

2.3.4.7 Diagrama de Pourbaix

Los potenciales de electrodo de muchos metales se han medido a partir de datos termodinámicos; la ecuación de Nernst estableció la relación entre el potencial y pH, con los cuales se puede obtener los diagramas de Pourbaix, que proporcionan información sobre las fases termodinámicamente estables en función de potencial de electrodo y del pH. La termodinámica nos ayuda conocer la tendencia que tendrá un metal a sufrir corrosión en ciertas condiciones, por ejemplo, a partir de datos como pH y potencial se pueden formar productos sólidos oxidados o la formación de películas protectoras. Los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas de los equilibrios posibles en función del potencial y del pH. Dichos diagramas contienen una división de acuerdo con el comportamiento de un metal frente a la corrosión: pasividad, corrosión e inmunidad, en la Figura 2.24 se presenta el diagrama de Pourbaix del magnesio. En la zona pasiva, el metal posee películas de óxidos o hidróxidos sobre su superficie que pueden inhibir la corrosión. En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles. Y en la zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones de potencial y pH.

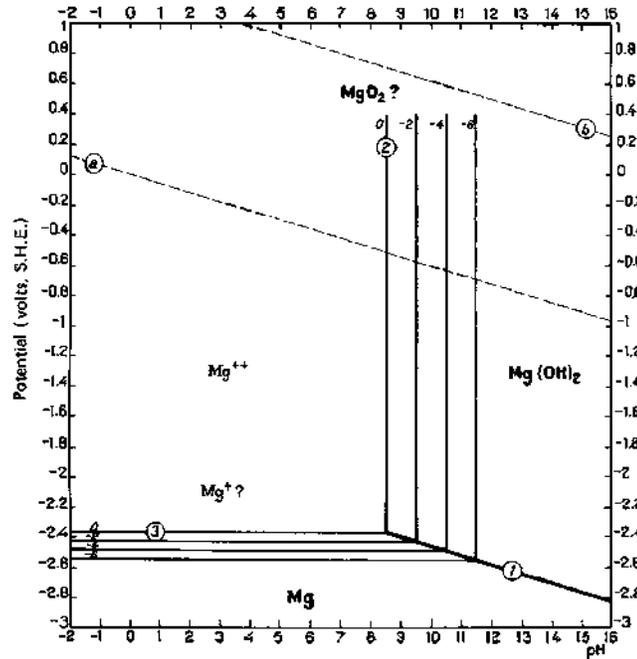


Figura 2.24 Diagrama de Pourbaix del magnesio [55].

2.3.5 Cinética de la corrosión

Una vez que la termodinámica determina si un proceso de corrosión se dará, la cinética se encarga de estimar la velocidad con la cual se llevará a cabo en un medio determinado. La velocidad de corrosión (V_{corr}) indica la cantidad del metal o aleación por unidad de tiempo que se está disolviendo en el medio; parámetro importante para realizar predicciones de la vida útil de la pieza. Una de las formas de calcular la velocidad de corrosión es mediante técnicas electroquímicas, donde se obtiene el valor de la densidad de corriente, la cual se puede expresar en términos de velocidad de corrosión por medio de la ley de Faraday. La V_{corr} puede ser expresada en diferentes formas en cuanto a la longitud por unidad de tiempo:

$$\text{Velocidad de corrosión} = k \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (2.22)$$

Donde: k : constante.

ρ : densidad del metal o aleación utilizado.

i_{corr} : densidad de corriente.

EW : peso equivalente del metal o aleación (peso atómico entre el número de valencia).

Tabla 2.11 Valores de k para el cálculo de la velocidad de corrosión [59].

Unidades				Valor de
V_{corr}	i_{corr}	ρ	k	k
mpy	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	g/cm^3	mpy g/ μAcm	0.1288
mm/año	A/cm^2	kg/m^3	mm kg/A m año	327.20
mm/año	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	g/cm^3	mm g/ $\mu\text{A cm año}$	3.27×10^{-3}

2.3.5.1 Potencial de corrosión

El potencial de corrosión es la diferencia de potencial descrito por la ecuación de Nernst (Ec. 2.18). Dicha diferencia entre la reacción anódica y la reacción catódica, característica de los procesos de corrosión, es la razón por la cual el potencial de corrosión se considera como un potencial mixto.

La corriente eléctrica que se genera en la interfase, define la cinética, que en el caso de la electroquímica define la velocidad con la que ocurren los procesos de intercambio electrón-ión relacionado con las reacciones de reducción y de oxidación de la interfase del metal (electrodo de trabajo) y por lo tanto la velocidad de corrosión [58]. Si se sumerge un electrodo en una solución en donde se encuentra en equilibrio con sus iones, la reacción procederá a igual velocidad en ambos sentidos, a esta densidad de corriente se le conoce como de intercambio, i_0 . Para la media celda estándar de hidrógeno se tiene:



En el equilibrio de la media celda, los procesos de oxidación y reducción están ocurriendo, pero a la misma velocidad para ambos casos, este equilibrio se lleva a cabo en el potencial de equilibrio (E_{H/H^+}); es decir, que la corriente anódica es igual a la corriente catódica (Ec. 2.24)

$$i_a = i_c \quad (2.24)$$

Por lo tanto, la corriente total o neta (i_{total} o i_{neta}) en equilibrio es cero.

$$i_c - i_a = i_{\text{total}} = 0 \quad (2.25)$$

Por ello, la corriente de intercambio se puede definir como:

$$i_0 = i_a = i_c \quad (2.26)$$

La velocidad de reacción de intercambio puede expresarse en términos de i_0 mediante la ley de Faraday:

$$i_a = i_c = i_0/nF \quad (2.27)$$

i_0 es la facilidad de intercambiar electrones en la interfase metal/solución; a mayor i_0 , mayor facilidad de transferencia de carga. El valor i_0 , es característico de la interfase. Para poder medir los procesos es necesario polarizar. Si la fuente de voltaje polariza de tal manera que impulsa a los electrones hacia el electrodo de trabajo sacándolos del electrodo auxiliar, se lleva a cabo reacciones de reducción sobre el electrodo de trabajo. Si en caso contrario saca los electrones para enviarlos al electrodo auxiliar, la reacción predominante es la de oxidación [58].

$$i = i_0 \left(e^{-\frac{\beta a F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\beta c) F \eta}{RT}} \right) \quad (2.28)$$

Dónde: R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura.

η = Sobre potencial o potencial de polarización (V) definido como $\eta = E - E_{\text{corr}}$.

βa = Coeficientes de Tafel anódico.

βc = Coeficiente de Tafel catódico.

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Butler-Volmer y representa la variación de la densidad corriente (i) a través de una interfase metal-solución en función de la diferencia de potencial (η) en condiciones de equilibrio y no equilibrio, por lo que es una de las más importantes de la electroquímica. El primer exponente corresponde al término catódico y el segundo al término anódico. Con esta ecuación se puede determinar la velocidad de un proceso electroquímico en un régimen puro de transferencia electrónica o régimen de activación.

Sin embargo, cuando se toman parte de las especies cargadas como es el caso de la corrosión, en donde se utiliza la acción simultánea de solo una media celda de cada reacción de oxidación y reducción; y además se rompe el equilibrio imponiendo una polarización al electrodo, da como

resultado la ecuación de Wagner-Traud, la teoría del potencial mixto para el potencial de corrosión, E_{corr} .

$$i_{\text{total}} = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left(e^{-\frac{anF}{RT}\eta_a} - e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_c} \right) \quad (2.29)$$

Los principios de la teoría del potencial mixto permiten el desarrollo del diagrama de Evans, de lo cual se puede obtener parámetros cinéticos como el potencial de corrosión y las densidades de corriente de corrosión.

Partiendo de esta ecuación se pueden conseguir las mediciones de velocidad de corrosión

1. Aproximación de alto campo o alto sobrepotencial (extrapolación de Tafel y o CPs).
2. Aproximación de bajo campo o bajo sobrepotencial (resistencia a la polarización).

Recopilando la información en el diagrama de Evans de la Figura 2.25, es importante distinguir que el E° es descrito por la ecuación de Nernst y E_{corr} son distintos, debido a que en E_{corr} participan únicamente una media celda de oxidación y reducción de las reacciones de redox, tomando el nombre de “Potencial Mixto”. Mientras que la i_{corr} puede ser determinada en forma gráfica de manera sencilla.

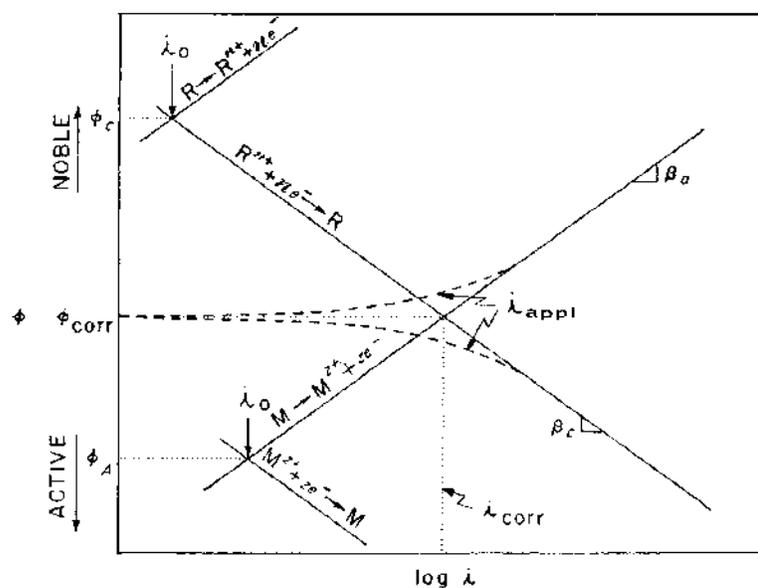


Figura 2.25 Diagrama de polarización [55].

2.3.5.2 Polarización y sobrepotencial

La polarización de un electrodo es el cambio del potencial del valor de E_{corr} y el valor resultante del paso de la corriente, rompiendo el equilibrio entre las corrientes de oxidación y reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. La polarización indica la existencia de un par de reacciones electroquímicas que estén ocurriendo simultáneamente, de aquí resulta que el potencial de electrodo sea llamado potencial mixto.

La magnitud de la polarización se mide en términos de sobrevoltaje o sobrepotencial (η). El η es un parámetro que cuantifica la desviación que sufre una interfase metal-electrolito, al ser polarizada desde su E_{corr} , hasta un valor de potencial distinto (E) y se define como:

$$\eta = E - E_{corr} \quad (2.30)$$

Mediante la variación del potencial del electrodo, es decir, polarizándolo se puede modificar la velocidad de proceso. Es muy frecuente que en el desplazamiento del potencial de electrodo E_{corr} predomine netamente el efecto de un tipo de polarización en comparación con las otras. Existen tres tipos de polarización electroquímica, descritas en orden de mayor significado:

Polarización por activación (η_a): Una conducta de Tafel se presenta cuando las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas sean gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metal-electrolito. Es decir, cuando el paso más lento o difícil es la transferencia de cargas eléctricas (electrones), llamada activación. Cuando el sobrepotencial se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, se conoce como polarización de transferencia de carga.

Polarización por concentración (η_c): Para que ocurra una reacción electroquímica, las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar al electrodo, por lo que la reacción es controlada por el transporte de alguna partícula a través del electrolito, el límite se suele establecer en la reacción catódica de reducción. Para el caso de los iones hidrógenos la transferencia se realiza por difusión, el cual es el movimiento de los iones a través de la solución producida por la atracción electrostática entre los iones y el electrodo de carga opuesta y la velocidad de reducción es controlada por la difusión de los iones en la superficie metálica. Sin embargo cuando se trata de oxígeno, este se

presenta en forma de molécula el cual no tiene una carga y dependerá de la difusión del oxígeno a través del electrolito, ya sea por convección el cual resultado del movimiento mecánico de la solución como consecuencia de la agitación o del flujo de la solución o por difusión el cual es el movimiento de las especies como consecuencia de un gradiente de concentración, la difusión mueve los iones o moléculas de las regiones más concentradas a las más diluidas. Si la difusión del reactivo no es suficiente para reponer el que consumen la reacción electroquímica dará lugar a un sobrepotencial denominado sobrepotencial por concentración o transferencia de masa. En estas condiciones nuevos incrementos en el sobre potencial negativo no producirá cambios de corriente, obteniéndose una corriente límite i_{lim} .

Polarización por resistencia (η_r): Cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión poco conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, tiene lugar un desplazamiento del potencial en cuanto mayor sea la corriente por efecto de la caída óhmica entre la superficie metálica y el electrodo de referencia.

Polarización mixta: Sobre un electrodo puede haber simultáneamente varios tipos de polarización, sin embargo, se puede despreciar la influencia de η_r . Entonces las polarizaciones por activación y concentración, son importantes en electroquímica puesto que la primera se ajusta a las semireacciones anódicas y la última a las semireacciones catódicas.

2.3.5.3 Ecuación de Tafel

Para una reacción electroquímica, la relación entre la densidad de corriente neta y el sobrepotencial no puede ser descrita por la ecuación de Ohm; sin embargo, se determinó que existe una relación lineal entre el sobrepotencial η y la densidad de corriente neta i_{neta} , de acuerdo a la siguiente ecuación en la cual a y b son valores constantes:

$$\eta = a + b \log i_{neta} \quad (2.31)$$

Esta ecuación se le conoce con el nombre de ecuación de Tafel y la constante b recibe el nombre de pendiente de Tafel. Ésta última es un parámetro característico para cada sistema electroquímico, ha demostrado ser de utilidad en la descripción de los procesos de corrosión. Se debe mencionar

que dicha ecuación es válida únicamente para aquellos procesos electroquímicos y de corrosión, en los cuales la etapa más lenta es el paso de electrones a través de la interfase metal-electrolito. Por lo tanto, los procesos que obedecen a esta ecuación están controlados por activación o por transferencia de carga. En la Figura 2.26 se muestra la técnica de extrapolación de Tafel para determinar velocidades de corrosión. Donde la intersección de ambas líneas inclinadas determina el valor de la densidad de corriente del sistema, i_{corr} .

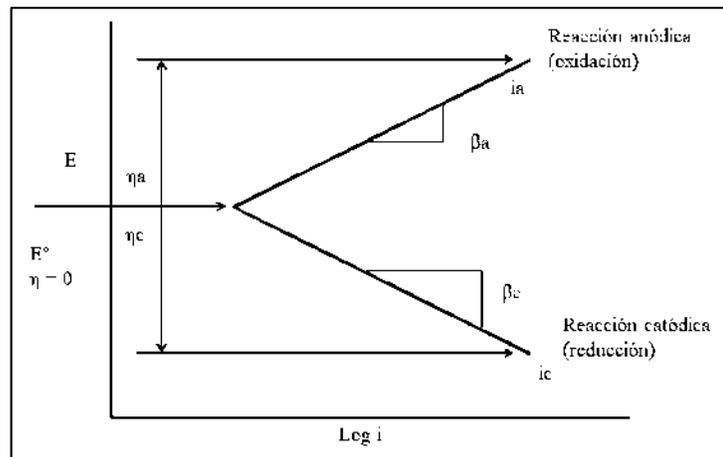


Figura 2.26 Representación gráfica de la extrapolación de Tafel [56].

2.3.6 Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión

El desempeño de un metal o aleación adquiere gran importancia cuando se utiliza en aplicaciones que requieren un estado óptimo en sus propiedades y donde la corrosión se puede presentar como un daño estético y físico en el material. El aspecto físico representa una mayor importancia, debido a que el material puede estar sometido a cargas o situaciones que, combinadas con el efecto de corrosión, provocaría una falla de esa pieza o toda la estructura. Por lo que en el estudio de la corrosión no solo es importante conocer la tendencia de la corrosión si no la velocidad del proceso para poder determinar la vida útil de cada material en un ambiente determinado.

Existen diversas formas de evaluar la velocidad de corrosión, donde las técnicas electroquímicas ocupan un papel muy importante, sobre todo en la determinación del mecanismo de corrosión en

un medio dado; éstas técnicas presentan ventajas considerables sobre los métodos tradicionales usados basados en pérdida de peso. Algunas de las ventajas son:

- Son rápidas y precisas.
- Pueden ser no destructivas.
- Ofrecen una gran cantidad de información sobre la corrosión del metal o aleación.
- Permite obtener valores de velocidad de corrosión instantáneos.

Sin embargo, también presentan desventajas como:

- El uso de equipos y software especializados.
- La interpretación de datos requiere de un conocimiento básico de electroquímica en la corrosión.
- La interpretación de datos tiene cierto grado de subjetividad, dado el estado de desarrollo de algunas técnicas.

Entre las técnicas más comunes se encuentran las curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico. A continuación, se describe cada una de las técnicas.

2.3.6.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización y su interpretación son herramientas muy valiosas que permiten comprender y predecir el comportamiento de un metal o aleación en un medio corrosivo dado. La prueba consiste en aplicar una corriente directa al electrodo de trabajo y polarizarlo, mínimamente 250 mV tanto en el sentido anódico como en el catódico. Debido a que esta técnica requiere una polarización de la interfase metal-electrolito lejos del potencial de corrosión, el uso de esta técnica puede alterar considerablemente al metal o aleación y, en caso de la polarización anódica, deteriorarlo. Se considera una técnica destructiva y no se recomienda su uso en aplicaciones de campo.

La extrapolación Tafel se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial y la densidad de corriente, obtenidas por la ecuación de Tafel. Consiste en extrapolar la porción lineal de las

curvas de polarización (anódica, catódica o ambas), a un valor de sobrepotencial igual a cero (E_{corr}). De esta manera, la intersección entre la línea recta y la línea correspondiente al E_{corr} , corresponderá a la densidad de corriente de corrosión del sistema, i_{corr} , la cual, aplicada a la ecuación correspondiente, da como resultado la velocidad de corrosión.

2.3.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La impedancia electroquímica, es una técnica no destructiva que usa corriente alterna la cual consiste en excitar la interfase con una señal de voltaje alterno con una amplitud fija y pequeña, variando las frecuencias en un rango de KHz hasta los mHz, esto permite realizar medida en el equilibrio. La técnica permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes y generalmente los datos obtenidos son ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación; si la interfase es equivalente a un circuito eléctrico compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), etc., ésta también podrá responder usando corriente alterna (CA) [60]. La impedancia se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como:

$$Z = V_t/I_t \quad (2.32)$$

Cada elemento eléctrico presente en la interfase, presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define el factor de impedancia del elemento, esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias. La suma de las impedancias de todos los elementos presentes representa la impedancia total. Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente suelen ser representados en dos formas principales, mediante el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode. El primero es útil para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples. En el segundo, suelen representarse el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al de la frecuencia; este representa toda la información obtenida mediante medidas de impedancia [61]. El uso de la técnica de impedancia proporciona información importante como resistencia del electrolito R_s , Resistencia a la polarización R_p , Impedancia Warburg (procesos de difusión), Capacitancias C_{dl} (Doble capa y películas protectoras) [60]. Para realizar el análisis del diagrama de Nyquist de impedancia de un

sistema electroquímico, es necesario recurrir a los llamados circuitos equivalentes, los cuales están constituidos por una combinación de elementos eléctricos que dan un comportamiento similar al objeto de estudio. Así a partir de un circuito eléctrico, es posible representar los parámetros obtenidos en los experimentos de impedancia.

En la literatura se puede encontrar gran variedad de circuitos equivalentes usados según las características del sistema. Para el caso de sistemas electroquímicos se ha encontrado un circuito que parece representar a sistemas cuya corrosión está controlada por activación (Fig. 2.27a) y sistemas en los cuales se presenta una película de productos de corrosión (Fig. 2.27b). En el primer circuito, el sistema electrodo-electrolito está representado por un condensador C_{dc} , que indica la doble capa electroquímica y en paralelo se encuentra la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} , que indica la reacción electroquímica que tiene lugar sobre el electrodo. Finalmente, R_{sol} , simula la resistencia del electrolito o de las posibles películas sobre el electrodo. El segundo circuito para este sistema electroquímico, en general es el que se recomienda para recubrimientos porosos. En este circuito eléctrico R_{sol} representa la resistencia de la solución, R_{pel} es la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento, C_{pel} es el elemento de fase constante relacionado al recubrimiento, C_{dc} es el elemento de fase cte. de la doble capa. En dicho circuito se observan dos circuitos en paralelo. El primero (C_{pel} , R_{pel}) representa el recubrimiento. La resistencia es interpretada como la resistencia del recubrimiento a la penetración de electrolito a través de defectos permeables, tales como poros, áreas dañadas o defectos del mismo; y el elemento de fase constante (C_{pel}) es el comportamiento dieléctrico del recubrimiento en medio del electrolito y el sustrato. En tanto que el segundo circuito (C_{dc} , R_{tc}) simula el comportamiento de la interfase recubrimiento-sustrato es decir la resistencia a la transferencia de carga.

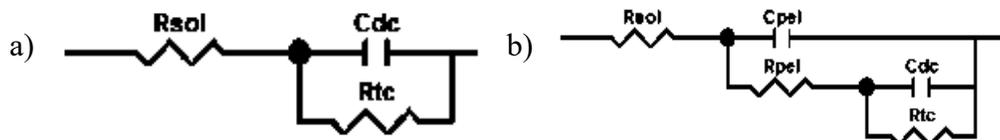


Figura 2.27 Circuitos equivalentes [61].

2.3.6.3 Ruido electroquímico

Esta técnica no destructiva se fundamenta en la medición de la variación aleatoria con el tiempo, de los principales parámetros que influyen en un proceso de corrosión, potencial de electrodo E y densidad de corriente i. Se ha demostrado que estos dos parámetros varían de manera aleatoria con el tiempo. Dicha variación se le denomina ruido. [61].

La medición del ruido electroquímico de potencial y de corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido de potencial se realiza a través de las fluctuaciones de potencial de corrosión entre dos electrodos idénticos. El ruido de la corriente se obtiene midiendo las fluctuaciones de la corriente con respecto a un electrodo de referencia o un electrodo nominalmente idéntico [61]. La medición simultánea permite por medio de la ley de Ohm obtener la resistencia al ruido electroquímico y mediante un análisis espectral la impedancia de ruido. Esta resistencia sería el equivalente a la resistencia a la polarización. La norma ASTM G199-09 proporciona una guía para la medición de ruido electroquímico [62].

Otra situación que ha causado que la técnica de ruido electroquímico sea poco utilizada para el seguimiento de la corrosión en campo, es la complejidad del análisis de los resultados obtenidos. Diferentes técnicas de análisis matemático han sido aplicadas a los resultados del ruido electroquímico. Por ejemplo: análisis estadísticos, análisis espectral en el dominio de la frecuencia, teoría del caos, etc. Considera las fluctuaciones instantáneas de corriente o potencial en función del tiempo. En el cual identifica los detalles que son características de un tipo de corrosión en particular, por ejemplo, la observación del aumento y disminución de fluctuaciones que son características de rompimiento y repasivación de la capa pasiva por el proceso de corrosión localizada, ya sea por resquicio o por picadura. En este caso los dos electrodos producirán la misma cantidad de ruido, provocando que la medición de la desviación estándar sea de veces mayor que la correspondiente a un solo electrodo.

Media \bar{x} : Permiten estudiar cómo evoluciona el valor medio del potencial o la corriente con el tiempo puede estar relacionada con los cambios que ocurren en el proceso de corrosión.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.33)$$

Varianza (S): La varianza en corriente aumenta si la velocidad de corrosión también incrementa o tiende a ser más localizado, caso contrario la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que se hace más localizado.

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2 \quad (2.34)$$

Desviación estándar (σ): Es igual a la raíz cuadrada de la varianza. Permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor medio. Por lo que en cuanto mayor sea la desviación estándar mayor será la velocidad de corrosión. La desviación estándar es utilizada para calcular la resistencia al ruido R_n , la corriente I_{rms} y el índice de localización.

$$\sigma = \sqrt{S^2} \quad (2.35)$$

Media cuadrática (RMS): Es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o la corriente. En otras palabras, es la medida de la energía disponible [22].

$$rms = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n x_i^2} \quad (2.36)$$

Índice de localización (IL): Otra de las utilidades del ruido electroquímico es el índice de localización que está relacionado con los fenómenos de corrosión localizada y es otro de los parámetros estadísticos que se utiliza en el análisis y se define como la relación que existe entre la desviación estándar σ y el valor I_{rms} . La norma ASTM G199-09 proporciona una clasificación para el índice de localización, la cual se presenta en la Tabla 2.12.

$$IL = \frac{\sigma}{I_{rms}} \quad (2.37)$$

Tabla 2.12 Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión [62].

Tipo de corrosión	Valor del IL	
	Máximo	Mínimo
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

2.3.7 Corrosión del magnesio y sus aleaciones

De acuerdo a Makar y Kruger [63], la gran reactividad del magnesio lo hace susceptible a una corrosión galvánica interna, causada por una variedad de fases intermetálicas existentes tanto en las aleaciones como en el material puro. Otros autores, concuerdan que la corrosión galvánica es la predominante en las aleaciones de magnesio y que ésta se debe a impurezas o a segundas fases como $Mg_{17}Al_{12}$, de igual manera la corrosión localizada por picadura puede ocurrir cuando el magnesio es expuesto a iones de cloro. Ésta generalmente es relacionada con la presencia de la misma fase secundaria (Fig. 2.28) [63-66].

La reacción de corrosión de las aleaciones de magnesio (Ec. 2.40) está dada por una reacción anódica (Ec. 2.38) y una catódica (Ec. 2.39).

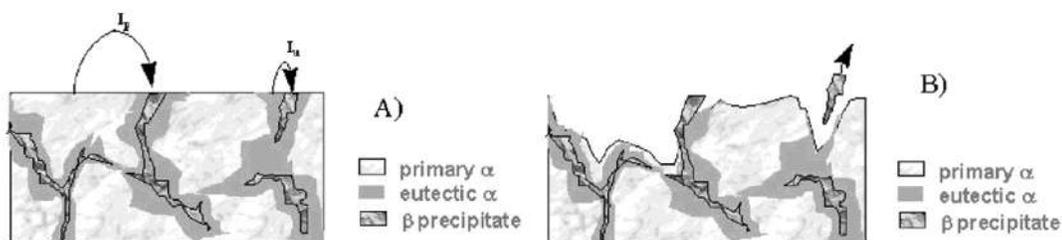
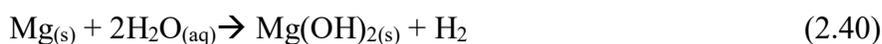


Figura 2.28 Presentación esquemática de la corrosión galvánica entre la fase β y α [65].

Fekry y Tamman [67], Inoue y col. [68], Singh y col. [69] han estudiado el comportamiento corrosivo de la aleación de magnesio AZ91E en diferentes soluciones (oxalatos, NaCl y clohídricas amortiguadas), y concluyen que la principal forma de corrosión es de tipo galvánica. En una solución de oxalato la velocidad de corrosión incrementa. En una solución de NaCl al 3.5% la velocidad de corrosión disminuye ya que se forma una capa de $Mg(OH)_2$ en la superficie, mientras que si esta capa es una mezcla de hidróxidos de magnesio, aluminio y zinc, no mejora la resistencia a la corrosión. En la aleación existen dos fases, una α que corresponde a la aleación pura y una β

correspondiente a $Mg_{17}Al_{12}$, donde la fase β que funciona como cátodo rodea a la fase α que hace la función del ánodo, el proceso de corrosión depende de la concentración, tamaño y distribución de la fase catódica. Cuando la fracción en masa de β es alta, el tamaño de grano es pequeño y la distribución es continua en la matriz (fase α), la fase β funciona como barrera que detiene la corrosión; por el contrario, si el tamaño de grano es grande y la distribución es discontinua, la corrosión galvánica ocurrirá [69]. Pardo y col. [70] han determinado que el comportamiento corrosivo en aleaciones Mg-Al-Zn se debe principalmente por la formación de $Mg(OH)_2$.

2.3.8 Corrosión de materiales compuestos de matriz metálica

De acuerdo a Hihara y Latanision [71], el comportamiento corrosivo en un material compuesto de matriz metálica puede darse tanto de forma galvánica o por picadura: el primer caso se debe principalmente a la interacción cátodo/ánodo entre el refuerzo y la matriz, dicha forma es la que se da en la mayoría de los MMC's, otro factor que promueven dicho comportamiento corrosivo es la presencia de una contaminación residual o bien la formación de una interface. La corrosión galvánica se da principalmente en un compuesto de matriz metálica cuando ésta es de un metal activo tal como aluminio o magnesio y se le añade un conductor noble como el grafito, SiC y TiB_2 ya que funcionan como electrodos inertes para la reducción de protones y oxígeno. En el segundo caso, la corrosión por picadura se da en la interfase y depende, del tamaño de ésta, de su distribución y de su adhesión. Los materiales de matriz metálica sufren de corrosión preferencial debido a su composición y estructura no-homogénea. También se debe a que las partículas del refuerzo pueden interactuar electroquímica, química o físicamente con la matriz, permitiendo así una aceleración en la corrosión [5,6].

Los trabajos de corrosión en materiales compuestos han sido en su mayoría en aquellos de matriz de aluminio principalmente con SiC como refuerzo, estudiados por Trzaskoma y col. [72] y por Zakaria [73], donde la corrosión por picadura se presentó tanto en las regiones con alta densidad de refuerzo y en las de baja densidad de SiC, así como en los límites de grano.

También se observó que a medida que se reduce el tamaño de partícula y aumenta la fracción en volumen del refuerzo, la velocidad de corrosión disminuye, así mismo la velocidad de corrosión

aumenta en el aluminio reforzado que en uno sin refuerzo. Ahmand y col. [74] obtuvieron que en ambientes marinos, se desarrollan más picaduras en un aluminio reforzado con SiC que en uno sin refuerzo, esto debido a la presencia de fases secundarias. Selamat [75] encontró que las picaduras no tenían relación a la cantidad de refuerzo de SiC y que el grado de corrosión aumentaba al hacerlo la cantidad de SiC, debido al par galvánico y a que no se encontró ninguna fase intermetálica. Poco se ha investigado de los compuestos usando como matriz una aleación de magnesio; Falcón y col. [76] estudiaron el comportamiento a la corrosión de un compuesto fabricado con AZ91E y TiC donde se comprobó que la adición de las partículas de dicho cerámico disminuye la velocidad de corrosión, uniforme y por picadura (Fig. 2.29).

