

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



Tesis Doctoral

**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE
ALEACIONES PULVIMETALÚRGICAS
Mg-TR-Zn CON FASES ORDENADAS DE
PERIODO LARGO (LPSO)**

SANDRA CABEZA SÁNCHEZ

DIRECTORES:
DR. GERARDO GARCÉS PLAZA
DR. PABLO PÉREZ ZUBIAUR



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

2013

Agradecimientos

Este trabajo y en general todos los logros que voy alcanzando en mi vida se los debo principalmente a mi familia. Su cariño y apoyo han moldeado en parte mi carácter, pero sobre todo han llenado de felicidad, comprensión y apoyo mis días. Las fuerzas para la última etapa me las ha dado especialmente Jose, quien ha sabido reconducir mi cabezonería y estrés hacia lo resolutivo. Gracias por llenar de bonitas experiencias este tiempo juntos. Los amigos que han estado cerca han puesto también su granito de arena durante el poco tiempo que les he podido dedicar: Pablo, Marina, Jorge, Roberto y Mavi. Los que han estado lejos han estado muy presentes gracias a la tecnología: Marta, Franziska y todos los amigos de mi tiempo de Erasmus. Las quedadas de karaoke con mis villalbinas favoritas Paula, Irene, Clara, Luci y María son el clásico que nunca falla para recargar pilas y volver al trabajo con una sonrisa.

Debo a mi grupo de investigación y al CENIM la orientación y los medios para la ejecución de mi tesis. Primero a mis directores Gerardo y Pablo, que han sido un ejemplo de trabajo y dinamismo, haciéndome ver todas las facetas de un científico desde el laboratorio hasta el despacho. A Paloma, que ha aportado un nivel más pulido a mis conocimientos con sus observaciones. Quiero agradecer a Elvira y a Judith el compartir jefes, laboratorios, congresos y experiencia juntas. A mis compis de despacho Kesman y Esther por las horas de trabajo intenso y dudas, siempre amenizadas con buena música. También a mis compañeros de departamento, comidas, y eventos varios: Edurne, Marcos, Flopi, Emilio, Maikel, Sandra, Alberto y Carmen. A Alejandro del departamento de corrosión por tener siempre la puerta abierta y ayudarnos al comienzo con la configuración de los ensayos de liberación de hidrógeno. Al equipo técnico de microscopía: Alfonso, Iñigo y Wilfredo, sin cuya buena disposición y ayuda constantes toda la caracterización de esta tesis hubiera sido inabarcable en el reducido tiempo, y especialmente a Alfonso por las horas de rock-metal. A César y a Jose Antonio por resolver todas mis dudas con el tratamiento de archivos de rayos X. A Esther y a todo el equipo de análisis químico por su colaboración. Con un cariño especial por la fuerte amistad que nos une quiero agradecerle a Sandra Carolina las charlas compartiendo una mente científica con un toque de ingenieras en el laboratorio, y por compartir la felicidad que desprende con su nueva condición de madre.

Hay un agradecimiento personal y profesional muy especial para MariCarmen, que me ayudó a ver el camino de la caracterización electroquímica, además de cederme los equipos en el instituto Eduardo Torroja para llevarla a cabo. Gracias a todo el equipo que me recibió allí por prestarme toda su ayuda y colaboración. Especialmente a Javier y a Alicia, que estuvieron muy pendientes y me enseñaron los pequeños detalles del día a día.

A mis seres queridos

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Listado de Abreviaciones y Acrónimos.....	IV
--	-----------

Capítulo 1. Introducción	1
---------------------------------	----------

1.1. El magnesio y sus aleaciones	3
1.2. Comportamiento mecánico del magnesio y sus aleaciones	4
1.3. Aplicaciones del Mg y sus aleaciones	5
1.4. Sistema Mg-(Y,TR)-Zn	9
1.5. Evaluación del comportamiento frente a la corrosión	16
Corrosión del Magnesio y sus aleaciones	16
Mecanismos de Corrosión del Magnesio	18
Formas de corrosión del Magnesio	19
Aplicaciones Biomédicas	20
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22

Capítulo 2. Motivación de la Tesis. Objetivos	27
--	-----------

1.1. Aspectos generales	29
1.2. Problemática en la adición de tierras raras	29
1.3. Estrategias propuestas	31
1.4. Objetivos	34
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

Capítulo 3. Técnicas Experimentales	37
--	-----------

3.1. Materiales y Obtención	39
3.1.1. Fusión y Colada	40
3.1.2. Obtención de polvos	41
3.1.3. Compactación de polvos	42
3.1.4. Extrusión	42

3.2. Caracterización Microestructural	45
3.2.1. Difracción de Rayos X	45
3.2.2. Microscopía	46
3.2.3. Estabilidad Térmica	47
3.4. Caracterización Mecánica	48
3.5. Comportamiento frente a la Corrosión	50
3.5.1. Ensayos electroquímicos	51
3.5.2. Ensayos de liberación de Hidrógeno	55
Tabla resumen de ensayos de corrosión	58
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
Capítulo 4. Resultados	61
4.1. Caracterización Microestructural	61
4.1.2. Aleaciones coladas	61
4.1.3. Polvos solidificados rápidamente	66
Microestructura en estado de recepción	66
Estabilidad térmica de los polvos solidificados rápidamente	69
4.1.4. Aleaciones extruidas	75
Aleación WZ21	75
Aleación WZ31	80
Aleación GZ61	84
4.2. Caracterización Mecánica	89
4.2.1. Comportamiento a temperatura ambiente	89
Superficies de fractura a temperatura ambiente	91
4.2.2. Comportamiento a alta temperatura	94
Influencia de la temperatura de ensayo	94
Aleación WZ21	95
Aleación WZ31	98
Aleación GZ61	101
Influencia de la velocidad de deformación	104
Aleación WZ21	104
Aleación WZ31	109
Aleación GZ61	113
Consideraciones generales sobre las tres aleaciones	117
Caracterización de las muestras ensayadas	118
4.3. Comportamiento frente a Corrosión	125
4.3.1 Caracterización en 0.1M NaCl	125
Aleación WZ21	125
Aleación WZ31	142
Aleación GZ61	152

4.3.2 Caracterización en PBS	166
Aleación WZ21	166
Aleación WZ31	178
Aleación GZ61	188
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	198
Capítulo 5. Discusión	199
5.1. Caracterización Microestructural	201
5.1.1. Aleaciones WZ	201
5.1.2 Aleación GZ61	203
5.2. Caracterización Mecánica	205
5.2.1. Resistencia mecánica a baja temperatura	205
5.2.2. Superplasticidad	209
Aleaciones WZ	210
Aleación GZ61	211
Consideraciones generales sobre la tensión umbral y el DFG para todas las aleaciones	212
5.3. Comportamiento frente a la Corrosión	216
5.3.1. Comparativa y validez de las técnicas experimentales	216
5.3.2. Mecanismo de corrosión	221
Observaciones en 0.1M de NaCl	221
Observaciones en PBS	222
Modelo propuesto	223
5.3.3. Comportamiento en la solución 0.1M NaCl	224
Comparativa de aleaciones en liberación de hidrógeno	224
Influencia de la composición y de la microestructura	226
5.3.4. Comportamiento en la solución PBS	229
Comparativa de aleaciones en liberación de hidrógeno	229
Influencia de la composición y de la microestructura	230
Consideraciones generales sobre el comportamiento frente a la corrosión de todas las aleaciones	234
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	235
Capítulo 6. Conclusiones	241
Summary	245

LISTADO DE ABREVIACIONES Y ACRÓNIMOS

AC – Corriente alterna.

at – atómico.

BG – Borde de Grano.

C – Capacitancia.

CENIM – Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

CSIC – Centro Superior de Investigaciones Científicas.

DFG – Deslizamiento en frontera de grano.

DC – Corriente continua.

DRX – Difractograma de rayos X.

DSA – Dynamic strain aging. Envejecimiento por deformación dinámica.

E – Potencial.

E_{corr} – Potencial de corrosión.

ECAE - Equal Channel Angular Extrusion. Extrusión por canal angular.

ECAP - Equal Channel Angular Pressing. Extrusión angular.

EDS –Energy dispersive spectroscopy. Microanálisis por dispersión de energía.

HPT - High-pressure torsión. Torsión de gran presión.

i – Densidad de corriente.

i_{corr} – Densidad de corrosión.

JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

m – Exponente de sensibilidad a la velocidad de deformación.

MEB – Microscopía electrónica de barrido.

MET – Microscopía electrónica de transmisión.

n – Exponente de la tensión.

Índice

NACE – National Association of Corrosion Engineers.

OCP – Open circuit potencial. Potencial en circuito abierto.

PBS – Phosphate buffered solution. Solución tampón.

PIB – Producto interior bruto.

PM – Pulvimetalurgia, pulvimetalúrgico.

R_p – Resistencia a la polarización.

RS – Rapid solidified. Solidificación rápida

R_Ω – Caída óhmica.

SBF – simulated body fluid. Fluido de simulación corporal.

SCC – Stress Corrosion Cracking. Corrosión bajo tensión.

SR – Severe rolling. Laminación severa.

TG – Tamaño de grano.

UTS – Ultimate tensile strength. Resistencia máxima.

wt – masa.

z – Impedancia

.

Capítulo 1

Introducción

1.1 EL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

Una de las principales razones por las que la investigación y el desarrollo de aleaciones de magnesio se han visto impulsados desde finales de la década de los 90 ha sido la creciente concienciación social de la necesidad de ahorrar energía y de reciclar. El hecho de que las normativas medioambientales relativas al nivel de las emisiones de gases contaminantes que pueden liberar los medios de transporte sean cada vez más restrictivas, ha motivado que el sector aeronáutico y automovilístico se hayan visto obligados a reducir el peso de los componentes al emplear materiales cada vez más ligeros, que han permitido fabricar motores mucho más eficientes. La baja densidad del magnesio (1.7 gcm^{-3}), $2/3$ la del aluminio y $1/4$ la del hierro[1], es entre todas sus propiedades (ver Tabla 1.1) aquella que lo convierte en el material metálico estructural con una mejor relación resistencia/masa. Es por ello que ha atraído el interés de diversas industrias del campo aeroespacial, de las telecomunicaciones o del transporte, donde su empleo se encuentra en pleno auge.

Tabla 1.1. Propiedades generales del magnesio puro[1].

Densidad a T_{ambiente}	1.738 gcm^{-3}
Densidad a $T_{\text{fusión}}$	1.584 gcm^{-3}
Radio atómico	150 pm
Módulo de Young	45 GPa
Tensión de rotura	80-180 MPa
Deformación a rotura	1-12%
Resistencia a tracción (extruido)	165-205 MPa
Resistencia a tracción (laminado)	180-220 MPa
Temperatura de fusión	$650 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Temperatura de ebullición	$1090 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Capacidad específica térmica	$1.05 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Calor de fusión	195 kJkg^{-1}
Coefficiente de expansión lineal	$26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Contracción (durante el cambio de estado líquido-sólido)	4.20%
Contracción (durante el enfriamiento en estado sólido)	5%
Conductividad eléctrica específica a temperatura ambiente	$22.4 \text{ m}\Omega^{-1}\text{mm}^{-2}$
Potencial normal	-2.37 V
Presión de vapor (a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	189 kPa

Su estructura cristalina es hexagonal compacta, con una relación axial c/a de 1.62, muy cercana a la ideal de empaquetamiento (1.61). El magnesio es el octavo elemento más abundante sobre la tierra, pudiéndose encontrar en grandes yacimientos minerales o disuelto en el agua marina. Sus principales minerales son la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la magnesita (MgCO_3) y la carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). El magnesio se obtiene por dos métodos diferentes. En el primero se reduce el mineral en hornos eléctricos con carburo de calcio u otros reductores. En el segundo, el metal se obtiene en dos fases: cloración del mineral y electrólisis del cloruro fundido a $700\text{ }^\circ\text{C}$. El metal se acumula en la superficie del baño y el cloro desprendido se recoge y se aprovecha nuevamente en la etapa de cloración.

Otras características atractivas del magnesio y sus aleaciones son su relativamente alta conductividad térmica y eléctrica, que no son magnéticas, su capacidad de apantallar los campos electromagnéticos, la buena capacidad de amortiguamiento y el no presentar problemas de toxicidad.

Entre sus principales inconvenientes, que han limitado su uso en la industria aeronáutica y del transporte en general, hay que mencionar la baja resistencia a la corrosión, limitada resistencia mecánica, especialmente a alta temperatura, y su inflamabilidad.

1.2 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

Desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, las aleaciones de magnesio presentan inicialmente limitaciones significativas. Su resistencia mecánica es la menor entre todos los materiales metálicos estructurales (Figura 1.1). No obstante, al dividirla por su densidad para calcular su valor específico se aproxima a la de otros metales estructurales. Su estructura cristalina hexagonal compacta, con escasos sistemas de deslizamiento a baja temperatura, dificulta su conformado en frío debido a su baja ductilidad a temperatura ambiente. Asimismo, la resistencia mecánica y resistencia a la fluencia caen abruptamente por encima de $150\text{ }^\circ\text{C}$ en las aleaciones comerciales más comunes (familias AZ, AM o AS) y a temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en las aleaciones más resistentes (familia WE). Tal ablandamiento es causado por la activación de numerosos sistemas de deslizamiento que junto a la activación de otros procesos como el deslizamiento de fronteras de grano y la recristalización dinámica contribuyen a aumentar la ductilidad de estas aleaciones a expensas de una pérdida acusada de resistencia mecánica.

Por ello, en los últimos años se ha ejercido una gran actividad investigadora encaminada al diseño y desarrollo de nuevas aleaciones de magnesio más resistentes a alta temperatura.

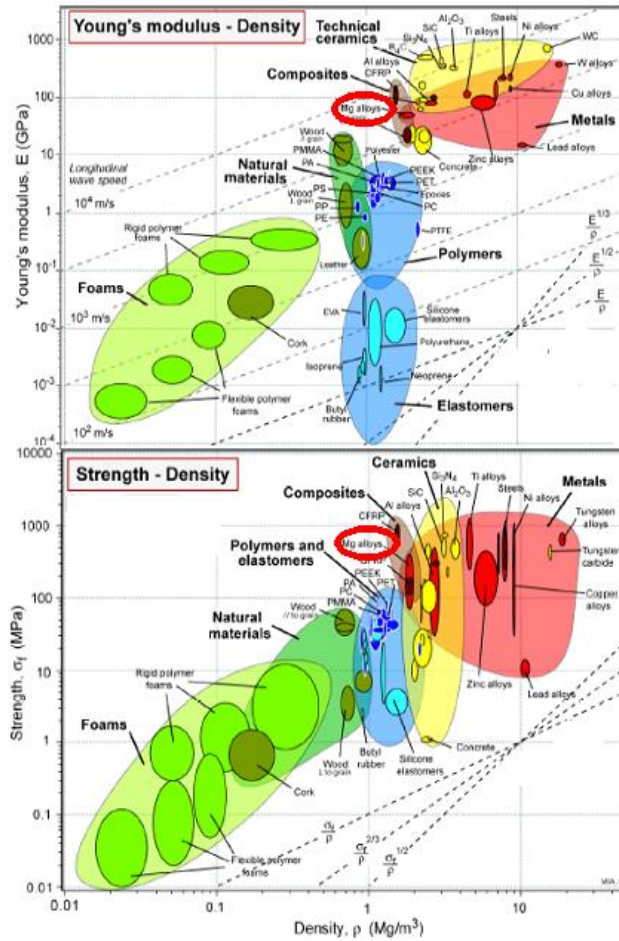


Figura 1.1. Mapas de Ashby del módulo de Young y resistencia mecánica de diversos materiales en función de la densidad (magnesio señalado con círculo rojo).

1.3 APLICACIONES DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

Las aleaciones de magnesio que se han empleado tradicionalmente en la industria aeroespacial y del transporte, así como en componentes electrónicos, están basadas en el sistema binario Mg-Al, como la aleación AZ91D (Mg-9%Al-0,7%Zn), la AM50A (Mg-5%Al-0,4%Mn) o la AM60B (Mg-6%Al-0,4%Mn). Todas ellas poseen unas aceptables propiedades mecánicas a temperatura ambiente y de resistencia a la corrosión[2]. Este factor unido a la excelente colabilidad que proporciona las adiciones de aluminio, las han convertido en idóneas para la fabricación en la industria del automóvil mediante moldeo por inyección a alta presión de piezas con bajos requerimientos mecánicos como por ejemplo el volante, la estructura del asiento, pedales o carcasas (Figura 1.2). Su escasa resistencia a la fluencia a temperaturas superiores a 125 °C ha impedido su utilización en aplicaciones a temperaturas intermedias donde se requiere un cierto grado de resistencia a la fluencia.

La extensión del empleo de aleaciones de magnesio en la fabricación de componentes del motor necesita soportar los esfuerzos a los que se verán requeridas en las condiciones de servicio ya que, por ejemplo, la caja automática de transmisión en un vehículo puede alcanzar 175 °C, el bloque del motor 200 °C y los pistones 300 °C. Por tanto, los requisitos necesarios que han de satisfacer estas aleaciones es que puedan trabajar a temperaturas comprendidas entre 150 y 200 °C a tensiones comprendidas entre 50 y 70 MPa[3]. Estas exigencias han impulsado la investigación y el desarrollo de nuevas aleaciones de magnesio con buenas propiedades mecánicas a temperaturas intermedias y altas, como lo demuestra el ingente número de artículos publicados desde el año 2003 dedicados al desarrollo de aleaciones de magnesio resistentes a la fluencia[4-9].

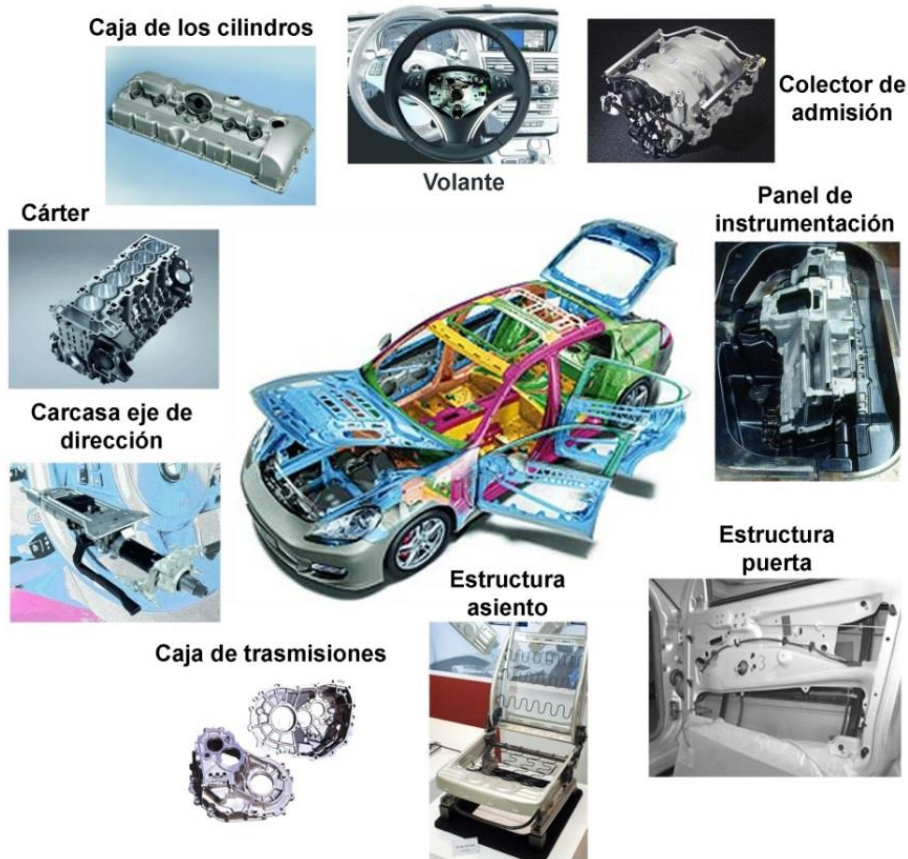


Figura 1.2. Ejemplos de aplicaciones de las aleaciones de magnesio en automoción.

En el sector aeronáutico la aplicación del magnesio se remonta a la Segunda Guerra Mundial, cuando se diseñaron prototipos experimentales de aviones como los estadounidenses Northon XP-56 y XP-79, cuya estructura y revestimiento eran de magnesio. También los alemanes utilizaron placas de magnesio para el revestimiento del Focke-Wulf Fw 200 Condor de largo alcance, y otras muchas aeronaves como los Messerschmitt ME109 y Me110, el Focke-Wulf FW190 o los Junkers JU88 Stuka y JU87 emplearon magnesio de forja en sus motores. No obstante, los problemas de corrosión e inflamabilidad del magnesio frenaron esta tendencia. En la actualidad, el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones coladas de alta pureza han mejorado y se han incrementado sus propiedades mecánicas. Así se encuentran aplicaciones de las aleaciones AZ92, ZE41, WE43 y QE22 en bloques de transmisión y cajas de cambios de helicópteros (Figura 1.3a-d), en motores (Figura 1.3e) e incluso en cazas como los F-16, F-22 y F-35[10].

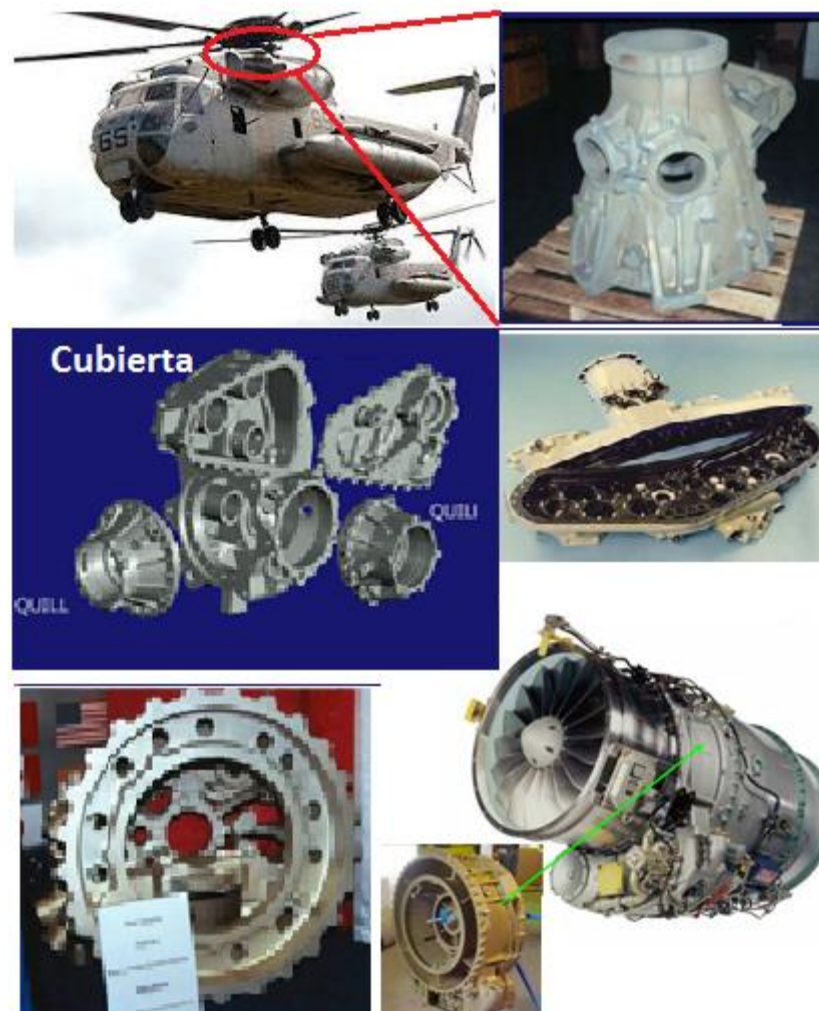


Figura 1.3. Aplicaciones actuales de las aleaciones de magnesio en el sector aeronáutico (a) Bloque de transmisión de AZ91 en un Sikorsky CH53D, (b) cubierta del sistema reductor de ZE41 en el Chinook CH47, (c) caja de cambios de EZ33A del motor RollsRoyce RB211, (d) pieza del sistema reductor de WZ43 en el Bell Augusta 609 y (e) cubierta de ZE41 en el turbofan Pratt and Whitney PW535[10].

Debido a su alta capacidad de amortiguamiento, el magnesio puede incorporarse en aplicaciones dentro del deporte de élite, como el ciclismo (Figura 1.4)[11]. Además es importante mencionar que el magnesio presenta un apantallamiento de los campos electromagnéticos, por lo que se está empleando masivamente en la fabricación de carcasas de componentes electrónicos como los teléfonos móviles y ordenadores portátiles (Figura1.5).



Figura 1.4. Cuadro de bicicleta de aleación de magnesio.



Figura 1.5. Carcasas de dispositivos electrónicos fabricados con aleaciones de magnesio mediante inyección a alta presión.

Por último, el espectacular auge en eficiencia experimentada por las celdas de combustible en la última década ha impulsado de forma notable la investigación en la acumulación de H₂. La aplicación de este tipo de dispositivos a la industria del automóvil está en fase avanzada, con previsión de su uso en vehículos de serie dentro de pocos años. Dado su carácter móvil, estos sistemas precisan de una fuente de H₂ altamente eficaz. La solución del problema de cómo acumular H₂ de forma eficiente, es, por tanto, de gran importancia. Hay cierta unanimidad en que la acumulación de H₂ en hidruros metálicos es el método más eficiente. Estos compuestos ofrecen, ante todo, seguridad en relación con los peligros inherentes a la combustión del hidrógeno, así como la mejor densidad volumétrica de H y una completa reversibilidad. El candidato ideal es el hidruro de magnesio (MgH₂), un compuesto abundante, de bajo coste económico y ligero, capaz de albergar 7.6% de hidrogeno en peso[12].

1.4 SISTEMA Mg-(Y,TR)-Zn

Dentro del diseño de aleaciones de magnesio de alta resistencia, los procedimientos seguidos se basan, fundamentalmente, en conseguir un control de la microestructura. Una de las opciones más eficientes es el control de la composición mediante la adición en proporciones adecuadas de ciertos elementos aleantes. Así se han desarrollado diferentes familias de aleaciones como las pertenecientes a los sistemas Mg-Al-Si, Mg-Al-Mn, Mg-Al-TR, Mg-Al-Ca, Mg-Zn-Zr, Mg-Y-TR, Mg-TR-Ag, Mg-Y-TR o Mg-Sc-TR[13,14] (Figura 1.6).

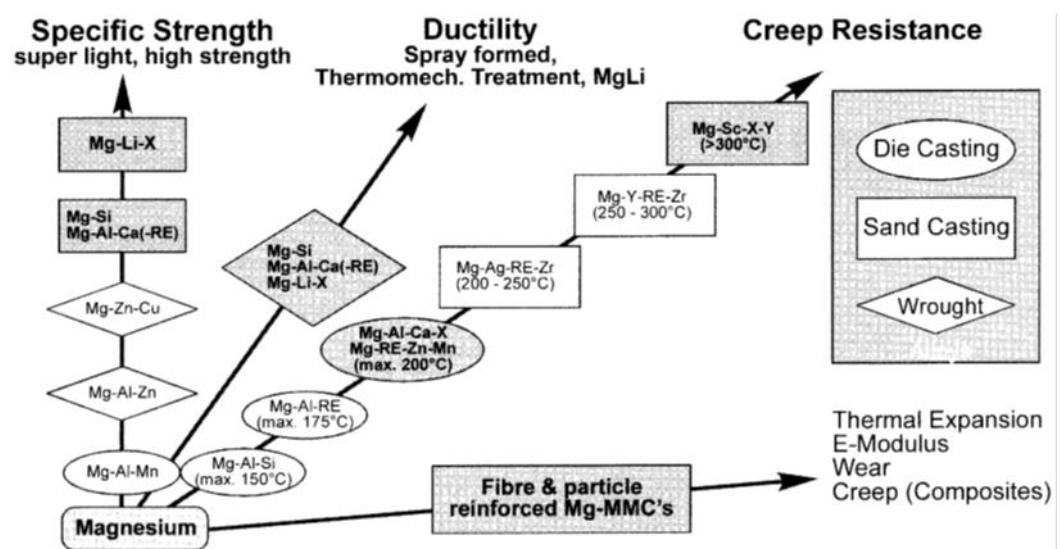


Figura 1.6. Mapa de diseño de aleaciones de magnesio[13].

Sin embargo, los valores del límite elástico a temperatura ambiente no superan los 250 MPa y por encima de 100 °C la resistencia disminuye notablemente, salvo en el caso de las aleaciones con adiciones de tierras raras, que mantienen valores relativamente altos hasta 200 °C por la formación de precipitados estables a alta temperatura. La Figura 1.7 muestra la secuencia de precipitación en diferentes sistemas binarios, ternarios y cuaternarios Mg-TR recogidas en un trabajo de revisión reciente[15]. Además, la adición de tierras raras mejora la ductilidad a baja temperatura de las aleaciones de magnesio, que ha sido atribuido a la disminución de la energía de falta de apilamiento[16].

En la última década ha habido un gran interés en el desarrollo y estudio de aleaciones de los sistemas Mg-MT-Y y Mg-MT-Y-TR (MT=Ni, Cu o Zn y TR=La, Ce, Nd, Gd). Se ha comprobado que la combinación de un metal de transición con una tierra rara y/o el itrio da lugar a un incremento significativo de los valores de límite elástico[17-23]. Incluso, es posible la generación de estructuras amorfas controlando la velocidad de solidificación[24-26].

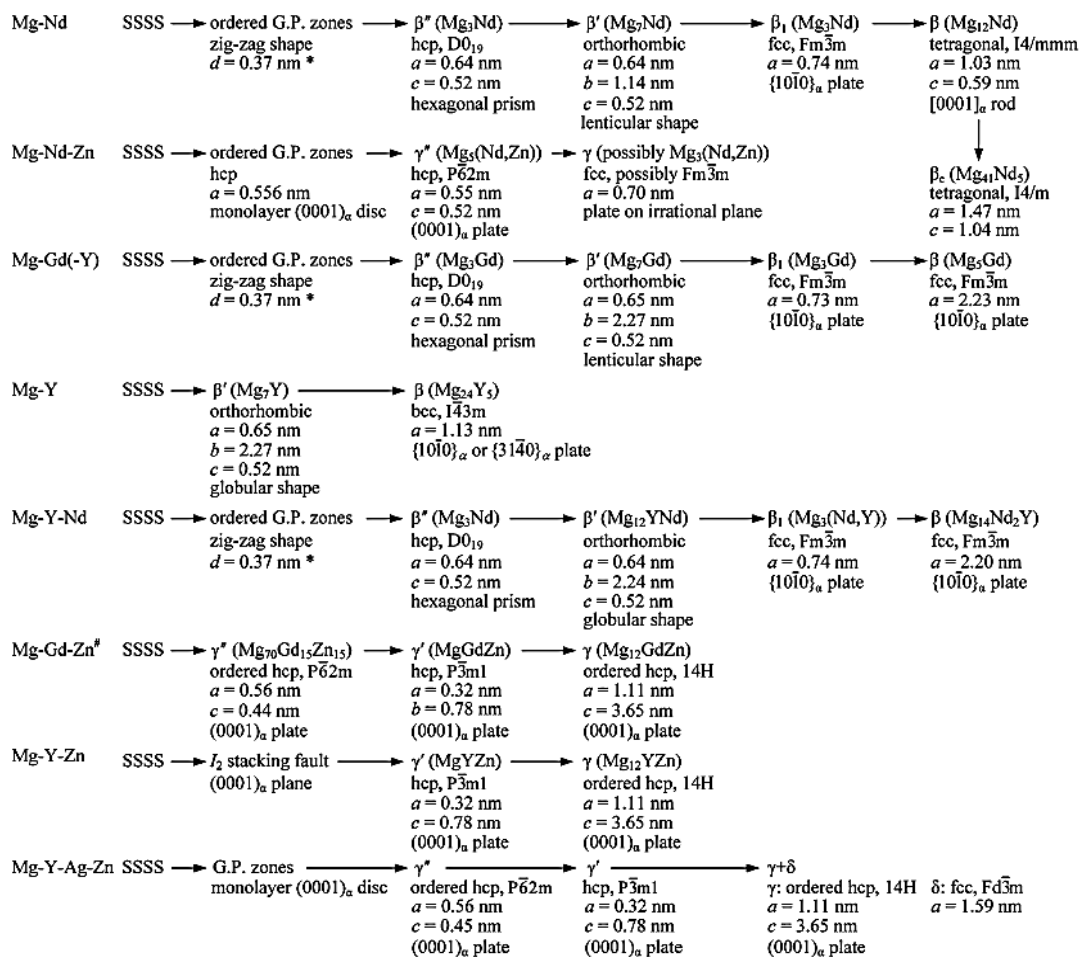


Figura 1.7. Secuencias de precipitación para distintos sistemas binarios y ternarios de magnesio y tierras raras[15].

Dentro de este grupo de aleaciones, los sistemas Mg-Zn-Y y Mg-Zn-TR son los que presentan mejores propiedades mecánicas[27-29] debido al endurecimiento inducido por la formación de fases intermetálicas duras Mg-TR, estructuras ordenadas con apilamiento de periodo largo (Long Period Stacking Ordered, LPSO) o fases cuasicristalinas estables a alta temperatura. Además, el itrio o el gadolinio contribuyen aún más a aumentar la resistencia mecánica del magnesio a través de dos mecanismos: refuerzo por solución sólida y/o precipitación de diversas fases Mg-Y o Mg-Gd (β'' , β' o β)[30-33]. También, la sustitución parcial del itrio por una tierra rara produce un endurecimiento adicional debido a la formación de las fases intermetálicas $Mg_{17}TR_2$ o $Mg_{12}TR$ [34,35].

Durante la solidificación de las aleaciones Mg-Zn-(Y,Gd), lo primero que solidifica es la fase α -Mg formando dendritas, de modo que el líquido remanente se va enriqueciendo en cinc y en itrio o gadolinio. Dependiendo de la concentración de estos elementos, se han descrito en la bibliografía diferentes fases en el espacio interdendrítico tales como:

- la fase cuasicristalina I (Icosaédrica)[36-38],
- la fase W ($Mg_3Y_2Zn_3$ -CCC)[39],
- fases de Laves[36,38],
- fases intermetálicas Mg_xGd ($x=3, 5$ o 7)[40,41] o
- la fase ordenada de largo periodo (LPSO)[42,43].

A título de ejemplo, la Figura 1.8 muestra el diagrama a temperatura ambiente de coexistencia de las fases anteriormente citadas en el sistema Mg-Zn-Y, mientras que la Tabla 1.II se recogen la composición y estructura cristalina de cada una de ellas. Está bien establecido que la presencia y coexistencia de estas fases depende de la relación atómica Zn/Y presente en la composición de la aleación.

Desde el punto de vista de propiedades mecánicas, las aleaciones de magnesio con fase I y con fases LPSO son las más interesantes. La fase I tiene una estructura cuasicristalina icosaédrica. Se ha descrito la formación de esta fase en el sistema Mg-Zn-TR con adiciones de Y, Gd, Ho, Er, Sm o Dy[44-47]. Sus principales características son su elevada dureza, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de fricción y baja energía interfacial[48,49]. Debido a la baja energía interfacial de esta fase cuasicristalina, la interfase entre la matriz de magnesio y la fase I es muy efectiva para inhibir el movimiento de las dislocaciones cuando está en el interior del grano[50-52]. Controlando la velocidad de solidificación es posible conseguir una estructura de colada con una distribución fina y uniforme de la fase I en la matriz de magnesio. Durante el posterior procesado termomecánico, la fase I se fractura, ancla las fronteras de grano y dificulta el crecimiento de grano, de tal modo que se pueden procesar aleaciones con tamaños de granos en el rango del ultrafino (inferiores a $1 \mu m$) y límites elásticos superiores a 400 MPa[53].

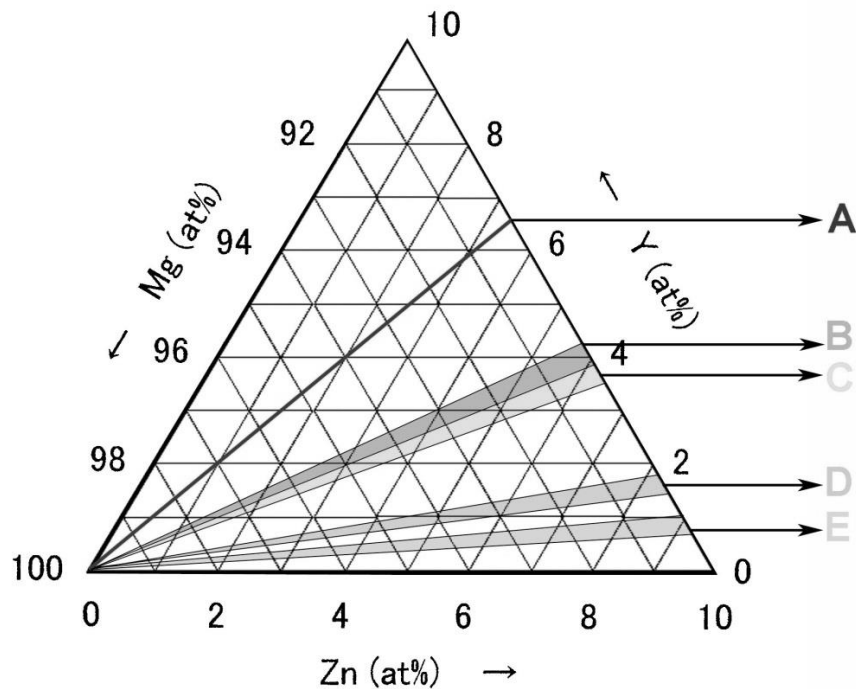


Figura 1.8. Campos de existencia y coexistencia a temperatura ambiente de las diferentes fases del sistema Mg-Y-Zn, en la región rica en magnesio.

Tabla 1.II. Fases coexistentes en el sistema Mg-Y-Zn en función de la relación atómica de concentraciones cinc/itrio.

	$\sim\text{Zn/Y}$	Fases
A	0.5	$\alpha\text{-Mg} + \text{LPSO}$
B	1.5-2	$\alpha\text{-Mg} + \text{W} (\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3\text{-CCC})$
C	2-2.5	$\alpha\text{-Mg} + \text{I} (\text{Mg}_3\text{YZn}_6\text{-Icosaédrica}) + \text{W}$
D	5-7	$\alpha\text{-Mg} + \text{I}$
E	10	$\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_7\text{Zn}_3 (\text{Ortorrónica})$

Por otra parte, la resistencia mecánica de aleaciones Mg-Zn-(Y,TR) que contienen fases LPSO llega a ser superior, incluso, a la de algunas aleaciones de aluminio utilizadas en la actualidad en la industria del transporte. La fase LPSO es una solución sólida de itrio y cinc en magnesio en la que estos átomos se disponen periódicamente en los planos basales del magnesio a fin de reducir la distorsión que introducen en la red cristalina del magnesio, dando lugar a una estructura ordenada. Kawamura y colaboradores evaluaron que la adición de elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras (Y, La, Ce, Pr, Sm, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Tb, Tm y Yb) conducía a la formación de la fase LPSO[19] y descubrieron que la fase LPSO aparecía con las adiciones de Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tb y Tm.

Por el contrario, las adiciones de La, Ce, Pr, Nd, Sm y Yb estabilizaban fases intermetálicas. Para que se forme la fase LPSO se debe cumplir que la tierra rara tenga una entalpía de mezcla negativa para los pares Mg-TR y Zn-TR, una estructura hexagonal compacta a temperatura ambiente, un límite de solubilidad de la tierra rara en magnesio superior al 3.5 % at. y una relación de tamaños atómicos entre la tierra rara y el magnesio superior al 8 % at. Algunos autores clasifican las aleaciones de magnesio con fases LPSO en dos tipos. En las aleaciones Tipo I, que incluyen las Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Dy, Mg-Zn-Ho, Mg-Zn-Er y Mg-Zn-Tm, la fase LPSO aparece como una segunda fase durante la solidificación. En las aleaciones Tipo II, como la Mg-Zn-Gd o Mg-Zn-Tb, la fase LPSO precipita directamente desde una solución sólida sobresaturada de magnesio después de un recocido a alta temperatura.

Los estudios llevados a cabo para establecer la estructura cristalina de la fase LPSO, principalmente mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, han conducido a la identificación de diferentes empaquetamientos, diferenciándose las estructuras 10H, 14H, 18R y 24R[32,54-57], en las que la letra H y R designan el tipo de red hexagonal y romboédrica, respectivamente. Las estructuras LPSO comúnmente observadas son la 18R y 14H, siendo la primera típica de estructuras de colada y la segunda en muestras tratadas térmicamente a temperaturas superiores a 400 °C[58]. Zhu y colaboradores[58] han descrito con detalle ambas estructuras (Figura 1.9 para la estructura cristalográfica 18R y para la estructura 14H).

A diferencia de lo propuesto en estudios anteriores, en los que la estructura 18R se describía como una estructura hexagonal ($a=0.321$ nm, $c=4.86$ nm) con una secuencia de apilamiento ACBCBCBACACACBABABA, en este caso, queda definida como una estructura monoclinica centrada en el cuerpo ($a=1.112$ nm, $b=1.926$ nm, $c=4.689$ nm, $\beta=83,25^\circ$) formada por tres bloques de secuencias de apilamiento ABCA, CABC y BCAB, separados por dos capas de magnesio. Los átomos de itrio y cinc están ordenados en las dos capas centrales de cada bloque (Figura 1.9 a). La relación de orientación entre la estructura 18R y la matriz de magnesio es $(001)_{18R} // (0001)_{Mg}$ y $[010]_{18R} // \langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle_{Mg}$. Por último, es importante destacar que los tres bloques están dispuestos en la misma dirección de cizalla, con un ángulo de 6.75° respecto a la matriz de magnesio (Figura 1.8 b), por lo que la energía de cizalla resultante es distinta de cero. Esta estructura no es termodinámicamente estable y durante tratamientos térmicos prolongados o tratamientos termomecánicos es gradualmente reemplazada por la estructura 14H. La fase con estructura 14H es hexagonal ($a=1.112$ nm, $c=3.647$ nm) y está constituida por dos bloques con secuencias de apilamiento ABCA y ACBA separados por tres láminas de magnesio (Figura 1.9d). La relación de orientación de la estructura 14H y la matriz de magnesio es $(0001)_{14H} // (0001)_{Mg}$ y $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{14H} // \langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle_{Mg}$. En este caso, la orientación de cizalla de los bloques es opuesta, con lo que la estructura es termodinámicamente más estable.

La transformación de la estructura 18R a la 14H implica la formación de faltas de apilamiento en la estructura 18R y el deslizamiento cooperativo de dislocaciones parciales tipo Shockley[59]. Necesariamente esta transformación requiere la segregación difusional de átomos de Y o TR y Zn, proceso que controla la velocidad de la transformación.

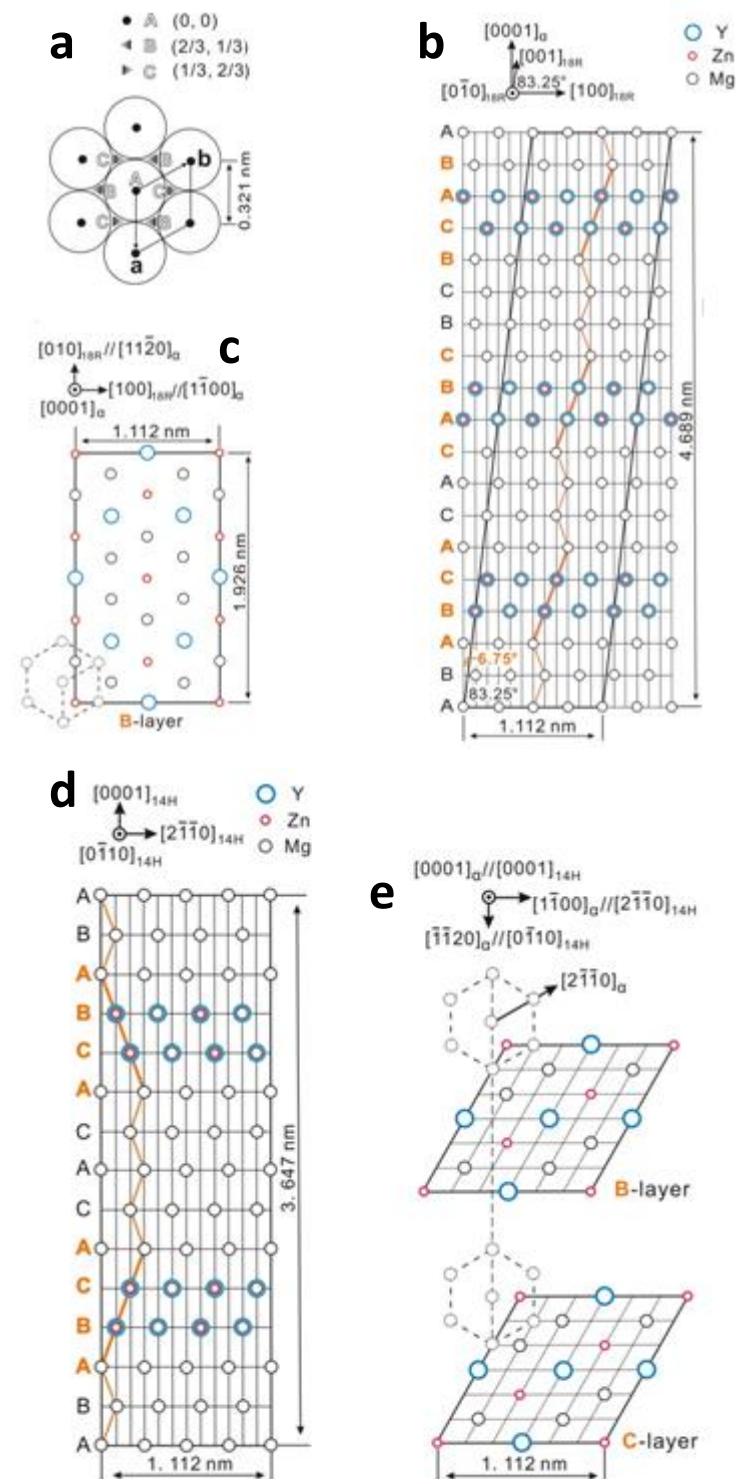


Figura 1.9. Modelos atómicos de las celdas unidad de las fases 18R (a,b,c) y 14H (d,e), con sus relaciones de orientación con la matriz de Magnesio: (a) Tres posiciones distintas de los planos de empaquetamiento compacto,(b) celda unidad 18R vista a lo largo de la dirección [0001],(c) ordenación de los átomos en la unidad repetitiva más pequeña para la capa B[36],(d) celda unidad 14H vista a lo largo de la dirección [0001] y (e) ordenación de los átomos en la unidad repetitiva más pequeña para las capas B y C[57].

Muy recientemente, Egusa y Abe[60] han estudiado con profundidad el orden químico de las láminas enriquecidas de cinc y tierra rara. Las estructuras LPSO son faltas de apilamiento derivadas de una estructura hexagonal compacta donde la distribución de Zn/TR están restringidas cada cuatro capas atómicas empaquetadas que forman una estructura local cúbica centrada en las caras (ccc) (es decir un apilamiento local ABCA). Los grupos espaciales de la estructura 18R y 14H son $C2/m$ o $P3112$ y $P63/mcm$, respectivamente. El orden químico viene representado por clusters de Zn_6RE_8 embebidos en la laminas ccc con una estructura de corto alcance tipo $L1_2$ (Figura 1.10).

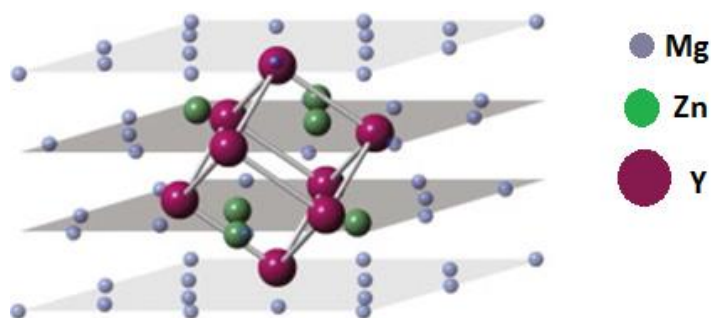


Figura 1.10. Orden químico de la estructura LPSO propuesto por Egusa y Abe[60].

Los primeros resultados presentando valores de propiedades mecánicas fueron publicados por Inoue y sus colaboradores en la aleación $Mg_{97}Y_2Zn_1$ (% at.) procesada por una ruta pulvimetalúrgica[29]. Esta aleación presentaba a temperatura ambiente valores de límite elástico de 610 MPa con alargamientos del 5 %. Estas excelentes propiedades mecánicas fueron atribuidas al efecto combinado de un tamaño de grano fino, la presencia de finas partículas de $Mg_{24}Y_5$ homogéneamente distribuidas en la matriz de magnesio y a la presencia de una nueva fase con una estructura ordenada de periodo largo (LPSO). A partir del trabajo de Inoue y colaboradores, el interés por el desarrollo de aleaciones en las que está presente esta nueva fase ha ido creciendo y han sido numerosos los grupos de investigación dedicados al estudio de la estructura cristalográfica de la fase LPSO y de su influencia en las propiedades mecánicas.

La mayor parte de los estudios han tratado de clarificar cómo afectaba el procesado termomecánico en las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio que contienen fases LPSO. Gran parte de la atención ha sido dedicada a materiales preparados por colada y post-procesados por distintas rutas termomecánicas como extrusión[57,58,61-65], laminación[66], extrusión por canal angular ECAE (Equal Channel Angular Extrusion)[67] o procesado por fricción batida[68]. Los mejores resultados se han obtenido en el caso de aleaciones extruidas a bajas temperaturas y bajas velocidades de extrusión. La microestructura de extrusión se caracteriza por largas fibras de fase LPSO embebidas en una matriz de magnesio. La matriz de magnesio presenta una estructura de grano bimodal de granos recristalizados dinámicamente inferiores a $1 \mu m$ y granos

gruesos alargados sin recrystalizar orientados con sus planos basales paralelos a la dirección de extrusión. La activación del deslizamiento basal en estos últimos granos cuando se ensayan en tracción es muy difícil dada su orientación cristalográfica. Por otro lado, el endurecimiento producido por la fase LPSO proviene de un fenómeno de transferencia de carga típico de los materiales compuestos ya que el módulo de Young de la fase LPSO es superior al del magnesio (alrededor de 100 GPa)[65]. Oñorbe y colaboradores han demostrado el endurecimiento por transferencia de carga mediante técnicas de difracción durante ensayos mecánicos in-situ[69].

1.5 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

En el pasado, accidentes como los del puente Silver en 1967 (Ohio) y del avión Aloha Airlines en 1988 (Hawaii) pusieron de manifiesto los drásticos efectos de la corrosión en estructuras metálicas. Las pérdidas económicas derivadas de los problemas de la corrosión son muy significativos, tal y como presenta un informe que hizo público la National Association of Corrosion Engineers (NACE)[70]. Este informe detalla que en EE.UU los costes por corrosión ascendieron al 3.1% de su producto interior bruto en 1998 (276 billones de dólares americanos).

1.5.1 Corrosión del Magnesio y sus aleaciones

El magnesio es el metal más electronegativo de todos los metales usados como materiales estructurales, razón por la cual se emplea incluso como ánodo de sacrificio (Figura 1.11). A 25 °C, el magnesio (Mg^{2+}/Mg) presenta un potencial estándar de -2.37 voltios[71].

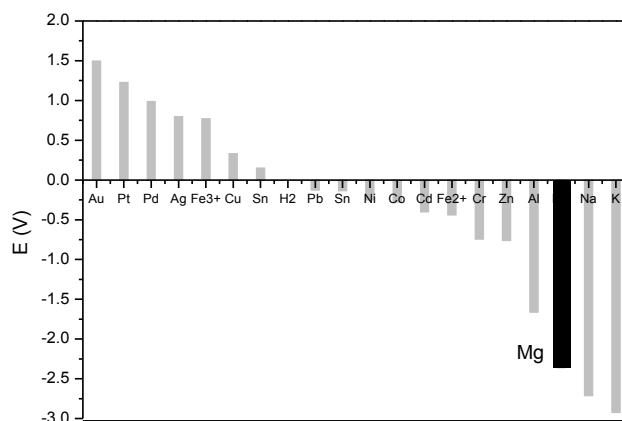


Figura 1.11. Potenciales normales de los pares galvánicos de los metales más comunes a 25 °C respecto al electrodo normal de hidrógeno. Serie electroquímica[71].

Desde el punto de vista de la corrosión, factores como la composición de la aleación, presencia de impurezas metálicas, microestructura, tensiones internas, naturaleza de la atmósfera y temperatura, influyen notablemente en su baja resistencia[72]. Ésta es especialmente baja cuando la aleación contiene impurezas metálicas y/o está expuesta en atmósferas que contienen especies electrolíticas agresivas como los iones cloro (Cl^-). Las segundas fases e impurezas actúan como zonas catódicas, creando pares galvánicos con la matriz de magnesio, con lo que aumentan la velocidad de corrosión. Las impurezas, principalmente hierro, níquel, cobre y cobalto[73], pueden llegar a acelerar la corrosión hasta en 100 veces si su concentración excede las tolerancias[74].

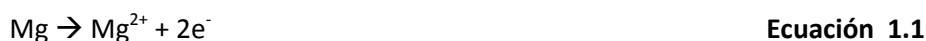
En los años 80, se avanzó en el desarrollo de aleaciones de magnesio más resistentes a la corrosión, rebajando en los productos colados la concentración de impurezas de elementos pesados y añadiendo ciertos elementos de aleación como el aluminio, zinc o manganeso[75-78]. En los últimos años, la mejora de los procesos de colada ha permitido disponer en la actualidad de aleaciones más limpias cuya resistencia a la corrosión es notablemente superior. Además, los procesos de obtención de las aleaciones por solidificación rápida han demostrado ser muy efectivos frente a la corrosión por dos razones: i) El ataque es más uniforme que en las aleaciones coladas[79] y ii) los productos de corrosión generan capas más compactas y estables[80,81].

El comportamiento frente a la corrosión de aleaciones que contienen adiciones de tierras raras[82] que forman precipitados o fases está siendo objeto de un amplio estudio por su interés tecnológico, especialmente en los sistemas Mg-Y y Mg-(Y,TR)-Zn. Se ha comprobado que el itrio puede desempeñar una función doble sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio: (i) cuando se encuentra en solución sólida en la matriz de magnesio en cantidad suficiente favorece la aparición de una capa de óxido protectora de Y_2O_3 y (ii) cuando forma fases intermetálicas aumenta la corrosión galvánica respecto de la matriz debido a su carácter marcadamente catódico, tal y como se ha comprobado para las fases Mg-Y[83-90]. Este efecto es extrapolable a las aleaciones rápidamente solidificadas, entre ellas las obtenidas por pulvimetalurgia, que desarrollan capas de productos de corrosión más estables a causa de la distribución homogénea de segundas fases y el refinamiento del grano[91-94]. Para este tipo de procesado en particular se ha constatado que cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento menor es la velocidad de corrosión, tanto en incubación como en propagación filiforme[94].

La fase LPSO presente en los sistemas Mg-(Y,TR)-Zn posee un efecto perjudicial sobre la resistencia a corrosión, ya que su estructura de planos alternados ricos en aleantes (ver Figura 1.8) promueve la corrosión galvánica[95].

Mecanismos de corrosión del Magnesio

El magnesio en soluciones acuosas reacciona electroquímicamente con el agua formando una pila, cuyas reacciones anódica (Ecuación 1.1) y catódica (Ecuación 1.2) dan lugar a la reacción global de corrosión de la Ecuación 1.3:



Estas reacciones se ilustran en el esquema de la Figura 1.12[96], donde M representa el metal, en este caso el magnesio. Puesto que en las aleaciones de magnesio este elemento es el principal componente disuelto, ocurren las mismas reacciones RED-OX mostradas en la figura[97,98].

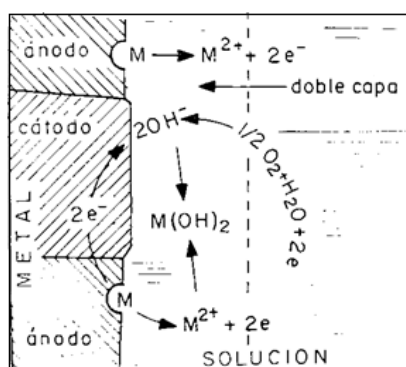


Figura 1.12. Esquema de la pila formada por un metal en disolución acuosa[96].

El equilibrio termodinámico del sistema Mg-H₂O a 25 °C se presenta en el diagrama de Pourbaix de la Figura 1.13[99]. En la gráfica se representa la zona de estabilidad del agua entre dos líneas discontinuas. Dependiendo del valor que toma el pH y el potencial pueden diferenciarse tres regiones. En la región denominada “corrosión” se produce la disolución del Mg como Mg²⁺ según la reacción anódica de la ecuación 1.1. En la región designada como pasivación la superficie está protegida por una capa entre Mg(OH)₂ o MgO. Del diagrama se desprende que para un pH superior a 10 se forma una capa de Mg(OH)₂, ampliamente descrita en la bibliografía como una capa de aspecto blanco y de estructura cristalina hexagonal (P-3m1). Perrault[100] consideró además la existencia de los hidruros de magnesio y magnesio monovalente (Mg⁺), aún hoy en discusión. En la zona de inmunidad el material permanece con su estado metálico y no pasa a disolución.

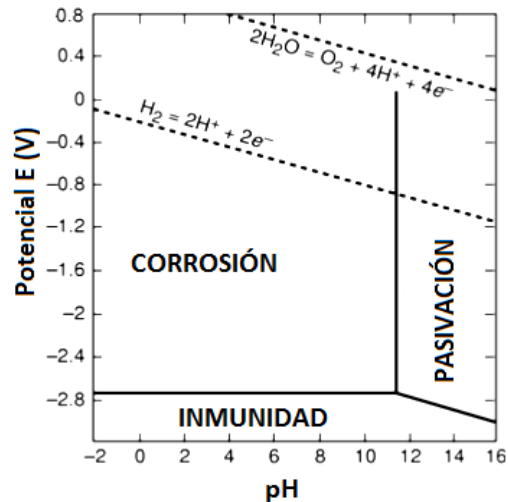


Figura 1.13. Diagrama de Pourbaix para el sistema Mg-H₂O a 25 °C[99].

Formas de corrosión del Magnesio

La corrosión del magnesio, y por extensión de sus aleaciones, puede ser[97]:

- *Galvánica*: Por la presencia de segundas fases y/o impurezas que actúan como zonas catódicas.
- *Intergranular*: La corrosión avanza por la zona cercana al borde de grano del magnesio, pero no afecta al interior del grano dado que éste tiene un comportamiento catódico.
- *Localizada*: En ambientes con Cl⁻, el magnesio sufre picaduras a su potencial de corrosión libre. En cambio el magnesio es relativamente insensible a diferencias de concentración de oxígeno, por lo que no se ve afectado por corrosión en resquicios. Bajo capas protectoras o de anodizado puede sufrir corrosión filiforme causada por una celda activa que se mueve, con el ánodo a la cabeza y el cátodo en la cola.
- *Corrosión bajo tensiones (SCC)*: La propagación de la grieta es transgranular[76], que es promovido por la presencia de algunos aleantes como el aluminio y zinc[101,102].
- *Corrosión-fatiga*: Las grietas avanzan en un modo mixto transgranular-intragranular[103].
- *Corrosión a elevadas temperaturas (oxidación)*: En presencia de oxígeno el magnesio se oxida a una velocidad lineal, indicativo de que la capa de óxido formada no confiere un carácter protector. Además, aleantes como el aluminio y el cinc aceleran la velocidad de oxidación.

1.5.2 Aplicaciones biomédicas

El magnesio está presente naturalmente en el cuerpo humano, principalmente almacenado en los huesos, y es el cuarto ión más abundante. En aplicaciones biomédicas puede definirse “per se” como biocompatible (no es tóxico) y bioactivo (su catión atrae a los osteoblastos responsables de regenerar el hueso) por lo que es un material apto e idóneo para implantes temporales. Como material estructural, presenta un módulo elástico (44 GPa) más cercano al valor del módulo del hueso cortical (17 GPa), lo cual favorece la recuperación sin encapsulamiento de la prótesis y sin deformaciones del hueso adyacente. Estas propiedades hacen del magnesio un material muy atractivo como andamio para la regeneración de huesos (“scaffold”)[104-112]. La principal desventaja del magnesio y sus aleaciones como implantes procede de la velocidad de liberación de hidrógeno en su reacción de descomposición, dejando burbujas atrapadas en el cuerpo que éste no puede absorber a la misma velocidad con que se producen. Por esta razón, la investigación en este campo está centrada en el control de la liberación del gas hidrógeno[113], o lo que es lo mismo, en tratar de rebajar la velocidad de corrosión del implante. La Figura 1.14 muestra algunos ejemplos de implantes temporales de andamios para regeneración ósea[114], cánulas o “stents”[115] y una espuma porosa de magnesio obtenida a través de una ruta pulvimetalúrgica[116].

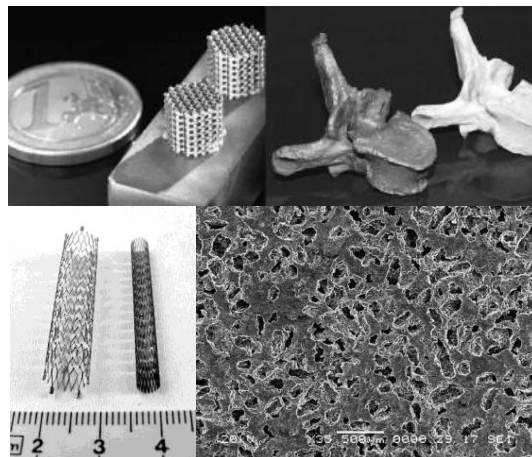


Figura 1.14. (a) y (b) andamios de Ti-6Al-4V [114] y (c) ejemplo de stent[115] (d) imagen de electrones secundarios de una espuma de magnesio obtenida por una ruta pulvimetalúrgica[116].

Las adiciones de cinc en aleaciones de magnesio incrementan el potencial de corrosión en fluidos de simulación del cuerpo, mejorando así su comportamiento humano[117-119]. Dado que hay una tendencia actual hacia las aleaciones con tierras raras debido a la mejora de propiedades mecánicas, se han realizado diversos estudios previos sobre el comportamiento a corrosión y efecto de las segundas fases en fluidos de simulación del cuerpo humano[120].

El itrio como aleante en las aleaciones de magnesio ha demostrado mejorar su comportamiento a corrosión cuando se encuentra en solución sólida en la matriz de magnesio, dando lugar en su reacción a una capa protectora de óxidos[121,122]. Sin embargo, hay muchos estudios a favor y en contra de la toxicidad del itrio para el cuerpo humano. En particular, el estudio “in vitro” e “in vivo” de Hänzi y colaboradores[123] describen una degradación lenta y uniforme, con una baja velocidad de liberación de hidrógeno, en una aleación con baja concentración de aleantes (Mg-2%Y-1%Zn, % en masa). Además se observó buena citocompatibilidad y vascularización del tejido adyacente al implante.

Las aleaciones binarias Mg-Gd presentan una mejora en el comportamiento a corrosión con el incremento de aleante hasta el 10% en masa, a partir de donde empieza a empeorar significativamente[124]. La mejora está asociada a la presencia de gadolinio en solución sólida en la matriz. Sin embargo, la presencia de fases más nobles Mg-Gd en el borde de grano aceleran el proceso de corrosión mediante la creación de pares galvánicos con la matriz de magnesio[125].

El procesado de la aleación influye directamente en su microestructura y así es su comportamiento a corrosión. En el caso de la extrusión, la disminución de la temperatura del procesado disminuye la velocidad de corrosión, resultado asociado a la disminución del tamaño de grano y al volumen de segundas fases precipitadas durante la deformación en caliente[126].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Magnesium Alloys and Technology Ed.2003 WILLEY – VCH Verlag GMBH & Co KG aA. Weinheim.
- [2] A.A. Luo, Mater. Sci. Forum 57(2003)419.
- [3] M.O. Pekguleryuz, Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications, Magnesium: Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications, 2006.
- [4] B.L. Mordike, Mater. Sci. Eng. A 324(2002)103.
- [5] C.J. Bettles, M.A. Gibson, Adv. Eng. Mater. 5(2003)859.
- [6] A.A. Luo, International Materials Reviews 49(2004)13.
- [7] M.O. Pekguleryuz, A.A. Kaya, Adv. Eng. Mater. 5(2003)866.
- [8] H. Westengen, P. Bakke, in: 2nd International Conference on Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys, edited by Y. Kojima, T. Aizawa, K. Higashi and S. Kamado, Trans Tech Publications Ltd, Osaka, Japan (2003) 35.
- [9] K.U. Kainer, Y. Huang, H. Dieringa, N. Hort, Mat. Sci. Forum, 73(2010)638-642.
- [10] Bruce Gwynne y Paul Lyon. Federal Administration Fire Safety. Triennial International Aircraft Fire & Cabin Safety Research Conference. October 29 - November 1, 2007.
- [11] <http://www.segalbikes.eu>
- [12] J. Huot, G. Liang, R. Schulz. Appl. Phys. A, 72 (2001)187.
- [13] Magnesium and Magnesium alloys. ASM specialty handbook. Edited by M. M. Avedesian, H. Baker. ASM international 1999.
- [14] B.L. Mordike, T. Ebert, Mat. Sci. and Eng. A302 (2001) 37–45.
- [15] J. F. Nie, Metal. And Mat. Trans. A, vol.43 nº 11 (2012) 3891- 2012.
- [16] S. Sandlöbes, M. Friak, S. Zaefferer, A. Dick, S. Yi, D. Letzig, Z. Pei, L.-F. Zhu, J. Neugebauer, D. Raabe. Acta Mater. 60 (2012) 3011–3021.
- [17] P. Pérez, S. González, G. Garcés, G. Caruana, P. Adeva, Mat. Sci. Eng. A 485(2008)194.
- [18] G. Yuan, Y. Liu, C. Lu, W. Ding, Mat. Sci. Eng. A 472 (2008) 75.
- [19] G. Yuan, Y. Liu, W. Ding, C. Lu, Mat. Sci. Eng. A 474 (2008) 348.
- [20] M. Yamasaki y col. Acta Mater. 59 (2011) 3646-3658.
- [21] Y. Kawamura y col. Mat. Trans. 48, 11 (2007) 2986-2992.
- [22] J. Geng y col. Mat. Sci. and Eng. A 528 (2011) 3659-3665.
- [23] N. Standford y M. R. Barnett. Mat. Sci. and Eng. A 496 (2008) 399-408.
- [24] P. Pérez, S. González y G. Garcés. Intermetallics 15 (2007) 315-326.
- [25] S. Jayalakshmi, ShreyasiSahu, S. Sankaranarayanan, SujashaGupta, M. Gupta. *In Press. Materials and Design* (2013), doi: 10.1016/j.matdes.2013.07.022
- [26] M. Baricco, A. Castellero, M. Di Chio, Zs. Kovacs, P. Rizzi, M. Satta, A. Zigiotti, J. Alloys Comp., vol. 434–435, 31 (2007) 183–186.
- [27] S. Yi, E.S. Park, J.B. Ok, W.T. Kim, D.H. Kim, Mat. Sci. Eng. A 300 (2001) 312.
- [28] D.H. Bae, S.H. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, Acta Mater. 50 (2002) 2343.
- [29] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 42 (2001) 1172.
- [30] M. Sugamata, S. Hanawa, J. Kaneko, Mat. Sci. Eng. A 226(1997)861.

- [31] S.Y. Chang, T. Nakagaido, S.K. Hong, D.H. Shin, T. Sato, *Mater. Trans. JIM* 42 (2001) 1332.
- [32] M.Yamasaki, M.iSasaki, M.Nishijima, K.Hiraga, Y.Kawamura, *Acta Mater.* 55 (2007) 6798-6805.
- [33] Q.Peng, N. Ma, H.Li, *J. Rare Earths* vol. 30, 10 (2012) 1064.
- [34] T. Mohri, M. Mabuchi, N. Saito, M. Nakamura, *Mat. Sc. Eng. A* 257(1998)287.
- [35] K. Nakashima, H. Iwasaki, T. Mori, M. Mabuchi, M. Nakamura, T. Asahina, *Mat. Sc. Eng. A* 293(2000)15.
- [36] Y. Liu, G. Yuan, W. Ding, C. Lu, *J. Alloys Comp.* 427 (2007) 160-165.
- [37] Y.Liu, G. Yuan, Ch.Lu, W. Ding, *Scripta Mater.* 55 (2006) 919-922.
- [38] G. Yuan, Y. Liu, C. Lu, W. Ding, *Mat. Sci. Eng. A* 472 (2008) 75-82.
- [39] A. Singh y A. P. Tsai. *Scripta Mater.* 49 (2003) 143–148.
- [40] T. Honma, T. Ohkubo, S. Kamado, K. Hono, *Acta Mater* 55 (2007) 4137-4150.
- [41] M. Hampl, C. Blawert, M.R. Silva Campos, N. Hort, Q. Peng, K.U. Kainer, R. Schmid-Fetzer, *J. Alloys . Comp.* 581 (2013) 166–177.
- [42] Y.J. Wu, X.Q. Zenga, D.L. Lina, L.M. Penga, W.J. Dinga, *J. Alloys .Comp.* 477 (2009) 193–197.
- [43] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Acta Mater.*59 (2011) 7287–7299.
- [44] R Sterzel, E Dahlmann, A Langsdorf, W Assmus, *Mat SciEng A*, 294–296 (2000), Pages 124-126.
- [45] T. J. Sato, H.Takakura, A.P. Tsai, K.Ohoyama, K. Shibata, K. H. Andersen, *MatSciEng A*294–296(2000) 481-487.
- [46] E Abe, H Takakura, A Singh, A.P Tsai, *J. Alloys Comp.* 283 (1999) 169-172.
- [47] E Abe, T.J Sato, A.P Tsai, *Mat SciEngA* 294–296 (2000) 29-32.
- [48] F.S. Pierce, S.J. Poon, Q. Guo, *Science* (1993)261.
- [49] J.M. Dubois, P. Plaindoux, E. Belin-Ferre, N. Tamura, D.J. Sordélet. In: Fujiwara, Takeuchi, editors. *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*. Singapore: World Scientific (1997).
- [50] X.Q. Zeng, Y. Zhang, C. Lu, W.J. Ding, Y.X. Wang, Y.P. Zhu, *J. Alloys Comp.* 395(2005)213.
- [51] A. Singh, A.P. Tsai, *Scr. Mater.* 53(2005)1083.
- [52] J.Y. Lee, D.H. Kim, H.K. Lim, *Mater. Letters* 59(2005)3801.
- [53] E. Mora, G. Garcés, E. Oñorbe, P. Pérez, P. Adeva, *Scr. Mater*, 60 (2009) 776-779.
- [54] T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, M. Hirohashi, *Scr. Mater.* 51(2004)107.
- [55] Y. Chino, M.Mabuchi, S. Hagiwara, H. Iwasaki, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *Scripta Mater.* 51(2004)711.
- [56] M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, M. Nishida, *Mater Sci. Eng. A* 393(2005)269.
- [57] M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto, Y. Kawamura, *Scripta Mater*, 53 (2005) 799.
- [58] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, *Acta Mater.* 58 (2010) 2936.
- [59] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, *Acta Mater.* 60 (2012) 6562-6572.
- [60] D. Egusa, E. Abe, *Acta Mater*, 60 (2012) 166–178.
- [61] S. Yoshimoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Mater Trans*, 47 (2006) 959.

- [62] T. Morikawa, K. Kaneko, K. Higashida, D. Kinoshita, M. Takenaka, Y. Kawamura, *Mater Trans*, 49(2008)1294.
- [63] K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H.Y. Yasuda, *Trans. NonferrousMet. Soc. China* 20(2010)1259.
- [64] M. Hirano, M. Yamasaki, K. Hagihara, K. Higashida, Y. Kawamura, *Mater Trans* 51(2010)1640.
- [65] E. Oñorbe, G. Garcés, P. Pérez, P. Adeva, *J. Mater. Sci.* 47 (2012)1085.
- [66] T. Itoi, K. Takahashi, H. Moriyama, M. Hirohashi, *Scripta Mater.* 59(2008)1155.
- [67] S. Yoshimoto, Y. Miyahara, Z. Horita, Y. Kawamura, *Mater. Sci. Forum* 503(2006)769.
- [68] Q. Yang, B.L. Xiao, D. Wang, M.Y. Zheng, K. Wu, Z.Y. Ma, *J Alloys Comp.* 581 (2013) 585–589.
- [69] E. Oñorbe, G. Garcés, P. Pérez, S. Cabezas, M. Klaus, C. Genzel, E. Frutos, P. Adeva., *Scr. Mater.* 65 (2011) 719–722.
- [70] NACE, *Corrosion Costs and Preventive Strategy in the United States*, 2002, FHWA-RD-01-156. Disponible en web: <http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>
- [71] I.J. Polmear, *Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals*, Edward Arnold, Sevenoaks, UK (1989).
- [72] G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mat.*, 1(1999) 11-33.
- [73] J.D. Hanawalt, C.E. Nelson, J.A. Peloubet. *Trans. AIME*, 147 (1942) 273–299.
- [74] J. Hillis, R.W. Murray, *SDCE 14th International Die Casting Congress and Exposition*, Toronto 1987, Paper No. G-T87-003.
- [75] W.S. Loose, *Corrosion and Protection of Magnesium*, ASM (1946) 173-260.
- [76] E. F. Emley, *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press (1966).
- [77] R. S. Busk, *Magnesium products design*, IMA, Marcel Decker Inc. (1987).
- [78] A. Froats y col., *Corrosion of Magnesium and Magnesium Alloys*, *ASM Metals Handbook*, vol.13 (1987) 740-754.
- [79] G. L. Makar y col., *Advances in Magnesium Alloys and Composites*, TMS, Arizona (1998) 105-121.
- [80] J. Kruger y col., *The Johns Hopkins University*, Report ADA176/970/2GAR, Baltimore, MD (1986).
- [81] G. G. Long y col. *Annual Report: National Synchrotron Light Source*, Brookhaven Nat. Lab., Baltimore, MD (1987)233.
- [82] X. Zhao, L. Shi, J. Xu, *J. Mat. Sci. Tech.* 29 (2013) 781-787.
- [83] A. J. Davenport y col., *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) C5-C8.
- [84] M. Liu, P. Schmutz, P. J. Uggowitzer, G. Song, A. Atrens., *Corr. Sci.*, 52 (2010) 3687-3701.
- [85] W. He y col., *Mater. Sci. Eng.*, C 30 (2010) 167-174.
- [86] P. L. Miller, B. A. Shaw, R. G. Wendt, W. C. Moshier, *Corrosion* 49 (1993) 947-950.
- [87] P. L. Miller, B. A. Shaw, R. G. Wendt, W. C. Moshier., *Corrosion* 51 (1995) 922-931.
- [88] H.B. Yao, Y. Li, A.T.S. Wee, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 4197-4204.
- [89] E. Zhang, W. He, H. Du, K. Yang., *Mater.Sci. Eng. A*, 488 (2008) 102-111.
- [90] M. Yamasaki, N. Hayashi, S. Izumi, Y. Kawamura, *Corr. Sci.* 49 (2007) 255-262.
- [91] A. Joshi, R. E. Lewis, *TSM Warrendale PA* (1988) 89-103.