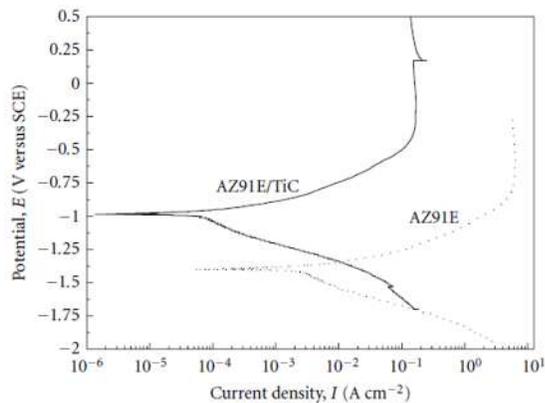


Figura 2.29 Curva de polarización de AZ91E y AZ91E/TiC en NaCl al 3.5% [76].

2.3.9 Corrosión en aleaciones tratadas térmicamente

Los tratamientos de envejecimiento y homogeneización térmico suelen mejorar la resistencia a la corrosión para determinadas aleaciones. En aleaciones de Mg, donde se presenta la fase $Mg_{17}Al_{12}$, como es el caso del AZ91 la resistencia a la corrosión se ve mejorada debido a la precipitación de este intermetálico el cual es inerte en solución clorhídrica y funciona como una barrera, mientras que aquellas aleaciones que formaron precipitados de Mg_2Si presentaron corrosión localizada, según las investigaciones de Beldjoudi y col. [77]. Zhou y col. [9] reportan que al aplicar un tratamiento térmico T4 se disolvió la fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ presente en la aleación AZ91D lo que produjo una corrosión acelerada, mientras que en un tratamiento T6 la precipitación de la fase β

facilitó la corrosión intergranular y por picadura, pero a una velocidad menor que con el tratamiento anterior ya que actuó como barrera, esto fue evaluado en un medio corrosivo (simulated body fluid).

En el trabajo de Aung y Zhou [10], evaluando la misma aleación en NaCl al 3.5%, se tuvo un comportamiento corrosivo contrario, en él, el tratamiento T4 mejoró la resistencia a la corrosión que el T6, en este caso el rol del precipitado β fue la de aumentar la corrosión galvánica ya que al aumentar el tiempo de envejecimiento la aleación se hizo más reactiva.

2.3.10 Corrosión en materiales compuestos tratados térmicamente

Dikici y col. [78], Kiourtsidis y Skolianos [79], y McIntyre y col. [80] han estudiado el tratamiento térmico y el comportamiento a la corrosión de materiales compuestos de matriz metálica para aleaciones de aluminio con SiC, enfocados en la corrosión localizada por picadura (Fig. 2.30). La alta reactividad de la interfase hace que sea más probable la formación de intermetálicos en la cercanía del refuerzo durante altas temperaturas de envejecimiento, y esto propicie la corrosión preferencial en las interfaces matriz-refuerzo y matriz-precipitado. La susceptibilidad a la corrosión aumenta cuando aumenta el volumen de refuerzo.

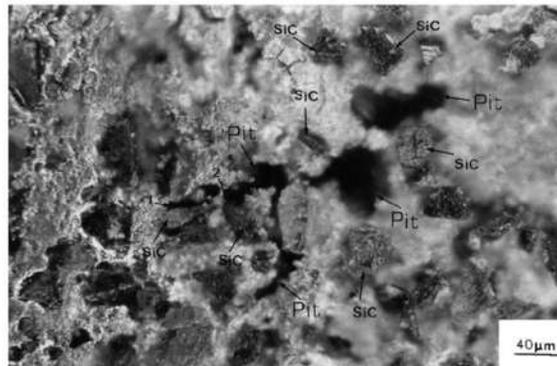


Figura 2.30 Nucleación y propagación de picaduras en la interfase matriz/refuerzo [79].

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

En la presente investigación, se fabricó un material compuesto metal-cerámico denominado AZ91E/AlN. Para la fabricación del compuesto, se utilizó una aleación de magnesio como matriz metálica y partículas de nitruro de aluminio como refuerzo. Se aplicaron diversos tratamientos térmicos (solubilización y envejecimiento) y posteriormente fueron caracterizados mecánica, electroquímica y microestructuralmente. Este procedimiento se describe en el siguiente diagrama.

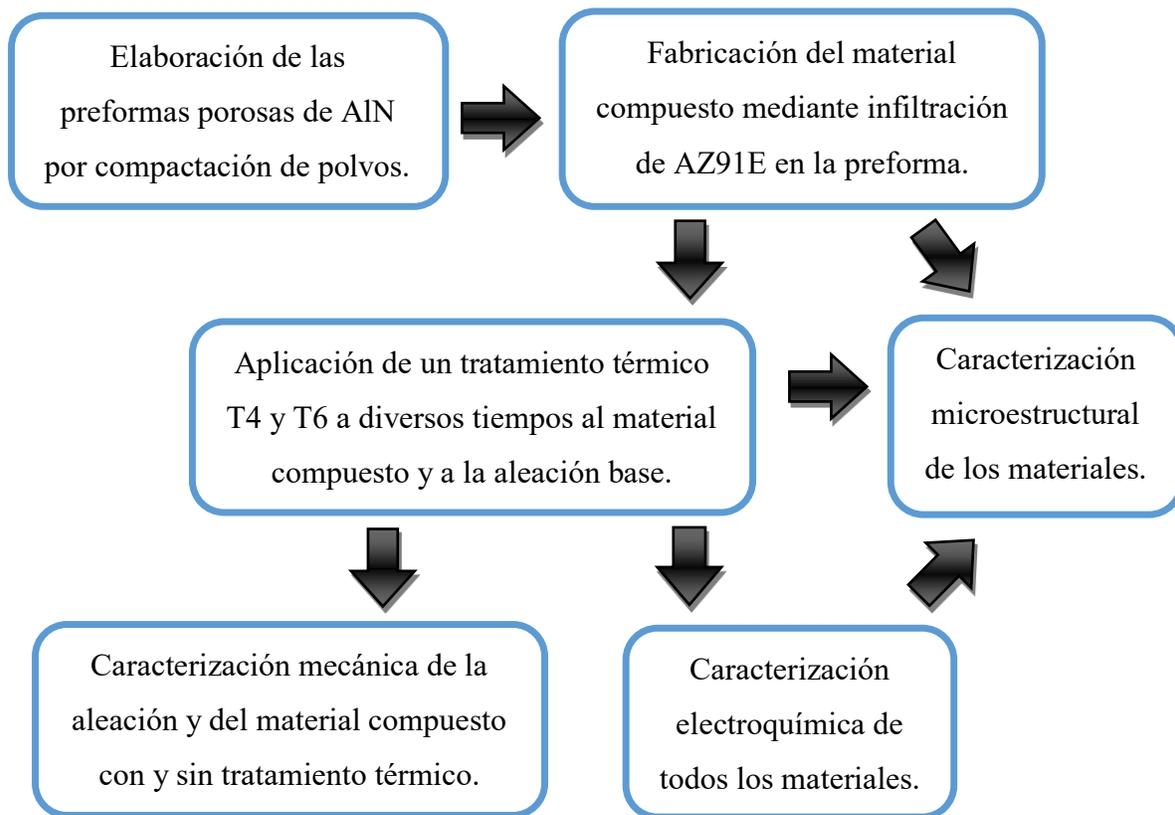


Figura 3.1 Diagrama de la metodología experimental.

3.1 Fabricación del material compuesto

El material compuesto se fabricó mediante la técnica de infiltración espontánea sin presión externa debido a la buena mojabilidad que la aleación presenta con el nitruro de aluminio, así como su factibilidad y reproducibilidad.

3.1.1 Materiales

La aleación de magnesio AZ91E que se usó en la elaboración del material compuesto como matriz, tiene la composición química que se muestra en la Tabla 3.1. El material de refuerzo fue un polvo de AlN (Aldrich Chemical Co. USA) con un tamaño promedio de partícula de 3.85 μm . Para las pruebas de corrosión se utilizó una solución de NaCl al 3.5% a temperatura ambiente de acuerdo a la norma ASTM G 44-99 [80], dicho medio se escogió debido a la reactividad del magnesio en medios acuosos que contienen cloruros. En la Tabla 3.2 se observa el contraste de algunas propiedades físicas de la aleación AZ91E a 20 °C [25-27] y del AlN [19, 28].

Tabla 3.1 Composición química de la aleación AZ91E (% en peso).

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni
90	8.1-9.3	0.4-1	0.17-0.35	0.20 max	0.005 max	0.015 max	0.001 max

Tabla 3.2 Propiedades físicas de la aleación AZ91E y el AlN [19, 25-28].

Propiedades físicas	AZ91E	AlN
Densidad (g/cm^3)	1.81	3.26
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	468-598	2200
Dureza (HV)	68	1500
Módulo elástico (GPa)	44	320
Conductividad térmica ($\text{W/K}\cdot\text{m}$)	51	180
Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})	26×10^{-6}	5.0×10^{-6}

3.1.2 Preformas porosas

Se realizó una curva de compresibilidad de los polvos de nitruro de aluminio para determinar la presión necesaria para obtener preformas con el 50% de densificación. 15 MPa fueron utilizados para elaborar preformas porosas a partir de 11 g de polvos de AlN en un dado metálico rectangular. Las preformas en verde, cuyas dimensiones son 6.5 x 1 x 1 cm, fueron sinterizadas a una temperatura de 1450 °C durante 1 h en una atmósfera de argón.

3.1.3 Infiltración

Para la fabricación del material compuesto AZ91E/AlN se utilizó la técnica de infiltración sin presión externa, la cual consistió en poner la preforma porosa de AlN, previamente sinterizada, en contacto con pequeños pedazos de la aleación AZ91E, aproximadamente 8 g, en un crisol de grafito dentro de un horno tubular horizontal Lindberg/Blue a una temperatura de 900 °C por 10 min en una atmósfera de argón, hasta que la aleación, una vez fundida, infiltrara en la preforma. Para determinar la efectividad de la infiltración, las preformas fueron pesadas antes y después del procedimiento, para conocer la cantidad de la aleación infiltrada, en función de las densidades y volúmenes de los materiales.

3.2 Tratamientos térmicos

Se realizaron dos tratamientos térmicos de acuerdo a la norma ASTM B661-12 [81], para analizar el comportamiento de las fases secundarias presentes en los materiales y conocer el papel que desempeñan ante la corrosión. Estos tratamientos fueron realizados en una mufla con una atmósfera de CO₂ para inhibir la oxidación del material a altas temperaturas. Para facilitar el procesamiento de información se asignaron códigos a los materiales en sus diferentes condiciones de tratamientos térmicos (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Códigos de identificación de los materiales según su tratamiento térmico.

Material	Código
Aleación pura sin tratamiento térmico	AZ91E
Aleación solubilizada	A T4
Aleación envejecida a 16 h	A T6-16
Aleación envejecida a 20 h	A T6-20
Aleación envejecida a 24 h	A T6-24
Material compuesto	Compósito
Compósito solubilizado	C T4
Compósito envejecido a 16 h	C T6-16
Compósito envejecido a 20 h	C T6-20
Compósito envejecido a 24 h	C T6-24

3.2.1 Tratamiento de homogeneización T4

El tratamiento T4 se realizó a una temperatura de $413\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, con el fin de disolver las fases secundarias del material. Los materiales fueron ser metidos dentro del horno a aproximadamente $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ y después se calentaron lentamente (2 horas aproximadamente) hasta la temperatura apropiada. Debido a que la conductividad térmica del AlN disminuye a la temperatura usada en este tratamiento, lo cual se traduce en una reducción en la velocidad de enfriamiento, se utilizó agua (en lugar de aire, recomendado por la norma) como medio de temple en el compósito. Con el fin de poder comparar resultados, la aleación también fue templada con el mismo medio.

Cabe mencionar que dichas condiciones son dadas por la norma para el tratamiento de solubilización previo al tratamiento de envejecimiento; sin embargo, la norma no menciona que a la aleación AZ91E se le pueda aplicar un tratamiento T4 únicamente. Aun así, dicho tratamiento fue aplicado para observar los cambios que produce en la aleación y en el material compuesto.

3.2.2 Tratamiento de envejecimiento T6

Se llevó a cabo el tratamiento T6 de acuerdo a la norma mencionada anteriormente, a una temperatura de $168\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ con tiempos de exposición de 16, 20 y 24 horas. Previo al envejecimiento se aplicó el tratamiento T4. Los materiales fueron metidos al horno a la temperatura de tratamiento, permanecieron los tiempos apropiados y fueron enfriados en aire.

3.3 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural se realizó por medio de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido a los materiales iniciales, así como a los materiales compuestos obtenidos, dicha caracterización se llevó a cabo en los compósitos antes y después de tratarlos térmicamente para conocer las fases presentes y cómo se comportan con la aplicación de dichos tratamientos. También se realizaron después de las pruebas electroquímicas para observar cómo éstas afectan la microestructura y poder analizar los productos de corrosión.

3.3.1 Difracción de rayos X

Se hizo uso de la técnica de difracción de rayos X para el análisis microestructural, buscando identificar las fases presentes en los materiales fabricados. Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro modelo D8 ADVANCE DAVINCI en muestras desbastadas hasta el grado 2000, correspondientes a las muestras de la aleación AZ91E y del material compuesto AZ91E/AlN, ambos con y sin tratamiento térmico, así como a los materiales iniciales, (AZ91E y AlN), también se analizaron los productos de corrosión mediante esta técnica. Los parámetros a manejar fueron: radiación Cu $K\alpha$ para 2θ de 20 a 90° con pasos de 0.02° y un tiempo de paso de 0.6 s.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La microestructura y composición de los materiales iniciales se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7600F FEG-SEM. Además, las muestras pulidas a espejo fueron analizadas para determinar la distribución de las fases en los materiales compuestos, el efecto que tiene el tratamiento térmico en la microestructura de los materiales, así como la existencia de productos de reacción. La identificación de fases se llevó a cabo a través de análisis químicos puntuales por medio (EDS) y mapeos elementales. Posteriormente, se realizaron las micrografías de las muestras que fueron sometidas a las pruebas electroquímicas para observar la distribución y el tipo de productos de corrosión presente en ellas.

3.4 Densidad

La densidad de una muestra se determina a partir de conocer su volumen y peso, el problema de esto recae en saber cuál es el volumen real para poder obtener una medida lo más certera, debido a que uno de los mayores problemas que presentan los materiales compuestos fabricados por infiltración espontánea es la porosidad residual. La medición de la densidad se realizó utilizando un picnómetro de helio. El método de Arquímedes fue descartado debido a que requiere mojar y calentar el material, lo cual podría significar modificaciones en sus propiedades debido a la hidrólisis que presenta el material cerámico.

3.5 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se realizó para conocer las propiedades del material compuesto. Se evaluó la influencia de los tratamientos térmicos mediante mediciones de dureza.

3.5.1 Dureza

Los ensayos de dureza de todos los materiales fueron realizados en las probetas rectangulares de 6 x 1 x 1 cm, las cuales fueron rectificadas y desbastadas con papel de SiC hasta el grado 500. El número de indentaciones que se hicieron a cada una de las muestras fue de al menos siete, descartando la mayor y la menor y reportando el promedio de las restantes.

Los materiales compuestos con y sin tratamiento térmico fueron evaluados en la escala Rockwell C, aplicando una carga de 150 Kgf durante 15 segundos. La dureza en las aleaciones con y sin tratamiento térmico fue medida en la escala Vickers dada su baja dureza y facilidad para comparar con otras escalas, se aplicó una carga de 5 Kg durante 15 segundos.

3.5.2 Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad del material compuesto se midió para conocer la influencia de las partículas de nitruro de aluminio sobre la aleación, así mismo se comparó con datos de estudios previos. La medición se realizó mediante una técnica no destructiva, utilizando el equipo GrindoSonic MK5 J.W Lemmens para el cual se hizo uso de probetas rectangulares cuyas dimensiones fueron de 6 x 1 x 1 cm, se tomaron 15 mediciones para obtener un promedio.

Dicho instrumento está basado en la técnica de excitación por impulsos, donde el módulo de elasticidad es calculado a partir del sonido emitido por la muestra al darle un pequeño golpe mecánico. Este sonido o respuesta acústica, está compuesto por las frecuencias naturales de vibración de la muestra que son proporcionales al módulo de elasticidad. Para el ensayo, la muestra debe ser ubicada y apoyada en un soporte adecuado, posteriormente se aplica un ligero golpe utilizando un martillo pequeño sobre diferentes posiciones a lo largo de la muestra. La señal

respectiva es registrada por un transductor propiamente colocado en el material y la frecuencia de vibración de la muestra es procesada por medio de un software, obteniendo así el módulo de elasticidad usando la Ec. (3.1).

$$E = \rho \left(\frac{2Lf}{m} \right)^2 \quad (3.1)$$

Donde ρ es la densidad calculada por las dimensiones, L la longitud de la barra en mm, f es el orden de la frecuencia de resonancia en la oscilación armónica y m es la masa de la muestra.

3.6 Caracterización electroquímica

Para las pruebas electroquímicas se cortaron muestras con medidas de 10 x 10 x 6 mm de los materiales, dichas muestras fueron ensambladas con cable de cobre en la parte superior para obtener conductividad, posteriormente se encapsularon en resina epóxica y fueron desbastadas hasta el grado 600 con papel de SiC, limpiadas con alcohol y secadas con aire caliente. Las mediciones electroquímicas se evaluaron en una celda convencional de tres electrodos con puente salino (Fig. 3.2). El electrodo de referencia fue de calomel saturado (SCE), el electrodo auxiliar fue una barra de grafito y el electrodo de trabajo fue la muestra preparada previamente. El área de exposición de las muestras de trabajo fue de 1 cm², y el electrolito empleado fue una solución de NaCl al 3.5% con un pH de 5.5. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (25 °C) y para las mediciones se utilizó un equipo potenciostato/galvanostato SOLARTRON 1280Cel cual está acoplado mediante una computadora al software CorrWare.

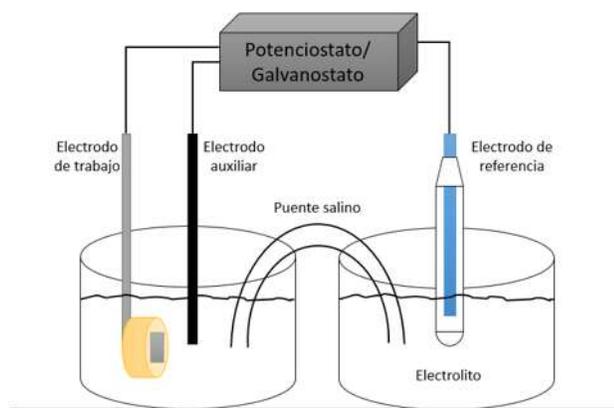


Figura 3.2 Arreglo de la celda electroquímica usada.

La caracterización electroquímica constó de cuatro ensayos realizados de manera consecutiva tan pronto el material entró en contacto con el electrolito, los cuales permitieron conocer la velocidad de corrosión de cada material, así como el mecanismo de corrosión que predomina, el potencial de corrosión y el comportamiento que presenta el material ante el medio expuesto.

3.6.1 Potencial de circuito abierto

En primera instancia se midió la estabilización del potencial del material al entrar en contacto con la solución, este procedimiento se llevó a cabo durante un tiempo de 20 minutos, monitoreando así los valores del potencial de corrosión (E_{corr}). Después del periodo de estabilización se efectuaron las mediciones electroquímicas.

3.6.2 Ruido electroquímico de corriente

Después de medir el potencial de circuito abierto, se realizó el ensayo de ruido electroquímico de corriente durante un tiempo de 20 minutos, tomando dos puntos por segundo, con un total de 1200 puntos tomados.

3.6.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Para la espectroscopia de impedancia electroquímica, la amplitud del voltaje aplicado al electrodo de trabajo fue de 10 mV con respecto al E_{corr} , en un rango de frecuencia de 10,000 Hz a 0.1 Hz, tomando 10 puntos por década de frecuencia.

3.6.4 Curvas de polarización

Debido a su carácter destructivo, este ensayo fue el último en llevarse a cabo. La polarización catódica se inició de -400 mV al estado estable de potencial de corrosión (E_{corr}) y después se polarizó en una dirección anódica a 400 mV con una velocidad de barrido de 0.1667 mV/s. Haciendo uso de la extrapolación Tafel se pudo obtener el i_{corr} necesario para calcular la velocidad de corrosión.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los materiales precursores y compuestos

Las propiedades de los materiales compuestos están relacionadas con su microestructura, así como la de los materiales precursores que lo conforman. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de los materiales utilizados en la fabricación del material compuesto y así mismo, la caracterización microestructural y mecánica de éste.

4.1.1 Aleación AZ91E

La aleación de magnesio AZ91E fue utilizada como matriz para la fabricación del material compuesto. En la Figura 4.1 se puede apreciar la micrografía de la aleación analizada mediante microscopía electrónica de barrido, en ella se observa la presencia de la fase β correspondiente al intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$, la cual se encuentra rodeada de la fase primaria α correspondiente a una solución sólida de aluminio en magnesio, también se puede notar la presencia de un precipitado distintode color blanco en la parte superior de la micrografía (señalada por una flecha roja).

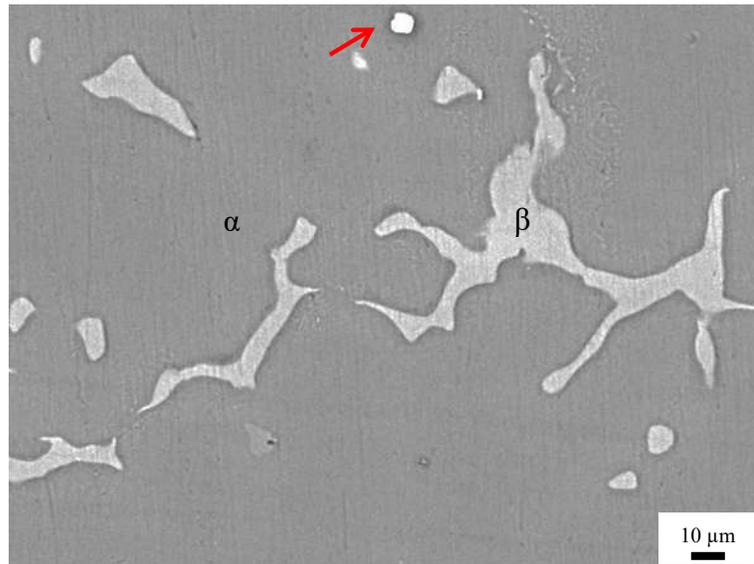


Figura 4.1 Micrografía de la aleación de magnesio AZ91E.

En la Figura 4.2 se muestra el EDS realizado a la segunda fase, la cual corrobora la presencia tanto de aluminio como de magnesio perteneciente al intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$. Mientras que en la Figura 4.3 se observa que la composición principal del precipitado de color blanco, de la micrografía anterior, es de aluminio y manganeso; la aleación cuenta con un rango de 0.17-0.35 (% en peso) de manganeso.

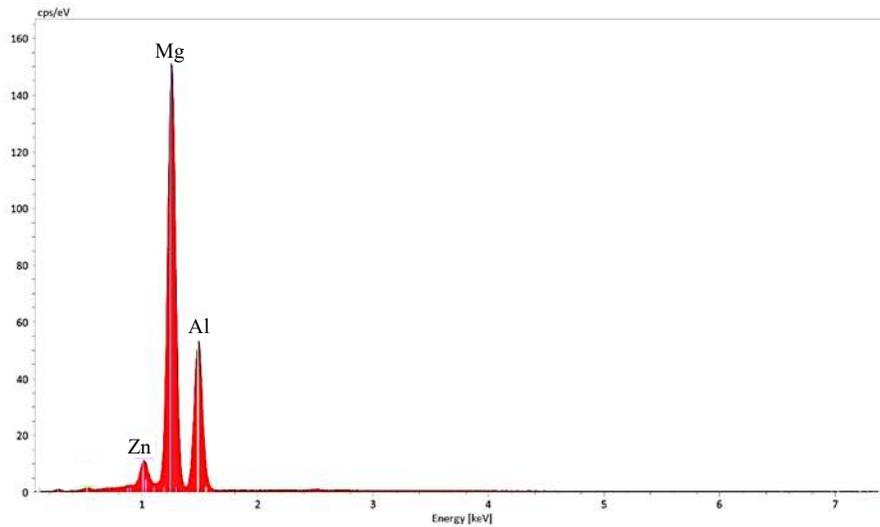


Figura 4.2 EDS de la fase β en la aleación AZ91E.

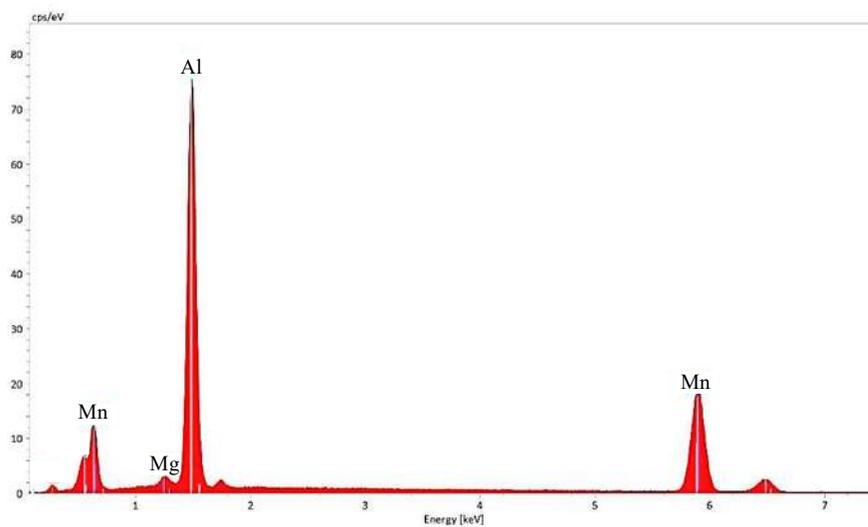


Figura 4.3 EDS del precipitado blanco presente en la aleación AZ91E.

En el difractograma de rayos X (Fig. 4.4) se puede observar la presencia de las fases α y β características de la aleación AZ91E, en este se puede apreciar que la fase α es dominante en el sistema. No se encontró información que concuerde con el precipitado de Al-Mn, lo que sugiere que su cantidad es pequeña. Las fases presenten concuerdan con las reportadas por Falcón [33] para la aleación AZ91E.

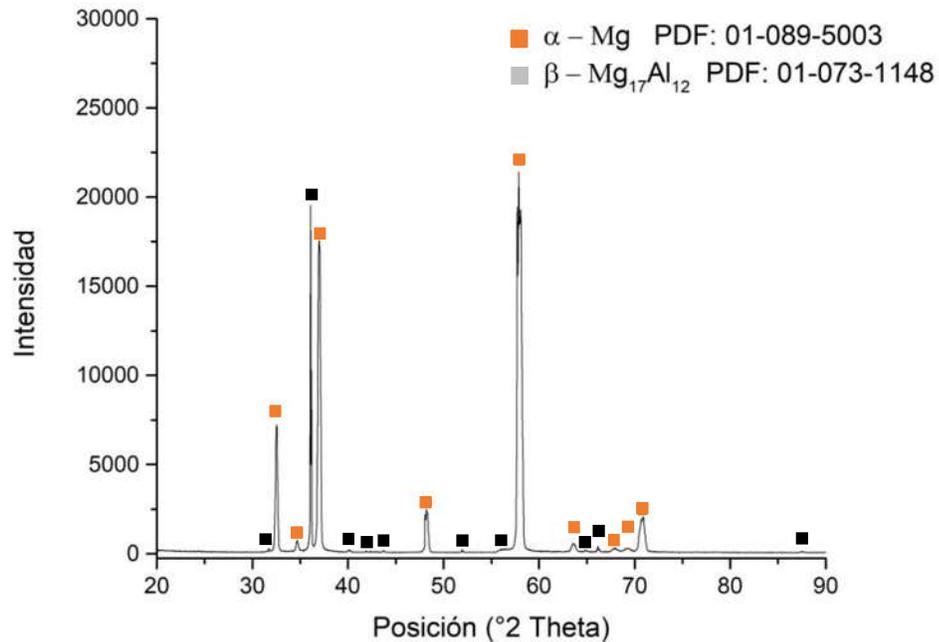


Figura 4.4 Difractograma de rayos X de la aleación AZ91E.

4.1.2 Nitruro de aluminio

El tamaño de partícula y la morfología de los polvos del material cerámico son aspectos importantes que influyen en las propiedades mecánicas en el material compuesto. En la Figura 4.5 se muestran los detalles de dicha morfología, se observa la presencia de partículas de forma granular, irregulares y sin geometría definida. En general, la formación de aglomerados es mínima y no se encuentran partículas elongadas. La superficie es rugosa, lo que incrementa el área de contacto con el metal en el proceso de infiltración, aumentando así la adhesión entre las fases. Las fases presentes en los polvos precursores se determinaron mediante difracción de rayos X, el patrón

correspondiente se muestra en la Figura 4.6, de acuerdo a la indexación realizada, se corroboró que las reflexiones principales coinciden en ángulos e intensidades con la fase AlN.