- [92] M. Yamasaki, N. Hayashi, S. Izumi, Y. Kawamura, The Second Osaka International Conference on Plattform Science, Technology for Advanced Magnesium Alloys, vol-419-422, transTech Publications Ltd., (2003) 937-942.
- [93] S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura., *Corr. Sci.* 51 (2009) 395-402.
- [94] M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, H. Habazaki., *Applied Surface Sci.* 257 (2011) 8258-8267.
- [95] J. Zhang, J. Xu, W. Cheng, C. Chen, J. Kang, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 1157-1162.
- [96] J. A. González Fernández, *Control de la Corrosión*, CENIM-CSIC (1989)
- [97] G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang., *Corr. Sci.* 40 (1998) 1769.
- [98] G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, *Corr. Sci.* 41 (1999) 249.
- [99] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE (1974) 139.
- [100] G. G. Perrault, *Electroanal. Chem. Interface Electrochem.* 51 (1974), 107.
- [101] H. Hensing, H. L. Logan, *Corr. Rev. Control* 2 (1955) 53.
- [102] L. Logan, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 61 (1958) 503.
- [103] M. O. Speidel y col. *Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure*, NACE, TX (1986) 331.
- [104] Y. Liu, J. Lim, S. Teoh, *Biotech. Adv.* 31 (2013) 688-705.
- [105] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, *Biomaterials* 27 (206) 1728-1734.
- [106] F. Witte, *Acta Biomat.* 6 (2010) 1680-1692.
- [107] X. Zhang, T. Takahashi, K. S. Vecchio, *Mat. Sci. Eng. C* 29 (2009) 2003-210.
- [108] W. D. Mueller, M. L. Nascimento, M. Fernández Lorenzo de Mele, *Acta Biomat.* 6 (2010) 1749-1755.
- [109] N. I. Z. Abidin, D. Martin, A. Atrens, *Corr. Sci.* 53 (2011) 862-872.
- [110] Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, *Biomat.* 29 (2008) 1329-1344.
- [111] Y. Zhu, G. Wu, Y. H. Zhang, Q. Zhao., *Ap. Surf. Sci.* 257 (2011) 6129-61-37.
- [112] M. Alvarez-Lopez, M. D. Pereda, J. A. del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M. C. Garcia-Alonso, O. A. Ruano, M. L. Escudero, *Acta Biomat.* 6 (2010) 1763-1711.
- [113] G. Song, *Corr. Sci.* 49 (2007) 1696-1701
- [114] P. Bartolo, P. Kruth, J. Silva, J. Levy, G. Malshe, A. Rajurkar, K. Mitsuishi, M. Ciurana, J. Leu, *CIRP An. Manufact. Tech* 61 (2012).
- [115] P. Kruth, J. Silva, J. Levy, G. Malshe, A. Rajurkar, K. Mitsuishi, M. Ciurana, J. Leu, *Biomat* 28 (2007) 1689-1710.
- [116] C. E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa, M. Mabuchi, *Mat Letters* 58 (2004) 357-360.
- [117] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, *Acta Biomat.* 6 (2010) 626-640.
- [118] Z. S. Seyedraoufi, Sh. Mirdamadi, *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* 21 (2013) 1-8.
- [119] X. Gu, Y. Zheng, S. Zhong, T. Xi, J. Wang, W. Wang, *Biomat.* 31 (2010) 1093-1103.
- [120] F. Feyerabend, J. Fischer, J. Holtz, F. Witte, R. Willumeit, H. Drücker, C. Vogt, N. Hort, *Acta Biomat.* 6 (2010) 1834-1842.
- [121] P. L. Miller, B. A. Shaw, R. G. Wendt, W. C. Moshier, *Corrosion*, 51 (1995) 922-931.
- [122] A. C. Hänzi, P. Gunde, M. Schinhammer, P. J. Uggowitzer, *Acta Biomat.* 5 (2009) 162-171.

- [123] A. C. Hänzi, I. Gerber, M. Schinhammer, J. F. Löffler, P. J. Uggowitzer, *Acta Biomat.* 6 (2010) 1824-1833.
- [124] N. Hort, Y. Huang, D. Fechner, M. Störmer, C. Blawert, F. Witte, C. Vogt, H. Drücker, R. Willumeit, K.U. Kainer, F. Feyerabend, *Acta Biomat.* 6 (2010) 1714-1725.
- [125] J. Kubásek, D. Vojtěch, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* 23 (2013) 1215-1225.
- [126] X. Zhang, G. Yuan, J. Niu, P. Fu, W. Ding, *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* 9 (2012) 153-162.

Capítulo 2

*Motivación de la Tesis
y Objetivos*

2.1 Aspectos generales

El empleo del magnesio y sus aleaciones ha quedado, hasta el momento, restringido a aquellas aplicaciones en las que se busca, fundamentalmente, una reducción de la masa de la pieza o componente. Su inflamabilidad ha supuesto una restricción para su empleo en la industria aeronáutica y su baja resistencia mecánica ha impedido su implantación como material estructural. A estas limitaciones se añaden su escasa resistencia frente a la corrosión y la caída de las propiedades mecánicas por encima de 150 °C. Todo ello ha frenado su empleo en numerosas aplicaciones en las que el uso del magnesio supondría, en principio, una ventaja frente al aluminio, que es su principal competidor. Es por ello, que la investigación del magnesio se ha dirigido desde un primer momento a resolver todas las carencias y limitaciones inherentes a este elemento. La mayor parte de los estudios se han centrado en mejorar las propiedades mecánicas y en un segundo plano el comportamiento frente a la corrosión, si bien en este último campo el desarrollo de recubrimientos se considera el modo más efectivo de proteger al magnesio frente a su degradación en ambientes corrosivos. La adición de tierras raras a las aleaciones de magnesio, especialmente los sistemas Mg-MT-TR, se plantea como una alternativa adecuada para superar las propiedades mecánicas de las aleaciones comerciales actualmente disponibles. En los últimos años, sin embargo, la escalada del precio de las tierras raras ha puesto en alerta a los estados y empresas, ya que dichos elementos han adquirido carácter estratégico.

2.2 Problemática en la adición de tierras raras

Como bien indica su nombre, las tierras raras reciben su nombre de la baja concentración en la que suelen encontrarse en los minerales, que ha dificultado su localización y explotación comercial. Durante muchos años fueron considerados elementos desconocidos carentes de interés. No obstante, en las últimas décadas han encontrado un uso creciente en la industria informática, del transporte, de generación de energía y militar. Así, es difícil imaginar la evolución de estas industrias sin el empleo de las tierras raras. Como ejemplos se pueden citar la fabricación de discos duros de ordenador, teléfonos móviles inteligentes, pantallas de TV, pantallas táctiles, vehículos híbridos, turbinas eólicas, paneles solares, lámparas de bajo consumo, células de combustible, reactores nucleares, superconductores, etc.(Figura2.1)[1].

La producción de tierras raras se concentra en China (Figura2.2) [2], que en los últimos años ha ejercido un control monopolístico de su comercio, utilizándolo como medio de presión al resto de potencias económicas, que han visto comprometida su soberanía económica. Es por ello, que naciones como EE.UU, Japón, Canadá y los países de la Unión Europea han demostrado, de una u otra forma, su preocupación al respecto [3].

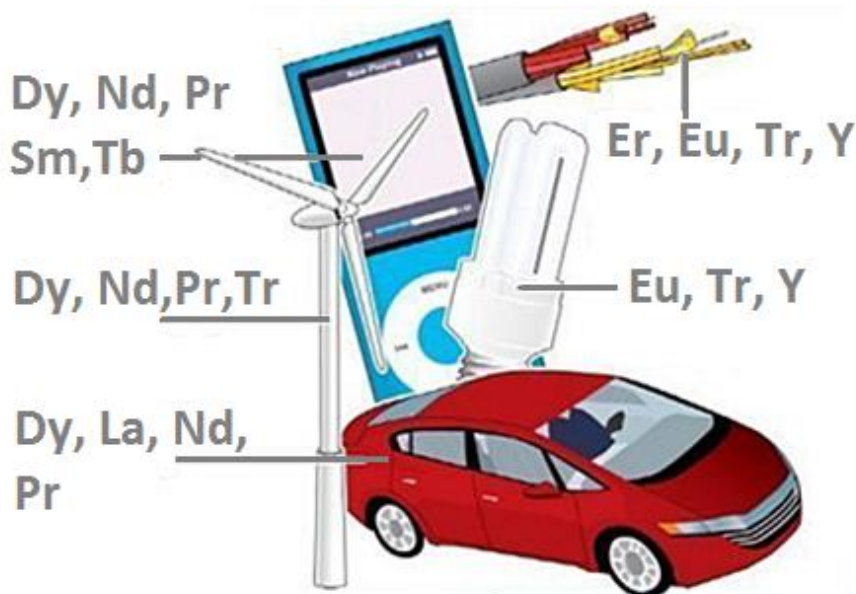


Figura 2.1. Ejemplos de aplicaciones de tierras raras en distintas industrias tecnológicas: turbinas de viento, coches híbridos, reproductores MP3, fibra óptica, fluorescentes.

Actualmente, la demanda mundial de tierras raras es de 136.000 toneladas (datos de 2010) y para 2015 se espera un valor en torno a las 200.000 T, por tratarse de un mercado con una tendencia de crecimiento anual del 10%, incluso en una época de crisis económica como la que estamos viviendo. De esta cifra, China podría producir unas 140.000 T pero dedicará a su consumo interno al menos un 70% y en los últimos años ha limitado sus exportaciones. Como consecuencia los precios de las tierras raras, casi estancados desde 2001, experimentaron una gran subida en el segundo semestre de 2010 y primero de 2011, como puede apreciarse en la Figura 2.3. Entre 2009 y 2011 el precio de las tierras raras se ha multiplicado por 10 para muchas de ellas e incluso por 20 (óxido de lantano) y hasta por 30 (óxido de cerio) para algunas.

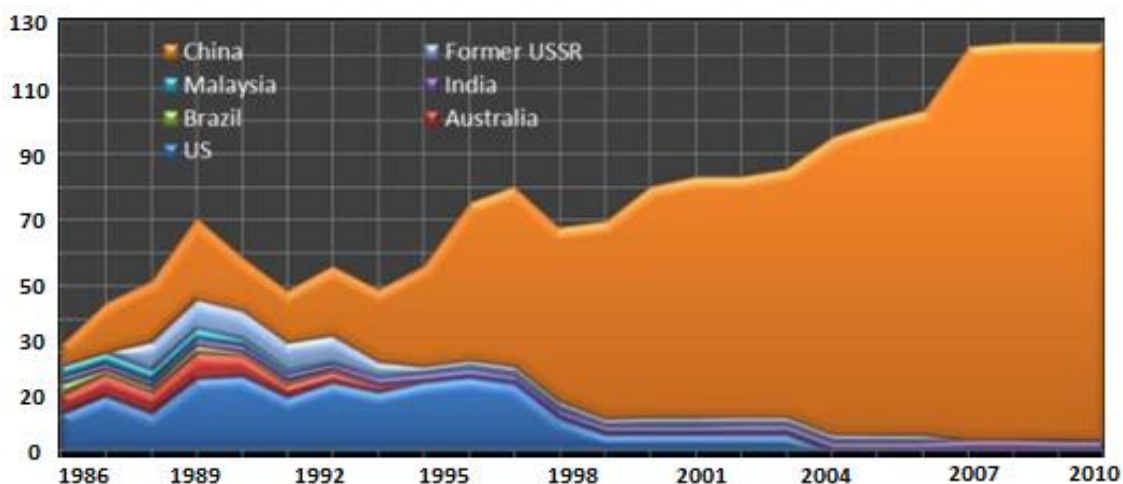


Figura 2.2. Producción mundial de tierras raras en KT/año[4].

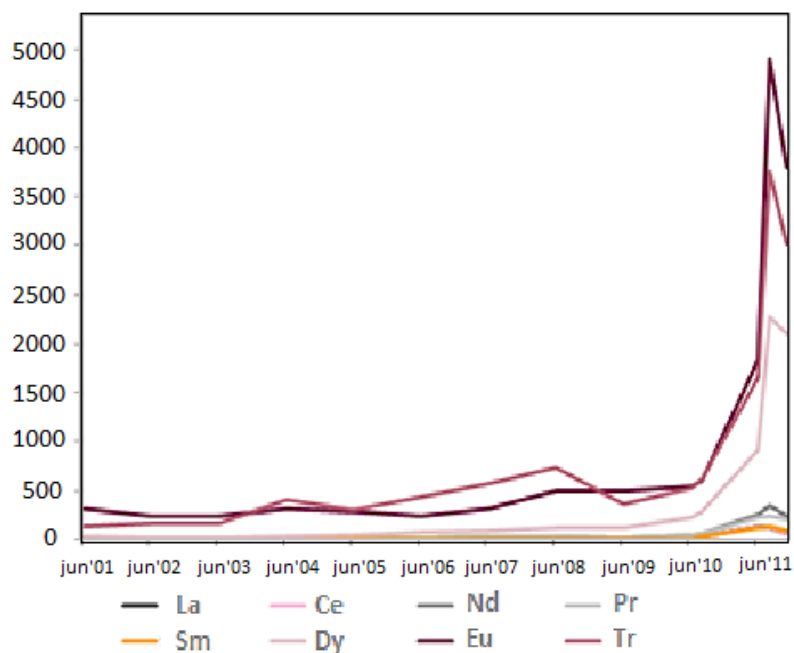


Figura 2.3. Evolución del precio de tierras raras en dólares americanos por kg[5].

Afortunadamente, durante 2012, los precios bajaron de forma apreciable, pero éstos se mantienen aproximadamente un 500 % más caros que los correspondientes al año 2009.

La reacción de otros países ha sido la explotación de minas abandonadas, como ha sucedido en EE.UU., Canadá y Australia, así como el establecimiento de líneas maestras consensuadas[6,7] con objeto de disminuir o incluso suprimir estos elementos en el mayor número de aplicaciones industriales, intentando sustituirlos por otros elementos menos estratégicos.

2.3 Estrategias propuestas

Una de las líneas de investigación del grupo donde se ha realizado esta tesis doctoral es rebajar el contenido del itrio y tierras raras en las aleaciones del sistema Mg-Y-TR-Zn con la presencia de la fase LPSO. Para conseguir esta fase es preciso que la concentración de tierra rara en la aleación, expresada en porcentaje atómico, sea el doble que la concentración de cinc. Para alcanzar este objetivo se están siguiendo dos estrategias.

1.- La sustitución del itrio o tierras raras por otros elementos menos estratégicos pero potencialmente formadores de la fase LPSO sin producir una disminución de la fracción en volumen de la fase LPSO. Estudios recientes han demostrado que elementos como el litio o el aluminio[8-10] son capaces de entrar en la composición de la fase LPSO, reduciendo el contenido de tierras raras.

2.- En estudios previos realizados por el grupo de investigación en el que se enmarca esta tesis[11,12] se ha evaluado el efecto que ejerce sobre el límite elástico la reducción del contenido de itrio en aleaciones $MgY_{2x}Zn_x$ ($x=0.5, 1$ y 1.5 %at.) extruídas. La Figura 2.4 muestra la evolución del límite elástico y de la resistencia a la tracción, en función de la temperatura de ensayo, para las tres aleaciones producidas por colada y extrusión. A medida que disminuye la concentración de itrio, disminuye la fracción en volumen de la fase LPSO y en consecuencia, el límite elástico. Por tanto, se requieren estudios adicionales, generalmente asociados al control de la microestructura mediante un procesado adecuado, que permitan compensar la reducción inherente de la resistencia del material al disminuir la concentración de itrio y tierras raras en la composición de la aleación. Éste es el objetivo fundamental que se ha marcado para la presente tesis doctoral.

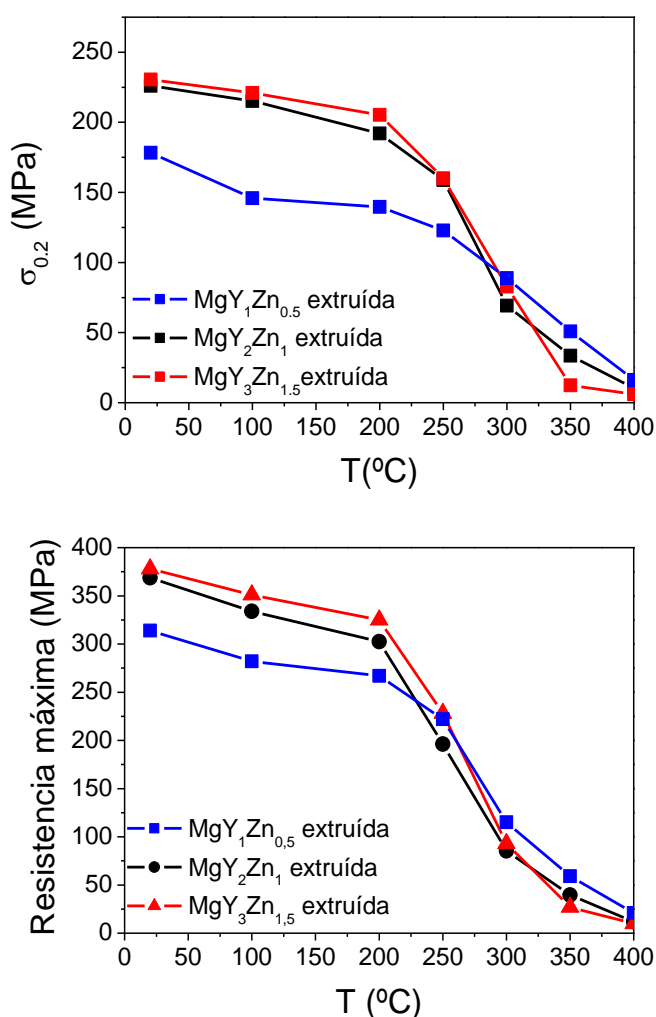


Figura 2.4. Variación del límite elástico y de la resistencia máxima con la temperatura de ensayo para las aleaciones $MgY_{2x}Zn_x$ ($x=0.5, 1$ y 1.5 %at.)[11,12].

El refinamiento de la microestructura, especialmente por debajo del rango del ultrafino (menor de 1 μm), induce un aumento de la resistencia mecánica definido por la ecuación de Hall-Petch. La disminución del tamaño de grano en las aleaciones de magnesio por debajo de 1 μm se puede abordar siguiendo dos tipos de estrategias:

1. Actuar sobre la síntesis del material o bien mediante su procesado, para lo cual se han desarrollado diferentes técnicas que han resultado muy efectivas. Partir de materiales con estructuras fuera del equilibrio que se pueden producir mediante el empleo de técnicas de solidificación rápida o deposición desde fase vapor. Mediante estas técnicas es posible obtener materiales de grano muy fino bien desde el inicio o bien a través de precursores, como los amorfos, que mediante cristalización dan lugar a materiales de grano nanométrico. El aleado mecánico y la molienda mecánica de polvos solidificados rápidamente son también métodos muy adecuados para refinar el grano.
2. Procesado mediante métodos de deformación severa (Severe plastic deformation, SPD)[13,14] como la extrusión angular (Equal Channel Angular Pressing (ECAP)), la torsión de gran presión (high-pressure torsion (HPT)) y la laminación severa (SR).

Ambas vías se están aplicando con resultados satisfactorios en el caso de las aleaciones de magnesio. Se ha comprobado experimentalmente que la reducción del tamaño de grano resulta en un aumento considerable de la resistencia mecánica a temperatura ambiente y permite deformarlo superplásticamente a elevadas temperaturas, como se presenta en la Figura 2.5[15].

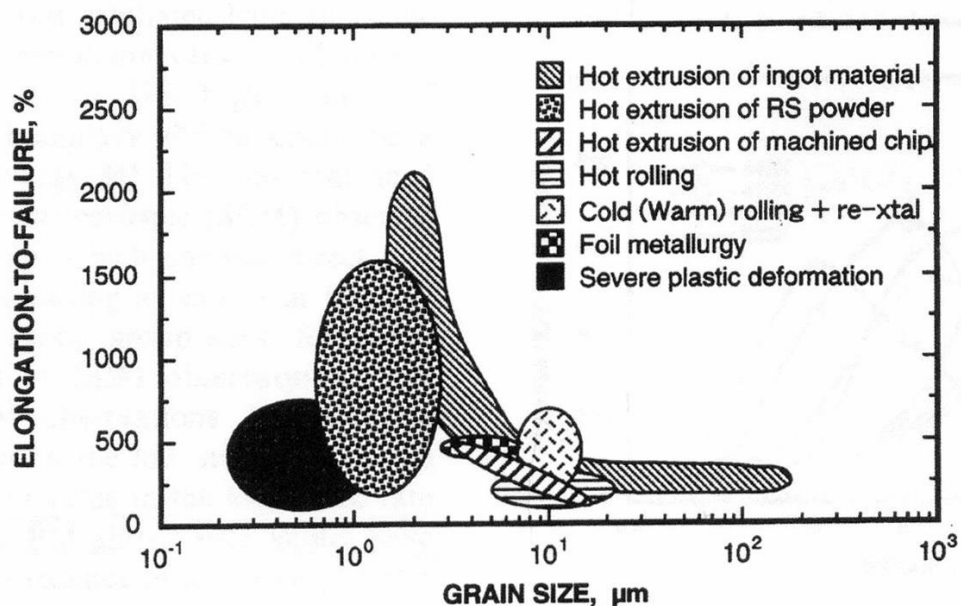


Figura 2.5. Influencia del proceso de fabricación de aleaciones de magnesio en el alargamiento a rotura[15].

2.4 Objetivos

De acuerdo con la argumentación previa, el objetivo principal de este trabajo ha sido definir la composición de tres aleaciones del sistema Mg-Y,TR-Zn en la que se ha rebajado el contenido máximo de tierras hasta un máximo del 1 % en atómico. El refinamiento de la microestructura se ha garantizado mediante el uso de una ruta pulvimetalúrgica a partir de polvos solidificados rápidamente consolidados mediante extrusión en caliente. Se ha elegido esta ruta por ser su implantación a escala industrial relativamente sencilla.

El estudio engloba distintos aspectos fundamentales recogidos en cada uno de los apartados en que se ha dividido la memoria:

1. En primer lugar, se han caracterizado microestructuralmente las tres aleaciones en cada una de las etapas de fabricación. Desde la producción por fusión y colada (tarea completada en las instalaciones del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas) hasta las aleaciones consolidadas preparadas por extrusión de polvos atomizados. Una parte muy importante de la tesis se ha centrado en optimizar la temperatura de extrusión con el fin de conseguir la microestructura con una mayor resistencia mecánica.
2. En segundo lugar, se han caracterizado mecánicamente las tres aleaciones desde temperatura ambiente hasta alta temperatura, analizando la influencia de la temperatura de extrusión en sus propiedades mecánicas. Además, se han estudiado los mecanismos de deformación a alta temperatura, explorando la posibilidad de conformarlos superplásticamente a altas velocidades de deformación y bajas temperaturas de ensayo (300 °C).
3. Por último, se ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones en dos soluciones: una solución de NaCl 0.1M, comúnmente utilizada para evaluar la corrosión de los materiales, y la solución de PBS (solución amortiguadora salina) que pretende evaluar la respuesta de las aleaciones en un medio que simula la composición de los fluidos corporales con vistas a su posible aplicación como biomaterial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tim Folger. National Geographic ,Junio 2011
<http://ngm.nationalgeographic.com/2011/06/rare-earth-elements/folger-text/1>
- [2] United States Geological Sources
- [3] <http://pubs.usgs.gov/of/2011/1042/of2011-1042.pdf>
- [4] Catherine T. Yang. National Geographic, Marzo 2012.
- [5] <http://news.nationalgeographic.com/news/energy/2012/03/120330-china-rare-earth-minerals-energy/>
- [6] Global Macro Monitor. Septiembre 2010.
- [7] <http://macromon.wordpress.com/2010/09/27/rare-earth-day/>
- [8] Metal Pages Ltd.
- [9] <http://www.metal-pages.com/metalprices/rareearths/>
- [10] Congressional Research Center (EE.UU), Abril del 2012
- [11] <http://www.fas.org/sgp/crs/row/R42510.pdf>
- [12] Green Car Congress, Enero 2012.
- [13] <http://www.greencarcongress.com/2012/01/motors-20120101.html>
- [14] J. Zhang, L. Zhang, ZheLeng, S. Liu, R. Wu, M. Zhang, Scripta Materialia, 68 (2013) 675-678.
- [15] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura Acta Mater. 59(2011) 7287-7299
- [16] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura Intermetallics 31 (2012) 55-64.
- [17] Elvira Oñorbe, *"Influencia de la composición y control de la microestructura en las propiedades de aleaciones del sistema Mg-Zn-Y"* Directores: Paloma Adeva y Gerardo Garcés. Facultad de Físicas. Universidad Complutense de Madrid (2012).
- [18] E. Oñorbe, G. Garces, P.Perez, P. Adeva J Mater. Sci. 47 (2012) 1085-1093
- [19] Valiev RZ. Nat Mater 3 (2004) 511-516
- [20] Valiev RZ, Islamgaliev RK, Alexandrov IV, Prog Mater Sci 45 (2000) 103-189
- [21] H. Watanabe, T. Mukai, K. Ishikawa, M. Mabuchi, K. Higashi, Mater. Sci. Eng. A307 (2001) 119-128.

Capítulo 3

*Técnicas
Experimentales*

3.1 MATERIALES Y OBTENCIÓN

La composición nominal así como la denominación de las tres aleaciones estudiadas en este trabajo de tesis se presentan en la Tabla 3.1, expresadas en porcentajes en masa (%masa) y en atómico (%at.).

Tabla 3.1. Denominación y composición nominal de las aleaciones estudiadas, expresadas en porcentaje atómico y en masa.

Denominación	%at	%masa
WZ21	Mg _{99.06} Y _{0.56} Zn _{0.38}	Mg-2%Y-1%Zn
WZ31	Mg _{98.5} Y ₁ Zn _{0.5}	Mg-3%Y-1%Zn
GZ61	Mg _{98.5} Gd ₁ Zn _{0.5}	Mg-6%Gd-1%Zn

Los materiales se procesaron por dos rutas de fabricación diferentes siguiendo los esquemas de la Figura 3.1. Se empleó una ruta de procesamiento convencional y otra pulvimetalúrgica, que presentan en común la etapa inicial de colada. La ruta convencional o ruta A implica la extrusión en caliente de las barras coladas, y se realizó con el fin de tener este material como referencia, permitiendo establecer las diferencias respecto a los materiales obtenidos por la ruta pulvimetalúrgica o ruta B, tanto microestructurales como de propiedades mecánicas y comportamiento frente a la corrosión. El procesamiento pulvimetalúrgico incluye la fabricación de polvos de la aleación correspondiente mediante atomización por gas de electrodo rotatorio fundido por inducción (EIGA- electrode induction melting gas atomization) de las barras coladas, la pre-compactación uniaxial en frío de los polvos, y la extrusión en caliente de los compactos. Es preciso justificar que las diferentes relaciones de extrusión se decidieron en función de la presión máxima que puede alcanzar el pistón de la prensa horizontal de extrusión. Así, los materiales totalmente densos, como es el caso de las barras coladas, requirieron relaciones menores que las aleaciones pulvimetalúrgicas, donde el grado de densificación de los compactos es menor (difícilmente se alcanza un 80-90 %), y las relaciones pudieron aumentarse.



Figura 3.1. Esquema de rutas de obtención de los materiales: Ruta A) convencional y Ruta B) pulvimetalúrgica.

3.2.1 Fusión y Colada

La primera etapa de fusión y colada se llevó a cabo en las instalaciones del CENIM. Durante el proceso de fusión se utilizó el flux de cobertura Magrex 60 de Foseco S.A para generar una escoria superficial que minimiza la oxidación del caldo y evita la ignición. Se empleó un horno de resistencia con un crisol de grafito de 5 litros de capacidad calentado hasta 750°C. En primer lugar se fundió el magnesio puro (99,95% de pureza), añadiendo en ese momento el flux de cobertura. A continuación, se añadió cinc de pureza 99.99%. Finalmente, y una vez disuelto el cinc, se incorporó el itrio o gadolinio a partir de aleaciones madre de composición eutéctica Mg-22%Y (%masa) o Mg-20%Gd(%masa), respectivamente. El caldo se mantuvo fundido a 750 °C durante 20min para su homogenización, y a continuación se coló en coquillas cilíndricas de acero precalentadas de 42mm de diámetro, dejándose enfriar a temperatura ambiente. La Figura 3.2 muestra un ejemplo de la barra colada desmoldada y una sección de la coquilla de acero. A estas barras se les realizó un tratamiento de homogenización a 300 °C durante 24 horas.



Figura 3.2. Sección de la coquilla de acero para la solidificación del caldo y barra resultante tras el proceso de colada.

Las aleaciones coladas se analizaron químicamente mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda, en el Laboratorio de Análisis Químico del CENIM. Las medidas se realizaron en un espectrómetro Philips PW1404, con un tubo de 3 kW de cátodo de Rh. Los valores semicuantitativos de la composición química se calcularon a partir de las intensidades obtenidas mediante el software Uniquant® en %masa (Tabla 3.II). Además se especifica el contenido en impurezas de fósforo, hierro y manganeso, si bien los valores para el Fe son del orden de 170ppm asociado al límite de tolerancia para el magnesio[1].

Tabla 3.II. Composición química de las aleaciones.

Aleación	Mg (%wt)	Y (%wt)	Gd (%wt)	Zn (%wt)	Fe (%wt)	Mn (%wt)	P (%wt)
GZ61	94.25±0.12	-----	4.67±0.10	0.882±0.040	0.0204±0.0018	<	0.0467±0.0040
WZ31	96.02±0.10	2.87±0.08	-----	0.906±0.041	0.0191±0.0017	<	0.0659±0.0054
WZ21	96.30±0.09	2.05±0.07	-----	1.47±0.05	<	<	0.0185±0.0016

3.2.2 Obtención de polvos

Los polvos fabricados por solidificación rápida fueron producidos por la empresa TLS-Technik GmbH&Co. (Alemania) a partir de las barras coladas preparadas en el CENIM. El método empleado fue la atomización por gas del electrodo rotatorio fundido por inducción (EIGA-electrode induction melting gas atomization). El esquema de la Figura 3.3[2,3] ilustra el proceso. Los parámetros más críticos que deben ser controlados en esta etapa son: el diámetro y velocidad de rotación de la barra del metal a fundir (electrodo), el voltaje aplicado a ésta para su fusión, y la altura de la torre en cuya caída solidifican los polvos[4]. Las partículas de polvo resultantes son de morfología esférica. Dichos polvos se separaron por tamaños según la Tabla 3.III, seleccionando las partículas de tamaño inferior a 100 μm para la producción de los materiales de esta tesis.

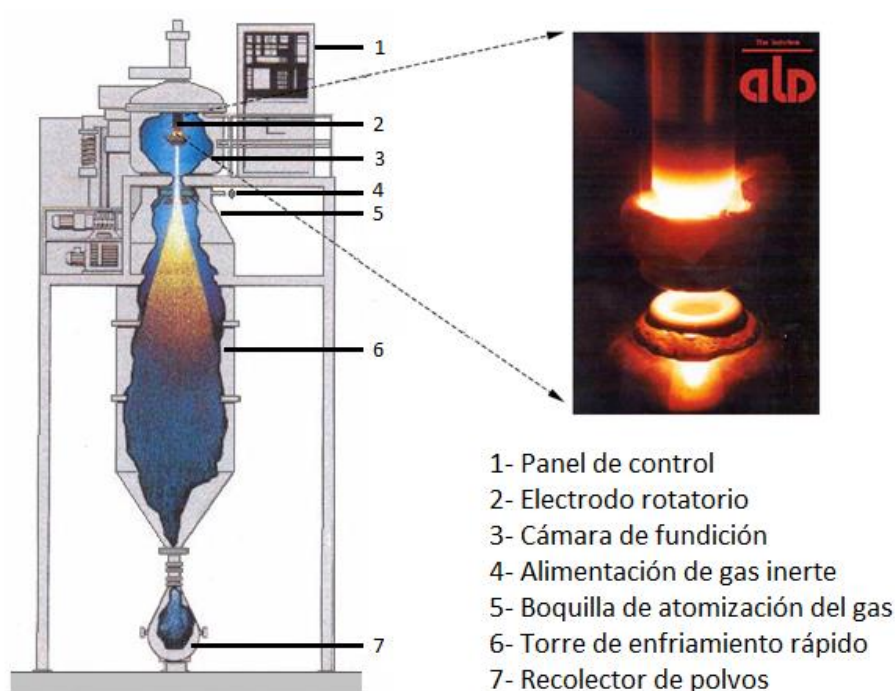


Figura 3.3. Esquema del sistema de producción de polvos por el método EIGA[2,3].

Tabla 3.III. Tamaño de partícula de los polvos solidificados rápidamente de cada una de las aleaciones obtenidas por el método EIGA.

Aleación	Diámetro de partícula (μm)
GZ61	<100
	100-200
	>200
WZ31	<100
	>100
WZ21	<100
	>100

3.2.3 Compactación de polvos

Las partículas de polvos de las tres aleaciones fueron pre-compactadas uniaxialmente a temperatura ambiente, utilizando una prensa vertical hidráulica y un utillaje diseñado en el CENIM (Figura 3.4a). Con anterioridad a cada compactación, y con el fin de minimizar la fricción, la pared interior del cilindro y del émbolo se lubricaron con una disolución de estearato de cinc en acetona. Se aplicó lentamente la carga hasta alcanzar 45 Tm (350MPa), manteniéndola durante 2 minutos. El resultado fueron compactos en verde de 40 mm de diámetro y unos 70 mm de altura (Figura 3.4b).

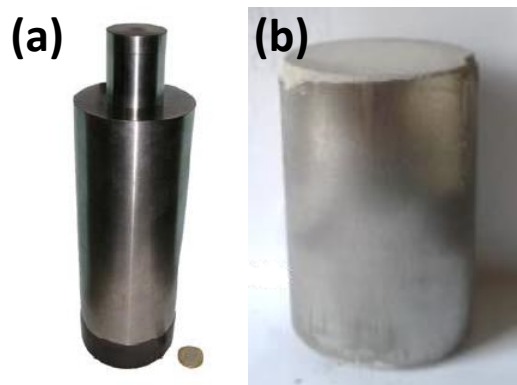


Figura 3.4. (a) Utillaje de compactación de polvos y (b) Compacto en verde obtenido.

3.2.4 Extrusión

La etapa de extrusión directa en caliente se realizó en la prensa horizontal del CENIM (Figura 3.5), con capacidad de alcanzar presiones de hasta 1900MPa y velocidades de extrusión entre 0.3 y 12 mms^{-1} , a una temperatura máxima de 500 °C. Las barras coladas se mecanizaron hasta 40 mm de diámetro con el fin de eliminar los óxidos superficiales y de adaptarlo al tamaño del contenedor de la prensa (Φ 42 mm). En el caso de los compactos en verde de los polvos, tal operación no fue necesaria al poseer ya un diámetro adecuado. El material precursor correspondiente a la ruta de obtención se introdujo en el contenedor con sistema calefactor a la temperatura de extrusión durante 20-30 minutos, con el fin de homogeneizar su temperatura. La matriz que impone la reducción con la sección cilíndrica deseada se precalentó a una temperatura algo superior a la temperatura de extrusión. La relación de extrusión correspondiente a la reducción de sección se obtiene a partir de la Ecuación 3.1:

$$R = \frac{A_{inicial}}{A_{final}} = \frac{\pi * r_i^2}{\pi * r_f^2} = \frac{\pi * 42^2}{\pi * \phi_{final}^2}$$

Ecuación 3.1

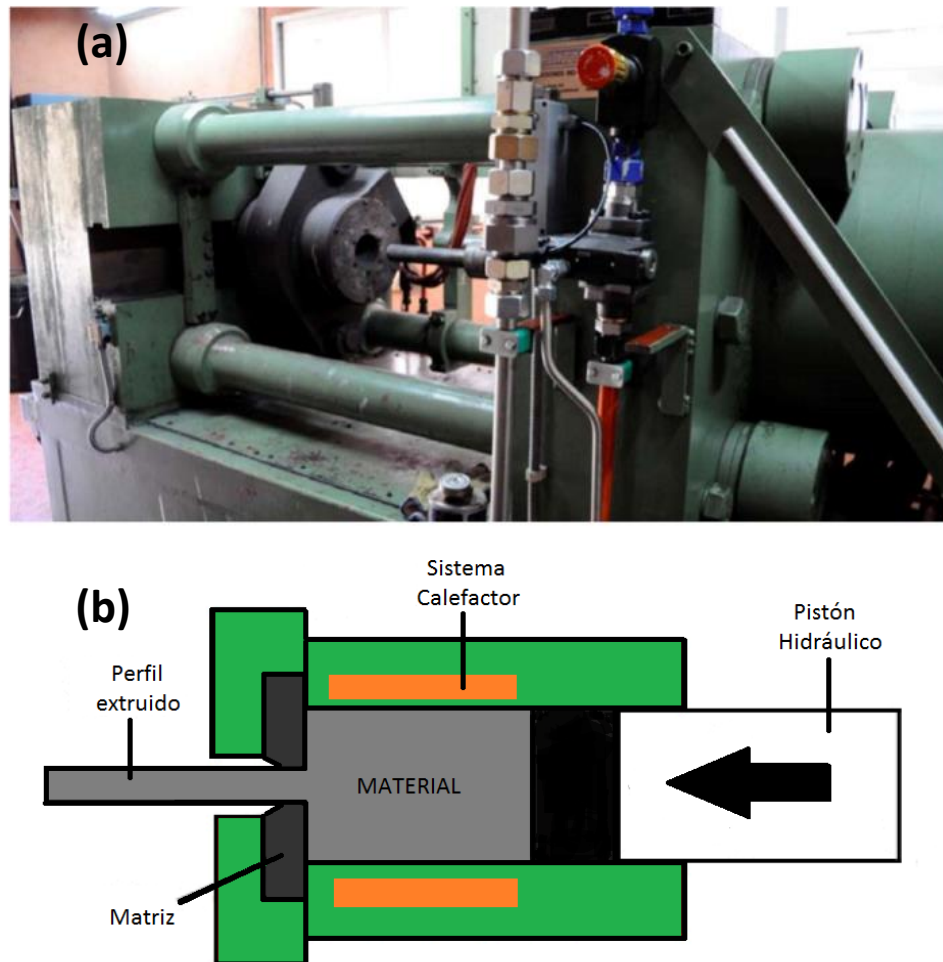


Figura 3.5. (a) Prensa horizontal y (b) Esquema del proceso de extrusión.

La extrusión comienza cuando el cilindro de material precursor es empujado y obligado a pasar a través de la matriz, produciendo una barra con la sección impuesta. Un termopar en contacto con la matriz controló la temperatura de extrusión en todo momento. Para minimizar la fricción entre el cilindro precursor y las paredes del contenedor se empleó como lubricante una pasta basada en polvo de cobre (Loctite 8008). Los parámetros de extrusión específicos para cada material se detallan en la Tabla 3.IV. En el caso particular de la aleación con menor porcentaje de aleantes (WZ21), las temperaturas de extrusión se redujeron 50 °C respecto al resto de aleaciones, debido a la menor presión requerida para su extrusión. Es preciso recalcar que una disminución de la temperatura de extrusión es deseable por dos razones: (i) se refina la microestructura de la aleación, lo que deber conducir, “a priori”, a una mejora de las de propiedades mecánicas y (ii) por el considerable ahorro energético que supone la reducción de temperatura.

Tabla 3.IV. Parámetros de extrusión de las distintas aleaciones coladas y pulvimetalúrgicas

ALEACIÓN	T (°C)	Velocidad (mm/s)	Relación de extrusión	Φ (mm)
WZ21 colada	350	0.5	36:1	7
WZ21 pm	350	0.5	36:1	7
	300	0.5	36:1	7
WZ31 colada	400	0.5	22:1	9
WZ31 pm	400	0.5	36:1	7
	350	0.5	36:1	7
GZ61 colada	400	0.5	22:1	9
GZ61 pm	400	0.5	36:1	7
	350	0.5	28:1	8

La evolución de la presión que ejerce el pistón hidráulico sobre el material se monitorizó durante el proceso. La Figura 3.6 muestra un ejemplo del valor de la presión durante todo el proceso de extrusión de las barras coladas de la aleación WZ31. En una primera etapa la presión permanece constante, lo que coincide con la aproximación y contacto de la barra a la matriz al moverse el pistón. En una segunda fase, la presión asciende progresivamente hasta un máximo. En esta fase, el cilindro del material precursor se deforma hasta alcanzar el diámetro del sistema calefactor (contenedor), y posteriormente la presión sube por la resistencia que ofrece el material a ser deformado a través de la matriz. En la etapa final, una vez que el material comienza a fluir a través de la matriz la presión disminuye ligeramente.

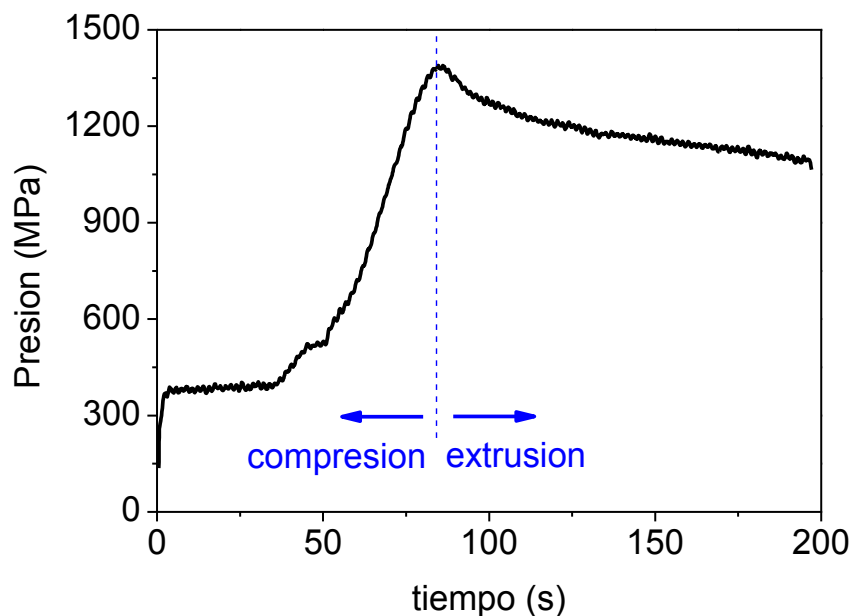


Figura 3.6. Evolución de la presión del pistón con el tiempo de extrusión en el caso de la barra colada WZ31, extruida a 400 °C y 0.5 mms⁻¹.

3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural de los materiales, obtenidos tanto por la ruta de colada y extrusión como por la ruta pulvimetalúrgica, fue llevada a cabo íntegramente en las instalaciones del CENIM. El empleo de diferentes técnicas permitió una caracterización completa de la naturaleza de las fases y su morfología en cada una de las etapas de fabricación, así como del tamaño de grano de los materiales extruidos. Se utilizaron técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO), electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), así como microanálisis por dispersión de energía (EDS).

3.2.1 Difracción de Rayos X

Mediante esta técnica se caracterizaron las fases de las aleaciones en estado de colada y tras el proceso de extrusión, así como después de someter los materiales a distintos tratamientos térmicos por calorimetría diferencial de barrido (DSC). También se usó esta técnica para estudiar los productos de corrosión tras los ensayos de liberación de hidrógeno y electroquímicos. La identificación de las fases en los espectros de difracción resultantes se llevó a cabo siguiendo los patrones del JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). En el caso particular de la fase LPSO, que no se encuentra en la mencionada base de datos, se adoptó como patrón la simulación con el programa *CaRIne Crystallography 3.1* de Oñorbe[5] basada en la estructuras cristalinas propuestas por Zhu y colaboradores[6].

Los estudios por DRX se realizaron en un difractómetro Siemens D5000 equipado con un anillo de Euler (Figura 3.7), instalado en el CENIM. La radiación utilizada fue la $K\alpha$ de cobre con una longitud de onda de 0.15406 nm.



Figura 3.7. Difractómetro Siemens D5000.

El procedimiento para la preparación de las muestras para DRX siguió los pasos que se detallan a continuación:

1. Desbaste en papel esmerilado hasta FEPA 1200.
2. Pulido mecánico con pasta de diamante a 9, 3 y 1 μ m.
3. Pulido con sílice coloidal en suspensión.
4. Limpieza en ultrasonidos durante 10 min.

3.2.2 Microscopía

El estudio de microscopía óptica y electrónica para el presente trabajo se realizó en el laboratorio de Microscopía del Departamento de Metalurgia Física del CENIM, utilizando los equipos de microscopía óptica, y electrónica de barrido y transmisión mostrados en la Figura 3.8.

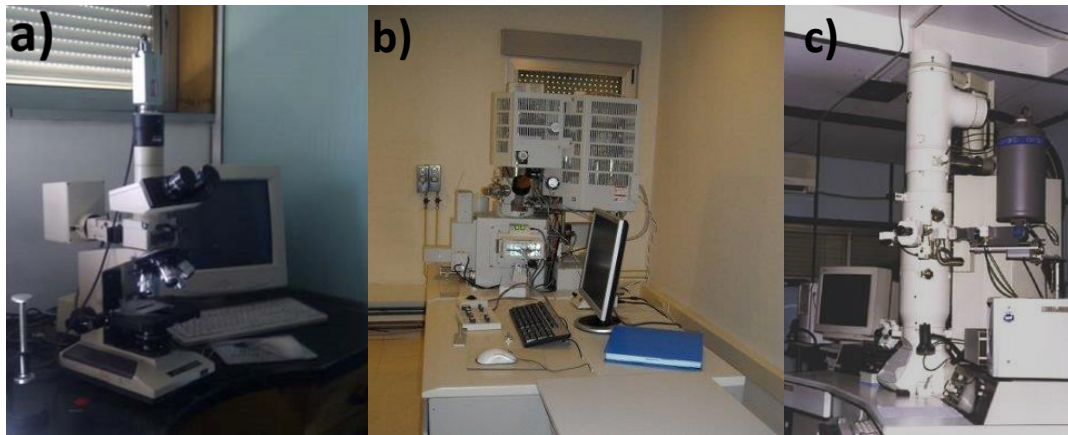


Figura 3.8. Instalaciones de microscopía en el CENIM empleadas para el presente estudio (a) microscopio óptico Olympus (b) microscopio electrónico de barrido HITACHI S-4800 (c) microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010.

Para la caracterización mediante microscopía óptica (MO) se usó un microscopio Olympus equipado con una cámara digital (Figura 3.8a). El grano se reveló mediante ataque químico con una mezcla de 0.5 g de ácido pícrico, 20ml de etanol, 1ml de agua y 0.5ml de ácido acético, seguido de inmersión en metanol hirviendo, y limpieza final de la muestra con etanol en spray y secado con un flujo de aire caliente. El tamaño de grano se calculó mediante el método de intersección lineal a partir de campos al azar. Así el tamaño de grano puede determinarse mediante la Ecuación 3.2, empleando un factor de corrección del efecto estereológico de 1.72[7]:

$$TG = 1.72 * \frac{L_{linea} * Escala}{L_{escala} * \frac{1}{n}}$$

Ecuación 3.2

donde TG es el tamaño de grano, L la longitud de línea y de la escala, respectivamente, y n el número de fronteras de grano interceptadas por la línea.

El error correspondiente se calculó como la desviación estándar de la distribución de valores del tamaño de grano obtenido para cada material.

La caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en un microscopio HITACHI S-4800, dotado de filamento de emisión de campo con sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford (Figura 3.8b). Las imágenes de electrones retrodispersados permitieron caracterizar cualitativamente las fases y su morfología. La caracterización microanalítica de las fases se llevó a cabo a 15 keV para minimizar el efecto matriz.

Estos estudios se completaron con observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Para ello se utilizó un microscopio JEOL 2010 de 200kV, equipado con sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford (Figura 3.8c).

La preparación de las muestras para las observaciones en MO y MEB consistió en la embutición en baquelita de secciones transversales de las barras de los distintos materiales extruidos. A continuación sus superficies se prepararon metalográficamente siguiendo el mismo procedimiento que para las muestras de DRX descrito en el apartado anterior.

Para el estudio mediante MET la obtención de las muestras se inició cortando láminas paralelas a la dirección de extrusión a partir de las secciones transversales de las distintas barras extruidas. De ahí se cortaron discos de 3 mm de diámetro por abrasión, empleando un equipo South Bay Technology Modelo 350. Posteriormente, los discos se desbastaron con papel esmerilado de FEPA 1600 para rebajar su espesor hasta aproximadamente 200 μm . El adelgazamiento final se llevó a cabo mediante electropulido en un equipo Struers de doble chorro, empleando como reactivo una solución del 25% de ácido nítrico en metanol, con condiciones de -25°C y 10V. Dado el carácter altamente reactivo del magnesio, se generó una película superficial en las muestras tras el proceso de electropulido. Con objeto de eliminar esta película, la preparación concluyó con una limpieza con iones de argón en un equipo FISCHIONE 1010 a la temperatura del nitrógeno líquido (-75°C), 5kV como voltaje de aceleración y un ángulo de inclinación de 10° .

3.3 ESTABILIDAD TÉRMICA

La comprensión de las transformaciones microestructurales que pueden suceder durante el calentamiento de una aleación es imprescindible a la hora de elegir los parámetros de procesado y de establecer la temperatura máxima de servicio. La técnica empleada para este estudio fue la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que aporta información con gran precisión, sensibilidad y exactitud de las transformaciones físicas y/o químicas que ocurren en el material al estar sometidos a elevadas temperaturas. Los ensayos se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo 822 de compensación de potencia (Figura 3.9), disponible en el Departamento de Metalurgia Física del CENIM. El equipo está dotado de dos hornos: en uno se coloca la muestra problema y en el segundo se posiciona la muestra de referencia. Así, cuando la muestra problema libera/absorbe energía como consecuencia de las transformaciones que experimenta, se mide la diferencia de potencia aplicada a la muestra de referencia, necesaria para mantener la misma temperatura que la de la muestra problema.



Figura 3.9. Calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo 822.

Los polvos en estado de recepción de las diferentes aleaciones en estudio se sometieron a ciclos de calentamiento desde 50 hasta 450 °C, a velocidades de calentamiento comprendidas entre 10 y 50 °Cmin⁻¹ en crisoles de aluminio de 40 ml de capacidad. Como muestra de referencia se emplearon polvos de la aleación correspondiente sometidos a varios ciclos hasta no observar transformaciones en su curva DSC en el intervalo de temperaturas estudiadas.

3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

El comportamiento mecánico de los materiales fue evaluado mediante ensayos de tracción. La máquina universal de ensayos INSTRON con una celda de carga de 10 kN del laboratorio de Ensayos Mecánicos del CENIM sirvió para realizar los ensayos (Figura 3.10a). El horno parabólico empleado para los ensayos a distintas temperaturas se muestra en la imagen de la Figura 3.10b. Se programó siguiendo una rampa de calentamiento lineal, depurando sus parámetros al alcanzar la temperatura de ensayo con dos pequeñas oscilaciones por debajo de la misma, y ajustando posteriormente la temperatura durante el ensayo mediante el suministro de pequeños intervalos de potencia. El control del valor de la temperatura se realizó con un termopar en contacto con la probeta durante todo el ensayo. Antes de comenzar cada ensayo se mantuvo la probeta correspondiente unos 5 minutos a la temperatura de ensayo con el fin de homogeneizar su valor y ajustar las deformaciones elásticas de todo el sistema. El utillaje empleado como mordaza para las muestras en tracción se presenta en la Figura 3.10c.

Para la obtención de las muestras de tracción se mecanizaron probetas cilíndricas a partir de las barras extruidas, de radio 3 mm y longitud útil de ensayo de 10 mm (Figura 3.11), con su eje en la dirección de extrusión.

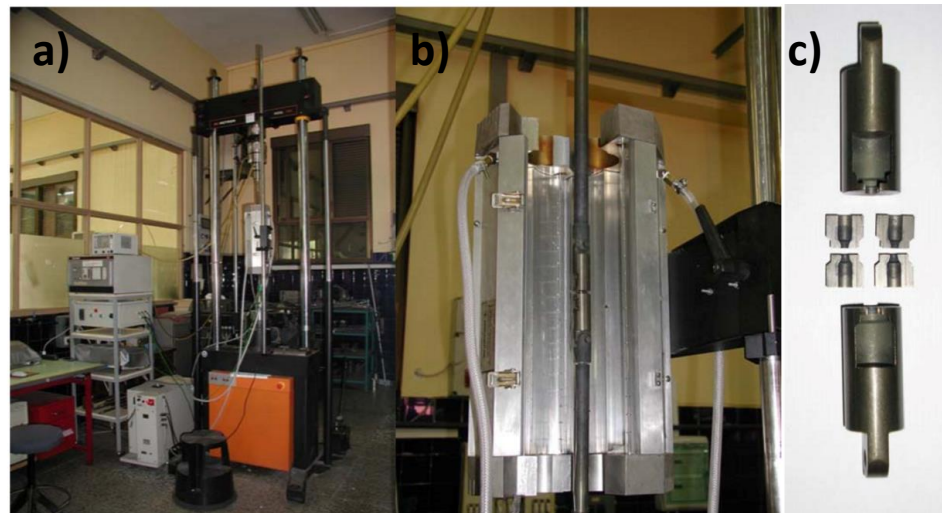


Figura 3.10. (a) Máquina universal INSTRON (b) Horno parabólico (c) Utillaje para probetas cilíndricas en ensayos de tracción.

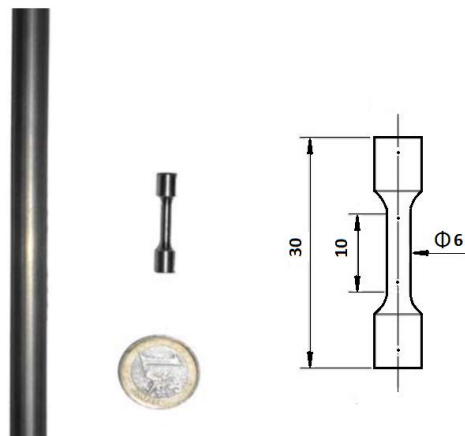


Figura 3.11. De izquierda a derecha: barra extruida, muestras cilíndricas de tracción mecanizadas y dimensiones de las mismas.

Se realizaron ensayos a fractura con una velocidad de deformación inicial de 10^{-4} s^{-1} . Las temperaturas a las que se llevaron a cabo comprendieron la temperatura ambiente, 100, 200, 250, 300, 350 y 400 °C. A las tres temperaturas más elevadas, las probetas se ensayaron a fractura a diferentes velocidades de deformación entre 10^{-1} y 10^{-4} s^{-1} . Teniendo en cuenta la variación de la sección transversal y con el propósito de mantener una velocidad de deformación constante en la totalidad de los ensayos a alta temperatura, se empleó un software de corrección para la velocidad del carro de la máquina INSTRON. Complementariamente, se llevaron a cabo ensayos de saltos de velocidad de deformación entre 10^{-1} y 10^{-5} s^{-1} en el rango de temperaturas desde 250 a 400 °C. El cambio de velocidad se efectuó una vez alcanzado el estado estacionario. Este tipo de procedimientos permiten minimizar los efectos de aumento de tamaño de grano durante ensayos a rotura prolongados. El esquema de los saltos de velocidad se presenta en el ejemplo para la aleación GZ61 de la Figura 3.12.

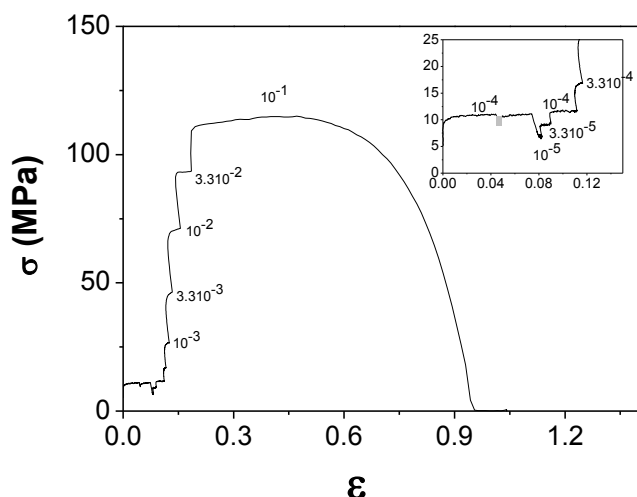


Figura 3.12. Esquema de los ensayos de tracción con saltos en la velocidad de deformación para la aleación GZ61 pulvimetalúrgica extruida a 400 °C y ensayada a 400 °C.

3.5 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

El comportamiento de las aleaciones frente a la corrosión fue evaluado mediante su inmersión[8] en dos disoluciones diferentes. Por un lado, el medio NaCl fue elegido porque es el más utilizado para caracterizar el comportamiento frente a la corrosión de la mayoría de los materiales metálicos. Para éste se eligió una baja concentración de 0.1M NaCl debido a la alta reactividad del magnesio. Por otra parte, el medio PBS (phosphate buffered solution) es una solución amortiguadora o tampón que estabiliza el pH en 7.4 y pretende simular la composición del suero humano. La Tabla 3.V muestra la composición de la solución PBS empleada en un litro de agua destilada.

Tabla 3.V. Composición de la solución PBS empleada en los ensayos de corrosión.

Compuesto	Concentración Molar (M)
Na ₂ HPO ₄	0.008
KH ₂ PO ₄	0.002
NaCl	0.14
KCl	0.01

Ensayos electroquímicos de polarización e impedancias, y ensayos de control de liberación de hidrógeno sirvieron para evaluar y comparar el mecanismo y la cinética de corrosión de las aleaciones pulvimetalúrgicas frente a las coladas y extruidas. Al final de este apartado se resumen en la Tabla 3.VI los materiales, ensayos y métodos de caracterización realizados.

3.5.1 Ensayos electroquímicos

La corrosión es un proceso electroquímico, es decir, implica la presencia de un ánodo y un cátodo conectados eléctricamente, y de un medio en el que se transporten los iones. La medida del flujo de electrones (intensidad o densidad de corriente) entre ánodo y el cátodo permite conocer el mecanismo y especialmente la cinética del proceso de corrosión del metal en estudio.

Se define potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial en circuito abierto (open circuit potential, OCP) como aquél en el que ambas reacciones de reducción y de oxidación ocurren a la misma velocidad, con lo que la densidad de corriente es igual para ambas y se denomina densidad de corrosión (i_{corr}), tal y como ilustra la Figura 3.13.

En corriente continua (DC), con una mínima polarización (mV) a una velocidad de barrido adecuada se puede obtener la resistencia a la polarización (R_p) del metal según:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

Ecuación 3.3

Al forzar la polarización del metal en un rango mayor (V) se obtienen las denominadas curvas de polarización, que se determinan a otras velocidades de barrido diferentes de la R_p , y que a su vez pueden representarse en escala logarítmica como dos rectas (Diagrama de Evans). Dichas rectas presentan las pendientes de Tafel para cada una de las ramas, anódica y catódica, que extrapoladas al OCP permiten calcular la densidad de corrosión por el método de intersección (Figura 3.13) y obtener los valores de las pendientes que permiten el cálculo de la constante B de la ecuación de Stern y Geary (Ecuación 3.4)[9]:

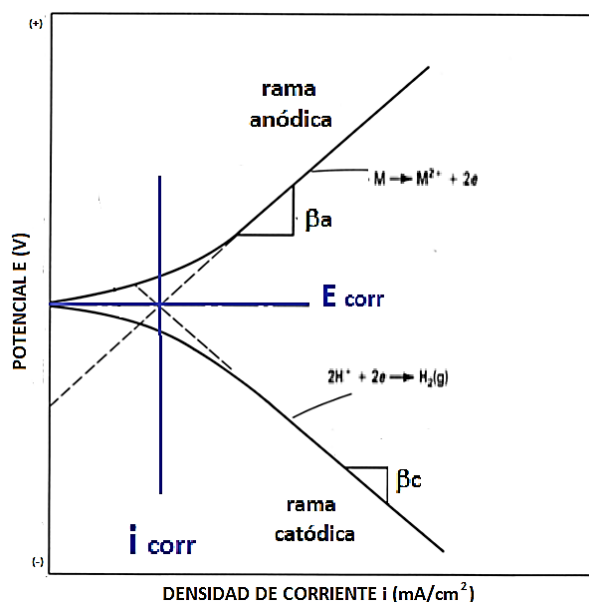


Figura 3.13. Método de intersección de las Curvas de Polarización y Diagrama de Evans en línea discontinua. Detalle del cálculo de las pendientes de Tafel y de la intensidad de corrosión en el potencial de corrosión.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2.3 * (\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2.3 * (\beta_a + \beta_c)} * R_p = \frac{B}{R_p}$$

Ecuación 3.4

donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, y B es una constante característica del metal/electrolito.

La pérdida de masa asociada a esa densidad de corrosión durante el tiempo de corrosión se obtiene mediante la ecuación de Faraday:

$$m = \frac{M * i * t}{z * F}$$

Ecuación 3.5

donde m es la pérdida de masa electroquímica, M la masa molecular del metal, z la valencia del ión, F la constante de Faraday, i la densidad de corriente, y t el tiempo. A partir de esta ecuación se define la penetración del ataque de corrosión, la P_{corr} en mm por año según:

$$P_{corr} = \int i * dt$$

Ecuación 3.6

El cambio de unidades de i_{corr} y P_{corr} a la velocidad de corrosión en mm por año (P_i) se obtiene a partir de la Ecuación 3.5, tomando un valor unitario de densidad de corriente tal y como específica la Ecuación 3.7[10]:

$$\frac{1mA}{cm^2} = 3.27 * \frac{M}{z * \rho} = 3.27 * \frac{24.305}{2 * 1.74} = 22.84 \frac{mm}{año}$$

Ecuación 3.7

$$P_i = 22.84 * i_{corr}$$

Ecuación 3.8

La pérdida de masa medida mediante la R_p es la que se compara con la pérdida de masa real tras un estudio gravimétrico de las muestras ensayadas. Este contraste permite calibrar el valor de la constante B asumido previamente. Stern y Weisert[11] realizaron un estudio exhaustivo de muchos metales/electrolitos y comprobaron que el valor de B está comprendido entre 0.013 y 0.052 V, y que tomando un valor de 0.026, el factor de error es de 2 ($\pm 100\%$).

Es importante señalar que en la medida de la R_p es necesario tener en cuenta la caída óhmica que se produce en los electrolitos de baja conductividad, y que hace necesario descontarla del valor medido experimentalmente que es siempre la $R_p + R_{oh}$ a no ser que ésta última se anule de forma electrónica durante la medida.

Otro método para evaluar la R_p se basa en su determinación mediante corriente alterna (AC) por Espectroscopía de Impedancia (EI), consistente en la aplicación de una señal sinusoidal de pequeña amplitud (como la de la R_p anteriormente descrita para DC) y la medida de la respuesta a la misma frecuencia de la variable conjugada de la ley de Ohm (Ecuación 3.3). El valor de la R_p se obtiene a las frecuencias menores, suponiendo una única constante de tiempo representada por un circuito de Randles (Figura 3.14d), cuando el ángulo de desfase de la señal de entrada y de salida es cero. A este valor es necesario sustraerle, como en el caso de la medida en DC, el de la caída óhmica que se obtiene a las frecuencias superiores también cuando el ángulo de desfase es igual a cero. Si los valores de la impedancia se representan en el Diagrama de Nyquist (Figura 3.14a) como parte real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia total del sistema, la R_p corresponde a diámetro del semicírculo que se obtiene en la representación. También se puede representar la impedancia como diagramas de Bode que muestran la variación del ángulo y del módulo con la frecuencia (3.14b,c).

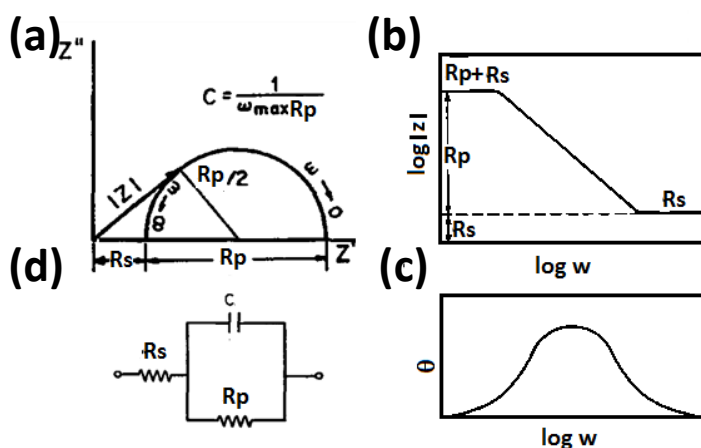


Figura 3.14. Espectroscopía de Impedancia (a) Diagrama de Nyquist donde Z es la impedancia, ω la frecuencia de la señal, R_s la caída óhmica, R_p la resistencia a polarización del metal y C la capacitancia del metal, (b) Diagrama de Bode para el módulo de la impedancia, (c) Diagrama de Bode para el ángulo y (d) Circuito equivalente de Randles.

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en las soluciones 0.1M de NaCl (25°C) y PBS (37°C). Se realizaron ensayos en corriente continua y en corriente alterna en un equipo Gill AC de ACM Instruments en las instalaciones del Instituto Eduardo Torroja (CSIC). La preparación de las muestras a ensayar consistieron en muestras de las barras extruidas, desbastadas con papel esmerilado FEPA 2000, seguido de limpieza con ultrasonidos en etanol durante 10 min y aire caliente (Figura 3.15a), eliminando así la posible suciedad superficial presente tras la extrusión. Las muestras fueron medidas, pesadas, y rodeadas con cinta aislante tensada (Figura 3.15b) a fin de restringir la corrosión al área deseada, manteniendo siempre una relación de 40 ml de solución por cm^2 de material expuesto. La configuración de la celda electroquímica consistió en un vaso polimérico inerte, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), un contraelectrodo de grafito y la muestra a ensayar como electrodo de trabajo (Figura 3.15c). Las celdas con las diferentes muestras se introdujeron en un baño termostático para mantener la temperatura de las soluciones, protegiendo la cabeza de la muestra (contacto eléctrico) entre ensayos con parafina para evitar su corrosión por un posible efecto de evaporación de la solución o del agua del baño.

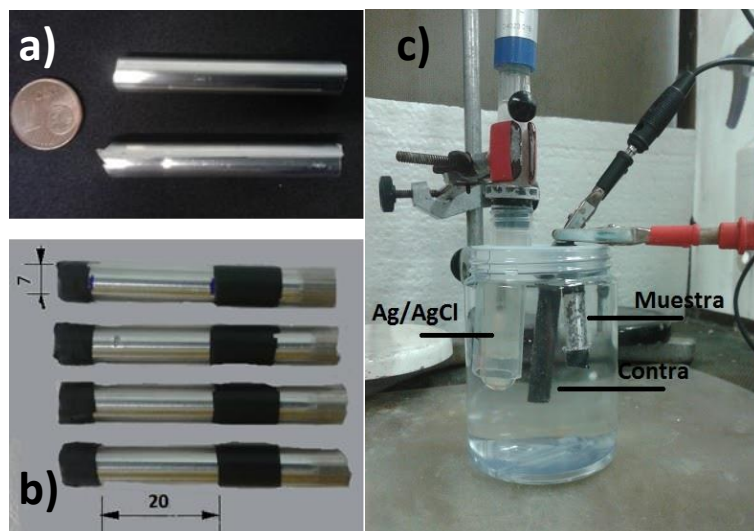


Figura 3.15. Probetas utilizadas en los ensayos electroquímicos (a) muestras de barras pulidas (b) muestras delimitadas por la cinta aislante y (c) configuración de la celda electroquímica.

Voltametrías Cíclicas

Mediante ensayos de voltametría cíclica en corriente continua (DC) se obtuvieron las curvas de polarización, características de cada aleación y ruta de procesado, en el estado inicial y tras 48 horas de inmersión, empleando muestras diferentes para obtener la rama anódica y la catódica. La curva de regreso sirvió para evaluar si la capa de productos formada era de carácter protector. Se aplicó un sobrepotencial de ± 1000 mV para las ramas anódica y catódica, respectivamente, a partir del potencial en circuito abierto (OCP) a una velocidad de 60 mVmin^{-1} . Antes de cada curva se midieron los valores de OCP y de resistencia a la polarización (R_p) mediante una mínima polarización de $\text{OCP} \pm 5 \text{ mV}$.

Evolución de OCP y R_p

El estudio de la evolución de los valores de OCP y R_p se realizó en DC sobre muestras inmersas durante 96 horas en la solución correspondiente. Dado que estas medidas no son destructivas, estas mismas muestras se emplearon para el control de espectroscopia de impedancia en corriente alterna (AC) que se describe a continuación.

Espectroscopia de impedancia

Los ensayos no destructivos en AC comprendieron el estudio de la evolución de la impedancia durante 96 horas de inmersión en la solución correspondiente, procediendo después de la medida de OPC y R_p de las muestras anteriores en DC. Las medidas de impedancia se obtuvieron aplicando una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud, en un rango de frecuencias desde 0.5 hasta 10^4 Hz dividido en 7 intervalos con 8 medidas cada uno. Antes de realizar cada medida se dejó estabilizar la celda durante 10 s.

Los resultados de impedancia se analizaron mediante el software Z VIEW, que aproxima las constantes del circuito equivalente impuesto mediante iteración por mínimos cuadrados (Figura 3.16).

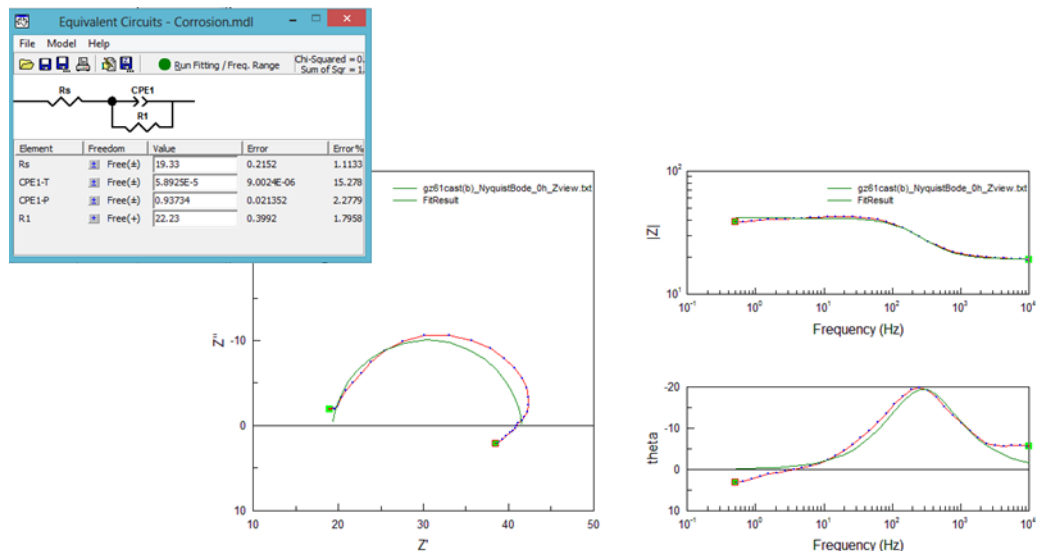


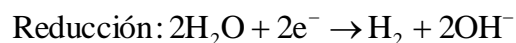
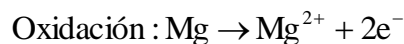
Figura 3.16. Ejemplo de ajuste de los resultados de espectroscopía de impedancia a un circuito equivalente de Randles en Z-View.

3.5.2 Ensayos de liberación de Hidrógeno

El análisis de pérdida de masa de las aleaciones también se realizó mediante medidas directas de liberación de gas hidrógeno, generado en el proceso de corrosión del magnesio. Este método se empleó para un análisis más preciso de la cinética de corrosión[12] ya que las curvas de polarización de los ensayos electroquímicos se ven afectadas en el caso del magnesio y sus aleaciones por el denominado “non differenteffect” (NDE) ampliamente descrito en la bibliografía y aún hoy en discusión[13,14]. Se ha observado experimentalmente que al aumentar el potencial anódico, además de aumentar la concentración de Mg^{2+} , la reacción catódica (generación de H_2) también se incrementa. Esto se comprueba con la medida de la pérdida de masa por pesada, que es significativamente mayor a la calculada por las curvas de polarización.

Asumiendo que todo el gas hidrógeno liberado proviene de la corrosión exclusiva del magnesio, se calcula la velocidad de corrosión según el siguiente procedimiento:

1. Del equilibrio químico se comprueba que por cada mol de hidrógeno generado se corroe un mol de magnesio:



Ecuación 3.9

2. Aplicando la ecuación de los gases perfectos se calculan los moles de H_2 (y por tanto de Mg):

$$P * V = n * R * T \rightarrow n = \frac{P * V}{R * T}$$

Ecuación 3.10

donde P es la presión ambiente (1 atm), V es el volumen de H_2 desprendido, R es la constante universal de los gases ($0.082 \text{ atmK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y T es la temperatura.

3. Con el dato de masa atómica (g/mol) los moles se convierten en gramos de magnesio que han reaccionado:

$$g (Mg) = n * 24.305$$

Ecuación 3.11

4. Dividiendo los gramos por la superficie expuesta de la muestra y conocida la densidad de la aleación, la pérdida de masa por unidad de superficie se transforma en la profundidad de avance de la corrosión en la aleación, expresada en mm:

$$\frac{g}{cm^2} * \frac{1}{\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)} = cm \rightarrow mm$$

Ecuación 3.12

5. Finalmente la velocidad de corrosión normalizada a un año, expresada en mm por año, resulta de dividir los mm de magnesio por el tiempo de ensayo:

$$\frac{mm}{h} * \frac{24h}{1dia} * \frac{365dias}{1año} = \frac{mm}{año}$$

Ecuación 3.13

Mediante esta técnica, el comportamiento frente a la corrosión fue evaluado hasta 144 horas a 25 °C en la solución 0.1M NaCl, y durante 120 horas a 37 °C con y sin renovación de la solución de PBS. Para esta última solución se emplearon tiempos mayores de inmersión en la aleación GZ61 (144 y 216 para la solución en continuo y con renovación, respectivamente). La preparación de muestras para los ensayos de liberación de H₂ consistió en el mecanizado de la superficie longitudinal de las barras extruidas para eliminar cualquier defecto presente en su superficie. Mediante un desbaste y pulido posterior se disminuyó la rugosidad superficial. Para ello se empleó por una parte papel de lija hasta FEPA 2000 para los ensayos en NaCl, y por otra un desbaste y pulido hasta 1 μm para los ensayos en PBS debido a su mayor sensibilidad. A continuación se cortaron de las barras mecanizadas y pulidas, discos transversales de unos 4 mm de espesor, que también se desbastaron y pulieron con la misma calidad de la superficie longitudinal. Las muestras se midieron y pesaron en este punto de la preparación. Finalmente se selló la base de la muestra con el propósito de apoyarla sobre la misma durante su inmersión y restringir la corrosión a las superficies pulidas. Se aplicó una laca protectora que necesitó un curado de 24 horas para asegurar una buena adherencia. Las muestras así preparadas se mantuvieron en vacío al menos las 24 horas previas al ensayo. La pesada de las muestras, ya lacadas, se repitió antes de comenzar el ensayo.

La configuración de los ensayos (Figura 3.17) consistió en sumergir individualmente las muestras lacadas en su base en un vaso de precipitado de vidrio con una capacidad de 100-150 ml, manteniendo siempre una relación de 40 ml de solución por cm² de material expuesto. Sobre la muestra se colocó un cono de vidrio, del diámetro apropiado a la capacidad del vaso, con el fin de recoger el H₂ liberado en una bureta colocada sobre éste. Esta disposición se selló con parafilm para evitar una posible evaporación de la solución o la entrada de agentes contaminantes externos. Los vasos así preparados se colocaron en un baño termostático a la temperatura correspondiente, sujetando las buretas en posición vertical. Estas buretas, de 25 y 50 ml de capacidad, se reajustaron cuando fue necesario según el volumen desplazado por el hidrógeno liberado, hasta completar la duración de los ensayos. Simultáneamente se ensayaron muestras

sumergidas 48 horas en los distintos medios corrosivos con la finalidad de obtener información sobre la corrosión en un estadio intermedio. Además, se controló por separado con muestras análogas la evolución del pH en el tiempo. En particular para PBS, se realizaron ensayos paralelos con renovación de la solución cada tres días (72 horas) dado que su finalidad es simular fluido humano y se estima que ese es aproximadamente el tiempo de renovación en el cuerpo[15].

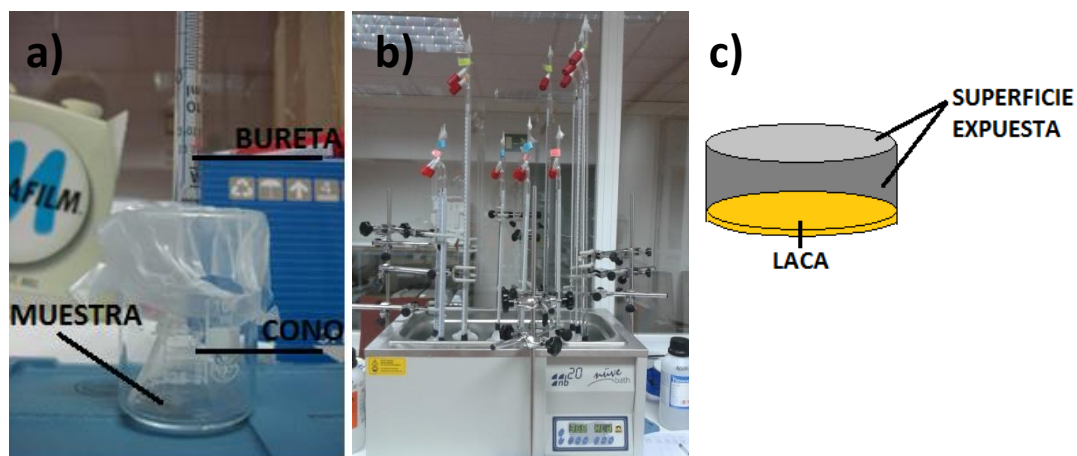


Figura 3.17. (a) Configuración del vaso contenedor, (b) disposición del sistema dentro del baño termostático y (c) esquema de la muestra sujeta a ensayo.

La superficie de las muestras así como su sección transversal se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Tras su secado, se recubrieron con oro mediante sputtering, a fin de preservar dicha superficie y de hacerla conductora para el estudio en el MEB. De otro modo, los productos de corrosión, al no ser conductores, producirían descargas que impedirían su correcta visualización. La evolución de la capa de corrosión se siguió mediante imágenes y microanálisis EDS en las secciones transversales de las muestras corroídas a las 48 y 144 horas de inmersión. La Figura 3.18 presenta el proceso de embutición en frío de las muestras en resina epoxy, etapa de corte, desbastado y pulido con acabado de pasta de diamante de 1 μm . Complementariamente, algunas muestras que conservaron íntegra su superficie inicial se analizaron mediante DRX antes de su embutición para identificar las fases presentes en las capas de corrosión. Igualmente, se obtuvieron algunos espectros de difracción de rayos X de los residuos que quedaron en la solución tras el ensayo, y que fueron recolectados en cantidad suficiente mediante el filtrado de la solución.

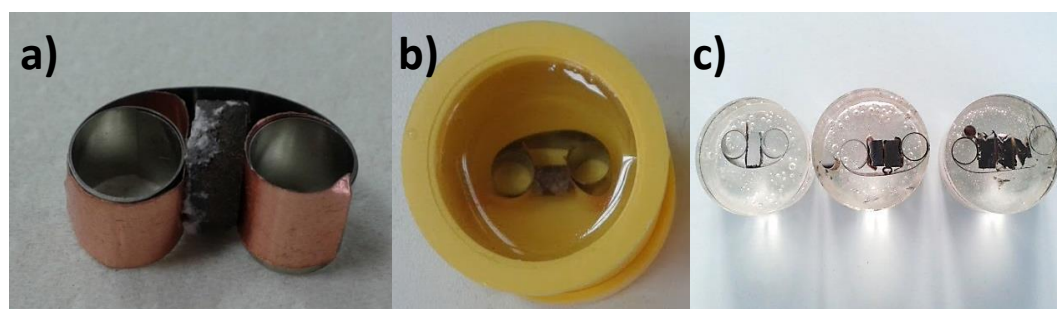


Figura 3.18. Distintas etapas de la preparación de las secciones transversales de las muestras corroídas. (a) Sujeción de la muestra con el fleje y cinta de cobre para mejorar la conductividad (b) embutición en resina epoxy con curado de 24 h y (c) Muestras tras la etapa de corte, desbaste y pulido.

Tabla 3.V. Resumen de ensayos para la caracterización frente a corrosión de las aleaciones en estudio y análisis de los productos de corrosión.

LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO	ELECTROQUÍMICA
Materiales	
<p><i>0.1M NaCl (25 °C):</i></p> <p>WZ21 (cast350, PM350, PM300)</p> <p>WZ31 (cast400, PM400, PM350)</p> <p>GZ61 (cast400, PM400, PM350)</p>	<p><i>0.1M NaCl (25 °C) :</i></p> <p>WZ21 (cast350, PM300)</p> <p>WZ31 (cast400, PM350)</p> <p>GZ61 (cast400, PM350)</p>
<p><i>PBS (37 °C)</i></p> <p><i>en continuo y con cambio cada 72h</i></p> <p>WZ21 (cast350, PM350)</p> <p>WZ31 (cast400, PM400)</p> <p>GZ61 (cast400, PM400)</p>	<p><i>PBS (37 °C)</i></p> <p><i>en continuo</i></p> <p>WZ21 (cast350, PM300)</p> <p>WZ31 (cast400, PM350)</p> <p>GZ61 (cast400, PM350)</p>
Ensayos	
<p><i>0.1M NaCl (25 °C, 0-48- 144h)</i></p> <p>Liberación de H₂</p> <p>Evolución del pH</p> <p><i>PBS (37 °C, 120 h*)</i></p> <p>Liberación de H₂</p> <p>Evolución del pH</p> <p>*144 y 216h para GZ61</p>	<p><i>0, 48 h :</i></p> <p>Curvas de Polarización</p> <p><i>0-96 h:</i></p> <p>Evolución de Rp y OCP (DC)</p> <p>Espectroscopía de Impedancia (AC)</p>
Caracterización de las muestras ensayadas	
<p>MEB superficie</p> <p>MEB y EDS sección transversal</p> <p>DRX superficie y residuos filtrados</p>	<p>Inspección visual</p> <p>DRX residuos filtrados</p>

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Hanawalt, C. E. Nelson, J. A. Peloubet, Trans. AIME76 (1942) 659.
- [2] S. Pleier, W. Goy, B. Schaub, M. Hohmann, M. Mede, R. Schumann, Advances in powder metallurgy and particulate materials, Metal Powder Industries Federation vol. 1 (2004) 2-49.
- [3] <http://www.ald-vt.com/cms/en/vacuum-technology/home/>
- [4] M. Zdujić, D. Uskoković, Poroshkovaya Metallurgiya, , nº9333 (1990) 11-22.
- [5] Elvira Oñorbe, “Influencia de la composición y control de la microestructura en las propiedades de aleaciones del sistema Mg-Zn-Y” Directores: Paloma Adeva y Gerardo Garcés. Facultad de Físicas. Universidad Complutense de Madrid (2012).
- [6] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, Acta Mater. 58(2010)2936–2947.
- [7] F.N. Rhines, Rev. Metal. Madrid 22 (1986) 3-35.
- [8] Normativa ASM G 31-71 (1999)
- [9] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. 1 (1957) 56–63
- [10] D. A. Jones, Principles and prevention of Corrosion, 2nd ed., Prentice Hall (1996) Capítulo 3, 76-77.
- [11] M. Stern, E.D. Weisert, Proc. Am. Soc. Test Mater. 59 (1959) 1280.
- [12] G. Song, A. Atrens, D. StJohn, Magnesium Technology, TSM (2001) 255-262.
- [13] G. Song y col., Corr. Sci. 40 (1998) 1769.
- [14] G. Song y col., Corr. Sci. 41 (1999) 249.
- [15] A. J. Hänzi, I. Gerber, M. Schinhammer, J. F. Löffler, P. J. Uggowitzer, Acta Biomat. 6 (2010) 1824-1833.

Capítulo 4

Resultados

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

4.1.1 Aleaciones coladas

Las micrografías ópticas y de MEB de la Figura 4.1(a-f) ilustran la microestructura de las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 en el estado de colada. Todas las aleaciones poseen una estructura dendrítica constituida por dendritas de magnesio con una tonalidad gris clara, y una segunda fase más oscura distribuida en el espacio interdendrítico. Asimismo, en el interior de las dendritas de magnesio se aprecia la fina dispersión de otra fase. En las aleaciones con adiciones de itrio (Figura 4.1a-d), la segunda fase situada en el espacio interdendrítico es discontinua y muy fina, especialmente en la aleación WZ21, donde parece estar interconectada. Al aumentar el contenido de itrio crece tanto la fracción en volumen de segundas fases como su tamaño (Figura 4.1c, d). La aleación GZ61 (Figura 4.1e, f) presenta una morfología similar a la observada en la aleación WZ31, si bien en los espacios interdendríticos, además de la fase oscura mayoritaria, aparece confinada una estructura bifásica tal y como muestra la imagen de electrones retrodispersados (fase blanca de la Figura 4.1f), característica de una fase eutéctica. Una vez que ha solidificado la segunda fase oscura observada en las micrografías ópticas, la fase eutéctica se forma por la solidificación del líquido remanente enriquecido en elementos aleantes en los espacios interdendríticos.

La difracción de rayos X (Figura 4.2) permite identificar en las aleaciones WZ las fases de magnesio y fase LPSO. Además, se encuentran picos correspondientes a la fase $Mg_3Zn_3Y_2$ (fase W) en el caso de la aleación WZ21. Por tanto, el aumento de la concentración de itrio en un 1 % en masa (aleación WZ31) inhibe la formación de la fase W en el estado de colada, o bien, la fracción en volumen de dicha fase se sitúa por debajo del umbral de detección del equipo de rayos X (aproximadamente un 4%vol.). Por el contrario, la fracción en volumen de la fase LPSO aumenta con el contenido de itrio, como demuestra la mayor intensidad de los picos de difracción en la aleación WZ31. En la aleación GZ61, además de los picos atribuidos al magnesio y a la fase LPSO, se detectan otros correspondientes a la fase Mg_3Gd .

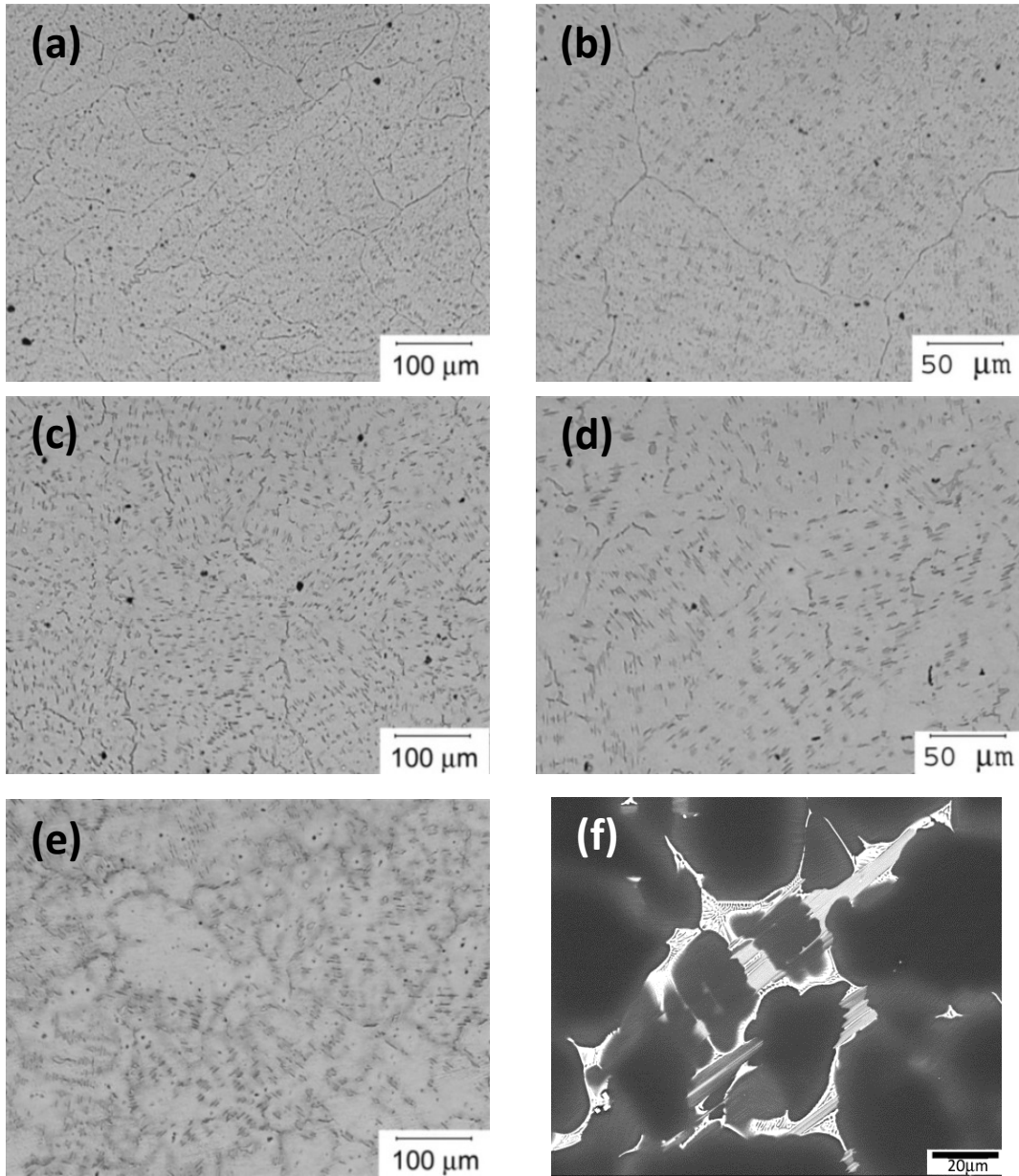


Figura 4.1. Micrografías ópticas de las aleaciones en estado de colada (a,b) WZ21, (c,d) WZ31, (e) GZ61, y (f) imagen de electrones retrodispersados con detalle a superiores aumentos de GZ61.

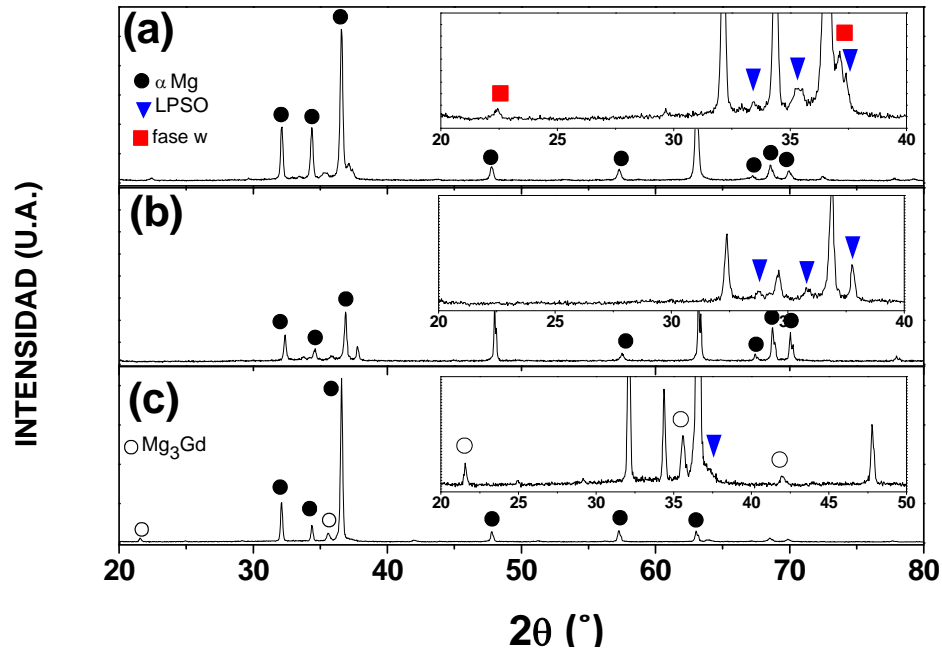


Figura 4.2. Espectros de difracción de rayos X correspondientes a las aleaciones en el estado de colada (a) aleación WZ21, (b) aleación WZ31, y (c) aleación GZ61

Los microanálisis semicuantitativos por dispersión de energía (EDS) a 15kV en el MEB, realizados sobre las diferentes fases que constituyen la microestructura de las aleaciones coladas WZ21 y GZ61, se presentan en la Tabla 4.I. Se puede comprobar que la matriz se compone de magnesio con pequeñas cantidades de otros elementos de aleación (itrio, gadolinio y cinc) en solución sólida. En las aleaciones del sistema WZ la composición de la fase con morfología laminar coincide con una fase ternaria, que presenta una concentración atómica de itrio superior a la de cinc. Los valores medidos coinciden con la composición de la fase LPSO obtenida en estudios previos [1]. Además, la aleación WZ21 presenta otra fase con morfología alargada localizada en los espacios interdendríticos, que corresponde a una fase ternaria en la que la concentración atómica de cinc es superior a la de itrio. La proporción de cinc e itrio coincide con la estequiometría de la fase W, dato que concuerda con la presencia de picos de esta fase identificados en el espectro de difracción de rayos X de la Figura 4.2a. Es preciso mencionar para ambas aleaciones de la familia WZ la presencia de partículas poligonales con una elevada concentración de itrio, cuyos picos no fueron resueltos en los espectros de difracción de rayos X. Las regiones interdendríticas de la aleación GZ61 en el estado de colada están constituidas por dos fases: una fase ternaria de gran tamaño, análoga a la fase ternaria con estructura laminar descrita para las aleaciones WZ, y una concentración atómica de gadolinio superior a la de cinc, por lo que también se asocia a la fase LPSO (detectada en el espectro de difracción de rayos X de la Figura 4.2c). La otra fase posee una morfología típica de una solidificación eutéctica, compuesta por dos microconstituyentes: el magnesio (oscuro) y una fase ternaria (clara) que presenta una concentración atómica de gadolinio y cinc próxima al 20 % en atómico. De acuerdo con los espectros de difracción de rayos X y con los resultados publicados en estudios previos[2], esta fase ternaria corresponde a la fase intermetálica $Mg_3(Gd,Zn)$. Al igual que en el caso de las aleaciones WZ, se han observado partículas de morfología poligonal, pero con elevadas concentraciones de gadolinio en vez de itrio.

Tabla 4.1. Microanálisis semicuantitativos (EDS) en el MEB de las aleaciones coladas WZ21 y GZ61.

Aleación	Mg (%at.)	Gd (%at.)	Y (%at.)	Zn (%at.)
WZ21				
1 Matriz	99.5	-	0.3	0.2
2 Fase W	79.8	-	7.7	12.5
3 Fase LPSO	93.0	-	5.4	4.3
4 Fase poligonal	70.9	-	28.6	0.6
GZ61				
1 Matriz	99.6	0.4	-	-
2 Fase Mg-Gd	82.6	9.4	-	8.1
3 Fase LPSO	95.3	3.2	-	1.5
4 Fase poligonal	48.5	51.5	-	-

4.1.2 Polvos solidificados rápidamente

Microestructura en estado de recepción

Las secciones metalográficas de los polvos solidificados rápidamente en estado de recepción se estudiaron por MEB (Figura 4.3). Los polvos, con un tamaño siempre inferior a $100\mu\text{m}$, presentan una morfología esférica como cabe esperar del proceso de atomización por electrodo rotativo (EIGA). Al igual que en las aleaciones coladas, su microestructura es dendrítica, con dos fases claramente distinguibles: con una tonalidad gris clara las dendritas de magnesio y con una tonalidad blanca la segunda fase distribuida en el espacio interdendrítico. La fase intermetálica parece constituir un entramado continuo y de mayor grosor en las aleaciones con un mayor contenido de elementos aleantes (WZ31 y GZ61). Las dendritas presentan una morfología más equiáxica en las aleaciones que contienen itrio, y más alargadas para las aleadas con gadolinio. Es destacable el refinamiento microestructural conseguido en las partículas de polvos, típico de los procesos de solidificación rápida, respecto a las aleaciones coladas (ver Figura 4.1),

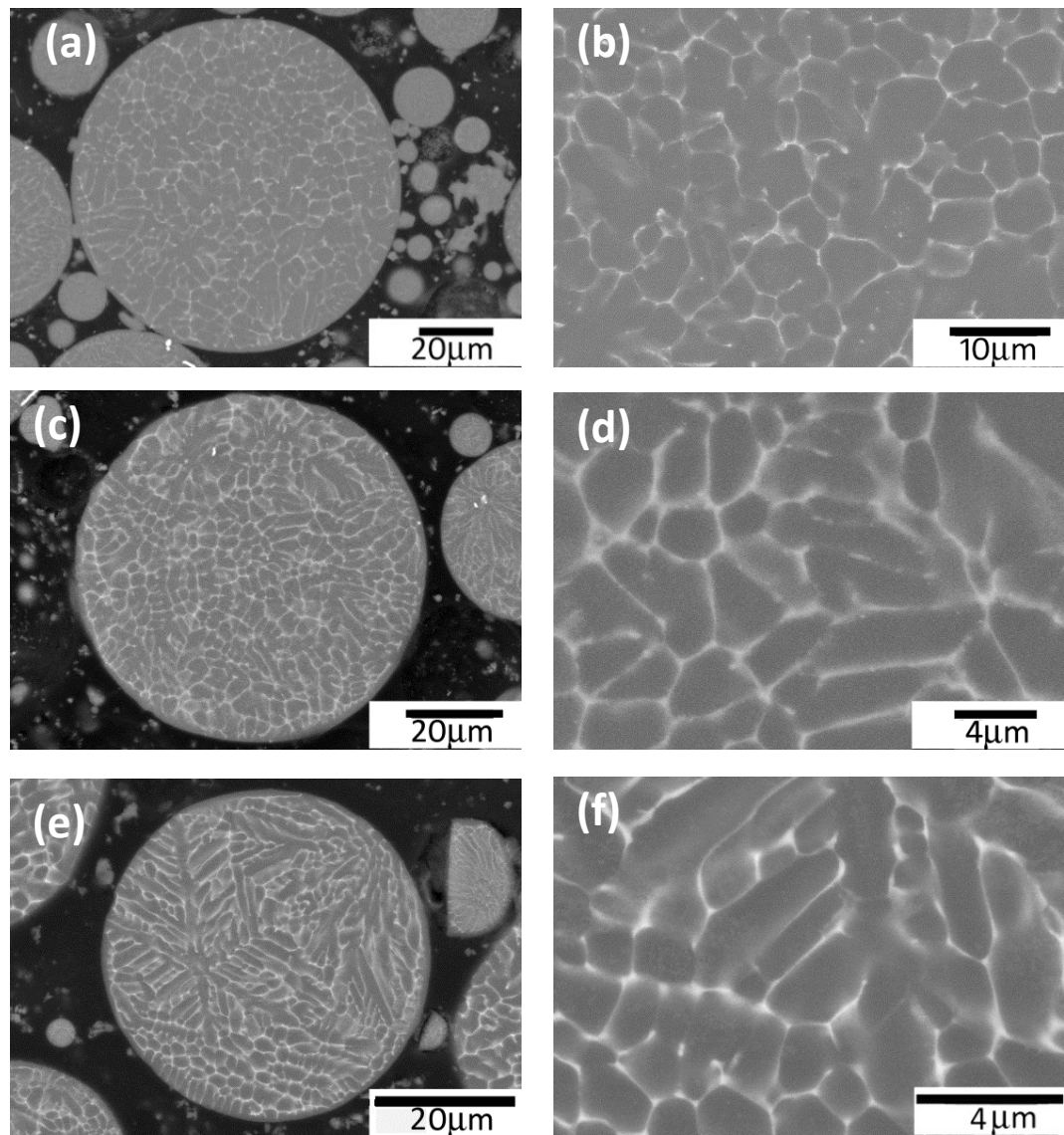


Figura 4.3. Secciones metalográficas de los polvos (a,b) Partículas de la aleación WZ21, (c,d) Partículas de la aleación WZ31, y (e,f) Partículas de la aleación GZ61

Los espectros de difracción de rayos X de los polvos en estado de recepción mostrados en la Figura 4.4 son muy similares a los de las mismas aleaciones en estado de colada (ver Figura 4.2). En el caso de la aleación WZ21 se resuelven los picos de magnesio, fase LPSO y el pico más intenso de la fase W. No se detecta la fase W en la aleación WZ31, al igual que en la aleación colada. Para los polvos de la aleación GZ61 se identifica la fase Mg_3Gd pero, contrariamente a lo encontrado en la aleación colada, no se detectaron los picos de la fase LPSO.

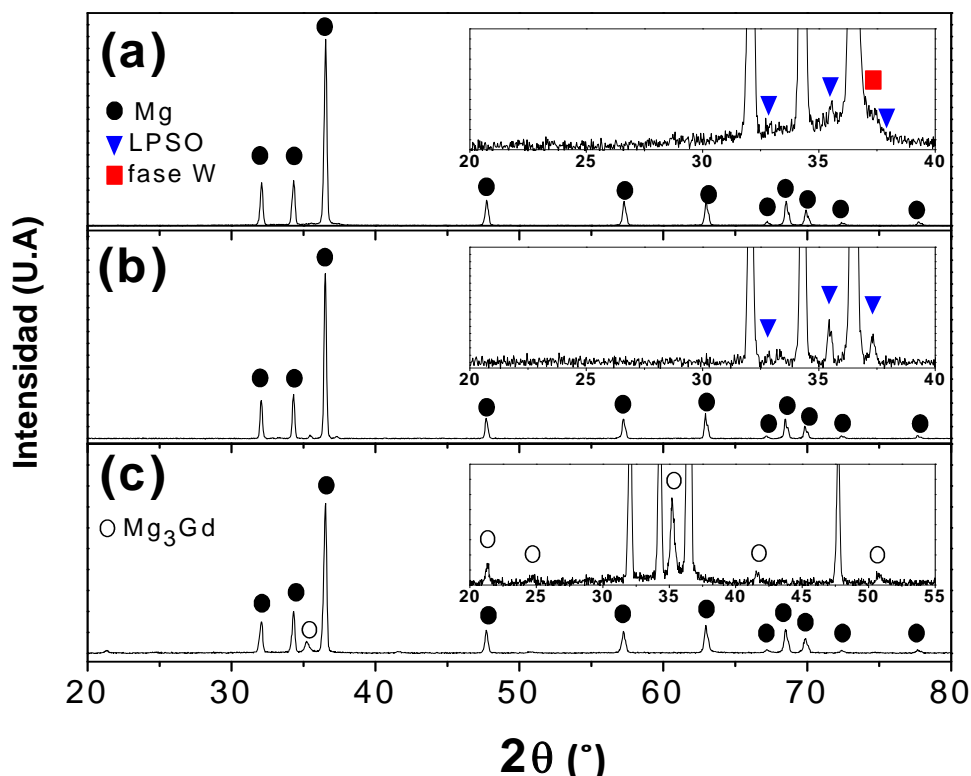


Figura 4.4. Espectros de difracción de rayos X de los polvos en estado de recepción (a) aleación WZ21, (b) aleación WZ31, (c) aleación GZ61.

La Tabla 4.II muestra la composición de las dendritas y de la fase intermetálica en cada una de las tres aleaciones, obtenidas mediante EDS a 15kV. En los tres materiales las dendritas están constituidas por magnesio con átomos de itrio/gadolinio y cinc en solución sólida. Debido a la elevada velocidad de enfriamiento que se alcanza durante la solidificación de los polvos, la concentración de los elementos de aleación en solución sólida en la red cristalina del magnesio aumenta en las partículas de polvo en comparación con el material colado (ver Tabla 4.I). Los valores analíticos obtenidos de las segundas fases sitas en las regiones interdendríticas son meramente orientativos, ya que su pequeño tamaño hace que la medida se vea afectada por toda la zona excitada por el haz. En cualquier caso, la región interdendrítica está constituida mayoritariamente por una fase ternaria de magnesio, itrio y zinc en los polvos del sistema WZ, y de magnesio, gadolinio y zinc en la aleación GZ.

Tabla 4.II. Microanálisis semicuantitativos (EDS) en el MEB de los polvos de las diferentes aleaciones

Aleación	Mg (%at.)	Gd (%at.)	Y (%at.)	Zn (%at.)
WZ21 < 100 μm				
Dendrita	99.5	-	0.3	0.2
Fase	94.8	-	2.4	2.8
WZ31 < 100 μm				
Dendrita	99.0	-	0.9	0.2
Fase	93.4	-	4.6	2.0
GZ61 < 100 μm				
Dendrita	98.5	1.0	-	0.6
Fase	95.3	2.8	-	1.9

Estabilidad térmica de los polvos solidificados rápidamente

Con el fin de discriminar las posibles transformaciones en estado sólido que puedan ocurrir durante el proceso de extrusión a alta temperatura (utilizado para la consolidación de los polvos), se estudió la estabilidad térmica de los polvos solidificados rápidamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 4.5 se representa la variación del flujo de calor de los polvos de las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 durante un ciclo de calentamiento desde 50 °C hasta 450 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °Cmin⁻¹.

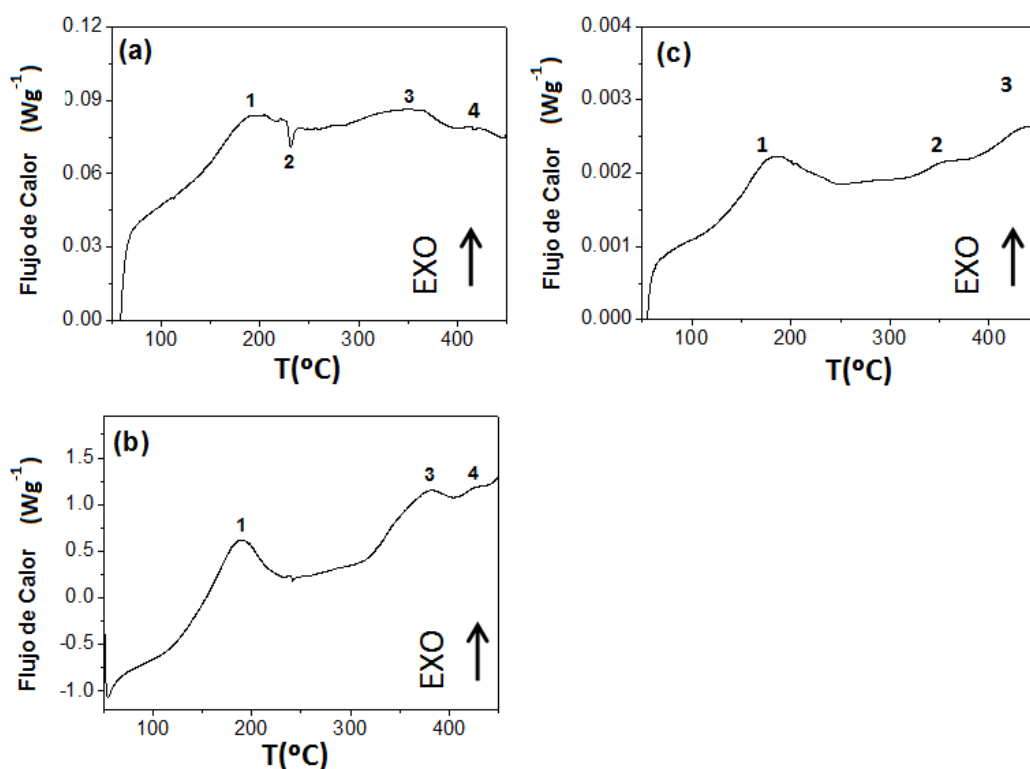


Figura 4.5. Curvas calorimétricas de calentamiento continuo a 20 °Cmin⁻¹ hasta 450 °C de los polvos atomizados (a) aleación WZ21, (b) aleación WZ31, y (c) aleación GZ61.

La curva correspondiente a la aleación WZ21 (Figura 4.5a) presenta dos picos exotérmicos producidos por transformaciones de fases: el primero aparece a 194 °C (designado como 1), mientras que el segundo, aún más ancho, comienza a 300 °C (pico 3). Entre ambos destaca un pico endotérmico a 231 °C (pico 2), relacionado con la posible disolución parcial de alguna fase. La Figura 4.6 compara los espectros de difracción de rayos X de los polvos originales con los resultantes tras el calentamiento continuo hasta 450 °C. En ambos casos se distinguen los picos de la fase LPSO, pero tras el calentamiento aumenta significativamente la intensidad de los picos correspondientes a la fase $Mg_3Zn_3Y_2$ (fase W). De acuerdo con los resultados de DRX, los picos 1 y 3 han sido asociados a la formación de la fase LPSO en el interior del grano y la precipitación de la fase W, respectivamente. Hacia el final de la curva de calentamiento se intuye un pico exotérmico poco energético (pico 4), que se asocia con la formación de una pequeña fracción en volumen de la fase $Mg_{24}Y_5$, como muestra la pequeña intensidad de los picos en su espectro de difracción de rayos X.

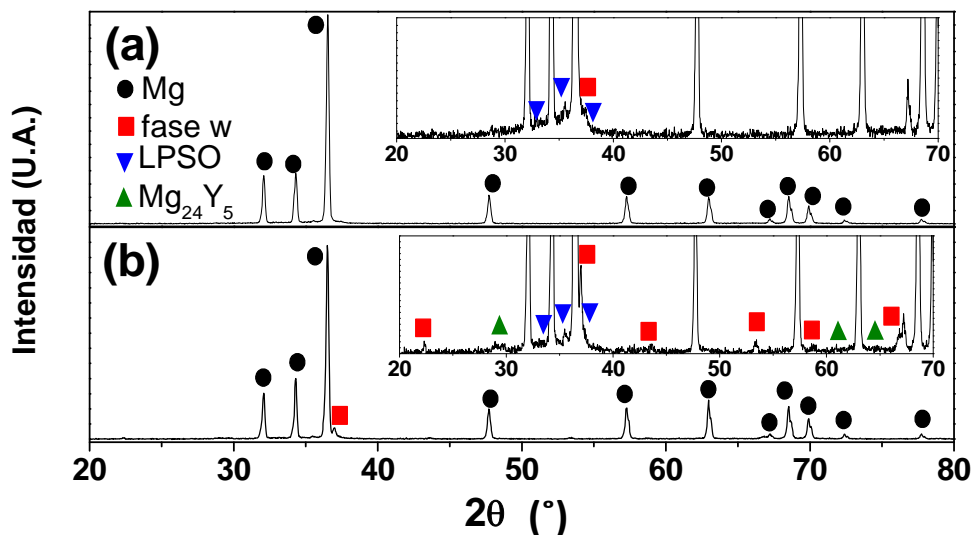


Figura 4.6. Espectros de difracción de rayos X de los polvos atomizados WZ21 (a) polvos iniciales, y (b) polvos tras el calentamiento continuo hasta 450 °C a una velocidad de 20 °Cmin⁻¹.

En el caso de los polvos de aleación WZ31, la curva de la Figura 4.5b muestra que, además de los mismos picos exotérmicos 1 y 3 encontrados a las mismas temperaturas que para la aleación WZ21, surge más intensamente el pico alrededor de 400 °C (pico 4), apenas visible el caso de los polvos de aleación WZ21. Es preciso mencionar que la intensidad del pico 1 es mayor para los polvos de aleación WZ31 que para los de la aleación WZ21. Con el fin de esclarecer las fases asociadas a la transformación del pico 1, se procedió a interrumpir el calentamiento continuo a 280 °C. La Figura 4.7 muestra los espectros de difracción de rayos X de las muestras calentadas continuamente hasta 280 °C y 450 °C, que son comparados con el correspondiente a los polvos atomizados originales. El espectro de difracción de rayos X de los polvos calentados hasta 280 °C - una vez sobrepasado el pico 1 - demuestra el ensanchamiento de los picos de la fase LPSO. Este efecto se asocia a la formación de láminas de LPSO dentro de las dendritas de magnesio.

El cambio más relevante encontrado en el espectro de difracción de rayos X de los polvos tras el calentamiento continuo hasta 450 °C es la formación de la fase $Mg_{24}Y_5$, y la presencia de una pequeña fracción en volumen de fase W (apareciendo su pico más intenso).

De todo lo anterior cabe concluir que los polvos de las aleaciones con itrio poseen una estructura metaestable que evoluciona hacia las fases de equilibrio cuando se calientan por encima de 250°C. El primer pico exotérmico (pico 1) corresponde a la formación de láminas de la fase LPSO en el interior de las dendritas de magnesio mientras que la aparición de los picos 3 y 4 en la curva calorimétrica podría ser causada por la formación simultánea de la fase W y de la fase $Mg_{24}Y_5$, que parece solaparse en un amplio intervalo de temperaturas.

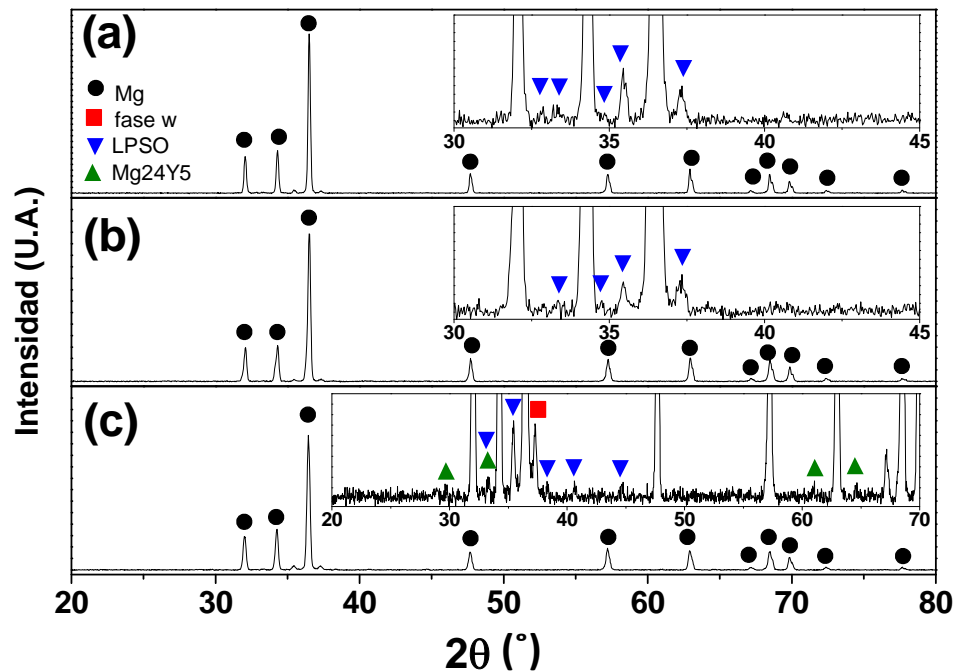


Figura 4.7. Espectro de difracción de rayos X de los polvos atomizados de la aleación WZ31 (a) polvos originales, (b) polvos calentados hasta 280 °C a 20 °Cmin⁻¹, y (c) polvos calentados hasta 450 °C a 20 °Cmin⁻¹.

La curva de calentamiento continuo de los polvos de la aleación GZ61 (Figura 4.5c) revela un pico exotérmico alrededor de 185 °C (marcado como 1), y otros de menor entalpía a 355 y 436 °C (picos 2 y 3 respectivamente). Los espectros de difracción de rayos X de la Figura 4.8 confirman la formación de la fase LPSO, ya sea por los átomos de elementos aleantes en solución sólida en las dendritas de magnesio, o bien por evolución de la fase Mg_3Gd . Por analogía con las transformaciones encontradas en ambas aleaciones del sistema WZ a temperaturas similares, es razonable asumir que la primera transformación (pico 1) corresponde a la formación de fase LPSO. La transformación de la fase interdendrítica inicial Mg_3Gd también se da hacia la fase Mg_5Gd . Por tanto, las transformaciones parciales de muy baja entalpía en torno a 355 y 436 °C (picos 2 y 3), pueden estar relacionadas con la secuencia de transformación de la fase Mg_3Gd en la Mg_5Gd (pico 3), pasando por una fase intermedia β_1 (pico 2) como muestran estudios previos sobre la precipitación en los sistemas Mg-TR, Mg-Zn-Gd[2,3].

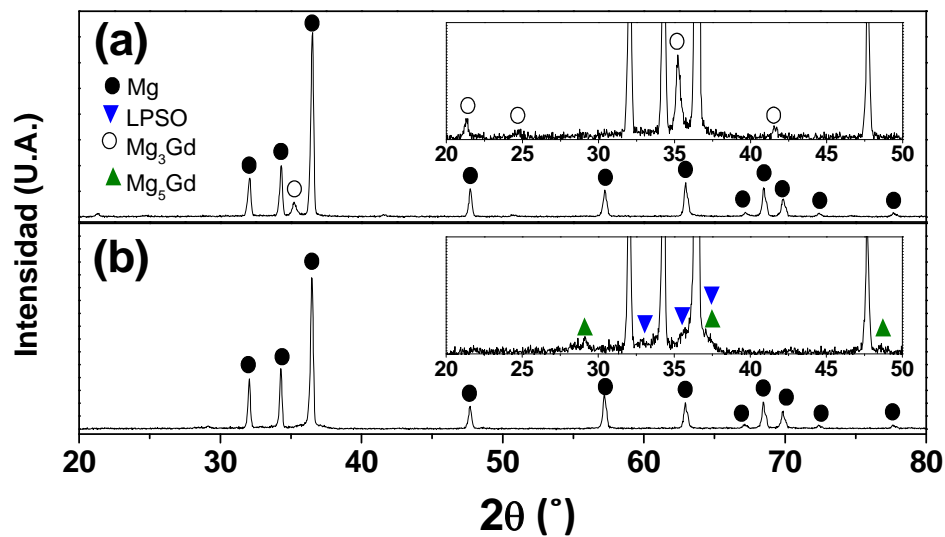


Figura 4.8. Espectros de difracción de rayos X de los polvos atomizados de la aleación GZ61 (a) polvos iniciales, y (b) polvos tras el calentamiento continuo hasta 450 °C a una velocidad de 20 °Cmin⁻¹.

La Tabla 4.III presenta los resultados de los microanálisis por EDS de las muestras tras los ensayos de calorimetría. Se puede comprobar que las composiciones de la matriz y de la fase interdendrítica son similares a las medidas en los polvos de partida (ver Tabla 4.II), por lo que es razonable pensar que esta técnica no es suficientemente sensible para detectar los cambios que han tenido lugar en las diferentes fases por efecto de las transformaciones que ocurren durante el calentamiento.

Realizando calentamientos a diferentes velocidades es posible calcular la energía de activación aparente del proceso que está teniendo lugar en cada uno de los picos (ya sean exotérmicos o endotérmicos) a partir de la ecuación de Kissinger, que supone que la velocidad de reacción es máxima en la temperatura del pico [4]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) \approx \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{RK_0}\right) \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

donde T_p es la temperatura del pico (K), ϕ es la velocidad de calentamiento (K/s), E es la energía de activación aparente (KJmol⁻¹), R es la constante universal de los gases (8.314 KJmol⁻¹), y K_0 es el factor pre-exponencial. La Tabla 4.IV recoge las temperaturas correspondientes a cada uno de los picos observados en las curvas calorimétricas tras calentamientos continuos a velocidades de calentamiento comprendidas entre 10 y 50 °Cmin⁻¹. En todos los casos la temperatura del pico crece al aumentar la velocidad de calentamiento. La Figura 4.9 muestra la variación del logaritmo neperiano de la relación entre el cuadrado de la temperatura del pico y la velocidad de calentamiento frente al inverso de la temperatura. A partir de la pendiente se calculan los valores de la energía de activación del proceso y la constante K_0 (ordenada en el origen). En el caso de las aleaciones WZ el primer pico exotérmico, correspondiente a la formación de la fase LPSO, presenta una energía de activación baja (70,5-90,3 KJmol⁻¹), mientras que la formación

solapada de la fase W y de los precipitados $Mg_{24}Y_5$ es superior, con energías de 106,94 (pico 3 o 4) y 178,8 (pico 3 o 4) kJmol^{-1} , respectivamente. Para los polvos de la aleación WZ21, particularmente aparece un pico endotérmico que resulta tener la mayor energía de activación (418,8 kJmol^{-1}). Aunque este pico se observó para todas las velocidades de calentamiento, y dado que el espectro de difracción de rayos X de la aleación WZ21 muestra mayor volumen de fases tras el calentamiento, no se puede excluir la posibilidad de que corresponda a un artefacto de la medida. En el caso de la aleación GZ61, la energía de activación requerida para la formación de la fase LPSO es de 118 kJmol^{-1} , algo superior al valor de las aleaciones WZ. Para el caso la transformación de la fase Mg_3Gd en la fase Mg_5Gd los picos resultaron poco energéticos y difícilmente visibles, por lo que no se procedió a estimar su valor de la energía de activación.

Tabla 4.III. Microanálisis semicuantitativo (EDS) de los polvos tras los ensayos en DSC.

	Mg (%at.)	Gd, Y (%at.)	Zn (%at.)
WZ21<100μm			
Dendrita	99.0	0.5	0.5
Fase interdendrítica	94.7	2.5	2.7
WZ31<100μm			
Hasta 280 °C:			
Dendrita	99.6	0.4	-
Fase interdendrítica	93.8	4.3	2.0
Hasta 450 °C:			
Dendrita	99.0	0.9	0.1
Fase interdendrítica	95.1	3.1	1.75
GZ61<100μm (*)			
Dendrita	98.8	0.8	0.4
Fase interdendrítica	95.5	2.9	1.6

Tabla 4.IV. Temperaturas en °C del pico para las diferentes transformaciones a distintas velocidades de calentamiento

	WZ21			WZ31		GZ61
	1 ^{er} pico	2 ^o pico	3 ^{er} pico	1 ^{er} pico	2 ^o pico	
10 °C/min ⁻¹	193	-	327	174	344	177
20 °C/min ⁻¹	204	232	348	190	358	186
30 °C/min ⁻¹	205	231	365	201	363	191
40 °C/min ⁻¹	215	234	363	199	366	194
50 °C/min ⁻¹	222	235	367	205	373	204

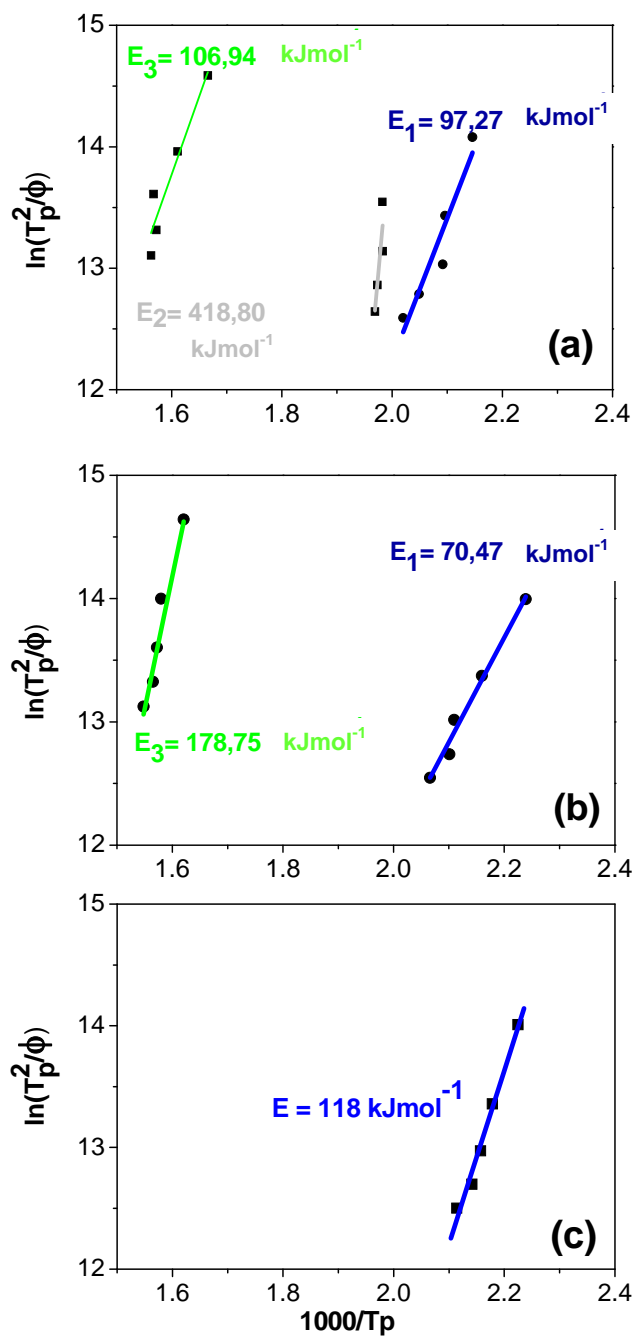


Figura 4.9. Energías de activación de cada una de las transformaciones que ocurren en los polvos atomizados durante el calentamiento hasta 450 °C (a) aleación WZ21, (b) aleación WZ31, y (c) aleación GZ61

4.1.3 Aleaciones extruidas

Aleación WZ21

La Figura 4.10 muestra los espectros de difracción de rayos X de la aleación WZ21 fabricada mediante dos rutas diferentes. Por un lado, los polvos solidificados rápidamente se compactaron y extrudieron a 300 y 350 °C, respectivamente. Su microestructura y propiedades mecánicas se han comparado con los de la aleación colada y extruida a 350 °C como referencia. Las fases detectadas en el material colado y extruido fueron α -Mg, fase W ($\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$) y fase LPSO (Figura 4.2a). Es importante mencionar que la intensidad de los picos correspondientes a la fase LPSO es baja comparada con los de la fase W. En el espectro de difracción de rayos X de la aleación pulvimetalúrgica extruida a 300 y 350°C (Figura 4.10b, c) aparecen las mismas fases que en el caso de la aleación colada y extruida, es decir, magnesio, fase W, fase LPSO, y además otros picos muy poco intensos atribuibles a la fase intermetálica Mg_{24}Y_5 .

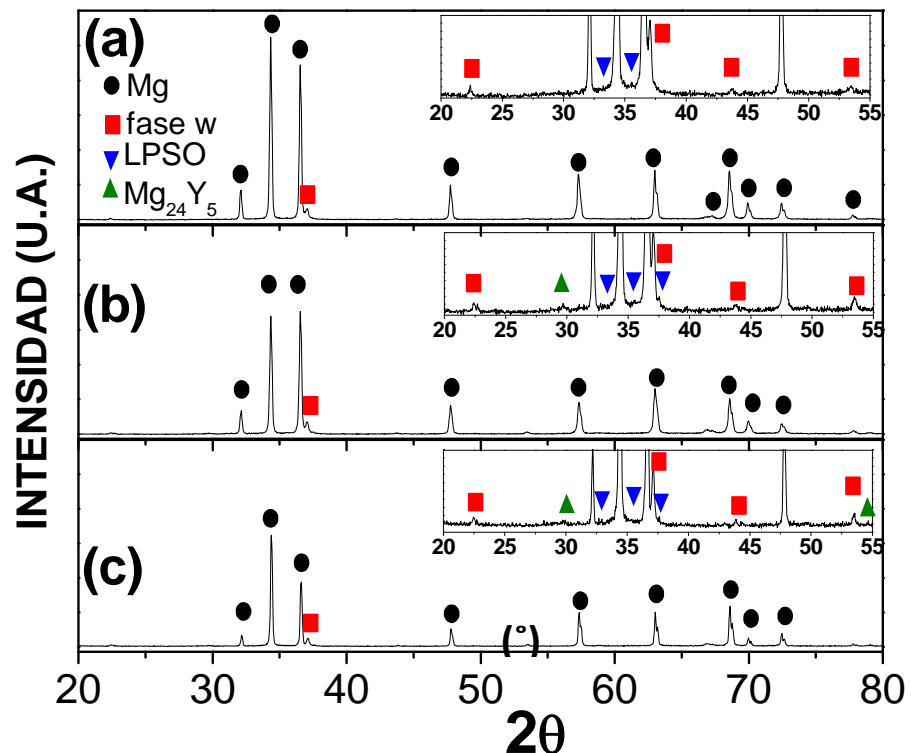


Figura 4.10. Espectro de difracción de rayos X de la aleación WZ21 procesada por distintas rutas (a) colada y extruida a 350 °C, (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 300 °C, y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C.

Las microestructuras de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C, y la de la misma aleación pulvimetalúrgica (PM) extruida a 300°C y 350°C, se muestran en las imágenes de la Figura 4.11 (la magnificación de las imágenes aumenta hacia abajo). Durante la etapa de extrusión, las fases localizadas en las regiones interdendríticas se rompen y se redistribuyen en las fronteras de las dendritas, acomodándose a la enorme deformación plástica que experimentan dichas dendritas. Además estas partículas tienden a orientarse a lo largo de la dirección de extrusión. En la ruta tradicional de colada más extrusión, la microestructura presenta una estructura irregular de bandas alternas de magnesio (gruesas) y de segundas fases (mucho más finas), como se aprecia en las imágenes de la Figura 4.11a. Dado el menor tamaño de las dendritas de las partículas de polvo en estado de recepción (nótese la diferencia de escalas a mayores aumentos entre el material colado y extruido y los PM), la dispersión de las partículas de segundas fases es homogénea en el material pulvimetalúrgico. Igualmente se puede comprobar el considerable refinamiento del tamaño de grano al emplear la ruta pulvimetalúrgica (ver columnas b y c vs. columna a de la Figura 4.11). El afino de la microestructura se favorece aún más cuando se rebaja la temperatura de extrusión (nótese la diferencia entre las micrografías inferiores de las columnas b y c). En el caso del material PM extruido a menor temperatura se observa, puntualmente, la presencia de partículas gruesas muy brillantes correspondientes a fases no fracturadas durante la extrusión.

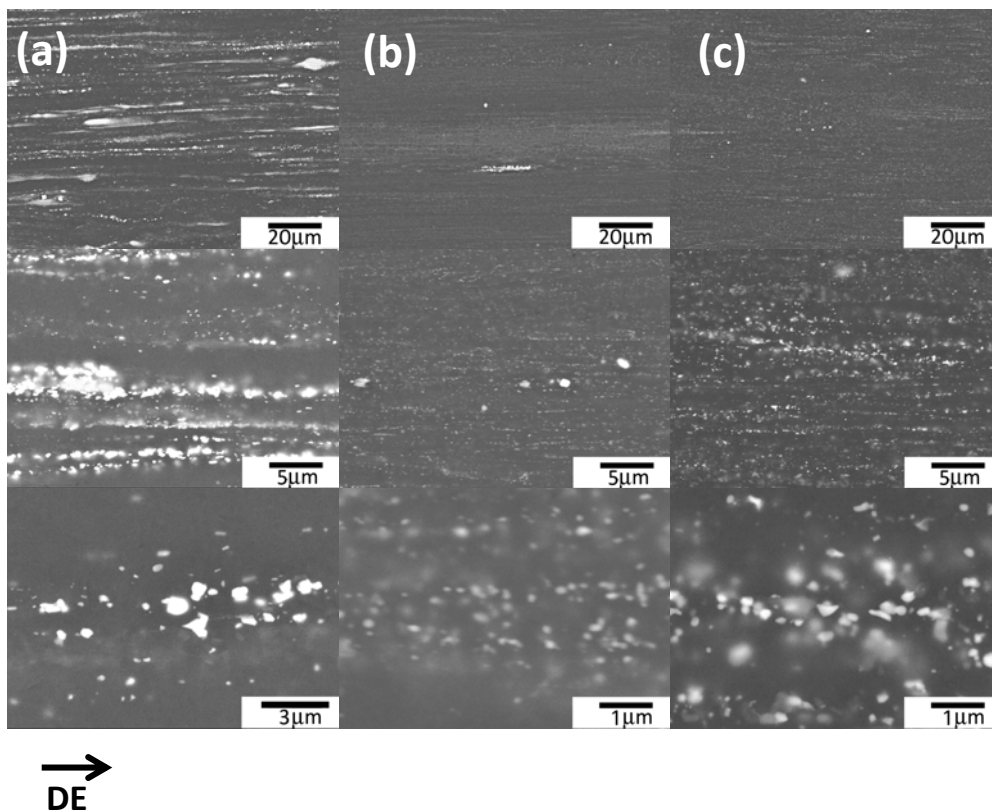


Figura 4.11. Imágenes de electrones retrodispersados de la aleación WZ21 procesada por distintas rutas (columna a) colada y extruida a 350 °C, (columna b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 300 °C, y (columna c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C.

El tamaño de grano de la aleación WZ21 procesada por la ruta convencional y la vía pulvimetalúrgica se muestra en la Tabla 4.V. El grano en todos los materiales se encuentra completamente recristalizado tras la extrusión. Se comprueba que la utilización de una ruta pulvimetalúrgica disminuye el tamaño de grano de la aleación considerablemente. No obstante, cabe reseñar que el tamaño de grano de los materiales pulvimetalúrgicos apenas cambia cuando la temperatura de extrusión disminuye de 350 a 300 °C.

Tabla 4.V. Tamaño de grano para los distintos procesados de la aleación WZ21

Material	Temperatura de extrusión (°C)	Tamaño de Grano (μm)
WZ21 colada	350	5.0±0.4
WZ21 pm<100 μm	350	2.2±0.3
	300	1.9±0.1

La Figura 4.12a muestra la imagen de campo claro de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C, en la que se aprecian partículas alargadas en la dirección de extrusión, con un tamaño alrededor de 500 nm, que están situadas en las fronteras de grano. Los diagramas de difracción de electrones de dichas partículas, en los ejes de zona <111>, <110> y <112> se presentan en la Figura 4.12b. Estos resultados, añadidos a la información proporcionada por los espectros de difracción de rayos X, permiten identificar estas partículas como la fase W. En la imagen en campo claro de la Figura 4.12c incluye además el diagrama de difracción de electrones en el eje de zona <1120> correspondiente al interior del grano de magnesio. Los precipitados laminares, que se han relacionado con la fase LPSO, se encuentran orientados perpendicularmente a la dirección [0002]. La existencia de líneas difusas (streaks) a lo largo de la dirección [0002] en el diagrama de difracción del magnesio son indicativas de la generación de faltas de apilamiento a lo largo de la dirección c. Durante la extrusión, esta estructura de láminas se deforma, como lo demuestra la Figura 4.12e, en la que se comprueba una rotación de alrededor de 2° en el diagrama de difracción realizado sobre un área de fase LPSO con bandas de kinks.

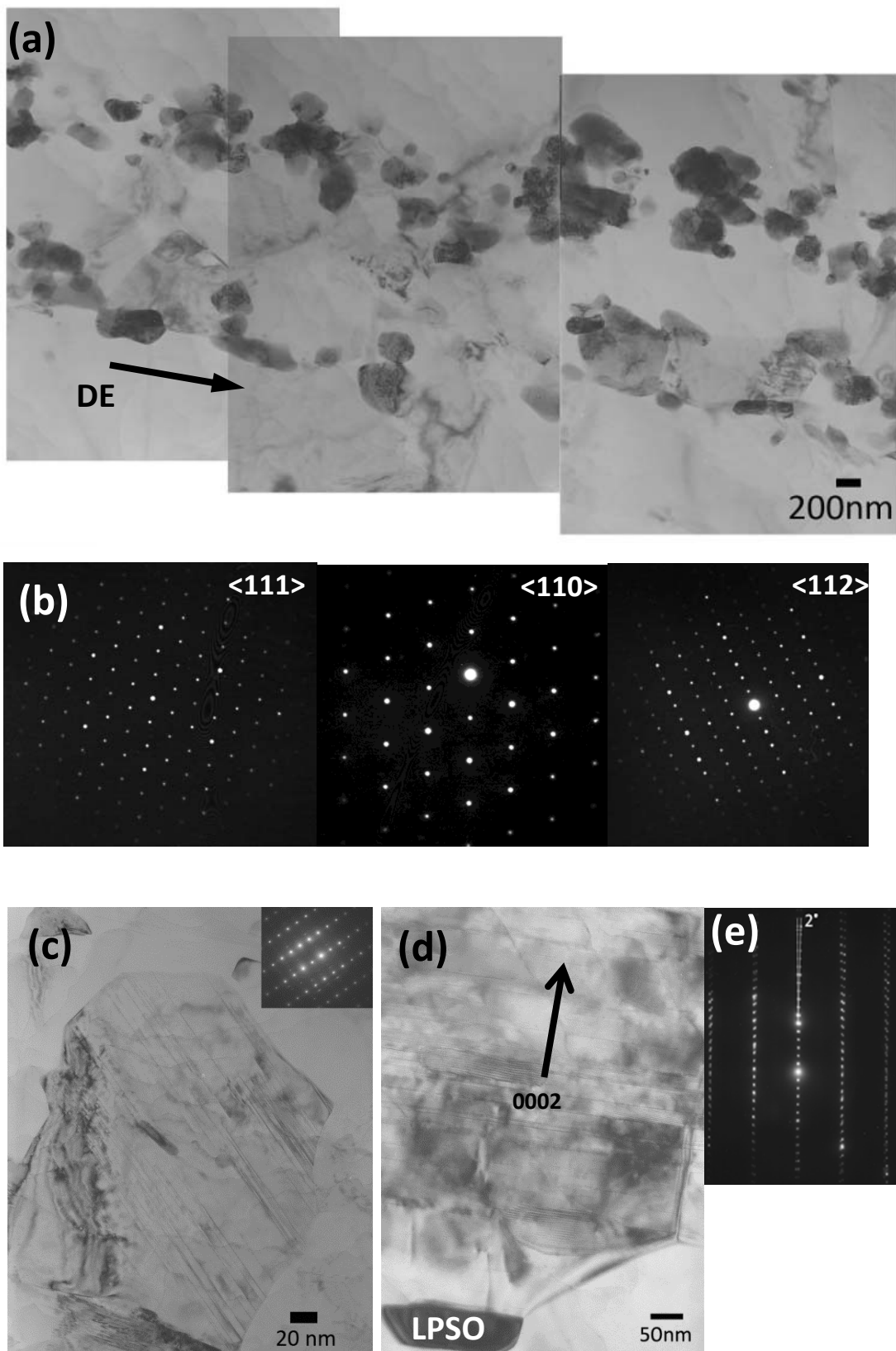


Figura 4.12. Imágenes en campo claro y diagramas de difracción de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C (a) precipitados en la dirección de extrusión, (b) diagramas de difracción de la fase W, (c) resolución de la estructura laminar de la fase LPSO tipo 18R, (d) precipitado de fase W en la intercara con la fase LPSO, y (e) diagrama de difracción en el magnesio con fase LPSO en su interior y ángulo de las bandas de kink.

En el caso de los materiales pulvimetarúrgicos (Figura 4.13) las fases presentes son idénticas a las identificadas en el material colado y extruido, es decir la fase LPSO y la fase W. Para ambas temperaturas de extrusión se aprecian, además, nuevas partículas con forma cuboide, coexistiendo con una pequeña fracción en volumen de precipitados de morfología globular, ya asociados a la fase W el caso del material colado y extruido. Es notable la enorme reducción del tamaño de los precipitados y su dispersión homogénea, tanto en la frontera de grano como en su interior, especialmente en el caso del material extruido a 300 °C (Figura 4.13a,b), con un tamaño medio comprendido entre 50 y 100 nm. La estructura y morfología de las partículas es similar en la aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C (Figura 4.13c,d), aunque de mayor tamaño (alrededor de 100-150 nm) que puede llegar a duplicar el encontrado en los polvos extruidos a más baja temperatura. El análisis de las partículas con forma de cuboide mediante EDS en el MET demuestra que están enriquecidas en magnesio e itrio. Este resultado junto con los de difracción de rayos X (Figura 4.10) y de acuerdo a estudios previos[5], permite suponer que estas partículas son la fase $Mg_{24}Y_5$.

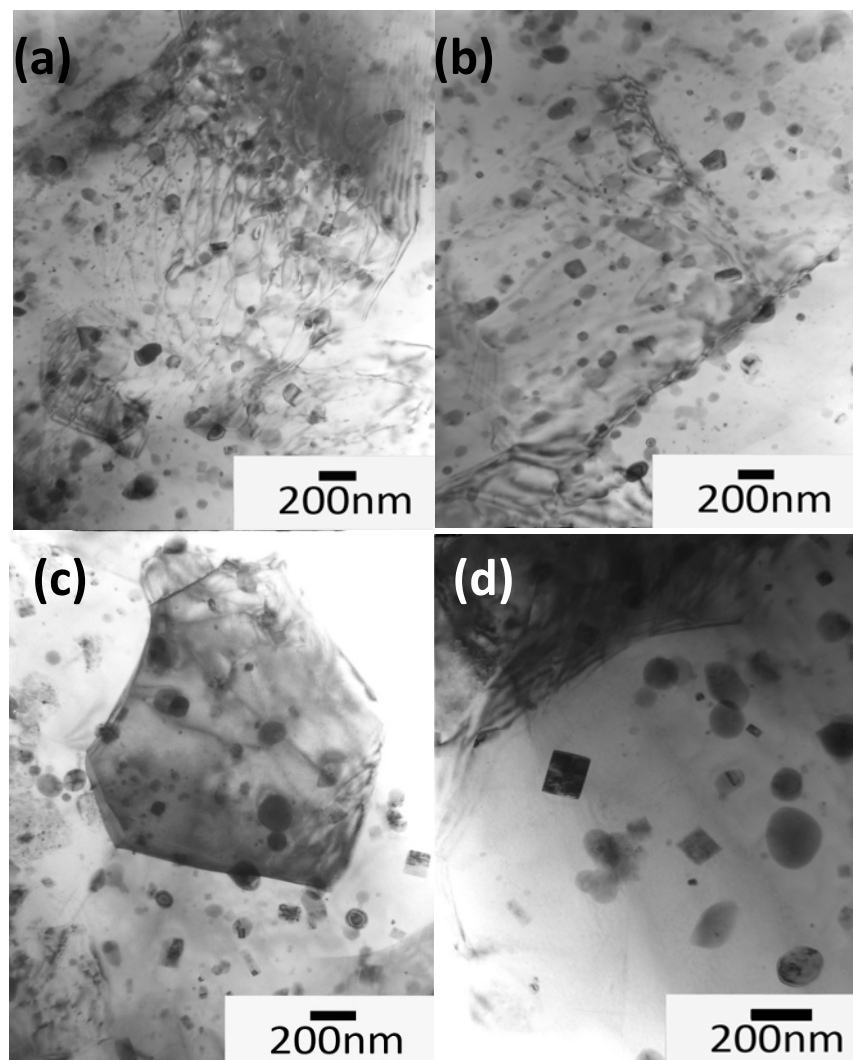


Figura 4.13. Imágenes en campo claro de la aleación pulvimetalúrgica WZ21 (a,b) extruida a 300 °C, y (c,d) extruida a 350 °C.

Aleación WZ31

La aleación WZ31 fue procesada análogamente a la aleación WZ21, empleando temperaturas de extrusión para los polvos de 350 °C y 400 °C. La aleación colada fue extruida a 400 °C con fines comparativos. La Figura 4.14 presenta los espectros de difracción de rayos X resultantes de los materiales procesados por ambas rutas. En el caso de la aleación colada y extruida se constata la existencia de la fase α -Mg y de la fase LPSO. Las mismas fases se detectan en las aleaciones pulvimetalúrgicas, independientemente de la temperatura de extrusión. Los picos de la fase intermetálica $Mg_{24}Y_5$ se distinguen en los tres materiales de WZ31 más claramente que en el caso de la aleación WZ21 (ver Figura 4. 10).

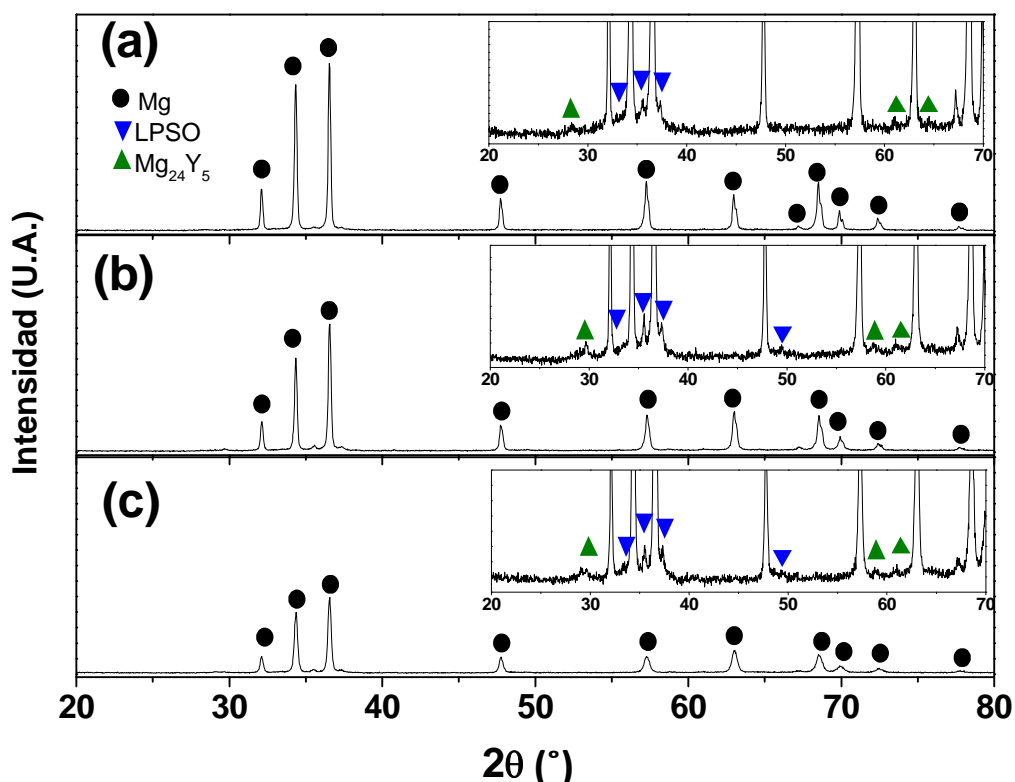


Figura 4.14. Espectro de difracción de rayos X de la aleación WZ31 procesada por distintas rutas (a) colada y extruida a 400 °C, (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C, y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

La Figura 4.15 muestra las imágenes de electrones retrodispersados de las microestructuras del conjunto de materiales de la aleación WZ31. En el caso de la aleación colada (Figura 4,15 a), durante la etapa de extrusión la fase LPSO situada en los espacios interdendríticos se rompe, se deforma y se orienta preferente a lo largo de la dirección de extrusión, de un modo análogo al descrito en la aleación WZ21. El tamaño de las partículas de fase LPSO en la dirección de extrusión se aproxima a 20 μm , con una

relación de aspecto media de 10. Los resultados del microanálisis de esta fase demuestran que se trata de una fase ternaria de magnesio, itrio y cinc (Tabla 4.VI.) cuya composición concuerda con la dada en estudios previos[1]. La fase con una morfología de cuboide posee una composición que se ajusta a la de la fase $Mg_{24}Y_5$, lo cual ratifica la anterior identificación por DRX.

En el caso de la aleación producida por una ruta pulvimetalúrgica, la identificación de fases coincide con la descrita en la aleación WZ21. El aumento de la temperatura de extrusión se traduce en un ligero engrosamiento de las partículas de segunda fase. Los microanálisis por EDS (Tabla 4.VI.) revelan que la fase mayoritaria es un compuesto ternario Mg-Y-Zn, que corresponde a la fase LPSO detectada en los espectros de difracción de rayos X. Asimismo, aparece también una fase con morfología rectangular (brillante en las micrografías) que igual que la fase LPSO engrosa al aumentar la temperatura de extrusión. Los microanálisis por EDS de la Tabla 4.VI indican que es una fase binaria Mg-Y, pero según la estequiometría obtenida no se podría asignar en un principio a la fase $Mg_{24}Y_5$. No obstante, dado su pequeño tamaño, cabe la posibilidad de que las medidas estén afectadas por una fuerte contribución de la matriz. El hecho de que las transformaciones medidas en el DSC coincidan en el caso de las aleaciones WZ21 y WZ31 permite suponer que dicha fase corresponde realmente a la fase $Mg_{24}Y_5$.

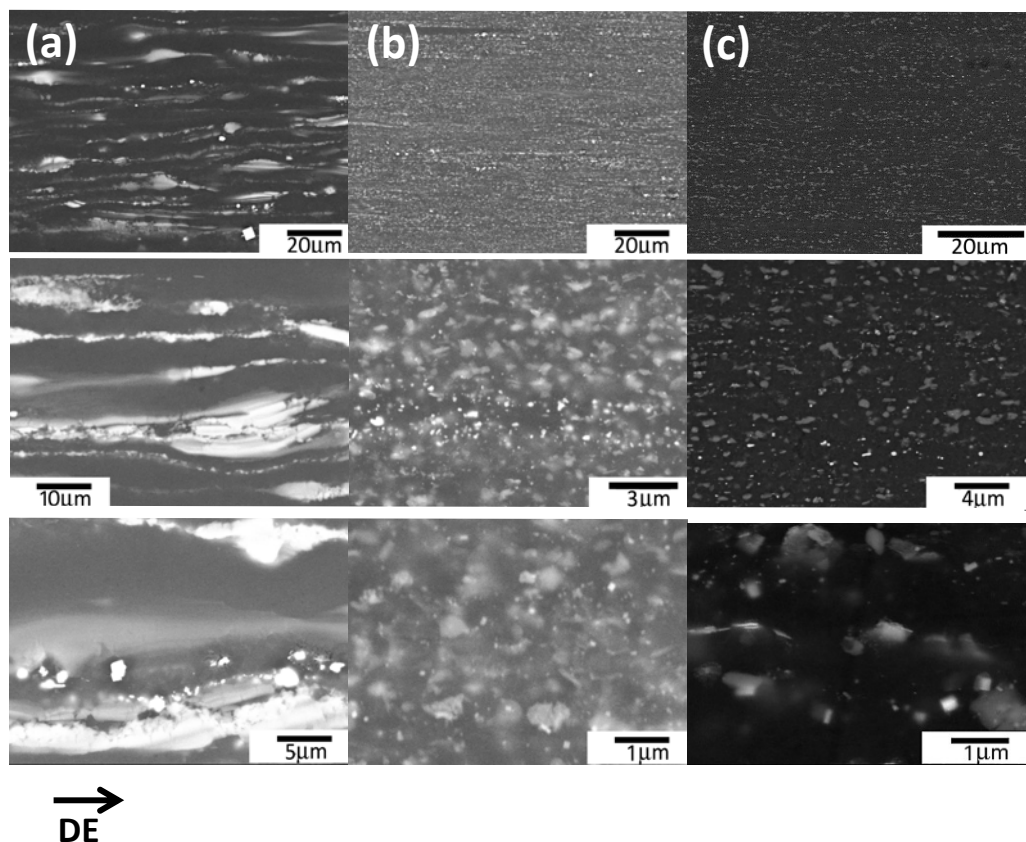


Figura 4.15. Imágenes de electrones retrodispersados de la aleación WZ31 procesada por distintas rutas (columna a) colada y extruida a 400 °C, (columna b) aleación pulvimetalúrgica, extruida a 350 °C, y (columna c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

Tabla 4.VI. Microanálisis semicuantitativos (EDS) en el MEB de los materiales WZ31 extruidos.

	Mg (%at.)	Y (%at.)	Zn (%at.)
Colada y extruida 400°C			
Matriz	99.2	0.8	-
Fase LPSO	91.8	5.2	3.0
Fase cuboide	69.4	30.6	-
PMextruida a 350°C			
LPSO	98.2	1.3	0.5
Fase cuboide	--	--	--
PMextruida a 400°C			
Matriz	98.9	0.8	0.4
Fase LPSO	96.3	4.1	2.1
Fase cuboide	95.0	4.6	0.4

El grano en todos los materiales WZ31 está completamente recristalizado tras la etapa de extrusión. Los tamaños de grano correspondientes a la aleación WZ31 procesada mediante colada y extrusión, así como mediante pulvimetalurgia, se presentan en la Tabla 4.VII. Al igual que en el caso de la aleación WZ21, el empleo de una ruta pulvimetalúrgica reduce marcadamente el tamaño de grano. El efecto de disminuir la temperatura de extrusión en la reducción del tamaño de grano es más significativo que para la aleación WZ21: si se comparan los valores del tamaño de grano entre las aleaciones pulvimetalúrgicas WZ21 y WZ31 extruidas a la misma temperatura (350 °C), se comprueba que un aumento de un 1% (porcentaje en masa) de la concentración de itrio en la aleación refina el grano aproximadamente 1 μm (Tabla 4.V vs. Tabla 4.VII). Tal afino del grano es causado por la mayor fracción en volumen de partículas de segundas fases localizadas en las fronteras de grano del magnesio, que ayudan a anclar dichas fronteras e impiden o, al menos, dificultan su movimiento.

Tabla 4.VII. Tamaño de grano para los distintos procesados de la aleación WZ31

Material	Temperatura de Extrusión (°C)	Tamaño de Grano (μm)
WZ31 colada	400	9.0 \pm 0.5
WZ31 PM	400	2.6 \pm 0.1
	350	1.4 \pm 0.5

Las imágenes en campo claro de los materiales WZ31 se presentan en Figura 4.16. En el caso del material colado y extruido a 400 °C, las partículas de la fase LPSO se alinean a lo largo de la dirección de extrusión. Cuando se excita el vector de difracción g (0002) de esta fase, se discriminan franjas perpendiculares a la dirección [0002], tal y como muestra la Figura 4.16c. El espacio entre dos franjas consecutivas, es decir, la distancia de separación entre los planos basales enriquecidos en átomos de itrio y cinc, es de 1.6 nm lo cual coincide con el espaciado de la fase LPSO de tipo 18R. Por otro lado, dentro de los granos de magnesio se observa la presencia de partículas rectangulares (Figura 4.16i) ricas en magnesio e itrio, tal y como se vio anteriormente en el caso de la aleación WZ21. Por tanto estos precipitados deben corresponder a la misma fase, es decir a la fase Mg_{24}Y_5 .

En los materiales pulvimetalúrgicos (Figura 4.16d-i) se identificaron las mismas fases que en la aleación colada y extruida, con la única excepción del menor tamaño de las partículas de segunda fase. Además, se aprecian dentro de los granos de magnesio faltas de apilamiento, ausentes en el material colado y extruido (Figura 4.16f).