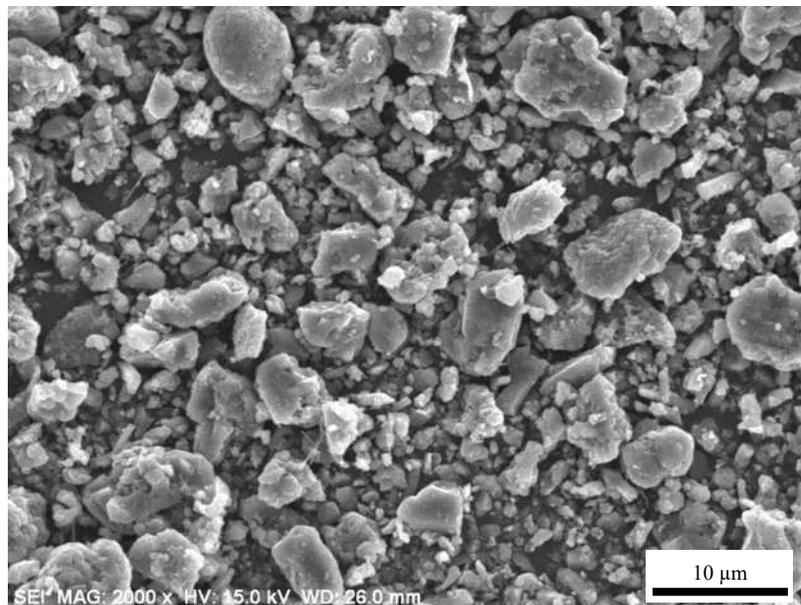


Figura 4.5 Morfología de los polvos de AlN.

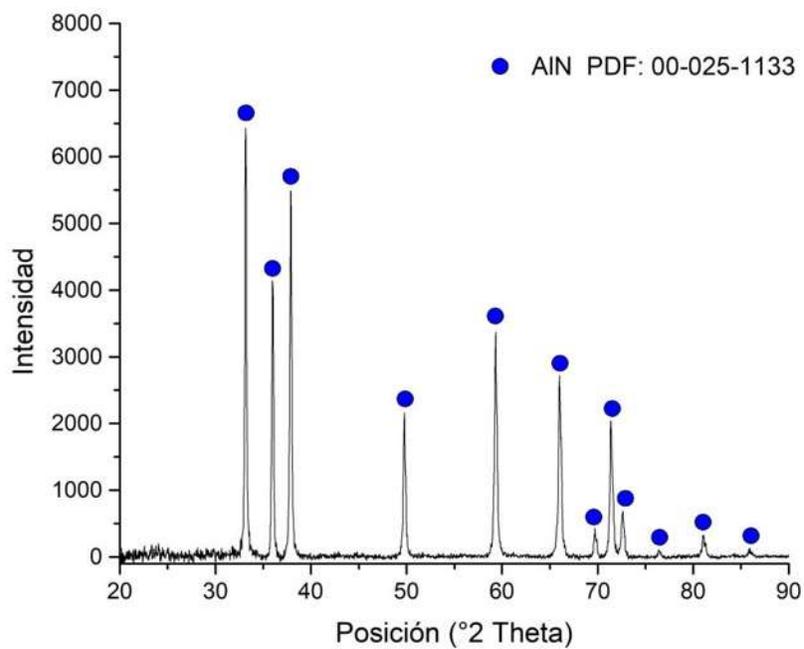


Figura 4.6 Difractograma de rayos X del nitruro de aluminio.

Como se mencionó con anterioridad, uno de los factores más importantes que influyen en la fabricación de los materiales compuestos de matriz metálica es la forma, tamaño y distribución del material de refuerzo. Para obtener una buena compactación de los polvos y, por ende, una preforma en verde de buena calidad, es necesario un tamaño de partícula crítico y una distribución adecuada. La Figura 4.7 muestra la distribución de las partículas del material de refuerzo empleado en la fabricación del compuesto AZ91E/AlN, el cual consiste de partículas finas y gruesas de nitruro de aluminio. En el histograma se pueden apreciar una distribución de tamaños de partícula amplia, y un promedio de tamaño de los polvos de 3.85 μm . La distribución de tamaños del polvo utilizado en esta investigación favoreció al reacomodo de partículas en la formación de los preformados en verde, ya que las partículas finas son desplazadas hacia los huecos generados entre las partículas de mayor tamaño, permitiendo así una buena compactación.

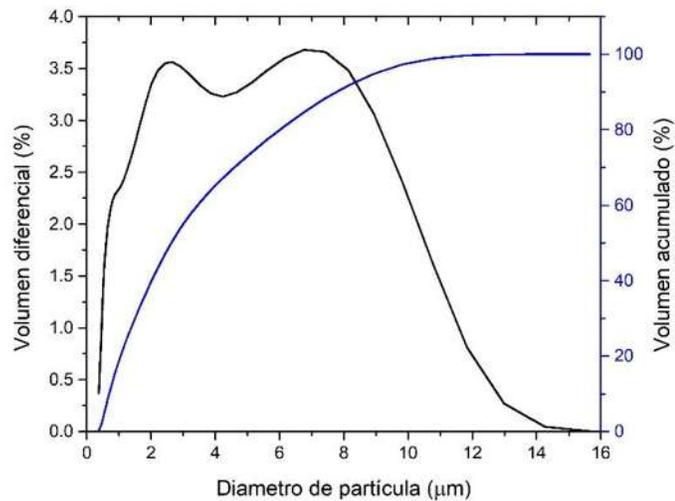


Figura 4.7 Distribución del tamaño de partícula del nitruro de aluminio.

Para obtener una cantidad de poros determinada se realizó un cálculo de densificación según la carga aplicada para así poder conocer la presión necesaria a aplicar para obtener preformas con un 50% de porosidad obteniendo así una carga de aproximadamente 15 MPa (Fig. 4.8).

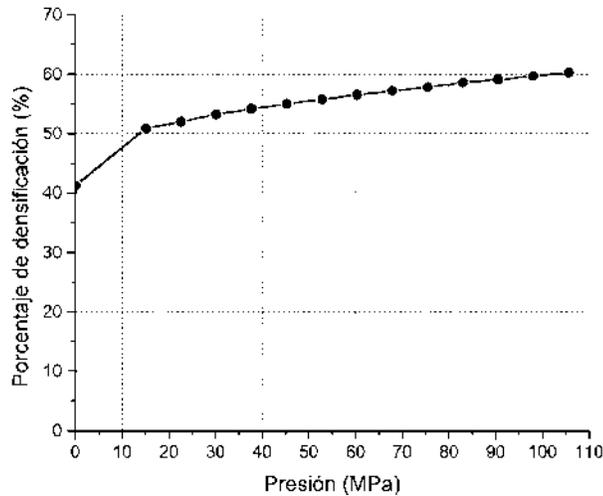


Figura 4.8 Curva de compresibilidad del nitruro de aluminio.

4.1.3 Material compuesto AZ91E/AlN

Es muy importante observar la distribución del refuerzo en la matriz, así como las fases presentes en el material compuesto, ya que de ello dependen las propiedades mecánicas. En la micrografía de las muestras de los compósitos (Fig. 4.9) se puede observar la distribución homogénea de partículas de nitruro de aluminio en la matriz metálica de la aleación de magnesio AZ91E.

En la Figura 4.9 (b) se puede apreciar la dispersión de las partículas (región gris claro) dentro de la matriz (gris oscuro). En la Figura 4.9 (a) se puede observar la presencia de poros en el material. Es posible que cierta cantidad del refuerzo fuese arrastrado de la superficie durante la preparación metalográfica de la muestra, originando esta porosidad superficial del material compuesto. Sin embargo, esta porosidad es mínima, dado que el compuesto fue sinterizado previamente, lo que otorgó cierta cohesión a las partículas, aproximadamente 1%.

En el compuesto se encontró también la presencia de otra fase en forma de aglomerado de color blanco (Fig. 4.9 (a), flecha roja), la cual fue analizada puntualmente mediante la técnica de EDS (Fig. 4.10) dando como resultado un precipitado rico principalmente en aluminio y manganeso, el

cual concuerda con el encontrado en la aleación AZ91E, pero en cantidades mínimas ya que no se detectó por difracción de rayos X.

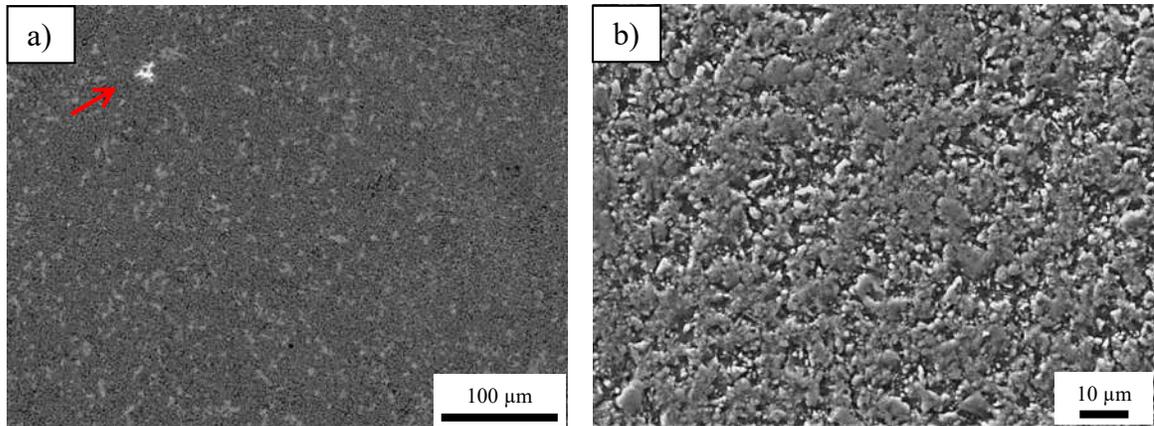


Figura 4.9 Microestructura del material compuesto AZ91E/AlN a) 250x y b) 1000x.

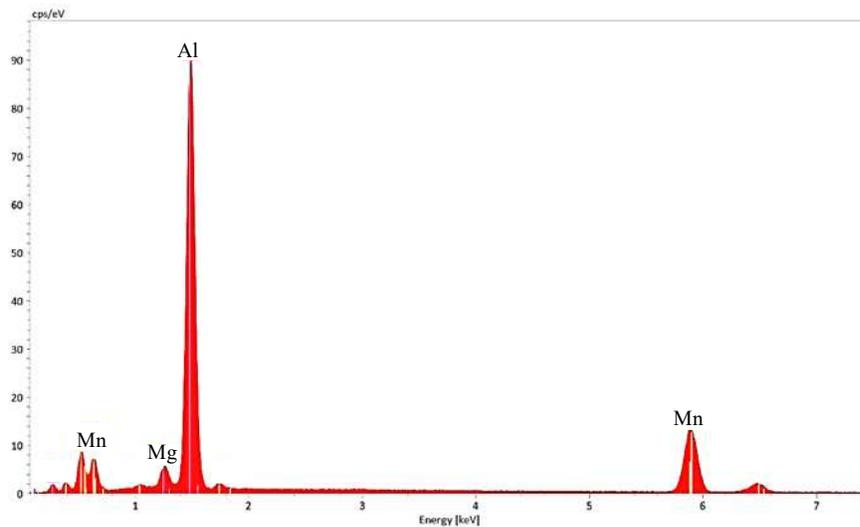


Figura 4.10 EDS del aglomerado blanco presente en el compuesto.

Con el propósito de corroborar la distribución homogénea a lo largo de la muestra se realizaron pruebas de análisis químicos elementales a los diferentes compósitos. En la Figura 4.11 se presenta un mapeo de la distribución de los principales elementos de los compósitos AZ91E/AlN, donde se puede observar que las partículas de AlN (representadas por los colores rojo y azul) están dispersas

uniformemente, así mismo se aprecia que la aleación AZ91E (distinguida por el color verde) está distribuida a lo largo del material compuesto.

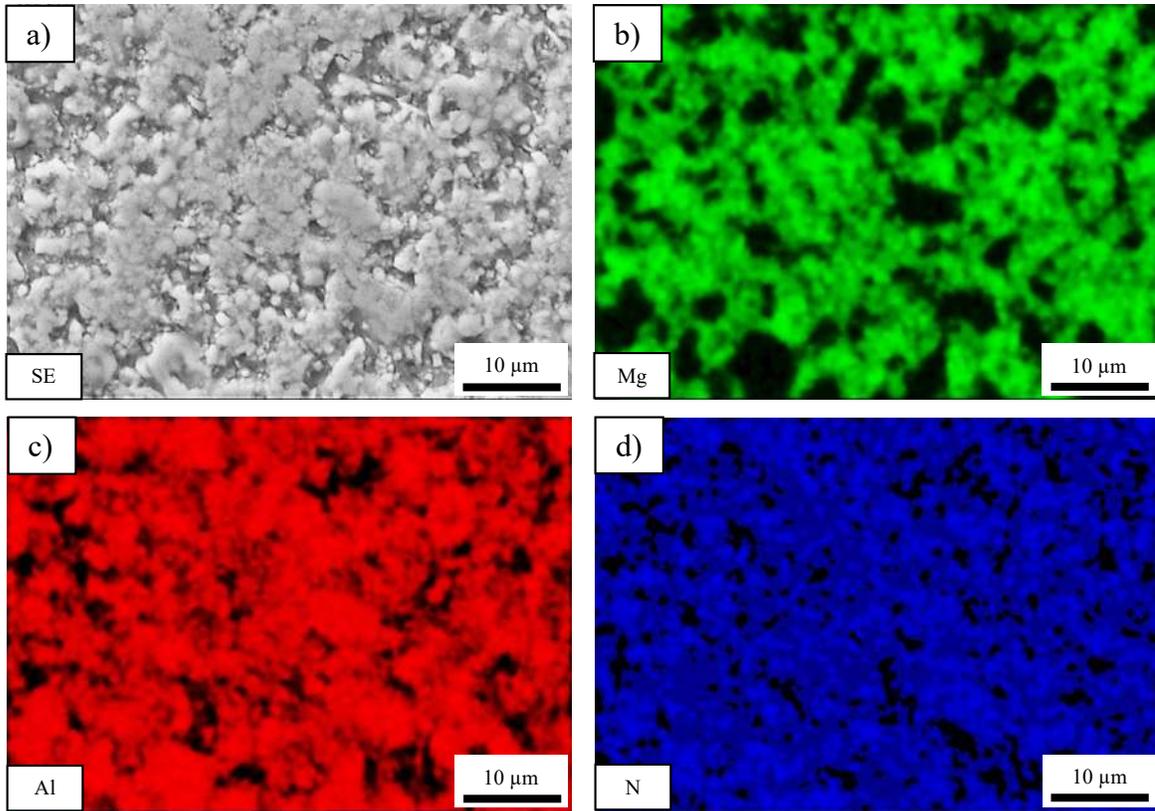


Figura 4.11 Distribución elemental del compuesto, a) zona de análisis, b) Mg, c) Al y d) N.

En el patrón de difracción de rayos X del material compuesto (Fig. 4.12) se observa la presencia tanto de la aleación como del material cerámico, la presencia de óxido de magnesio como producto de reacción de la infiltración es notoria y mínima, no se descarta que en la interfase entre el refuerzo y la matriz se presenten algunos otros productos de reacción, los que podrían ser detectados mediante otras técnicas.

Bedolla y col. [4] reportaron las mismas fases encontradas en un material compuesto similar, Mg-AZ91E/AlN (con ~49% en volumen de refuerzo). Así mismo, otras reacciones pueden darse en el compuesto al momento de la infiltración, esto se debe a la película de óxido formada en la superficie del magnesio o la reacción entre el magnesio y el oxígeno en forma atómica o molecular

atrapado en la preforma cerámica antes de la infiltración. Las reacciones posibles en el compuesto [4] dan paso a la formación de $MgAl_2O_4$ y MgO , habiendo sido este último encontrado en baja cantidad en el compuesto.

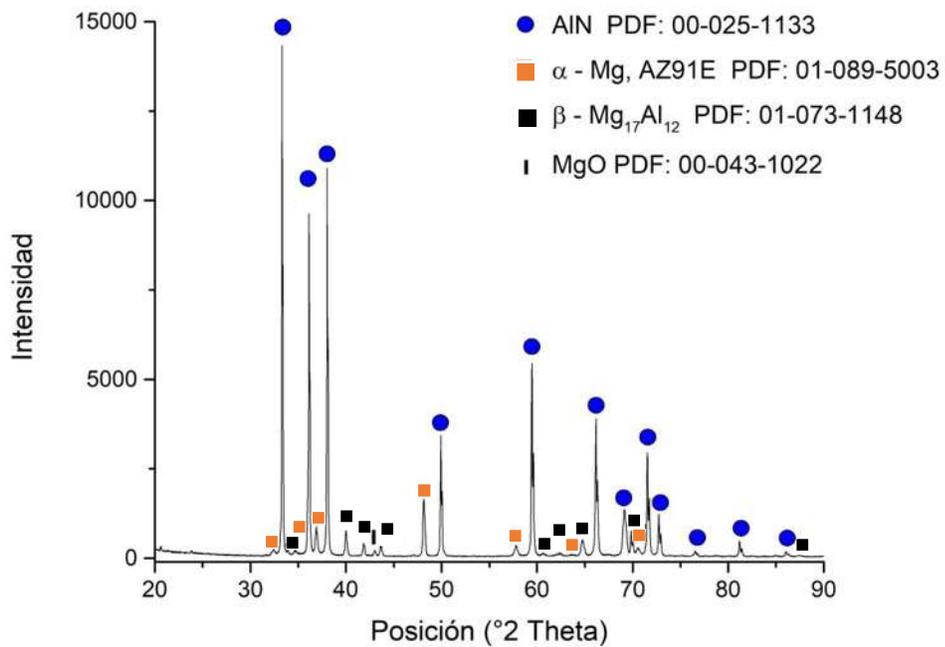


Figura 4.12 Difractograma de rayos X de los componentes del compuesto AZ91E/AlN.

De acuerdo a la base de datos del programa JMatPro [82] (Fig. 4.13), termodinámicamente existen otras fases, por lo general, precipitados de manganeso y aluminio, característicos de esta aleación, lo que sugiere que el precipitado encontrado puede corresponder a Al_4Mn .

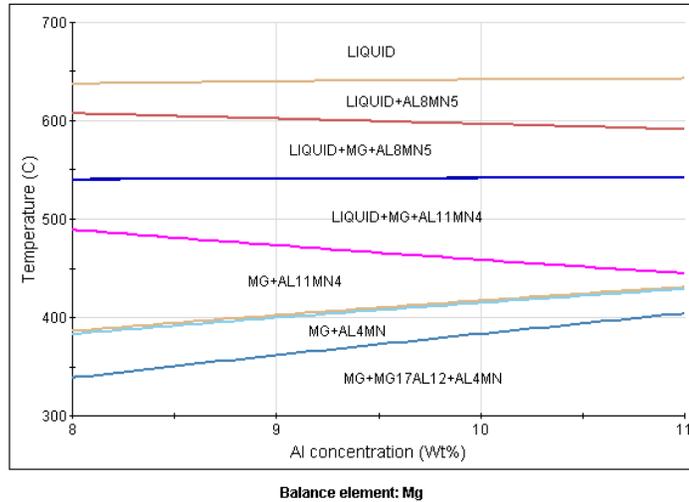


Figura 4.13 Fases presentes de acuerdo a la variación de aluminio en la aleación AZ91 [82].

4.2 Propiedades físicas y mecánicas

En la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica el propósito es combinar las propiedades de los materiales iniciales con la finalidad de obtener características no usuales de rigidez, densidad o dureza. A continuación, se comparan las propiedades físicas y mecánicas de los compósitos obtenidos respecto a sus precursores.

Para conocer que tan efectiva fue la infiltración de las preformas porosas, se relacionaron los valores de peso, densidad y volumen de las preformas, el compuesto y la aleación (Tabla 4.1), en la correlación de ellos, se encuentra que la cantidad de masa infiltrada corresponde a un volumen cercano del 49%, la diferencia se atribuye a la porosidad residual que puede haber en el material.

Tabla 4.1 Magnitudes físicas relacionadas al proceso de infiltración.

	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)	Volumen (cm ³)	Densificación
Preforma	10.8	3.26	3.31	50%
Compuesto	16.7	-	6.65	-
Aleación infiltrada	5.9 g	1.81	3.26	49%

4.2.1 Densidad

Los materiales compuestos AZ91E/AlN son ligeros debido a las bajas densidades que presentan sus precursores. La densidad de la aleación AZ91E es de 1.81 g/cm^3 y la del nitruro de aluminio es de 3.26 g/cm^3 ; al tratarse de un material compuesto con el 50% de refuerzo puede aplicarse la regla de las mezclas, obteniendo así, una densidad teórica de 2.535 g/cm^3 . En la Tabla 4.2 se muestran las densidades calculadas y experimentales, así como la porosidad del compuesto.

Lara [31] reportó una densidad de 2.33 g/cm^3 y una porosidad residual de 4% para un compuesto similar con 50% de refuerzo y un tamaño de partícula de $17 \mu\text{m}$. y una porosidad de 2% con una densidad de 2.37 g/cm^3 para el mismo compuesto con 49% de refuerzo y un tamaño de partícula promedio de $3 \mu\text{m}$. La densidad del compuesto aquí presentado fue mayor, y presentó una porosidad residual menor, debido a la distribución de tamaño de las partículas, que favorecen al reacomodo de las mismas en la formación de las preformas, ya que las partículas más pequeñas son desplazadas hacia los huecos generados entre las partículas de mayor tamaño, permitiendo una buena compactación.

Tabla 4.2 Densidad del material compuesto AZ91E/AlN.

Compósito	AZ91E/AlN	AZ91E	AlN
Refuerzo (% en volumen)	50	-	-
Densidad teórica (g/cm^3)	2.535	1.81	3.26
Densidad experimental (g/cm^3)	2.5305	-	-
Porosidad (%)	1	-	-

4.2.2 Dureza

La dureza de los compósitos se midió utilizando el ensayo de dureza Rockwell C, sin embargo, fueron convertidos a Vickers para poder compararlos con los datos de dureza de las aleaciones, medidos en esta escala, en la Figura 4.14 se muestran los valores promedio de dureza de la aleación y del material compuesto. Se observa que la dureza del material compuesto es mayor que la dureza

de la aleación, esto se debe a que al introducir una fase dura como el nitruro de aluminio (50% en volumen), incrementa la resistencia a la penetración de la superficie metálica. El incremento es aproximadamente de un 450%, la dureza promedio que presenta la aleación es de 62 HV mientras que la dureza del compuesto es de 280 HV, cercana a la reportada por Bedolla y col. [4] en un compuesto similar, 260 HV, la diferencia se atribuye, al pequeño pero significativo, aumento en la cantidad de AlN utilizado, así como al tamaño de partícula que propició un mejor acomodo. Lara [31] reportó durezas para compuestos similares de 149 HV (50% de refuerzo y partícula de 17 μm), 261 HV (51% de refuerzo y partícula de 9 μm), y 236 HV (49% de refuerzo y partícula de 3 μm). El endurecimiento por precipitación involucra la formación de partículas finas que interactúan con el movimiento de las dislocaciones, incrementando así la dureza de la matriz, y por lo tanto, el del compuesto. Por lo general, el efecto que pueden producir las partículas de refuerzo sobre las propiedades mecánicas de la matriz es tan importante como el efecto que los precipitados de segundas fases proporcionan a las aleaciones metálicas mediante el endurecimiento por precipitación [83].

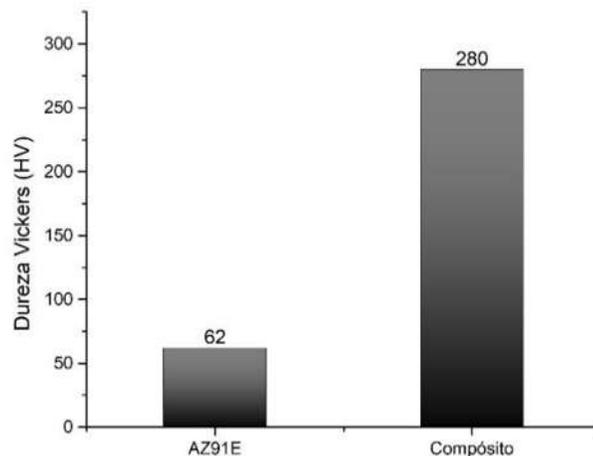


Figura 4.14 Dureza de la aleación AZ91E y del material compuesto AZ91E/AlN.

4.2.3 Módulo de Young

Para la medición del módulo de elasticidad se utilizó una prueba no destructiva, la cual se basa en la generación de impulsos transversales y longitudinales en la muestra. La adición del refuerzo cerámico hace que aumente el módulo elástico en los compuestos resultantes, esto se debe a la

fuerza del enlace atómico del nitruro de aluminio (enlace covalente), que proporciona mayor rigidez a la estructura en comparación con el enlace metálico de la matriz. Es por eso que esta propiedad se ve favorecida con altos contenidos de refuerzo. El aumento en esta propiedad también se ve influenciado por el control del tamaño de grano de la aleación, el cual se ve limitado debido al tamaño refinado de las partículas del cerámico; así mismo, los polvos de AlN evitan el movimiento de las dislocaciones, lo que resulta en una mayor resistencia.

En la Figura 4.15 se presentan los módulos de elasticidad de la aleación y del compuesto. Puesto que la matriz soporta la mayor carga aplicada y las partículas dispersas impiden o dificultan el movimiento de las dislocaciones que circulan dentro de la matriz, este efecto hace que disminuya la deformación plástica y aumente tanto la dureza como el módulo de Young. Este incremento del módulo de Young del material compuesto, 120 GPa, con respecto a la aleación, 42 GPa, es de aproximadamente el 280%, 13 GPa menos de los 133 GPa reportados por Bedolla y col. [4], este decremento se atribuye a un tamaño de partícula del refuerzo mayor (3.85 μm) que el usado por estos autores (1.38 μm).

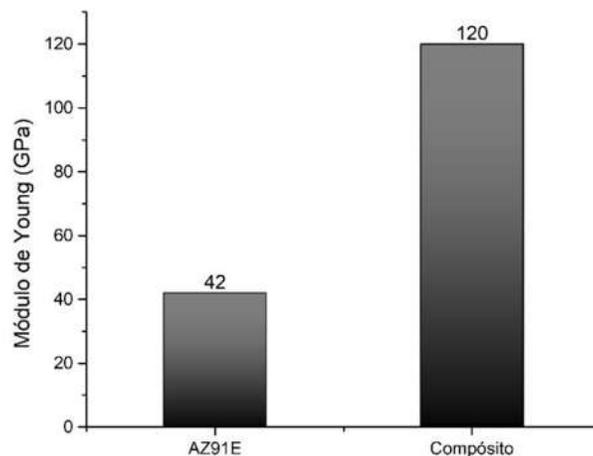


Figura 4.15 Comparación de los módulos de Young de la aleación y el compuesto.

Algunas investigaciones demuestran que la resistencia de los compuestos de matriz de magnesio aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula, debido a que esta resistencia depende de los esfuerzos acumulados alrededor de la partícula por la distorsión de la red. Lara [31] reporta valores de módulo de Young de 123 GPa para compuestos similares (51% de refuerzo y partícula de 9 μm),

104 GPa (50% de refuerzo y partícula de 17 μm), y 108 GPa (49% de refuerzo y partícula de 3 μm). En comparación con estos datos, se puede observar que para el material compuesto fabricado reportado por Lara con 50% de refuerzo, el módulo de 104 GPa es menor al presentado en este trabajo de 120 GPa, atribuyendo esta diferencia al tamaño de partícula de 17 μm y 3.85 μm respectivamente. Mientras que la diferencia principal de los otros dos compuestos recae en la cantidad de refuerzo utilizado.

4.3 Caracterización de los materiales tratados térmicamente

4.3.1 Efecto del tratamiento térmico en la microestructura

La evaluación de la efectividad de un tratamiento térmico es primordialmente mediante el análisis de la morfología del material, donde se pueden apreciar la presencia o ausencia de fases que se ven afectadas por dichos tratamientos. En la Figura 4.16 se puede apreciar la microestructura de la aleación AZ91E sin tratamiento térmico, en ella se presentan las dos fases principales características de la aleación ya conocidas (la fase primaria α y el intermetálico $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ correspondiente de la fase β) como también el precipitado formado por aluminio y manganeso.

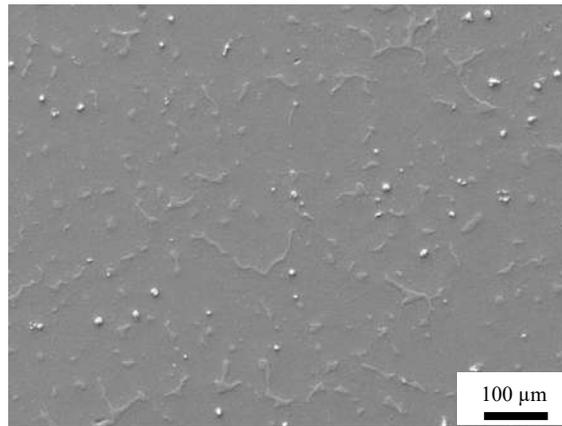


Figura 4.16 Microestructura de la aleación AZ91E.

El tratamiento T4 tiene como principal objetivo la solubilización de la fase β , al redistribuir el aluminio presente en el intermetálico dentro de la matriz de magnesio. El intermetálico $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ no se encuentra presente en la morfología (Fig. 4.17 (a)), sólo se aprecian las huellas que esté dejó

en la matriz, sin embargo, la presencia de los precipitados de Al-Mn siguen. El tratamiento T6 tiene como finalidad la precipitación de la fase β a partir de un estado donde no existe esta fase (debido que requiere un tratamiento previo de solución), en la micrografía (Fig. 4.17 (b)) se puede observar la presencia del intermetálico en menor proporción que la aleación sin tratamiento térmico. Conforme aumenta el tiempo del tratamiento, aumenta la cantidad de la segunda fase en forma de finos precipitados, en vez de la forma continua original de la aleación (Fig. 4.17c-d).

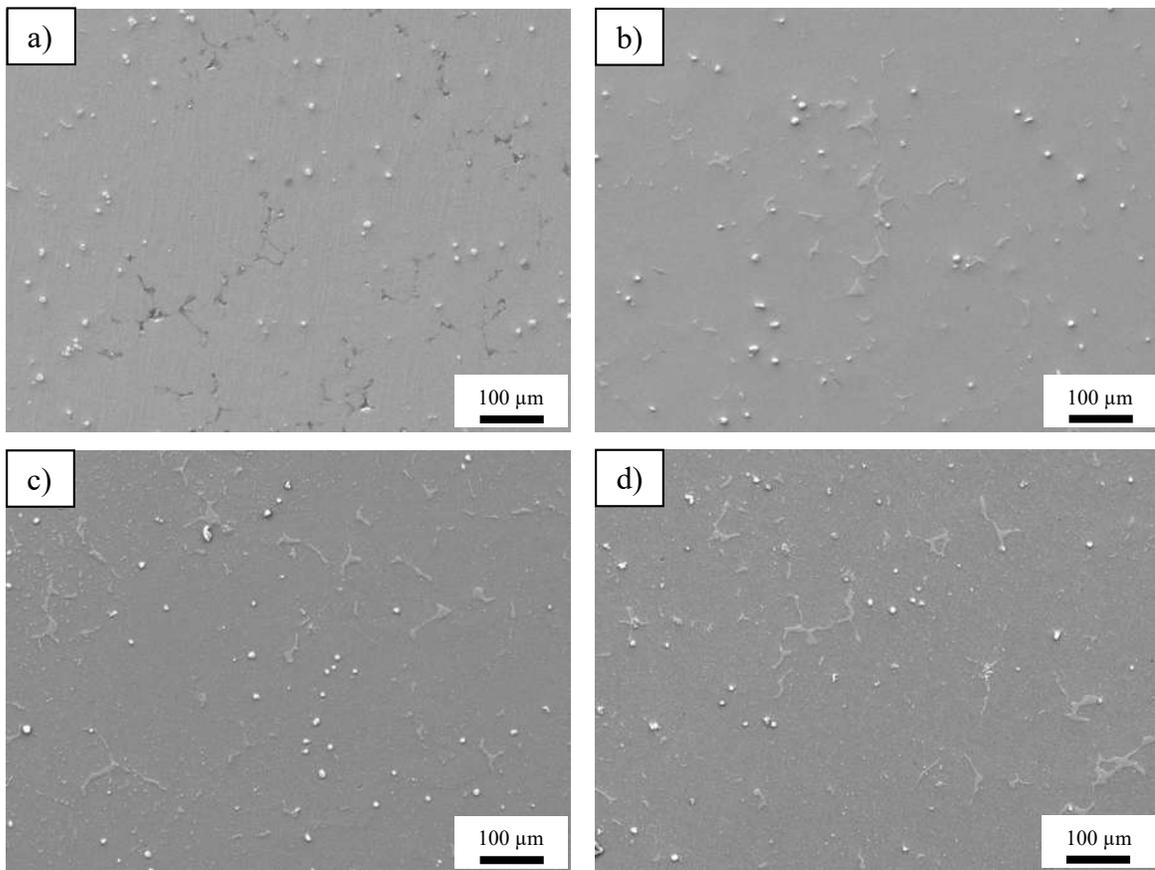


Figura 4.17 Microestructura de la aleación a) A T4, b) A T6-16, c) A T6-20 y d) A T6-24.

La aleación AZ91E con el tratamiento de solución T4 presenta un problema denominado, huecos por fundición, la causa de este problema es el uso de una velocidad de calentamiento inapropiada para aleaciones Mg-Al-Zn, o bien por sobrepasar los límites recomendados del tratamiento. La medida preventiva para evitar esto, es metiendo el material al horno a 260 °C y posteriormente calentar gradualmente hasta la temperatura del tratamiento por un periodo de 2 horas; además de

controlar la temperatura a ± 6 °C. Cabe mencionar que estas medidas fueron tomadas en consideración. Dicha condición no se presenta en los demás materiales que fueron sometidos al mismo tratamiento y que posteriormente fueron envejecidos. Cizek y col. [47] obtuvieron una microestructura similar con huecos en una aleación AZ91 que fue templada mediante agua, de igual manera, esta condición no se presentó luego de realizar un tratamiento de envejecimiento. Esto se atribuye a que la temperatura del tratamiento fue mayor de la requerida por el sistema.

Debido a la presencia, tamaño y distribución de las partículas del AlN en el compuesto, es difícil observar la evolución de la microestructura después de realizarse los tratamientos térmicos, por ello se utilizan otras técnicas para realizar dicho análisis. Es posible ver este efecto mediante DRX, en donde se pueden observar las fases que se reducen o que se precipitan. La fase $Mg_{17}Al_{12}$, tiene veintidós picos característicos en el patrón de difracción (Fig. 4.18), sin embargo, se usaron sólo tres de ellos para corroborar el cambio de intensidad de los picos con respecto a los tratamientos térmicos aplicados, estos tres picos se eligieron por proximidad e intensidad. No se hizo uso del pico mayor, debido a que suele traslaparse con picos del nitruro de aluminio.

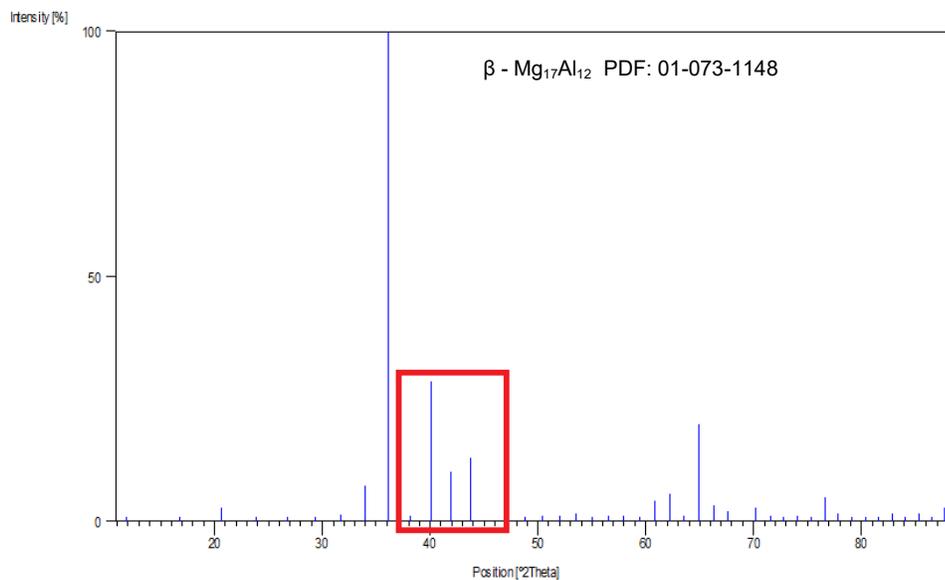


Figura 4.18 Patrón de difracción de rayos X de la fase $Mg_{17}Al_{12}$.

En la Figura 4.19 se puede observar la evolución de estos picos presentes en las aleaciones, pudiéndose observar la presencia del intermetálico de forma natural en el material sin tratar

térmicamente; así mismo se puede apreciar que para la condición del tratamiento de solución estos picos disminuyen, mientras que en el envejecimiento estos picos aumentan de tamaño, con respecto al tratamiento de homogeneización, conforme aumenta el tiempo de envejecimiento. También puede notarse que, para las permanencias superiores a 20 horas, la cantidad de la fase β supera a la de la aleación sin tratamiento térmico.

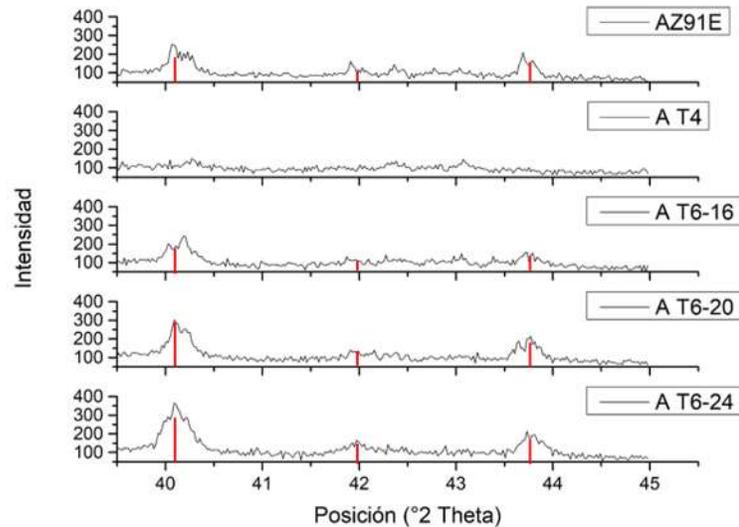


Figura 4.19 Difractograma de rayos X que muestran la evolución de la fase β en la aleación según los tratamientos térmicos aplicados.

En la Figura 4.20 se presentan los picos presentes en el material compuesto, cabe mencionar que el tercer pico presente, el que no parece alterarse por los tratamientos térmicos, es un pico perteneciente al óxido de magnesio formado durante la infiltración espontánea. De igual manera se puede apreciar cómo los picos existentes en el material compuesto sin tratamiento pierden intensidad cuando se aplica el tratamiento de solubilización, y se intensifican cuando posteriormente se realiza el tratamiento de envejecimiento; así mismo se observa cómo estos picos aumentan en tamaño conforme aumenta el tiempo de exposición del tratamiento térmico. Sin embargo, se observa que el compuesto sin tratamiento tenía gran cantidad de la segunda fase, la cual no se alcanzó en los tratamientos térmicos.

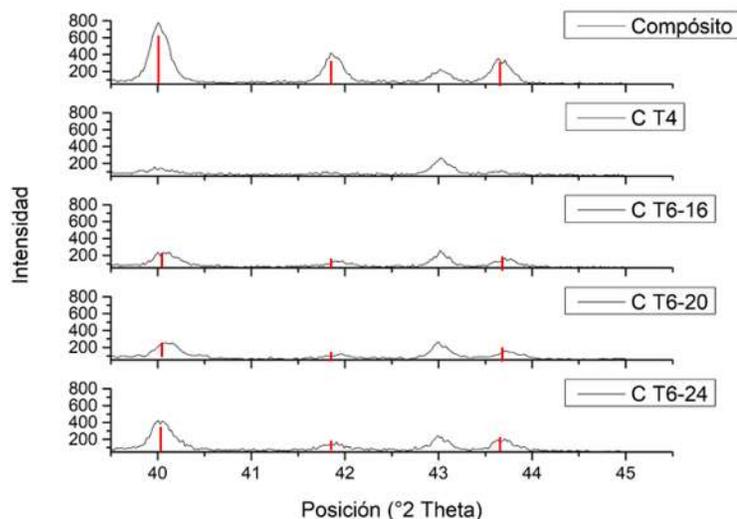


Figura 4.20 Difractograma de rayos X que muestran la evolución de la fase β en el compuesto según los tratamientos térmicos aplicados.

4.3.2 Efecto del tratamiento térmico en la dureza

El endurecimiento por precipitación involucra la formación de partículas finas que interactúan con el movimiento de las dislocaciones, incrementando así la dureza de la matriz, es por ello que a través de los valores de dureza se puede observar la eficiencia de un tratamiento térmico.

En la Tabla 4.3 se muestran los valores promedio de dureza de la aleación y del material compuesto en sus diversas condiciones de tratamiento térmico. Y en la Figura 4.21 se observa gráficamente el efecto de los tratamientos térmicos sobre la dureza.

Tabla 4.3 Valores promedio de dureza de los materiales.

Material	Dureza (HV)	Incremento	Material	Dureza (HV)	Incremento
AZ91E	62.28	0%	Compósito	280	0%
A T4	56.26	-10%	C T4	299	6.79%
A T6-16	76.9	23%	C T6-16	311	11.07%
A T6-20	78.4	26%	C T6-20	314	12.14%
A T6-24	88.3	42%	C T6-24	332	18.57%

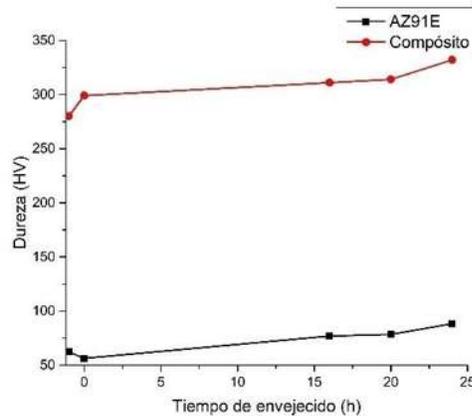


Figura 4.21 Efecto del tiempo de envejecimiento en la dureza.

La aleación solubilizada presenta una disminución en la dureza con respecto a la aleación base de aproximadamente 10%, dicho decremento se puede atribuir a la disolución de la fase β . Cizek y col. [47] reportaron una dureza de 53 HV para una aleación AZ91 bajo el mismo tratamiento térmico con respecto a una aleación base de 60HV. Wang y col. [50] encontraron una disminución de dureza de la aleación AZ91D de 64 HV a 54 HV después de someterla a un tratamiento de solución a 413 °C por 24 horas.

Los valores de dureza que presentan las aleaciones envejecidas son de 76.9, 78.4 y 88.3 HV, para los tiempos 16, 20 y 24 horas, respectivamente, correspondientes a 23, 26 y 42%. Se observa que la dureza aumenta conforme aumenta el tiempo de exposición; lo cual significa un incremento en la cantidad de la fase β con respecto al tiempo de envejecimiento, ya que las aleaciones de Mg-Al-Zn presentan endurecimiento por precipitación. No se observó sobre-envejecimiento en la aleación. Wang y col. [50] reportaron que la aleación AZ91D presenta un aumento de dureza durante un tratamiento de envejecimiento a 216 °C, encontrando una dureza máxima de 82 HV tras un tiempo de 5.5 horas de exposición, después de dicho tiempo se encontró un sobre-envejecimiento en la aleación, lo cual puede atribuirse al uso de una temperatura de envejecimiento mayor.

En el material compuesto envejecido se observa un comportamiento similar al de la aleación, obteniendo un incremento de 11, 12 y 18%, para los tiempos de 16, 20 y 24 horas de envejecimiento, respectivamente; se puede observar que el incremento es menor que en la aleación, esto se debe a que la influencia del endurecimiento por precipitación se ve limitado en un 50% ya

que la aleación ocupa solamente la mitad en volumen del compuesto. Tampoco se observó sobre-envejecimiento en el compuesto. Reyes y col. [54] reportaron que para un compuesto AZ91E/TiC la mayor dureza se logra a las 12 horas, después de este tiempo, el sobre-envejecido produce un decremento en las propiedades mecánicas del material. Esta diferencia de comportamientos se atribuye al menor porcentaje de AZ91E que utilizaron como matriz (37% en volumen), y a que la duración del tratamiento térmico está determinado por el volumen de la aleación. También realizaron una comparativa entre temperaturas para tratar térmicamente la aleación AZ91E, obteniendo que la mejor temperatura de envejecimiento es por debajo de los 200 °C.

El compuesto tratado por solución presentó un comportamiento diferente al de la aleación sometida al mismo tratamiento térmico. El material compuesto presentó un aumento de dureza de 6.79 % en vez de una disminución. Esto se debe a un endurecimiento por deformación [53]. La gran diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la aleación AZ91E ($26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [27] y del AlN (5.0×10^{-6}) [28] produce en el compuesto una alta densidad de dislocaciones después del tratamiento de solución y su posterior templado (debido a la velocidad de enfriamiento generada por el agua). Este desajuste térmico da como resultado esfuerzos residuales sustanciales dentro de la matriz, alrededor de las partículas de AlN, durante el enfriamiento a partir de la temperatura del tratamiento térmico; estos esfuerzos pueden ser reducidos parcialmente a través de la generación de dislocaciones en la matriz del compuesto, especialmente en la vecindad del refuerzo [84]. Estas dislocaciones dentro de la matriz son reconocidas como los sitios preferenciales de nucleación para los precipitados de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Además, los átomos tendrán mejor difusión a lo largo de dichas dislocaciones [85].

4.4 Pruebas electroquímicas

Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados por triplicado en las muestras inmersas en una solución de cloruro de sodio al 3.5%, a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas para observar la reproducibilidad de los ensayos.

4.4.1 Polarización de circuito abierto

Se midió la respuesta del potencial de circuito abierto de las muestras inmersas en la solución de NaCl al 3.5% para observar su estabilidad en dicho medio. En la Figura 4.22 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones del potencial de la aleación y el compuesto. Debido a la gran reactividad que presenta en el medio, la aleación de magnesio no alcanza un potencial fijo, a los 20 minutos el potencial llega a -1.61 V aproximadamente, y se observa que existe una tendencia a seguir incrementando, lo cual se corrobora con el potencial usado en las curvas de polarización, el cual es más alto; este comportamiento se relaciona con la disolución de la fase α de la aleación, dejando expuesta una nueva superficie constituida principalmente por la fase β y los productos de corrosión, $Mg(OH)_2$. Dicho fenómeno es el responsable de la alta resistencia a la corrosión característica de la aleación AZ91E.

Singh y col. [69] reportan que la aleación AZ91 alcanza un potencial estable por arriba de -1.6 V tras 30 minutos de exponer el metal al electrolito (NaCl al 3.5%). Se puede observar que el potencial del material compuesto llega a estabilizarse al poco tiempo de haber entrado en contacto con el electrolito, aproximadamente 2 minutos, alcanzando un potencial aproximado de -1.57 V, ± 0.01 V, que concuerda con el E_{corr} de la curva de polarización, dicho cambio significativo en tiempo, se atribuye a la presencia del cerámico que ayuda a disminuir la reactividad del magnesio.

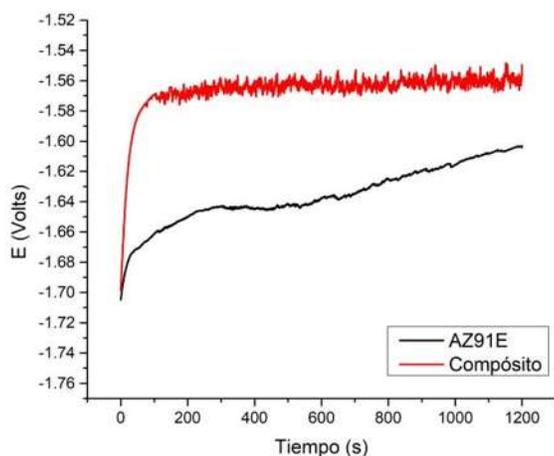


Figura 4.22 Potencial en función del tiempo de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.

En la Figura 4.23 se pueden observar los potenciales de circuito abierto de la aleación AZ91E en sus diversas condiciones de tratamientos térmicos, la gran reactividad del magnesio se puede apreciar en la poca estabilidad que tienen los potenciales a través del tiempo; sin embargo, se puede apreciar la tendencia que tienen los materiales tratados térmicamente a un potencial más negativo: las aleaciones envejecidas presentan una tendencia de potencial más activo conforme aumenta el tiempo de envejecimiento.

De igual manera, se puede observar un comportamiento diferente para el material A T4, la manifestación del ruido en forma de escalones se atribuye a la presencia de huecos en la superficie del metal, originados por el tratamiento térmico, resultando en un potencial más negativo que cualquier otro material con o sin tratamiento térmico.

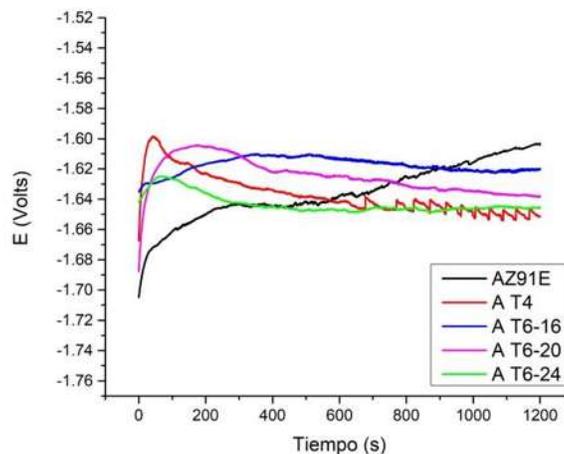


Figura 4.23 Potencial en función del tiempo de la aleación en diversos tratamientos térmicos.

Los potenciales de los materiales compuestos en sus diferentes condiciones de tratamiento térmico se aprecian en la Figura 4.24; se observa que los potenciales de todos los materiales tienden a estabilizarse a tiempos cortos; los valores fluctúan con el paso del tiempo en ± 0.01 V, aproximadamente. Se nota que los tratamientos térmicos de envejecimiento provocan que el potencial se vuelva más positivo con respecto al compuesto no tratado, este incremento en el potencial se ve influenciado por las cantidades de segunda fase presente, entre mayor es el tiempo de envejecimiento, mayor es el potencial medido, siendo el potencial más noble para el material envejecido a 24 h.

A los 20 minutos de medirse el potencial a circuito abierto, el material tratado por solución tiene un potencial muy parecido al material sin tratar; sin embargo, se nota que éste presenta una tendencia a aumentar su potencial con el paso del tiempo hasta llegar a un potencial mayor que los otros compósitos, lo cual se observa en el potencial usado en las curvas de polarización. Así mismo, la fluctuación de valores es menos notoria en el material CT4, lo que indica un potencial mucho más estable, esto se atribuye a la disminución del par galvánico generado entre las fases α y β de la aleación, debido al tratamiento térmico aplicado la presencia del intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$ disminuyó.

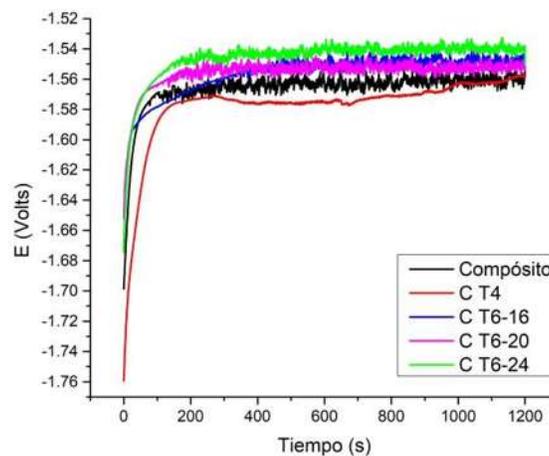


Figura 4.24 Potencial en función del tiempo de compósitos en diversos tratamientos térmicos.

En la Figura 4.25 se observa que el compósito, independientemente de las condiciones de tratamiento térmico, tienen un potencial más positivo que la aleación de magnesio AZ91E, lo cual corrobora que la presencia del nitruro de aluminio ayuda a la estabilización del potencial de circuito abierto de la aleación en el medio de NaCl al 3.5%. Así mismo, contribuye a que el potencial sea más noble con respecto a la aleación pura, para periodos de tiempo más cortos, independiente del tratamiento térmico aplicado.

Falcón y col. [33] reportaron un potencial más noble (aproximadamente -1 V) para el material compuesto AZ91E/TiC, y de, -1.45 V para la aleación AZ91E, dicho aumento en el potencial se le atribuyó a la presencia del material cerámico en el compuesto.

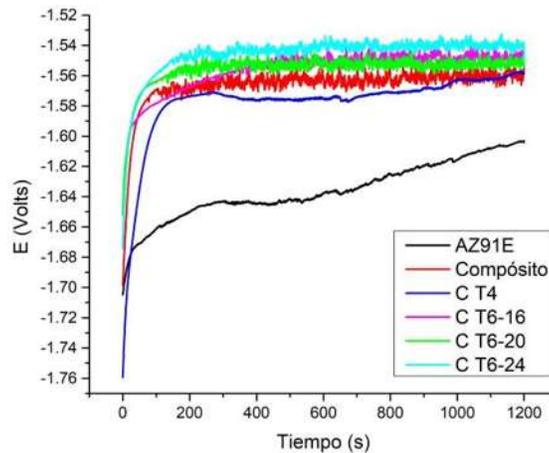


Figura 4.25 Potencial en función del tiempo de composites en diversos tratamientos térmicos y AZ91E.

4.4.2 Curvas de polarización

En la Figura 4.26 (a) se presentan las curvas de polarización de la aleación AZ91E y del compuesto AZ91E/AlN. En la rama catódica de la curva de polarización de la aleación se observa que el proceso dominante es por activación, lo que indica un control por transferencia de carga. De la rama anódica se puede discernir que no existe la formación de ninguna película protectora que dote a la aleación de pasividad.

De igual manera, se aprecia el comportamiento particular del material compuesto con respecto a la aleación AZ91E, el compuesto presenta, en la curva catódica una polarización parecido al de la aleación, siendo un proceso por activación el que domina el sistema. En la curva anódica, se observa una disminución de la densidad de corriente, sin embargo, ésta no resulta en una pasivación, sino, simplemente en una mayor resistencia al paso de la corriente.

En la Figura 4.26 (b) se realiza un acercamiento de la rama anódica de las curvas de polarización para observar mejor las diferencias entre ellas. Se observa que el material compuesto tiene una mayor tendencia a corroerse que la aleación AZ91E, ya que presenta un potencial más activo. Falcón y col. [33] reportaron un potencial de -0.98 V para el material compuesto AZ91E/TiC y para la aleación AZ91E un potencial de -1.390 V, dichos materiales fueron evaluados en una

solución de NaCl al 3.5%. Singh y col. [11] reportaron un potencial para la aleación AZ91 de -1.505 V para el mismo medio.

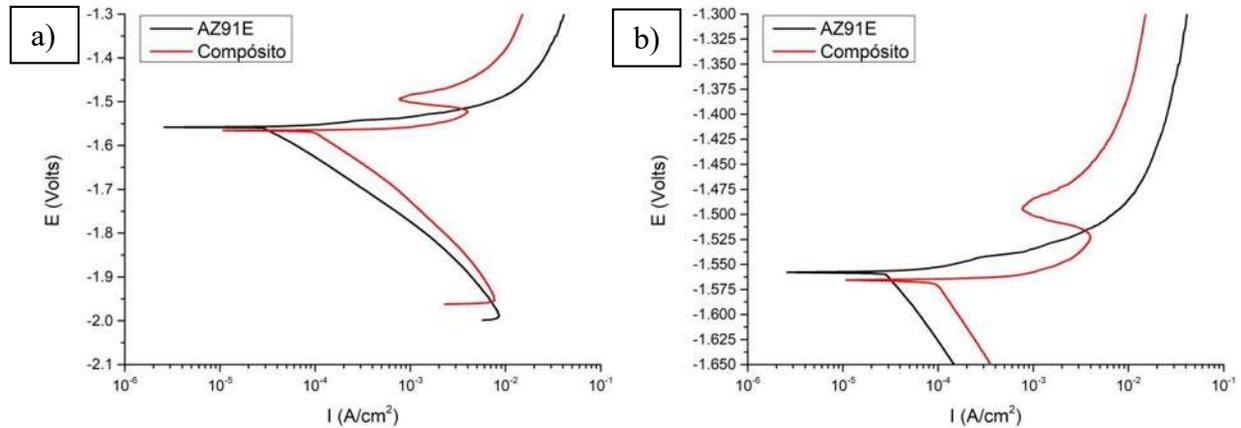


Figura 4.26 Curvas de polarización de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.

En la Figura 4.27 (a) se observan las curvas de polarización de la aleación AZ91E en función de las diferentes condiciones de tratamiento térmico. En ellas se puede observar, de forma general, el comportamiento similar que presentan, donde el fenómeno de la corrosión está gobernado por la polarización por activación, y la falta de pasivación es notoria. Las diferencias microestructurales generadas por los tratamientos térmicos no tienen una gran influencia en el comportamiento a la polarización de la aleación, ni en la rama anódica, ni en la rama catódica. Aung y Zhou [10] no reportaron influencia alguna de los tratamientos térmicos sobre cambios considerables en la polarización de la aleación AZ91D en 3.5% de NaCl.

La influencia que tienen los tratamientos térmicos en la resistencia a la corrosión es posible notarla en el desplazamiento horizontal que presentan las curvas de polarización, del desplazamiento vertical es posible notar la tendencia del material a corroerse. Un acercamiento a estas curvas se aprecia en la Figura 4.27 (b), en ella se puede observar que la aleación sin tratamiento térmico aplicado (AZ91E) es la que presenta un potencial más activo, así mismo es la que deja pasar una corriente mayor. La aleación solubilizada (A T4) presenta un potencial más noble con respecto a la aleación pura. Sin embargo, es la aleación envejecida a 16 horas (A T6-16), la que deja pasar menor corriente y cuyo potencial es muy similar al de la aleación solubilizada, conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, el potencial se hace más negativo.

Beldjoudi y col. [77] reportaron valores de potencial más noble para la aleación AZ91 tratada por solución con respecto a la aleación base. Aung y Zhou [10] encontraron que entre mayor sea el tiempo de envejecimiento, el potencial de la aleación se hace más activo. Ellos obtuvieron un E_{corr} para el material solubilizado de -1.55 V el cual no fue el más noble, ya que la aleación envejecida a 8 horas presentó el potencial más alto con -1.50 V. Estos autores concluyeron que el papel de la fase β consiste en formar pares galvánicos con la fase α , debido a que el tratamiento de solución (420 °C por 24 horas) mejoró la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D en un medio de NaCl al 3.5%.

La diferencia entre los potenciales de la aleación en sus diversas condiciones de tratamientos térmicos no es significativamente importante, ya que tiene una variación de aproximadamente 0.025 V; debido a esto se hizo uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para observar mejor la diferencia en las resistencias a la corrosión en los materiales.