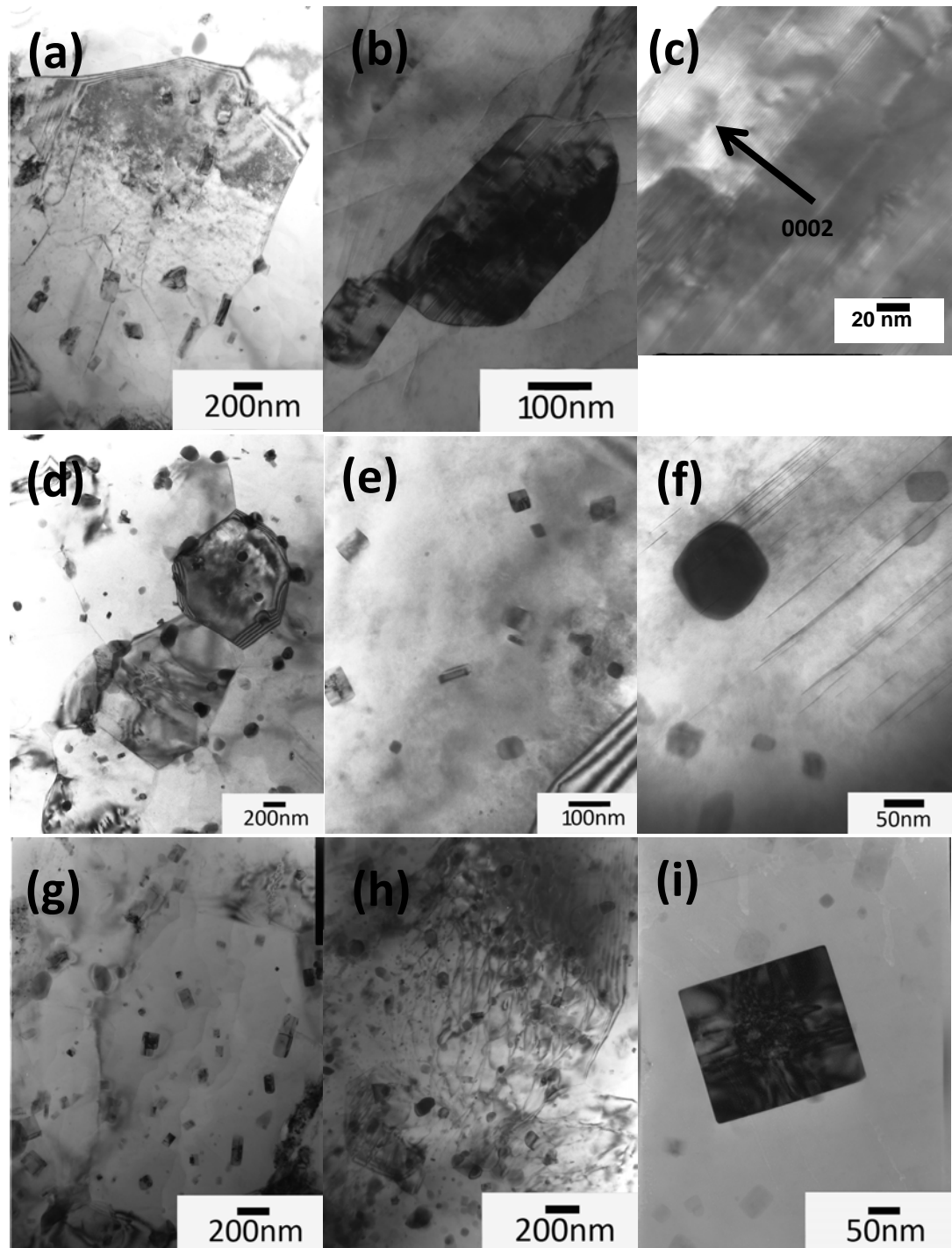


Figura 4.16. Imágenes de campo claro de los materiales WZ31 (a, b,c) colada y extruida a 400 °C con detalle de faltas de apilamiento, (d,e,f) aleación pulvimetalúrgica, extruida a 350 °C con detalle de fase cuboide, y (g,h,i) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C con detalle de LPSO dentro del grano.

Aleación GZ61

La aleación GZ61 fue procesada del mismo modo que las aleaciones WZ21 y WZ31: por una ruta convencional de colada y por otra pulvimetalúrgica. La Figura 4.17 compara los espectros de difracción de rayos X de los materiales pulvimetalúrgicos extruidos a 350 y 400 °C con el caso del material obtenido por colada y extrusión a 400 °C. En todos los materiales se identifican las fases α -Mg, fase LPSO, Mg_3Gd y Mg_5Gd . En comparación con los materiales precursores (colada Figura 4.1 y polvos Figura 4.3), la extrusión fomenta profusamente la formación de la fase Mg_5Gd y de la fase LPSO, que aparecen en mayor proporción.

El ligero desplazamiento de los picos en los espectros de difracción de rayos X de los materiales pulvimetalúrgicos respecto al colado y extruido puede atribuirse a ligeras variaciones composicionales, vinculadas a la estructura tan alejada del equilibrio que presentan los polvos solidificados rápidamente.

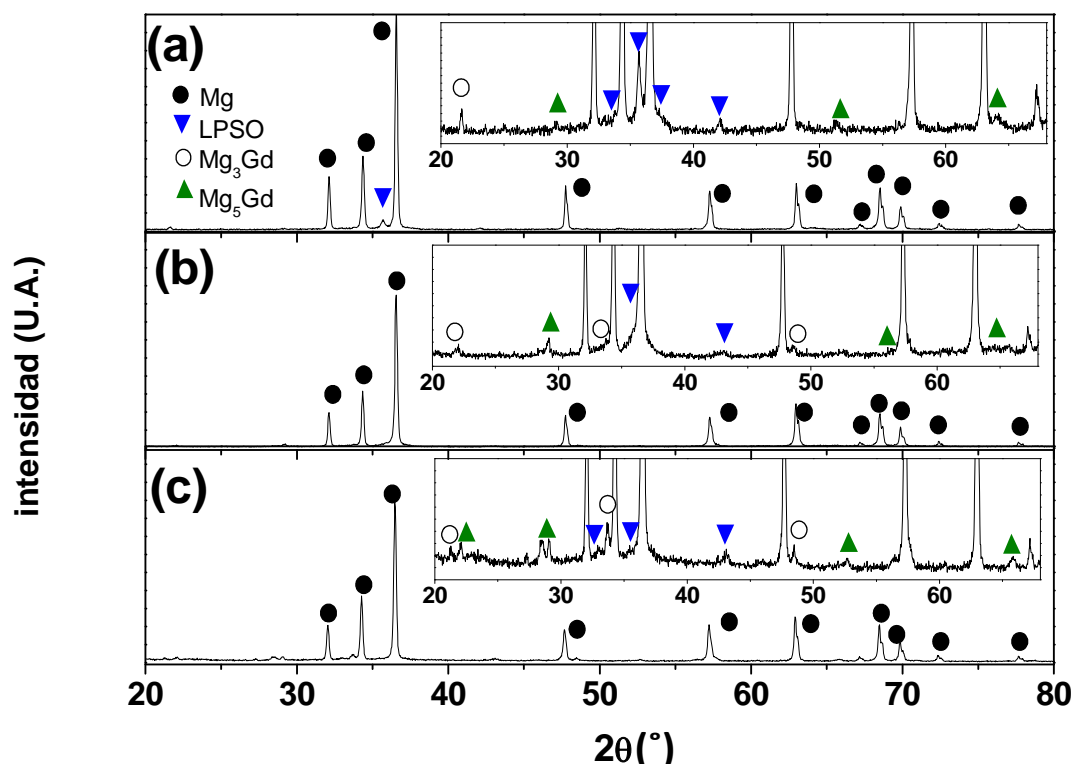


Figura 4.17. Espectro de difracción de rayos X de la aleación GZ61 procesada por distintas rutas (a) colada y extruida a 400 °C, (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C, y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

Las microestructuras de los materiales consolidados por extrusión se presentan en las imágenes de MEB de la Figura 4.18. En el caso del material colado y extruido (Figura 4.18a) las segundas fases se fracturan y alinean preferente a lo largo de la dirección de extrusión, del mismo modo al observado en las aleaciones coladas y extruidas de la familia WZ. Una observación más detallada permite resolver partículas globulares brillantes, compuestas por magnesio, gadolinio y cinc (Tabla 4.VIII). Esta fase ternaria presenta una concentración atómica conjunta de gadolinio y cinc entorno al 14%, que puede asociarse a la fase $Mg_3(Gd,Zn)$, detectada por DRX. También se observa una fase gris, con estructura laminar, que ha sido identificada como la fase LPSO. En los materiales pulvimetalúrgicos (Figura 4.18b y c) las segundas fases son aún más pequeñas y están más homogéneamente distribuidas. Se resuelven dos tipos de fases que se distinguen por su morfología globular o rectangular. Ambos tipos de precipitados son muy finos y su composición (magnesio, gadolinio y cinc) está afectada por la contribución de la matriz, por lo que no es posible asegurar con plena certeza su naturaleza.

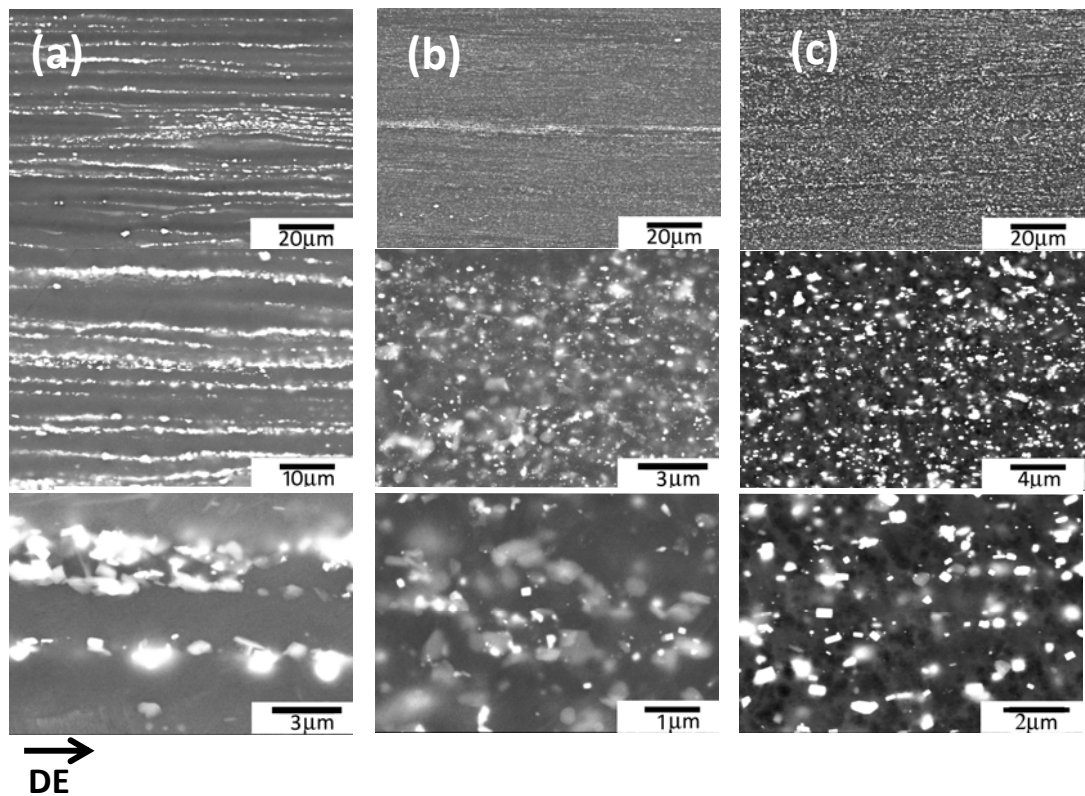


Figura 4.18. Imágenes de electrones retrodispersados de la aleación GZ61 procesada por diferentes rutas (columna a) colada y extruida a 400 °C, (columna b) aleación pulvimetalúrgica, extruida a 350 °C, y (columna c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

Tabla 4.VIII. Microanálisis semicuantitativo (EDS) en el MEB de los materiales GZ61 extruidos.

	Mg (%at.)	Gd (%at.)	Zn (%at.)
Colada y extruida 400°C			
Matriz	99.3	0.7	-
Fase gris	97.1	1.9	1.0
Fase blanca	86.4	7.7	5.9
PM extruida a 350°C			
Matriz	99.0	0.8	0.2
Fase blanca	95.2	2.6	2.2
PM extruida a 400°C			
Matriz	98.2	1.1	0.7
Fase blanca	97.5	1.9	0.5

Durante la extrusión se produce la completa recristalización de la matriz de magnesio en todos los materiales, independientemente de la ruta de procesamiento seguida. No obstante, el tamaño de grano sí que depende en gran medida de la ruta y de la temperatura de extrusión (Tabla 4.IX). El uso de una ruta pulvimetalúrgica reduce el tamaño de grano, en aproximadamente un 60% frente al mismo material obtenido por colada y extrusión a la misma temperatura. Entre los materiales obtenidos por una ruta pulvimetalúrgica y al igual que para las aleaciones WZ, la disminución de la temperatura de extrusión conlleva una reducción del tamaño de grano.

Tabla 4.IX. Tamaños de grano para los distintos procesados de la aleación GZ61

Material	Temperatura de Extrusión (°C)	Tamaño de Grano (μm)
GZ61 colada	400	6.8±0.2
GZ61 PM	400	2.7±0.1
	350	1.6±0.1

El estudio mediante MET (Figura 4.19) permite resolver en detalle la morfología y naturaleza de las segunda fases. En el material colado y extruido se distinguen dos tipos de fases localizadas en el borde de grano: por un lado, partículas con morfología globular ricas en gadolinio y cinc que corresponden a la fase $\text{Mg}_3(\text{Gd,Zn})$; por otra parte, partículas alargadas con una estructura laminar asociadas a la fase LPSO. Dicha fase LPSO presenta un espaciado interlaminar de 1.8 nm, espaciado característico de la estructura tipo 14H. En el interior de grano, además, se forman láminas en el plano basal. La Figura 4.19b muestra el diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ del magnesio. La presencia de streaks difusos a lo largo de la dirección $[0002]$ está relacionada con las faltas de apilamiento en el interior de los granos de magnesio.

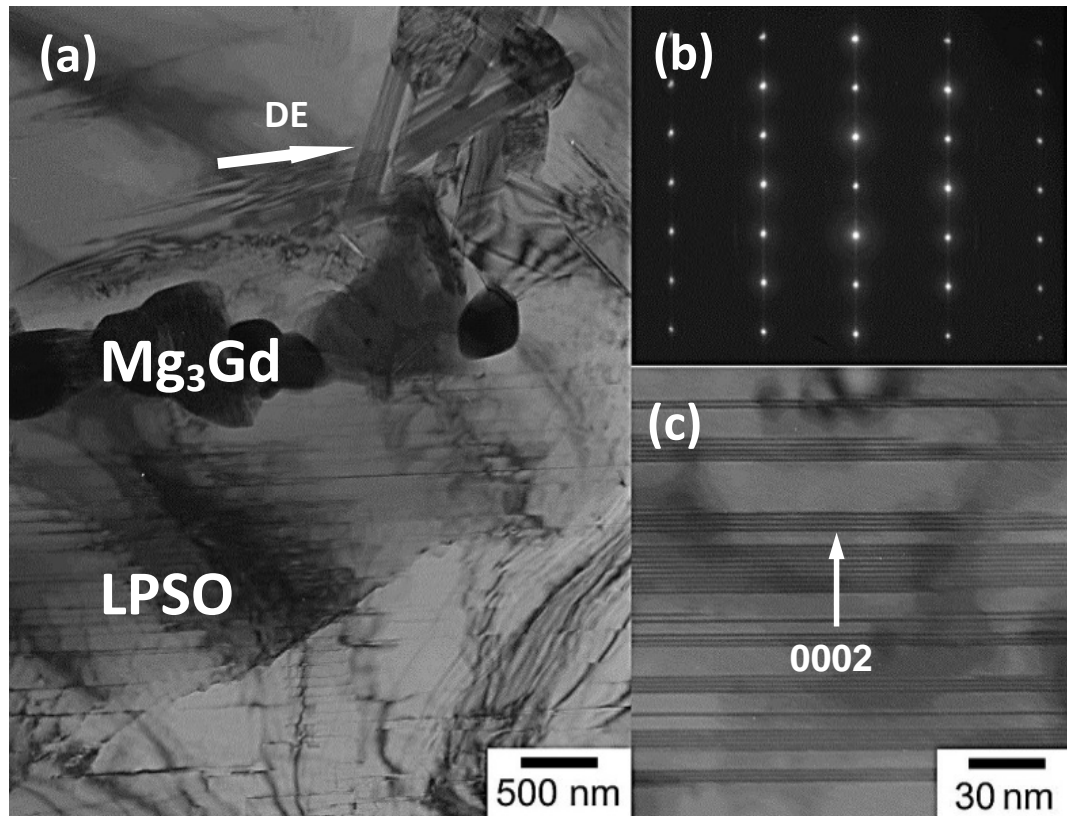


Figura 4.19. Estudio por MET de la aleación GZ61 colada y extruida a 400°C (a) imagen en campo claro de los precipitados en la dirección de extrusión, (b) diagrama de difracción de electrones en grano de Mg con fase LPSO en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ del magnesio, y (c) imagen en campo claro con detalle de las faltas de apilamiento en el plano basal.

El tamaño de las segundas fases en los materiales pulvimetalúrgicos (Figura 4.20) es considerablemente menor que en el material colado y extruido, especialmente en el material pulvimetalúrgico extruido a menor temperatura. Las partículas de $Mg_3(Gd,Zn)$ están localizadas en las fronteras de grano. La fase LPSO aparece en el interior del grano, formando láminas alineadas en el plano basal. Estas láminas (de estructura 14H) enriquecidas en gadolinio y cinc provocan faltas de apilamiento a lo largo de la dirección c del magnesio, como demuestran los streaks difusos en la dirección $[0002]$ del diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ (Figura 4.20d). Para el caso del material pulvimetalúrgico también se aprecia la existencia cuboides, localizados particularmente para el extruido a 350 °C en el interior de los granos de magnesio (Figura 4.20g). La morfología de esta fase, rica en magnesio y gadolinio, es característica del intermetálico Mg_5Gd (estructura cúbica centrada en las caras)[6,7].

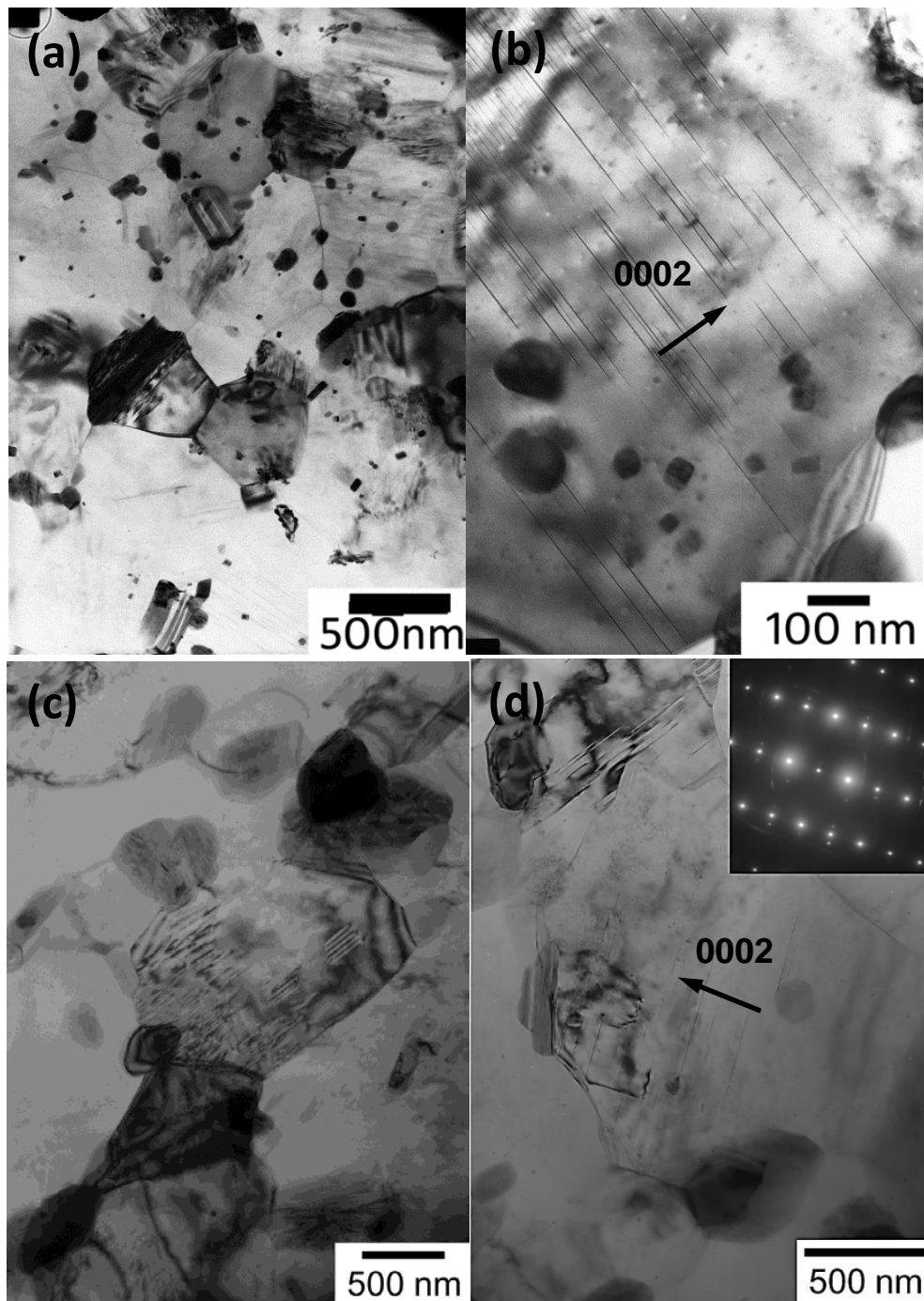


Figura 4.20. Imágenes en campo claro de las aleaciones pulvimetalúrgicas GZ61 (a,b) extrusión a 350 °C (c,d) extrusión a 400 °C. El recuadro insertado en la imagen (d) corresponde a la fase LPSO en el interior del grano de magnesio en la dirección $\langle 0002 \rangle$.

4.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

4.2.1 Comportamiento a temperatura ambiente

Los ensayos de tracción uniaxial a temperatura ambiente y a 10^{-4} s^{-1} de las distintas aleaciones se presentan en las curvas tensión real - deformación real de la Figura 4.21. En esta gráfica se comparan las curvas, de cada una de las composiciones estudiadas, del material procesado por una ruta pulvimetalúrgica frente al material preparado por la ruta convencional de colada y extrusión. Los valores de límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia mecánica (ultimate tensile strength, UTS) y alargamiento a rotura se recogen en la Tabla 4.X. En todos los casos se cumple que los valores de límite elástico y de resistencia máxima de los materiales pulvimetalúrgicos son siempre muy superiores a los de los materiales colados y extruidos. Salvo en el caso de la aleación WZ21, la disminución de la temperatura de extrusión de los materiales pulvimetalúrgicos conduce a valores aún mayores de las propiedades mecánicas. Este comportamiento está causado por el mayor refinamiento de la microestructura que se consigue al emplear una ruta pulvimetalúrgica y/o menores temperaturas de extrusión. El empleo de polvos atomizados permite una distribución más homogénea de las segundas fases, que refinan el grano de la aleación al impedir o, al menos, dificultar, su crecimiento durante la extrusión al actuar como puntos de anclaje de las fronteras de grano. El aumento de la temperatura de extrusión engrosa ligeramente la microestructura de las aleaciones, referido tanto al tamaño de las partículas de las segundas fases como al tamaño de grano de la matriz de magnesio. En el caso particular de la aleación WZ21, la aleación pulvimetalúrgica extruida a mayor temperatura alcanza valores más altos de límite elástico y resistencia máxima respecto a la extruida a una temperatura inferior. Puesto que el tamaño de grano es similar en ambos materiales pulvimetalúrgicos (2.2 y 1.9 μm para la extruida a 350 y 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente), la diferencia podría atribuirse a diferentes fracciones en volumen de segundas fases, que podría ser mayor en el material extruido a más alta temperatura, o a diferencias en la textura.

Comparando las tres aleaciones, los mayores valores de límite elástico y resistencia máxima corresponden a la aleación WZ31, tanto en el estado colado y extruido como en los pulvimetalúrgicos.

En todas las aleaciones preparadas por la ruta pulvimetalúrgica es posible distinguir un límite elástico aparente al comienzo de la deformación plástica, ausente en el caso de las aleaciones coladas y extruidas. Contrariamente a lo que suele suceder, la ductilidad de las aleaciones pulvimetalúrgicas WZ31 y GZ61 no disminuye al aumentar la resistencia mecánica (máxima), alcanzando deformaciones a rotura cercanas al 25% frente al 16% de las mismas aleaciones coladas y extruidas. Esto demuestra que las aleaciones pulvimetalúrgicas acomodan mejor la deformación a temperatura ambiente que sus homólogas coladas y extruidas.

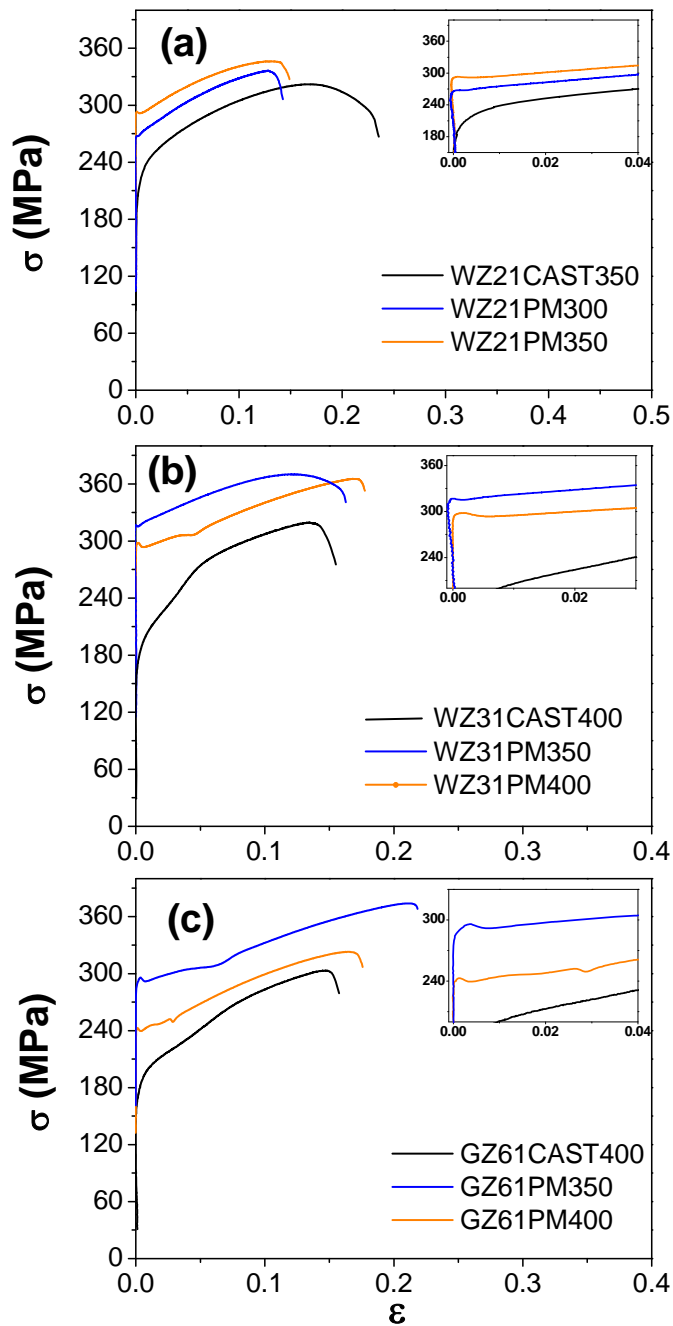


Figura 4.21. Curvas de tracción a temperatura ambiente y 10^{-4} s^{-1} de las aleaciones obtenidas por las diferentes rutas. (a) Aleación WZ21, (b) aleación WZ31 y (c) aleación GZ61.

Tabla 4.X. Valores de límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura de las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 obtenidas por diferentes rutas y ensayadas en tracción a temperatura ambiente.

Material	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	UTS (MPa)	Alargamiento a rotura (%)
WZ21			
Colada y extruida a 350°C	211	322	24
PM extruida a 300°C	267	336	14
PM extruida a 350°C	292	346	16
WZ31			
Colada y extruida a 400°C	175	320	16
PM extruida a 350°C	326	379	14
PM extruida a 400°C	279	352	13
GZ61			
Colada y extruida a 400°C	173	303	16
PM extruida a 350°C	293	374	22
PM extruida a 400°C	241	323	18

Superficies de fractura a temperatura ambiente

Las superficies de fractura de la aleación WZ21, WZ31 y GZ61 procesadas por la ruta convencional y pulvimetalúrgica, de muestras ensayadas a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} se ilustran en la Figura 4.22, 4.23 y 4.24, respectivamente. Una visión general de la fractura de las probetas de las aleaciones WZ muestra una fractura irregular en ambos materiales con crestas (en el interior de la probeta) y valles (en los bordes de la probeta). Muy probablemente la nucleación de la grieta que conduce a la fractura se produce desde la superficie hacia el interior. En el caso de la aleación GZ61, la fractura claramente comienza en una zona de la superficie hasta que se propaga catastróficamente al lado opuesto de donde se ha nucleado. Una visión en detalle muestra en todas las aleaciones numerosas cúpulas, indicativas del carácter dúctil de la fractura. Muchas veces se observan partículas alojadas en el interior de las cúpulas. La formación de las cúpulas en estas aleaciones con segundas fases es el resultado de la diferente forma de deformarse que experimentan las partículas de segunda fase y la matriz. La matriz es dúctil mientras que las segundas fases son partículas duras y frágiles, sin capacidad para deformarse plásticamente. Durante la fractura, la concentración de tensiones propicia que la matriz de magnesio se deforme severamente alrededor de las partículas, originando las cúpulas. Puesto que las partículas son más gruesas en el material colado y extruido que en el pulvimetalúrgico, las dimensiones de las cúpulas son también mayores

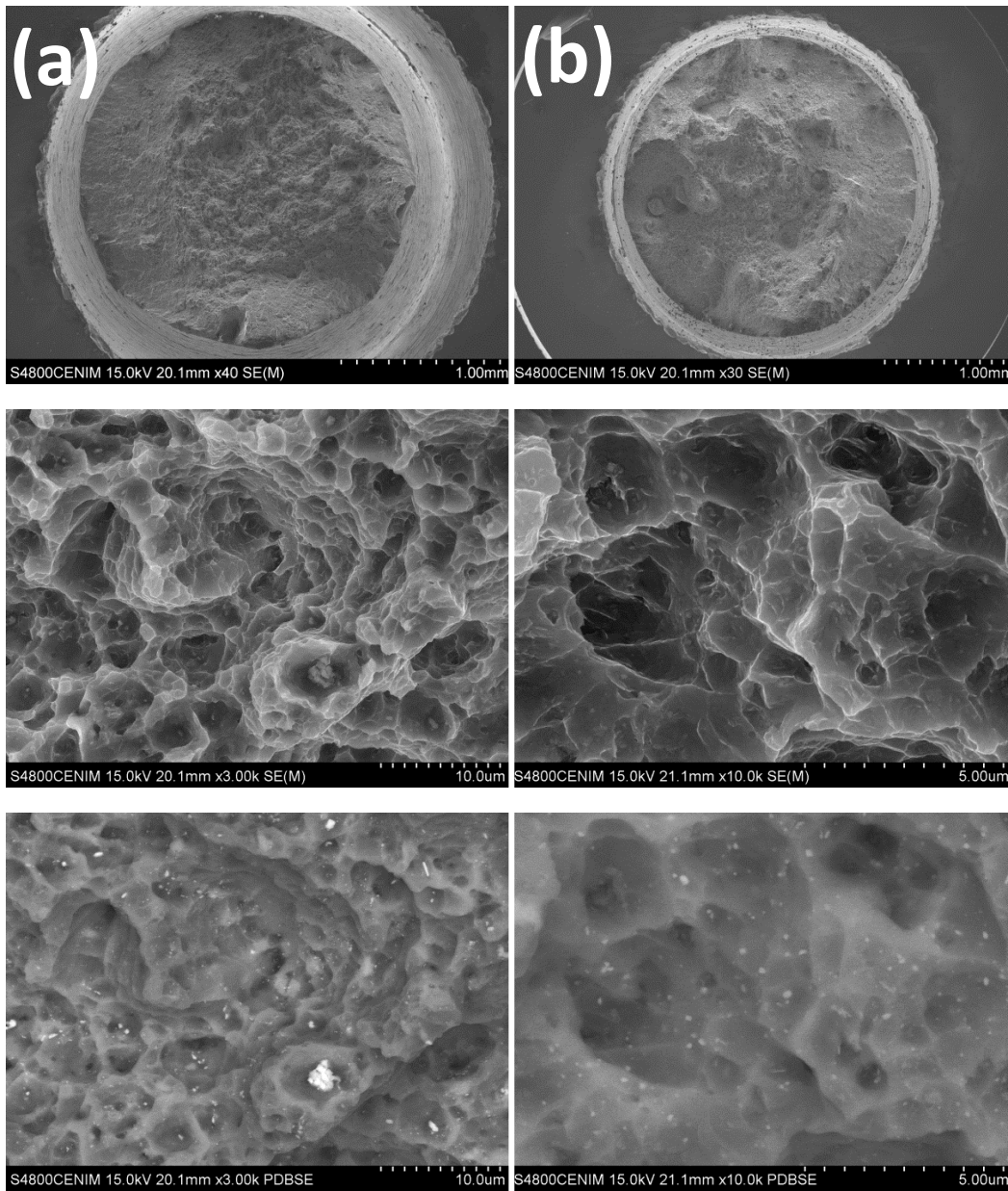


Figura 4.22. Superficies de fractura de probetas de la aleación WZ21 ensayadas a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} (a) Aleación colada y extruida a 350 °C y (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C.

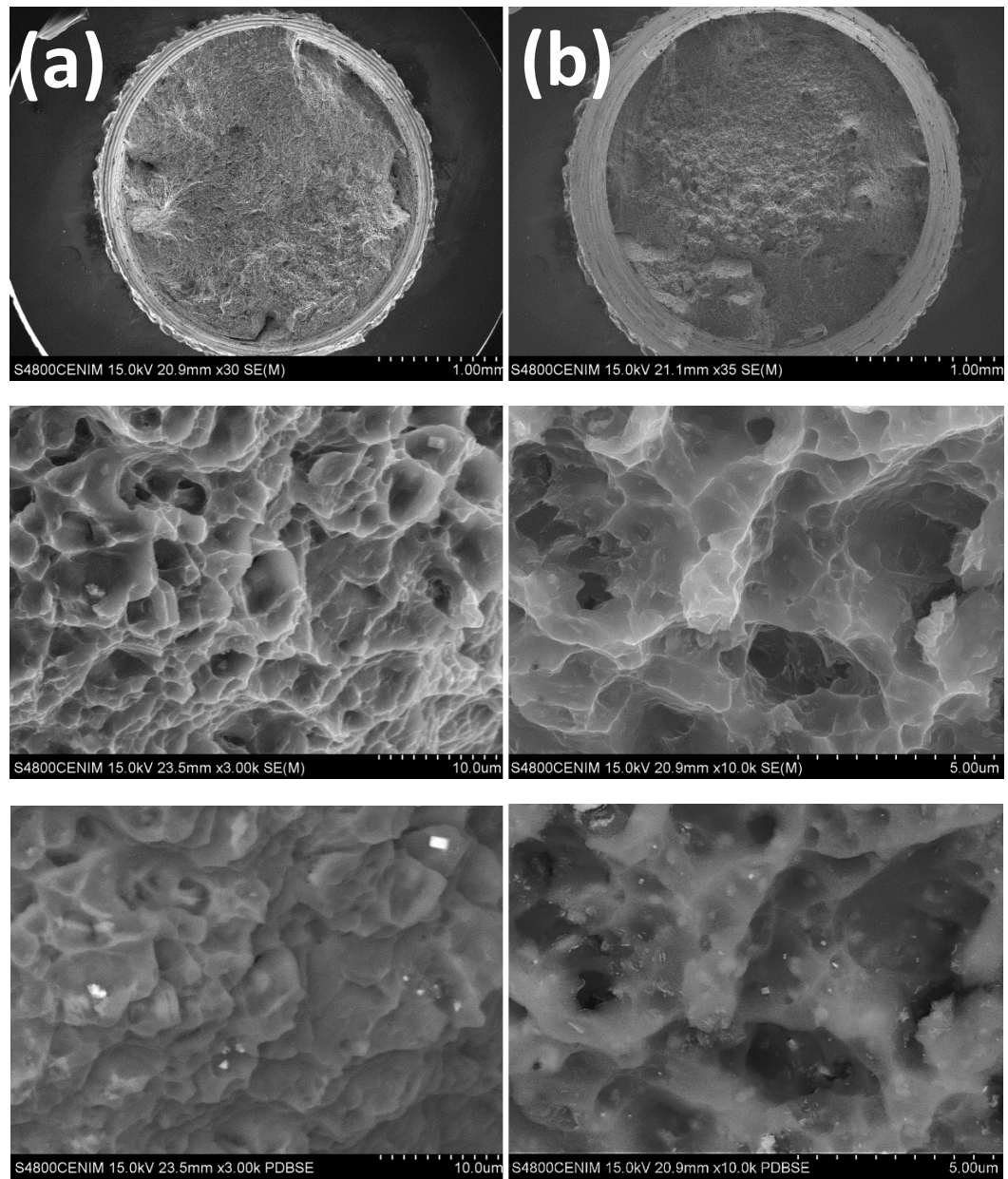


Figura 4.23. Superficies de fractura de probetas de WZ31 ensayadas a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . (a) Aleación colada y extruida a 400 °C y (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

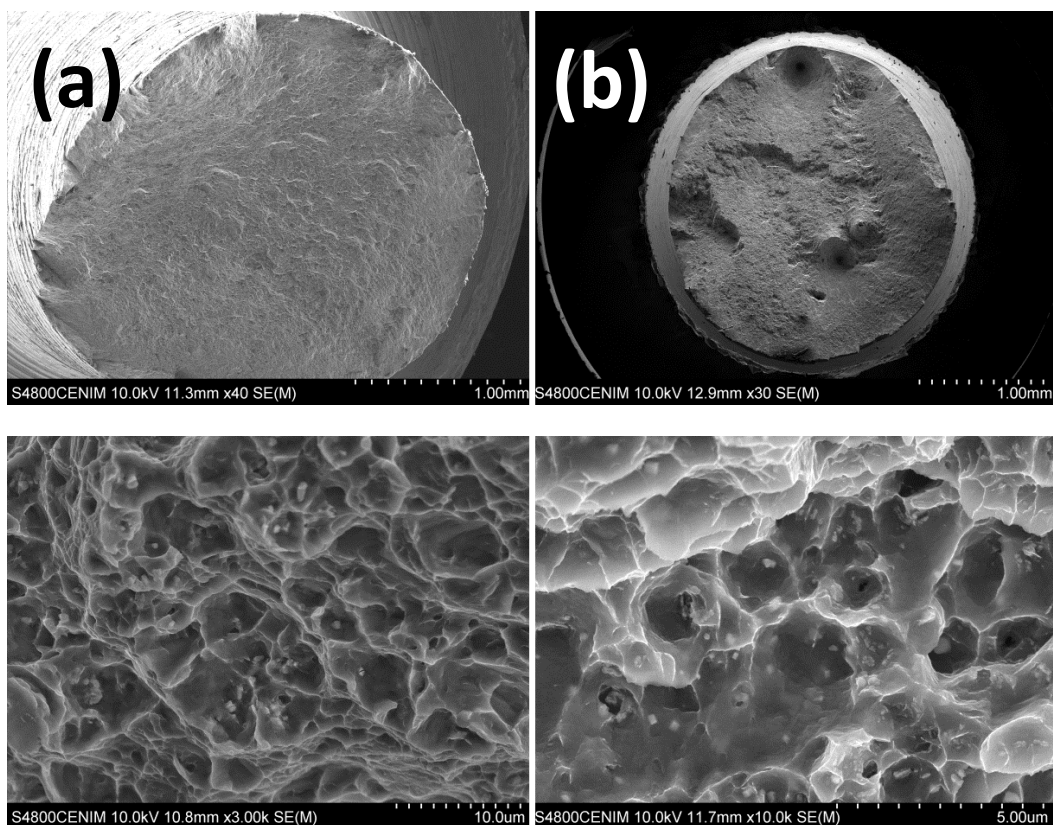


Figura 4.24. Superficies de fractura de probetas de la aleación GZ61 ensayadas a temperatura ambiente y 10^{-4} s^{-1} . (a) Aleación colada y extruida a 400 °C y (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

4.2.2 Comportamiento a alta temperatura

Influencia de la temperatura de ensayo

El efecto de la temperatura de ensayo en las propiedades mecánicas de las tres aleaciones, WZ21, WZ31 y GZ61, se evaluó mediante ensayos de tracción desde temperatura ambiente hasta 400 °C a una velocidad de deformación constante de 10^{-4} s^{-1} . En las Figuras 4.25-33 se presentan las curvas de tracción a diferentes temperaturas, así como la variación del límite elástico y resistencia máxima con la temperatura de ensayo, y algún ejemplo de muestras ensayadas. La evolución de dichas propiedades permite diferenciar dos intervalos de temperaturas en el que el comportamiento mecánico cambia sustancialmente: intervalo $T_{\text{amb}}-200 \text{ °C}$ e intervalo 300-400 °C, con una temperatura intermedia de transición a 250 °C.

Aleación WZ21

En la Figura 4.25 se representan las curvas de tracción desde temperatura ambiente hasta 400 °C a 10^{-4}s^{-1} de los materiales preparados por ambas rutas de procesado. Los valores del límite elástico y de la resistencia máxima extraídos de estas curvas se han representado en función de la temperatura de ensayo para seguir su evolución en la Figura 4.26. Ambas figuras demuestran claramente la existencia de dos regiones o intervalos en los que el comportamiento mecánico difiere sustancialmente.

En el primer intervalo de $T_{\text{amb}}-200$ °C, el límite elástico disminuye muy ligeramente al aumentar la temperatura. Una vez superado el límite elástico la deformación plástica transcurre con un elevado endurecimiento, menor a medida que aumenta la temperatura, hasta alcanzar la carga máxima. En ese punto comienza la estricción que conduce a la fractura de la probeta. Los límites elásticos de los materiales pulvimetalúrgicos son algo superiores a los de la aleación colada y extruida. No obstante, la temperatura de extrusión de las aleaciones pulvimetalúrgicas influye sobre sus propiedades mecánicas. Contrariamente a lo esperado, el límite elástico a temperatura ambiente y 100 °C de la aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C es superior al del material extruido a 300 °C. Incluso el límite elástico de la aleación pulvimetalúrgica extruida a 300 °C cae por debajo del de la aleación colada y extruida. Este comportamiento se invierte a 200 °C. Al inicio de la deformación plástica en los materiales pulvimetalúrgicos (detalle dentro de la gráfica en la Figura 4.25b,c) se constata la existencia de un límite elástico aparente a todas las temperaturas en la aleación extruida a 350 °C y exclusivamente a 200°C en la aleación extruida a 300°C.

El Intervalo desde 300 hasta 400 °C se caracteriza por una disminución muy acusada del límite elástico. Es precisamente el material colado el que posee los valores más elevados de límite elástico (Figura 4.26). Al aumentar la temperatura, el límite elástico de los diferentes materiales tiende a estabilizarse e igualarse hacia valores más bajos. Otra característica relevante en el comportamiento mecánico son los grandes alargamientos a rotura que experimentan todas las aleaciones, alcanzando un máximo de 518 % a 350°C en el caso del material colado y extruido (Figura 4.27). Este resultado no deja de ser sorprendente dado el menor tamaño de grano de las aleaciones pulvimetalúrgicas.

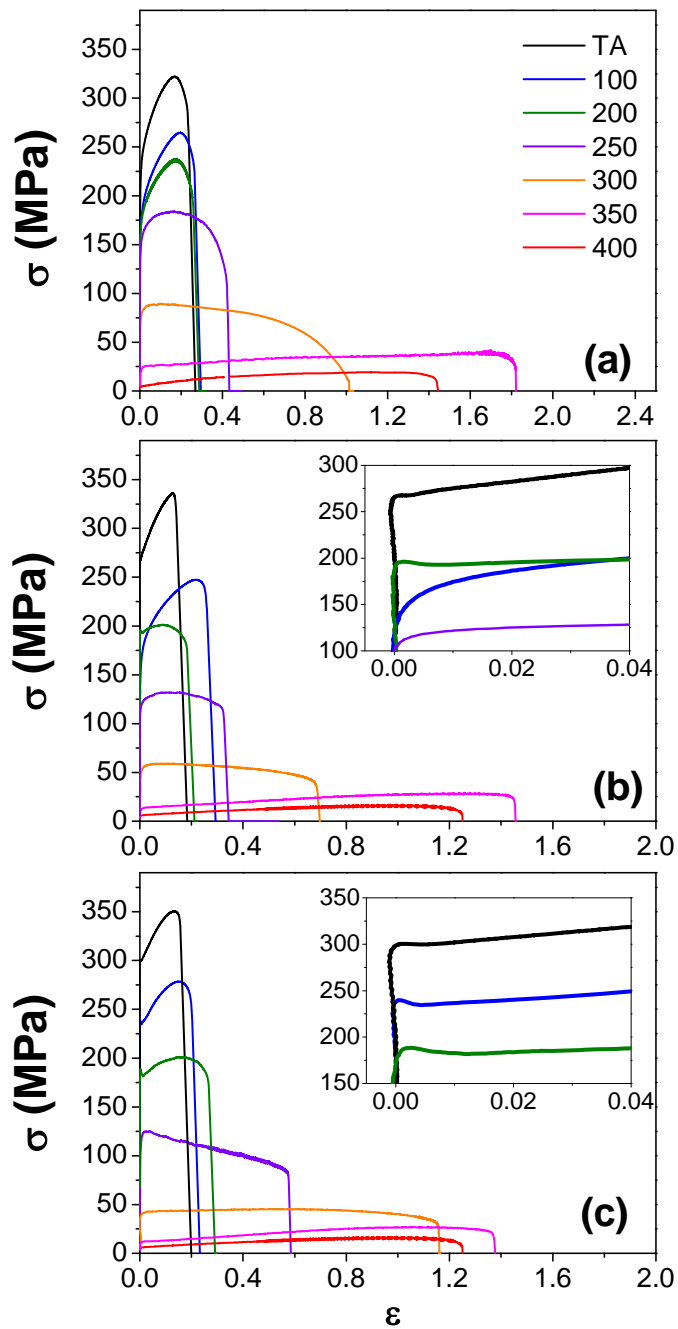


Figura 4.25. Curvas de tracción entre T_{amb} y 400°C a 10^{-4} s^{-1} de la aleación WZ21 (a) aleación colada y extruida a 350°C , (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 300°C y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350°C .

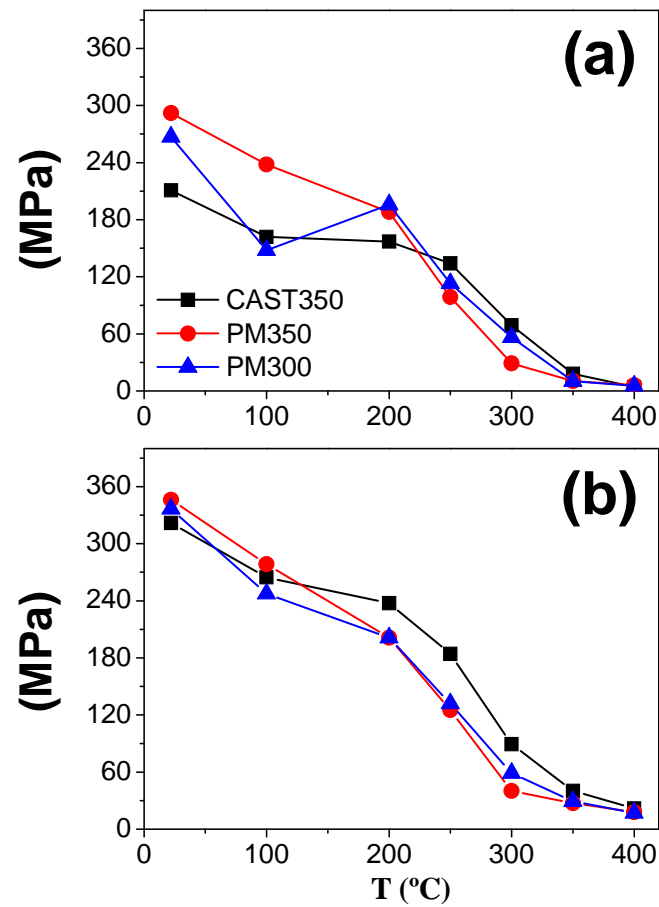


Figura 4.26. Variación con la temperatura de ensayo del límite elástico (a) y de la resistencia máxima (b) de las aleaciones WZ21.



Figura 4.27. Muestras de tracción WZ21 ensayadas a 350 °C: inicial, colada y extruida a 350 °C con un 518 % de alargamiento a rotura, pulvimetalúrgica extruida a 350 °C con un 328 % y pulvimetalúrgica extruida a 300 °C con un 295 %.

Aleación WZ31

La Figura 4.28 muestra las curvas de tensión real - deformación real de muestras ensayadas en tracción desde temperatura ambiente hasta 400 °C a 10^{-4}s^{-1} para cada una de las aleaciones WZ31 procesadas, mientras que la variación de los valores de límite elástico y resistencia máxima con la temperatura de ensayo se ilustra en la Figura 4.29. Del mismo modo que la aleación WZ21, el comportamiento mecánico de la aleación WZ31 se puede dividir en los mismos dos intervalos de temperatura. Es más, el límite elástico y la resistencia máxima son sólo ligeramente superiores a los medidos en la aleación WZ21. En esta aleación, sin embargo, una disminución de 50°C en la temperatura de extrusión de la aleación pulvimetalúrgica, de 400 a 350°C, lleva asociada un aumento del límite elástico en todo el intervalo de temperaturas de ensayo. Igualmente, se aprecia claramente el límite elástico aparente en ambas aleaciones pulvimetalúrgicas desde temperatura ambiente a 200°C, siendo más pronunciado a esta última temperatura. El comportamiento a elevadas temperaturas es análogo al de las aleaciones WZ21. Por encima de 250°C, la carga cae a valores muy bajos pero el alargamiento a rotura aumenta considerablemente hasta un 400% para la aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C. El límite elástico del material colado y extruido queda ligeramente por encima de las aleaciones pulvimetalúrgicas en este intervalo, pero con tendencia a aproximarse y estabilizarse al aumentar la temperatura por encima de 300 °C. En la Figura 4.30 se muestra un ejemplo de las probetas de las distintas rutas de procesado ensayadas a 400 °C y 10^{-4}s^{-1} .

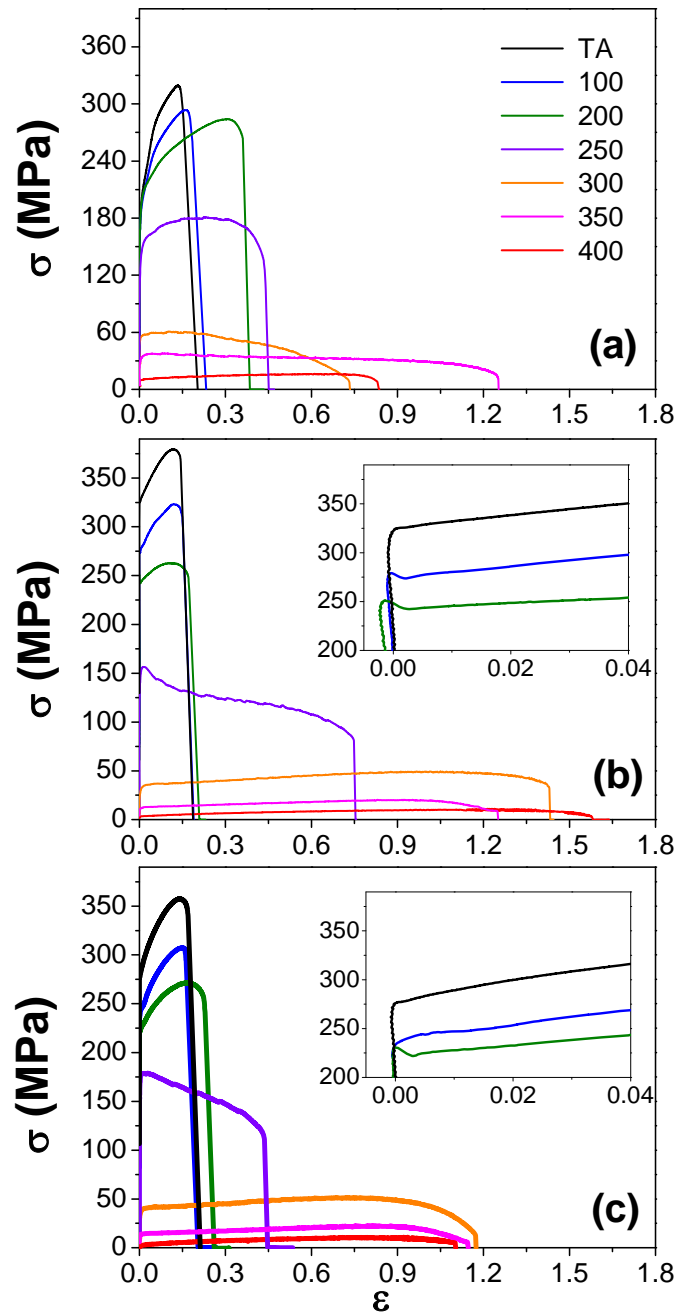


Figura 4.28. Curvas de tracción entre T_{amb} y 400°C a 10^{-4} s^{-1} de la aleación WZ31 (a) aleación colada y extruida a 400 °C, (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

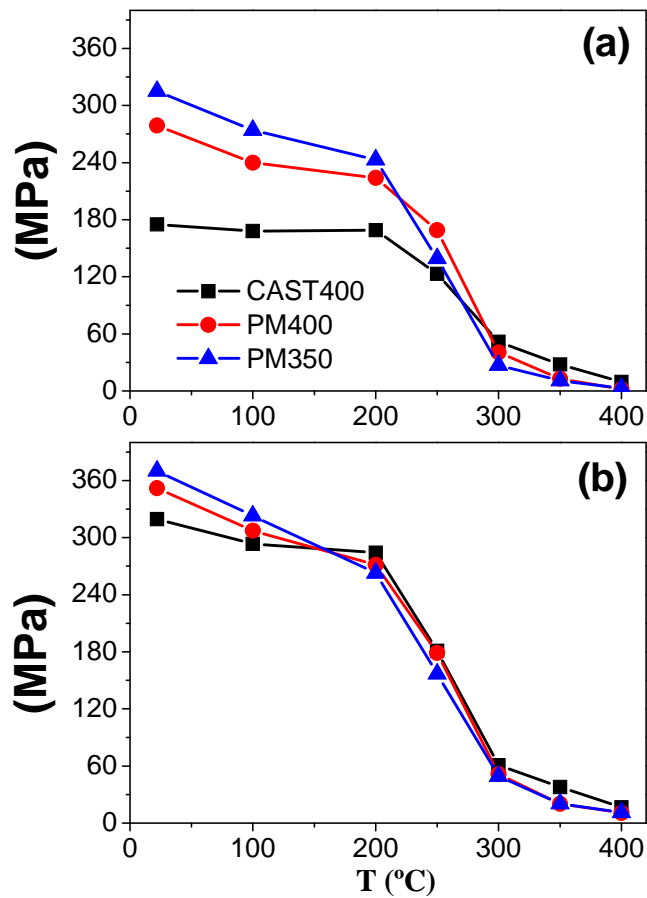


Figura 4.29. Variación con la temperatura de ensayo del límite elástico (a) y de la resistencia máxima (b) de las aleaciones WZ31.



Figura 4.30. Muestras de tracción WZ31 ensayadas a 400 $^{\circ}\text{C}$: inicial, colada y extruida a 400 $^{\circ}\text{C}$ con un 129 % de alargamiento a rotura, pulvimetalúrgica extruida a 400 $^{\circ}\text{C}$ con un 201%, y pulvimetalúrgica extruida a 350 $^{\circ}\text{C}$ con un 385 %.

Aleación GZ61

Las curvas tensión real - deformación real en tracción correspondientes a las tres aleaciones GZ61 preparadas se muestran en la Figura 4.31. La variación del límite elástico y de la resistencia máxima con la temperatura se resume en las gráficas de la Figura 4.32. Otra vez se distinguen los dos intervalos ya descritos para las aleaciones WZ. En el primero (T_{amb} -200 °C), el límite elástico apenas disminuye al aumentar la temperatura de ensayo hasta 200 °C. Esta aleación es la que presenta a temperatura ambiente la mayor diferencia de límite elástico entre la aleación colada y extruida y las aleaciones pulvimetalúrgicas. Así, el límite elástico de las aleaciones pulvimetalúrgicas duplica los valores de la aleación colada y extruida: 175 MPa de la aleación colada y extruida frente a los 300 MPa de la aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C. Esta aleación es precisamente la que alcanza mayores valores de límite elástico hasta 200 °C. Las curvas de tracción demuestran el grado de endurecimiento que experimenta la aleación en el régimen de deformación plástica. El efecto de límite elástico aparente es también visible en esta aleación hasta 200°C (ver los recuadros de ampliación en la Figura 4.31b,c), como sucedía con las aleaciones pulvimetalúrgicas de la familia WZ.

Cuando la temperatura de ensayo supera los 250 °C, los alargamientos a rotura crecen significativamente, mientras que el límite elástico disminuye drásticamente hasta valores muy bajos. En el intervalo de altas temperaturas (300-400 °C) el material colado y extruido presenta valores de límite elástico algo superiores a los de las aleaciones pulvimetalúrgicas. En cambio, el alargamiento a rotura de las aleaciones pulvimetalúrgicas se sitúa siempre por encima de 300 %, con un máximo del 679% en el caso de la aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C y ensayada a 400 °C y 10^{-4} s^{-1} (Figura 4.33). Por el contrario, el alargamiento del material colado y extruido no superó, en el mejor de los casos, el 250 %.

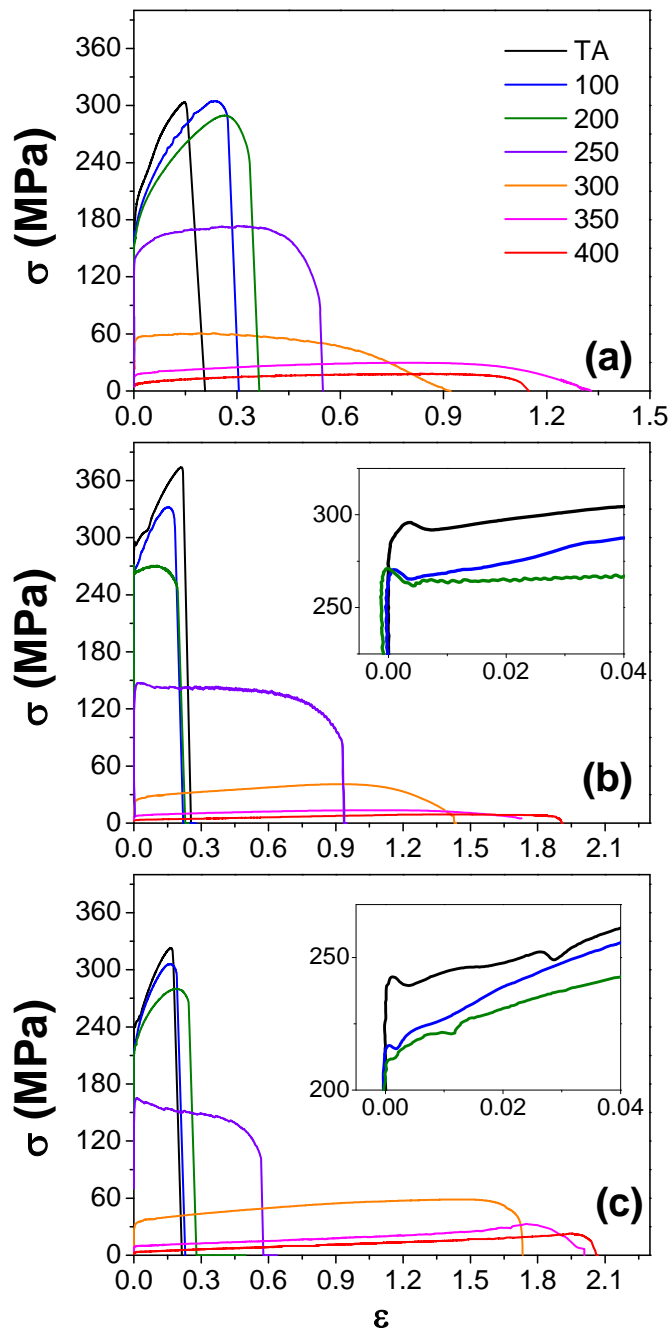


Figura 4.31. Curvas de tracción entre T_{amb} y $400^{\circ}C$ a $10^{-4} s^{-1}$ de la aleación GZ61 (a) aleación colada y extruida a $400^{\circ}C$, (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a $350^{\circ}C$ y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a $400^{\circ}C$.

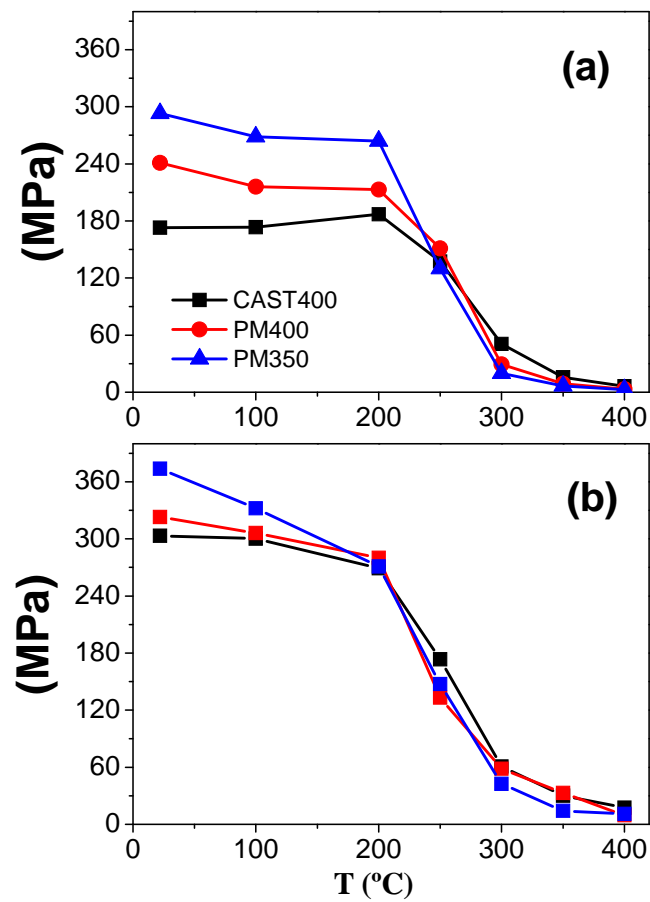


Figura 4.32. Variación con la temperatura de ensayo del límite elástico (a) y de la resistencia máxima (b) de las aleaciones GZ61.



Figura 4.33. Muestras de tracción GZ61 ensayadas a 400 °C: inicial, colada y extruida a 400 °C con un 209 % de alargamiento a rotura, PM extruida a 350 °C con un 570 % y PM extruida a 400 °C con un 679%.

Influencia de la velocidad de deformación

En el intervalo de altas temperaturas de ensayo se ha evaluado la influencia que ejerce la velocidad de deformación sobre el comportamiento mecánico de las aleaciones. El análisis combinado de los resultados de los ensayos a rotura, así como de los ensayos de saltos de velocidad, permite identificar los mecanismos de deformación que controlan la deformación en cada uno de los materiales..

Aleación WZ21

La Figura 4.34 presenta las curvas de tensión real - deformación real a diferentes velocidades de deformación de las tres aleaciones WZ21 a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C. La tensión de fluencia de todas estas aleaciones disminuye al aumentar la temperatura de ensayo y al disminuir la velocidad de deformación. Igualmente, se puede comprobar que la aleación producida por colada y extrusión a 350 °C posee siempre tensiones de fluencia superiores a las de las aleaciones pulvimetalúrgicas. Entre estos últimos, la resistencia máxima corresponde a la aleación extruida a mayor temperatura.

La Figura 4.35 resume los valores de alargamiento a rotura en función de las distintas velocidades de deformación a las temperaturas de ensayo mencionadas anteriormente. Ya a partir de 300°C, las dos aleaciones pulvimetalúrgicas presentan alargamientos a rotura superiores al 200% a alguna velocidad de deformación. Para una misma velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1} y a las tres temperaturas de ensayo, el material colado y extruido alcanza los mayores valores de alargamiento a rotura.

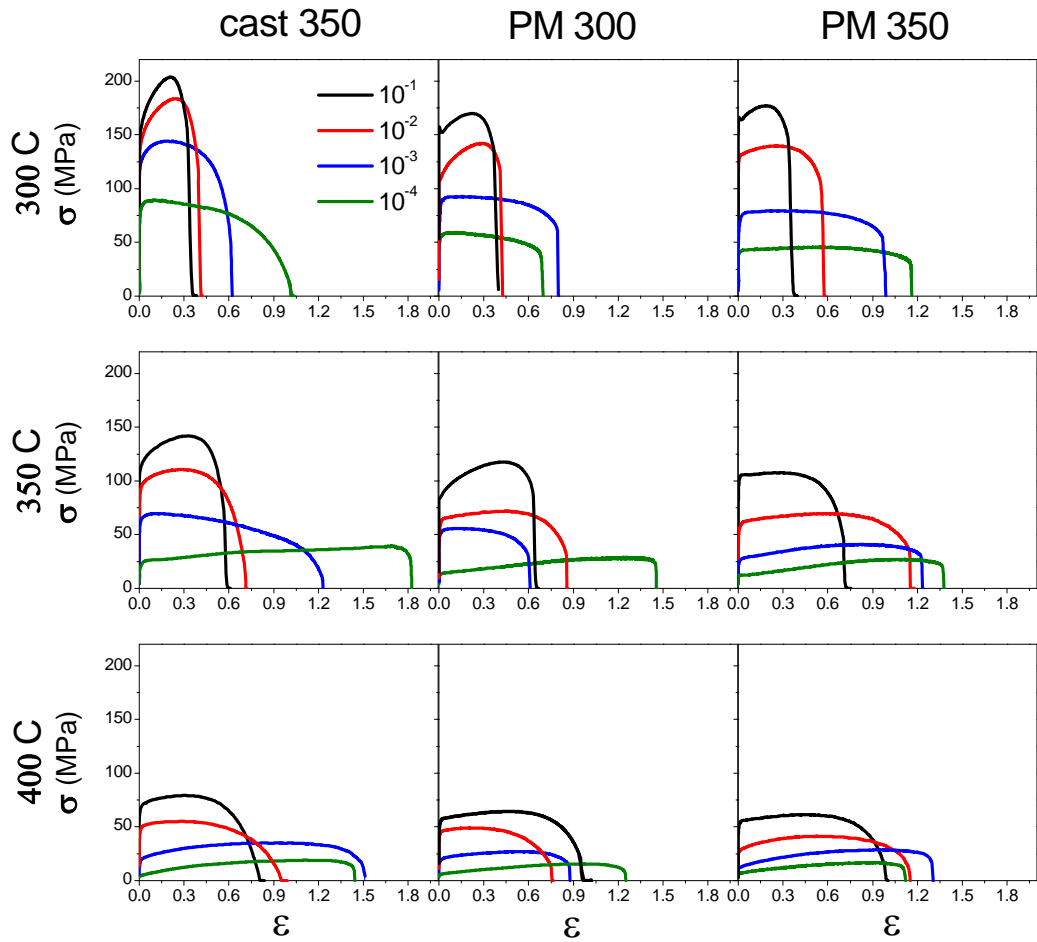


Figura 4.34. Curvas de tensión real – deformación real de la aleación WZ21 procesada por distintas rutas en el intervalo 300-400°C a diferentes velocidades de deformación.

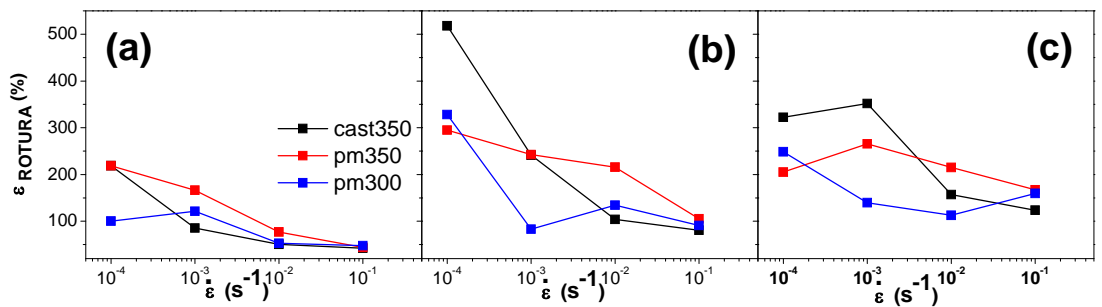


Figura 4.35. Variación del alargamiento a rotura con la velocidad de deformación de las aleaciones WZ21 a diferentes temperaturas de ensayo (a) 300 °C, (b) 350 °C y (c) 400 °C.

La dependencia de la tensión de fluencia con la velocidad de deformación (desde 10^{-5} hasta 10^{-1} s^{-1}) entre 250 y 400°C para las tres aleaciones WZ21 se presenta en las curvas de la Figura 4.33. Esta gráfica incluye tanto los datos de probetas ensayadas hasta rotura de los ensayos de la Figura 4.34 (símbolos vacíos), como puntos obtenidos por medio de ensayos de saltos en la velocidad de deformación (símbolos sólidos y líneas). En el caso de la aleación obtenida por una ruta convencional de colada y extrusión (Figura 4.36a), los datos obtenidos en ambas clases de ensayos coinciden. Las aleaciones WZ21 pulvimetalúrgicas, por el contrario, muestran una cierta dispersión entre los datos obtenidos a partir de los ensayos a rotura de aquellos calculados en los ensayos de saltos de velocidad (ver Figura 4.34b, c). Este efecto se asocia al crecimiento del grano en el transcurso de la deformación a alta temperatura, más significativo en los ensayos a rotura que se prolongan más en el tiempo que los ensayos a saltos (ver ejemplo en la Figura 4.34 del efecto del crecimiento del tamaño de grano que queda reflejado en la mayor tensión de fluencia que se alcanza al final de las curvas en los ensayos a 400 °C y 10^{-4} s^{-1}). Para los casos en que se produce un aumento de la tensión de fluencia en el curso de la deformación plástica, se tomó como referencia el valor de la tensión al 10 % de deformación, que es similar a la deformación en la que se obtienen los datos de tensión en los ensayos de saltos de velocidad.

En la aleación colada y extruida se distinguen dos intervalos en función del valor que toma el exponente de tensión n : a altas velocidades de deformación n es próximo a 5, mientras que a bajas velocidades tiene un valor cercano a 2. Es precisamente en este intervalo donde se alcanzan los mayores alargamientos a rotura, superiores al 200%. La transición entre ambas regiones tiende a desplazarse a mayores velocidades de deformación a medida que aumenta la temperatura de ensayo.

La apariencia de las curvas tiende a ser sigmoïdal en las aleaciones pulvimetalúrgicas. El valor de n es elevado a altas velocidades de deformación y bajas temperaturas, disminuyendo hasta valores en torno a 2 en el intervalo de velocidades de deformación intermedias, para volver a crecer a bajas velocidades de deformación y altas temperaturas. A bajas velocidades de deformación, se aprecia en las curvas una tendencia a converger hacia una tensión umbral.

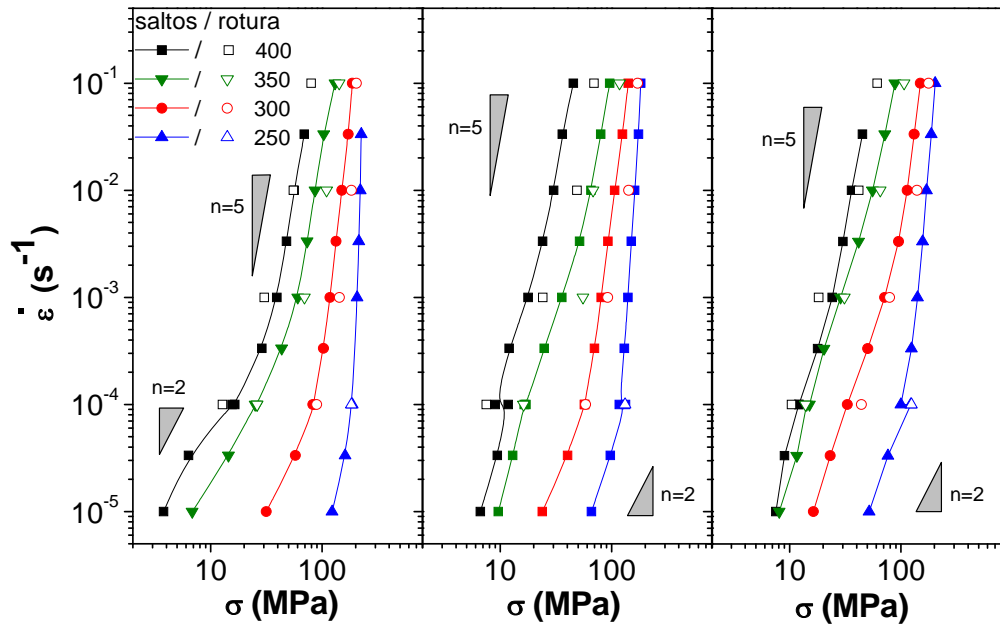


Figura 4.36. Curvas velocidad de deformación - tensión de fluencia de las tres aleaciones WZ21 a diferentes temperaturas de ensayo (a) aleación colada y extruida a 350°C, (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 300 °C y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C.

La energía de activación aparente (Q_{ap}) en las curvas anteriores puede calcularse mediante la relación:

$$Q_{ap} = R \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} \right)_{\sigma}$$

Ecuación 4.3

Donde R es la constante universal de los gases, $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación y T la temperatura de ensayo, todo ello para un valor dado de la tensión σ . Así pues, el ajuste de la velocidad de deformación frente al inverso de la temperatura para una misma tensión proporciona una recta cuya pendiente relaciona Q mediante R. Con los valores calculados a partir de las gráficas anteriores en el intervalo en que n es igual a 2, se han determinado las energías de activación aparente para la tres aleaciones WZ21 (Tabla 4.XI). Nótese que los valores para las aleaciones pulvimetalúrgicas superan los 92 kJmol⁻¹ correspondientes al mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano (DFG) acomodado por la difusión en borde de grano. Esta desviación podría atribuirse a efectos microestructurales no compensados a la hora de calcular la energía de activación.

Tabla 4.I. Valores de energía de activación aparente para la aleación WZ21 procesada por distintas rutas.

	Q (kJmol ⁻¹)		
	Colada y extruida 350 °C	PM extruida 300 °C	PM extruida 350 °C
	76.5	117.5	153

La parte de la curva a bajas velocidades de deformación de las aleaciones pulvimetalúrgicas puede racionalizarse considerando la existencia de una tensión umbral. Estudios previos han analizado esta tendencia común de las aleaciones pulvimetalúrgicas de magnesio [8], calculando el valor de la tensión umbral del siguiente modo. Se representa gráficamente $\dot{\epsilon}^{1/n}$ frente a la tensión según la Ecuación 4.4:

$$\dot{\epsilon} = B \exp\left(-\frac{Q_{app}}{RT}\right) \sigma^{n_{app}} \tag{Ecuación 4.4}$$

Y se ajustan las tendencias considerando distintos valores de la tensión, como se muestra en la gráfica de la Figura 4.37. Se selecciona el valor de n que proporcione el mejor ajuste a los puntos experimentales y se extrapola la recta al punto de corte con la abscisa, siendo el valor el punto de corte el correspondiente a la tensión umbral.

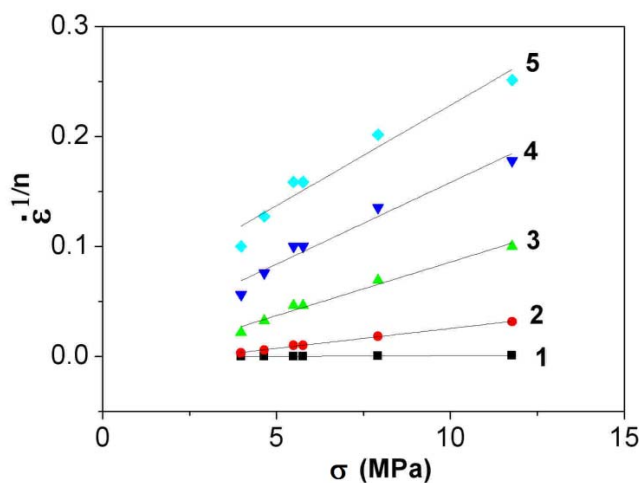


Figura 4.37. Ejemplo de ajuste del exponente de la tensión para el cálculo de la tensión umbral.

Los valores obtenidos para las tres aleaciones WZ21 se listan en la Tabla 4.XII. En todos los casos la tensión umbral disminuye al aumentar la temperatura de ensayo. Comparando las distintas rutas de obtención se comprueba que las tensiones umbrales mayores corresponden, independientemente de la temperatura de ensayo, a la aleación pulvimetalúrgica extruida a menor temperatura.

Tabla 4.II. Valores de la tensión umbral a diferentes temperaturas de ensayo de las tres aleaciones WZ21.