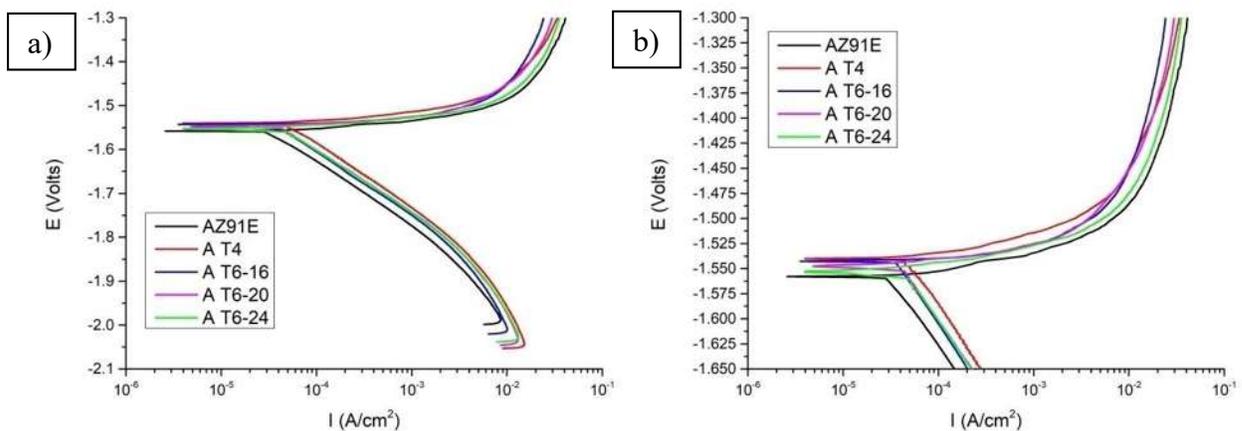


Figura 4.27 Curvas de polarización de la aleación en diversos tratamientos térmicos.

En la Figura 4.28 (a) se muestran las curvas de polarización de los materiales compuestos en función de las condiciones de tratamiento térmico. En ella se puede observar el comportamiento similar que presentan dichas curvas entre sí, en todas las condiciones de tratamiento térmico se encuentra la misma región de disminución de la densidad de corriente en la zona anódica descrita anteriormente para el material compuesto, dicho comportamiento se atribuye a la presencia del material cerámico de refuerzo. En la rama catódica se puede ver un tipo similar de polarización por

activación; la aplicación de tratamientos térmicos no afecta dicho comportamiento en ninguna de la rama.

En la Figura 4.28 (b) se realiza un acercamiento de la parte anódica de las curvas de polarización para apreciar mejor las diferencias entre ellas. Se puede observar que el material compuesto sin tratamiento térmico, compuesto, es el que presenta un potencial más negativo, sin embargo, el compuesto que opone menos resistencia al paso de la corriente es el compuesto envejecido a 16 horas. El compuesto solubilizado (C T4) presenta el potencial más noble a la izquierda del compuesto, lo que sugiere una mayor resistencia a la corrosión pues reduce el efecto del par galvánico generado por la fase β ; los potenciales pertenecientes a los compuestos envejecidos se encuentran entre el compuesto sin tratamiento y con T4, en ellos se puede observar que entre mayor es el tiempo de envejecimiento, el potencial se hace más noble y la curva se desplaza hacia la izquierda, con lo que se concluye que a mayores cantidades de la fase β , mejor será la resistencia a la corrosión.

Lunder y col. [86] estudiaron el rol de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ en la corrosión de la aleación AZ91, reportaron que la fase β actúa como un cátodo, y junto a la fase α (ánodo) forman un par galvánico que acelera la corrosión cuando se encuentra en volúmenes bajos, mientras que a altas cantidades forma una red interconectada que reduce la corrosión, pues actúa como una barrera. La corrosión aumenta conforme aumenta el área del ánodo o disminuye el área del cátodo.

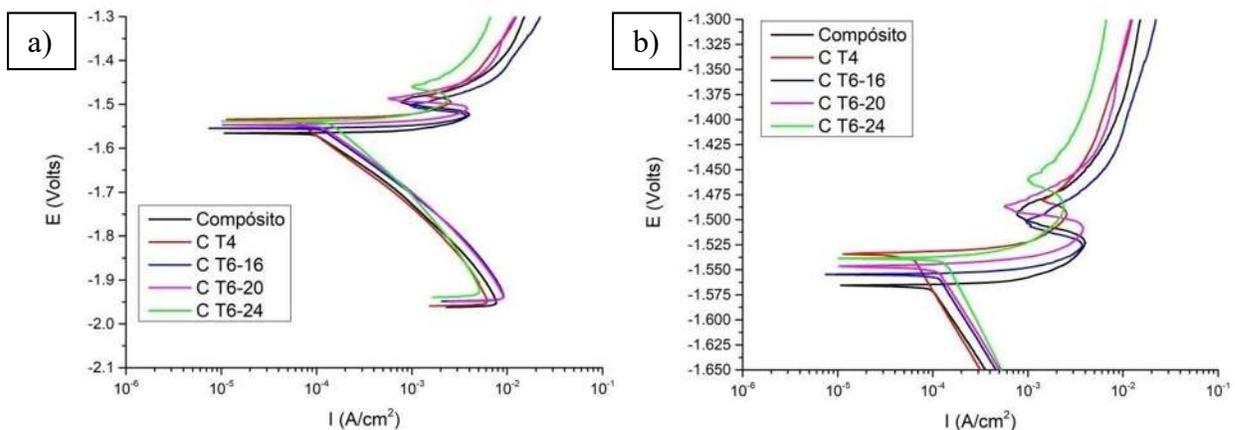


Figura 4.28 Curvas de polarización del compuesto en diversos tratamientos térmicos.

Beldjoudi y col. [77] reportaron un potencial de corrosión de la fase β -Mg₁₇Al₁₂ igual a -1.41 V mientras que Mathieu y col. [87] reportaron un E_{corr} de -1.31 V para la misma fase. Debido al potencial más noble de esta fase con respecto a la de la aleación, entre mayor cantidad de esta fase se encuentre en la aleación, mayor será el potencial.

En la Figura 4.29 (a) se realiza una comparación de las curvas de polarización de la aleación AZ91E contra el material compuesto con sus diferentes condiciones de tratamiento térmico. En esta comparativa se puede ver que la curva correspondiente a la aleación se encuentra desplazada hacia la derecha de todas las demás curvas, lo que indica que deja pasar más corriente. El potencial de la aleación es mayor que la del compuesto sin tratamiento térmico, pero menor que aquellos tratados térmicamente (Fig. 4.29 (b)). La aplicación de tratamientos térmicos da como resultado, materiales compuestos con menor tendencia a la corrosión, que la aleación AZ91E.

Cabe mencionar que las diferencias no son lo suficientemente apreciables en las curvas de polarización, por lo que se usó la espectroscopia de impedancia electroquímica para analizar mejor la resistencia a la corrosión en los materiales compuestos.

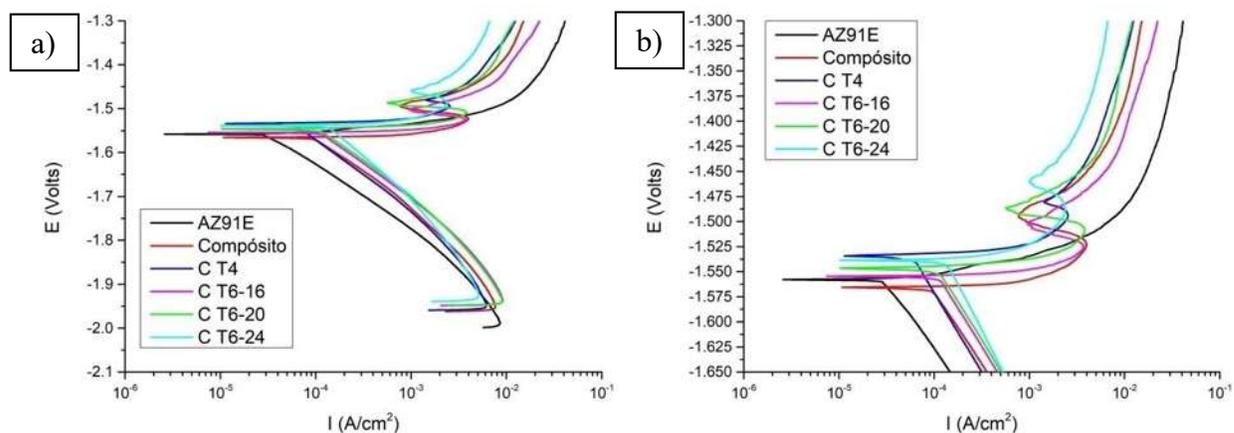


Figura 4.29 Curvas de polarización del compuesto en diversos tratamientos térmicos y AZ91E.

Falcón y col. [33] reportaron que el compuesto AZ91E/TiC presenta mayor resistencia a la corrosión que la aleación pura, debido a que las curvas de polarización tienen una diferencia considerable en cuanto a la densidad de corriente de corrosión (aproximadamente 3.138 A/cm²); esta curva se encuentra desplazada a la izquierda y hacia arriba con respecto al de la aleación,

siendo el compuesto más noble que la aleación. En el caso del compuesto AZ91E/AIN, la diferencia de potenciales es menos notoria (aproximadamente 0.007 V).

En la Tabla 4.4 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización: potenciales de corrosión, pendientes de Tafel, densidad de corriente de corrosión, así como las velocidades de corrosión calculadas para todos los materiales basándose en estos datos. Las pendientes de Tafel se obtuvieron mediante la técnica de extrapolación de Tafel.

La velocidad de corrosión se calculó en MPY (milésimas de pulgada por año por sus siglas en inglés), mediante la ecuación 4.6. Se consideraron los valores de densidad de 1.81 g/cm³ y de peso equivalente de 12.15 para la aleación; y una densidad de 2.535 g/cm³ y peso equivalente de 13.05 para el material compuesto.

$$MPY = 0.129 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (4.6)$$

Donde:

ρ : densidad del metal o aleación utilizado en g/cm³.

i_{corr} : densidad de corriente en $\mu A/cm^2$.

EW : peso equivalente del metal o aleación utilizado.

Tabla 4.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.

Material	E_{corr} (V)	b_a (mV/década i)	b_c (mV/década i)	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mpy)
AZ91E	-1.558	18.49711	147.20617	5.37E-05	46.50
A T4	-1.54	20.03853	146.0501	8.89E-05	76.98
A T6-16	-1.5427	13.77283	146.82081	5.60E-05	48.49
A T6-20	-1.5476	14.64354	141.04046	7.08E-05	61.31
A T6-24	-1.5535	16.57033	141.04046	7.90E-05	68.41
Compósito	-1.5656	4.23892	139.8844	4.94E-05	32.81
C T4	-1.5344	4.62428	157.22543	4.63E-05	30.75
C T6-16	-1.5545	2.31214	158.3815	5.28E-05	35.06
C T6-20	-1.5473	8.09249	196.53179	5.13E-05	34.07
C T6-24	-1.5387	5.78035	151.44509	4.76E-05	31.61

4.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron tomadas después de 40 minutos de exposición al medio. En el espectro de impedancia electroquímica de la aleación AZ91E (Fig. 4.30) se observa un semicírculo a altas y medias frecuencias, a bajas frecuencias, se describe una línea recta, la cual indica que el proceso de corrosión presenta dos mecanismos: por transferencia de carga del metal al electrolito mediante la doble capa electroquímica (proceso capacitivo) y por la difusión de iones agresivos a través de la capa de productos de corrosión. El diámetro a altas frecuencias del semicírculo capacitivo describe la resistencia a la transferencia de carga, denominado R_{tc} . Así mismo se puede observar la baja resistencia de la solución. Sin embargo, en los diagramas de Bode (Fig. 4.31) se puede observar la presencia de una constante de tiempo únicamente, la cual es atribuida al proceso capacitivo de transferencia de carga a altas y medias frecuencias. A bajas frecuencias, se puede observar un pequeño cambio de pendiente, la cual corresponde al proceso de transferencia de carga, sin embargo, este parece tener una mínima influencia en el proceso de corrosión.

Falcón y col. [76] describieron un proceso similar para la aleación AZ91E, con una influencia mayor de transferencia de masa ya que ésta estaba relacionada con la corriente limitante encontrada en las curvas de polarización de dicho trabajo. En este trabajo no se encontró una corriente limitante en las curvas de polarización de la aleación AZ91E. Singh [69] y Cao y col. [88] han reportado comportamientos inductivos a bajas frecuencias para aleaciones AZ91.

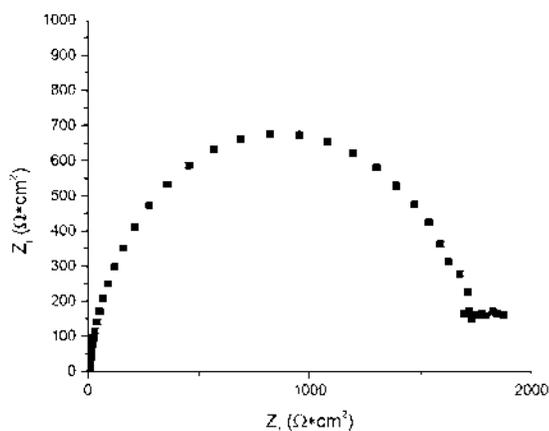


Figura 4.30 Diagrama de Nyquist de la aleación AZ91E.

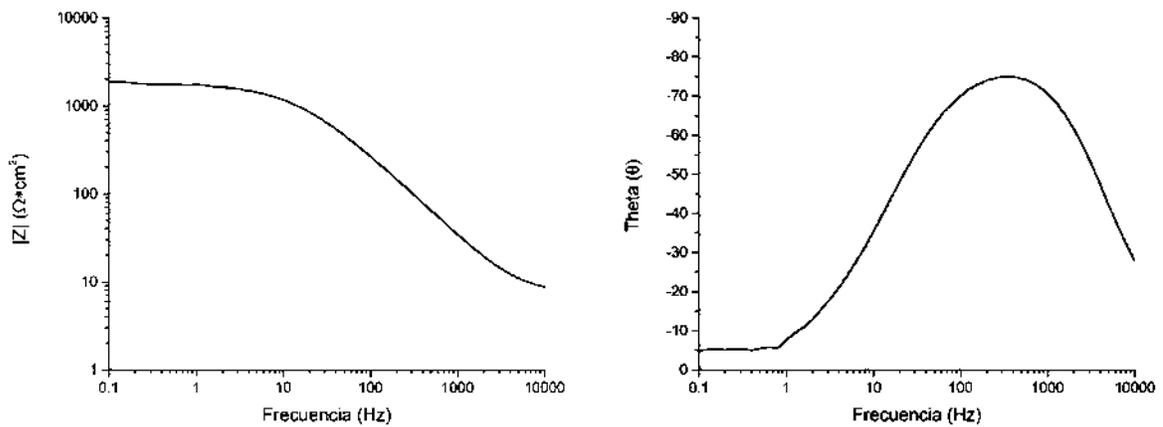


Figura 4.31 Diagrama de Bode de la aleación AZ91E.

En la Figura 4.32 se observa el diagrama de Nyquist de la aleación y del material compuesto. Se puede apreciar que, a altas y medias frecuencias, el material compuesto presenta un semicírculo capacitivo; sin embargo, los datos muestran una gran variación para las frecuencias más bajas, dificultando su interpretación, estadísticamente, tienen una baja importancia. Por otro lado, también se puede apreciar que la resistencia a la transferencia de carga presentada por el compuesto es mucho mayor que la de la aleación AZ91E. Falcón y col. [76] reportaron un comportamiento inductivo a bajas frecuencias en el espectro de impedancia del material compuesto AZ91E/TiC, además de una mayor resistencia R_{tc} en el compuesto con respecto a la aleación. En la Figura 4.33 se muestran los gráficos de Bode, donde se aprecia que en ambos mecanismos de corrosión predomina la transferencia de carga como única constante de tiempo.

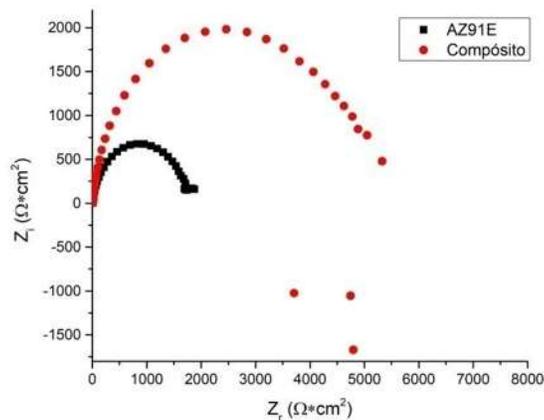


Figura 4.32 Diagrama de Nyquist de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.

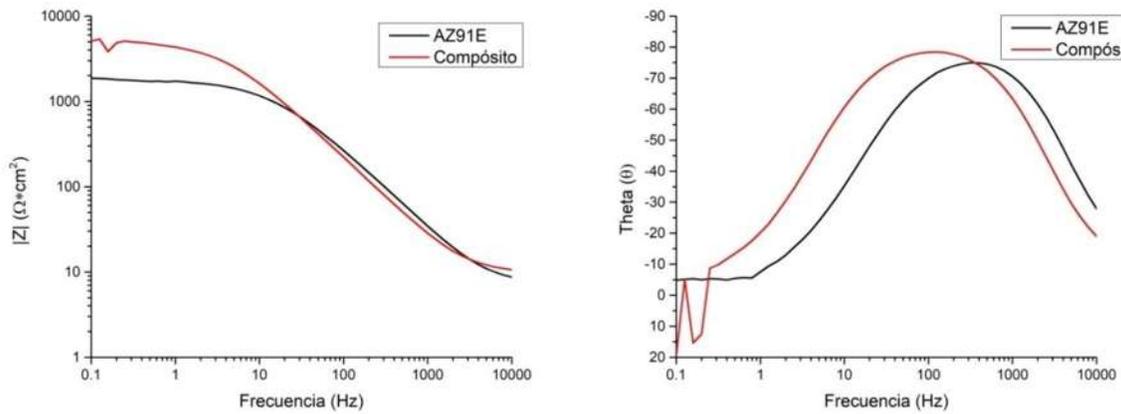


Figura 4.33 Diagrama de Bode de la aleación AZ91E y el compuesto AZ91E/AlN.

En la Figura 4.34 se muestran los diagramas de Nyquist de las aleaciones en sus diferentes condiciones de tratamiento térmico. Las aleaciones tratadas térmicamente presentan un semicírculo capacitivo a altas y medias frecuencias, a bajas frecuencias es evidentemente notorio el comportamiento inductivo que éstas tienen, el cual se debe a la absorción de iones del medio en la interfase metal-solución. La presencia de iones Cl^- en el medio corrosivo incrementa su absorción en la aleación; esto da como resultado el aumento de la oxidación del metal al consumir electrones del metal oxidado en los sitios de absorción, lo que propicia el inicio de la reacción de corrosión en un sitio particular absorbido. La presencia de comportamientos inductivos comparablemente menos pronunciados en el metal o aleación sugiere una mejor susceptibilidad a la absorción de iones Cl^- [89]. En el caso de las aleaciones tratadas térmicamente no parece haber un cambio significativo.

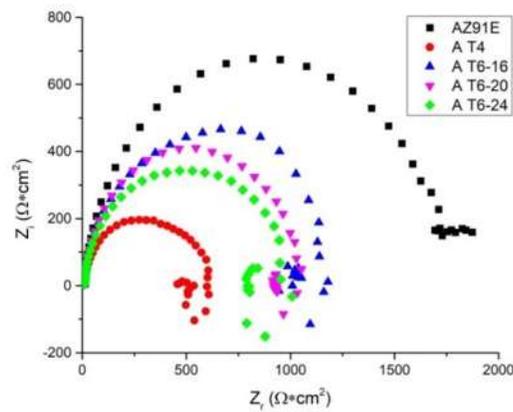


Figura 4.34 Diagrama de Nyquist de las aleaciones en diversos tratamientos térmicos.

En el espectro de impedancia es más notoria la influencia de los tratamientos térmicos sobre la resistencia a la transferencia de carga. Es evidente que la aleación sin tratamiento térmico presenta una mayor resistencia. Por otro lado, se puede apreciar que las aleaciones envejecidas tienen menor resistencia cuanto mayor es el tiempo de envejecimiento, este comportamiento puede atribuirse al par galvánico generado por el aumento de la fase β en la matriz y la fase α de magnesio. La aleación solubilizada presenta la menor R_{tc} , de acuerdo con el razonamiento hecho sobre el efecto del intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$, se esperaba que esta condición de tratamiento térmico tuviera una mayor resistencia, sin embargo, este resultado contrario se explica por la microestructura obtenida después del tratamiento térmico, donde existe una mayor área debida a la existencia de los huecos. Esto concuerda con las conclusiones de Beldjoudi y col. [77] y Aung y Zhou [10] quienes determinaron que el papel de la fase β consiste en formar pares galvánicos con la fase α , debido a que el tratamiento de solución (420 °C por 24 horas) mejoró la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D en un medio de NaCl al 3.5%.

En los gráficos de Bode de la aleación en sus diversas condiciones de tratamientos térmicos (Fig. 4.35), se puede apreciar que, independientemente del tratamiento aplicado, el mecanismo de corrosión predominante tiene dos constantes de tiempo: a altas y medias frecuencias se aprecia el comportamiento capacitivo, y a bajas frecuencias se puede observar un comportamiento inductivo más claro, para aquellas aleaciones tratadas térmicamente. Se puede apreciar también la parecida resistencia a la solución.

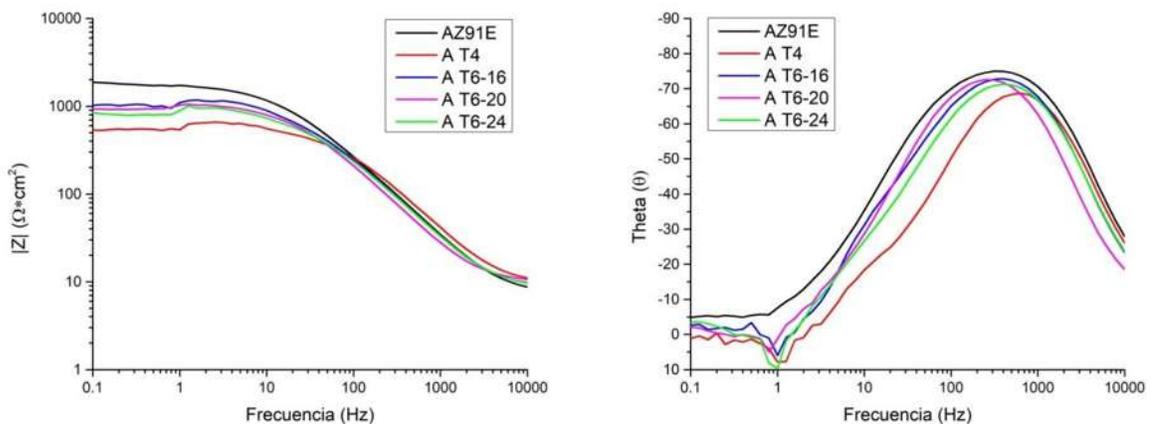


Figura 4.35 Diagrama de Bode de las aleaciones en diversos tratamientos térmicos.

En la Figura 4.36 se observan los diagramas de Nyquist correspondientes a los materiales compuestos en sus diferentes condiciones de tratamientos térmicos. El compuesto con tratamiento de solución presentó la mayor resistencia a la transferencia de carga; un semicírculo capacitivo es evidente a altas y medias frecuencias, a bajas frecuencias no es notorio algún mecanismo diferente. Los materiales envejecidos presentan una tendencia muy marcada de mayor resistencia conforme mayor fue el tiempo de exposición en el envejecimiento artificial; de estos materiales, únicamente aquel que fue envejecido por 24 horas presenta una resistencia mayor que la obtenida por el material compuesto AZ91E/AlN, mientras que los envejecidos a 16 y 20 horas presentan menor resistencia. Lunder y col. [86] reportaron que la fase β acelera la corrosión cuando se encuentra en volúmenes bajos, mientras que a altas cantidades forma una red interconectada que reduce la corrosión, debido a que actúa como una barrera.

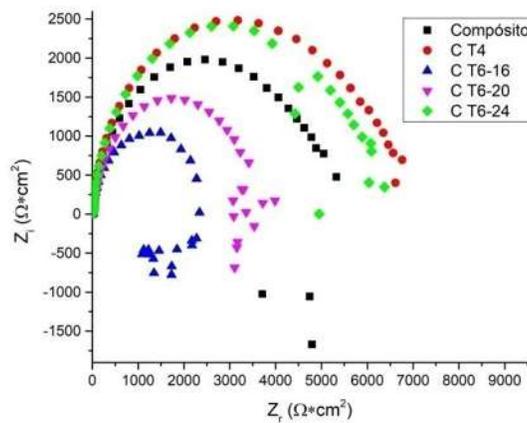


Figura 4.36 Diagrama de Nyquist de los compósitos en diversos tratamientos térmicos.

En los gráficos de Bode del compuesto en sus diversas condiciones de tratamientos térmicos (Fig. 4.37), se aprecia que el mecanismo de corrosión predominante tiene dos constantes de tiempo, la capacitancia y la inductancia. A bajas frecuencias se puede observar un comportamiento inductivo más claro, para aquellos compósitos tratados térmicamente mediante envejecimiento, donde se puede apreciar una caída de la impedancia, más notable para los compuestos CT6-16 y CT6-20. Se puede apreciar también la resistencia similar a la solución en los materiales. Es evidente la ausencia de un proceso inductivo en el compuesto CT4, y de la baja influencia que tiene en el compuesto sin tratamiento térmico y en el envejecido a 24 horas.

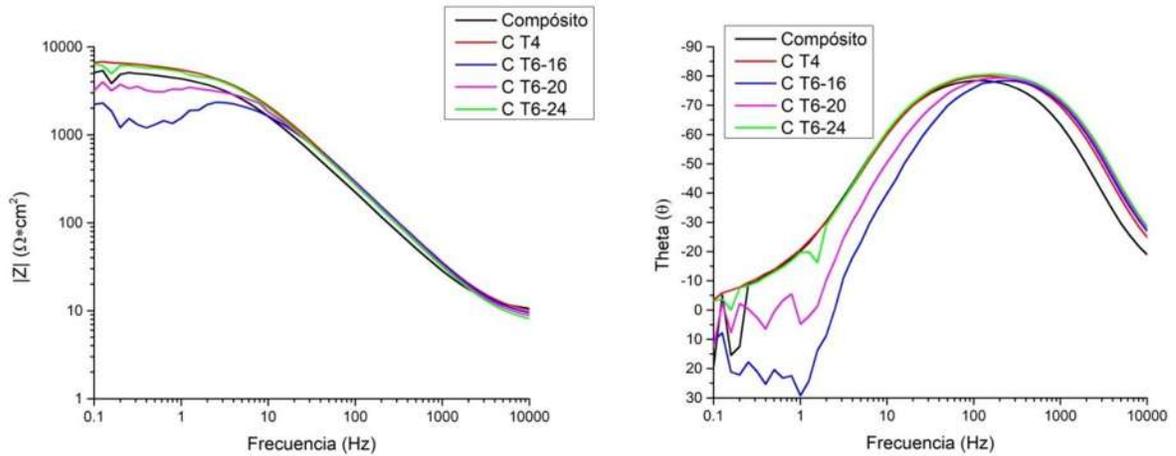


Figura 4.37 Diagrama de Bode de los compósitos en diversos tratamientos térmicos.

En la Figura 4.38 se observa que todos los materiales compuestos, sin importar su tratamiento térmico, presentan mayor resistencia a la corrosión que la aleación pura. La resistencia a la transferencia de carga presentada en los diagramas de Nyquist es concordante con los datos obtenidos de las curvas de polarización.

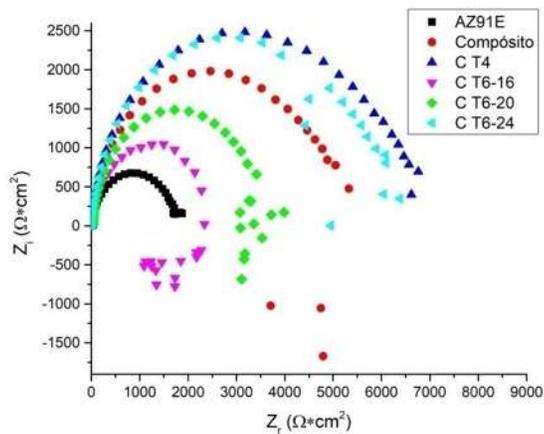


Figura 4.38 Diagrama de Nyquist de compósitos en diversos tratamientos térmicos y AZ91E.

Los diagramas de Nyquist deben ser ajustados a circuitos equivalentes que se acerquen a la explicación de los fenómenos físicos que se llevan a cabo durante el proceso de corrosión. Para los espectros de impedancia de los materiales aquí estudiados se han propuesto dos circuitos equivalentes; un circuito simple que se atribuye a aquellos materiales con un comportamiento puramente capacitivo donde la corrosión está controlada por activación, y un circuito donde el

sistema presenta una película de productos de corrosión de carácter poroso, éste puede ser modificado para representar un comportamiento inductivo, presente en la mayoría de estos materiales.

En el primer circuito (Fig. 4.39) se puede observar la presencia de dos resistencias en serie y un elemento de fase constante (CPE), paralelo la segunda resistencia; la primera resistencia hace referencia a la resistencia que tiene el electrolito (R_s), la segunda resistencia representa la resistencia que tiene el material a ser corroído (R_{tc} : resistencia a la transferencia de carga), el CPE es una constante usada para corregir aquellas curvas de Nyquist que presentan cierta depresión, si $n=0$, el CPE es considerado como una resistencia (R), y si $n=1$ el CPE es considerado como un capacitor (C) indicativo de la doble capa electroquímica formada entre el material y el electrolito.

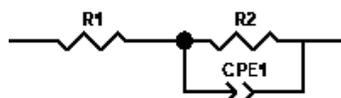


Figura 4.39 Circuito equivalente para un sistema de corrosión simple.

El segundo circuito (Fig. 4.40) consta de una primera resistencia (la que presenta el electrolito, R_s), una segunda resistencia conectada en serie que representa la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), y una tercera resistencia en serie que hace referencia a la resistencia por parte de la película porosa (R_{pel}). También existen dos CPE conectados en paralelo a la segunda y tercera resistencias; el CPE de la segunda resistencia es el elemento de fase constante de la doble capa y el CPE de la tercera resistencia es el elemento de fase constante relacionado a la película porosa de productos de corrosión (C_{pel}). La R_{pel} es interpretada como la resistencia de la capa de productos de corrosión a la penetración de electrolito a través de defectos permeables, tales como poros, áreas dañadas o defectos del mismo; y el elemento de fase constante (C_{pel}) es el comportamiento dieléctrico de los productos de corrosión en medio del electrolito y el metal.

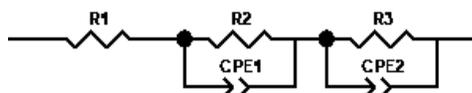


Figura 4.40 Circuito equivalente para un sistema con película.

Existen una variedad de procesos que pueden ser explicados mediante un circuito como éste, mediante variaciones en los valores de R_3 y CPE_2 donde pueden ser positivos o negativos. Para un comportamiento inductivo, ambos elementos del circuito toman valores negativos. Es mucho más fácil hacer uso de esta variación para generar estas características inductivas [61]. Cao y col. [88] hicieron uso de un circuito equivalente similar para el magnesio y la aleación AZ91 que presentaron comportamiento inductivo, con la diferencia que los CPE están conectados en paralelo en vez en serie (Fig. 4.41). Fekry y Tamam [67] hicieron uso del mismo circuito para la aleación AZ91E, sin embargo, ellos no obtuvieron inductancia en el sistema.

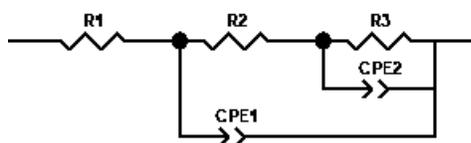


Figura 4.41 Circuito equivalente para un sistema con película.

En la Tabla 4.5 se resumen los valores de resistencias y CPE obtenidos del ajuste de los circuitos equivalentes para cada una de las muestras, con un error menor al 5%.

Tabla 4.5 Valores del circuito equivalente.

Material	R_s (Ohm)	R_{tc} (Ohm)	R_p (Ohm)	CPE-T (F)	n	R_2 (Ohm)	C_2 (F)
<i>AZ91E</i>	7.70	1716.3	1724	1.1368E-5	0.90	-	-
<i>A T4</i>	10.48	589.52	600	1.4993E-5	0.85	-150	-7.02E-4
<i>A T6-16</i>	8.88	1151.12	1160	1.2103E-5	0.90	-238	-8.05E-4
<i>A T6-20</i>	10.08	1021.92	1032	1.2913E-5	0.91	-234	-6.09E-4
<i>A T6-24</i>	8.82	944.18	953	1.3542E-5	0.89	-236	-6.02E-4
<i>Compósito</i>	10.07	4808.93	4819	1.2499E-5	0.92	-	-
<i>C T4</i>	9.25	6242.75	6252	9.3872E-6	0.92	-	-
<i>C T6-16</i>	8.48	2329.52	2338	7.7811E-6	0.94	-1331	-9.05E-5
<i>C T6-20</i>	27.60	3314.4	3342	7.4959E-6	0.93	-	-
<i>C T6-24</i>	7.19	5750.81	5758	9.4403E-6	0.93	-	-

Los valores de n son mayores de 0.8 por lo que se considera como un capacitor. Se observa también que los valores de resistencia total de los compósitos son mayores al de la aleación base, determinando así que la adición del cerámico ayuda a aumentar la resistencia a la corrosión.

4.4.4 Ruido electroquímico de corriente

Se analizaron los registros temporales de corriente de las muestras para determinar el tipo de corrosión presente en los materiales. El flujo de corriente de corrosión con respecto al potencial de circuito abierto fue medido bajo condiciones potencioestáticas. En los registros de corriente pertenecientes a la aleación AZ91E (Fig. 4.42) se puede observar la tendencia a incrementar la corriente anódica con el tiempo, la presencia de fluctuación de corriente indica la tendencia de la aleación AZ91E a ser atacada por una corrosión del tipo localizada. Singh y col. [69] mostraron un comportamiento similar para la aleación AZ91 en NaCl al 3.5%

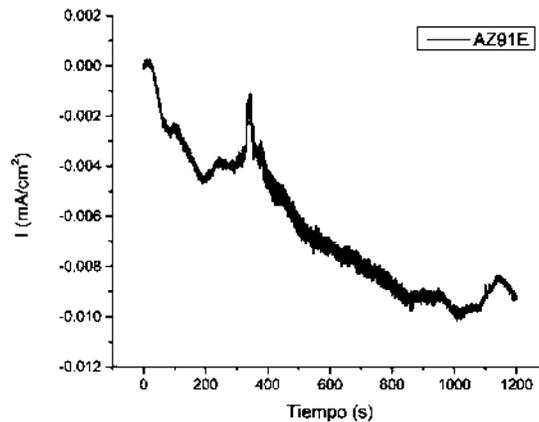


Figura 4.42 Registros de ruido de corriente de la aleación AZ91E.

En la Figura 4.43 se observan los registros de ruido de corriente de la aleación y el material compuesto. En ellos se puede apreciar que la corriente tiene una fluctuación de mayor amplitud en el compuesto que en la aleación, esto se atribuye a que la superficie del compuesto presenta áreas preferenciales a ser corroídas dada su condición heterogénea por la presencia del material cerámico. Lo que se traduce como una corrosión localizada. Falcón y col. [76] reportaron menor fluctuación de corriente en el material compuesto AZ91E/TiC, lo que indicaba una menor susceptibilidad a la corrosión por picaduras en el compuesto que en la aleación base.

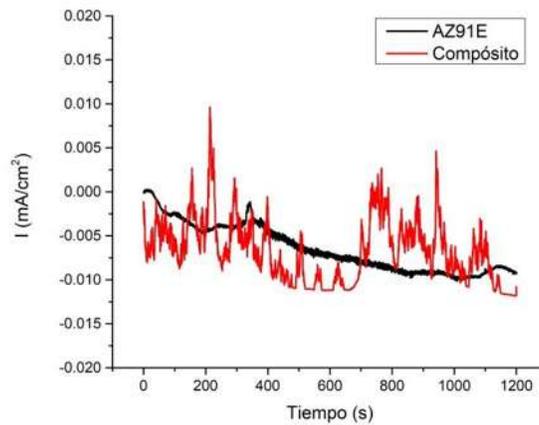


Figura 4.43 Registros de ruido de corriente de la aleación y el compuesto AZ91E/AlN.

En la Figura 4.44 se pueden apreciar los registros de ruido de corriente de las aleaciones tratadas térmicamente con respecto a la aleación sin tratamiento, en ellos se puede observar que la aleación con tratamiento de solución tiene una mayor fluctuación de corriente en comparación con las demás, esto se atribuye a la heterogeneidad superficial provocada por los huecos presentes. Las fluctuaciones presentadas por la aleación envejecida no presentan cambios significativos a simple vista, sin embargo, se puede apreciar la tendencia que presenta el material envejecido a 24 horas a tener una mayor densidad de corriente, mientras que las aleaciones envejecidas a 16 y 20 horas tienen un comportamiento parecido. De acuerdo con Lunder y col. [86], existe una tendencia a aumentar la densidad de corriente conforme aumenta la cantidad de fase β , por la formación de pares galvánicos.

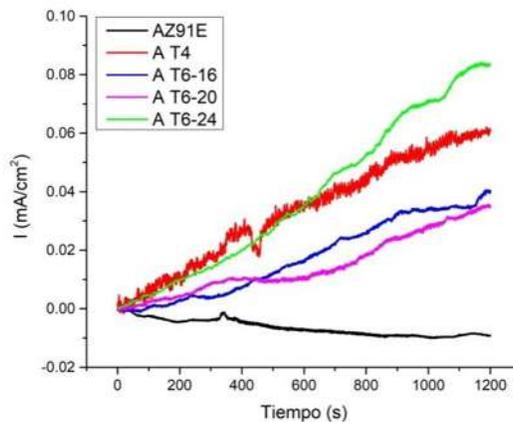


Figura 4.44 Registros de ruido de corriente de aleaciones en diversos tratamientos térmicos.

En la Figura 4.45 se observan los registros de corriente de los materiales compuestos en sus diversas condiciones de tratamientos térmicos, pudiendo apreciar que la mayoría presenta una fluctuación alta debido a la heterogeneidad metálica de la superficie, sin embargo, la muestra que fue tratada mediante solución presenta una menor fluctuación en la densidad de corriente con respecto al compósito base, esto se atribuye a la reducción de la fase β , redistribuyendo el aluminio en la matriz de magnesio, generando así una superficie un tanto más homogénea. Se puede observar también que los materiales envejecidos a 16 y 20 horas presentan una gran fluctuación, sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecimiento a 24 horas, se puede identificar que estas fluctuaciones disminuyen considerablemente, y de igual manera tiene una densidad de corriente más estable al igual que el material C T4.

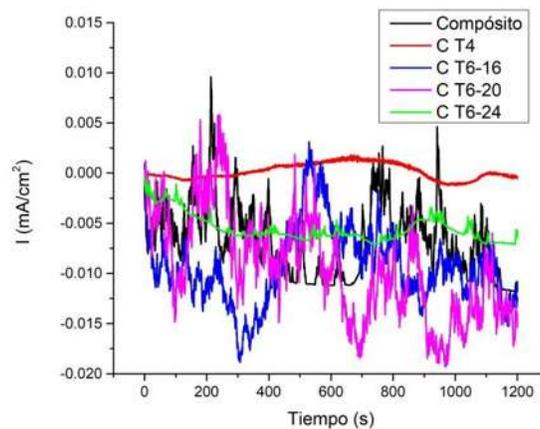


Figura 4.45 Registros de ruido de corriente de compósitos en diversos tratamientos térmicos.

El análisis estadístico de los registros de corriente consistió en la obtención de un índice de localización (IL), dicho índice representa la razón de la desviación estándar del ruido de corriente entre la raíz media cuadrática de corriente (Ec. 4.6); el valor del índice varía entre 0 y 1, cuyos valores próximos a la unidad implican una gran desviación estándar comparada con la media, y valores próximos a cero corresponden a una pequeña desviación estándar de la media. Se puede utilizar el valor del parámetro IL para clasificar el proceso que está teniendo lugar de acuerdo con los valores registrados en la Tabla 4.6. Los valores del índice de localización de las muestras se presentan en la Tabla 4.7.

$$IL = \frac{\delta}{I_{rms}} = \frac{\sum_{n=1}^N (I_n - I)^2}{\sum_{n=1}^N (I_n)^2} \quad (4.7)$$

Tabla 4.6 Intervalos de valores de IL para indicar el tipo de corrosión.

Tipo de corrosión	Valores de IL	
	Máximo	Mínimo
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

Tabla 4.7 Índices de localización de las muestras evaluadas.

Material	IL	Material	IL
AZ91E	0.295	Compósito	0.453
A T4	0.366	C T4	0.941
A T6-16	0.502	C T6-16	0.395
A T6-20	0.480	C T6-20	0.449
A T6-24	0.472	C T6-24	0.123

Se puede observar que tanto la aleación como el material compuesto, en todas sus condiciones de tratamiento térmico, tienen una tendencia a presentar corrosión localizada, pues los valores del índice de localización se ubican entre 0.1 y 1. Falcón y col. [76] reportaron un índice de localización de 0.78 para la aleación AZ91E y de 0.2 para el material compuesto AZ91E/TiC, estableciendo que ambos materiales tienen tendencia a ser atacados por corrosión localizada.

El material con mayor tendencia a ser atacado por corrosión localizada es el material compuesto tratado por solución; el aluminio redistribuido en la matriz de magnesio, después del tratamiento térmico, presenta una tendencia a generar una película protectora, por lo que es más susceptible a presentar corrosión localizada, condición ya de por sí propiciada en medida por la morfología superficial del material compuesto.

La muestra correspondiente al compuesto envejecido por 24 horas muestra el índice más bajo, muy próximo a una corrosión mixta, lo que indica que la corrosión es localizada a lo largo de toda la muestra, debido a la mayor cantidad de pares galvánicos presentes.

Anteriormente, se había hecho mención de la similitud en la baja fluctuación de la densidad de corriente perteneciente a los compuestos C T4 y el C T6-24, hecho contrastante con la gran diferencia entre los valores del índice de localización de ambos. En la Figura 4.46 se pueden apreciar más detalladamente los registros de ruido del compósito envejecido por 24 horas; en ella se puede advertir los picos muy definidos del material y ciertamente separados, lo que contribuyen a un índice de localización bajo.

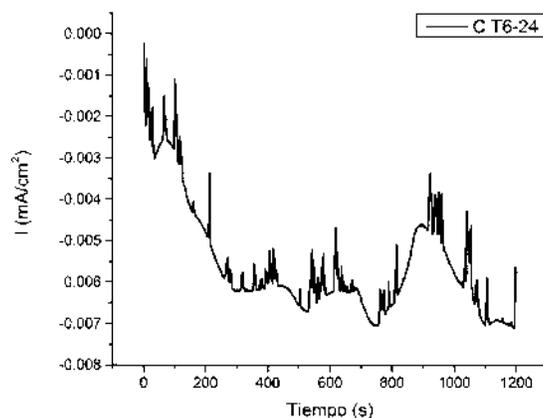


Figura 4.46 Registros de ruido de corriente correspondientes al compósitos C T6-24.

Mientras que los registros del material compuesto tratado por solución (Fig. 4.47) muestran una gran fluctuación de densidad de corriente en menor medida, pero más constantes, lo que se ve reflejado en el índice de localización.

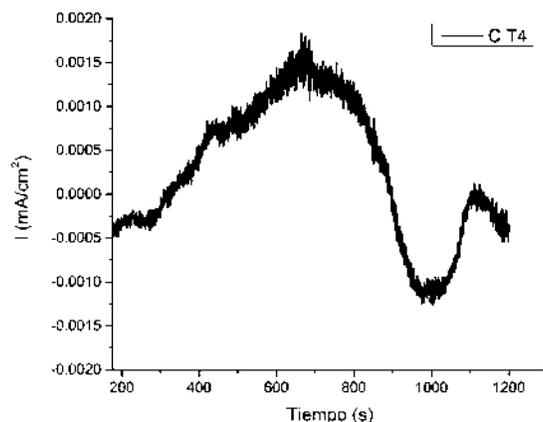


Figura 4.47 Registros de ruido de corriente correspondientes al compósitos C T4.

4.5 Caracterización de los productos de corrosión

Los productos de corrosión fueron caracterizados después de haber realizado las pruebas electroquímicas, con el fin de conocer la composición y la morfología de éstos.

4.5.1 Aleación AZ91E

En la Figura 4.48 se puede observar la presencia de productos de corrosión sobre la mayor parte de la superficie de la aleación AZ91E, se puede observar la presencia tanto de picaduras (4.48 (b)) así como de productos depositados (4.48 (c)). Singh y col. [69] reportaron la presencia de una capa delgada de productos de corrosión de naturaleza no protectora en una muestra de AZ91.

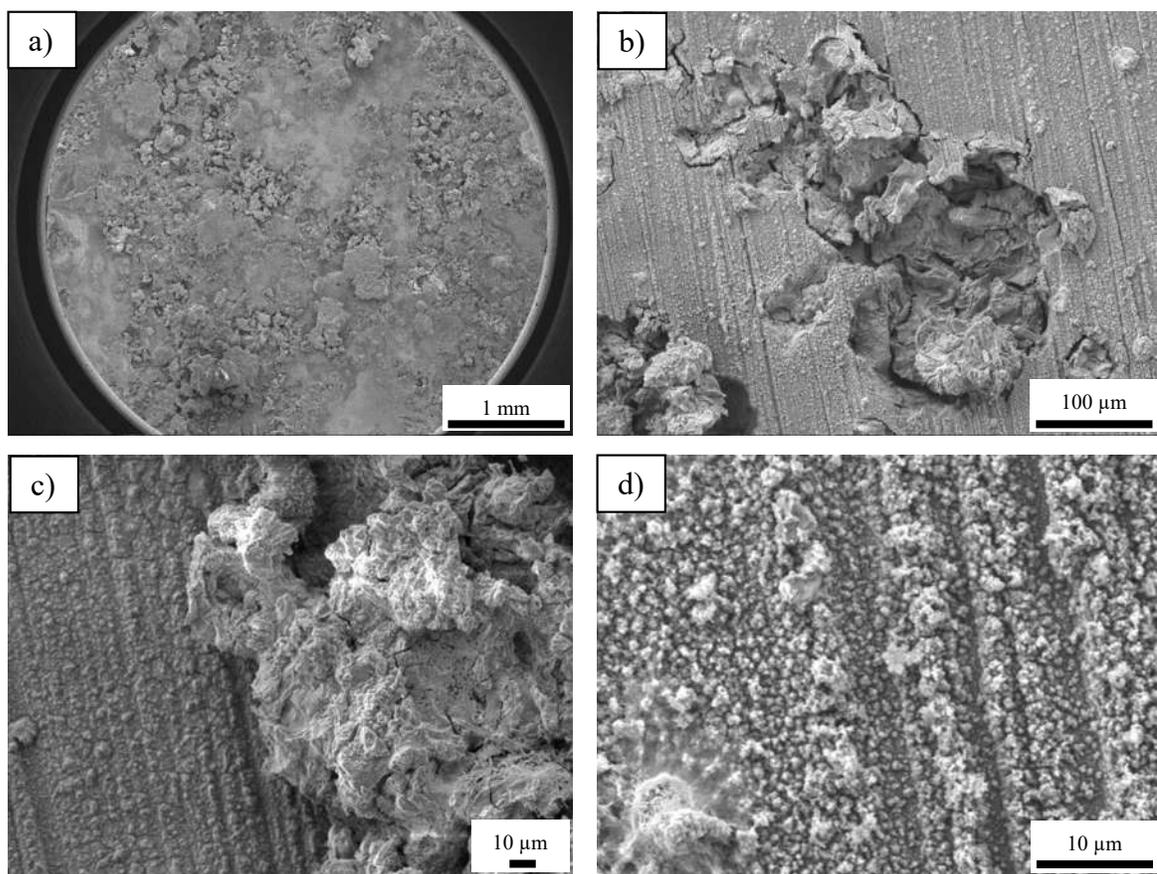


Figura 4.48 Micrografías de los productos de corrosión de la aleación AZ91E.

En las Figuras 4.49 y 4.50 se presentan los EDS realizados a los diferentes productos observados en las micrografías anteriores, mostrando que los agregados de la Figura 4.48 (c) consisten en magnesio, oxígeno, aluminio y cloro proveniente del medio, mientras que la superficie (Fig. 4.48 (d)) presenta magnesio y oxígeno. Pardo y col. [70] reportaron que los productos de corrosión resultantes después de sumergir una aleación AZ91D en NaCl al 3.5% presentaban únicamente magnesio, oxígeno y aluminio. Así mismo, se ha observado, que las aleaciones AZ91 sufren picaduras inmediatamente después de ser inmersas en la solución salina.

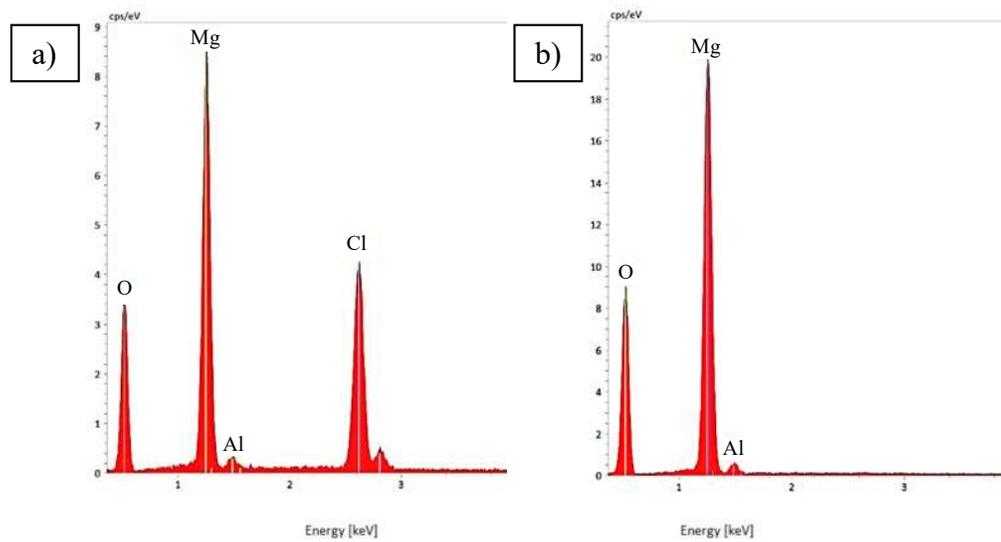


Figura 4.49 EDS de productos de corrosión de la Figura 4.48 (c) a) agregado y b) superficie.

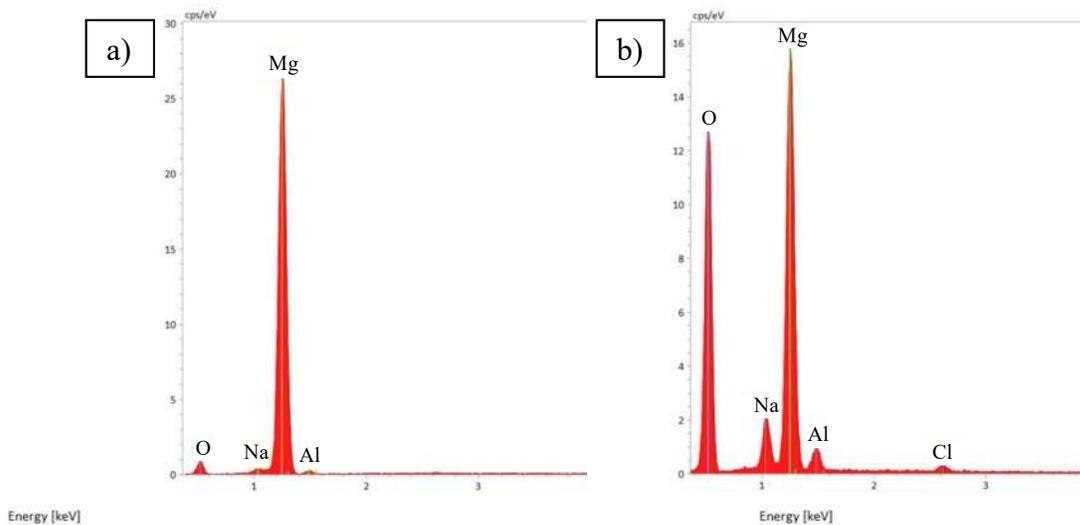


Figura 4.50 EDS de productos de corrosión de la Figura 4.48 (d) a) zona oscura y b) zona clara.

Los principales productos de corrosión encontrados en la aleación AZ91E por medio del difractograma de rayos X (Fig.4.51) fueron óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, aunque en cantidades muy bajas; cabe notar que tan pronto la aleación entra en contacto con el medio electrolítico, la evolución de hidrógeno es notable, siendo la responsable de la remoción de los productos de corrosión. Así mismo se encontraron indicios de cloruro de magnesio que bien podrían concordar con los agregados encontrados.

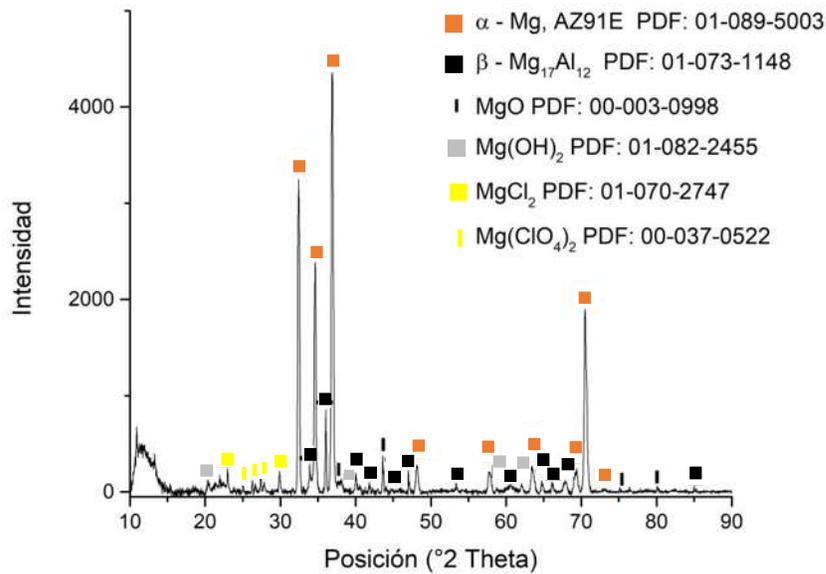


Figura 4.51 Difractograma de rayos X de productos de corrosión de la aleación AZ91E.

En la Figura 4.52 se muestran los mapeos elementales realizados en la aleación AZ91E después de haberla sometido a las pruebas electroquímicas. En ellos se puede apreciar la presencia del oxígeno de forma general sobre toda la superficie, lo que indica la presencia de óxidos o hidróxidos de diferente naturaleza. Es notorio que los agregados presentes en la muestra son principalmente de cloro, proveniente del electrolito, con magnesio y oxígeno, lo cual corrobora las fases encontradas por la técnica de DRX. En las zonas con menor concentración de cloro es evidente la presencia de magnesio y aluminio preferencialmente, junto con el oxígeno. Por difracción de rayos X no se encontró ningún óxido de Mg-Al, sin embargo, no se descarta la presencia de éstos, ya que termodinámicamente es factible; por MEB se encontró la presencia de los tres elementos en conjunto. Por otro lado, el sodio del electrolito parece simplemente posicionarse sobre la superficie, ya que no parece formar compuestos con otro elemento.

Falcón y col. [76] reportaron que la aleación presenta una película de productos de corrosión porosa y agrietada, la cual permite el acceso del electrolito al metal, así mismo, reportaron la presencia de $Mg(OH)_2$ como producto de corrosión de la aleación AZ91E, ningún otro producto fue referido.

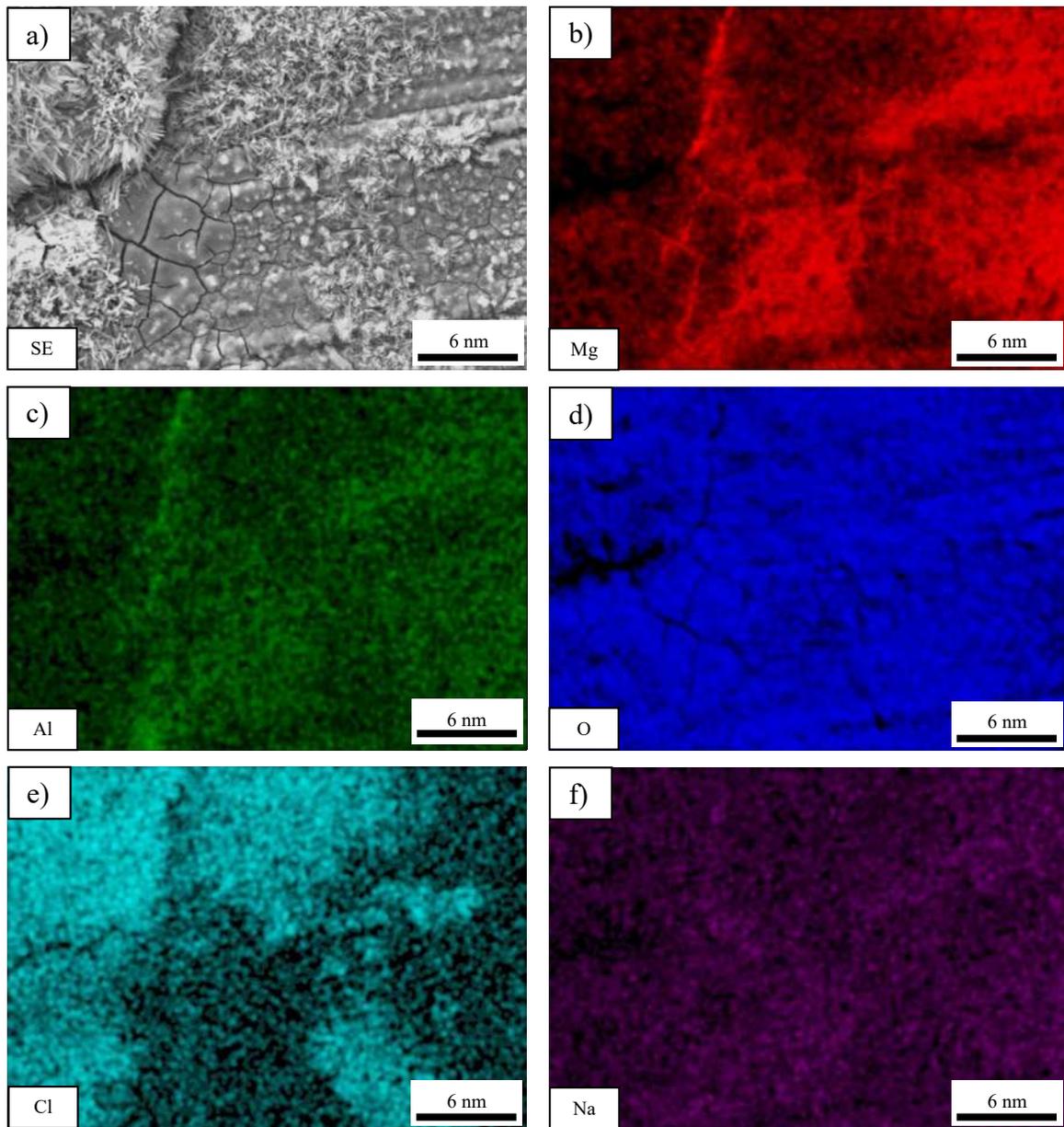


Figura 4.52 Distribución elemental de los productos de corrosión de la aleación AZ91Ea) zona de análisis, b) Mg, c) Al, d) O, e) Cl y f) Na.