T ensayo (°C)	σ_0 (MPa)		
	Colada extruida 350	PM extruida 300	PM extruida 350
300	8.5	19.3	8.9
350	1.6	7.5	5.5
400	2.2	6	5.3

Aleación WZ31

El procedimiento seguido para calcular los valores del exponente de la tensión ha sido análogo al empleado para la aleación WZ21. La Figura 4.38 muestra las curvas tensión real – deformación real entre 300 y 400 °C a velocidades de deformación comprendidas entre 10^{-4} y 10^{-1} s^{-1} . El comportamiento obtenido es muy parecido al de la aleación WZ21 y únicamente difiere si se comparan las curvas de las aleaciones preparadas a la misma temperatura de extrusión (400°C) por la ruta convencional y la ruta pulvimetalúrgica. En este caso, los valores de límite elástico a altas velocidades de deformación son muy parecidos, pero en el régimen plástico, la aleación procesada por colada y extrusión endurece más que la aleación pulvimetalúrgica extruida a la misma temperatura. No obstante, tal endurecimiento desaparece a bajas velocidades de deformación en los ensayos a 300 y 350 °C, y en todo el intervalo de velocidades de deformación a 400 °C.

Al comparar las curvas de las dos aleaciones pulvimetalúrgicas extruidas a diferente temperatura, se constata que las tensiones de fluencia de la aleación extruida a 350 °C son inferiores a las de la extruida a 400 °C. Cuando los materiales pulvimetalúrgicos son ensayados a las más bajas velocidades de deformación a temperaturas superiores a 300°C, se produce un endurecimiento progresivo en la región plástica hasta el momento que comienza la estricción, más evidente en el material extruido a 350°C. Dicho endurecimiento está relacionado con el engrosamiento de la microestructura durante el ensayo.

La Figura 4.39 recoge cómo varía el alargamiento a rotura de las aleaciones WZ31 con la velocidad de deformación a 300, 350 y 400°C. A diferencia de las aleaciones WZ21, donde los alargamientos mayores se obtuvieron en el material colado y extruido, en las aleaciones WZ31 se consiguieron alargamientos superiores al 200% exclusivamente en las aleaciones pulvimetalúrgicas. Tal comportamiento se manifiesta más claramente conforme se aumenta la temperatura de ensayo, alcanzando un máximo de 595 % para la aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C y ensayada a 400 °C a 10^{-3} s^{-1} (ver Figura 4.30).

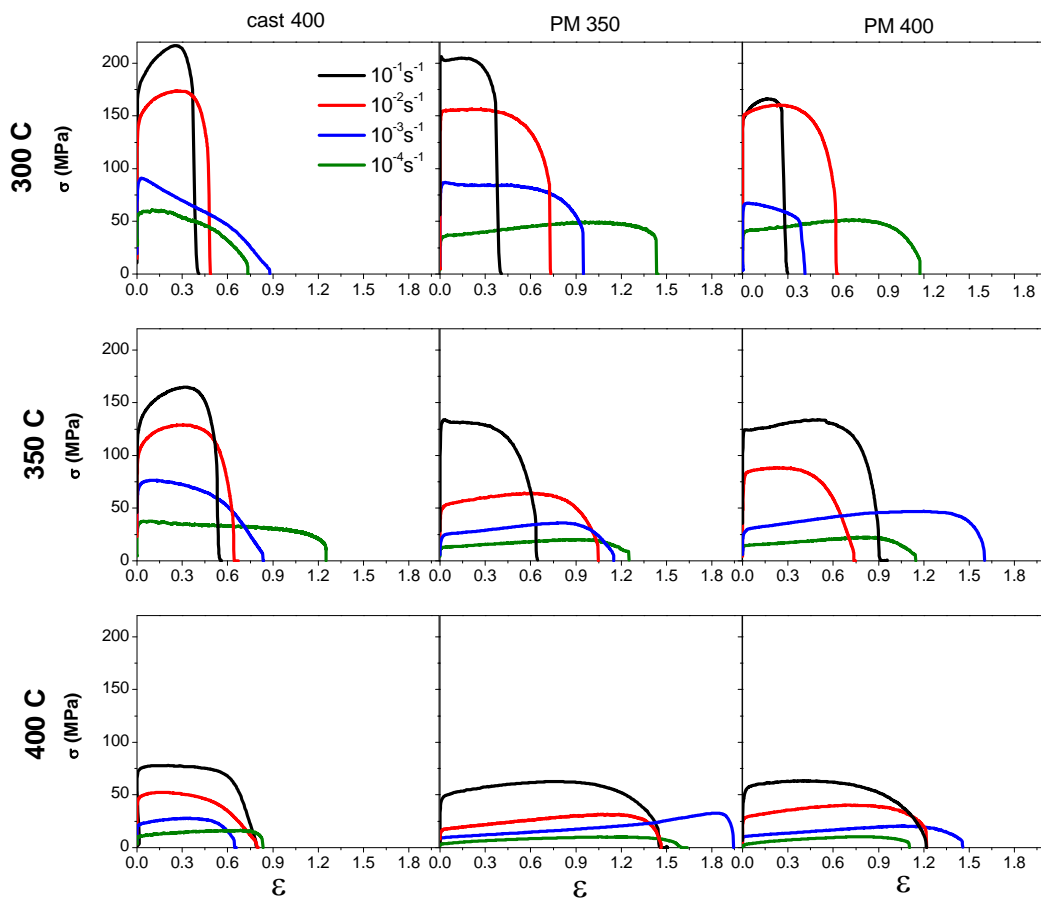


Figura 4.38. Curvas de tensión real–deformación real de la aleación WZ31 procesada por distintas rutas en el intervalo 300-400°C a diferentes velocidades de deformación.

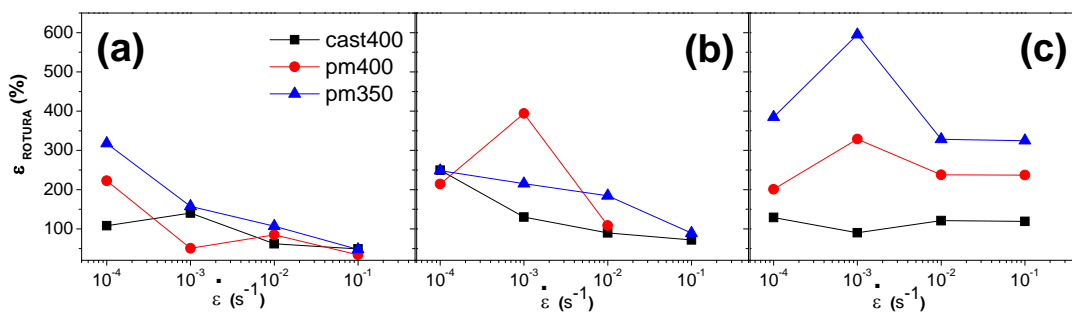


Figura 4.39. Variación del alargamiento a rotura con la velocidad de deformación de las aleaciones WZ31 a diferentes temperaturas de ensayo. (a) 300°C, (b) 350°C y (c) 400°C.

La Figura 4.40 muestra, a partir de datos obtenidos en ensayos de saltos de la velocidad de deformación, la dependencia de la velocidad de deformación con la tensión de fluencia entre 250 y 400 °C. Representados por símbolos vacíos se han incluido los datos correspondientes a los ensayos hasta rotura (Figura 4.38). Ambas clases de datos coinciden en esta aleación.

La aleación procesada por una ruta convencional de colada y extrusión (Figura 4.40a), sigue la misma tendencia que se observó para la aleación WZ21, donde se encontraron los mismos dos intervalos. El primero, a altas velocidades de deformación y bajas temperaturas los valores de n son superiores a 5, que tienden a disminuir hasta valores próximos a 5 conforme aumenta la temperatura de ensayo. En el segundo, a bajas velocidades de deformación, n disminuye hasta 2.5-3, que coincide con la región en la que se alcanzaron mayores alargamientos. La transición entre ambas regiones (de $n=5$ a $n=3$) se desplaza hacia mayores velocidades de deformación al aumentar la temperatura de ensayo.

En el caso de la aleación WZ31 obtenida por una vía pulvimetalúrgica (Figura 4.40b,c) la dependencia exhibe la misma tendencia sigmoideal que las aleaciones WZ21 pulvimetalúrgicas. A altas velocidades de deformación y bajas temperaturas de ensayo los valores del exponente de tensión son altos, que disminuyen en el intervalo intermedio de velocidades de deformación hasta valores entre 2 y 3, para de nuevo aumentar a bajas velocidades de deformación y altas temperaturas. Es en este último intervalo de bajas velocidades de deformación las curvas presentan una tendencia asintótica hacia una tensión umbral. La temperatura de extrusión de las aleaciones pulvimetalúrgicas, a una temperatura de ensayo dada, afecta el campo de existencia de cada intervalo. Así, la región en que n toma valores entre 2 y 3 se desplaza hacia mayores velocidades de deformación en el caso de la aleación extruida a 350 °C (Figura 4.40b).

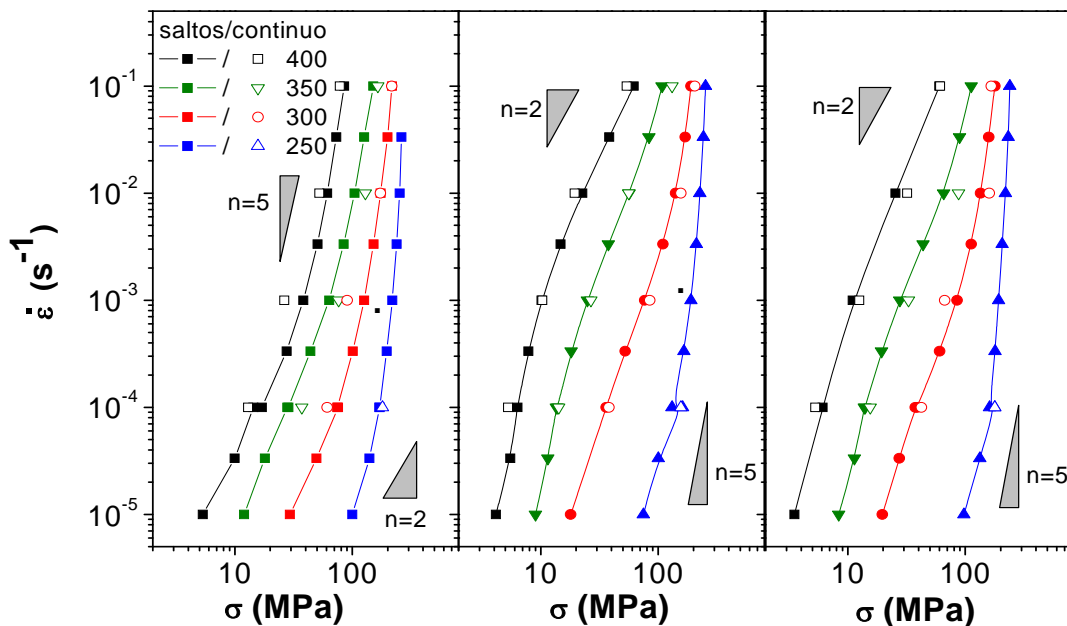


Figura 4.40. Curvas velocidad de deformación-tensión de fluencia de las tres aleaciones WZ31 a diferentes temperaturas de ensayo (a) aleación colada y extruida a 400 °C, (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C y (c) aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C.

El cálculo de la energía de activación aparente se efectuó en el rango donde n es cercano a 2, de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente para la aleación WZ21. Los valores quedan recogidos en la Tabla 4.XIII. La aleación WZ31 colada y extruida muestra un valor muy próximo a 92 kJmol^{-1} , que es el valor de la autodifusión del Mg a lo largo de fronteras de grano. Ello, añadido al valor de n y de los elevados alargamientos, hace presuponer que el mecanismo que controla la deformación es el DFG acomodado por difusión a lo largo de frontera de grano. Sin embargo, las energías de activación de las aleaciones pulvimetalúrgicas son más elevadas, como consecuencia de que no se han considerado ciertos efectos microestructurales que afectan al cálculo de las energías de activación. Es preciso reseñar que las energías de activación medidas en las aleaciones WZ31 son mayores que las de las aleaciones WZ21 (ver Tabla 4.XI).

Tabla 4.III. Valores de la energía de activación aparente para la aleación WZ31 procesada por distintas rutas.

	Q (kJmol ⁻¹)	
	Colada y extruida 350 °C	PM extruida 300 °C
	104	177
		PM extruida 350 °C
		184

El cálculo de las tensiones umbrales aplicado a las aleación WZ21 pulvimetalúrgicas se puede extender del mismo modo a las tres aleaciones WZ31 (Tabla 4.XIV). En todas las aleaciones, la tensión umbral disminuye a medida que aumenta la temperatura, como cabría esperar de un proceso activado térmicamente. La mayor caída corresponde a la aleación colada y extruida, de 29.5 MPa a 300 °C a 4.5 MPa a 350 °C, de tal modo que a esta última temperatura la tensión umbral del material colado y extruido queda por debajo de los valores calculados en las aleaciones pulvimetalúrgicas. Por último cabe destacar que, las tensiones umbrales a 350 y 400 °C del material pulvimetalúrgico extruido a 400 °C son las más elevadas. Si se comparan los valores de la tensión umbral con los de las aleación WZ21 solo se encuentran diferencias relevantes entre los materiales colados y extruidos, que son mayores en la aleación WZ31, especialmente a 300°C.

Tabla 4.IV. Valores de la tensión umbral a diferentes temperaturas de ensayo de las tres aleaciones WZ31.

T ensayo (°C)	σ_0 (MPa)		
	Colada extruida 400	PM extruida 350	PM extruida 400
300	29.8	9.6	11.8
350	4.5	7.1	6.1
400	1.5	3.2	6.9

Aleación GZ61

Las curvas tensión real - deformación real a distintas velocidades de deformación de las tres aleaciones GZ61 se representan en las gráficas de la Figura 4.41. Se ensayaron velocidades de deformación comprendidas entre 10^{-1} y $10^{-5} s^{-1}$ entre 300 y 400 °C. En los tres materiales, la variación de la tensión de fluencia con la temperatura de ensayo y con la velocidad de deformación ocurre de un modo análogo al descrito con anterioridad en ambas aleaciones WZ. Es decir, disminuye al aumentar la temperatura de ensayo y al reducir la velocidad de deformación. Las curvas no revelan grandes diferencias entre los valores de límite elástico y resistencia máxima de los tres materiales. No obstante, la resistencia de la aleación GZ61 pulvimetalúrgica extruida a 350 °C y deformada a elevadas velocidades de deformación (10^{-1} y $10^{-2} s^{-1}$) a 300 y 350°C es algo superior al de las otras dos aleaciones. Al bajar la velocidad de deformación este comportamiento se invierte, pasando a ser el material colado y extruido el que posee los valores más elevados de límite elástico y resistencia máxima. A 400 °C, la aleación procesada por una ruta convencional presenta siempre la mayor resistencia a la fluencia en todo el rango de velocidades de deformación estudiadas. Es interesante destacar el endurecimiento progresivo que experimentan las tres aleaciones en el curso de la deformación plástica

cuando son ensayadas a 400°C y a bajas velocidades de deformación. El endurecimiento es más pronunciado en los materiales pulvimetalúrgicos, especialmente en el extruido a más baja temperatura, al ser aleaciones con un tamaño de grano inferior al del material colado y extruido y, por tanto, más propensos a que el grano engrose durante el tiempo que se prolonga el ensayo

Las diferencias son más apreciables en los alargamientos a rotura que puede alcanzar cada uno de los materiales, como se ilustra en la Figura 4.42. En todo el intervalo de velocidades de deformación, el alargamiento a rotura de ambas aleaciones pulvimetalúrgicas es muy superior al alcanzado por el material colado y extruido. Ya a 300°C, ambas aleaciones pulvimetalúrgicas son capaces de deformar superplásticamente con alargamientos superiores al 200 % a bajas velocidades de deformación. A medida que aumenta la temperatura de ensayo, el régimen superplástico se amplía a velocidades de deformación más elevadas, obteniéndose alargamientos próximos al 700% en el intervalo 10^{-4} - 10^{-2} s⁻¹ en la aleación pulvimetalúrgica extruida a 400°C.

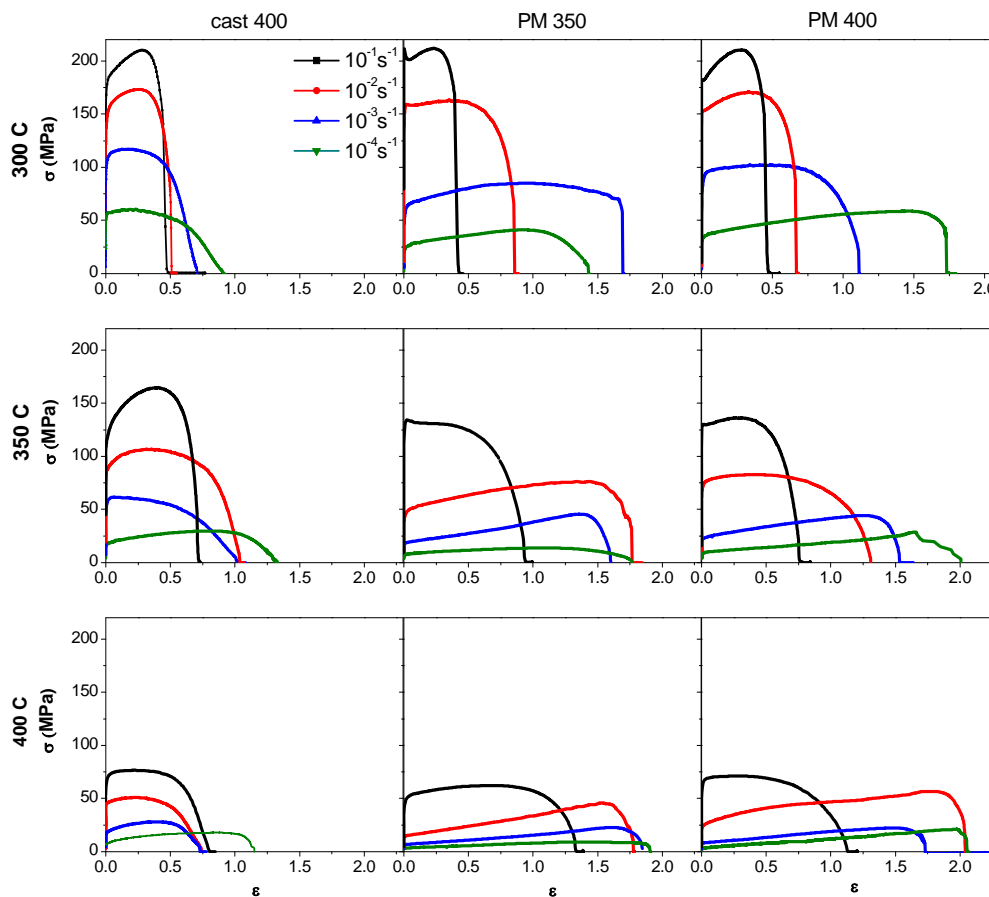


Figura 4.41. Curvas de tensión real-deformación real de las tres aleaciones GZ61 en el intervalo 300-400°C a diferentes velocidades de deformación.

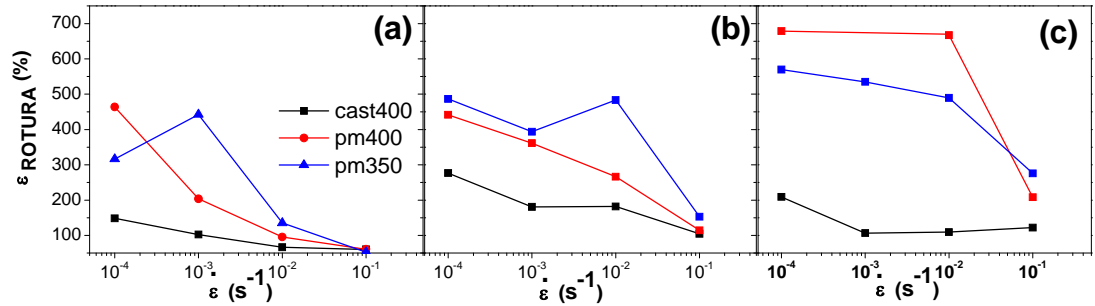


Figura 4.42. Variación del alargamiento a rotura con la velocidad de deformación de las tres aleaciones GZ61 a diferentes temperaturas de ensayo (a) 300 °C, (b) 350 °C y (c) 400 °C.

La Figura 4.43 representa la velocidad de deformación frente a la tensión de las tres aleaciones GZ61. Los símbolos sólidos corresponden a datos de probetas sometidas a saltos de velocidad de deformación dentro del intervalo 10^{-5} - 10^{-1} s⁻¹ entre 250 y 400 °C, una vez alcanzado el estado estacionario dentro del régimen plástico. En este gráfico también se han incluido los puntos determinados a partir de los ensayos hasta rotura de la Figura 4.41 (símbolos huecos). Como se detalló para la aleación WZ21, los datos de los ensayos a rotura se han tomado a una deformación del 10 %, puesto que entorno a esta deformación se realizaron los cambios de velocidad en los ensayos de saltos.

Se diferencian los mismos intervalos encontrados en la aleación WZ31. En el caso de la aleación GZ61 fabricada por una ruta convencional de colada y extrusión (Figura 4.43a), el valor de n puede encuadrarse en dos intervalos: en el primero n es igual o mayor que 5 y en el segundo n cae hasta valores cercanos a 2. Valores de $n \geq 5$ aparecen a altas velocidades de deformación y bajas temperaturas de ensayo, mientras que la región de $n \approx 2-3$ se favorece al aumentar la temperatura de deformación y bajar la velocidad de deformación. A una temperatura de ensayo dada, la transición desde la región de n elevados a la región de n igual a 2 ocurre al reducir la velocidad de deformación por debajo de un valor crítico, que se desplaza a mayores velocidades al aumentar la temperatura. En otras palabras, al aumentar la temperatura de ensayo, el intervalo de velocidades en que $n \approx 2-3$ se amplía e inversamente se reduce aquel en que $n \geq 5$.

Las curvas de las aleaciones PM muestran una tendencia sigmoideal, claramente visible en ambos materiales a 350 °C. A esta temperatura se distingue la región donde n se aproxima a 2-3 en un intervalo de velocidades de deformación intermedias y dos regiones, una a elevadas y otra a bajas velocidades de deformación en los que n toma valores elevados, superiores a 5. Estas regiones se desplazan hacia mayores velocidades al aumentar la temperatura a 400 °C, de tal modo que a esta temperatura desaparece la rama superior de n altos, que teóricamente debería haberse desplazado a velocidades de deformación más rápidas. Por el contrario, al bajar la temperatura de ensayo. El régimen en que n es igual a 2 tiende a moverse hacia menores velocidades de deformación, de modo que queda restringido a velocidades inferiores a 10^{-4} s⁻¹ en los materiales ensayados a 250 °C. Desde 300 °C a 400 °C, se puede asumir que la rama inferior de las curvas con n elevados tiende a converger hacia una tensión umbral.

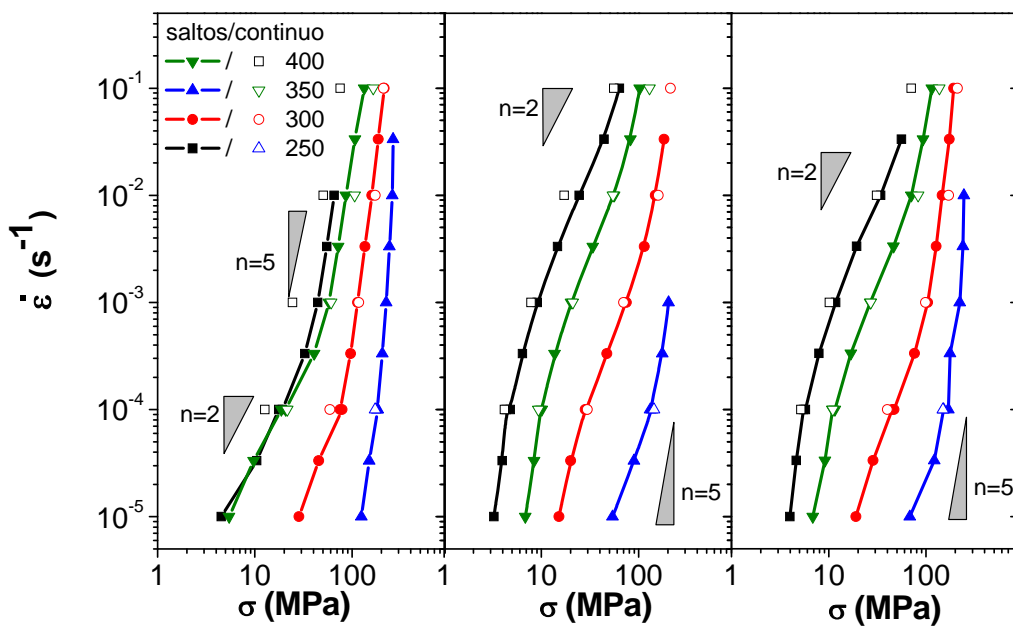


Figura 4.43. Curvas de velocidad de deformación con la tensión de fluencia a diferentes temperaturas de ensayo para los materiales GZ61 (a) colada y extruida a 400 °C (b) PM extruida a 350 °C y (c) PM extruida a 400 °C.

Los valores de las energías de activación para los tres materiales dentro del intervalo en que n es cercano a 2 se presenta en la Tabla 4.XV. La energía de activación de la aleación colada y extruida es la más próxima al valor de la autodifusión del Mg a lo largo de la frontera de grano, 92 kJmol^{-1} . Los valores de energía de activación de las aleaciones GZ61 pulvimetalúrgicas son superiores a dicho valor, lo cual se puede atribuir a que no se han considerado diversos parámetros microestructurales, como su baja estabilidad térmica, que puedan compensar el valor de la energía de activación de estas aleaciones.

Tabla 4.V. Valores de la energía de activación aparente para la aleación GZ61 procesada por distintas rutas.

Colada y extruida 350 °C	Q (kJmol ⁻¹)	
	PM extruida 300 °C	PM extruida 350 °C
107	154	131

Las tensiones umbrales a altas temperaturas de la aleación GZ61 fabricada por diferentes rutas se resumen en la Tabla 4.XVI. Es reseñable que las aleaciones GZ61 pulvimetalúrgicas muestren en todo el rango de temperaturas las mayores tensiones umbrales, en contraposición a los resultados de las aleaciones WZ a 300 °C. A partir de 350 °C los valores de tensión umbral para las aleaciones pulvimetalúrgicas extruidas a diferentes temperaturas son similares.

Tabla 4.VI. Valores de la tensión umbral a diferentes temperaturas de ensayo de las tres aleaciones GZ61.

T ensayo (°C)	σ_0 (MPa)		
	Colada extruida 400	PM extruida 350	PM extruida 400
300	3.8	9.1	7
350	1.1	5.6	5.2
400	1.1	2.8	3.3

Consideraciones generales sobre las tres aleaciones

Comparando la evolución de las curvas tensión - deformación a diferentes velocidades de deformación, y la variación del exponente de la tensión en las gráficas velocidad de deformación – tensión a distintas temperaturas de ensayo para las tres aleaciones (WZ21, WZ31 y GZ61), producidas por una ruta convencional de colada y extrusión y por una ruta pulvimetalúrgica, se puede concluir de manera general los siguientes puntos:

1. El exponente de la tensión n de las aleaciones obtenidas por una vía convencional disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura de ensayo o disminuye la velocidad de deformación. A altas velocidades y bajas temperaturas n toma valores muy superiores a 5. Al subir la temperatura de ensayo, n tiende a aproximarse a 5, e incluso puede llegar a ser 2 si se reduce lo suficiente la velocidad de deformación.
2. En las aleaciones pulvimetalúrgicas la dependencia de la velocidad de deformación con la tensión de fluencia obedece un comportamiento sigmoidal. En este tipo de curvas, n es alto a elevadas velocidades de deformación y bajas temperaturas, decrece en el intervalo de velocidades intermedias hasta valores entre 2 y 3, y aumenta de nuevo a bajas velocidades y altas temperaturas, que sugieren la existencia de una tensión umbral.
3. Todas las aleaciones poseen la capacidad de deformar superplásticamente, siempre con alargamientos superiores al 200 %, si bien en las condiciones más óptimas de ensayo se ha llegado alcanzar elongaciones próximas al 700 %.

Caracterización de las muestras ensayadas

Esta parte del estudio se ha centrado en comparar las secciones longitudinales de las muestras con comportamiento superplástico ($n \approx 2-3$).

Aleación WZ21

La Figura 4.44 presenta las secciones longitudinales de las probetas ensayadas a 350 °C y 10^{-4} s^{-1} , dentro del régimen superplástico. La reducción de área es más acusada en la aleación colada y extruida que en la pulvimetalúrgica (Figura 4.44a). En ambos casos, la zona de fractura aparece perpendicular a la dirección de aplicación de la carga y con una morfología irregular de aspecto serrado. A lo largo de la probeta del material colado y extruido se distribuyen cavidades gruesas, alineadas en la dirección del esfuerzo, que se encuentran frecuentemente interconectadas. Las cavidades se concentran en la región de la probeta que va desde el comienzo de la estricción a la zona de la fractura. Un análisis detallado de las zonas donde se concentran las cavidades revela que éstas se disponen en las fronteras de grano del magnesio con las partículas de segundas fases más finas. Sólo esporádicamente, las cavidades están asociadas a las partículas de segundas fases más gruesas. En el caso de la aleación pulvimetalúrgica extruida a la misma temperatura (Figura 4.44b) las cavidades son más finas pero no se encuentran interconectadas. Aparentemente, la fracción en volumen de cavidades es mayor en el material convencional que en el pulvimetalúrgico, lo que podría relacionarse con el mayor alargamiento que alcanza el primero, prácticamente el doble que el material pulvimetalúrgico. Esto claramente indica que, a igualdad de fracción en volumen de cavidades, el material colado y extruido alargaría bastante más que el pulvimetalúrgico. Por lo tanto la nucleación de cavidades parece estar más favorecida en la aleación pulvimetalúrgica. Además, la ausencia de grandes cavidades en otras regiones de la muestra pulvimetalúrgica sugiere que la fractura se produce con la primera gran coalescencia de cavidades mientras que en el caso del material colado y extruido posee la capacidad de que coexistan un mayor número de grandes cavidades sin que lleguen a causar la fractura del material.

Es preciso destacar la ausencia de cavidades en la intercara entre los granos de la matriz de magnesio y la fase LPSO, indicativa de que la naturaleza de la intercara entre ambas fases es suficientemente fuerte para prevenir la nucleación de cavidades/grietas y su posterior propagación.

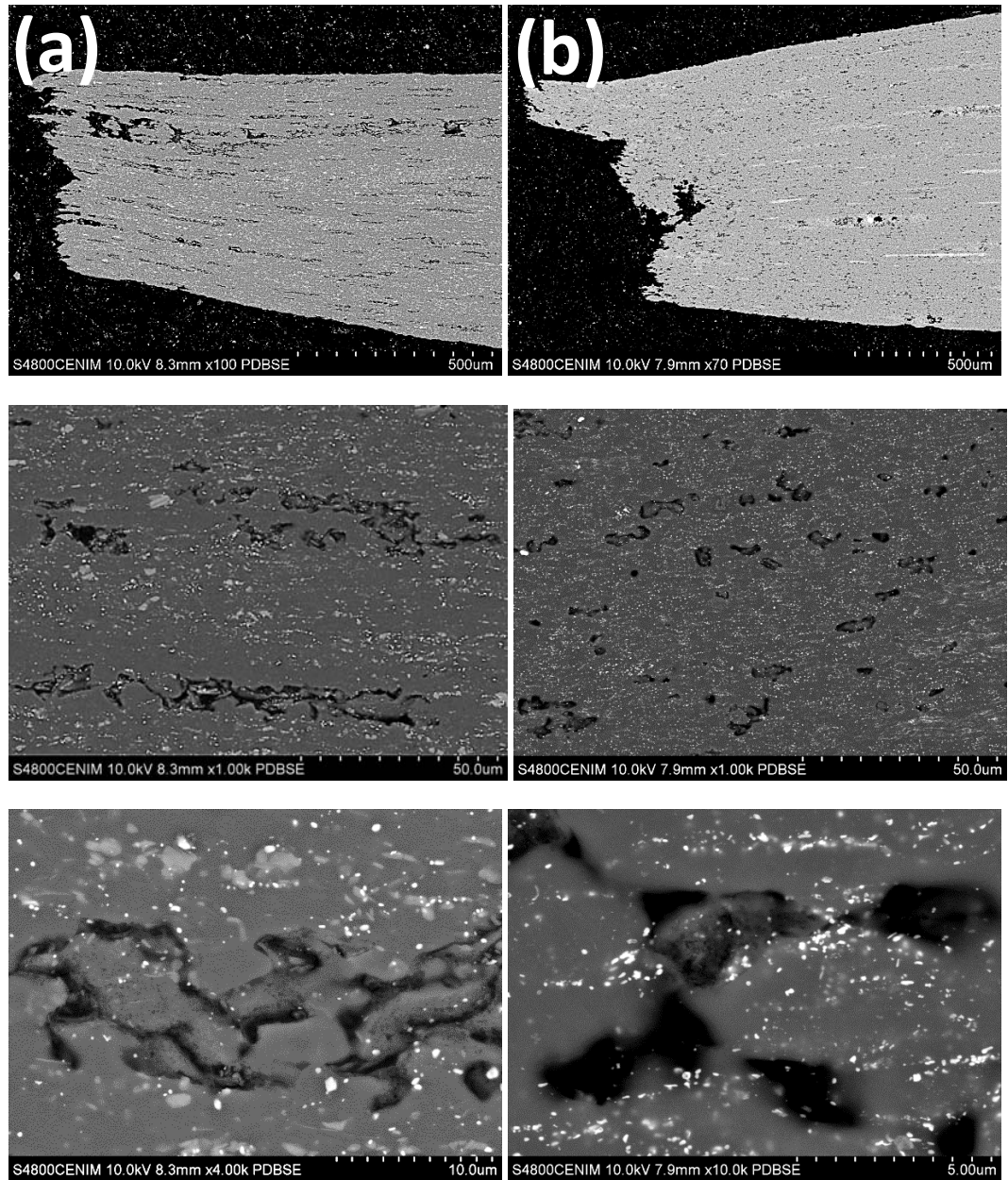


Figura 4. 44. Secciones longitudinales de probetas ensayadas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10^{-4} s^{-1} . (a) Aleación WZ21 colada y extruida a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ deformada un 518 % y (b) aleación WZ21 pulvimetalúrgica extruida a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ deformada un 295 %.

Aleación WZ31

El estudio de la fractura de la aleación WZ31 obtenida por distintas rutas y ensayada a 350 °C y 10^{-4} s^{-1} , dentro del régimen superplástico se ilustra en las imágenes de electrones retrodispersados de la Figura 4.45. Distintamente a lo observado para la aleación WZ21, la diferencia de procesado conduce a distintos tipos de fractura. Así, la fractura queda restringida a una punta redondeada en la aleación colada y extruida (Figura 4.45a), indicativo de un fallo dúctil, mientras que la zona de la fractura en el material pulvimetalúrgico presenta un perfil plano aunque con una inclinación de 45° con respecto al eje de tracción (Figura 4.45b). En la aleación colada y extruida, la estricción queda restringida a una zona muy pequeña. Es decir, la deformación es bastante uniforme hasta que se genera la estricción, momento a partir del cual el material rompe rápidamente. El comportamiento es completamente diferente en el material pulvimetalúrgico ya que la deformación se concentra en la región donde ocurre la estricción, si bien ésta puede experimentar aún un gran alargamiento antes de que suceda la fractura. Otra diferencia notable entre el material convencional y pulvimetalúrgico es la tendencia a la formación de cavidades durante la deformación plástica. Las pocas cavidades que se generan en el material colado y extruido tienden a nuclearse en los puntos triples de los granos de magnesio y en las intercaras de la matriz de magnesio con las partículas más finas de fase Mg_{24}Y_5 de la región con estricción. La intercara magnesio/LPSO, por el contrario, permanece prácticamente libre de cavidades, de modo análogo a lo observado en las muestras ensayadas de la aleación colada y extruida de la aleación WZ21. La fracción en volumen de cavidades es mucho mayor en el material pulvimetalúrgico que en el colado y extruido, a pesar del menor alargamiento alcanzado (214 % frente a 250 %). Las cavidades en el material pulvimetalúrgico se encuentran mayoritariamente conectadas y alineadas a modo de largas cadenas en la dirección de la carga aplicada. Si se compara el número de cavidades presentes en las muestras ensayadas de las aleaciones WZ21 y WZ31, se puede comprobar que la propensión a la generación de cavidades aumenta al aumentar la fracción en volumen de segundas fases, lo que demuestra que la dificultad en acomodar la deformación en las intercaras entre la matriz y las partículas de segunda fase conduce a la nucleación de la cavidad.

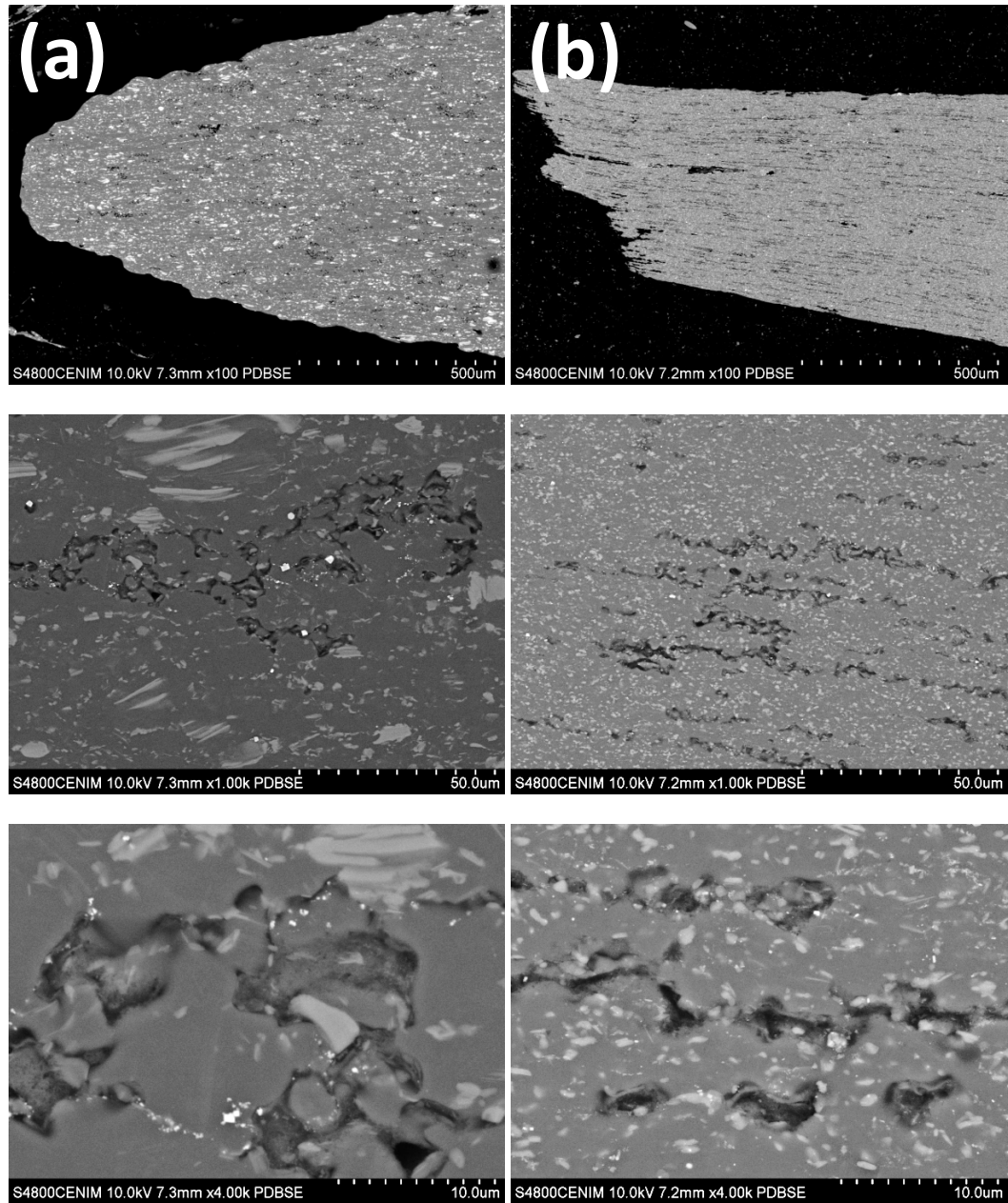


Figura 4.45. Secciones longitudinales de probetas de la aleación WZ31 ensayadas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10^{-4} s^{-1} . (a) Aleación colada y extruida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, deformada un 250 % y (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y deformada un 214 %.

Aleación GZ61

La Figura 4.46 presenta las imágenes de electrones retrodispersados de las secciones longitudinales de muestras de la aleación GZ61 preparadas por distintas rutas y ensayadas a 350 °C y 10^{-4} s^{-1} dentro del régimen superplástico. En la zona de la fractura la morfología es muy irregular con un aspecto extremadamente serrado tanto en el material colado y extruido como en el pulvimetalúrgico. En ambos materiales la fractura ocurre perpendicularmente a la dirección de tracción. Aunque en la zona deformada se aprecian la formación de hileras de cavidades alineadas en la dirección de aplicación de la carga, éstas son mucho más numerosas en el material pulvimetalúrgico. En el material colado las cavidades se forman fundamentalmente en bandas de la matriz que contienen menos partículas de segundas fases. Por el contrario, las cavidades aparecen frecuentemente en las intercaras entre la matriz de magnesio y las partículas de segundas fases, especialmente en la fase más brillante (ver Fig. 4.46b). La similitud en la tendencia a la cavitación entre el material colado y extruido y el pulvimetalúrgico indica que la fractura de ambos materiales sucede por coalescencia de cavidades. Sin embargo, el material pulvimetalúrgico puede generar muchas cavidades sin que ocurra necesariamente la fractura mientras que en el material colado y extruido las cavidades se concentran en una región del material (zona de estricción), donde coalescen rápidamente para causar la rotura del material.

En comparación con la aleación WZ31 pulvimetalúrgica, en la GZ61 no se observó interconexión en dirección normal a la carga entre las líneas de cavidades, lo cual resulta en un alargamiento a rotura muy superior: 441 % para la GZ61 frente a 214 % para la WZ31 pulvimetalúrgicas ensayadas en las mismas condiciones.

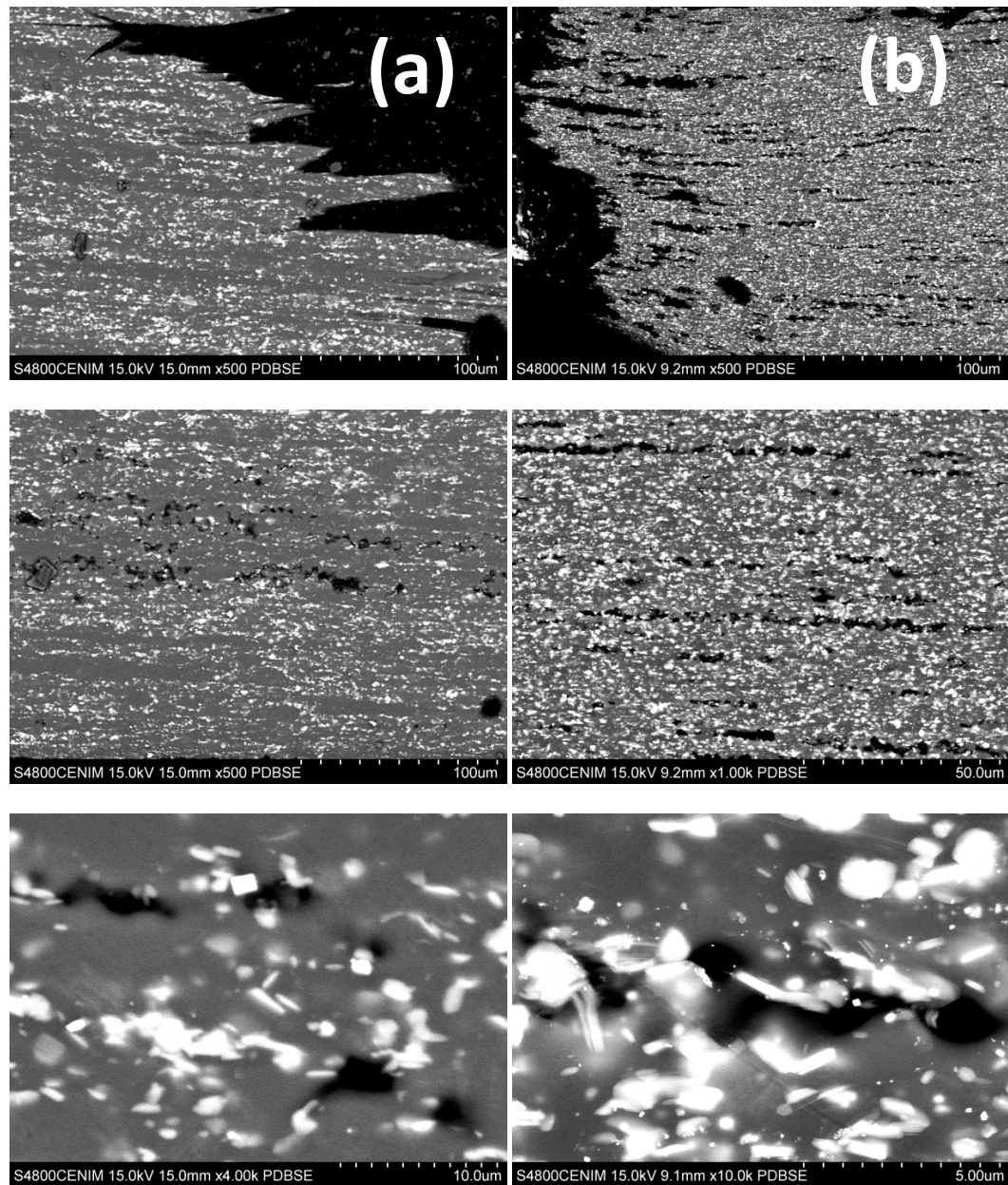


Figura 4.46. Secciones longitudinales de probetas de la aleación GZ61 ensayadas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10^{-4} s^{-1} . (a) Aleación colada y extruida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, deformada un 277 % y (b) aleación pulvimetalúrgica extruida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, deformada un 441 %.

Consideraciones de fractografía para las tres aleaciones

1. Las partículas de segundas fases no muestran cizallamiento, lo cual indica una acomodación de las dislocaciones por el mecanismo de Orowan, en el cual las dislocaciones salvan el obstáculo rodeándolo.
2. Las cavidades se generan en los puntos triples de los granos de α -Mg y en las intercaras con los precipitados más finos, pero no con la LPSO.
3. Los mayores valores de alargamiento a rotura están relacionados con la coalescencia de las cavidades en la dirección longitudinal (de aplicación de la carga).

4.3 COMPORTAMIENTO FRENTE A CORROSIÓN

4.3.1 Caracterización en 0.1M NaCl

Aleación WZ21

El comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones WZ21 obtenidas por una ruta pulvimetalúrgica (designadas PM) fue evaluado y comparado con la aleación procesada por colada y extrusión (designada CAST). En primer lugar se estudió la respuesta libre en la solución 0.1 M de NaCl mediante la medida del hidrógeno liberado en el proceso de corrosión, que puede ser convertida a su vez en una velocidad de corrosión tal y como se ha detallado en el capítulo de Técnicas Experimentales. La Figura 4.47a presenta el volumen de hidrógeno desprendido normalizado según la superficie expuesta de cada muestra, tomando la media de al menos dos ensayos por cada aleación, frente al tiempo. La evolución del volumen de hidrógeno liberado experimenta una tendencia a aumentar linealmente desde los primeros momentos de inmersión, con pequeñas variaciones de la pendiente, que se asocia a la generación de una capa de productos de corrosión no protectora. El comportamiento de las aleaciones pulvimetalúrgicas es mejor que el de la aleación colada y extruida, como lo demuestra el menor desprendimiento de hidrógeno tras 144 horas de ensayo. Entre las aleaciones pulvimetalúrgicas, las curvas indican que la temperatura de extrusión apenas influye en la evolución de hidrógeno, comportamiento que puede atribuirse a la similitud en el tamaño de grano de ambas aleaciones (1.9 y 2.2 μm para las aleaciones extruidas a 300 y 350 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente). Paralelamente, se emplearon otras muestras para seguir la evolución del pH como consecuencia del fenómeno de corrosión (Figura 4.47b). El pH aumenta rápidamente desde el inicio de la inmersión, estabilizándose en torno a 11 a partir de las cinco primeras horas en el caso de la aleación colada y extruida, y a partir de 18 h en las aleaciones pulvimetalúrgicas. El aumento de pH está asociado al aumento de la concentración de iones hidroxilo como consecuencia de la reducción del agua por parte del magnesio. Así, al inicio de la inmersión, los iones (OH^-) quedan en la solución, parte de los cuales forma $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en la superficie del material, mientras que los protones (H^+) se combinan y liberan en forma de gas H_2 . De este modo, aumenta la concentración de OH^- el baño, con el consiguiente aumento del pH. La estabilización del pH puede explicarse por la ocurrencia de dos reacciones. Por una parte, la formación del producto $\text{Mg}(\text{OH})_2$ contribuye a reducir la concentración de OH^- en la disolución, mientras que la posterior disolución del hidróxido de magnesio por parte del cloruro existente en la solución tiende a aumentar la concentración de OH^- . El hecho de que el pH se estabilice indica que a partir de ese momento la concentración neta de OH^- se equilibra y permanece prácticamente constante. En otras palabras, la concentración de OH^- que se consume para formar nuevo hidróxido de magnesio es similar a la concentración generada por el ataque de los iones Cl^- a dicha capa. Los puntos de la curva donde disminuye el pH en la aleación PM extruida a 350 $^{\circ}\text{C}$, 28 y 120 h, podrían atribuirse a desprendimientos no faradaicos de la capa durante el proceso de corrosión (mecanismo de desintegración).

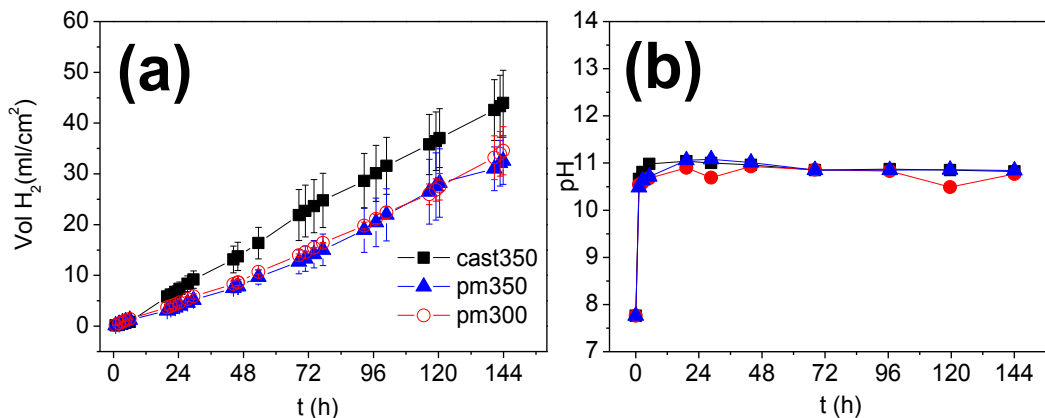


Figura 4.47. Aleaciones WZ21 sumergidas en una solución 0.1 M de NaCl (a) Evolución libre de H₂ y (b) variación del pH.

La Figura 4.48 presenta la evolución de la pérdida de masa calculada en gramos por día normalizada con la superficie expuesta, en mm/año, a partir de las curvas de liberación de hidrógeno durante ensayos de 144 horas. Las gráficas presentan una estabilización de la velocidad a corrosión a partir de las 24 horas de ensayo para todas las aleaciones WZ21 que corresponden a alrededor de 15 mm/año para la aleación colada y extruida, y unos 11 mm/año en ambas aleaciones pulvimetalúrgicas. La dispersión de los resultados es mayor en las muestras de la aleación colada y extruida que en las pulvimetalúrgicas, tal y como indican las barras de error representadas. Es preciso considerar que la microestructura de las aleaciones pulvimetalúrgicas es más fina y las segundas fases están más homogéneamente dispersas que en el caso de la aleación colada y extruida, por lo que la reproducibilidad de los ensayos es mayor en las aleaciones pulvimetalúrgicas que en la aleación colada y extruida.

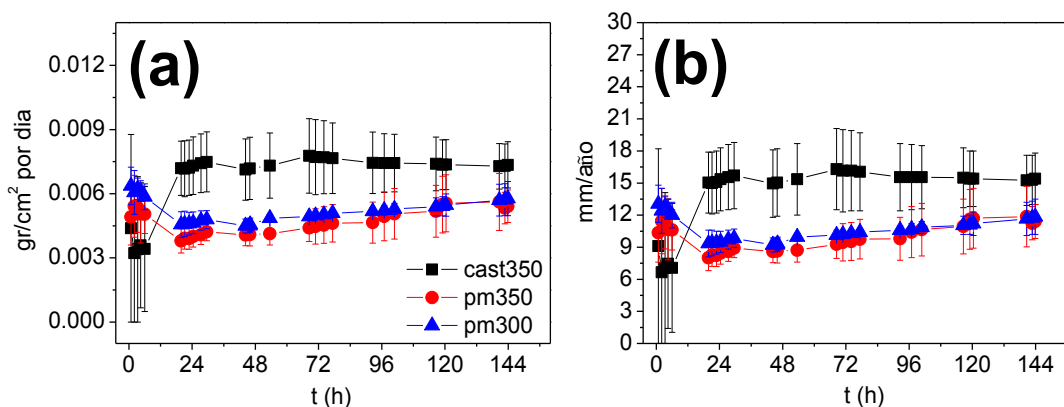


Figura 4.48. Velocidades de corrosión de la aleación WZ21 sumergidas en una solución 0.1 M de NaCl calculadas a partir de ensayos de liberación de hidrógeno. (a) Pérdida de masa en gramos por día normalizado por la superficie expuesta de la muestra, y (b) velocidad de corrosión en mm/año.

La capa de productos de corrosión formados se estudió por microscopía electrónica de barrido (MEB) en muestras sumergidas 48 y 144 h, tanto en la superficie como en la sección transversal. Dado que las muestras pulvimetalúrgicas mostraron un comportamiento similar (ver Figura 4.47) se tomó la extruida a 350°C como representativa de ambas.

La capa de productos formada en la superficie de la aleación colada y extruida tras 48 horas de inmersión es uniforme pero no compacta (Figura 4.49a). Una observación más detallada de la capa revela la morfología a modo de escamas, identificada ampliamente en la bibliografía como $Mg(OH)_2$ [1,2]. Después de 144 horas de ensayo (Figura 4.49b), la capa engrosa y adquiere un aspecto irregular. Sin embargo, el desprendimiento de la parte más externa de la capa en algunas regiones permite comprobar la diferente morfología de los productos de corrosión localizados más internamente, que aparecen como paralelepípedos de sección triangular que crecen perpendicularmente a la superficie. La Figura 4.50 presenta en detalle estos productos triangulares, observándose como nuevos cristales de producto $Mg(OH)_2$ crecen con distinta orientación y se entrecruzan o sueldan con los ya formados inicialmente.

En las secciones transversales de la Figura 4.51 se comprueba como la corrosión avanza por los granos de magnesio, bordeando las partículas de segundas fases, que quedan embebidas e intactas en el seno de la capa de corrosión, ocupando la misma posición en las que se encontraban dentro de la matriz de magnesio (Figura 4.52). Dado el mayor tamaño de segundas fases y su alineación a lo largo de la dirección de extrusión en el caso de la aleación colada y extruida, el frente de corrosión progresa columnarmente por el magnesio, sin encontrar fases que obstaculicen su avance.

En la Tabla 4.XVII se resumen los resultados de los microanálisis EDS, donde se comprueba la incorporación de pequeñas concentraciones de zinc (0.3 %at) en todo el espesor de la capa de productos de corrosión, tras 48 horas de inmersión. La presencia de cloro (1-2 %at) indica que el electrolito penetra a través de la capa de corrosión, ya sea por ser permeable al electrolito o por la generación de defectos o grietas que permitan el ingreso directo del electrólito hacia el sustrato metálico. La concentración de elemento aleante ytrio en la zona interna se atribuye al efecto matriz del microanálisis. Después de 144 horas de inmersión, los microanálisis demuestran un enriquecimiento mayor de los productos en cloro, hasta alcanzar cerca de un 11 %at. De acuerdo con estos resultados, la capa corresponde a $Mg(OH)_2$ donde una mínima parte de OH^- ha sido sustituida por cloro, y el zinc ha entrado a formar parte en la posición del magnesio.

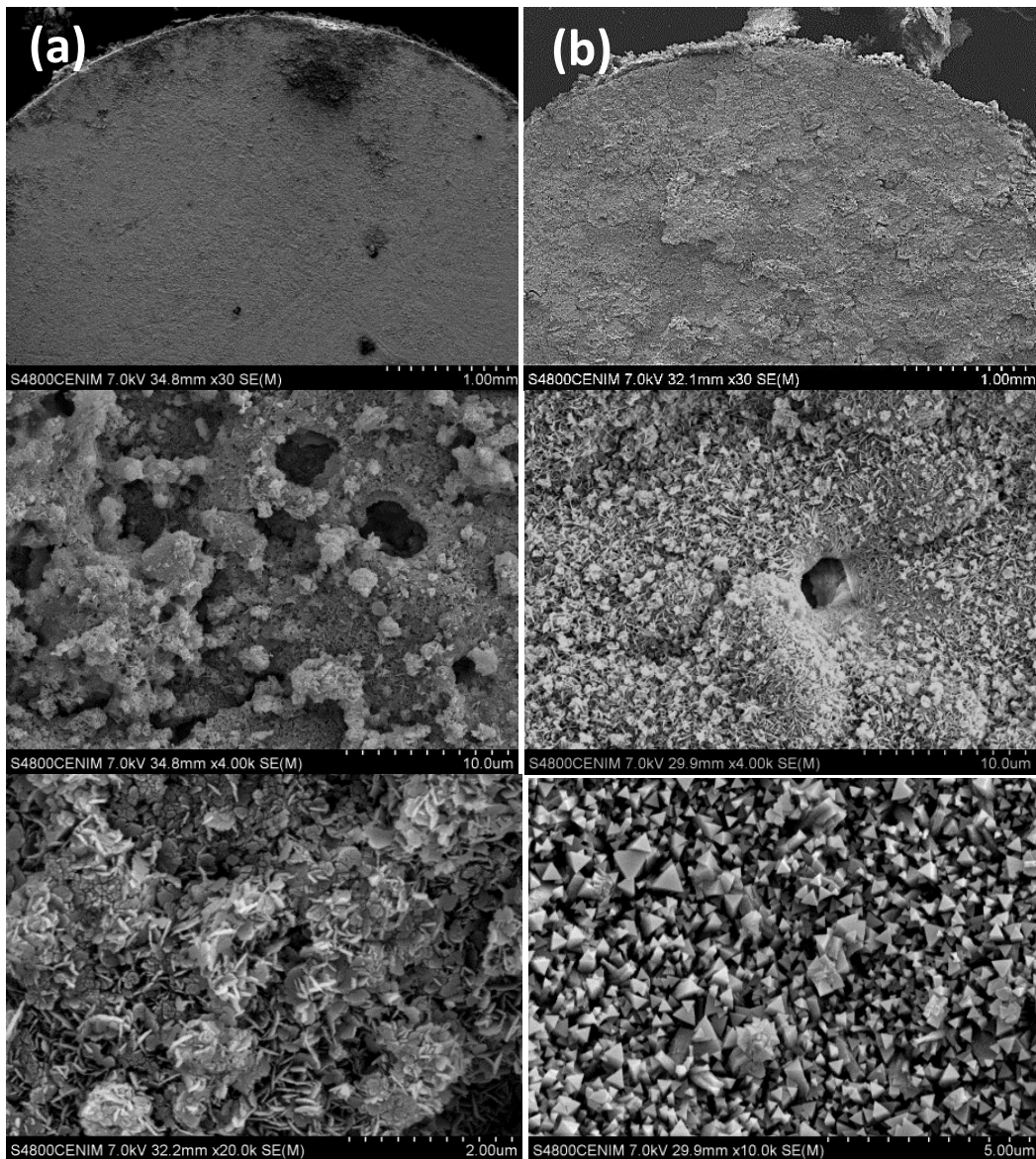


Figura 4.49. Imágenes de electrones secundarios de las superficies corroídas de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C tras la inmersión en una solución 0.1 M de NaCl. (a) 48 h y (b) 144 h.

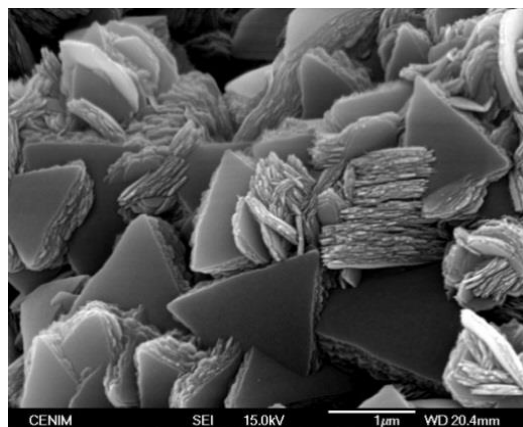


Figura 4.50. Detalle de los productos con morfología triangular en la superficie de la aleación WZ21 colada y extruida tras 144 h de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl.

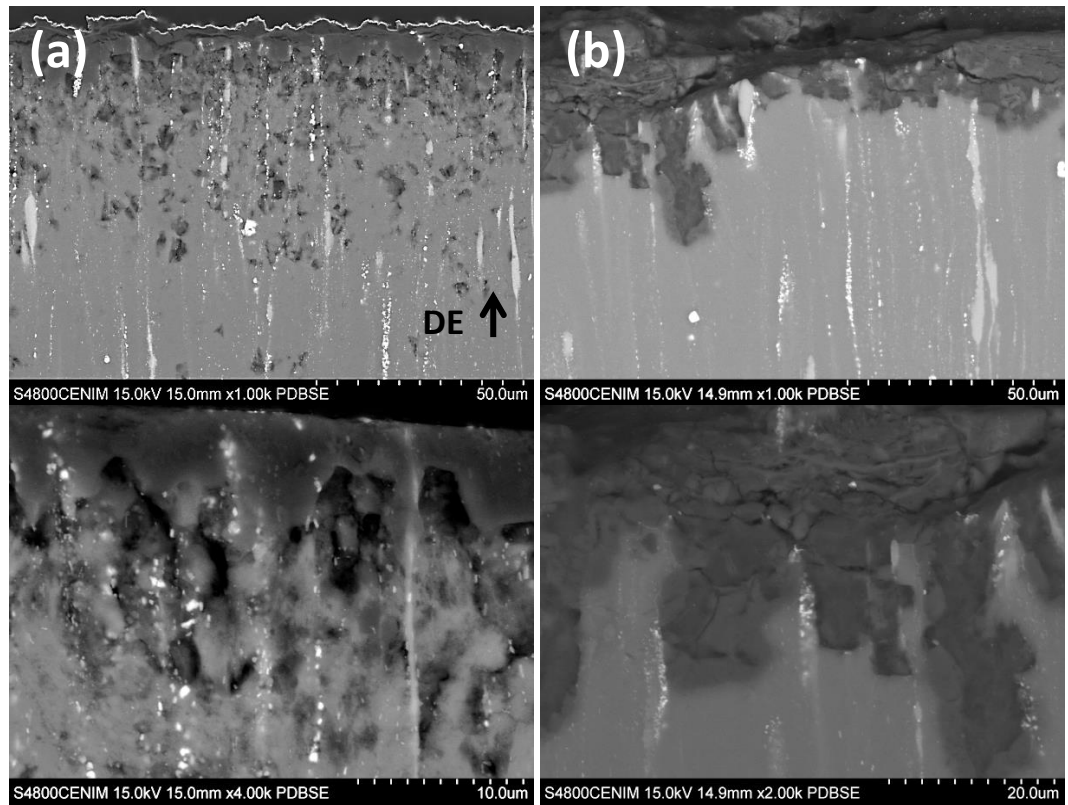


Figura 4.51. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C tras su inmersión en una solución 0.1 M de NaCl. (a) 48 h y (b) 144 h.

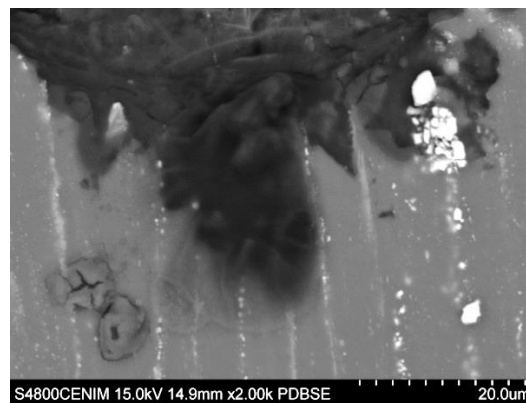
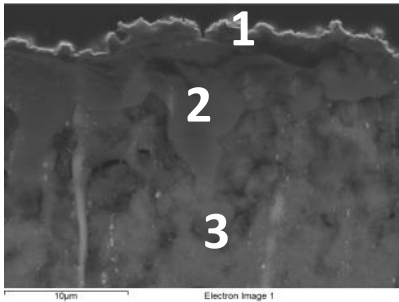


Figura 4.52. Detalle de las segundas fases embebidas en la capa de corrosión formada tras 144 h de inmersión de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C en una solución 0.1M de NaCl.

Tabla 4.XVII. Resultados de los microanálisis EDS en diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada en la aleación WZ21 colada y extruida tras 48 y 144 h de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl.



	O (%at)	Mg (%at)	Cl (%at)	Zn (%at)	Y (%at)
48 h					
1-Zona externa	49.4	49.3	1.0	0.3	-
2-Zona intermedia	54.6	45.2	-	0.2	-
3-Zona interna	46.5	50.5	2.2	0.3	0.6
144 h					
1,2- Zona externa	50.3	47.5	0.6	0.5	1.1
3- Zona interna	57.2	31.9	10.7	0.2	-

La caracterización por MEB de la aleación PM extruida a 350 °C e inmersa en la solución 0.1 M de NaCl es análoga a la de la aleación colada y extruida. En la Figura 4.53 se muestran las superficies de las muestras tras 48 y 144 horas sumergidas, respectivamente. Al igual que en la aleación colada y extruida, la aleación PM después de 48 horas de inmersión presenta una capa superficial uniforme pero porosa con morfología de escamas, atribuida a $Mg(OH)_2$. Tras 144 horas de inmersión, la capa engrosa considerablemente, desprendiéndose localmente. Las secciones transversales a las 48 horas de inmersión (Figura 4.54) demuestran que el frente de corrosión avanza de un modo uniforme y paralelo a la superficie, y no columnarmente como en el caso de la aleación colada y extruida. Las segundas fases, mucho más finas en las aleaciones pulvimetalúrgicas, quedan igualmente embebidas en la capa de corrosión en la misma posición en la que se encontraban originalmente en la matriz de magnesio (Figura 4.55). Es importante mencionar, que aunque el espesor de la capa parezca el mismo tras 48 y 144 horas de exposición, en realidad a las 144 horas hay que considerar desprendimientos que provocan la pérdida de una parte muy significativa de la capa. Además se observa un ataque de morfología globular en el sustrato, que pudiera estar relacionado con un efecto de corrosión filiforme, donde se genera una celda con el cátodo a la cola y el ánodo a la cabeza que avanza penetrando por la matriz.

La Tabla 4.XVIII recoge los valores de los microanálisis EDS en las capas de corrosión formadas en la aleación GZ61 PM tras 48 y 144 horas de inmersión. Los resultados son similares a los de la capa desarrollada sobre la aleación colada y extruida (ver Tabla 4.XVII). La concentración de cloro se mantiene relativamente constante a través del espesor de la capa generada tras 48 horas. En comparación, a las 144 horas su concentración aumenta desde la capa exterior hacia el interior hasta un 5 % at., resultado inferior al encontrado en la zona interior de capa desarrollada sobre la aleación convencional. Este resultado evidencia la menor penetración del cloro en la capa $Mg(OH)_2$, y por lo tanto el mejor comportamiento a corrosión en NaCl de las aleaciones PM frente a la colada y extruida observado en liberación de hidrógeno (ver Figura 4.47a).

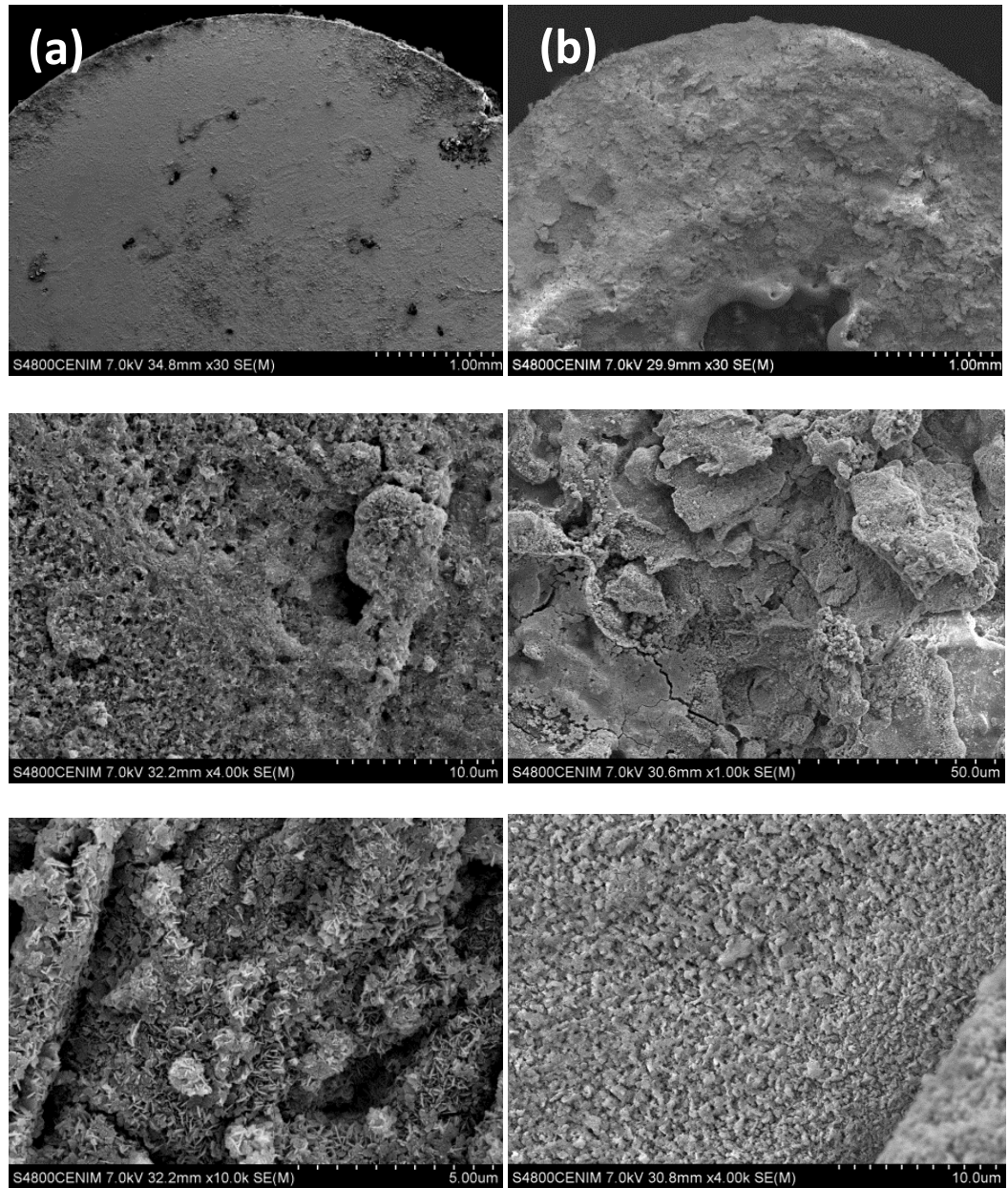


Figura 4.53. Imágenes de electrones secundarios de las superficies corroídas de la aleación WZ21 PM extruida a 350 °C tras su inmersión en una solución 0.1 M de NaCl. (a) 48 h y (b) 144 h.

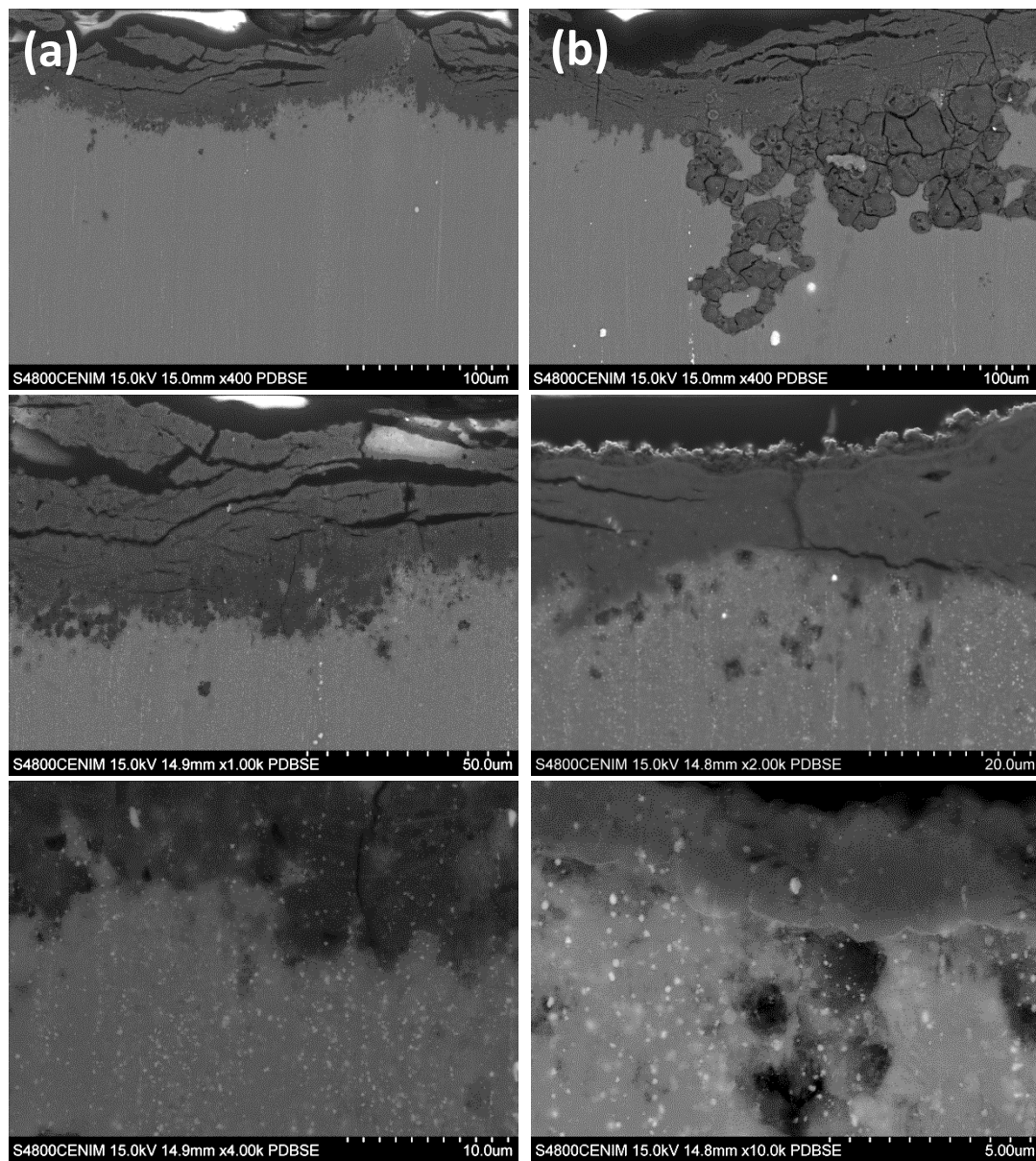


Figura 4.54. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación WZ21 PM extruida a 350 °C tras la inmersión en una disolución 0.1 M de NaCl. (a) 48 h y (b) 144 h.

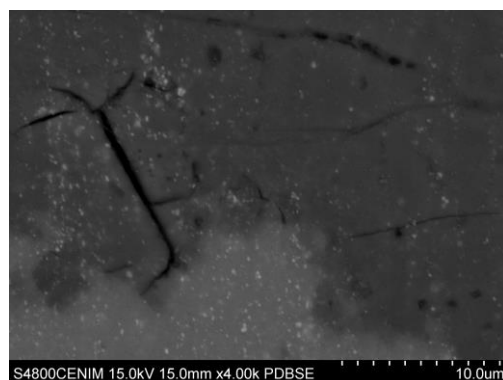


Figura 4.55. Detalle de las segundas fases embebidas en la capa de corrosión formada tras 144 h de inmersión de la aleación WZ21 PM extruida a 350 °C en una disolución 0.1 M de NaCl.