En la Figura 4.53 se observa menor cantidad de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación tratada por solución que en la aleación base, de igual forma se observan la presencia tanto de picaduras, así como de productos depositados. La naturaleza de estos productos es la misma que la presentada en la aleación, la única diferencia es el aparente aumento de la presencia de aluminio, esto se atribuye a que dicho elemento se encuentra redistribuido en la matriz de magnesio debido al tratamiento de solución.

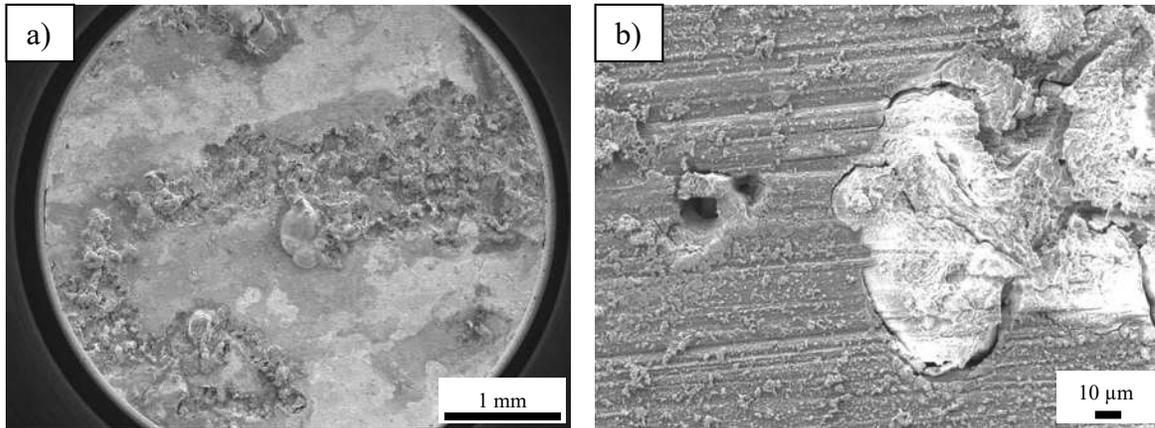


Figura 4.53 Micrografías de los productos de corrosión de AZ91D.

En la Figura 4.54 es evidente que los productos de corrosión cubren más superficie en la aleación envejecida a 16 horas que en la aleación solubilizada, sin embargo, la presencia de éstos parece no ser mayor que en la aleación sin tratar. Los productos de corrosión de la aleación envejecida a 20 horas (Fig. 4.55) parecen cubrir mayor superficie que en la aleación solubilizada y en la aleación envejecida a 16 horas, sin embargo, la presencia de éstos sigue siendo menor que en la aleación base. En la Figura 4.56 se observa que los productos de corrosión cubren tanta superficie en la aleación envejecida a 24 horas como en la aleación solubilizada.

Los productos de corrosión de las aleaciones tratadas térmicamente tienen una naturaleza similar a la de la aleación base. Ninguna influencia de las condiciones de tratamiento térmico se considera significativamente importante en los productos obtenidos después de las pruebas electroquímicas. Aung y Zhou [10] reportaron los mismos productos de corrosión para una aleación AZ91D con y sin tratamiento térmico, así como la presencia de óxidos mixtos de Mg-Al.

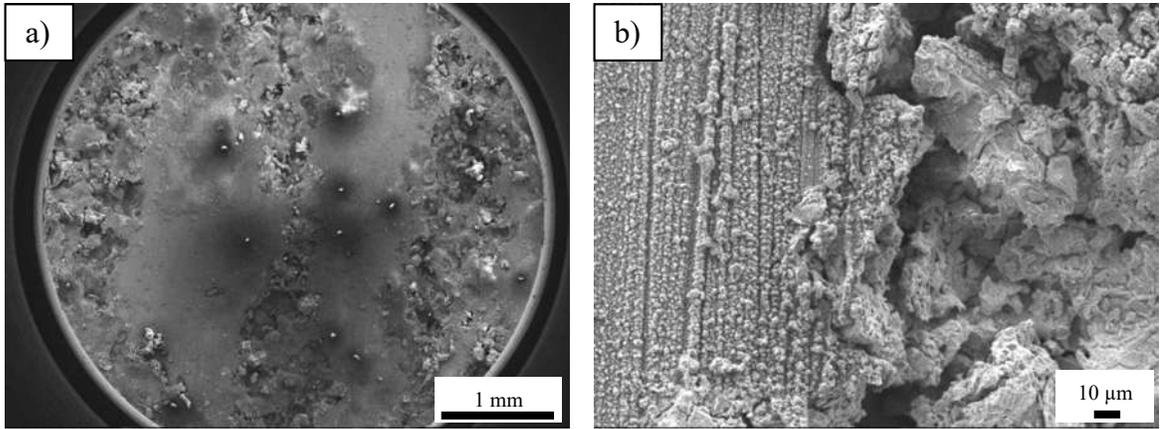


Figura 4.54 Micrografías de los productos de corrosión de A T6-16.

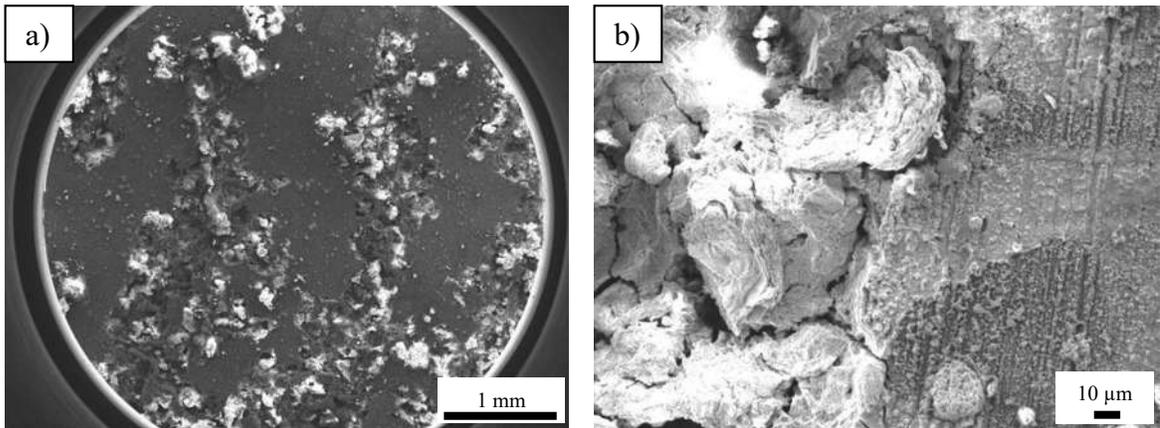


Figura 4.55 Micrografías de los productos de corrosión de A T6-20.

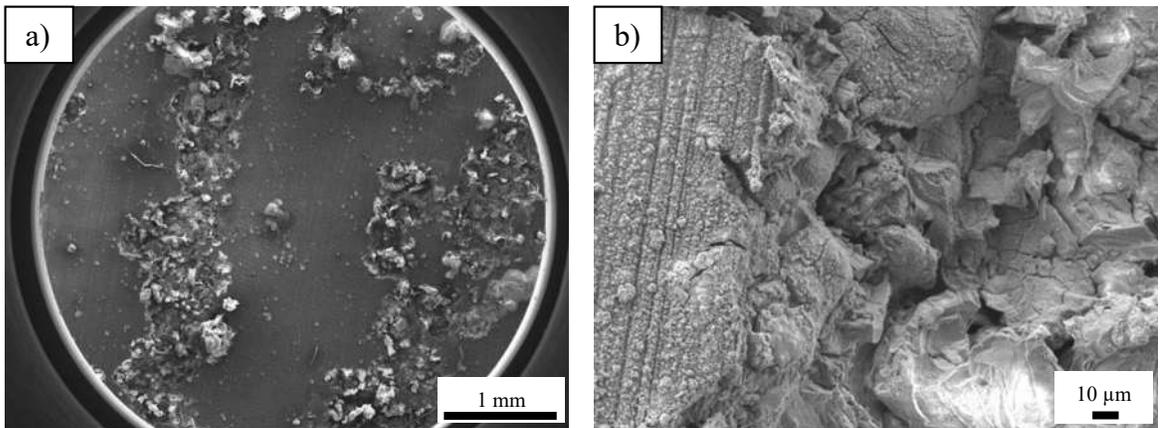


Figura 4.56 Micrografías de los productos de corrosión de A T6-24.

4.5.2 Material compuesto AZ91E/AlN

En la Figura 4.57 se aprecian los productos de corrosión sobre la superficie del material compuesto, en ella se puede distinguir una capa relativamente uniforme, con pequeños agrietamientos y capas superpuestas. Así mismo, se pueden observar partículas, probablemente del material cerámico.

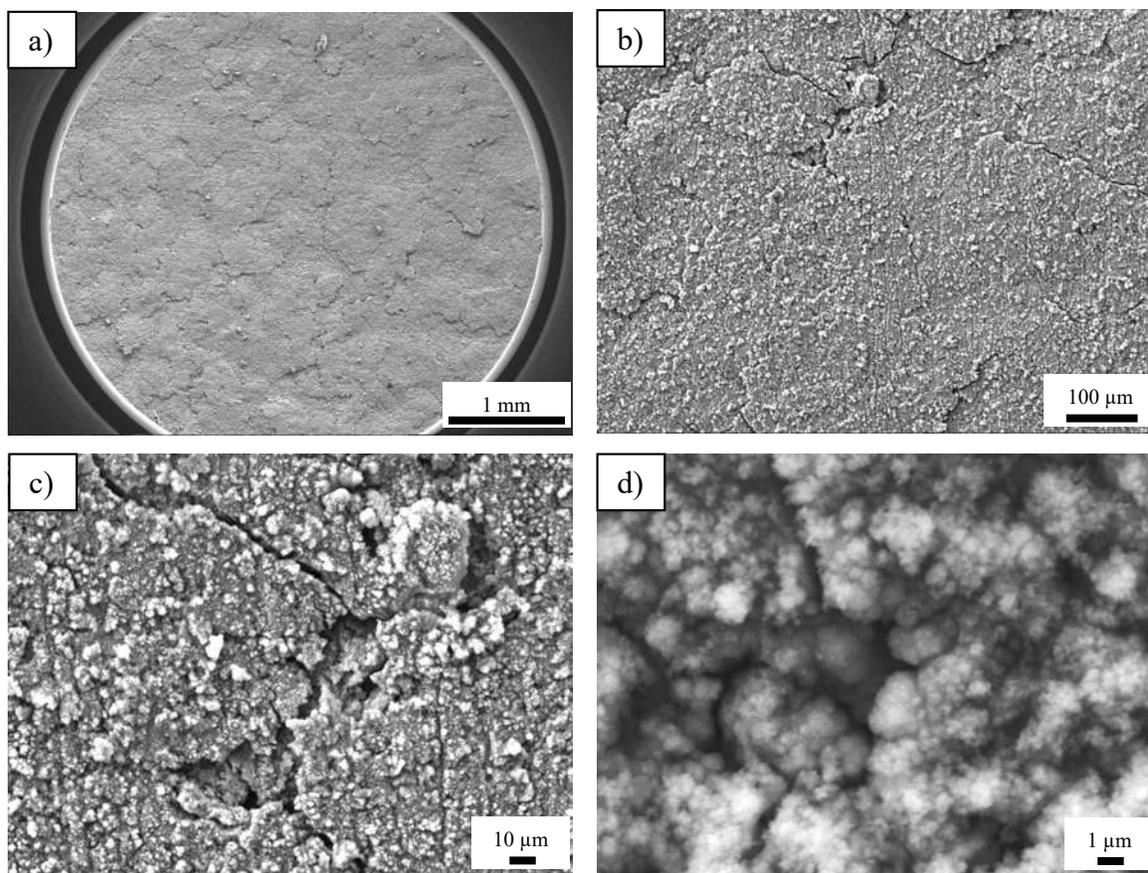


Figura 4.57 Micrografías de los productos de corrosión del compuesto.

En la Figura 4.58 se muestra el EDS de la superficie corroída encontrándose magnesio y oxígeno, principalmente, también aparece aluminio en una cantidad considerable, la cual se atribuye más al aportado por el AlN que al que contiene la aleación, por último, también se advierte la presencia de cloro y sodio, elementos proporcionados por el electrolito. Falcón y col. [76] reportaron en los compósitos AZ91E/TiC, la presencia de $Mg(OH)_2$ como productos de corrosión de acuerdo con las reacciones anódicas y catódicas encontradas en la literatura.

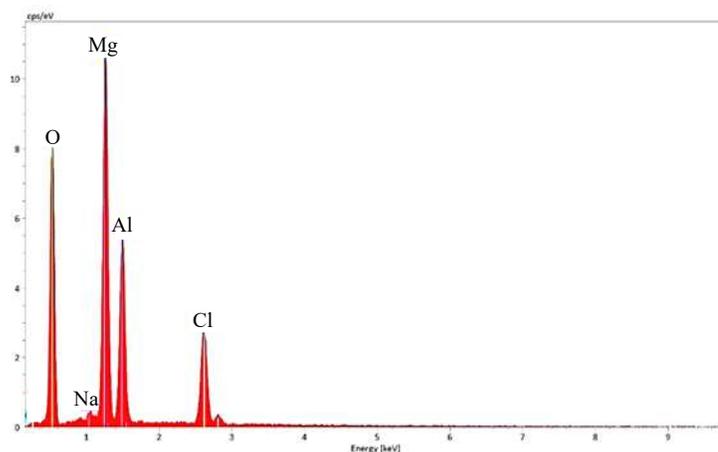


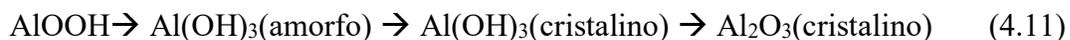
Figura 4.58 EDS de los productos de corrosión de la Figura 4.58c.

En el difractograma de rayos X (Fig.4.59) no se observó ningún producto de corrosión perteneciente al magnesio, el único compuesto presente es el óxido de magnesio previamente descrito como producto de reacción del proceso de infiltración. El cambio más significativo proviene del material cerámico, pues aparece una nueva fase, AlOOH (diásporo), dicha fase aparece en todos los difractogramas de los compuestos después de haberse corroído.

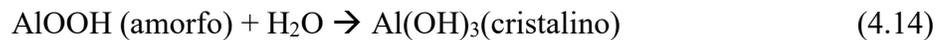
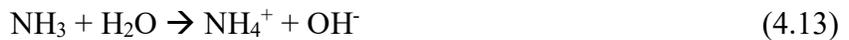
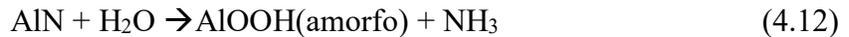
El nitruro de aluminio tiene la propiedad de descomponerse en presencia de agua. Autores como Svedberg y col. [90] llaman corrosión a este proceso de hidrólisis. La corrosión del AlN tiene muchas similitudes con la corrosión del aluminio metálico en ambientes acuosos. Varias fases de hidróxidos y óxidos de aluminio son detectadas cuando el Al metálico se expone al agua [91]:



La morfología de los hidróxidos y óxidos de aluminio que se forman de acuerdo a las ecuaciones anteriores, depende del pH, temperatura y tiempo de exposición al medio acuoso. El precipitado inicial es usualmente un hidróxido amorfo que puede ser envejecido a una forma más cristalina [92]. Una secuencia típica de envejecimiento puede describirse como:



La exposición al agua del nitruro de aluminio da como resultado hidróxidos de aluminio similares, de acuerdo a la siguiente reacción [93]:



De acuerdo a Bowen y col. [93], los polvos de nitruro de aluminio en exceso de agua a temperatura ambiente reaccionan inicialmente para dar lugar a una fase amorfa de estequiometría cercana a AlOOH. Después de aproximadamente 16 horas de exposición, esta fase amorfa se transforma en un hidróxido cristalino, bayerita Al(OH)₃. Los compuestos estuvieron sumergidos en agua por dos horas aproximadamente (tiempo aproximado de las pruebas electroquímicas).

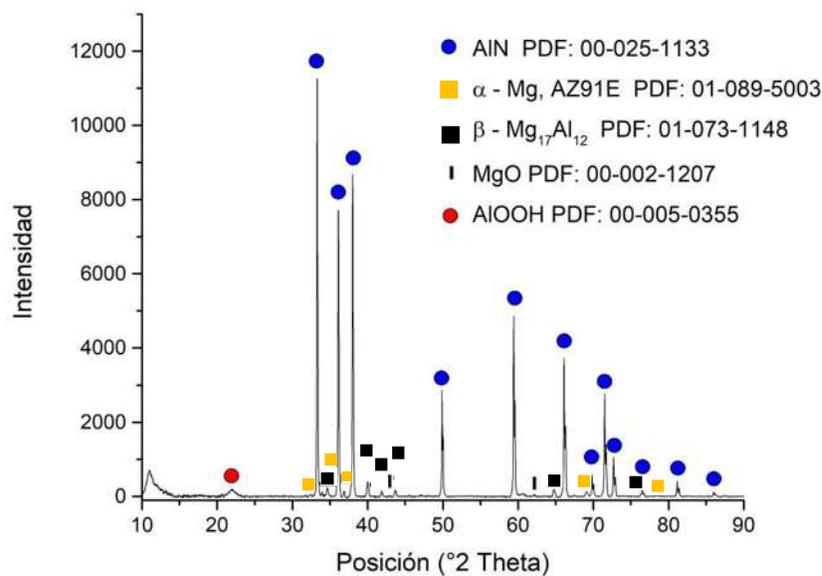


Figura 4.59 Difractograma de rayos X de productos de corrosión del compuesto.

En la Figura 4.60 se muestran los mapeos elementales realizados en el compuesto después de haberle sometido a las pruebas electroquímicas. En ellos se puede apreciar la presencia del oxígeno de forma general sobre toda la superficie, lo que indica la presencia de óxidos o hidróxidos de diferente naturaleza. Es evidente la presencia del aluminio perteneciente a las partículas del material cerámico; sin embargo, la cantidad de nitrógeno se ha visto disminuida en comparación al material compuesto original, esto concuerda con las ecuaciones de hidrólisis del AlN (Ec. 4.11

y 4.12), donde el nitrógeno se escapa en forma de amonio. El cloro se encuentra por toda la superficie, no parece tener afinidad a ningún elemento en particular. En difracción de rayos X no se encontró ningún óxido de magnesio y aluminio, sin embargo, no se descarta la presencia de éstos, ya que es evidente la presencia de estos tres elementos simultáneamente.

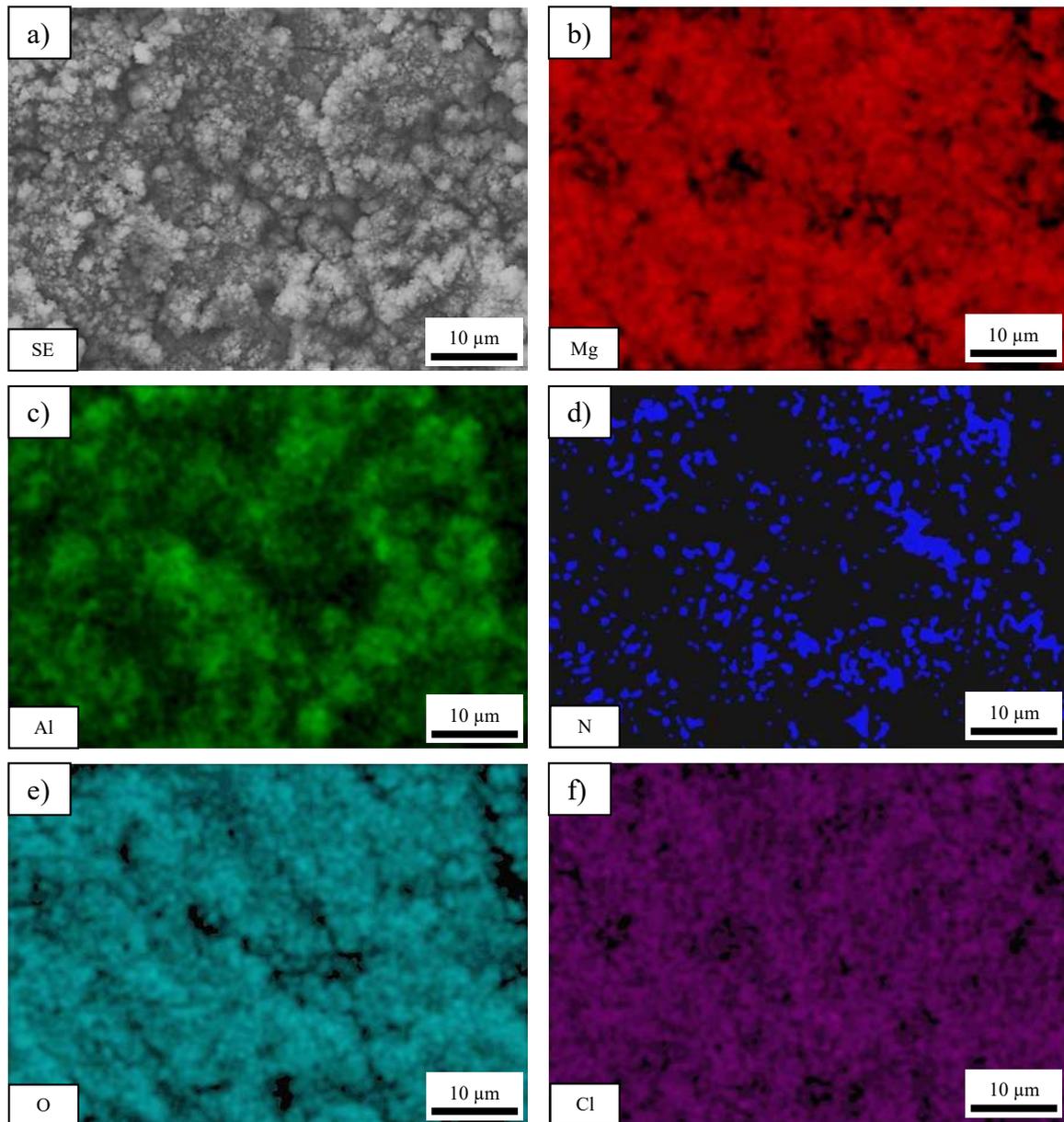


Figura 4.60 Distribución elemental de productos de corrosión del compuesto a) zona de análisis, b) Mg, c) Al, d) N, e) O y f) Cl.

En la Figura 4.61 se observan los productos de corrosión del compuesto tratado mediante solución, donde se pueden apreciar que la superficie está conformada por pequeñas hojuelas, en comparación del compuesto sin tratar térmicamente, el cual presenta una capa más uniforme. La naturaleza de estos productos es la misma que la presentada en el compuesto, la única diferencia es el aparente aumento de la presencia de aluminio, esto se atribuye tanto al aluminio del refuerzo como del redistribuido uniformemente en la matriz de magnesio.

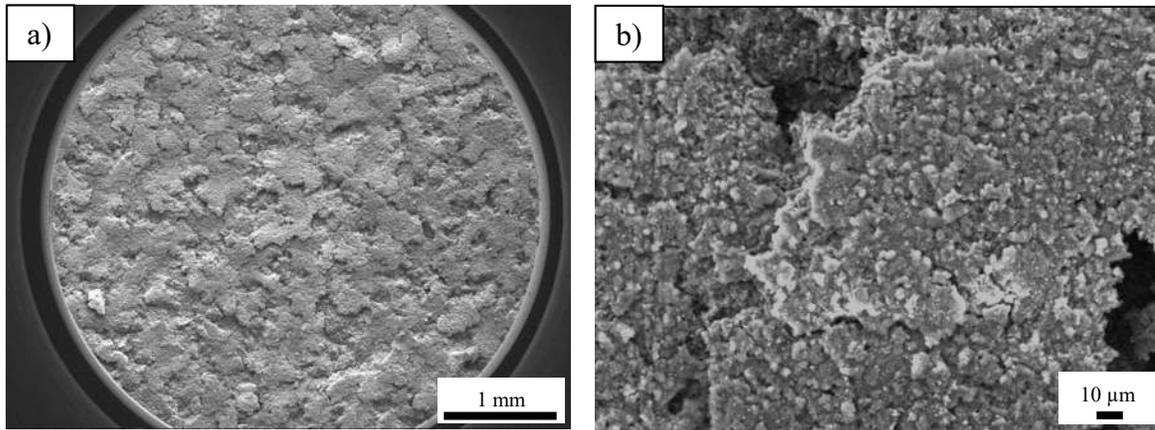


Figura 4.61 Micrografías de los productos de corrosión de C T4.

Los productos de corrosión del compuesto envejecido a 16 horas se muestran en la Figura 4.62, en ella se puede apreciar que los productos de corrosión aparecen con más relieves que en las condiciones anteriores. En la Figura 4.63 se aprecia el relieve de los productos de corrosión del compuesto envejecido a 20 horas; la diferencia con el C T4 y el C T6-16 es evidente, el relieve se ve menos pronunciado. En el compuesto envejecido a 24 horas se observa la presencia de diversas partículas (Fig. 4.64), incluso se puede apreciar parte de la aleación. El relieve es menos pronunciado en este material, la presencia de las capas de productos de corrosión en forma de hojuelas parece ser más selectiva conforme aumenta el tiempo de envejecimiento.

Los productos de corrosión de los compósitos tratados térmicamente tienen una naturaleza similar al del compuesto sin tratamiento térmico. Ninguna influencia de las condiciones de tratamiento térmico se considera significativamente importante en los productos obtenidos después de las pruebas electroquímicas.

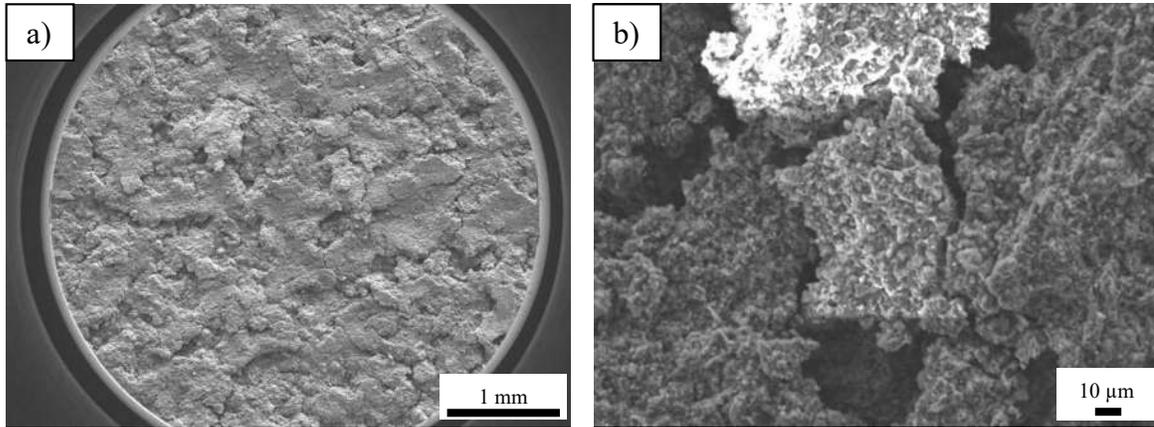


Figura 4.62 Micrografías de los productos de corrosión de C T6-16.

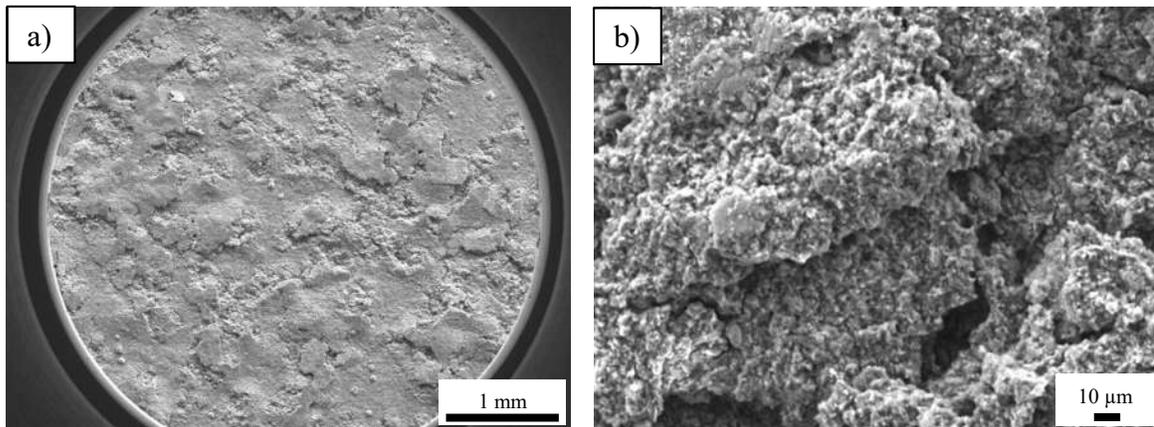


Figura 4.63 Micrografías de los productos de corrosión de C T6-20.

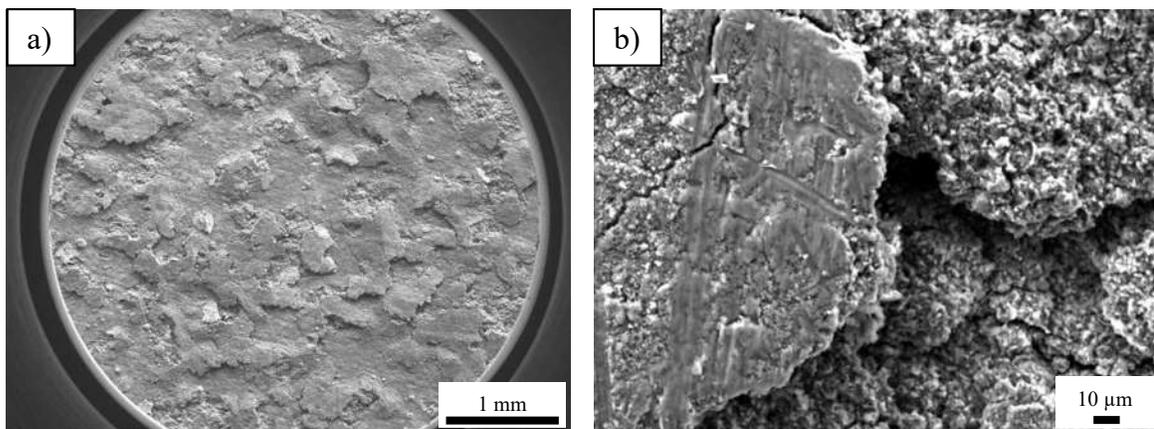


Figura 4.64 Micrografías de los productos de corrosión de C T6-24.

4.6 Mecanismos de corrosión

Hay dos mecanismos principales para que la corrosión se dé en aleaciones de magnesio. La primera es debido a corrosión galvánica interna, causada por segundas fases o impurezas. La segunda es debido a la película de hidróxido cuasi-pasiva que se forma, la cual es mucho menos estable que aquellas películas protectoras de metales como el aluminio, dicha película no protectora brinda una pobre resistencia a la picadura [65]. Las aleaciones de magnesio tienen alta susceptibilidad a la corrosión galvánica. Este tipo de corrosión es generalmente observada de forma localizada.

La fase β tiene un papel importante en el comportamiento a la corrosión de la aleación AZ91E, esta fase desempeña un doble comportamiento: por un lado, puede actuar como cátodo, debido a su potencial más noble en comparación con el magnesio, lo que da como resultados corrosión galvánica [10], por el otro lado, si se presenta en una fracción volumétrica alta con buena distribución puede mejorar la resistencia a la corrosión, al funcionar como barrera [86]. Los potenciales para la fase α y β en soluciones acuosas con iones Cl^- son -1.6 V y -1.3 V , respectivamente [68], otros autores han reportado valores para β de -1.41 V [77] y -1.31 V [87].

El intermetálico $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (fase β) se encuentra distribuido de forma aleatoria tanto dentro como en los límites de grano. Por lo general, esta fase se observa como una red, rodeada de una matriz α , aunque también se presenta en forma de partículas. Durante la corrosión, la fase α se disuelve preferencialmente, debido a su potencial más activo, provocando que cierta fracción de la fase β se desprenda de la aleación, dando como resultado una nueva superficie que contiene en su mayoría al intermetálico interconectado el cual actúa como una barrera contra la corrosión, ya que aísla de cierta manera la fase α del electrolito [65].

A continuación, se muestran los modelos propuestos para el mecanismo de la corrosión de la aleación AZ91E y del material compuesto AZ91E/AlN, así como el efecto que los tratamientos térmicos tienen en ellos. En la Figura 4.65 se observa la distribución de la fase β en la matriz α . La fase α es la primera en reaccionar una vez se sumerge en el electrolito, esto provoca que la fase β quede expuesta en conjunto con el producto de corrosión formado, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La fase β que se observa en la Figura 4.16 presenta tamaños promedio de $100 \mu\text{m}$ para aquellas con forma de red,

y tamaños promedios de 10 μm para aquellas con forma de partículas. Debido a la distancia entre las fases de la aleación, los productos de corrosión pueden desprenderse.

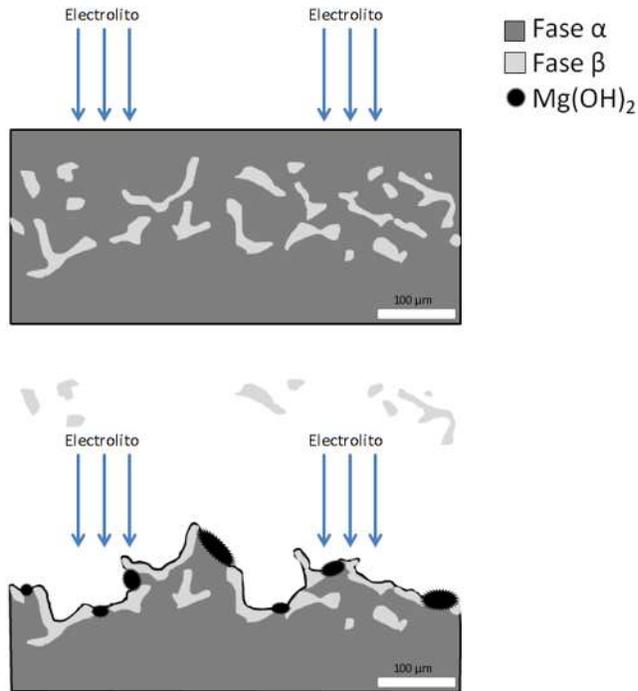


Figura 4.65 Modelo del mecanismo de corrosión en la aleación AZ91E.

El tratamiento de solución se encarga de disminuir la fase β de la aleación, mediante la redistribución del aluminio dentro de la matriz α de magnesio, esto tiene como consecuencia la reducción de la corrosión provocada por el par galvánico; sin embargo, en este trabajo la resistencia a la corrosión no mejoró, debido a los huecos producidos por el tratamiento térmico, lo que se traduce en una mayor área de exposición al medio (Fig. 4.66).

El tratamiento de envejecimiento precipita la fase β dentro de la matriz α de aluminio, con el aumento del tiempo de envejecimiento aumenta la fracción volumétrica del intermetalico, lo que se produce mayores pares galvánicos; así mismo, estos precipitados nuevos son de morfología esférica y de tamaño fino (Fig. 4.67), en comparación con la estructura interconectada inicial, lo cual no ayuda a la generación de una barrera protectora, y aumenta la relación cátodo/ánodo, por lo que a mayor tiempo de envejecimiento, la resistencia a la corrosión se ve disminuida.

En la Figura 4.68 se observa la distribución de las partículas de AlN en la matriz de AZ91E. Las partículas de AlN tienen un tamaño de partícula promedio de 3.85 μm , la aleación es infiltrada en los poros de la preforma del refuerzo, una vez que solidifica, el aluminio segregado de la matriz de magnesio forma la fase β , sin embargo, dadas las limitaciones de espacio por las partículas cerámicas, su tamaño promedio es mucho menor que las 100 μm encontradas en la aleación base.

De igual manera que en la aleación, la fase α es la primera en reaccionar una vez se sumerge en el electrolito, provocando que en la superficie se exponga la fase β en conjunto con el producto de corrosión formados, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y las partículas de nitruro de aluminio. Evitando en cierta medida que el electrolito entre en contacto con la fase α . Debido al tiempo de exposición, el AlN puede llegar a presentar un grado de hidrólisis. La presencia de las partículas del refuerzo cerámico aumenta la resistencia a la corrosión del material compuesto, debido a la menor área expuesta del metal entre partículas, y que tanto la fase β como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pueden desempeñar su papel de barrera de una forma más eficiente.

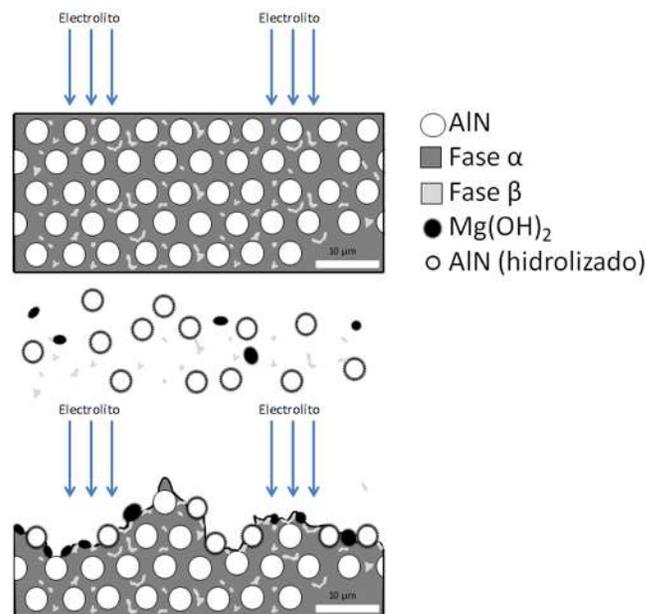


Figura 4.68 Modelo del mecanismo de corrosión en el compuesto.

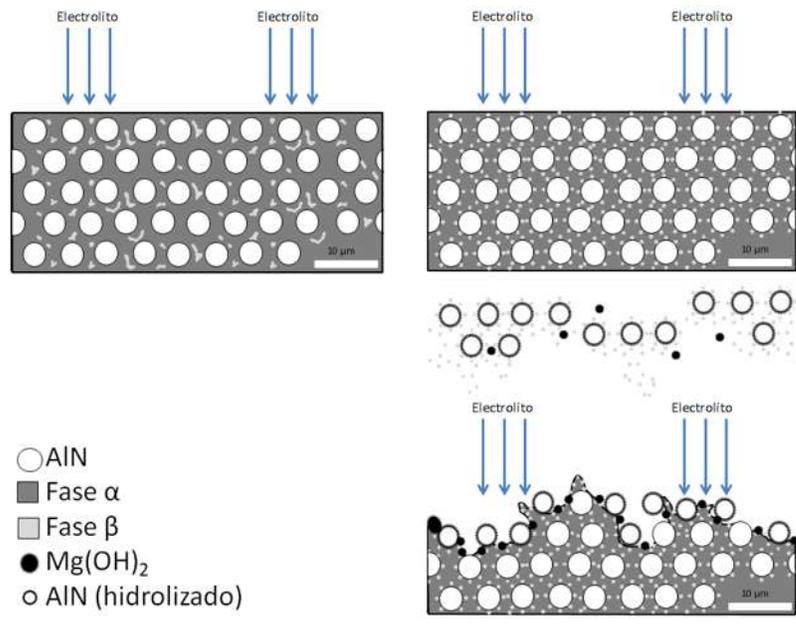


Figura 4.70 Modelo del mecanismo de corrosión en el compuesto envejecida.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

Se obtuvieron buenas propiedades mecánicas en el material compuesto AZ91E/AlN, el módulo de elasticidad y la dureza se vieron incrementados con respecto a la aleación base.

La aleación AZ91E presenta una disminución en la dureza debido al tratamiento de solución; el material compuesto sometido al mismo tratamiento presentó una dureza mayor a la del compuesto original, esto debido a dislocaciones producidas por la diferencia de coeficientes de expansión térmica de los materiales precursores.

La aleación de magnesio AZ91E endurece mediante precipitación, alcanzando la mayor dureza a las 24 horas, sin presentarse signos de sobrevejecimiento. Este comportamiento influyó directamente en el endurecimiento del material compuesto.

La resistencia a la corrosión fue mayor en el material compuesto AZ91E/AlN que en la aleación AZ91E en cloruro de sodio al 3.5%. La presencia del nitruro de aluminio en el compuesto ayudó a estabilizar la alta reactividad que tiene la aleación en dicho medio, independientemente de los tratamientos térmicos aplicados.

El tratamiento térmico de solución disminuyó la presencia de la fase β en la aleación AZ91E, sin embargo, no mejoró la resistencia a la corrosión de la aleación, debido a la presencia de huecos en la superficie, lo que aumentó el área de exposición.

El tratamiento térmico de envejecimiento no mejoró la resistencia a la corrosión en la aleación AZ91E, debido a la presencia de una mayor cantidad de fase β , que propició la corrosión galvánica del sistema; la morfología fina del precipitado no ayudó a la formación de una barrera protectora.

El tratamiento térmico de solubilización aumentó la resistencia a la corrosión en el material compuesto, debido principalmente a la disminución del par galvánico formado por las fases presentes, además de la pasividad del aluminio que se encuentra distribuido en la matriz de magnesio, sin embargo, la cantidad del aluminio no es suficiente para propiciar una protección

completa, ya que la aparición de picaduras se da principalmente en este material en aquellas partes con menos aluminio.

El tratamiento de envejecimiento presentó una tendencia a mejorar la resistencia a la corrosión conforme aumentaba el tiempo de tratamiento. Los tratamientos realizados a 16 y 20 horas aportaron una baja resistencia a la corrosión en el compuesto, ya que los tiempos de tratamiento térmico no fueron suficientes para propiciar la formación de la fase β en cantidades idóneas para que funcionarán como barreras protectoras.

El tratamiento de envejecimiento a 24 horas (T6-24) propició una alta resistencia a la corrosión en el material compuesto, dado que, a mayor tiempo de envejecimiento, mayor es la cantidad de la fase β , la cual presenta una mayor resistencia a la corrosión por su alto contenido de aluminio y funciona como una barrera protectora. Sin embargo, la resistencia presentada por el tratamiento T6-24 fue menor que la del tratamiento de solución.

RECOMENDACIONES

Realizar las pruebas electroquímicas a diferentes tiempos de exposición para evaluar mejor el comportamiento a la corrosión de los materiales.

Realizar las pruebas electroquímicas a diferentes tiempos de exposición para analizar de una manera mejor y más detallada el efecto que produce la hidrólisis del nitruro de aluminio a la resistencia del material compuesto.

Hacer modificaciones a las condiciones del tratamiento térmico de solución para la aleación AZ91E, para poder observar más detalladamente las causas de la generación de huecos en el material.

TRABAJO FUTURO

Se limitaron muchas variables en este estudio, para que la investigación fuera más factible; sin embargo, los temas aquí tratados brindan una gran oportunidad para investigaciones futuras, en las que se pueda experimentar con más variables, dando lugar a trabajos mucho más extensos y especializados.

Dichas variables abarcan los tres pilares fundamentales de esta investigación: materiales compuestos, tratamientos térmicos, y corrosión. En los primeros se puede variar el tipo, tamaño, forma y cantidad del material refuerzo. En el segundo pueden hacerse modificaciones a las condiciones de los tratamientos térmicos, buscando así la mejor condición de tratamiento térmico para cada material en especial. Y en el último, puede analizarse el comportamiento que presentarán los materiales con todas las variables ya mencionadas, además de poder hacer modificaciones del tipo, concentración y pH del electrolito a usar.

Se tiene pensado ampliar el estudio de estos sistemas, contemplando muchas más variables, como un tema de investigación futuro para el doctorado.

REFERENCIAS

- [1] CONTRERAS A, LÓPEZ V H, BEDOLLA E. Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration. *Scripta Materialia*. 51(3), 249-253, 2004.
- [2] SÜDHOLZ A D, BIRBILIS N, BETTLES C J, GIBSON M A. Corrosion behaviour of Mg-alloy AZ91E with atypical alloying additions. *Journal of Alloys and Compounds*. 471(1–2), 109-115, 2009.
- [3] WANG L, ZHANG B-P, SHINOHARA T. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials & Design*. 31(2), 857-863, 2010.
- [4] BEDOLLA E, LEMUS-RUIZ J, CONTRERAS A. Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AlN composites. *Materials & Design*. 38, 91-98, 2012.
- [5] ASM Handbook, Vol. 21. Composites. American Society for Metals. 2001.
- [6] ASM Handbook, Vol. 13A. Corrosion. American Society for Metals. 2003.
- [7] SCHARNAGL N, BLAWERT C, DIETZEL W. Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with poly(ether imides) (PEI). *Surface & Coating Technology*. 203(10-11). 1423-1428, 2009.
- [8] ZOMORODIAN A, GARCIA M.P, MOURA E SILVA T, FERNANDES M.H, MONTEMOR M.F. Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy. *Acta Biomaterialia*. 9(10), 8660-8670, 2013.
- [9] ZHOU W, SHEN T, AUNG N N. Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid. *Corrosion Science*. 52(3), 1035-1041, 2010.
- [10] AUNG N N, ZHOU W. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*. 32(12), 1397-1401, 2002.
- [11] CHUNG D.D.L. *Applied Materials Science: Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal and Other Industries*. State University of New York. Buffalo, USA. 2001.
- [12] BRANDES E.A, BROOK G.B. *Smithells Light Metals Handbook*. Butterworth Heinemann. 1998.

- [13] NATHER S, BRABAZON D, LOONEY L. Development and assessment of a new quick quench stir caster design for the production of metal matrix composites. *Journal of Materials Processing Technology*. 166, 430-439, 2004.
- [14] MATTHEWS F.L, RAWLINGS R.D. *Composite Materials: Engineering and Science*. CRC. 2000.
- [15] YE H.Z, LIU X.Y. Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of Materials Science*. 9(39), 6153-6171, 2004.
- [16] LEE K.B, CHOI J.H, KWON H. Characteristic reaction products in the AZ91/SiC composite fabricated by pressureless infiltration technique. *Metals and Materials International*. 15(1), 33-36, 2009.
- [17] ARROYO R.Y. *Fabricación y cinética de infiltración de materiales compuestos Mg/AlN*. Tesis de maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Morelia, Mich. 2003.
- [18] ZHENG M, WU K, YAO C. Characterization of interfacial reaction in squeeze cast SiC_w/Mg composites. *Materials Letters*. 47(1), 118-124, 2001.
- [19] RODRÍGUEZ G. *Síntesis de compósitos de magnesio con alto contenido de nitruro de aluminio*. Tesis de maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Morelia, Mich. 2006.
- [20] SKLENICKA V, SVOBODA M, PAHUTOVA M, KUCHAROVA K, LANGDON T.G. Microstructural processes in creep of an AZ91 magnesium-based composite and its matrix alloy. *Materials Science and Engineering A*. 319-321, 741-745, 2001.
- [21] BROOKS CHARLIE R. *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. American Society for Metals.
- [22] *ASM Handbook, Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1992.
- [23] *ASM Handbook, Vol. 4. Heat Treatment*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1991.
- [24] POLMEAR I.J. *Light Alloys, Third ed*. Arnold. London. 1995.
- [25] SAYAVUR I.B, SORIN G.T, RUEL A.O. Electrical resistivity and thermal conductivity of magnesium alloy AZ91E by contactless measurement technique. *American Foundry Society*. 03-050, 1-10, 2003.

- [26] NISHIDA S, MOROMURA M. Strip casting of pure magnesium and an AZ31 magnesium alloy by the melt drag process. *The Journal of Japan Institute of Light Metals*. 55(7), 315-320, 2005.
- [27] MOTOMURA M, YAMAZAKI T, ANDO Y, TAKANO Y, NISHIDA S. Basic research in the contacting condition between the molten magnesium alloy and the roll on the melt drag process. *Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications*. 281-287, 2006.
- [28] EVANS A, SAN MARCHI C, MORTENSEN A. *Metal Matrix Composites in Industry: an Introduction and a Survey*. First ed. Springer US. 2003.
- [29] ZHENG M, WU K, LIANG H, KAMADO S, KOJIMA Y. Microstructure and mechanical properties of aluminum borate whisker-reinforced magnesium matrix composites. *Materials Letters*. 57(3), 558-564, 2002.
- [30] LEÓN C.A, ARROYO Y, BEDOLLA E, AGUILAR E.A, DREW R.A.L. Properties of AlN-based magnesium-matrix composites produced by pressureless infiltration. *Materials Science Forum*. 509(3), 105-110, 2006.
- [31] LARA F. Síntesis y caracterización termofísica de materiales compuestos de matriz metálica Mg-AZ91E/AlN. Tesis de maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Morelia, Mich. 2013.
- [32] CONTRERAS A, LEÓN C.A, DREW R.A.L, BEDOLLA E. Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC. *Scripta Materialia*. 48, 1625-1630, 2003.
- [33] FALCON L A. Comportamiento a la corrosión y al desgaste por deslizamiento del material compuesto MgAZ91E/56%TiC. Tesis de doctorado. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. Morelia, Mich. 2011.
- [34] MEZBAHUL-ISLAM M, MOSTAFA A.O, MEDRAJ M. Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data. *Journal of Materials*. 2014.
- [35] MONDOLFO L.F. *Metallography of Aluminum Alloys*. Prentice-John Willy & Sons. Inc. New York. 1943
- [36] MASSALSKI T.B, OKAMOTO H. *Binary alloys phase diagrams*. Second ed. Spinger, Berlin. 1990.
- [37] NAYEB-HASHEMI, CLARK J.B. The Mg-Mn (Magnesium-Manganese) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 6(2), 160-164, 1985.

- [38] ASGAR-KHAN M, MEDRAJ M. Thermodynamic description of the Mg-Mn, Al-Mn and Mg-Al-Mn systems using the modified quasichemical model for the liquid phases. *Materials Transactions* 50(5), 1113–1122, 2009.
- [39] DU Y, WANG J, ZHAO J, SCHUSTER J.C, WEITZER F, SCHMIDFETZER R, OHNO M, XU H, LIU Z.K, SHANG S, ZHANG W. Reassessment of the Al–Mn system and a thermodynamic description of the Al–Mg–Mn system. *International Journal of Materials Research*. 98(9), 855-871, 2007.
- [40] ERIKSSON G, BALE C.W, PELTON A.D. Interpretation and calculation of first-melting projections of phase diagrams. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 67, 63-73. 2013.
- [41] RAGHAVAN V. Al-Mg-Zn (Aluminum-Magnesium-Zinc). *Journal Phase Equilibria Diffusion*. 31(3), 293–294, 2010.
- [42] VANDER VOORT G. F. Atlas of Time-Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys. 1991.
- [43] CALLISTER W, RETHWISCH D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8th ed., New Jersey, USA. John Wiley & Sons Inc. 2003.
- [44] SHEPELEVA L, MANOV E, BAMBERGER M. Magnesium technology, In: Hryn JN, editor. Pennsylvania: TMS, 189, 2001.
- [45] ZHANG M.X, KELLY P.M. Crystallography of Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91D alloy. *Scripta Materialia*. 48, 647-652, 2003.
- [46] CELOTTO S. TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt%Al–1 wt%Zn alloy. *Acta Materialia*. 48, 1775-1787, 2000.
- [47] CIZEK L, GREGER M, PAWLICA L, DOBRZANSKI L. A, TANSKI T. Study of selected properties of magnesium alloy AZ91 after heat treatment and forming. *Journal of Materials Processing Technology*. 157-158, 466-471, 2004.
- [48] TANSKI T, DOBRZANSKI L.A, CIZEK L. Influence of heat treatment on structure and properties of the cast magnesium alloys. *Advanced Materials Research*. 15, 491-496, 2007.
- [49] KIELBUS A, CIZEK L, PAWLICA L. Microstructural changes of AZ91 magnesium alloys after heat treatment. *Magnesium: Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications*. 1064, 2004.
- [50] WANG Y, LUI G, FAN Z. Microstructural evolution of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy during heat treatment. *Acta Materialia*. 54, 689-699, 2006.

- [51] KUMAR S.P, KUMARAN S, SRINIVASA T. Structure-property correlation of precipitation hardened AZ91 magnesium alloy. *Materials Science and Technology*. 20, 835-838, 2004.
- [52] ALBITER A, LEÓN C A, DREW R A L, BEDOLLA E. Microstructure and heat-treatment response of Al-2024/TiC composites. *Materials Science and Engineering: A*. 289(1-2), 109-115, 2000.
- [53] ZHENG M.Y, WU K, KAMADO S, KOJIMA Y. Aging behavior of squeeze cast SiCw/AZ91 magnesium matrix composite. *Materials Science & Engineering*. 348, 67-75, 2003.
- [54] REYES A, BEDOLLA E, PEREZ R, CONTRERAS A. Effect of heat treatment on the mechanical and microstructural characterization of Mg-AZ91E/TiC composites. *Composite Interfaces*. 24(6), 593-609, 2017.
- [55] WINSTON R, UHLIG H. *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*. Fourth ed. A John Wiley & Sons, Inc. Hoboken Ney Jersey 2008.
- [56] JONES D.A. *Principles and Prevention of Corrosion*. Second ed. Prentice Hall, Inc. 1996.
- [57] ÁVILA J, GENESCÁ J. *Más allá de la Herrumbre*. Fondo de Cultura Económica. 1996.
- [58] VERA E. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias*. 24, 131, 2010.
- [59] ASTM G102-89. *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. 2004.
- [60] PIROTABA U. VERA E. ORTIZ C. Basic aspects in the interpretation of the diagrams of electrochemical impedance. *Dyna rev.fac.nac.minas*, 77(162), 13-19, (2009).
- [61] COTTIS R. TURGOOSE S. *Electrochemical Impedance and Noise*. Ed N. International. 1999.
- [62] ASTM G 199-09. *Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*. 2009.
- [63] MAKAR G L, KRUGER J. Corrosion of magnesium. *International Materials Reviews*. 38(3), 138-153, 1993.
- [64] SONG G, ATRENS A. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced Engineering Materials*. 5(12), 837-858, 2003.

- [65] SONG G-L, ATRENS A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 1(1), 11-33, 1999.
- [66] ZENG R-C, ZHANG J, HUANG W-J, DIETZEL W, KAINER K U, BLAWERT C, KE W. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 16, s763-s771, 2006.
- [67] FEKRY A M, TAMMAM R H. Corrosion and impedance studies on magnesium alloy in oxalate solution. *Materials Science and Engineering: B*. 176(10), 792-798, 2011.
- [68] INOUE H, SUGAHARA K, YAMAMOTO A, TSUBAKINO H. Corrosion rate of magnesium and its alloys in buffered chloride solutions. *Corrosion Science*. 44(3), 603-610, 2002.
- [69] SINGH I B, SINGH M, DAS S. A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys*. 3(2), 142-148, 2015.
- [70] PARDO A, MERINO M C, COY A E, ARRABAL R, VIEJO F, MATYKINA E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science*. 50(3), 823-834, 2008.
- [71] HIHARA L H, LATANISION R M. Corrosion of metal matrix composites. *International Materials Reviews*. 39(6), 245-264, 1994.
- [72] TRZASKOMA P P, MCCAFFERTY E, CROWE C R. Corrosion Behavior of SiC / Al Metal Matrix Composites. *Journal of The Electrochemical Society*. 130(9), 1804-1809, 1983.
- [73] ZAKARIA H M. Microstructural and corrosion behavior of Al/SiC metal matrix composites. *Ain Shams Engineering Journal*. 5(3), 831-838, 2014.
- [74] AHMAD Z, PAULETTE P T, ALEEM B J A. Mechanism of localized corrosion of aluminum–silicon carbide composites in a chloride containing environment. *Journal of Materials Science*. 35(10), 2573-2579, 2000.
- [75] SELAMAT M S B. Corrosion behavior of SiC p /6061 Al metal matrix composites in chloride solutions. *Advanced Performance Materials*. 3(2), 183-204, 1996.
- [76] FALCON L A, BEDOLLA B E, LEMUS J, LEON C, ROSALES I, GONZALEZ-RODRIGUEZ J G. Corrosion Behavior of Mg-Al/TiC Composites in NaCl Solution. *International Journal of Corrosion*. 2011, 7, 2011.

- [77] BELDJOUDI T, FIAUD C, ROBBIOLA L. Influence of Homogenization and Artificial Aging Heat Treatments on Corrosion Behavior of Mg-Al Alloys. *CORROSION*. 49(9), 738-745, 1993.
- [78] DIKICI B, GAUGALI M, TEKMEEN C. Corrosion Behavior of an Artificially Aged (T6) Al-Si-Mg-based Metal Matrix Composite. *Journal of Composite Materials*. 40(14), 1259-1269, 2006.
- [79] KIOURTSIDIS G E, SKOLIANOS S M. Pitting corrosion of artificially aged T6 AA2024/SiCp composites in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution. *Corrosion Science*. 49(6), 2711-2725, 2007.
- [80] MCINTYRE J F, CONRAD R K, GOLLEDGE S L. Technical Note: The Effect of Heat Treatment on the Pitting Behavior of SiCw/AA2124. *CORROSION*. 46(11), 902-905, 1990.
- [80] ASTM G 44-99. Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution. 2013.
- [81] ASTM GB661-12. Standard Practice for Heat Treatment of Magnesium Alloys. 2012.
- [82] JMatPro. Materials File, MgAlloy, AZ91. Thermodynamic Properties, Isoleth. Version 10 - Demo. 2017.
- [83] SALVO L, SUERY M, TOWLE D, FRIEND C.M. Age-hardening behaviour of liquid-processed 6061 alloy reinforced with particulates and short fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 27(12), 1201-1210, 1996.
- [84] DURRA I, BOURELL D.L. Influence of dislocation density and distribution on the aging behavior of 6061 Al-SiCw composites. *Acta Metallurgica et Materialia*. 38(11), 2041-2049, 1990.
- [85] CELETTO S. TEM study of continuous precipitation in Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn alloy. *Acta Materialia*. 48(8), 1775-1787, 2000.
- [86] LUNDER O, LEIN J E, AUNE T K, NISANCIOGLU K. The Role of Mg₁₇Al₁₂ Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91. *Corrosion*. 45(9), 741-748, 1989.
- [87] MATHIEU S, RAPIN C, STEINMETZ J, STEINMETZ P. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*. 45(12), 2741-2755, 2003.

- [88] CAO F.H, LEN V.H, ZHANG Z, ZHANG V.H, ZHANGX. Corrosion behavior of magnesium and its alloy in NaCl. *Russian Journal of Electrochemistry*. 43(7), 837-843, 2007.
- [89] RUHI G, MODI O.P, SINGH I.B. Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr–1Mo ferritic steel in chloride bearing environments. *Surface and Coatings Technology*. 204 (3) 359–365, 2009.
- [90] SVEDBERG L.M, ARNDT K.C, CIMA M.J. Corrosion of aluminum nitride (AlN) in aqueous cleaning solutions. *Journal of the American Ceramic Society*. 83(1), 41-46, 2000.
- [91] WEFERS K, MISRA C. Oxides and hydroxides of aluminum. Technical Paper No. 19. Alcoa, Pittsburgh, PA. 64, 1987.
- [92] ALWITT R.S. Oxides and oxides films. Vol. 4. Marcel Dekker, New York and Basel, Switzerland. 199, 1976.
- [93] BOWEN P, HIGHFIELD J.G, MOCELIN A, RING T.A. Degradation of aluminum nitride powder in an aqueous environment. *Journal of the American Ceramic Society*. 73(3), 724-728, 1990.