Tabla 4.XVIII. Resultados de los microanálisis EDS de diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada en la aleación WZ21 PM extruida a 350 °C tras 48 y 144 h de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl.

	O (%at)	Mg (%at)	Cl (%at)	Zn (%at)	Y (%at)
48 h					
1-Zona externa	53.1	46.0	0.9	-	-
2-Zona intermedia	65.5	33.8	0.1	0.4	0.2
3-Zona interna	39.6	59.5	0.2	0.3	0.4
144 h					
1-Zona externa	65.8	32.9	0.9	0.2	-
2-Zona intermedia	63.0	33.5	3.6	-	-
3-Zona interna	50.4	44.1	5.5	-	-

Los ensayos de voltametría cíclica de polarización anódica han demostrado el carácter no protector de la capa de productos formada en las aleaciones WZ21, ya que los barridos de vuelta hacia el valor inicial del potencial en circuito abierto (OCP) siguieron la misma evolución que en los barridos de ida. Por ello, se omite la representación de las curvas del barrido de vuelta. La Figura 4.56 presenta las curvas de polarización, con las ramas anódica y catódica para la aleación sin corroer (0 horas) y tras 48 horas de inmersión en la solución 0.1 M de NaCl. Tanto en la aleación convencional como en la pulvimetalúrgica se observa un control por activación al principio (curvas de Tafel) y por concentración al final (asíntota). Para la aleación colada y extruida la pendiente de la rama anódica disminuye en la muestra expuesta 48 horas. Ello es indicativo de una intensidad de corrosión inferior, lo cual manifiesta un cierto carácter protector de la capa de corrosión. En el caso de la aleación pulvimetalúrgica dicha rama se desplaza levemente hacia la izquierda, lo que supone también una mejora asociada a la presencia de los productos de corrosión. La Figura 4.57 ilustra un ejemplo del estado de las muestras tras los ensayos.

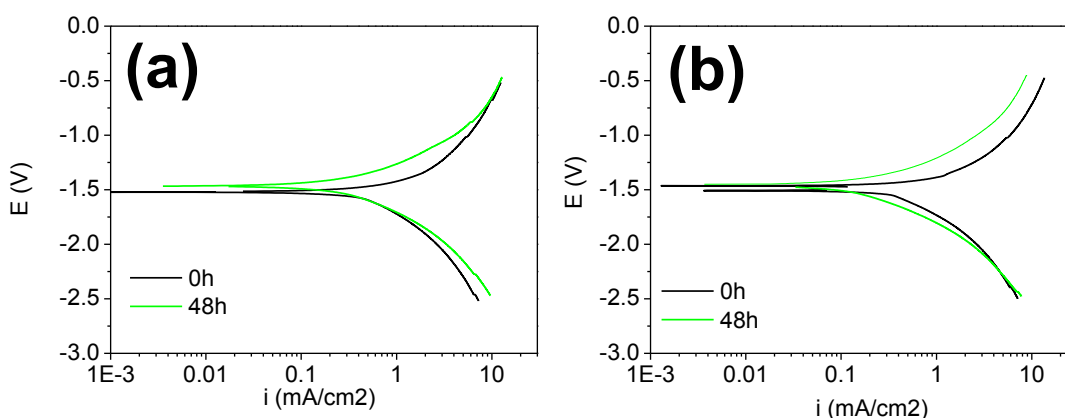


Figura 4.56. Curvas de polarización de la aleación WZ21 sin corroer y tras 48 h de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Aleación colada y extruida a 350°C y (b) Aleación PM extruida a 300°C.

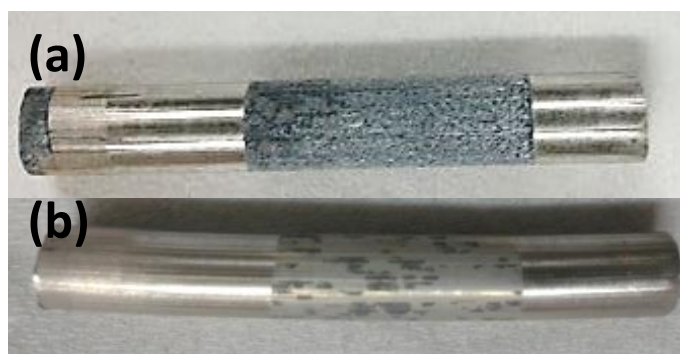


Figura 4.57. Muestras de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C sumergidas en la solución 0.1 M de NaCl tras los ensayos de polarización sobre muestras no corroídas (0 h). (a) Barrido anódico y (b) barrido catódico.

La Tabla 4. XIX recoge los valores del potencial en circuito abierto (OCP) y resistencia a la polarización (R_p), medidos antes de los ensayos de polarización para las aleaciones WZ21 sin corroer y tras 48 horas de inmersión. Se comprueba que el OCP varía tras 48 horas de corrosión en el caso de la aleación colada y extruida +0.04 V, mientras que en la aleación pulvimetalúrgica se mantiene constante. En cuanto a la R_p , sus valores caen dentro del margen de error habitual, es decir $\pm 100\%$. Se puede comprobar que la R_p aumenta del orden de un 300 % con el tiempo de inmersión, lo que indica una disminución de la velocidad de corrosión a pesar de la constancia del OCP.

Tabla 4.XIX. Valores de OCP y R_p de la aleación WZ21 obtenida por distintas rutas antes de los ensayos de polarización en una disolución 0.1 M de NaCl.

	OCP (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Anódica / Catódica
Colado y extruido a 350 °C		
0 h	-1517.6	103.51 / 139.91
48 h	-1470.3	358.94 / 299.68
PM extruido a 300 °C		
0 h	-1473.7	78.30 / 128.63
48 h	-1476.6	243.24 / 555.80

La Tabla 4.XX resume los resultados calculados a partir de las curvas de polarización de la constante B, densidad de corrosión (i_{corr}), su correspondiente velocidad de corrosión en mm/año, la pérdida de masa electroquímica y la penetración de corrosión (P_{corr}). Nótese que la constante B (determinada a partir de las pendientes de Tafel de las curvas de polarización en OCP ± 100 mV) muestra diferentes valores dependiendo del tiempo y de la ruta de procesado y además fuera del rango definido (13-52 mV). Además, en algunos casos los puntos en los que se calculan las pendientes obtienen rectas que cortan a la OCP en diferentes i_{corr} .- para estos casos se han señalado los valores obtenidos con un asterisco (*).

La evolución de los valores en la Tabla 4.XX indica que la presencia de la capa de corrosión generada tras 48 horas de inmersión en la solución de NaCl siempre conduce a una disminución en la velocidad de corrosión, especialmente acusada en la aleación pulvimetalúrgica. Esta reducción se asocia a la formación de una capa de productos parcialmente protectora. Comparando estas velocidades de corrosión (P_i) frente a las velocidades obtenidas a partir de las curvas de liberación de hidrógeno (ver Figura 4.48b), se comprueba una diferencia sustancial en los valores para las mismas horas de inmersión. Para la aleación WZ21 obtenida por una ruta convencional se obtienen velocidades similares en el estado inicial de 9.1 y 9.8 mm/año, pero de 15 frente a 3.8 mm/año a las 48 horas de inmersión, por medidas de liberación de hidrógeno y electroquímicas, respectivamente. Para la aleación WZ21 pulvimetalúrgica son, respectivamente, 2.7 frente a 7.1 mm/año en el estado inicial y 8.6 frente a 2.1 mm/año tras 48 horas. Un factor a tener en cuenta es el de orientación de las superficies expuestas (secciones transversales en liberación de H_2 y barras longitudinales en electroquímica). Tal efecto puede manifestarse en mayor grado en la aleación colada y extruida, ya que sus segundas fases son gruesas y están alineadas en la dirección de extrusión, por lo que la disposición de las fases puede llegar a ser muy diferente en la secciones transversal y longitudinal, con el consiguiente efecto que puede jugar en el progreso de la corrosión tal y como se ha observado en los diferentes resultados a 48 horas. En cambio en las aleaciones pulvimetalúrgicas, no cabría esperar un efecto significativo de orientación de las superficies expuestas ya que su microestructura es muy homogénea y sin embargo no muestra ninguna concordancia en la tendencia de ambos ensayos. Los valores de penetración de corrosión obtenidos a través de la pérdida de masa faradaica tampoco se acercaron a los alcanzados en liberación de hidrógeno.

Tabla 4.XX. Valores de la constante B, densidad de corrosión, y velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de la aleación WZ21 procesada por distintas rutas en una solución 0.1M de NaCl. (*) distintas i_{corr} para la rama anódica y para la catódica.

	B (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	P_i (mm/año)
Colado y extruido a 350 °C			
0 h	79.7	0.43(*)	9.8
48 h	57.1	0.17	3.8
PM extruido a 300 °C			
0 h	68.8	0.31(*)	7.1
48 h	51.1	0.09(*)	2.1

Tras los ensayos de polarización de las muestras sumergidas en la solución 0.1 M de NaCl, se procedió a filtrar los productos de corrosión desprendidos en la solución, que fueron posteriormente estudiados por DRX. Puesto que el procesado de la aleación no afecta a la naturaleza de los productos resultantes de la reacción de corrosión, la Figura 4.58 muestra, a título de ejemplo, el espectro de difracción de rayos X para el caso de la aleación WZ21 PM extruida a 300 °C. El espectro confirma la presencia de hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), ya discutida anteriormente en el estudio de caracterización mediante MEB de los productos de corrosión en los ensayos de liberación de H_2 . La presencia de un pequeño pico correspondiente al magnesio (detallado en la ampliación de la gráfica), así como el ensanchamiento del pico de $Mg(OH)_2$ a 68.2° se atribuye a la presencia de partículas de la aleación desprendidas durante el avance de la corrosión (desintegración).

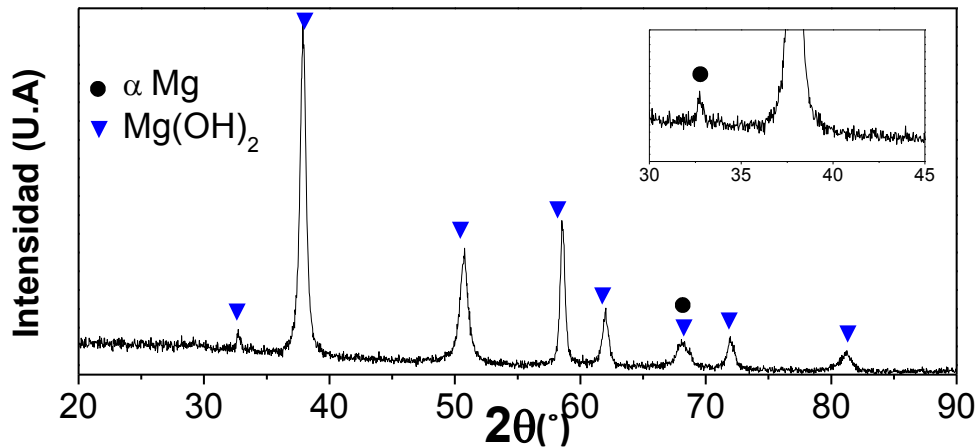


Figura 4.58. Espectro de difracción de rayos X de los residuos filtrados tras los ensayos de polarización a las 48 horas de inmersión en la solución 0.1M de NaCl de la aleación WZ21 PM extruida a 300 °C.

Las evoluciones de OCP y de R_p se midieron en corriente continua (DC) durante 97 horas (Figura 4.59). La evolución del OCP evidencia un incremento rápido con un máximo local a las 6 horas, para posteriormente estabilizarse en -1.45 V para la aleación colada y extruida y en -1.46 V para la aleación PM. El potencial para la aleación colada y extruida oscila dentro de un margen de 0.05 V, y de apenas 0.02 V para la aleación pulvimetalúrgica. En el caso de la aleación colada y extruida, la ligera caída a las 32 h se relaciona con un posible desprendimiento de partículas en la muestra. La tendencia general de la R_p en ambas aleaciones es creciente en el tiempo. La aleación colada y extruida muestra un aumento notable de R_p en las primeras horas de ensayo. En cambio, la R_p de la aleación pulvimetalúrgica experimenta una leve caída al inicio, para continuar creciendo en las horas posteriores de forma lineal, aunque siempre por debajo de la aleación convencional.

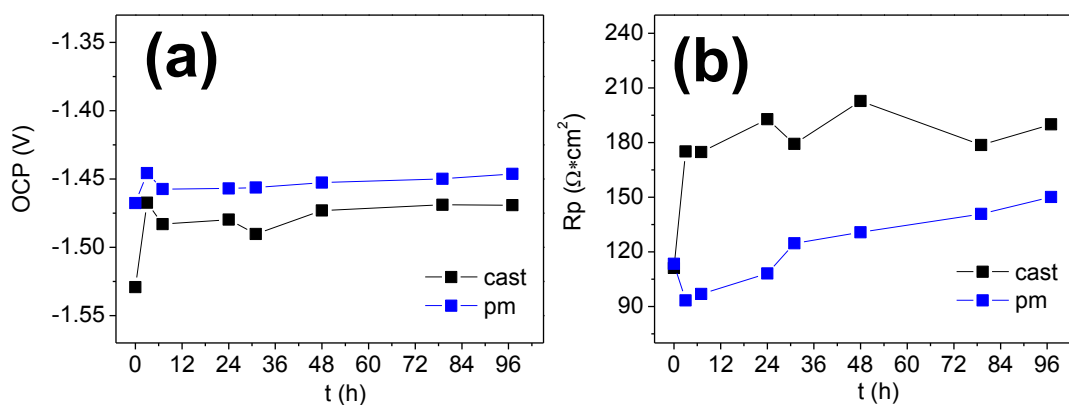


Figura 4.59. Influencia del procesado de la aleación WZ21 en la evolución de OCP (a) y R_p (b) con el tiempo de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl.

Simultáneamente a las medidas de OCP y R_p en DC, se evaluó el comportamiento de las aleaciones mediante espectroscopía de impedancia (corriente alterna, AC) durante las mismas 97 horas de inmersión. Para la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C (ver Figura 4.60) se presentan los resultados de impedancia en el diagrama de Nyquist (nótese que los ejes no se han representado simétricos para que se puedan apreciar con mayor claridad los cambios), con los diagramas de Bode de módulo y de ángulo correspondientes. Se observa en los diagramas de Nyquist (Figura 4.60a) semicírculos que se cierra casi completamente en todas las horas caracterizadas. Hacia el final de las curvas (altas frecuencias) presentan un efecto capacitivo apenas apreciable, que no puede descartarse completamente que sea el resultado de una pequeña influencia del material, como ha sido descrito en la literatura. Estos estudios previos [3] sugieren un efecto protector de la capa en aleaciones binarias Mg-Y con concentraciones de itrio superiores a las de la aleación WZ21. A este efecto capacitivo le sigue una tendencia levemente inductiva a la final de las circunferencias (a las más altas frecuencias), que es atribuida al ruido del aparato más que a una respuesta significativa de la muestra. El diámetro del semicírculo aumenta significativamente a las 3 horas de inmersión, con un comportamiento similar hasta las 79 horas, a partir de donde empieza a menguar, si bien la curva se mantiene siempre por encima de la curva inicial para el material desnudo.

En el gráfico de Bode donde se representa la evolución del módulo de la impedancia (Figura 4.60b), se comprueba el incremento a las 3 horas, variando poco a partir de entonces. A altas frecuencias se distingue la caída hasta el valor de la resistencia óhmica (R_Ω), alrededor de $70 \Omega \cdot \text{cm}^2$, manteniéndose constante a lo largo del tiempo de inmersión, tal y como se espera de su definición teórica. En cuanto a la evolución del ángulo con la frecuencia del diagrama de Bode (Figura 4.60c), se aprecia como aumenta a las 3 horas de forma notable y se mantiene hasta las 79 horas. Sin embargo, no se distinguen de forma clara segundas constantes de tiempo que evidencien los pequeños efectos observados en las curvas de Nyquist a altas frecuencias (capacitivo e inductivo). Al ajustar las curvas de Nyquist a un circuito equivalente de Randles, cuyas constantes de ajuste se recogen en la Tabla 4.XXI, se comprueba que los valores de la capacidad están en el orden de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, lo que confirma que la medida se refiere a procesos faradaicos que involucran una doble capa. Además, se comparan los valores de R_p obtenidos anteriormente en corriente continua (ver Figura 4.59b) con los de impedancia (Tabla 4.XXI) en la Figura 4.60d, siendo estos últimos inferiores en R_Ω y mostrando un máximo local a las 24 horas.

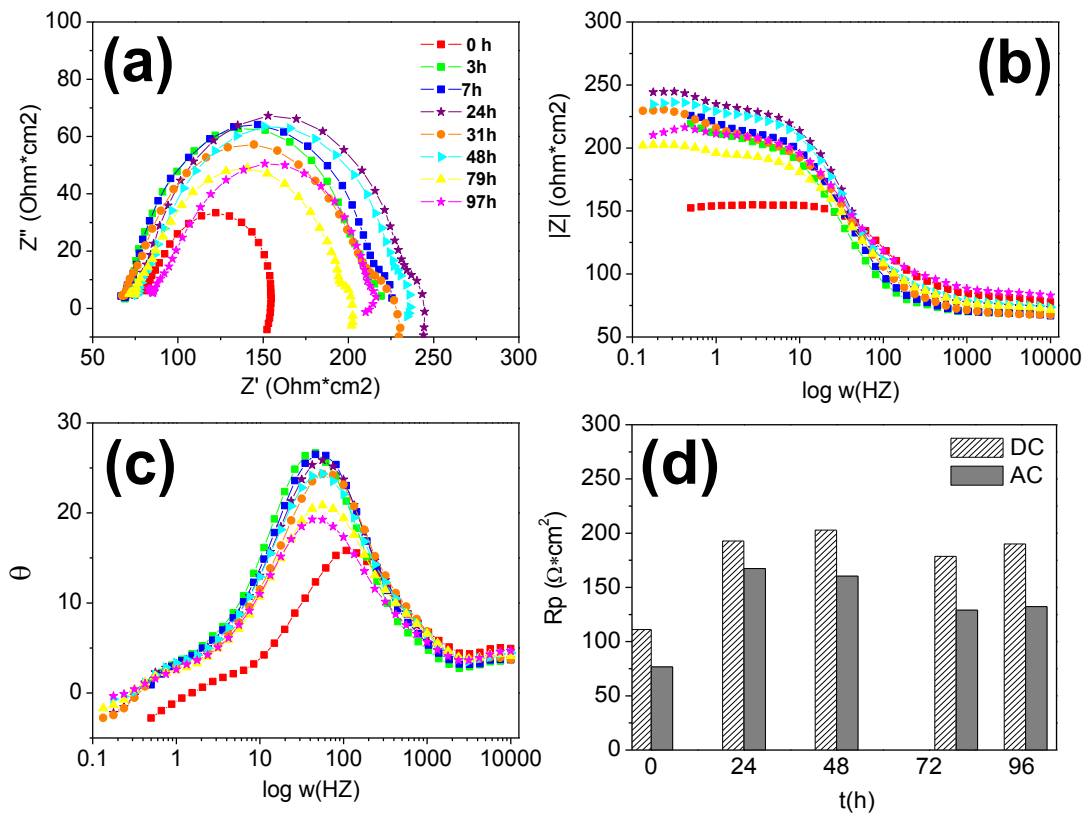
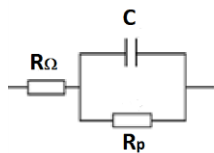


Figura 4.60. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XXI. Constantes de ajuste a un circuito equivalente de Randles para la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	79,85	76,63	5,12E-05
3	68,64	147,71	8,86E-05
7	68,42	154,74	7,97E-05
24	74,25	167,46	7,93E-05
31	67,54	155,11	1,01E-04
48	75,39	160,43	9,13E-05
79	73,28	128,98	1,16E-04
97	84,53	132,19	1,20E-04



El estudio por espectroscopía de impedancia de la aleación pulvimetalúrgica extruida a 300 °C (Figura 4.61) es análogo al realizado previamente para la aleación colada y extruida. Nótese que las curvas de Nyquist también se visualizan con diferentes escalas en los ejes. Los diámetros de los semicírculos del diagrama de Nyquist (Figura 4.61a) muestran un gran incremento a partir de 24 horas, con una ligera subida hasta las 79 horas, momento a partir del cual disminuye levemente, aunque siempre por encima de los valores iniciales del material desnudo. El diagrama de Bode para la variación del módulo de la impedancia (Figura 4.61b) arroja el mismo valor de caída óhmica que para la aleación convencional ($\approx 70 \Omega \cdot \text{cm}^2$), dado que se trata de la misma solución con los mismos electrodos. Hay que resaltar que los resultados para la aleación pulvimetalúrgica muestran valores inferiores de impedancia respecto de la aleación colada y extruida durante las 97 horas de inmersión. El aumento en el diagrama de Bode para el ángulo (Figura 4.61c) a altas frecuencias refleja el bucle inicial de la caída óhmica.

En la Tabla 4.XXII se detallan los valores de las constantes de ajuste de los semicírculos de Nyquist a un circuito equivalente de Randles, con lo que se comparan los valores de R_p en DC y AC en la Figura 4.61d. Este gráfico de barras revela un incremento lineal de R_p con el tiempo de inmersión para ambas medidas. Es destacable que los valores de R_p en AC para la aleación pulvimetalúrgica no sobrepasan los $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que para la aleación colada y extruida se alcanzaban valores en torno a $150 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Estos resultados de impedancia apuntan hacia un mejor comportamiento frente a la corrosión, "a priori", de la aleación obtenida por una ruta convencional frente al procesado por una ruta pulvimetalúrgica.

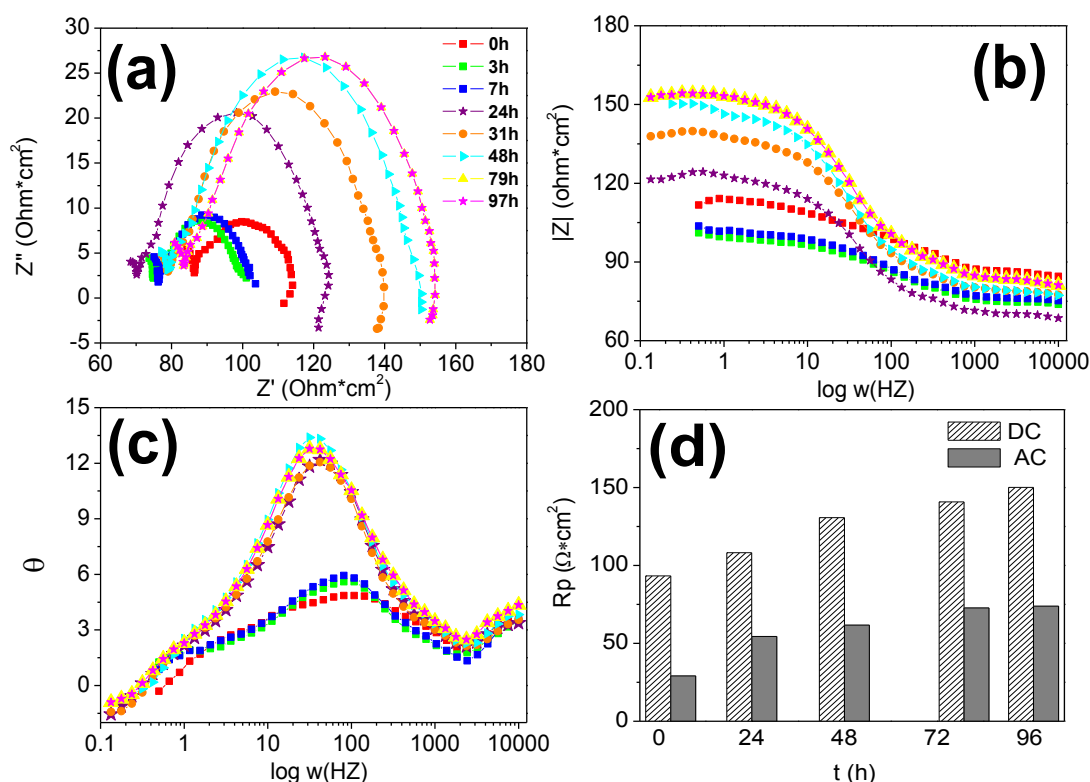
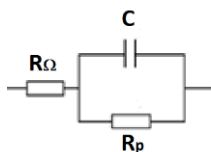


Figura 4.61. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ21 PM extruida a 300 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XXII. Constantes de ajuste a un circuito equivalente de Randles para la aleación WZ21 PM extruida a 300 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución de NaCl 0.1 M.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	82.26	33.28	1.02E-03
3	72.76	29.10	9.01E-04
7	74.23	30.19	8.41E-04
24	69.72	54.43	3.00E-04
31	78.41	61.74	2.99E-04
48	78.32	72.76	3.01E-04
79	82.40	73.85	2.87E-04
97	85.54	77.04	2.71E-04



Con los valores de la R_p obtenidos al ajustar el comportamiento a un circuito equivalente de Randles, se comparan en la Figura 4.62 la evolución de la i_{corr} entre la aleación WZ21 pulvimetalúrgica y la aleación colada y extruida. Asimismo, y como referencia, se incluyen las curvas de evolución de OCP (DC) y R_p (AC). Los valores de OCP siguen la misma tendencia descrita anteriormente (Figura 4.59). En el caso de la R_p , descontado el valor de la caída óhmica, se aprecia una tendencia a estabilizarse para tiempos de inmersión prolongados. En la gráfica de la Figura 4.62c, donde se ha tomado un valor de la constante B de 26 mV (referencia para un factor de error de 2), se comprueba que la i_{corr} para la aleación pulvimetalúrgica está por encima de la correspondiente a la aleación convencional, comportamiento que cabría esperar por los valores de sus respectivas R_p . Las i_{corr} tienden, como R_p , a estabilizarse con el aumento del tiempo de inmersión en 0.20 mAcm^{-2} (4.6 mm/año) para la aleación colada y extruida, y en 0.32 mAcm^{-2} (7.3 mm/año) para la pulvimetalúrgica. La resistencia de la aleación convencional se estabiliza antes (por debajo de 12 horas), mientras que en la aleación pulvimetalúrgica continúa aumentando su resistencia con el tiempo, mejorando su comportamiento hasta las 48 horas. Por tanto, la diferencia entre ambas aleaciones es menos acusada conforme aumenta el tiempo de inmersión. No obstante, como demuestra la Figura 4.63 el mejor estado superficial tras 97 horas de inmersión corresponde a la aleación colada y extruida.

La discrepancia entre los resultados de las medidas electroquímicas con los obtenidos en los ensayos de liberación de hidrógeno (donde la aleación pulvimetalúrgica poseía el mejor comportamiento) pueden atribuirse a la distinta orientación de las superficies ensayadas (sección transversal en los ensayos de liberación de H_2 frente a la sección longitudinal de los ensayos electroquímicos). Esta diferencia en la configuración experimental afecta especialmente a la aleación colada y extruida, ya que posee una microestructura más gruesa y heterogénea en segundas fases que la aleación pulvimetalúrgica. En las secciones longitudinales, las segundas fases se alinean en la dirección de extrusión, y al comportarse catódicamente, pueden ejercer un efecto barrera en los ensayos de corrosión electroquímicos, resultando así en mayores R_p .

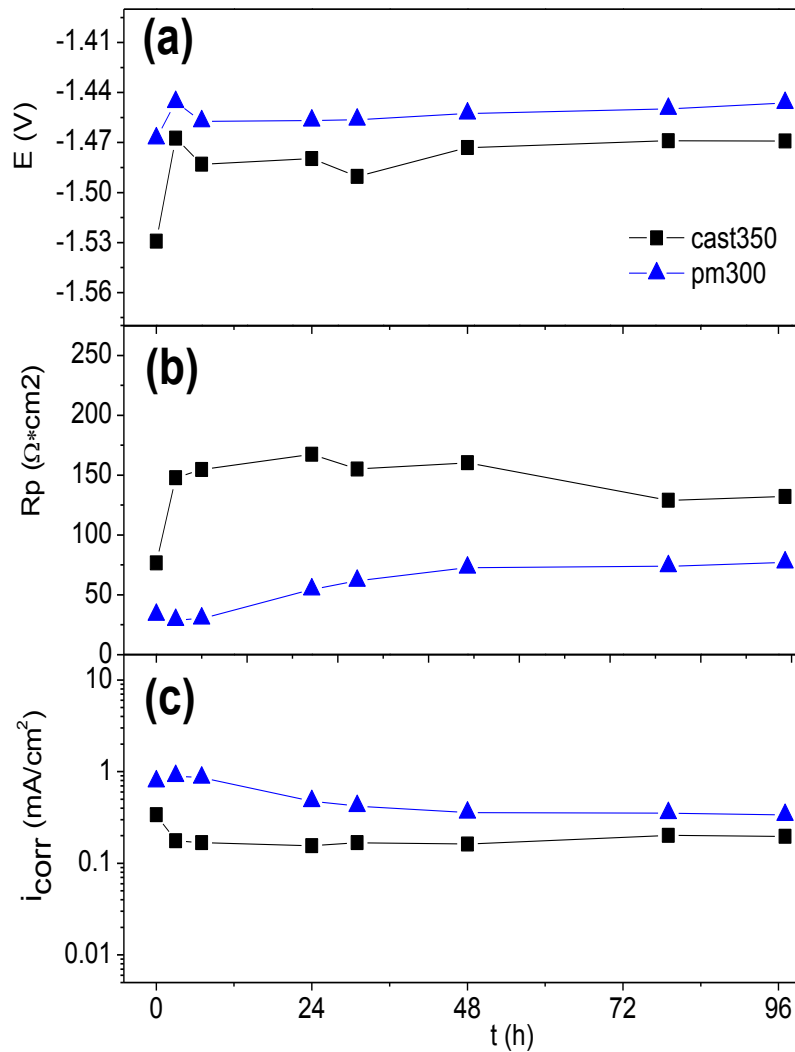


Figura 4.62. Resumen de los resultados de espectroscopía de impedancia sobre probetas de la aleación WZ21 procesada por distintas rutas sumergidas en una solución 0.1 M de NaCl. (a) OCP (b) R_p del circuito equivalente y (c) i_{corr} para $B=26$ mV.



Figura 4.63. Muestras de la aleación WZ21 tras 96 h de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Aleación colada y extruida a 350 °C y (b) aleación PM extruida a 300 °C.

Aleación WZ31

La Figura 4.64 presenta la evolución de la liberación de hidrógeno de la aleación WZ31 procesada por distintas rutas e inmersas en la solución 0.1 M de NaCl durante 144 horas. Los resultados evidencian que la cantidad de gas liberado es mayor para las aleaciones pulvimetalúrgicas (PM), con un aumento en la pendiente muy apreciable a partir de 24 y 48 horas de inmersión para las aleaciones PM extruidas a 350 y 400 °C, respectivamente. En cambio, en la aleación colada y extruida a 400 °C (CAST400) el valor de la pendiente disminuye paulatinamente a partir de las 48 horas. Estos resultados indican una mayor velocidad de corrosión de las aleaciones PM frente a la aleación colada y extruida. Además, dentro de las aleaciones PM, una menor temperatura de extrusión en el procesado supone un empeoramiento en su comportamiento a corrosión en la solución de NaCl. El pH aumenta rápidamente al inicio de la inmersión para estabilizarse en 11 a las pocas horas, tal y como se encontró para la aleación WZ21. Es interesante mencionar la leve disminución del pH en la aleación PM extruida a 400 °C para largos tiempos de inmersión, donde muestra una bajada desde las 72 hasta las 120 h para después subir de nuevo a su valor de estabilización inicial de 11.

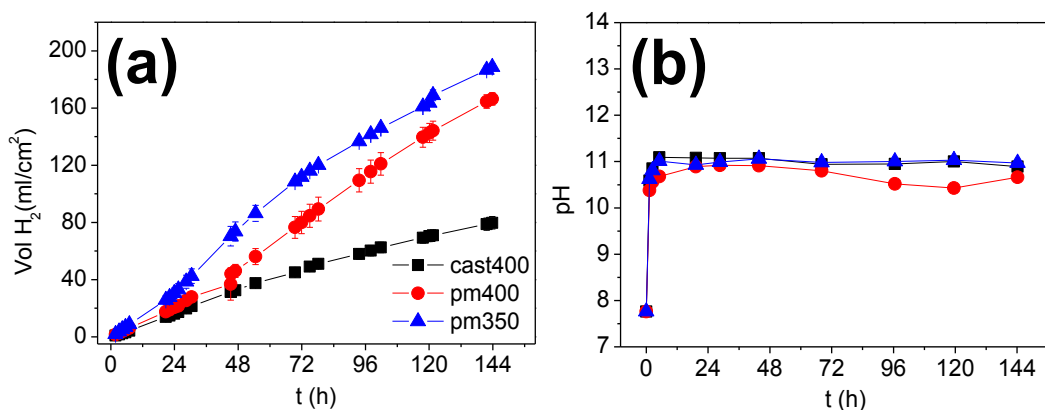


Figura 4.64. Evolución libre de H₂ (a) y (b) variación del pH de las tres aleaciones WZ31 tras ser sumergidas en una solución 0.1M de NaCl .

A partir de los resultados de liberación de hidrógeno se calcula la velocidad de corrosión para las tres aleaciones WZ31, cuya evolución en el tiempo se representa en la Figura 4.65. La aleación colada y extruida aumenta levemente su velocidad de corrosión en las primeras horas de inmersión, con un máximo de 34 mm/año a las 24 h, al que sigue una leve disminución hasta que estabiliza su valor en torno a 28 mm/año. En cuanto a las aleaciones PM, según la temperatura de extrusión se distinguen diferentes comportamientos. Por una parte, la aleación PM extruida a menor temperatura aumenta rápidamente su velocidad de corrosión hasta alcanzar los 78 mm/año a las 48 horas de inmersión, y a partir de ese momento empieza a disminuir hasta los 65 mm/año. La velocidad de corrosión aumenta más paulatinamente en la aleación PM extruida a mayor temperatura hasta estabilizarse alrededor de 58 mm/año, siempre por debajo de la aleación PM extruida a 350 °C. Por lo tanto, los valores de ambas aleaciones PM prácticamente doblan el resultado de la aleación colada y extruida.

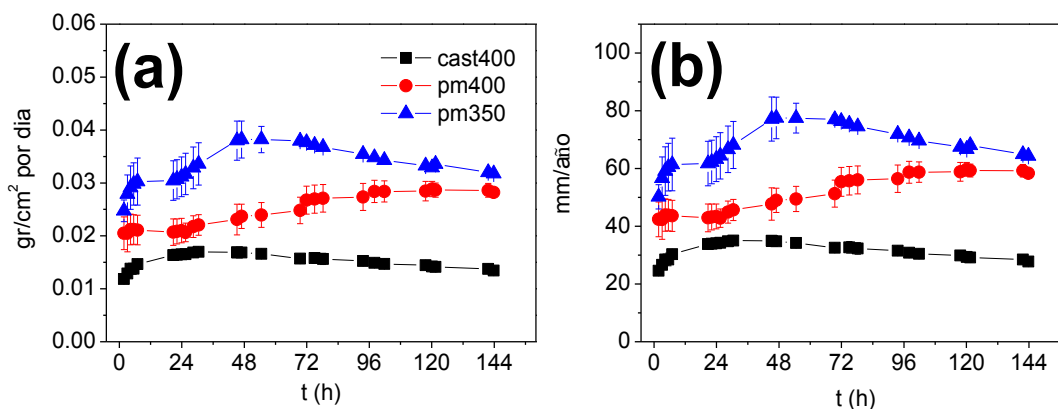


Figura 4.65. Velocidades de corrosión de las tres aleaciones WZ31 determinadas a partir de ensayos de liberación de H_2 en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Pérdida de masa en g/día normalizada por la superficie expuesta de la muestra y (b) velocidad de corrosión en mm/año .

La capa de productos de corrosión formados se estudió de forma análoga a la aleación WZ21, es decir tanto en superficie como en sección transversal en muestras sumergidas 48 horas, ya que no fue posible el estudio de las muestras expuestas 144 horas al encontrarse casi completamente desintegradas. Entre las aleaciones PM, únicamente se ensayó la aleación PM extruida a 400°C al ser aquella que presentaba un mejor comportamiento frente a la corrosión.

En la Figura 4.66 se muestra el estado superficial de las muestras sumergidas durante 48 horas de la aleación WZ31 colada y extruida y PM, respectivamente. Se comprueba que la capa es más gruesa e irregular para la aleación colada y extruida frente a la capa uniforme de la aleación PM. En el detalle de la Figura 4.67 se resuelve en ambas aleaciones la morfología a modo de escamas ya observada en la aleación WZ21, atribuida a la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Las secciones transversales de la capa de corrosión de las muestras de WZ31 colada y extruida y PM sumergidas durante 48 horas se presentan en la Figura 4.68. El frente de corrosión en la aleación colada y extruida avanza columnarmente, dejando intactas las segundas fases, gruesas y alineadas en la dirección de extrusión. Aparentemente el espesor de la capa de corrosión en el caso de la aleación WZ31 PM es menor, lo cual contradice los resultados obtenidos en los ensayos de liberación de hidrógeno (ver Figura 4.64). La discrepancia proviene del desmoronamiento que experimenta la capa en el transcurso del proceso de corrosión, lo que implica una pérdida de material que explica el menor espesor medido. No obstante, el frente de avance es más uniforme y paralelo a la superficie expuesta que en el caso de la aleación convencional.

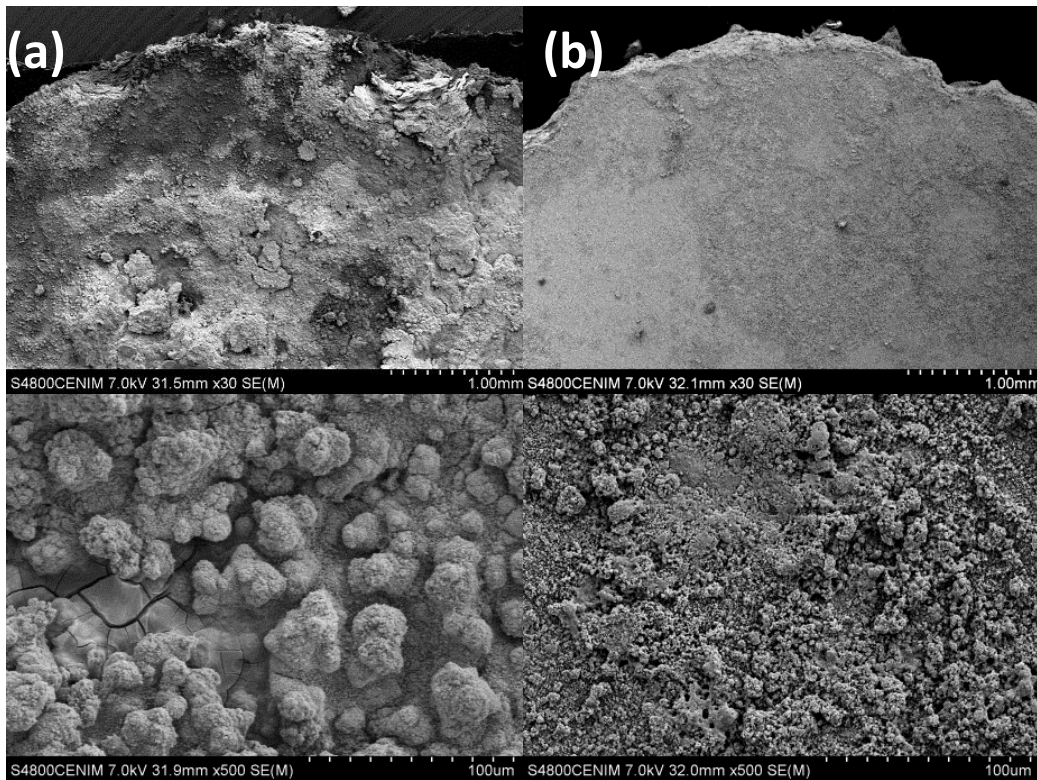


Figura 4.66. Imágenes de electrones secundarios de las superficies corroídas 48 h en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Aleación WZ31 colada y extruida a 400 °C y (b) aleación WZ31 PM extruida a 400 °C.

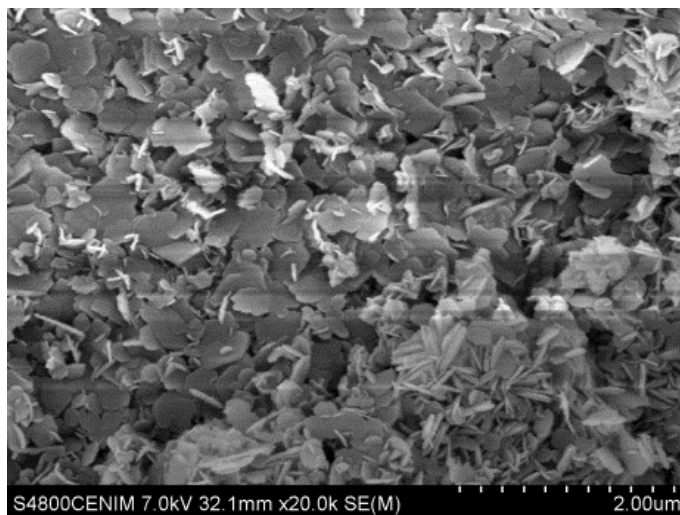


Figura 4.67. Detalle de los productos de corrosión con morfología de escama formados en la superficie de la aleación WZ31 colada y extruida sumergida 48 h en una solución 0.1 M de NaCl.

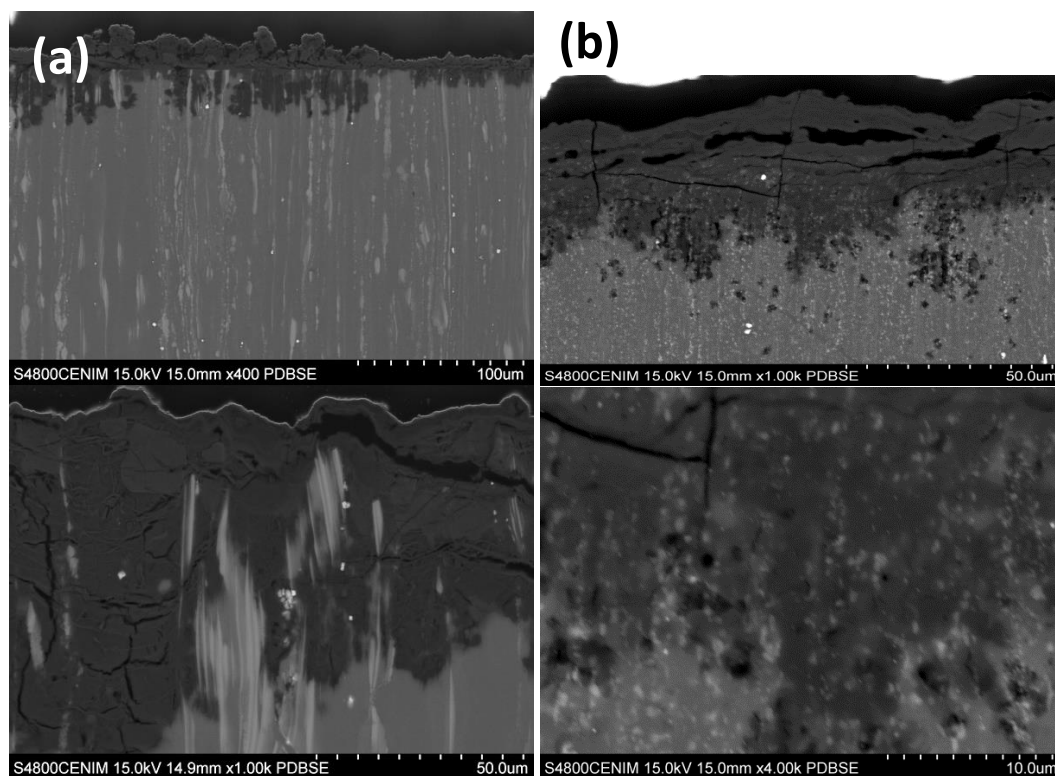


Figura 4.68. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada tras 48 horas de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Aleación WZ31 colada y extruida a 400 °C y (b) aleación WZ31 PM extruida a 400 °C.

La Tabla XXIII muestra los resultados de los microanálisis por EDS realizados en diferentes puntos a lo largo del espesor de la capa de corrosión formada tras 48 horas de inmersión en las aleaciones WZ31 colada y extruida y PM. La concentración de cloro es del orden de 0.2 %at en todo el espesor de la capa para las dos aleaciones. Sin embargo, en la aleación PM se observa también una pequeña concentración de zinc en la composición. La detección de pequeñas concentraciones del elemento aleante itrio es causada por la contribución al microanálisis de partículas de segundas fases, que se encuentran en la zona de influencia de la región objeto del análisis.

Tabla 4.XXIII. Resultados de los microanálisis por EDS a lo largo de diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada en la aleación WZ31 colada y extruida y PM tras 48 h de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl.

	O (%at)	Mg (%at)	Cl (%at)	Zn (%at)	Y (%at)
Colada y extruida a 400 °C					
1-Zona externa	55.9	43.4	0.7	-	-
2-Zona intermedia	64.0	35.4	0.3	-	0.2
3-Zona interna	61.0	38.7	0.2	-	0.1
PM extruida a 400 °C					
1-Zona externa	67.3	32.6	0.2	-	-
2-Zona intermedia	67.5	31.7	0.3	0.1	0.4
3-Zona interna	66.0	32.4	0.2	0.3	1.1

Las curvas de polarización en el estado inicial y tras 48 horas de inmersión de la aleación WZ31 obtenida por distintas rutas se representan en la Figura 4.69. Ambas aleaciones muestran un control combinado por activación y por concentración. En particular, la aleación colada y extruida obedece un comportamiento similar tras 48 horas de corrosión, indicativo del efecto parcialmente protector que proporciona la capa de productos de corrosión. En el caso de la aleación PM, la rama anódica sigue la misma tendencia después de 48 horas de inmersión, aunque con un ligero incremento de la OCP (Tabla 4.XXIV), mientras que su rama catódica se desplaza hacia la derecha. En la Tabla 4.XXIV se comprueba la pequeña disminución que experimenta la R_p de ambas aleaciones después de 48 horas de inmersión, que sugiere un cierto empeoramiento en el comportamiento frente a la corrosión de la capa.

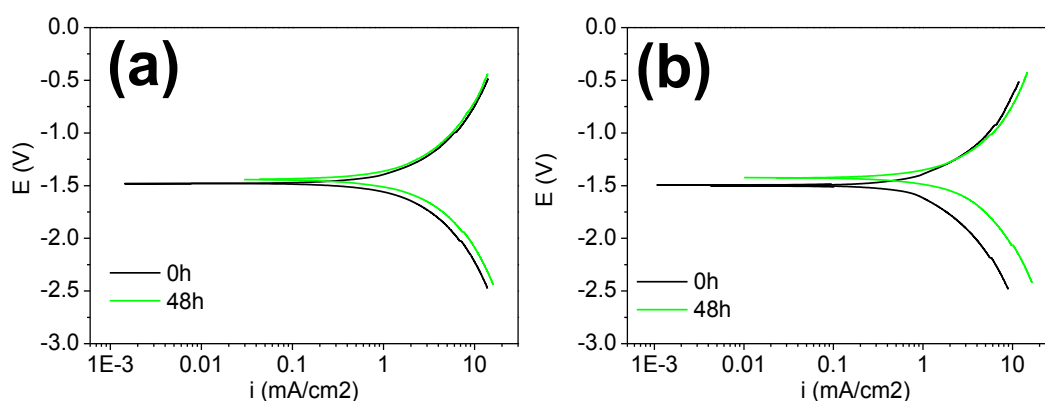


Figura 4.69. Curvas de polarización de la aleación WZ31 sin corroer y tras 48 h de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Aleación colada y extruida a 400°C y (b) aleación PM extruida a 350°C.

Tabla 4.XXIV. Valores de OCP y R_p de la aleación WZ31 obtenido por distintas rutas antes de efectuar los ensayos de polarización en la solución 0.1 M de NaCl.

	OCP (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Anódica / Catódica
Colado y extruido a 400 °C		
0 h	-1482.1	93.5 / 99.2
48 h	-1428.0	76.3 / 68.8
PM extruido a 350 °C		
0 h	-1511.9	89.4 / 100.6
48 h	-1428	84.6 / 65.42

Los resultados del valor de la constante B, densidad de corrosión, velocidad de corrosión, pérdida de masa electroquímica y profundidad de corrosión a partir de las curvas de polarización se resumen en la Tabla 4.XXV. El valor de la constante B es de 55 mV, algo fuera del rango pero por lo menos constante en todas las aleaciones salvo para una medida. El comportamiento de i_{corr} empeora después de 48 horas de inmersión para las dos aleaciones. Es interesante mencionar la similitud de valores en ambos procesados tras 48 horas de inmersión, indicando que en esta aleación el procesado no parece afectar tanto al proceso de corrosión para mayores tiempos como en el caso de la aleación WZ21. Los resultados de la velocidad de corrosión calculados mediante métodos electroquímicos son sensiblemente menores que aquellos obtenidos a partir de los

ensayos de liberación de hidrógeno: 28 y 14.2 mm/año, respectivamente para la aleación colada y extruida.

La diferencia es aún mayor en la aleación PM: 65 frente a 13.7 mm/año. La P_{corr} obtuvo valores incluso inferiores. Esta discrepancia ya se comentó en la aleación WZ21, si bien la velocidad de corrosión disminuía en el transcurso de la corrosión hasta alcanzar del orden de 2 mm/año, valores muy inferiores a los obtenidos para la aleación WZ31.

Tabla 4.XXV. Valores de la constante B, densidad de corrosión, y velocidad de corrosión a partir de ensayos de polarización en una solución 0.1 M de NaCl de la aleación WZ31 procesada por distintas ruta.

	B (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	P_i (mm/año)
Colado y extruido a 400 °C			
0 h	55.9	0.48	11.1
48 h	61.7	0.62	14.2
PM extruido a 350 °C			
0 h	55.24	0.39	8.9
48 h	55.06	0.60	13.7

En la Figura 4.70 se sigue la evolución de OCP y R_p , medidas en corriente continua (DC) en probetas de las aleaciones WZ31 sumergidas en una solución 0.1 M de NaCl hasta 97 horas. La OCP aumenta rápidamente en las primeras horas de inmersión, hasta estabilizarse en torno a -1446 y -1428 mV para la aleación colada y extruida y PM, respectivamente. En el caso la aleación colada y extruida, su R_p aumenta hasta un máximo después de 24 horas, momento a partir del cual disminuye hasta alcanzar un valor estable para tiempos de inmersión más prolongados. En cambio, la R_p de la aleación PM sufre una acusada disminución en las primeras horas, para mantenerse en el mismo rango de valores que la aleación colada y extruida hasta las 48 horas, momento en el cual comienza a crecer hasta alcanzar valores notablemente superiores a los de la aleación colada y extruida (120 frente a 90 Ωcm^2).

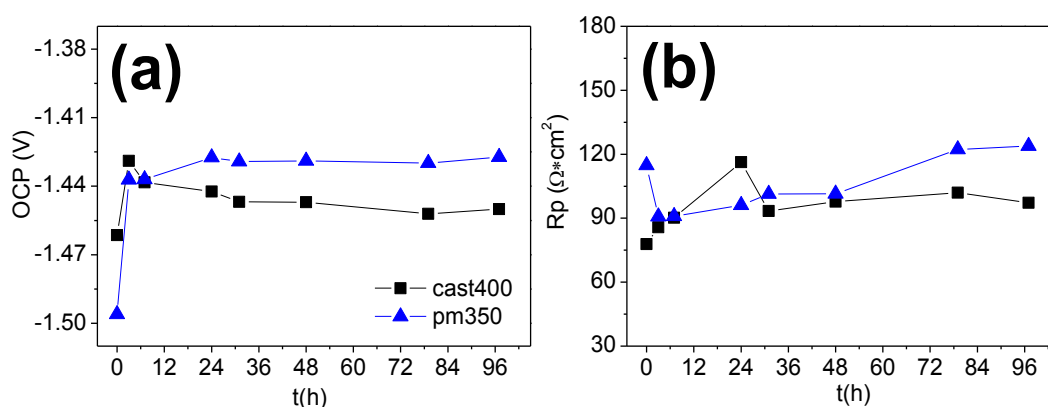


Figura 4.70. Influencia del procesamiento de la aleación WZ31 en la evolución de OCP (a) y R_p (b) con el tiempo de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl.

El estudio por espectroscopía de impedancia para las muestras anteriores de la aleación WZ31 colada y extruida se resume en las gráficas de la Figura 4.71. En los diagramas de Nyquist (con diferentes escalas en los ejes) los semicírculos cerrados tienden a disminuir notablemente su radio desde las 3 primeras horas de inmersión en comparación con el observado en el material desnudo. No obstante, el diámetro tiende a aumentar de nuevo al incrementar el tiempo de inmersión, llegando a alcanzar un valor similar al del material desnudo después de 96 horas de corrosión. La caída óhmica (R_{Ω}) posee valores similares a los de la aleación WZ21, como se puede comprobar en el diagrama de Bode del módulo de impedancia para altas frecuencias de la Figura 4.71b. El valor de R_p disminuye drásticamente en momentos iniciales de la corrosión si bien tiende a recuperarse muy lentamente hasta inmersiones de 48 horas, para comenzar a crecer más rápidamente durante exposiciones más prolongadas que permiten alcanzar el valor del material desnudo. En el diagrama de Bode de la variación del ángulo (Figura 4.71c) se aprecia con más detalle la presencia de una segunda constante de tiempo a partir de 3 horas. Estos resultados indican que la capa de productos de corrosión generada sobre la muestra ejerce un efecto parcialmente protector, notable a partir de las 79 horas de inmersión.

De acuerdo con las curvas anteriores, el comportamiento se ajusta a un circuito equivalente de Randles en el material desnudo (0 horas) y a un circuito de doble capa no protectora en las probetas sumergidas diferentes tiempos, tal y como se indica en la Tabla 4.XXVI. La Figura 4.71d compara los valores de la R_p obtenida en DC con los conseguidos a través del ajuste al circuito equivalente correspondiente de las curvas de impedancia en AC. Se puede apreciar que existe una divergencia muy elevada entre ambos valores, que puede explicarse considerando que la R_p en DC engloba la caída óhmica R_{Ω} . Por tanto, queda patente la gran contribución de R_{Ω} en el valor de R_p obtenido en DC. Independientemente del tipo de medida, la variación que experimenta la R_p con el tiempo de corrosión sí que parece seguir un cierto patrón, disminuyendo hasta alcanzar un mínimo tras 24 horas de inmersión, momento a partir del cual empieza a aumentar lentamente.

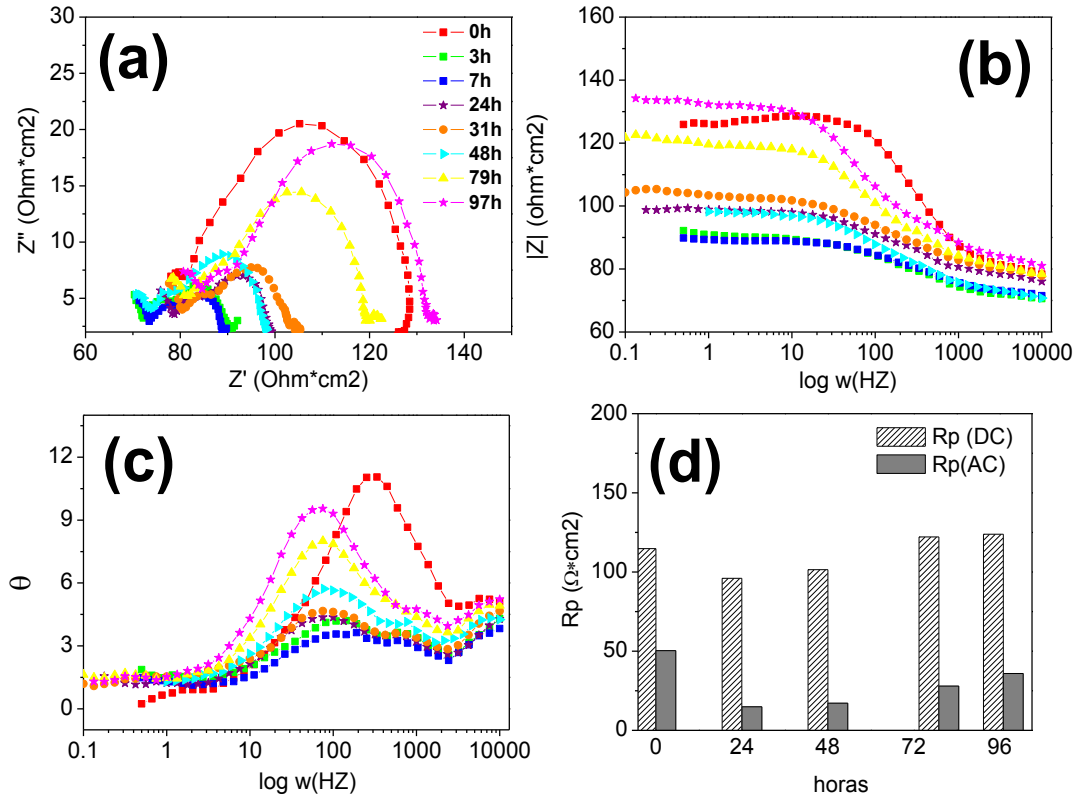


Figura 4.71. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ31 colada y extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XXVI. Constantes de ajuste del circuito equivalente de la aleación WZ31 colada y extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl.

	hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 (F)
(1)	1 0	78.29	50.36	3.97E-05	-	-
	2 3	70.20	10.30	1.93E-04	9.91	1.33E-05
	2 7	68.95	11.62	9.45E-05	8.33	4.28E-06
(2)	2 24	74.00	14.91	1.10E-04	9.57	4.87E-06
	2 31	76.10	16.36	1.27E-04	10.81	5.70E-06
	2 48	69.62	17.21	1.08E-04	10.72	7.05E-06
	2 79	77.49	27.97	8.65E-05	14.39	7.30E-06
	2 97	80.26	35.86	7.82E-05	16.25	6.48E-06

La Figura 4.72 ilustra el estudio de espectroscopía de impedancia para la aleación WZ31 obtenida por una ruta pulvimetalúrgica. Los diagramas de Nyquist (Figura 4.72a) presentan semicírculos cerrados, a la escala apropiada en cada eje, cuyos diámetros disminuyen con respecto al material desnudo. El mínimo se alcanza tras 3 horas de inmersión, después, aumenta ligeramente hasta alcanzar un valor prácticamente estable en inmersiones superiores a 7 horas. En el régimen de altas frecuencias aparecen los mismos pequeños efectos capacitivo e inductivo ya descritos anteriormente para la aleación WZ21 PM. La representación del módulo de la impedancia a los distintos tiempos de inmersión (Figura 4.72b) refleja una notable disminución de la R_p después de 3 horas de corrosión, que crece paulatinamente sin llegar a alcanzar el valor del material desnudo, incluso después de 97 horas de corrosión. A altas frecuencias, la caída óhmica (R_Ω) presenta un valor similar a la de la aleación colada y extruida, con una leve variación en el tiempo de inmersión de apenas 11 Ω , por lo que se considera constante. El diagrama de Bode para el ángulo de las muestras corroídas (Figura 4.72c) también se comprueba la caída a las 3 horas de inmersión. Además, muestra un aumento a altas frecuencias correspondiente al bucle inicial para R_Ω . El comportamiento de la WZ31 PM se ha ajustado nuevamente a un circuito equivalente de Randles, cuyas constantes se detallan en la Tabla 4.XXVII. En la comparativa final entre los resultados en DC y AC para la obtención de R_p (Figura 4.72d) se comprueba la caída de la R_Ω , muy relevante al ser mayor que la propia R_p .

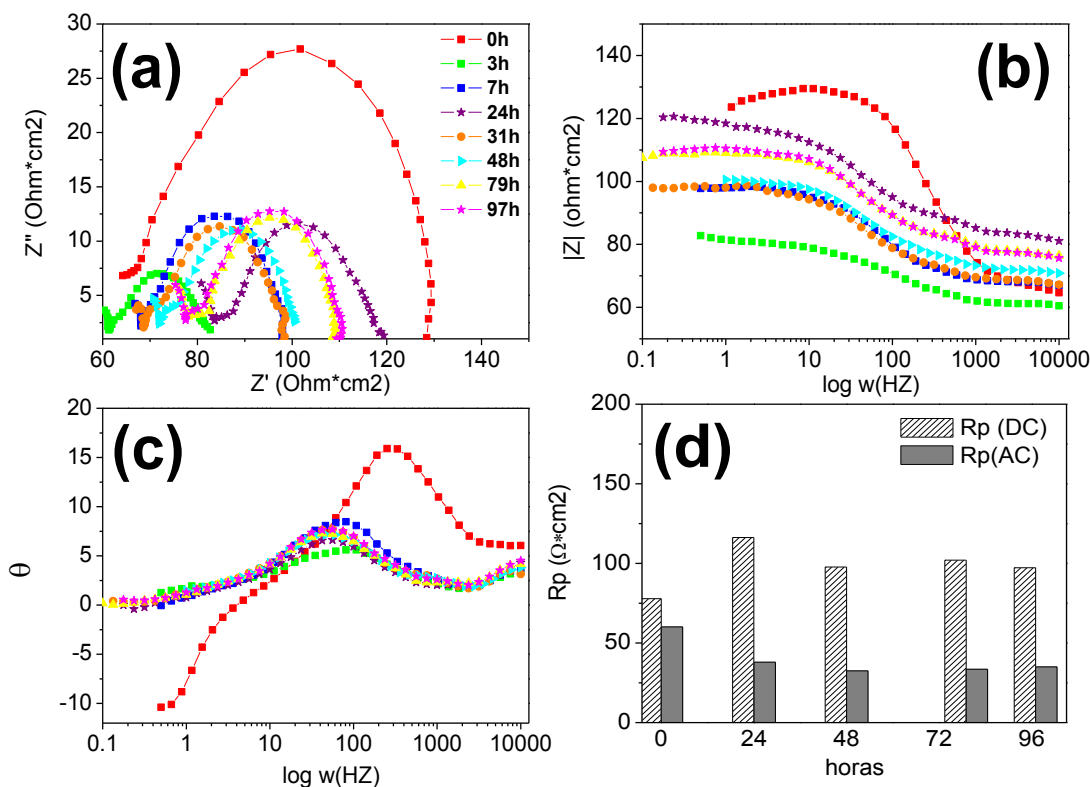
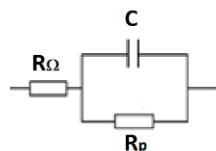


Figura 4.72. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ31 PM extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XXVII. Constantes de ajuste del circuito equivalente de la aleación WZ31 PM extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	65.15	60.09	2.15E-05
3	66.86	33.84	2.04E-04
7	67.44	31.73	2.99E-04
24	82.27	37.96	6.50E-04
31	67.83	31.55	5.36E-04
48	70.79	32.52	6.69E-04
79	76.98	33.57	5.15E-04
97	76.55	35.04	4.61E-04



La Figura 4.73 resume todos los parámetros obtenidos mediante el estudio en AC, donde se muestra la evolución de OCP (DC) como referencia, la R_p del ajuste a un circuito equivalente (Tabla 4.XXVII) y la i_{corr} correspondiente a esa resistencia para una B de 26mV con un factor de error de 2. En primer lugar, se comprueba que la R_p de la aleación WZ31 PM tras tiempos prolongados de inmersión es estable y superior a los valores calculados para la aleación WZ31 colada y extruida, cuya resistencia aumenta con el tiempo de inmersión. Sin embargo el valor de la R_p no se ve significativamente afectado por la ruta de procesado, ya que la diferencia entre ambas aleaciones cae dentro del factor de error de 2. La tendencia de la i_{corr} es análoga a la de la R_p , obteniéndose para ambas aleaciones valores estables en torno a 0.77 mAcm^{-2} (17.6 mm/año) para los tiempos de inmersión más largos. Este valor es similar al calculado a partir del análisis de las curvas de polarización tras 48 horas de inmersión, pero se aleja de los resultados obtenidos de los ensayos de liberación de hidrógeno. Estas diferencias se han comentado en el apartado para la aleación WZ21 anterior.

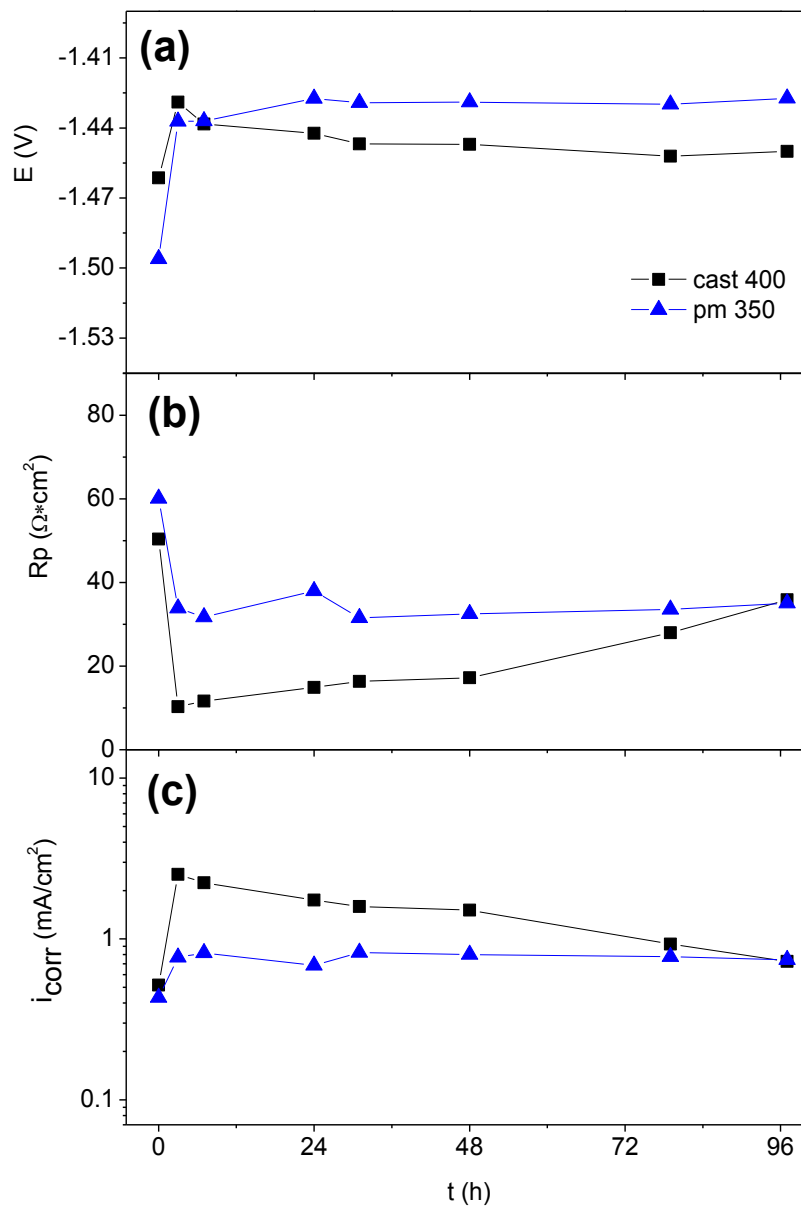


Figura 4.73. Resumen de los resultados de espectroscopía de impedancia sobre probetas de la aleación WZ31 procesada por distintas rutas sumergidas en una solución 0.1 M de NaCl. (a) OCP (b) R_p del circuito equivalente y (c) i_{corr} para $B=26$ mV.

Aleación GZ61

Las curvas de liberación de hidrógeno en la disolución 0.1 M de NaCl de las tres aleaciones GZ61 (colada y extruida, y ambas PM) se representan en el gráfico de la Figura 4.74. El volumen de hidrógeno liberado durante las 144 horas (Figura 4.74a) obedece un comportamiento lineal independientemente de la ruta de procesado. La evolución del pH, (Figura 4.74b) demuestra un aumento rápido durante las primeras horas de inmersión, para posteriormente estabilizarse en torno a 11, de un modo similar a la variación del pH encontrada para las aleaciones WZ.

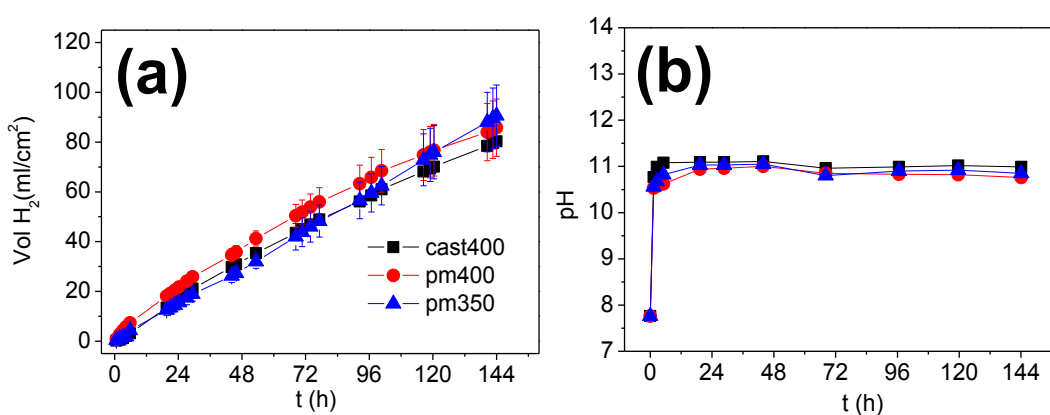


Figura 4.74. Evolución libre de H₂ (a) y (b) variación del pH de las tres aleaciones GZ61 tras ser sumergidas en una solución 0.1M de NaCl.

La Figura 4.75 muestra la evolución de la velocidad de corrosión, expresada en gramos por día normalizados por la superficie expuesta y en milímetros/año, calculada a partir de la evolución de hidrógeno. Las curvas de las aleaciones colada y extruida y PM extruida a menor temperatura son muy parecidas y se caracterizan por un aumento remarcable de la velocidad de corrosión en las etapas iniciales de la corrosión, que tiende a estabilizarse en torno a 30 mm/año para tiempos superiores a 24 horas. En cambio, la aleación PM extruida a 400 °C posee la mayor velocidad de corrosión al comienzo de la inmersión, para después disminuir rápidamente hasta estabilizarse en un valor similar al de las otras dos aleaciones.

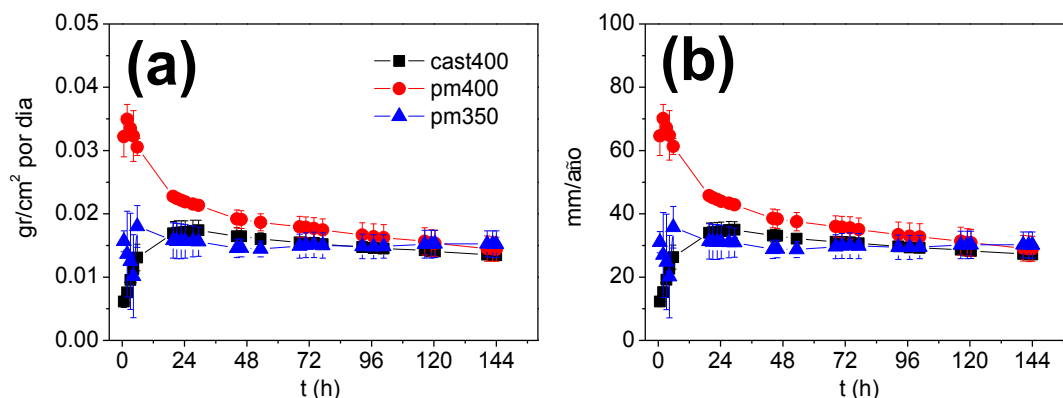


Figura 4.75. Velocidades de corrosión de GZ61 en 0.1M NaCl a partir de ensayos de liberación de H₂ (a) pérdida de masa en gramos por día normalizado por la superficie expuesta de la muestra, y (b) velocidad de corrosión en mm por año.

El estudio al MEB de las superficies y secciones transversales de las capas de corrosión generadas en muestras sumergidas 48 y 144 horas sobre la aleación GZ61 colada y extruida a 400 °C se presenta en las Figuras 4.76 y 4.77, respectivamente.

La superficie después de 48 h de inmersión en la disolución 0.1 M de NaCl (Figura 4.76a) es gruesa e irregular, aparentemente compacta aunque se pueden apreciar zonas donde la capa se encuentra resquebrajada, que corresponde al Mg(OH)₂ ya identificado en las aleaciones WZ. Localmente se observan pequeñas regiones en la capa en que los productos de corrosión aparecen con una morfología acicular. Tras 144 horas de inmersión (Figura 4.76b) la superficie adopta un aspecto más uniforme. Una observación más detallada resuelve cristales con una morfología triangular, análogos a los encontrados en el interior de la capa de la aleación WZ21 colada y extruida (ver Figura 4.50), por lo que en este caso cabe suponer que su presencia implica pérdidas locales de la capa de corrosión. El desprendimiento de algunas partes de la capa es especialmente visible en las regiones cercanas a los cantos de la muestras.

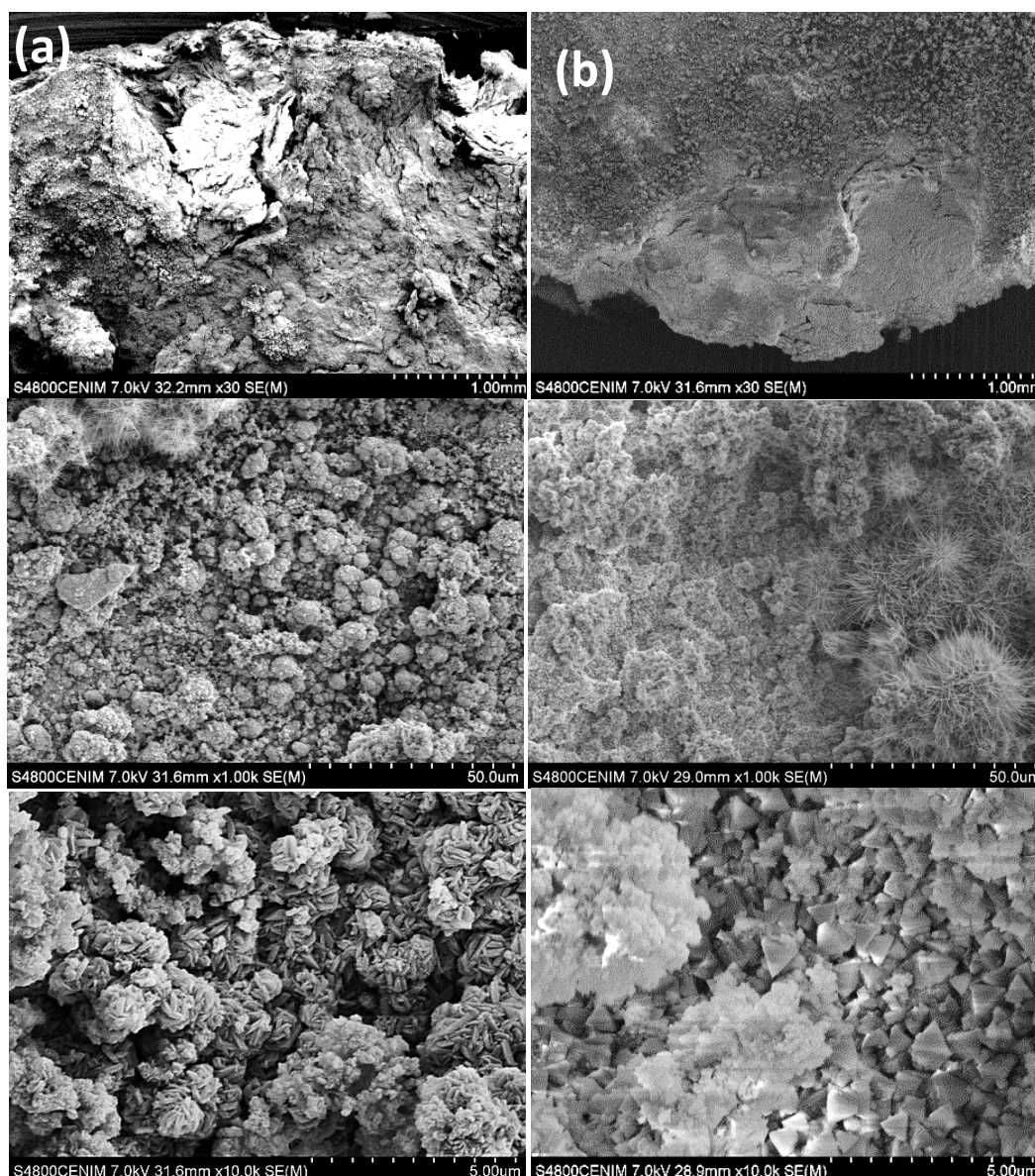


Figura 4.76. Imágenes de electrones secundarios de las superficies corroídas en una solución 0.1 M de NaCl 48 h (a) y 144 h (b) de la aleación GZ61 colada y extruida a 400 °C

La sección transversal de la capa de corrosión desarrollada sobre la aleación GZ61 colada y extruida después de 48 horas de inmersión (Figura 4.77a) demuestra que el frente de corrosión es relativamente paralelo a la superficie expuesta, con la presencia puntual de filamentos o tentáculos que penetran más perpendicularmente en el interior de la muestra, llegando a alcanzar bastante profundidad hasta 200 μm por debajo de la capa uniforme. Después de 144 horas (Figura 4.77b) la apariencia de la capa es muy similar a la observada a las 48 horas. Dada la elevada velocidad de corrosión, es razonable asumir que una buena parte de la capa externa se desprende y se pierde, lo que coincide con el estudio superficial de las muestras. En ambos casos, el frente de corrosión avanza hacia el interior del material, quedando las segundas fases embebidas en su interior manteniendo la posición que tenían originalmente en la matriz de magnesio.

La Tabla 4.XXVIII resume los resultados de los microanálisis por EDS en puntos a lo largo de todo el espesor de la capa de corrosión. La concentración de cloro es inferior al 1 %at en todo el espesor de la capa. Sin embargo, la concentración de cloro es máxima en los filamentos que penetran profundamente en la aleación donde alcanza en torno al 6 %at. En la capa de la muestra sumergida 144 horas no varía la composición. La concentración de aleantes apenas se resuelve, por lo que no puede confirmarse su pertenencia a la capa o, como en el caso del gadolinio, al efecto matriz del microanálisis con segundas fases cercanas.

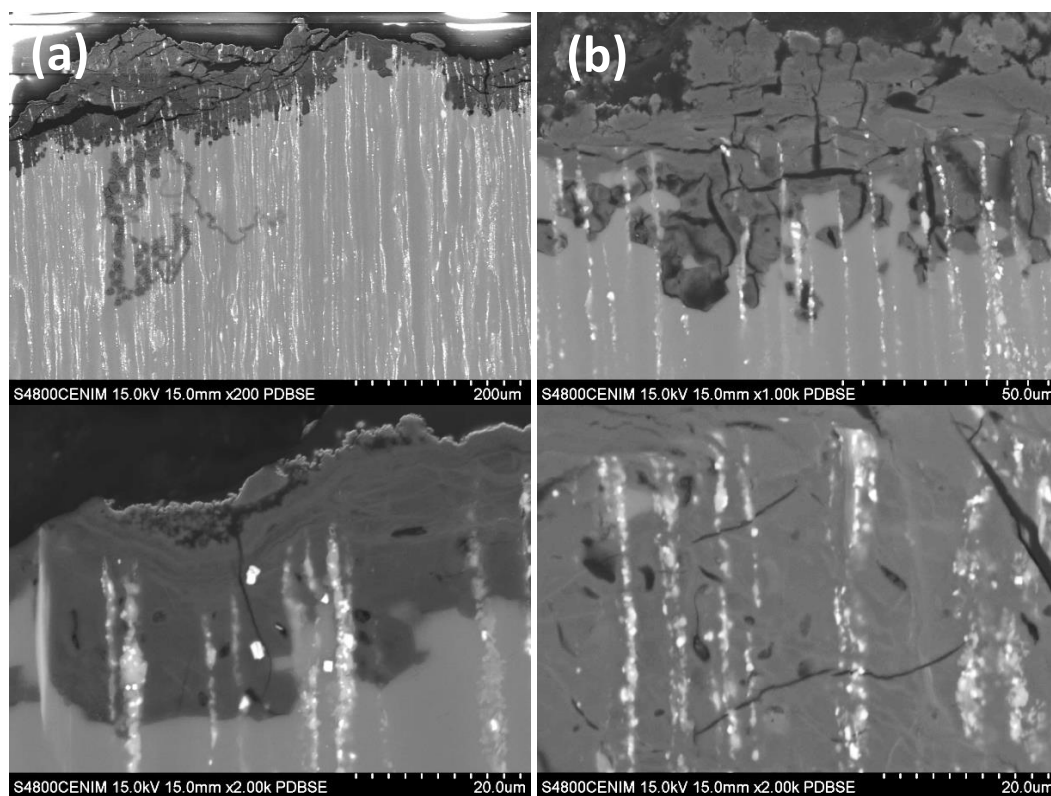


Figura 4.77. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación GZ61 colada y extruida a 400 °C tras su inmersión en una solución 0.1 M de NaCl 48 h (a) y 144 h (b) .

Tabla 4.XXVIII. Resultados de los microanálisis por EDS a lo largo de diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada sobre la aleación GZ61 colada y extruida tras 48 y 144 h de inmersión en una disolución 0.1 M de NaCl.

	O (%at)	Mg (%at)	Cl (%at)	Zn (%at)	Gd (%at)
48 h					
1- Zona externa	68.4	29.9	1.5	0.2	-
2- Zona intermedia	71.2	28.0	0.6	0.1	-
3- Zona interna	69.0	30.4	0.4	-	0.2
4- Filamentos	58.8	34.6	5.7	-	0.9
144 h					
1- Zona externa	67.7	31.9	0.5	-	-
2- Zona intermedia	69.8	29.2	1.0	-	-
3- Zona interna	51.2	47.7	0.8	0.2	-

La caracterización de la superficie de corrosión formada sobre la aleación GZ61 PM extruida a 350 °C (Figura 4.78) presenta una capa más uniforme que la aleación colada y extruida a las 48 horas. Después de 144 horas de inmersión se observa una capa más compacta, con el desmoronamiento de la muestra en los cantos. En ambos tiempos se resuelve la morfología de las placas atribuida a $Mg(OH)_2$. El análisis en la sección transversal (Figura 4.79) revela el ataque en profundidad bajo la capa, con imágenes similares a las 48 y a las 144 horas, aunque para este último caso debe considerarse desmoronamiento de parte de la capa. Se comprueba que, como en los casos anteriores, las segundas fases quedan sin atacar y embebidas en la capa. El análisis de la composición (Tabla 4.XXIX) indica la presencia de cloro en mínimas concentraciones (0.3 %at) en la zona interior cercana a la muestra, lo que podría justificar el ataque observado bajo la capa en las secciones transversales. La presencia de elementos aleantes se atribuye nuevamente al efecto matriz.

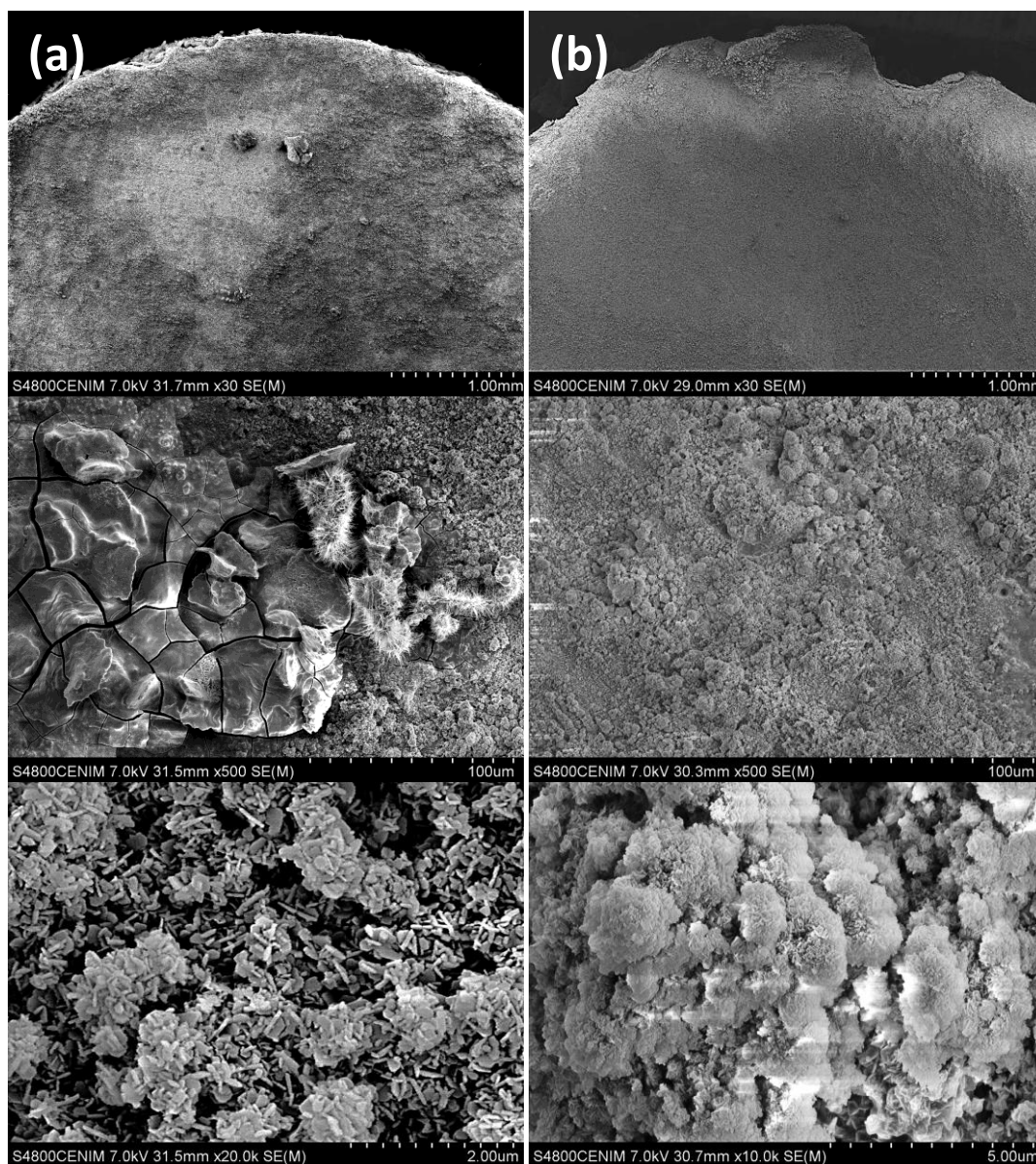


Figura 4.78. Imágenes de electrones secundarios de las superficies corroídas en una solución 0.1 M de NaCl 48 h (a) y 144 h (b) de la aleación GZ61 PM extruida a 350 °C.

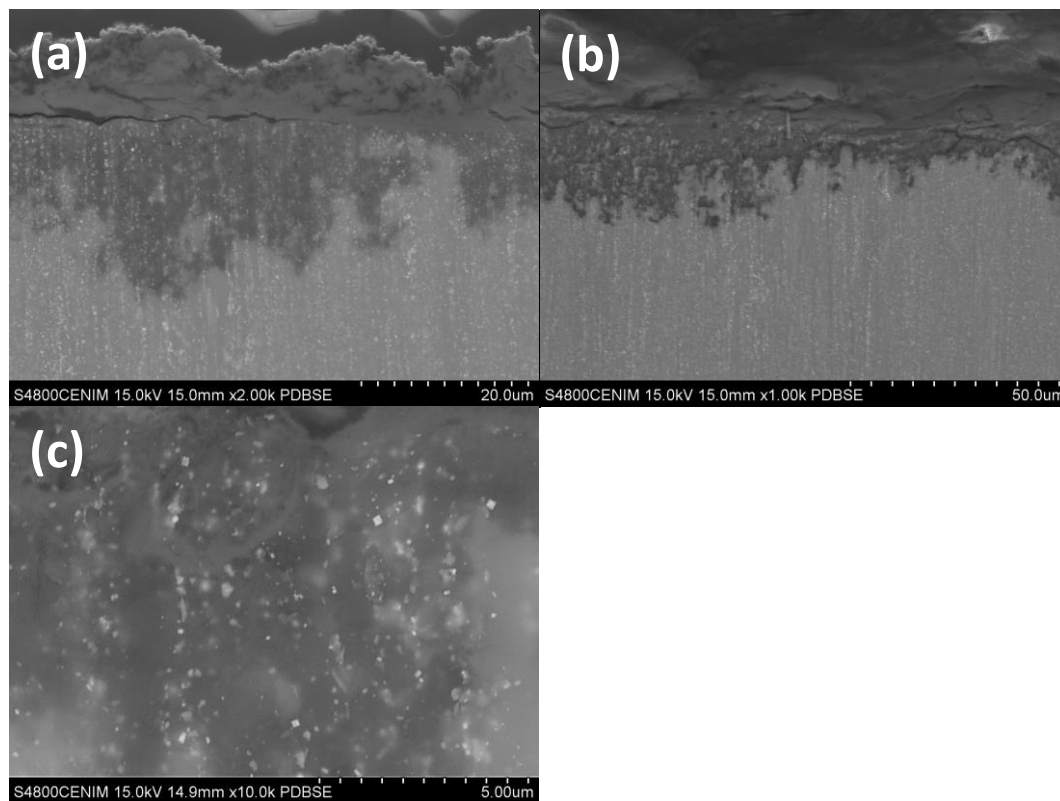


Figura 4.79. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación GZ61 PM extruida a 350 °C tras su inmersión en una solución 0.1 M de NaCl 48 h (a) y 144 h (b). Detalle de las fases embebidas en la capa (c)

Tabla 4.XXIX. Resultados de los microanálisis por EDS a lo largo de diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada sobre la aleación GZ61 PM extruida a 350 °C tras 48 y 144 h de inmersión en una disolución 0.1 M de NaCl.

	O (%at)	Mg (%at)	Cl (%at)	Zn (%at)	Gd (%at)
48 h					
1- Zona externa	60.8	39.2	-	-	-
2- Zona intermedia	63.7	35.9	0.3	0.1	-
3- Zona interna	61.2	37.4	-	0.4	0.9
144 h					
1- Zona externa	67.4	32.6	-	-	-
2- Zona intermedia	65.9	33.5	-	0.3	0.3
3- Zona interna	51.9	46.0	0.4	0.4	1.2

Las curvas de polarización de la aleación GZ61 obtenida por distintas rutas se ilustran en la Figura 4.80. En todos los casos se observa un control combinado por activación y concentración. Tras 48 horas de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl, la aleación colada y extruida muestra una rama anódica análoga a la inicial, mientras que la rama catódica se desplaza hacia intensidades de corrientes más elevadas. Por el contrario, para la aleación PM el cambio más relevante entre las curvas de polarización del material desnudo y la muestra sumergida 48 horas es el ligero incremento del valor de OCP en esta última. Los valores de OCP y R_p medidos antes de las curvas se resumen en la Tabla 4.XXX, donde se comprueba que la R_p disminuye apreciablemente en la aleación colada y extruida tras ser sumergida 48 horas, mientras que permanece en similar en el caso de la aleación PM.

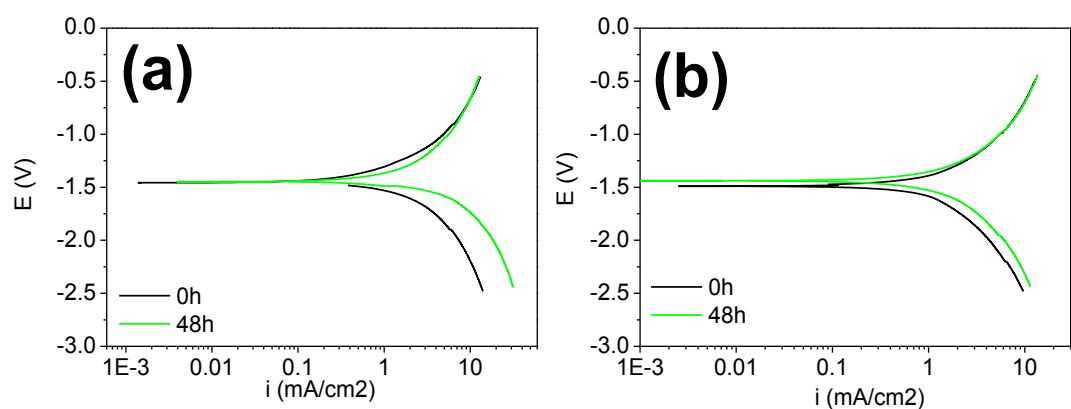


Figura 4.80. Curvas de polarización de GZ61 sin corroer y tras 48 h de inmersión en 0.1M NaCl (a) colada y extruida a 400°C (b) PM extruida a 350°C.

Tabla 4.XXX. Valores de OCP y R_p de la aleación GZ61 obtenido por distintas rutas antes de realizar los ensayos de polarización en la solución 0.1 M de NaCl.

	OCP (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Anódica / Catódica
Colado y extruido a 400 °C		
0 h	-1482.6	199.0 / 96.75
48 h	-1447.7	85.39 / 46.3
PM extruido a 350 °C		
0 h	-1479.7	96.8 / 89.9
48 h	-1437.6	94.77 / 93.61

A partir de las curvas de polarización se obtienen la constante B , densidad de corrosión (i_{corr}), velocidad de corrosión (P_i), pérdida de masa faradaica (m) y penetración de la corrosión (P_{corr}), presentados en la Tabla 4.XXXI. Los valores de i_{corr} indican un deterioro acelerado de la aleación colada y extruida con el tiempo de inmersión hasta duplicar su valor de i_{corr} tras 48 horas de inmersión. En cambio en el caso de la aleación PM se mantiene constante. El valor de B resultó de unos 50-52 mV salvo para una medida. En cualquier caso, las velocidades de corrosión también son inferiores a los 30 mm/año calculados a partir de los ensayos de liberación de hidrógeno, al igual que se ha encontrado para las dos aleaciones de la familia WZ.

Tabla 4.XXXI. Valores de la constante B, densidad de corrosión, y velocidad de corrosión a partir de los ensayos de polarización en una solución 0.1 M de NaCl de la aleación GZ61 procesada por distintas rutas. (*) distintas i_{corr} para la rama anódica y para la catódica.

	B (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	P_i (mm/año)
Colada y extruida a 400 °C			
0 h	52.4	0.39(*)	8.9
48 h	50.2	0.80(*)	18.3
PM extruida a 350 °C			
0 h	62.9	0.48	10.9
48 h	50.9	0.43	9.8

En la Figura 4.81 se muestran la influencia del procesado sobre la evolución de OCP y R_p en muestras sumergidas hasta 96 horas. La OCP aumenta rápidamente en las primeras horas de corrosión, para después estabilizarse a alrededor de -1461 mV en la aleación colada y extruida a 400 °C, y -1432 mV en la aleación PM extruida a 350 °C. La R_p de la aleación colada crece muy rápidamente en las primeras 36 horas de inmersión, para moderar su aumento en inmersiones más prolongadas. Por el contrario, la R_p del material PM se mantiene en valores muy bajos y estables independientemente del tiempo de inmersión.

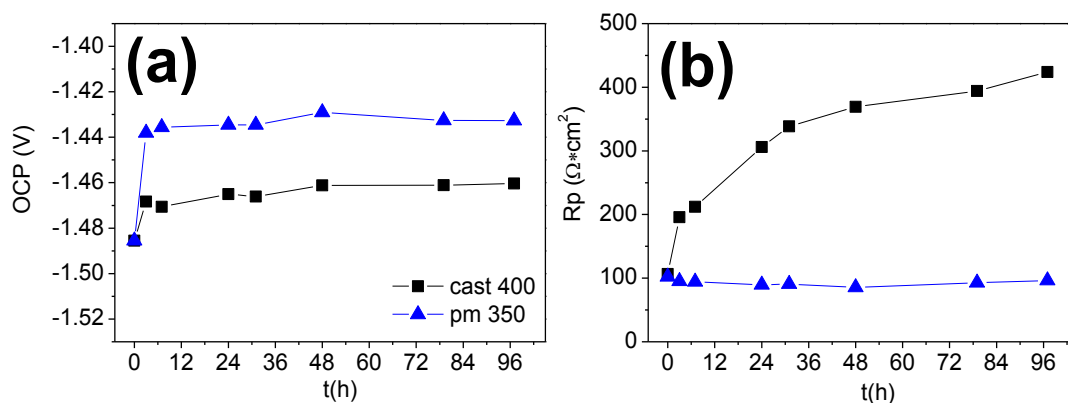


Figura 4.81. Influencia del procesado de la aleación GZ61 en la evolución de OCP (a) y R_p (b) con el tiempo de inmersión en una solución 0.1 M de NaCl.

La Figura 4.82 presenta el espectro de difracción de los residuos filtrados tras 97 horas de inmersión de GZ61 en 0.1M de NaCl, confirmando que la capa está constituida fundamentalmente por $\text{Mg}(\text{OH})_2$, resultados que concuerdan con los datos obtenidos en los estudios de la capa de corrosión por MEB y con los de las aleaciones WZ.

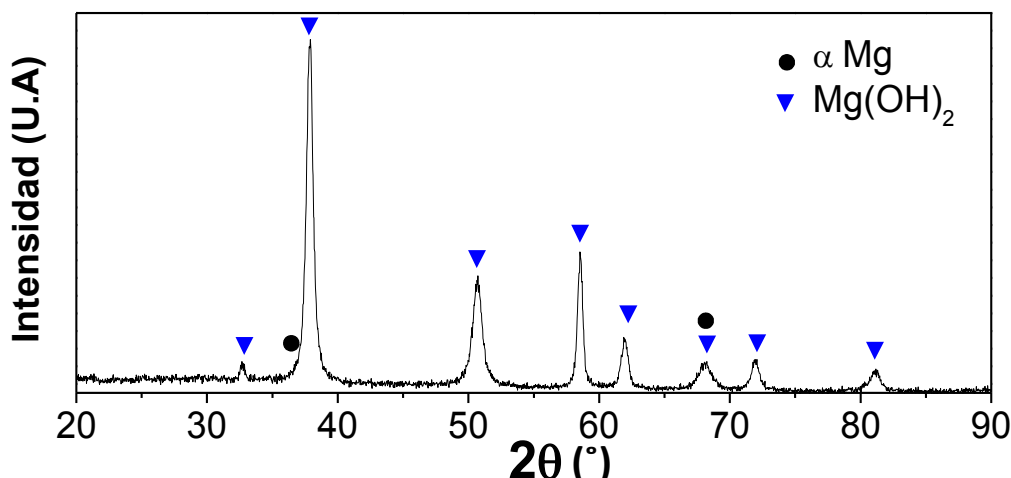


Figura 4.82. Espectro de difracción de rayos X de los residuos filtrados de la aleación GZ21 PM extruida a 400°C tras los ensayos electroquímicos en una solución 0.1 M de NaCl.

La Figura 4.81 presenta el estudio por espectroscopía de impedancia en 0.1 M NaCl de la aleación GZ61 colada y extruida. Los diagramas de Nyquist (Figura 4.83a) muestran semicírculos cerrados (ejes en diferentes escalas), con un aumento de su diámetro que parece ser proporcional al tiempo de inmersión. No obstante, el semicírculo deja de crecer para exposiciones superiores a 79 horas, que podría indicar que se ha alcanzado un estado estacionario en la corrosión. La variación del módulo de la impedancia en el gráfico de Bode de la Figura 4.81b revela la caída óhmica a altas frecuencias (R_Ω), algo mayor que en el caso de ambas aleaciones WZ, pero del mismo orden considerando el factor de error de 2. La variación del ángulo (Figura 4.83c) no muestra ninguna otra constante de tiempos, por lo que el comportamiento se ajusta perfectamente a un circuito equivalente de Randles, cuyas constantes se dan en la Tabla 4.XXXII. Es preciso mencionar la similitud entre los valores de R_p calculados en AC y DC (Figura 4.83d), donde no se observa la sustracción de la R_Ω , lo que puede atribuirse al ajuste, aunque en cualquier caso los valores quedan dentro del rango.

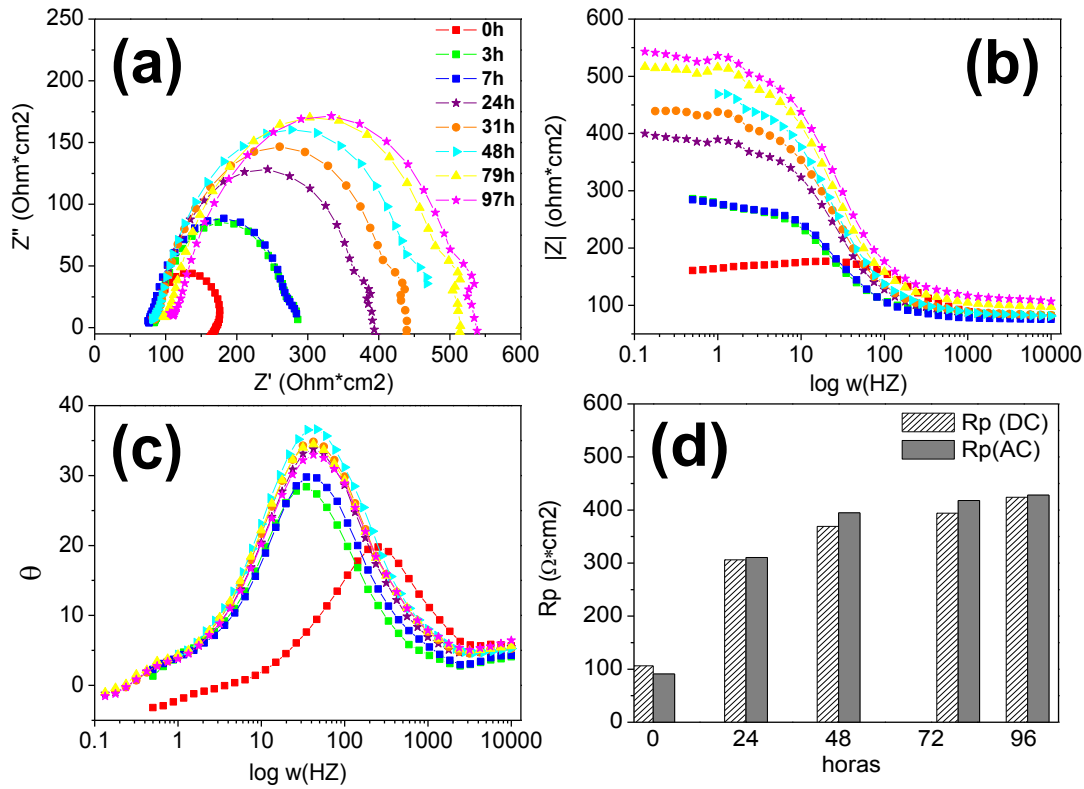
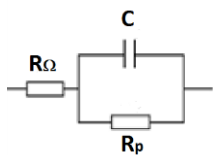


Figura 4.83. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación GZ61 colada y extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XXXII. Constantes de ajuste del circuito equivalente de la aleación GZ61 colada y extruida a 400°C en muestras sumergidas hasta 97 h en una solución 0.1 M de NaCl.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	80.99	91.09	1.30E-05
3	83.73	200.11	8.49E-05
7	76.12	207.35	7.13E-05
24	83.48	310.42	5.58E-05
31	84.85	356.22	5.38E-05
48	82.65	394.86	5.24E-05
79	99.16	418.03	4.83E-05
97	109.89	428.01	4.51E-05



Los resultados del estudio por espectroscopía de impedancia de la aleación GZ61 PM extruida a 350 °C y sumergida en la solución 0.1M NaCl se resumen en la Figura 4.84. En comparación con la aleación colada y extruida, la PM sí muestra dos constantes de tiempos. En los diagramas de Nyquist (Figura 4.84a) se observa a las pocas horas dos semicírculos, indicando un efecto capacitivo relacionado con la capa de productos de corrosión sobre la muestra. El diagrama de Bode para el ángulo (Figura 4.84c) muestra la presencia de otra constante de tiempos a partir de las 7 horas de inmersión, por lo que se procede a ajustar las curvas a partir de entonces mediante un circuito equivalente de doble capa no protectora, de forma similar al caso anterior de la aleación WZ31 colada y extruida. En la Tabla 4.XXXIII se resumen los valores de las constantes de ajuste correspondientes.

La comparación de los valores de R_p obtenidos en corriente continua frente al valor obtenido por el ajuste en corriente alterna se resume en la Figura 4.84d, donde se observa la caída óhmica y la disminución del valor real de R_p (AC) en las primeras horas de ensayo, manteniéndose prácticamente constante a partir de entonces.

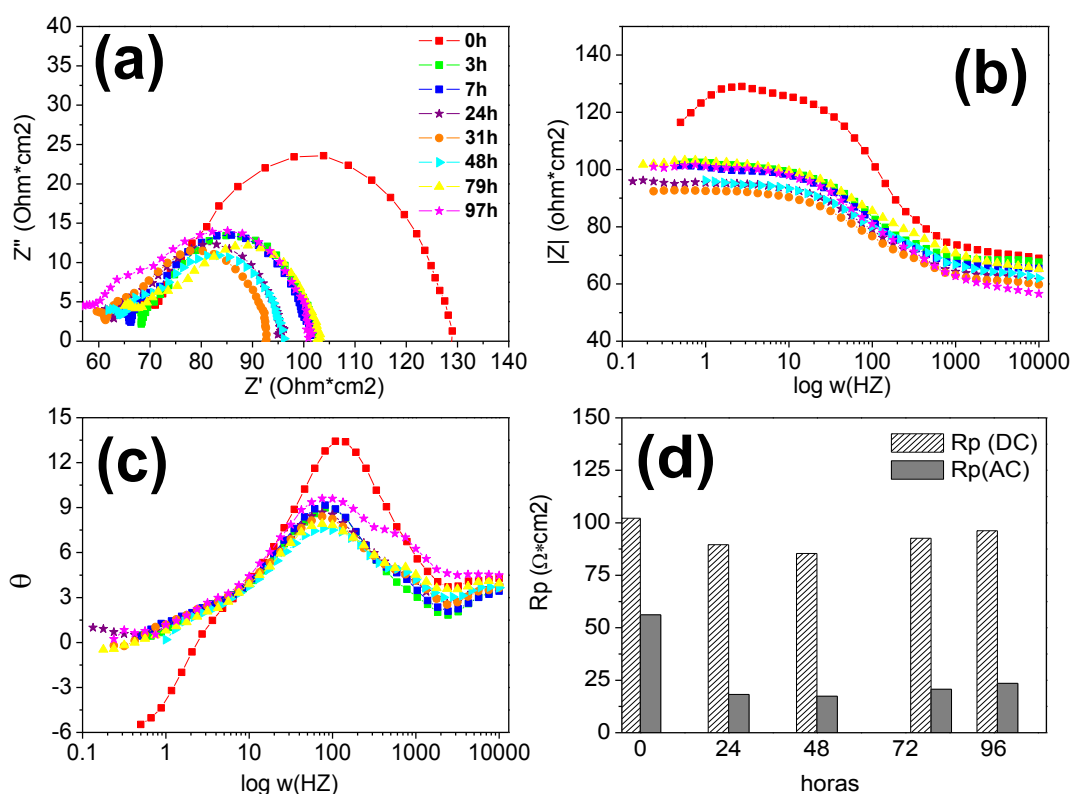
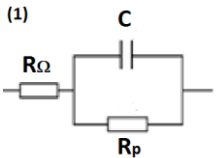
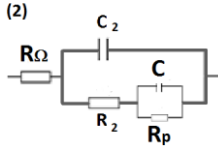


Figura 4.84. Estudio de espectrometría de impedancia de GZ61 PM extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 97 horas en una disolución 0.1 M de NaCl. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XXXIII. Constantes de ajuste a un circuito equivalente para GZ61 PM extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 97 horas en una disolución 0.1 M de NaCl.

	hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 (F)	
	1	0	70.0	56.2	6.7E-05	-	
	1	3	67.5	35.4	2.5E-04	-	
	2	7	65.8	17.5	1.6E-04	16.8	3.3E-05
	2	24	62.2	18.3	1.5E-04	14.7	2.5E-05
	2	31	60.6	17.7	1.7E-04	14.0	2.4E-05
	2	48	63.2	17.4	1.7E-04	14.3	1.9E-05
	2	79	66.0	20.7	1.4E-04	15.2	1.4E-05
	2	97	57.7	23.5	1.3E-04	19.2	1.4E-05

La Figura 4.85 resume los resultados de la R_p (AC), con su correspondiente i_{corr} calculada asumiendo un valor de B de 26 mV, y la evolución de la OCP (DC) como referencia. La i_{corr} de la aleación PM aumenta rápidamente durante el periodo inicial de la corrosión, para terminar estabilizándose en torno a 1 mAcm^{-2} (22.84 mm/año). En cambio, la i_{corr} de la aleación colada y extruida disminuye inicialmente hasta estabilizarse al cabo de 10 horas en un valor tan bajo como 0.06 mAcm^{-2} (1.4 mm/año).

Estos resultados revelan la enorme diferencia existente entre la velocidad de corrosión calculada para las aleaciones coladas y extruidas en función del método empleado para su determinación. La divergencia entre las velocidades de corrosión puede llegar a ser más de un orden de magnitud superior en la velocidad de corrosión determinada a partir de las curvas de liberación de hidrógeno (30 mm/año) frente a la calculada por medidas electroquímicas. Esta discrepancia se puede atribuir a que el comportamiento frente a la corrosión sea posiblemente fuertemente dependiente de la orientación de la superficie expuesta, como se ha comentado previamente en el caso de las dos aleaciones del sistema WZ.

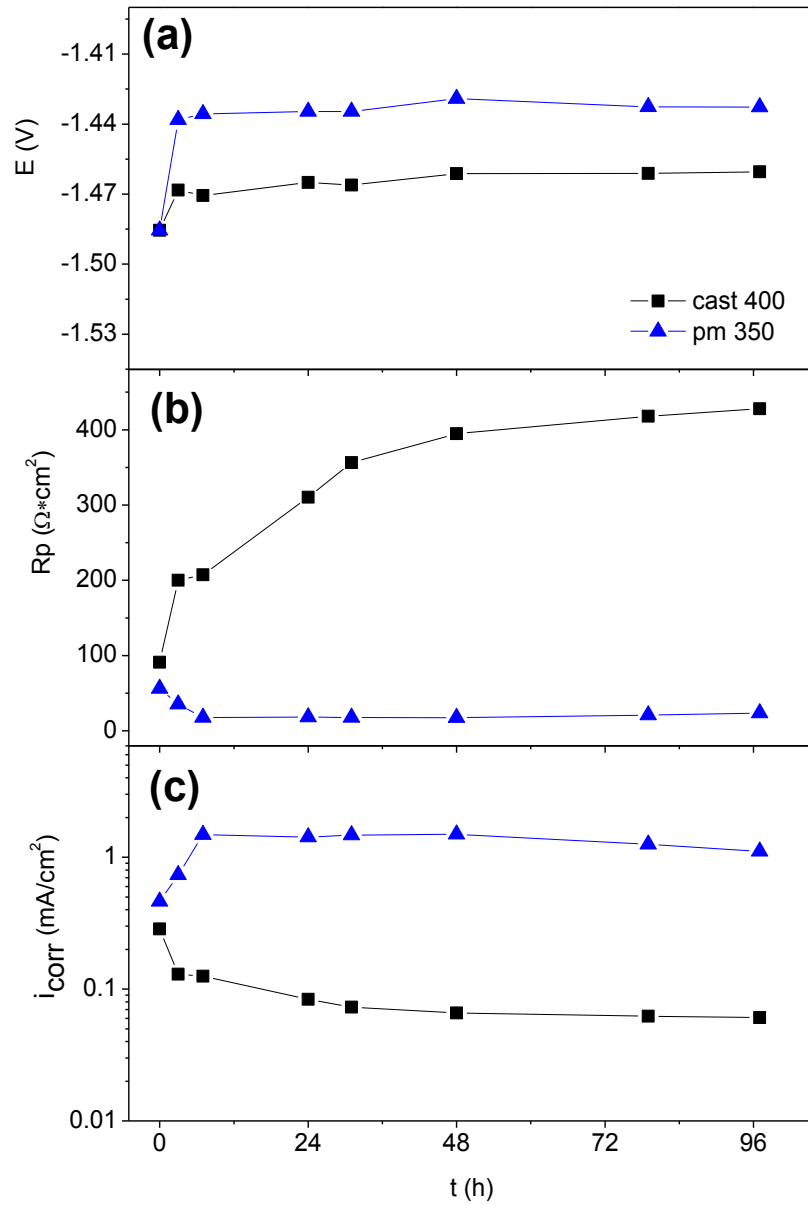


Figura 4.85. Resumen de los resultados de espectroscopía de impedancia en muestras sumergidas en una solución 0.1 M de NaCl de la aleación GZ61 procesada por distintas rutas. (a) OCP, (b) R_p del circuito equivalente y (c) i_{corr} para $B=26$ mV.

4.3.2 Caracterización en PBS

Aleación WZ21

Los ensayos de liberación de hidrógeno en la solución PBS (37 °C) de la aleación WZ21 obtenida por distintas rutas se evaluó durante 120 horas. Se realizaron dos clases de ensayos: ensayos en continuo (símbolos llenos) en los cuales se mantuvo la solución salina a lo largo de todo el ensayo y ensayos discontinuos (símbolos vacíos) en los que se renovó la solución cada 72 h con el fin de simular más fidedignamente las condiciones reales de los flujos corporales. Como se puede constatar en la Figura 4.86a el volumen de hidrógeno desprendido es similar durante los tres primeros días de ensayo independientemente de la ruta de procesado. Sin embargo, para tiempos de inmersión más prolongados, especialmente por encima de 100 horas, el desprendimiento de hidrógeno de la aleación pulvimetalúrgica (PM) experimenta una aceleración muy notable. En el caso del material colado y extruido, el incremento en el volumen de hidrógeno es menos acusado, incluso con una cierta tendencia a la estabilización. Esta gráfica también demuestra que la renovación de la solución cada 72 h apenas influye en la cinética de corrosión de ambos materiales. El pH (Figura 4.86b) se mantiene en un valor próximo al de la solución PBS de partida, pero después de un cierto tiempo de incubación, de 10 h en el material PM y 24 h en el material colado y extruido, aumenta rápidamente. A continuación se modera considerablemente su crecimiento hasta alcanzar valores de 11-12. Es preciso reseñar que el pH se mantiene siempre por debajo en la solución del material colado y extruido (hasta una unidad de pH). En los ensayos discontinuos, la curva muestra cambios bruscos en el pH que corresponden a la disminución del pH hasta el valor de la solución PBS. Al cabo de unas 20 h de inmersión, el pH alcanza otra vez el valor existente previo a la renovación, para continuar con la misma tendencia de crecimiento que en el caso de la exposición continua. La dispersión de los valores de pH de los ensayos con renovación es mayor que la correspondiente a los ensayos continuos. El pH de los ensayos con cambio de solución siempre se mantienen algo por debajo de los continuos ya que se elimina después de la renovación la disolución el aumento de la concentración de iones OH^- que se ha producido hasta ese momento.

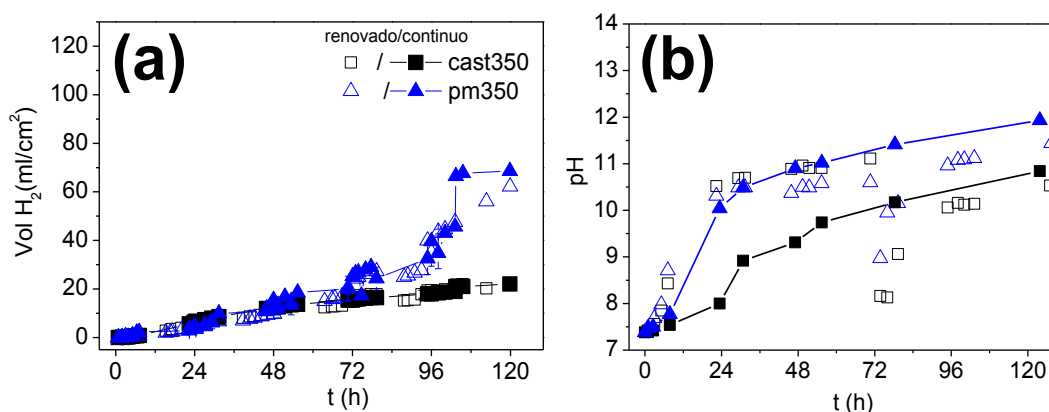


Figura 4.86. Evolución libre de H₂ (a) y variación del pH (b) de las aleaciones WZ21 procesadas por diferentes rutas tras ser sumergidas en la solución de PBS

A partir de los resultados de liberación de hidrógeno se han determinado las velocidades de corrosión expresadas en distintas unidades (Figura 4.87). La aleación colada y extruida muestra un mejor comportamiento, con un máximo tras 24 horas de inmersión, que posteriormente disminuye hasta estabilizarse en torno a 9 mm/año. Por el contrario, la velocidad de corrosión aumenta continuamente en la aleación PM hasta alcanzar una velocidad de 25 mm/año. En dicho material, el mínimo se observa después de las primeras 24 h de inmersión, lo que podría ser indicativo de que la capa de productos confiere un cierto carácter protector, que tiende a desaparecer para tiempos de corrosión más prolongados.

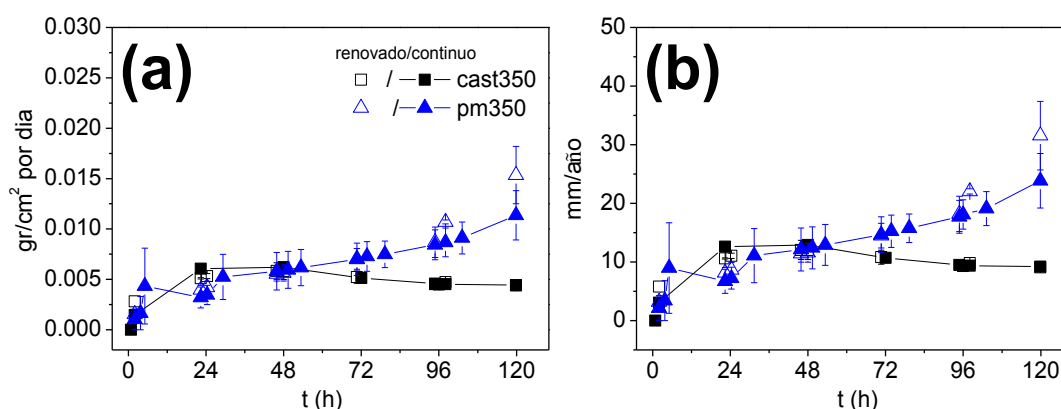


Figura 4.87. Velocidades de corrosión en la solución de PBS de las dos aleaciones WZ21, calculadas a partir del volumen de hidrógeno desprendido. (a) Expresada en gramos por día normalizado por la superficie expuesta de la muestra y (b) velocidad de corrosión en mm/año.

El análisis de la capa de corrosión en su superficie se realizó con el fin de identificar los nuevos productos formados, además del $Mg(OH)_2$. La morfología de los productos de corrosión identificados en la superficie de las capas generadas sobre las dos aleaciones WZ21 se presenta en las micrografías de la Figura 4.88. Se distinguen diferentes tipos de morfología: (i) una primera de escamas puntiagudas (Figura 4.88a), menos prominentes en las partículas formadas en los ensayos con cambio de solución (Figura 4.88b), (ii) otra en forma de flor formada por paralelepípedos agrupados con una sección cuadrada (Figura 4.88c), y (iii) acículas o placas de gran longitud (Figura 4.88d). Los resultados de los microanálisis (Tabla 4.XXXIV) demuestran que la composición de las primeras coincide con la de fosfatos de magnesio $Mg_3(PO_4)_2$, en los que una parte del magnesio es remplazada por sodio y/o potasio. Para los productos con morfología en flor o roseta, la composición se ajusta a la del $Mg(OH)_2$. Las placas son fosfatos en los que la concentración de sodio y magnesio es mayor.

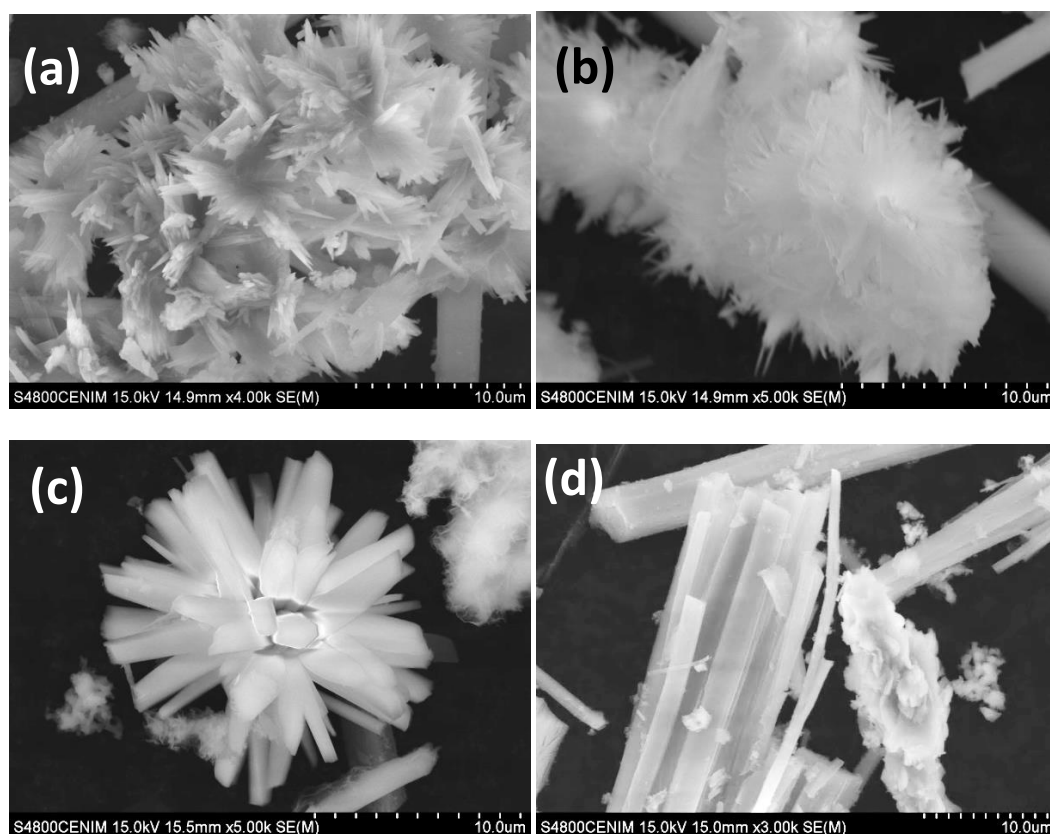


Figura 4.88. Detalle de los productos de corrosión formados en la superficie de la aleación WZ21 colada y extruida tras una inmersión en la solución de PBS 120 h (a) Morfología a modo de escamas generada en los ensayos continuos, (b) morfología a modo de escamas generada en los ensayos con solución renovada, (c) morfología en flor o roseta y (d) placas de fosfato ricas en sodio y potasio.

Tabla 4.XXXIV. Microanálisis de EDS de los productos de corrosión generados sobre la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C tras ser sumergida 120 h en la disolución de PBS.

	O (%at)	Na (%at)	Mg (%at)	P (%at)	K (%at)
Figura 4.88 (a)	55.0	2.14	15.8	26.3	0.7
Figura 4.88 (c)	72.3	-	14.4	13.3	-
Figura 4.88 (d)	60.1	5.4	13.0	15.9	5.7

Dado que el volumen de hidrógeno liberado de la aleación WZ21 colada y extruida es similar en los ensayos continuos o con renovación de la disolución, y que la naturaleza de los productos generados es la misma a pesar de los pequeños cambios morfológicos que existen, el estudio de la sección transversal de la capa de corrosión se ha llevado a cabo en muestras sometidas a ensayos continuos, lo que además permite establecer comparaciones con las capas generadas en la solución de NaCl 0.1 M. De forma análoga a la descrita para la solución de NaCl, el frente de corrosión avanza por la matriz de magnesio, quedando embebidas y sin corroer las partículas de segunda fase (Figura 4.89a). La profundidad de la capa no es uniforme, variando el espesor de la penetración

de unas zonas a otras. Generalmente, la corrosión penetra más profundamente en aquellas regiones donde se concentran un mayor número de partículas gruesas de segundas fases (Figura 4.89b). Puntualmente aparece zonas aisladas en que el ataque adopta un aspecto globular (Figura 4.89c,d). Los microanálisis realizados a lo largo de todo el espesor de la capa (Tabla 4.XXXV) demuestran que la capa está constituida por $\text{Mg}(\text{OH})_2$, con cantidades mínimas de sodio y fósforo. En cambio, sí que se identificó cloro en la capa, concentrado en la parte externa en contacto con la solución y dentro de la aleación en las zonas de ataque profundo con morfología globular. Los resultados microanalíticos indican que el cinc y el itrio no se incorporan a la capa de corrosión.

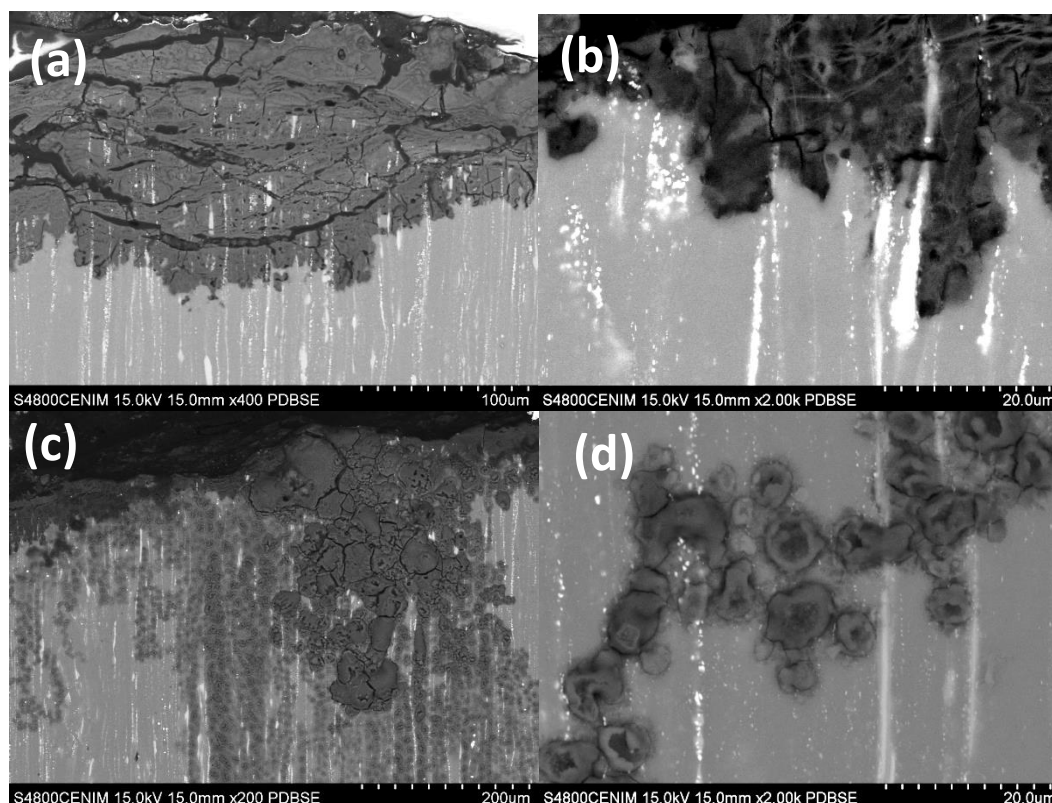


Figura 4.89. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C tras su inmersión en PBS durante 120 horas (a)

Vista general mostrando el avance del frente de corrosión por la fase magnesio, (b) detalle de las fases embebidas en la capa de corrosión, (c) región de la capa con aspecto globular y (d) detalle de la progresión de la capa con aspecto globular en la aleación.

Tabla 4.XXXV. Microanálisis por EDS obtenidos en diferentes puntos de la capa a través de su espesor después de 120 h de inmersión de la aleación WZ21 colada y extruida en la solución PBS.

	O (%at)	Na (%at)	Mg (%at)	P (%at)	Cl (%at)	Zn (%at)	Y (%at)
1-Zona externa	71.4	-	27.5	-	1.1	-	-
2-Zona intermedia	66.7	0.3	34.7	0.3	-	-	-
3-Zona interna	63.6	0.8	33.4	0.4	0.2	0.7	0.8
Ataque globular (Figura 4.89 d)	67.4	-	32.0	-	0.6	-	-

Los productos de corrosión identificados en el material PM son idénticos a los encontrados en la aleación colada y extruida (ver Figura 4.88). La sección transversal de la Figura 4.90, correspondiente a la muestra sometida a una exposición continua, revela el desarrollo de enormes picaduras que implican una gran pérdida de la matriz metálica en el curso del ensayo (Figura 4.90a). En comparación con la aleación colada y extruida, el frente de corrosión, en las regiones que no sufren picaduras, es más plano y uniforme (Figura 4.901b). Los microanálisis por EDS (Tabla 4.XXXVI) son similares a los de la capa de $Mg(OH)_2$ formada en la muestra colada y extruida, aunque con una concentración algo superior de cinc, hasta 0.8 at. %, que en el caso de la zona interna, al aparecer junto con el itrio, podrían ser la contribución de las pequeñas partículas de segundas fases embebidas en la capa de corrosión.

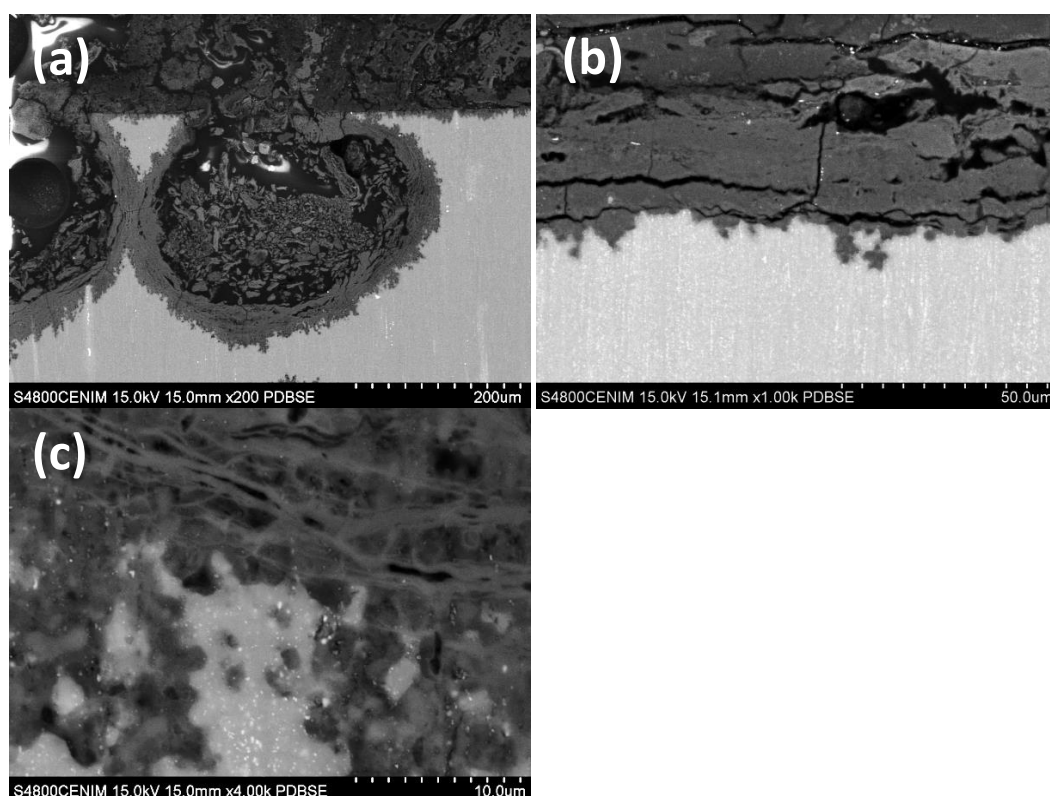


Figura 4.90. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación WZ21 PM extruida a 350 °C tras ser sumergida 120 h en la solución PBS. (a) Picaduras locales en la aleación, (b) visión general de la capa generada en las regiones de corrosión uniforme y (c) detalle de las segundas fases embebidas en la capa de corrosión.

Tabla 4.XXXVI. Microanálisis por EDS de diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada en la aleación WZ21 PM extruido a 350 °C tras ser sumergida 120 horas en la solución PBS.

	O (%at)	Na (%at)	Mg (%at)	P (%at)	Cl (%at)	Zn (%at)	Y (%at)
1-Zona externa	65.0	1.1	33.6	0.3	-	-	-
2-Zona intermedia	61.4	0.4	37.0	0.3	-	0.8	-
3-Zona interna	64.8	0.6	33.0	0.5	0.2	0.4	0.5

El espectro de difracción de rayos X de la Figura 4.91 sobre los residuos de corrosión de la muestra WZ21 colada y extruida confirma la presencia de las especies $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y fosfatos de magnesio $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, muy probablemente conteniendo ciertas cantidades de sodio y potasio. Dada la similitud entre los patrones de difracción de los fosfatos en que una parte del magnesio es remplazado por sodio y potasio ($(\text{Na},\text{K})\text{MgPO}_4$, $(\text{Na},\text{K})\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$, $(\text{Na},\text{K})_2\text{MgP}_2\text{O}_7$, $(\text{Na},\text{K})_4\text{MgP}_2\text{O}_7$), no se ha podido precisar su estequiometría. De acuerdo con los resultados de los microanálisis por EDS de los fosfatos, es muy probable que dicho fosfato corresponda a $(\text{Na},\text{K})\text{MgPO}_4$.

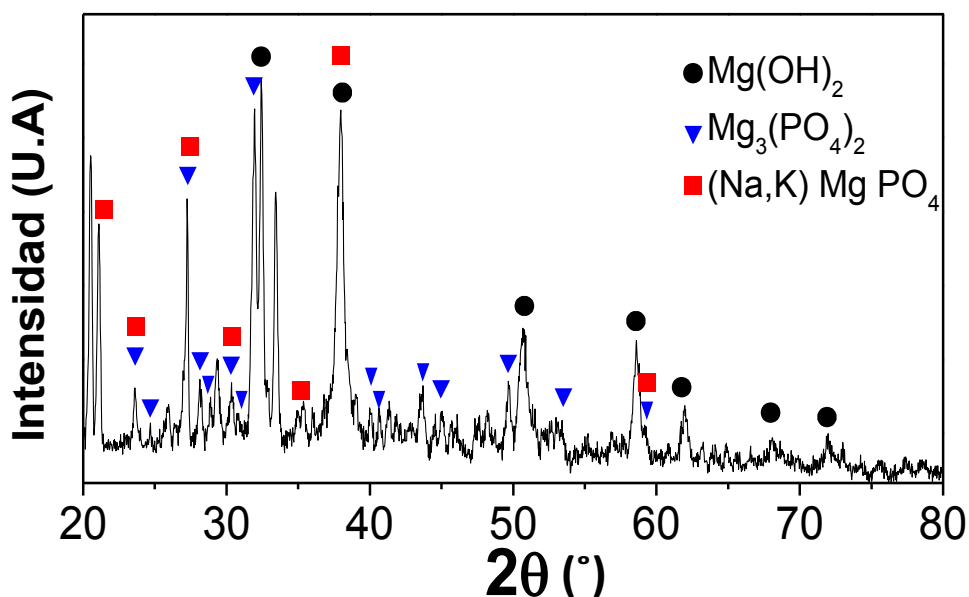


Figura 4.91. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión generados sobre la muestra WZ21 colada y extruida tras ser sumergida 48 h en la solución de PBS. Los productos se recogieron por filtrado de la solución.

Las curvas de polarización de ambas aleaciones WZ21 sumergidas en la solución de PBS se representan en la Figura 4.92. En ambos materiales, la corrosión está controlada por activación al inicio (pendientes de Tafel) y por concentración en la parte final de las ramas, cuando ya presentan un carácter asintótico. Después de 48 horas de corrosión, las ramas anódicas experimentan cambios muy relevantes ya que disminuyen notablemente sus pendientes, y por consiguiente, se reduce la densidad de corrosión (i_{corr}). Además, para ambas aleaciones dicha mejora en el comportamiento de la corrosión va acompañada de un aumento de R_p (Tabla 4.XXXVII), especialmente acusado en la aleación pulvimetalúrgica. Los valores de i_{corr} obtenidos a través de las curvas de polarización muestran una disminución tras ser sumergidas 48 horas (Tabla 4.XXXVIII), con valores muy similares para ambas rutas de fabricación, aunque muestran la problemática ya observada en NaCl de que las ramas corten en diferentes i_{corr} para los cálculos a 100 mV de OCP, lo que indica la influencia mutua de las semireacciones (para esta aleación en todas las medidas). Los valores de la constante B oscilan entre 45 y 56 mV, menos que para NaCl, pero aun así confirma la incertidumbre de ésta técnica. En efecto, si se compara la velocidad de corrosión determinada a partir de las curvas de desprendimiento de hidrógeno después de 48 horas, ésta duplica la estimada a partir de los ensayos de polarización (12 frente a 6 mm/año). Esta gran discrepancia también se observó y comentó en las muestras corroídas en la solución de NaCl.

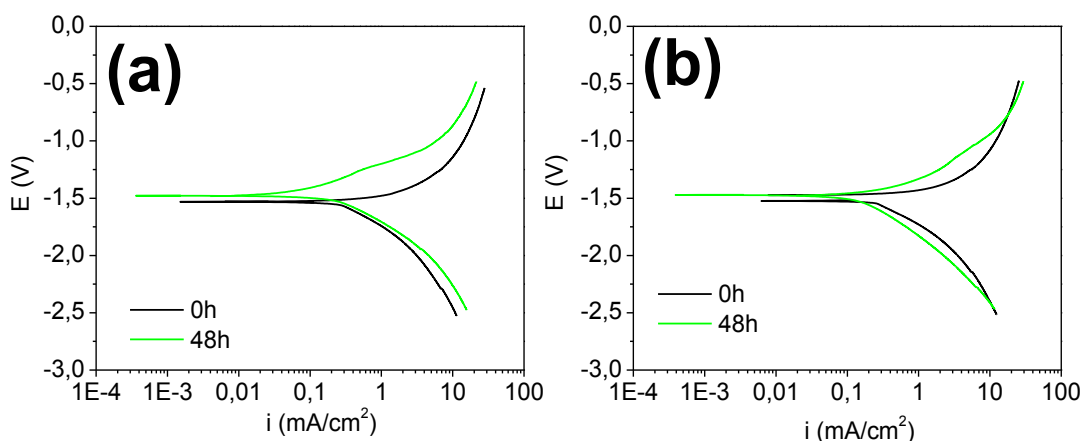


Figura 4.92. Curvas de polarización del material desnudo y de la aleación sumergida 48 h en la disolución de PBS. (a) Aleación WZ21colada y extruida a 350°C y (b) aleación PM extruida a 300°C.

Tabla 4.XXXVII. Valores de OCP y R_p de la aleación WZ21 obtenida por distintas rutas antes de efectuar los ensayos de polarización en PBS del material desnudo y la aleación sumergida 48 horas.

	OCP (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Anódica / Catódica
Colado y extruido a 350 °C		
0 h	-1539.2	89.6 / 120.8
48 h	-1491.0	163.1 / 230.2
PM extruido a 300 °C		
0 h	-1500.5	45.7 / 70.1
48 h	-1473.0	302.5 / 401.87

Tabla 4.XXXVIII. Valores de la constante B, densidad de corrosión, y velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de la aleación WZ21 procesada por distintas rutas en el material desnudo y tras una inmersión de 48 h en la disolución de PBS. (*) diferentes i_{corr} para la rama anódica y para la rama catódica.

	B (mV)	I_{corr} (mA/cm^2)	P_i (mm/año)
Colado y extruido a 350 °C			
0 h	56.4	0.36(*)	8.1
48 h	44.5	0.11(*)	2.4
PM extruido a 300 °C			
0 h	54.8	0.30(*)	6.9
48 h	49.1	0.13(*)	2.9

La evolución de los valores de potencial en circuito abierto (OCP) y de la resistencia a la polarización (R_p) hasta inmersiones de 96 horas en la solución de PBS sin renovación se presenta en la Figura 4.93. La tendencia de la OCP de la aleación colada y extruida es aumentar rápidamente en las primeras horas, para después estabilizarse y comenzar de nuevo a crecer para exposiciones superiores a 72 horas. En el caso de la aleación PM el comportamiento es totalmente opuesto en las etapas iniciales. Así la OCP disminuye ligeramente en las primeras 10 horas de corrosión, momento a partir del cual se estabiliza. La OCP se mantiene estable hasta unas 72 horas y después comienza lentamente a subir. Los valores de R_p para ambas aleaciones crecen rápidamente en las primeras horas de inmersión, para luego tender hacia un valor estacionario. El valor de la R_p del material PM se mantiene siempre por encima del valor correspondiente al material colado y extruido.

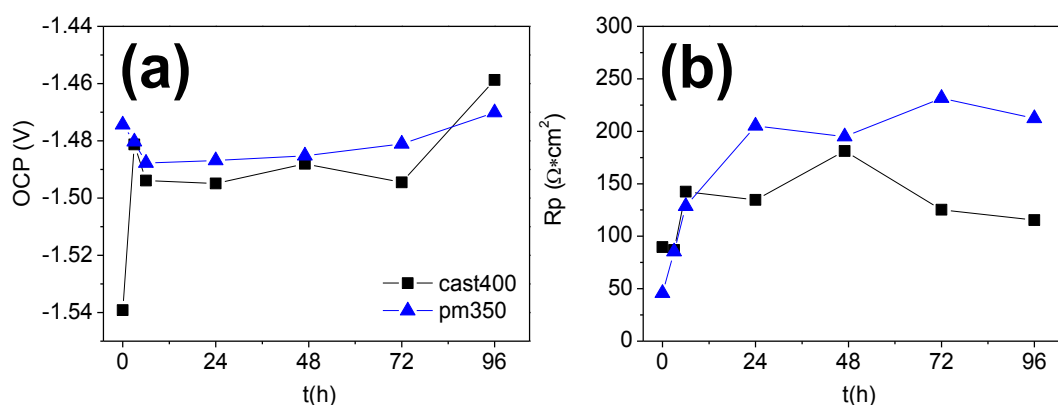


Figura 4.93. Influencia del procesado de la aleación WZ21 en la evolución de OCP (a) y R_p (b) con el tiempo de inmersión en la solución PBS.

El seguimiento del valor de la R_p se realizó también mediante medidas de espectroscopía de impedancia. Los diagramas de Nyquist se representan con diferentes escalas en los ejes con el fin de poder visualizar fácilmente las curvas. Los resultados de la Figura 4.94a revelan semicírculos cerrados, con un ligero efecto inductivo en la región de altas frecuencias (parte final de las curvas) atribuido a ruido del equipo. En el diagrama de Bode para el módulo de la impedancia (Figura 4.94b) se comprueba una caída óhmica (R_Ω) en torno a 50Ω a altas frecuencias. La R_p aumenta ligeramente hasta inmersiones de 47 horas. Este tiempo supone un punto de inflexión en que la R_p tiende a bajar hasta alcanzar valores cercanos a los del material desnudo. La variación del ángulo en el gráfico de Bode de la Figura 4.94c indica una única constante de tiempos, por lo que se emplea un circuito equivalente de Randles para ajustar el comportamiento de la aleación sumergida (ver Tabla 4.XXXIX). La comparación de la Figura 4.94d entre los valores de R_p obtenidos en DC (ver Figura 4.93b) frente a los valores del ajuste de las curvas en AC evidencian una pequeña diferencia que no alcanza el valor de la R_Ω calculada por el ajuste, si bien queda dentro del margen de error cometido en las medidas. La R_p evoluciona con una tendencia parabólica con el tiempo de inmersión, alcanzando el máximo valor a las 47 horas de inmersión.

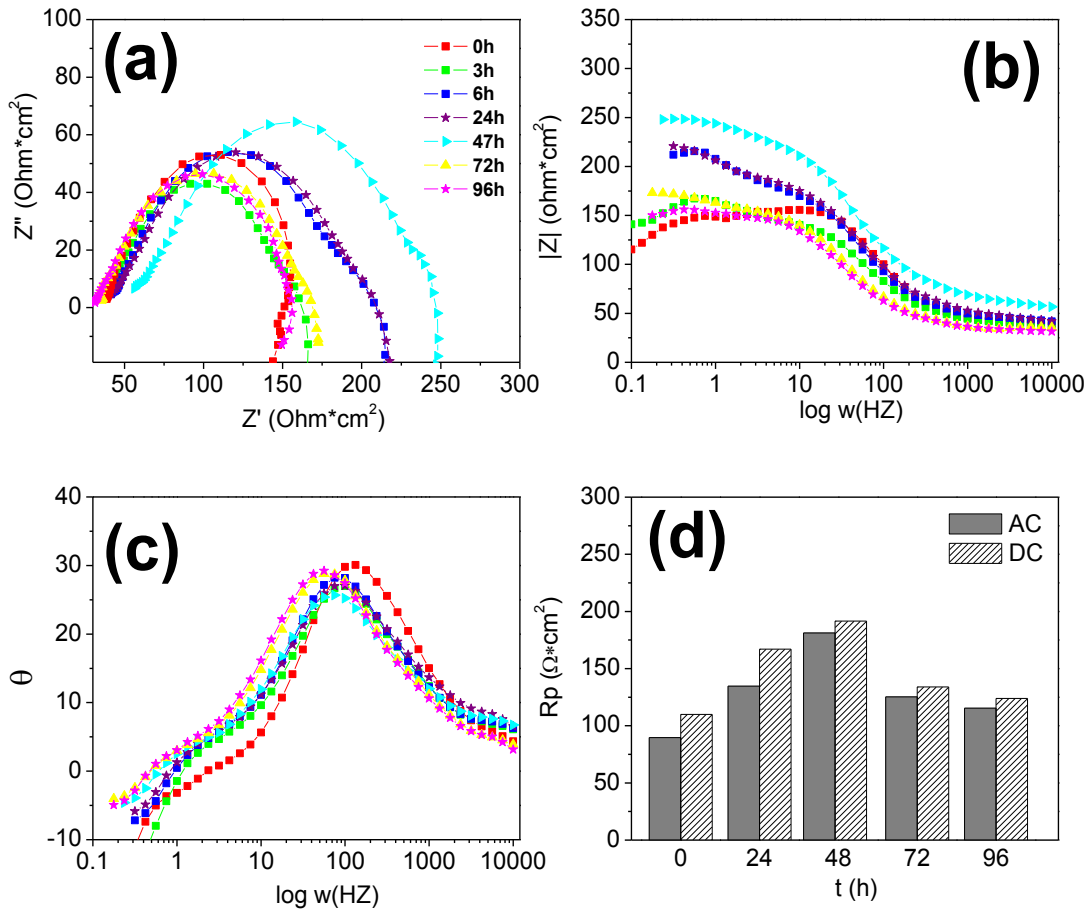
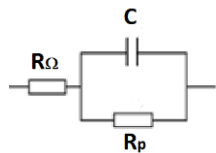


Figura 4.94. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución PBS. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XXXIX. Constantes de ajuste del circuito equivalente de Randles de la aleación WZ21 colada y extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución PBS.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	42.11	109.94	1.68E-05
3	37.97	119.81	1.02E-04
6	42.59	162.39	1.15E-04
24	42.73	166.97	1.30E-04
47	57.96	191.59	1.16E-04
72	34.26	134.06	1.49E-04
96	32.56	123.95	1.55E-04



La aleación WZ21 PM se estudió por espectrometría de impedancia de forma análoga a la colada y extruida (Figura 4.95). Los semicírculos del diagrama de Nyquist (Figura 4.95a) muestran un incremento paulatino del diámetro con el tiempo de inmersión hasta alcanzar un máximo a las 24 horas. Para tiempos de exposición más prolongados, el diámetro disminuye progresivamente con el tiempo de corrosión. Esta variación se refleja en la variación del módulo de la impedancia (Figura 4.95b), que aumenta notablemente durante las primeras horas de inmersión. La R_{Ω} obtenida es similar a la de la aleación colada y extruida, resultado lógico dada la idéntica posición y naturaleza de los electrodos. Es preciso mencionar que, aunque en los semicírculos se observe a partir de las 24 horas un ligero efecto capacitivo antes del inductivo (muesca a altas frecuencias) su magnitud es irrelevante, tal y como confirma las curvas de variación del ángulo (Figura 4.95c). Por tanto, las curvas de la aleación PM se ajustan de nuevo a un circuito equivalente de Randles, al igual que para la aleación colada y extruida (Tabla 4.XL). Sin embargo, los valores del ajuste de la R_p en comparación con los obtenidos en DC en las muestras sumergidas 24 y 47 h son mayores, lo cual no concuerda con la sustracción del valor de R_{Ω} , lo que se atribuye a la dispersión en el ajuste, pero dentro del factor de error 2 considerado.

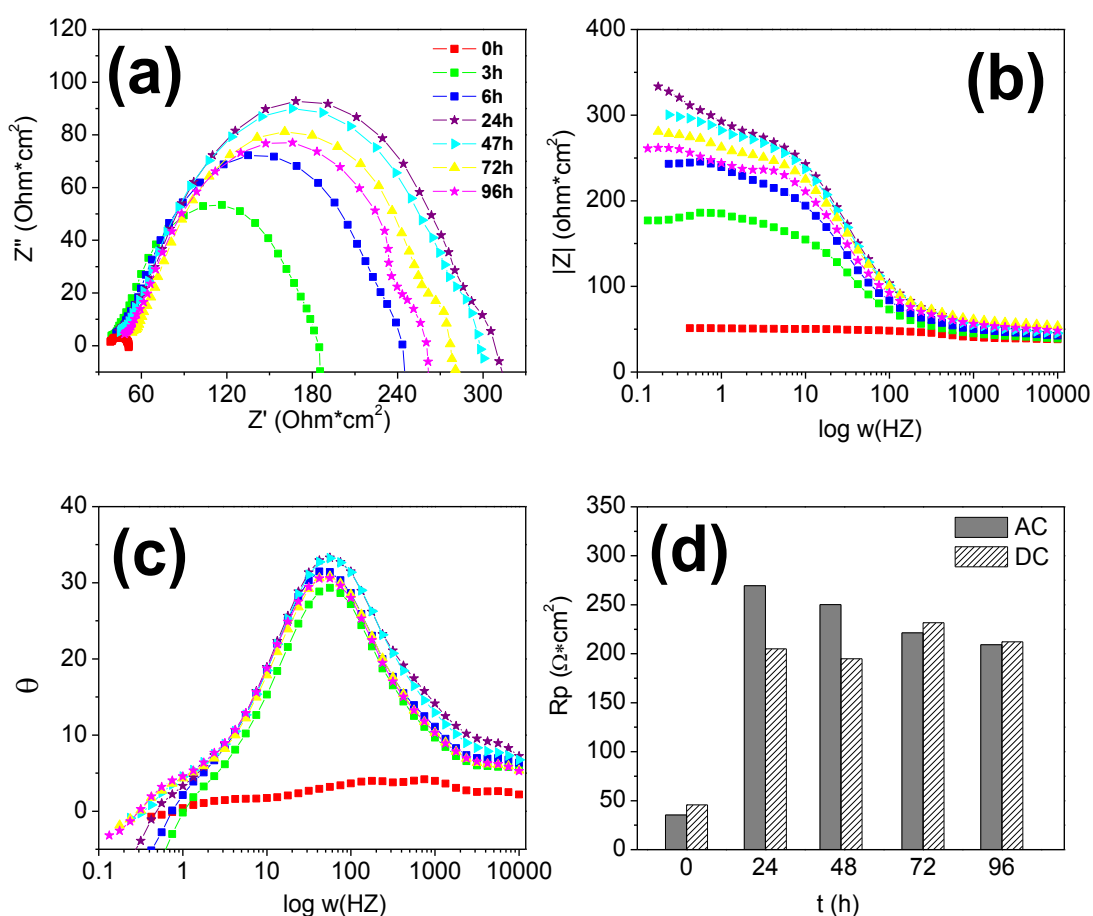
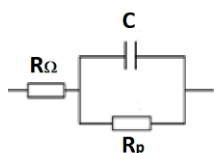


Figura 4.95. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ21 PM extruida a 300 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución PBS. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XL. Constantes de ajuste del circuito equivalente de Randles de la aleación WZ21 PM extruida a 300 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución PBS.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	81.50	35.31	1.24E-03
3	41.13	141.34	1.20E-04
6	44.91	199.33	1.23E-04
24	46.69	269.52	1.13E-04
47	47.35	250.25	1.04E-04
72	55.46	221.30	1.04E-04
96	50.57	209.18	1.16E-04



La Figura 4.96 recopila la evolución tanto del valor de la R_p en el circuito equivalente (AC) como de la densidad de corrosión (i_{corr}) calculada con una constante B de 26 mV (factor de error de 2), además de la OCP como referencia.

La R_p de la aleación PM es mayor que la R_p de la aleación colada y extruida a partir de 6 horas de inmersión. Después de 24 horas ambas aleaciones muestran una tendencia a la estabilización en sus respectivas R_p . La i_{corr} disminuye en ambos materiales desde el comienzo de la corrosión hasta estabilizarse a partir de 24 horas, hasta las 96 horas en 0.21 (4.8 mm/año) y 0.12 (2.7 mm/año) para la aleación colada y extruida y PM, respectivamente. Estos valores son notablemente inferiores a los obtenidos en liberación de hidrógeno para el mismo tiempo de inmersión de 96 horas, con 18.2 y 39.7 mm/año, respectivamente.

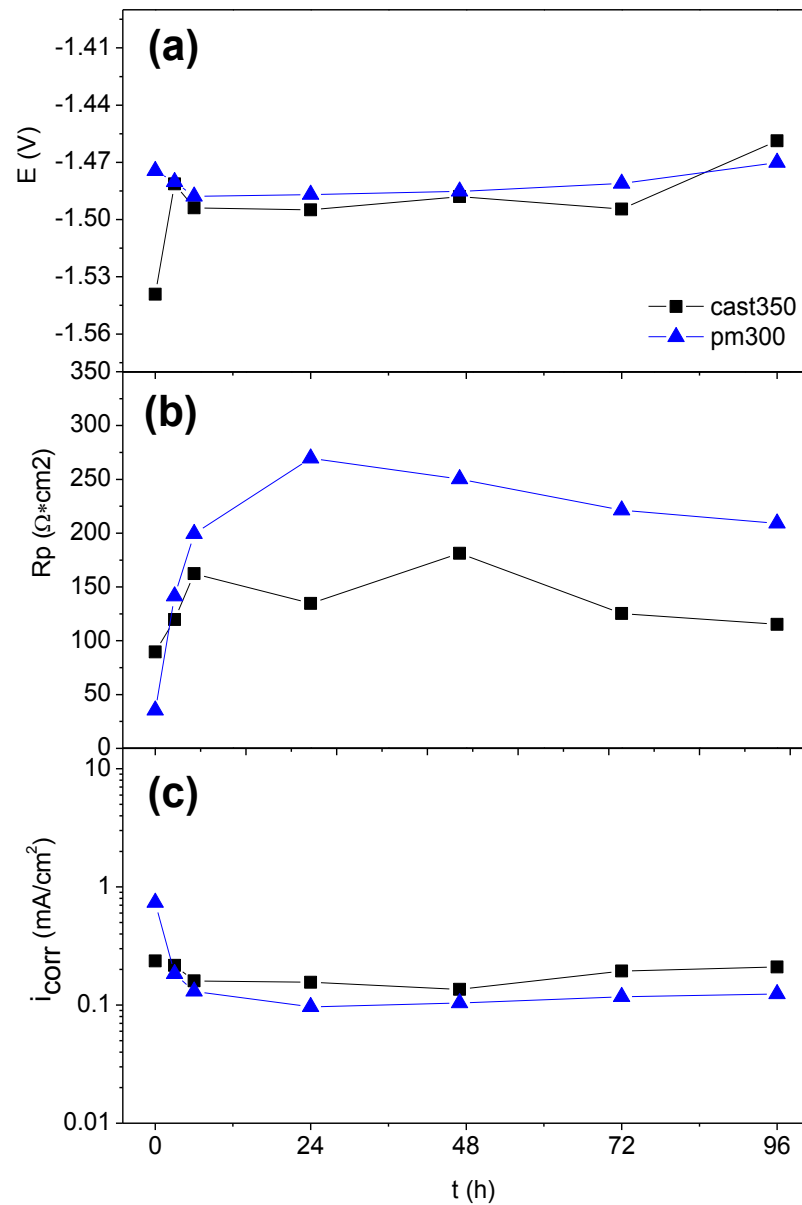


Figura 4.96. Resumen de los resultados de espectroscopía de impedancia en muestras sumergidas en la solución de PBS en muestras de la aleación WZ21 procesada por distintas rutas. (a) OCP, (b) R_p del circuito equivalente y (c) i_{corr} para $B=26$ mV.

Aleación WZ31

El comportamiento de las dos aleaciones WZ31, evaluado mediante el volumen de hidrógeno desprendido al ser sumergidas en la disolución de PBS durante 120 horas, se presenta en la Figura 4.97. En los ensayos en continuo, el volumen de hidrógeno de la aleación PM es inferior al de la aleación colada y extruida. En los ensayos con renovación de la disolución, sin embargo, el menor burbujeo corresponde curiosamente a la aleación colada y extruida, con valores ligeramente inferiores a los de la aleación PM. Tal discrepancia se asocia a la dispersión de resultados para las muestras coladas, tal como indica el mayor tamaño de las barras de error en los ensayos continuos. La variación de pH con el tiempo de inmersión presenta un pronunciado incremento en las primeras 24 horas de corrosión, para posteriormente continuar creciendo pero mucho más lentamente. La renovación de la solución provoca la caída drástica de pH en el momento del cambio, para después subir rápidamente pero sin llegar a alcanzar los valores previos al cambio.

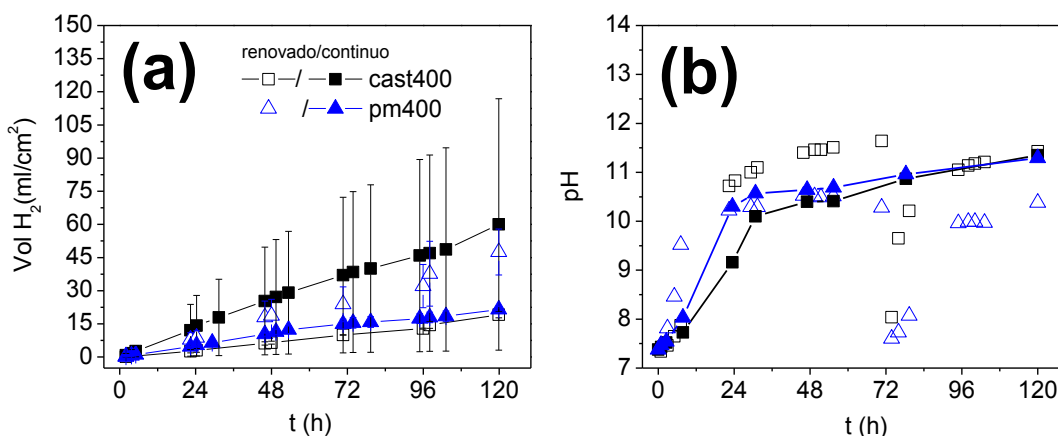


Figura 4.97. Evolución libre de H₂ (a) y variación del pH (b) de las aleaciones WZ31 procesadas por diferentes rutas tras ser sumergidas en la solución de PBS

La Figura 4.98 presenta la velocidad de corrosión de ambas aleaciones expresadas en términos de pérdida de masa y de penetración, determinadas a partir de los resultados de desprendimiento de hidrógeno. Ambas aleaciones poseen una tendencia similar, donde la velocidad de corrosión tiende a aumentar ligeramente en las primeras 10 horas de inmersión, para posteriormente alcanzar un valor estacionario que se mantiene prácticamente en el transcurso de toda la corrosión. De forma análoga a los resultados de liberación de hidrógeno, la velocidad de corrosión de los ensayos continuos es menor para la aleación PM, 9 frente a los 25 mm/año de la aleación colada y extruida.

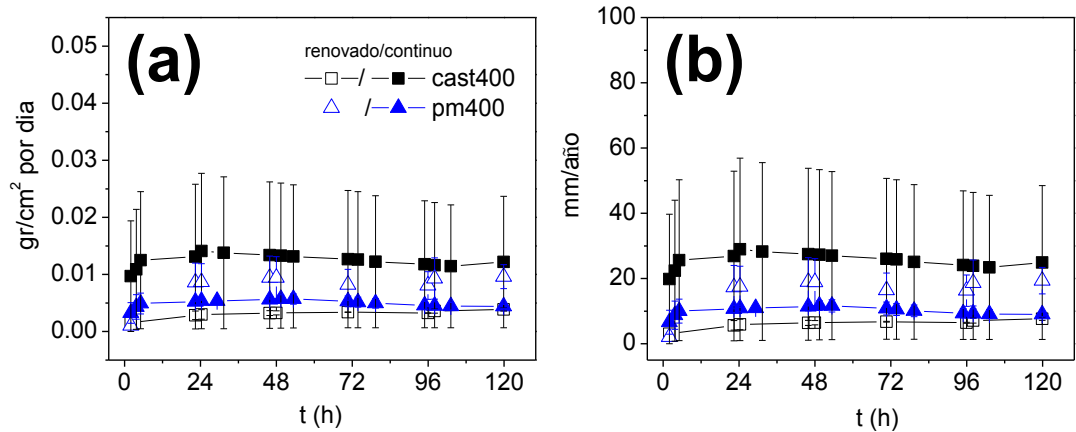


Figura 4.98. Velocidades de corrosión en la solución de PBS de las dos aleaciones WZ31, calculadas a partir del volumen de hidrógeno desprendido. (a) Expresada en gramos por día normalizado por la superficie expuesta de la muestra y (b) velocidad de corrosión en mm/año.

Los productos de corrosión formados en la superficie de la aleación WZ31 sumergida en PBS son similares a los encontrados anteriormente en la aleación WZ21 (ver Figura 4.88). Las imágenes de electrones retrodispersados de la Figura 4.99 muestran distintas microfotografías de las secciones transversales de la capa generada sobre la aleación colada y extruida después de 120 horas de inmersión en la disolución de PBS. Se comprueba cómo el frente de corrosión avanza dentro del material a lo largo de la fase magnesio, embebiendo a su paso las partículas de segunda fase que encuentra en su camino hacia el interior. Se distinguen zonas del material atacadas severamente, que aparecen como enormes picaduras y, entre ellas, regiones donde el ataque es mucho más leve e incluso inexistente (superficie horizontal inicial).

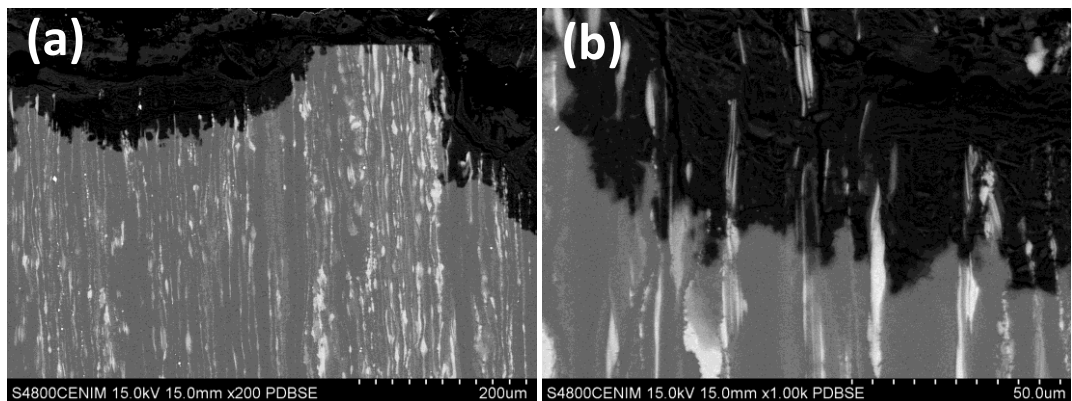


Figura 4.99. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación WZ31 colada y extruida a 400 °C tras su inmersión en la solución de PBS durante 120 h (a) Vista general del frente de corrosión, y (b) detalle de las fases embebidas dentro de la capa de corrosión.

En comparación, la aleación PM (Figura 4.100) presenta un frente de corrosión más uniforme, en que las segundas fases quedan igualmente embebidas en la capa de corrosión, e incluso pequeñas regiones de la aleación tal y como señalan las flechas de la Figura 4.100a.

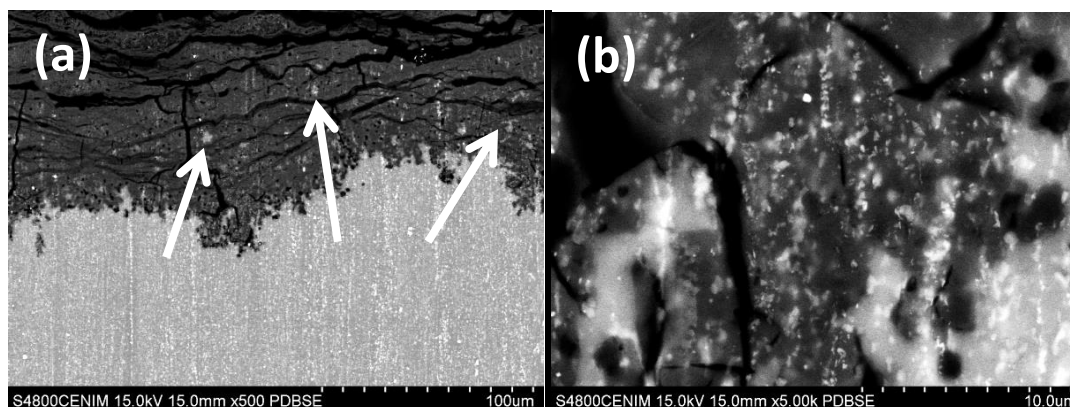


Figura 4.100. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación WZ31 PM extruida a 400 °C tras su inmersión en la solución de PBS durante 120 h (a) Vista general del frente de corrosión y (b) detalle de las segundas fases embebidas dentro de la capa de corrosión.

Los microanálisis (Tabla 4.XLI) confirman la presencia de un 1-2 %at de sodio en las capas de corrosión de ambas aleaciones. Sin embargo, los porcentajes de fósforo son muy bajos y el cloro apenas se detecta, salvo en el frente de corrosión de la aleación colada y extruida.

Tabla 4.XLI. Microanálisis de EDS en diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada en la aleación WZ31 obtenida por distintas rutas tras ser sumergida 120 h en la disolución de PBS.

	O (%at)	Na (%at)	Mg (%at)	P (%at)	Cl (%at)	Y (%at)
Colada y extruida a 400 °C						
1-Zona externa	66.1	0.3	32.7	0.6	-	-
2-Zona intermedia	62.7	1.0	34.0	2.0	0.3	-
3-Zona interna	63.7	1.8	27.6	4.4	2.44	-
PM extruida a 400 °C						
1-Zona externa	67.8	1.1	30.2	0.8	0.1	-
2-Zona intermedia	69.2	1.5	28.1	1.0	0.2	-
3-Zona interna	30.2	0.1	68.6	0.3	-	0.9

El espectro de difracción de rayos X de la aleación WZ31 sumergida en PBS (Figura 4.101) es similar al comentado para la aleación WZ21.

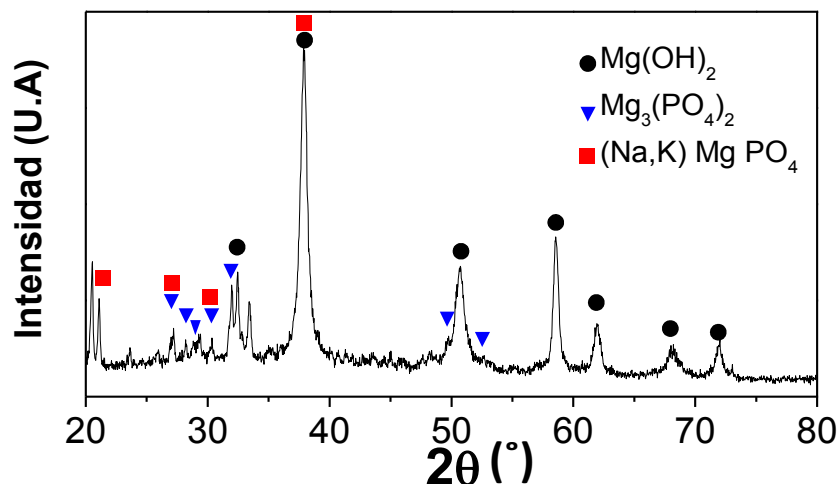


Figura 4. 101. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión generados sobre la muestra WZ31 PM tras ser sumergida 48 h en la disolución de PBS. Los productos se recogieron por filtrado de la solución.

Las curvas de polarización en PBS para la aleación WZ31 obtenida por las dos rutas de procesado se muestran en la Figura 4.102. Ambas aleaciones presentan un control combinado por activación y por concentración. Después de 48 horas de inmersión, las curvas de la aleación colada y extruida no experimentan modificaciones significativas respecto a las curvas del material desnudo. Por el contrario, en el caso de la aleación PM la rama anódica se desplaza hacia la izquierda, es decir hacia menores densidades de corriente. Esta mejora queda reflejada también en el aumento sustancial del valor de su R_p (Tabla 4.XLII).

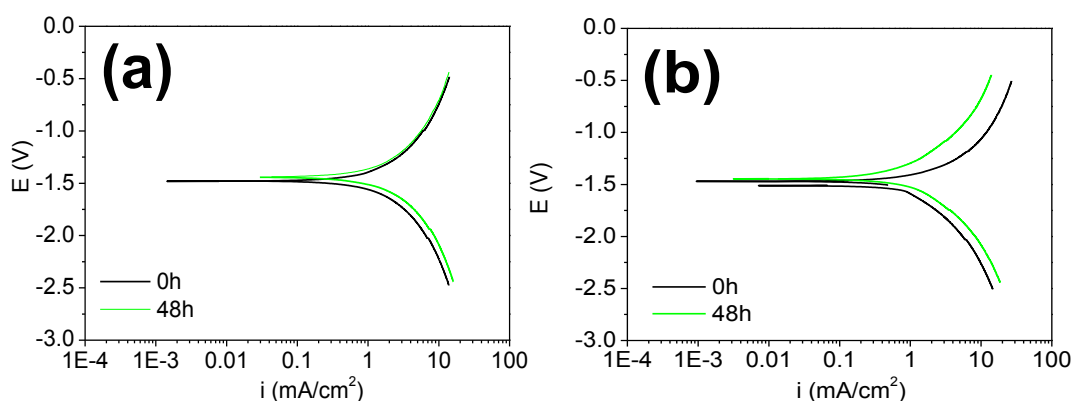


Figura 4.102. Curvas de polarización del material desnudo y de la aleación sumergida 48 h en la solución PBS. (a) Aleación WZ31 colada y extruida a 400°C y (b) aleación WZ31 PM extruida a 350°C.

Tabla 4.XLII. Valores de OCP y R_p de la aleación WZ31 obtenida por distintas rutas antes de efectuar los ensayos de polarización en PBS del material desnudo y la aleación sumergida 48 h.

	OCP (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Anódica / Catódica
Colado y extruido a 350 °C		
0 h	-1500.5	65.13 / 68.01
48 h	-1473.0	54.06 / 30.64
PM extruido a 300 °C		
0 h	-1506.1	57.20 / 58.10
48 h	-1446.9	206.78 / 91.13

Los valores de densidad de corriente calculados a partir de las curvas de polarización anteriores (Tabla 4.XLIII) muestran menores valores para la aleación PM, incluso con una ligera disminución tras 48 horas de inmersión, mientras que la aleación colada y extruida sufre un leve incremento. Por tanto, los valores de velocidad de corrosión (P_i) a las 48 horas difieren significativamente dependiendo de la ruta de procesado: 7.5 frente a 22.3 mm/año para PM y colada y extruida, respectivamente. Es preciso destacar que estos resultados concuerdan bastante bien con las velocidades de corrosión determinadas a partir de las curvas de liberación de hidrógeno (9 y 25 mm/año, respectivamente). El valor de la constante B se sitúa en torno a 45 mV, con una única medida fuera de rango, lo que contrasta con los 55 mV obtenidos anteriormente en NaCl.

Tabla 4.XLIII. Valores de la constante B, densidad de corrosión, y velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de la aleación WZ31 procesada por distintas rutas en el material desnudo y tras una inmersión de 48 h en la disolución de PBS.

	B (mV)	I_{corr} (mA/cm^2)	P_i (mm/año)
Colado y extruido a 350 °C			
0 h	60.0	0.77	17.6
48 h	45.3	0.97	22.3
PM extruido a 300 °C			
0 h	44.3	0.47	10.7
48 h	46.1	0.33	7.5

El estudio del comportamiento del OCP y de la R_p de la aleación WZ31 sumergida en continuo en la disolución de PBS se ilustra en la Figura 4.103. El valor de OCP aumenta rápidamente durante las primeras 10 horas de inmersión hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Los valores de OCP de la aleación PM son tan solo alrededor de 0.02 V superiores a los de la aleación colada y extruida. También la R_p es mayor en el material PM, si bien se aprecian oscilaciones en el curso de la corrosión. El comportamiento es diferente en la aleación colada y extruida, ya que la R_p permanece prácticamente constante a lo largo de toda la exposición.

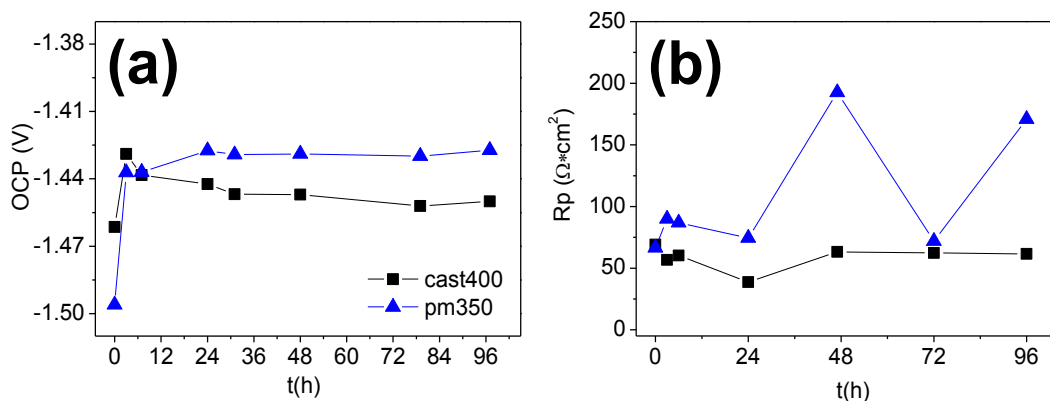


Figura 4.103. Influencia del procesamiento de la aleación WZ31 en la evolución de OCP (a) y R_p (b) con el tiempo de inmersión en la solución de PBS.

Las curvas de Nyquist resultantes de los ensayos de espectroscopía de impedancia de la aleación colada y extruida se presentan en la Figura 4.104a. Las curvas son parecidas a las de la aleación WZ21 y se caracterizan por semicírculos cerrados (con diferentes escalas en los ejes para visualizarlas), con un pequeño efecto inductivo a altas frecuencias atribuible al equipo de medida. Inicialmente el diámetro del semicírculo tiende a disminuir levemente, alcanzando un mínimo a las 24 horas de inmersión. Desde ese momento aumenta hasta aproximarse a los valores del material desnudo, tal y como se comprueba en el diagrama de Bode para el módulo de la impedancia de la Figura 4.104b. A partir de las 47 horas de inmersión en el gráfico de Bode para el ángulo se observa una nueva constante de tiempos a altas frecuencias, proveniente de la caída óhmica (R_Ω) y no atribuible a la aleación (Figura 4.104c).

De acuerdo con estos resultados, se puede conseguir un buen ajuste considerando el circuito equivalente de Randles (ver Tabla 4.XLIV). La Figura 4.104d compara los valores de R_p obtenidos en DC (ver Figura 4.103b) con los del ajuste en AC. La diferencia de valores se atribuye a la contribución de la caída óhmica (R_Ω) en DC. Igualmente se comprueba que la R_p tiende a disminuir hasta alcanzar un mínimo tras 24 horas de inmersión, para después comenzar paulatinamente a crecer.

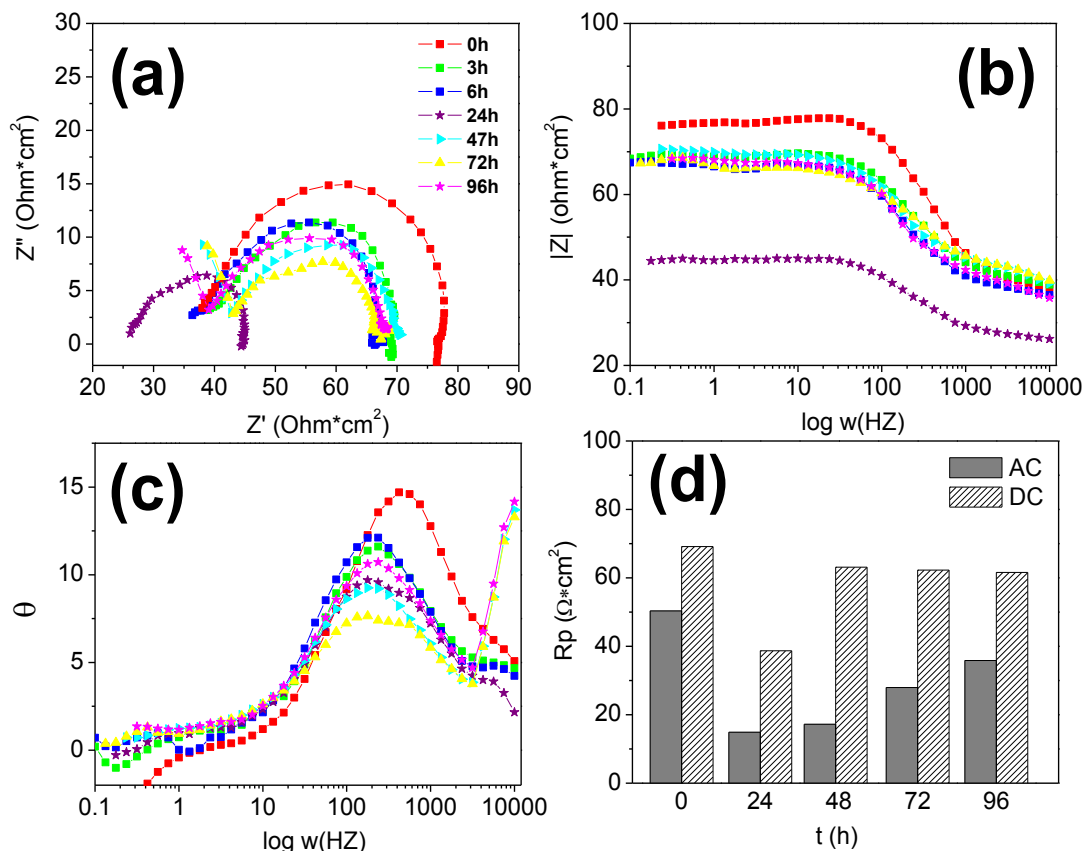
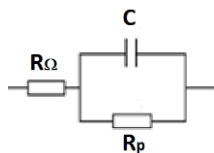


Figura 4.104. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ31 colada y extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la disolución de PBS. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XLIV. Constantes de ajuste del circuito equivalente de Randles de la aleación WZ31 colada y extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución de PBS.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	37.97	39.75	4.06E-05
3	39.29	30.57	1.00E-04
6	36.99	30.57	1.14E-04
24	26.42	18.81	1.82E-04
47	39.70	31.26	2.78E-04
72	38.39	29.88	4.04E-04
96	35.66	33.54	2.50E-04



El comportamiento de la impedancia para la aleación WZ31 PM sumergida en PBS se muestra en la Figura 4.105. El diámetro del semicírculo (observado a diferentes escalas en los ejes) se duplica prácticamente en las 6 primeras horas de inmersión, variando irregularmente, con caídas y subidas alternativas, durante exposiciones más prolongadas. La evolución del ángulo es muy similar independientemente del tiempo de inmersión, mostrando sólo una ligera modificación tras la inmersión de 72 horas. Para este tiempo de corrosión se aprecia un incremento apreciable del ángulo a altas frecuencias que está relacionado con el bucle de la caída óhmica. No obstante, las nuevas constantes de tiempo capacitivas para las muestras sumergidas 47 y 96 horas son suficientemente significativas como para ajustar su comportamiento a un circuito equivalente de doble capa de carácter no protector, en vez del clásico circuito equivalente de Randles empleado para los demás tiempos de inmersión (Tabla 4.XLV). La comparativa entre los valores de R_p obtenidos por el empleo de estos ajustes frente a los medidos previamente en DC (ver Figura 4.103) demuestra una mayor estabilidad al eliminarse la contribución de la caída óhmica (R_Ω).

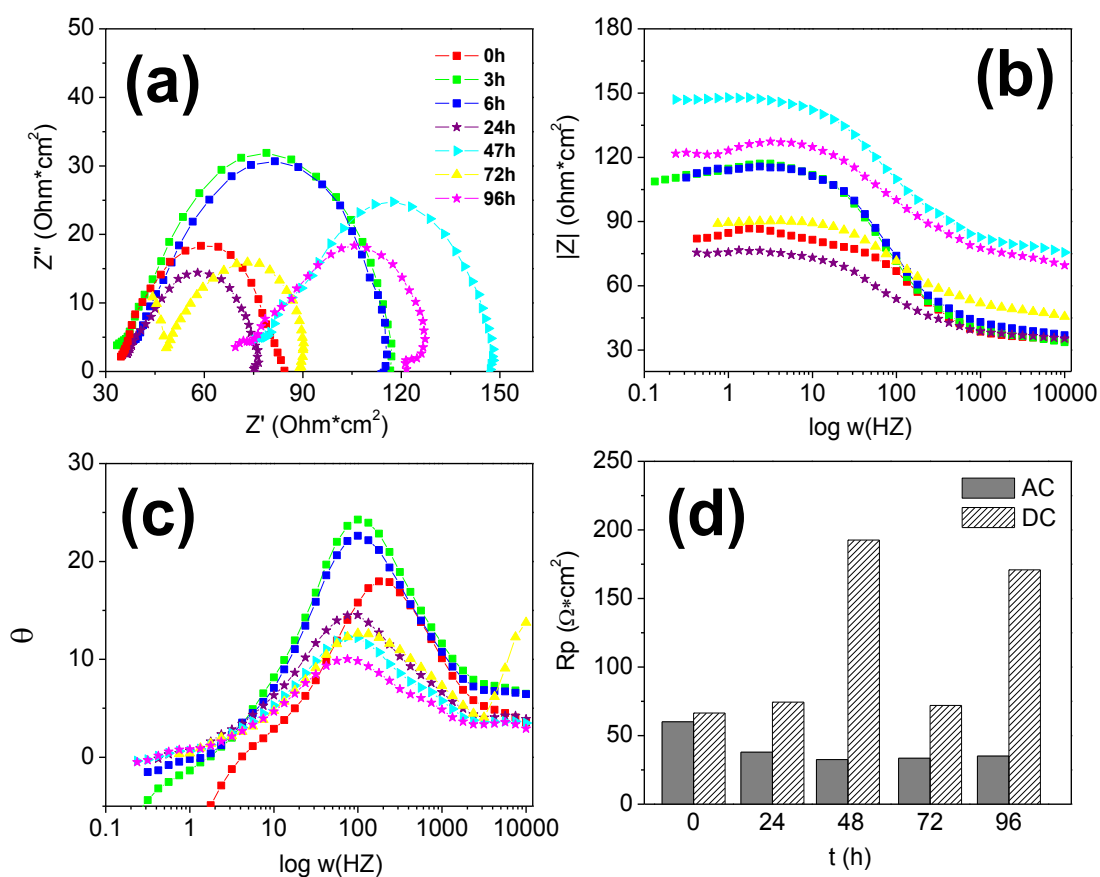
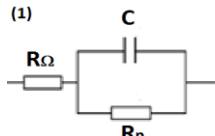
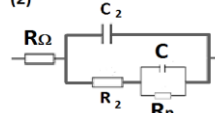


Figura 4.105. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación WZ31 PM extruida a 400°C en muestras sumergidas hasta 96 h en la disolución de PBS. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.XLV. Constantes de ajuste del circuito equivalente de Randles de la aleación WZ31 PM extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución de PBS.

	hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 (F)	
(1) 	1	0	34.92	48.70	7.22E-05	-	
	1	3	35.10	80.58	9.21E-05	-	
	1	6	38.17	78.45	1.01E-04	-	
	1	24	35.80	41.50	2.86E-04	-	
(2) 	2	47	77.92	40.44	7.32E-05	27.82	
	1	72	45.66	47.43	2.41E-04	-	
	2	96	72.54	30.95	8.68E-05	21.13	1.28E-05

La influencia del procesado sobre los valores de la i_{corr} obtenida a partir de la R_p de los circuitos equivalentes en AC y tomando un valor de B igual a 26 mV, junto con los propios valores de R_p y de la OCP se comparan en la Figura 4.106. La OCP aumenta continuamente en ambas aleaciones en los momentos iniciales de la corrosión hasta alcanzar un valor estable después de 10 horas de inmersión. En el caso de la R_p , los materiales desnudos parten del mismo valor para seguir tendencias diferentes en las primeras 6 horas de corrosión. En el material colado y extruido la R_p disminuye hasta alcanzar un valor mínimo a las 24 horas, para luego crecer gradualmente hasta aproximarse a los valores del material desnudo. En cambio, el material PM aumenta rápidamente su R_p hasta alcanzar un máximo a las 3 horas, para disminuir hasta un valor relativamente estacionario a las 24 horas, que para tiempos de inmersión largos se aproxima al valor medido en el material colado y extruido estable.

Como cabe esperar, la i_{corr} evoluciona de acuerdo a la R_p , alcanzando valores relativamente estables a las 96 horas entre 0.7-0.8 mA/cm² (16-18 mm/año) para ambas aleaciones. Estos resultados pueden relacionarse con la velocidad entre 8 y 23 mm/año obtenida por liberación de hidrógeno para la aleación PM y colada y extruida, respectivamente. En resumen, se puede afirmar a partir de las distintas clases de medidas utilizadas, electroquímicas o de desprendimiento de hidrógeno, que la aleación PM es más resistente frente a la corrosión en la disolución de PBS que el material colado y extruido.

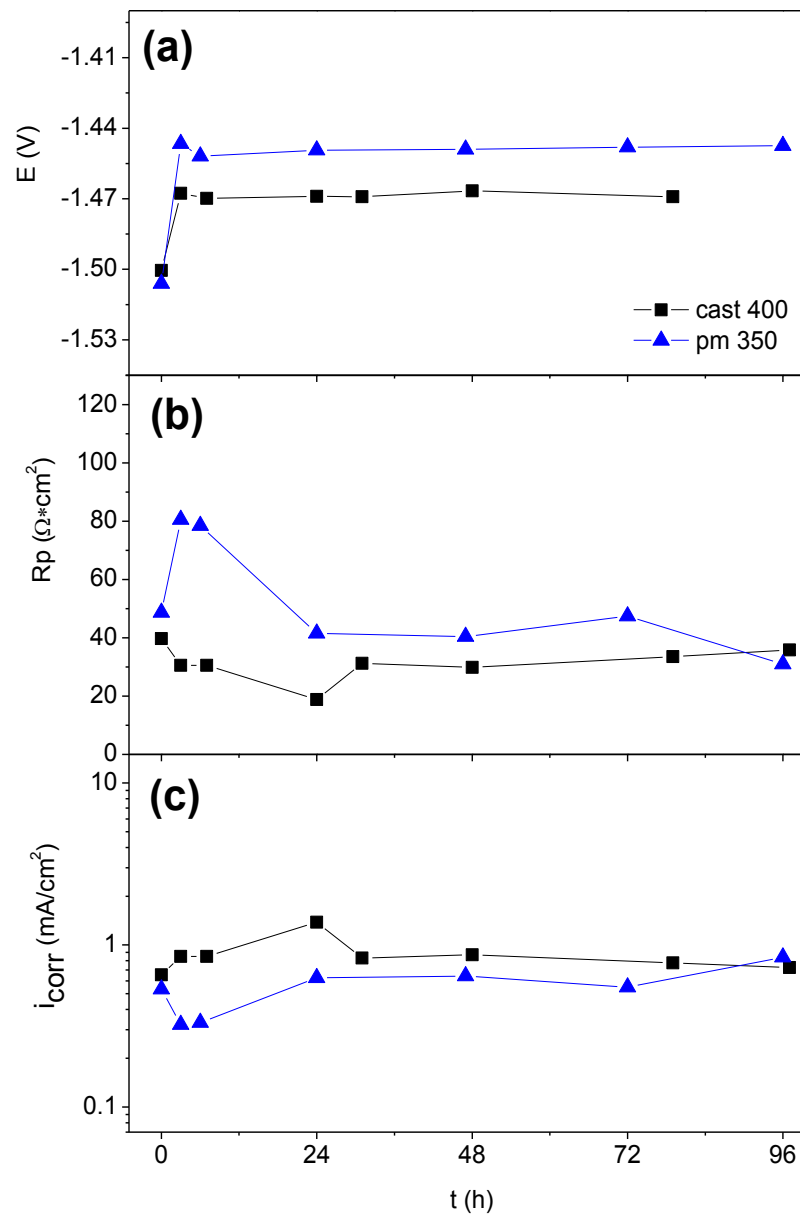


Figura 4.106. Resumen de los resultados de espectroscopía de impedancia en muestras sumergidas en la solución de PBS en muestras de la aleación WZ31 procesada por distintas rutas. (a) OCP, (b) R_p del circuito equivalente y (c) i_{corr} para $B=26$ mV.

Aleación GZ61

La evolución del hidrógeno desprendido y del pH al ser sumergidas las muestras de la aleación GZ61 procesadas por distintas rutas en la disolución de PBS, tanto en ensayos continuos como con renovación de disolución, se ilustra en la Figura 4.107. Dado el mejor comportamiento frente a la corrosión exhibido por esta aleación en la disolución de PBS, el tiempo de inmersión se extendió hasta 144 horas en los ensayos continuos y hasta 216 horas en los ensayos con renovación de la disolución. El volumen de hidrógeno desprendido por la corrosión de la aleación colada y extruida sigue una tendencia lineal a lo largo de las 144 horas de inmersión, existiendo una excelente concordancia entre los datos obtenidos de ensayos continuos y de ensayos con renovación. En el caso de la aleación PM, la dispersión de resultados fue escasa al comparar muestras ensayadas de acuerdo al mismo procedimiento de ensayo. En cualquier caso, el volumen desprendido por el material PM es prácticamente el doble del volumen liberado por el material colado y extruido. La evolución de pH es análoga a la descrita anteriormente para las aleaciones de la familia WZ.

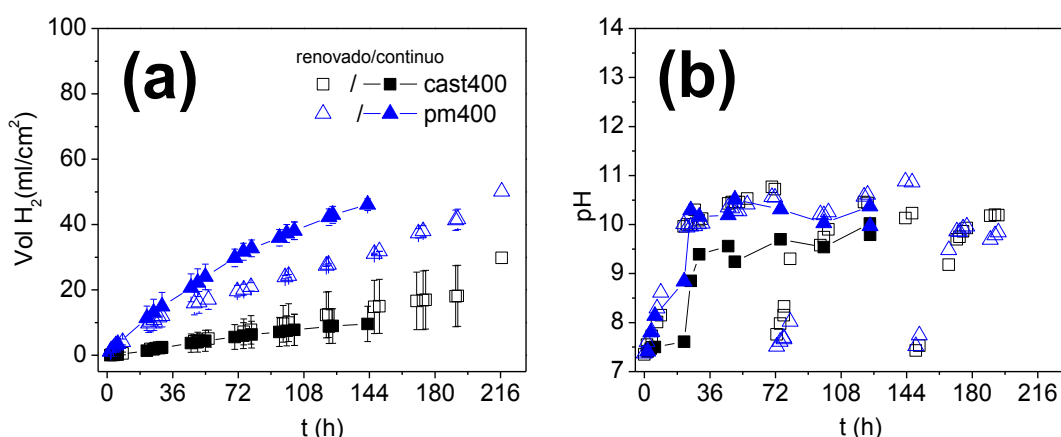


Figura 4.107. Evolución libre de H₂ (a) y variación del pH (b) de las aleaciones GZ61 procesadas por distintas rutas tras ser sumergidas en la solución PBS.

Los valores de pérdida de masa (Figura 4.108a) determinados a partir del volumen de hidrógeno desprendido tienden a estabilizarse a medida que progresa la corrosión, si bien el comportamiento es diferente según la ruta de procesado. En el material colado crece muy lentamente hasta alcanzar el valor estacionario después de 20 horas de corrosión hasta un valor de 5 mm/año (ver Figura 4.108b). En el caso del material PM, la velocidad de corrosión disminuye acusadamente en las primeras 5 horas de inmersión, para a continuación caer más gradualmente hasta alcanzar valores de 15 mm/año en el estado estacionario, que se alcanza a partir de las 144 horas de inmersión (ver Figura 4.108b).

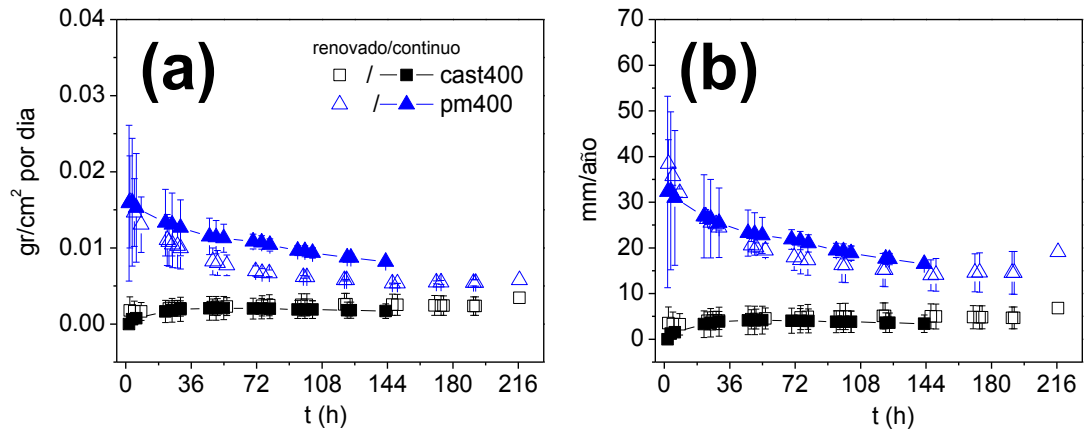


Figura 4.108. Velocidades de corrosión en la solución de PBS de las dos aleaciones GZ61, calculadas a partir del volumen de hidrógeno desprendido. (a) Expresada en gramos por día normalizado por la superficie expuesta de la muestra y (b) velocidad de corrosión en mm/año.

Los productos de corrosión observados en la superficie de las muestras GZ61 ensayadas concuerdan con los analizados para las aleaciones WZ (ver Figura 4.88). El estudio de la sección transversal de la capa de corrosión formada sobre la aleación colada y extruida tras ser sumergida en PBS durante 144 horas en continuo se presenta en las micrografías de la Figura 4.109. Se puede comprobar que en el material coexisten regiones con un ataque severo con desarrollo de grandes picaduras (Figura 4.109a) y zonas donde la superficie permanece prácticamente libre de ataque (Figura 4.109b). En las primeras regiones el frente de avance progresa a lo largo de la fase magnesio hacia el interior de la muestra, aprovechando la estructura de bandas alternadas de la fase LPSO que posee el material. Las partículas de segundas fases quedan integradas en la capa de corrosión conforme ésta penetra en el material. Las regiones menos atacadas están cubiertas por una capa rica en fósforo, presumiblemente $Mg_3(PO_4)_2$. Como se deduce de los resultados microanalíticos de la Tabla 4.XLVI, donde una parte del magnesio en el fosfato es sustituida por sodio (en torno al 3 %). Se detectaron bajas concentraciones de cloro, que eran algo mayores en la capa más externa en contacto con la disolución y en la intercara capa/metal. Es preciso destacar que no se detectó gadolinio en los productos de corrosión.

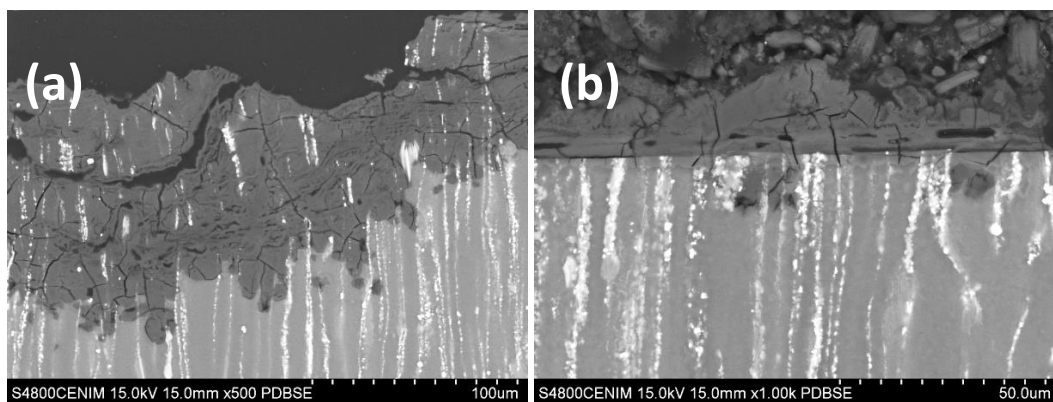


Figura 4.109. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación GZ61 colada y extruida a 400 °C tras su inmersión en continuo durante 144 h en la disolución de PBS. (a) Región de ataque severo en la aleación y (b) zona de la aleación en el que el ataque no progresa hacia el interior de la aleación.

Tabla 4.XLVI. Microanálisis de EDS en diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada en la aleación GZ61 colada y extruida a 400°C tras ser sumergida 144 h en la disolución de PBS.

	O (%at)	Na (%at)	Mg (%at)	P (%at)	Cl (%at)	Gd (%at)
1-Zona externa	67.7	1.9	23.1	6.4	0.9	-
2-Zona intermedia	77.0	-	13.3	9.8	-	-
3-Zona interna	63.2	-	34.2	-	2.4	0.3

La capa generada sobre la aleación PM es bastante similar a la desarrollada en la aleación colada (ver Figura 4.110a). Así, se observan regiones de ataque profundo en los que fueron detectadas concentraciones notables de cloro (ver Tabla 4.XLVII y Figura 4.110b). Las segundas fases también quedan embebidas dentro de la capa de corrosión manteniendo su posición original en la aleación. Por otro lado, existen zonas sin ataque aparente que están recubiertas por una capa o depósito que no penetra internamente (Figura 4.110c). Esta capa se caracteriza por poseer una composición constante en todo su espesor, siendo rica en fósforo pero con contenidos de sodio y potasio ligeramente superiores (Tabla 4.XLVII) a los descritos en la capa generada sobre material colado (ver Tabla 4.XLVI). Localmente se encuentran en el sustrato metálico en contacto con esta capa pequeñas grietas que progresan perpendicularmente en el interior de la aleación regiones (ver detalle Figura 4.110d).

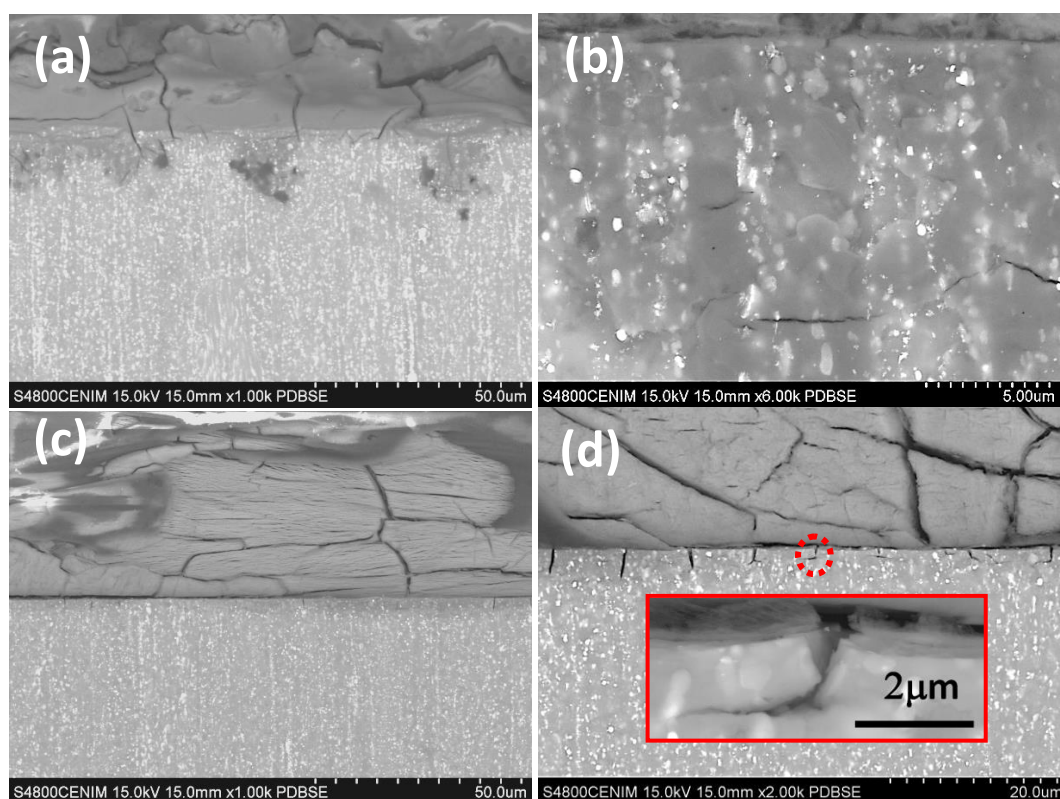


Figura 4.110. Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de la capa de corrosión generada sobre la aleación GZ61 PM extruida a 350 °C tras su inmersión en continuo durante 144 h en la disolución de PBS (a) frente de corrosión (b) detalle de las fases embebidas en la capa de corrosión, (c) capa sobre la superficie original y (d) detalle de las grietas en la superficie original.

Tabla 4.XLVII. Microanálisis de EDS en diferentes puntos a través del espesor de la capa de corrosión formada en la aleación GZ61 PM extruida a 400°C tras ser sumergida 144 h en la disolución de PBS.

	O (%at)	Na (%at)	Mg (%at)	P (%at)	Cl (%at)	K (%at)	Gd
Figura 4.110a							
1-Zona externa	73.3	1.1	22.5	1.5	1.4	0.3	-
2-Zona intermedia	72.6	0.9	22.8	2.1	1.0	0.2	1.2
3-Zona interna	73.4	2.0	17.0	5.9	0.3	0.5	1.6
Figura 4.110c							
1-Zona externa	64.6	4.4	12.2	14.4	0.3	4.1	-
2-Zona intermedia	63.2	5.5	12.8	14.1	-	4.3	-
3-Zona interna	66.2	5.6	12.6	12.1	-	3.5	-

El espectro de difracción característico de los productos de corrosión filtrados después de 144 horas de inmersión de la aleación GZ61 PM extruida a 400°C en la solución de PBS es análogo al encontrado en las dos aleaciones WZ, como se puede comprobar en la Figura 4.111.

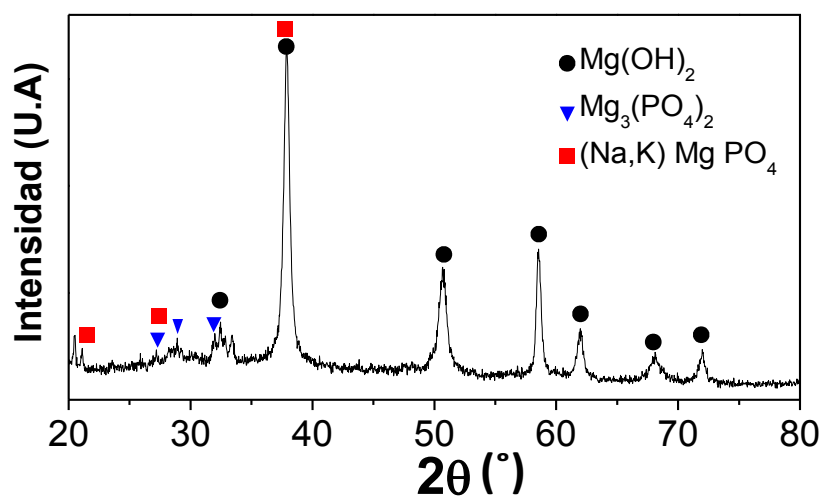


Figura 4.111. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión generados sobre la muestra GZ61 PM tras ser sumergida 144 h en la solución de PBS. Los productos se recogieron por filtrado de la solución.

Las curvas de polarización en la disolución de PBS de las aleaciones GZ61 se representan en el gráfico de la Figura 4.112. En ambas aleaciones se encuentra un control combinado por activación y por concentración. Si se compara las curvas de polarización del material desnudo y del material sumergido 48 horas se aprecian cambios. Así, la rama anódica de la aleación colada y extruida sumergida 48 horas se desplaza ligeramente hacia la izquierda en comparación con la del material desnudo, indicativa del efecto de la capa de corrosión generada. En el caso de la aleación PM, la rama anódica disminuye su pendiente. En la Tabla 4.XLVIII se comprueba para la aleación PM el aumento de la resistencia a polarización con el tiempo de inmersión, mientras que permanece prácticamente constante en la aleación colada y extruida.

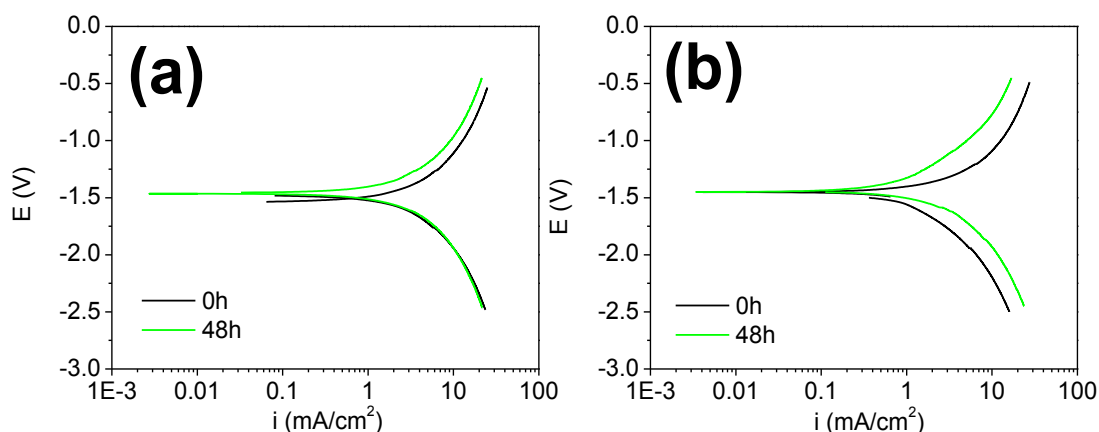


Figura 4.112. Curvas de polarización del material desnudo y de la aleación sumergida 48 h en la disolución de PBS. (a) Aleación GZ61 colada y extruida a 400°C y (b) aleación WZ31 PM extruida a 350°C.

Tabla 4.XLVIII. Valores de OCP y R_p de la aleación GZ61 obtenida por distintas rutas antes de efectuar los ensayos de polarización en PBS del material desnudo y la aleación sumergida 48 h.

	OCP (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Anódica / Catódica
Colado y extruido a 350 °C		
0 h	-1536.2	76.26 / 55.14
48 h	-1454.7	55.09 / 52.13
PM extruido a 300 °C		
0 h	-1490.5	62.00 / 63.98
48 h	-1451.9	136.98 / 68.54

A partir de las curvas de polarización se calcularon los valores de la constante B, densidad de corrosión, velocidad de corrosión, pérdida de masa faradaica y penetración de corrosión (Tabla 4.XLIX). El valor de B resulta en torno a 41 mV salvo para una medida, disminuyendo en 10 mV el resultado en NaCl de forma análoga a los resultados de la aleación WZ31. Si se compara el valor de i_{corr} de los materiales desnudos, el valor del material colado y extruido duplica al del material PM, aunque tal desviación tiende a disminuir en las muestras sumergidas durante 48 horas. Los valores de i_{corr} en mm/año (P_i) difieren bastante, por defecto, de los resultados determinados a partir de los ensayos de liberación de hidrógeno. En ambos materiales la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo de inmersión, especialmente en el material colado y extruido. El comportamiento en este material, sin embargo, es totalmente opuesto al crecimiento hacia un valor estacionario determinado en las curvas de liberación de hidrógeno. Tras 48 horas los valores obtenidos por ambas técnicas son muy cercanos: 5 frente a 8 para la aleación PM para liberación de hidrógeno y curvas de polarización, respectivamente, y 15 frente a 13 para la colada y extruida.

Tabla 4.XLIX. Valores de la constante B, densidad de corrosión, y velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización de la aleación GZ61 procesada por distintas rutas en el material desnudo y tras una inmersión de 48 h en la disolución de PBS. (*) diferentes i_{corr} para la rama anódica y para la rama catódica.

	B (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	P_i (mm/año)
Colado y extruido a 350 °C			
0 h	50.5	1.08	24.6
48 h	40.9	0.55	12.7
PM extruido a 300 °C			
0 h	43.0	0.50	11.5
48 h	41.1	0.37(*)	8.3

La evolución del OCP y de la R_p de la aleación GZ61 durante las 96 horas de inmersión en la solución de PBS en continuo se presenta en la Figura 4.113. El valor del OCP aumenta rápidamente en las primeras horas de la corrosión para posteriormente estabilizarse. Es preciso mencionar que el valor de OCP de ambas aleaciones es muy parecido. La evolución de la R_p para la aleación colada y extruida presenta una fuerte caída en las primeras 24 horas, a partir de donde comienza a crecer linealmente con el tiempo de inmersión. En el caso de la aleación pulvimetalúrgica, el valor de R_p permanece estable las primeras horas, con una caída más moderada a las 24 horas, cuando comienza también su crecimiento hasta las 48 horas donde parece volver a estabilizarse. Cabe destacar que los valores para la aleación pulvimetalúrgica son mayores que para la aleación colada salvo en el estado inicial (0 horas) y a partir de 72 horas de inmersión ya el valor de la colada sigue incrementándose.

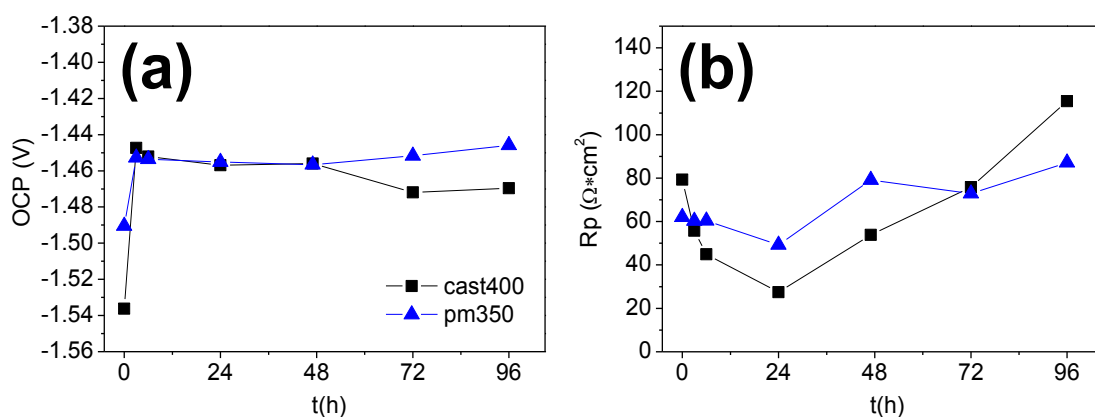


Figura 4.113. Influencia del procesado de la aleación GZ61 en la evolución de OCP (a) y R_p (b) con el tiempo de inmersión en la solución de PBS.

La tendencia de la R_p se analizó por espectroscopía de impedancia en AC en las mismas muestras ensayadas hasta 96 horas. Los semicírculos cerrados del diagrama de Nyquist de la Figura 4.114a (visualizadas a diferentes escalas en los ejes) evidencian una notable disminución del diámetro del bucle desde las primeras horas de corrosión, no apreciándose un incremento hasta pasadas 72 horas. La evolución del módulo (Figura 4.114b) ilustra más nítidamente la caída en los valores de la R_p , además de resolver una caída óhmica de unos 40 Ω a altas frecuencias. La evolución del ángulo (Figura 4.114c)

indica la existencia a partir de las 47 horas de inmersión de otra constante de tiempos a altas frecuencias, pero el intervalo es tan pequeño que no es posible conseguir un ajuste apropiado a un circuito de doble capa, por lo que se han simulado todas las horas según el circuito equivalente de Randles (Tabla 4.L). Aun así, en la comparativa de la Figura 4.114d de estas constantes de ajuste con los ensayos en DC anteriores no se aprecia claramente la sustracción de R_{Ω} hasta pasadas 72 horas de inmersión. Los resultados prueban la disminución de R_p hasta un mínimo tras 24 horas de inmersión, momento a partir del cual vuelve a crecer progresivamente.

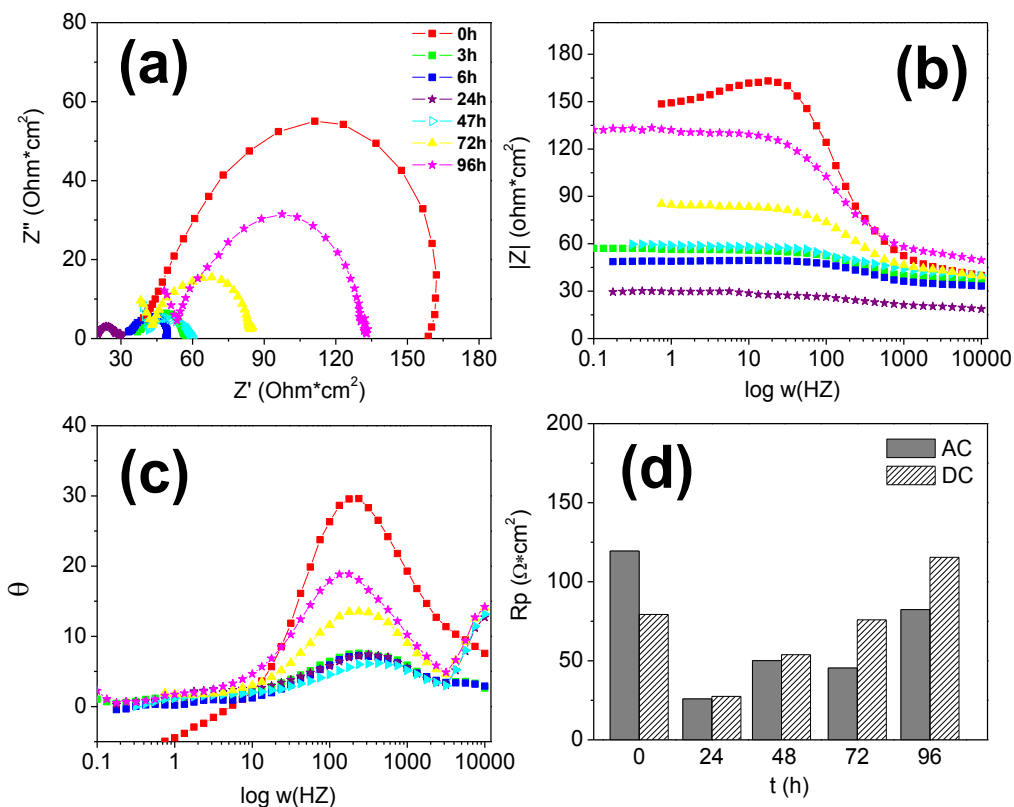
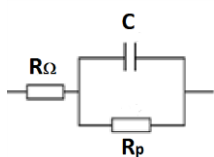


Figura 4.114. Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación GZ61 colada y extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la disolución de PBS. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.L. Constantes de ajuste del circuito equivalente de Randles de la aleación GZ61 colada y extruida a 400 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución de PBS.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	41.28	119.43	2.33E-05
3	36.61	20.35	2.23E-04
6	33.67	15.76	1.29E-04
24	23.45	25.95	4.09E-04
47	40.48	50.08	2.75E-04
72	40.17	45.41	1.09E-04
96	50.98	82.40	6.80E-05



Los resultados de espectroscopía de impedancia para la aleación GZ61 PM se resumen en las gráficas de la Figura 4.115. Contrariamente a la aleación colada y extruida, la aleación PM mantiene los valores iniciales de la impedancia hasta pasadas las primeras 24 horas de corrosión, donde cae bruscamente para comenzar de nuevo a subir a partir de 47 horas de inmersión, de tal modo que para las muestras sumergidas más tiempo la impedancia es superior a la del material desnudo. La representación del ángulo revela la presencia de otra constante de tiempos a altas frecuencias, pero al igual que en el material colado y extruido el mejor ajuste se consigue empleando el circuito equivalente de Randles (ver Tabla 4.LI). En la Figura 4.115d se comprueba que el ajuste no consigue simular el mínimo de la R_p medido en la muestra sumergida 24 horas, pero sí que distingue la caída óhmica del resto de las muestras en relación con los valores en DC.

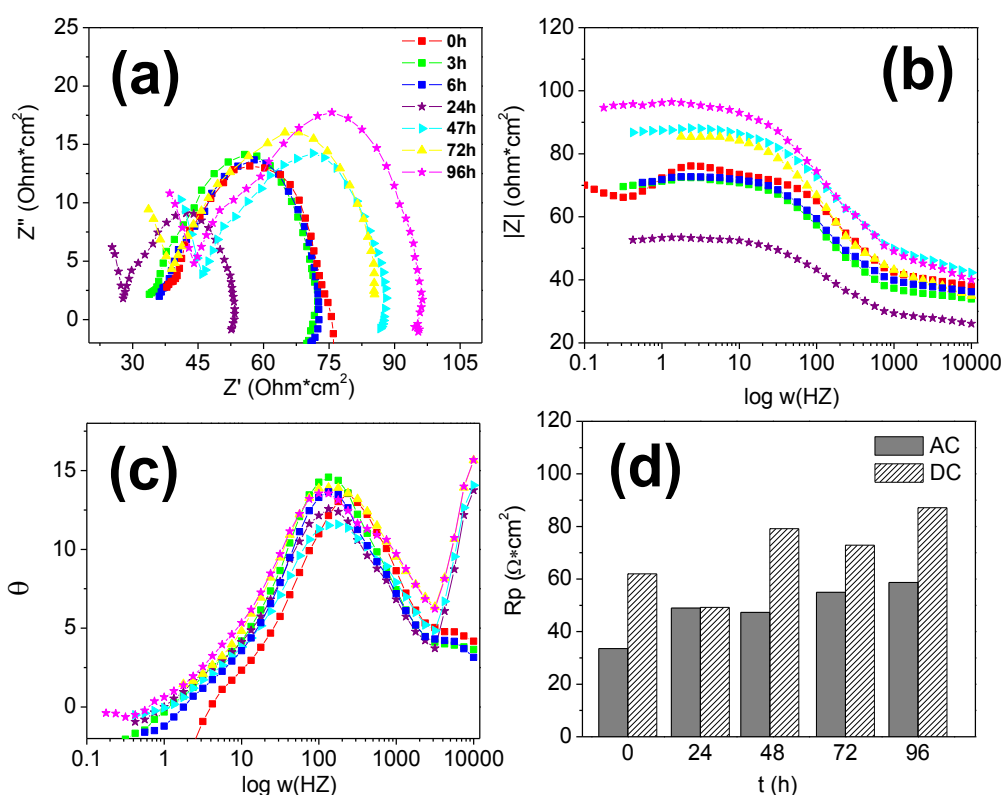
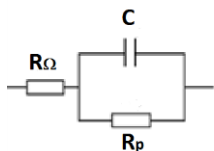


Figura 4.115. . Estudio de espectrometría de impedancia de la aleación GZ61 PM extruida a 350 °C en muestras sumergidas hasta 96 h en la disolución de PBS. (a) Diagrama de Nyquist, (b) diagrama de Bode para el módulo de impedancia, (c) diagrama de Bode para el ángulo y (d) resistencia a la polarización en AC y en DC.

Tabla 4.LI. Constantes de ajuste del circuito equivalente de Randles de la aleación GZ61 PM extruida a 350°C en muestras sumergidas hasta 96 h en la solución de PBS.

hora	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)
0	38.54	33.55	6.22E-05
3	34.65	37.57	1.35E-04
7	36.92	36.43	1.40E-04
24	46.91	48.96	1.72E-04
47	41.96	47.28	2.16E-04
72	34.76	54.95	2.64E-04
96	39.24	58.71	2.39E-04



Los valores de la R_p obtenidos mediante el ajuste de las curvas de impedancias al circuito equivalente de Randles proporcionan un valor más real de la evolución de la i_{corr} en el tiempo que las medidas en DC. La Figura 4.116 compara el efecto del procesado de la aleación GZ61 sobre la evolución del OCP, R_p e i_{corr} .

En primer lugar se aprecia una caída muy significativa de la R_p de la aleación colada y extruida en las etapas iniciales de la corrosión, para después comenzar a aumentar lentamente en el curso del tiempo. En el caso de la aleación PM, ésta alcanza rápidamente un valor estacionario que apenas varía a lo largo del proceso de corrosión. La i_{corr} de ambas aleaciones, calculada tomando B igual a 26 mV para un factor de error 2, presenta una confluencia de las tendencias de ambas aleaciones a partir de las 48 horas de inmersión en torno a 0.5 mA/cm^2 (11.4 mm/año), lo cual se acerca a los 15 mm/año obtenidos por liberación de hidrógeno para la aleación PM.

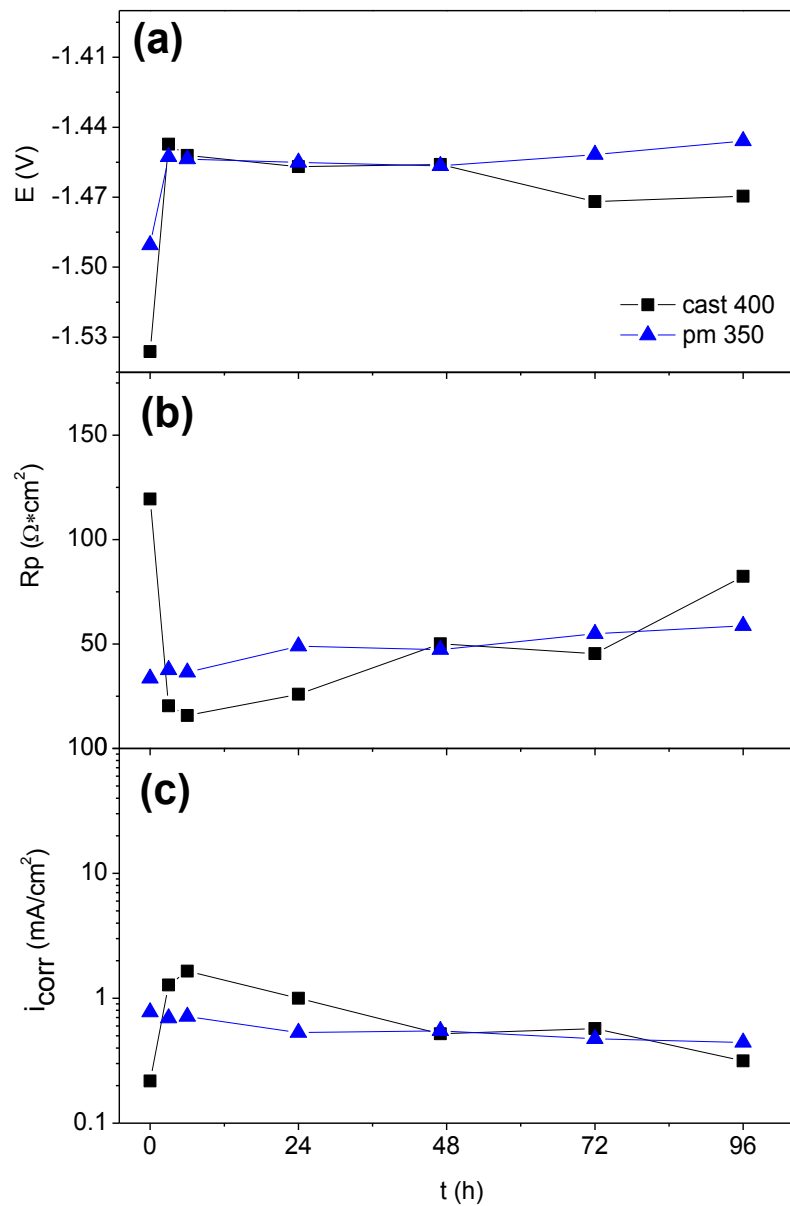


Figura 4.116. Resumen de los resultados de espectroscopía de impedancia en muestras sumergidas en la solución de PBS en muestras de la aleación GZ61 procesada por distintas rutas. (a) OCP, (b) R_p del circuito equivalente y (c) i_{corr} para $B=26$ mV.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Zhu, G. Wu, Y. H. Zhang, Q. Zhao, *App. Surf. Sci.* 257 (2011) 6129-6137.
- [2] M. Yamasaki, N. Hayashi, S. Izumi, Y. Kawamura, *Corr. Sci.* 49 (2007) 255-262.
- [3] M. Liu, P. Schmutz, P. J. Uggowitzer, G. Song, A. Atrens, *Corr. Sci.* 52 (2010) 3687-3701.

Capítulo 5

Discusión

5.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

5.1.1 Aleaciones WZ

La modificación del contenido de itrio en las aleaciones coladas del sistema WZ afecta a la microestructura tanto en la naturaleza de las fases presentes como en la fracción en volumen de cada una de ellas. El aumento en el contenido de itrio en un 1 % en masa causa en la aleación WZ31 un aumento significativo en la fracción en volumen de segundas fases y promueve la formación de fase LPSO en lugar de la fase W identificada en la aleación WZ21. Por tanto, si se mantiene constante el contenido de cinc en el 1% en masa, es preciso subir la concentración de itrio hasta el 3 % en masa, al menos, para lograr formar una estructura dendrítica en la que la fase LPSO se dispone en los espacios interdendríticos de manera mayoritaria. La formación de las distintas fases en el sistema ternario Mg-Zn-Y queda determinada por la relación atómica Y/Zn. De acuerdo con los datos experimentales existentes en la literatura, se ha comprobado que la generación de la fase LPSO requiere que la relación atómica sea aproximadamente 2. En el caso de la aleación WZ31 la relación es justamente 2, y por tanto se satisfacen las condiciones para que se forme la fase LPSO. Por el contrario, la relación Y/Zn es tan solo de 1.5 para la aleación WZ21. Esta pequeña diferencia es suficiente para que la composición tienda a formar la fase W en lugar de la fase LPSO.

El empleo de polvos atomizados induce cambios microestructurales no solo relacionados con el tamaño de las fases sino también con la naturaleza de las fases presentes. A diferencia de las aleaciones coladas, donde las distintas fases ya se encuentran perfectamente definidas, los polvos atomizados están constituidos mayoritariamente por magnesio, siendo mucho menor la fracción en volumen que puede aparecer de otras fases. La alta velocidad de enfriamiento alcanzada durante la solidificación de las partículas de polvo favorece que una gran parte de los elementos de aleación entre en solución sólida en la matriz de magnesio. Además, la fase situada en los espacios interdendríticos, que corresponde a la última fracción de líquido que solidifica, se encuentra generalmente enriquecida en elementos de aleación que expulsan las dendritas de magnesio. La conjugación de elevadas concentraciones de elementos de aleación y de elevadas velocidades de enfriamiento motiva que los espacios interdendríticos estén fundamentalmente constituidos por magnesio sobresaturado en elementos de aleación en unas concentraciones muy alejadas de aquellas en equilibrio.

La obtención masiva de las aleaciones pulvimetalúrgicas implica la extrusión de los polvos atomizados a elevadas temperaturas. Dado el carácter metaestable de la microestructura de los polvos atomizados, éstos evolucionan hacia las composiciones de equilibrio durante la exposición a la temperatura de extrusión. Así, el exceso de elementos aleantes en solución sólida dentro de la matriz de magnesio tiende a segregarse, conduciendo a la formación o precipitación de fases, alguna de ellas ausentes en las estructuras de colada. El uso de polvos atomizados promueve el refinamiento de la microestructura, fundamentalmente a través del siguiente mecanismo:

1) Durante la extrusión se rompe la metaestabilidad de la microestructura existente en los polvos atomizados. Al estar expuestos a alta temperatura, aumenta la difusividad de los elementos en la red, favoreciendo la segregación o precipitación de fases intermetálicas.

2) La fina estructura dendrítica de los polvos atomizados es destruida durante la extrusión, de tal modo que se consigue una distribución muy homogénea de las segundas fases que se hayan podido generar con anterioridad a la extrusión al mantener el material a elevada temperatura. Estas partículas intermetálicas son, a su vez, beneficiosas ya que al actuar como puntos de anclaje de las fronteras de grano, dificultan o incluso previenen el crecimiento del grano durante la extrusión.

3) La rotura durante la extrusión de la película superficial de óxido, que cubre los polvos en el estado de recepción, debería contribuir a generar una dispersión adicional de partículas de óxidos, muy probablemente de tamaño nanométrico, que supondrían un obstáculo adicional al movimiento de las fronteras de grano.

El refinamiento de la microestructura se acentúa cuando se reduce la temperatura de extrusión, ya que se ralentizan todos los procesos difusivos que conducen a una segregación o precipitación de segundas fases más fina en la aleación. Al ser menor la distancia entre partículas de segundas fases y/o óxido, mayor es el impedimento que se introduce al movimiento de las fronteras, y por tanto se dificulta el crecimiento del grano de la matriz de magnesio. Si además, se añade que más fina es la segregación y menor la distancia entre las partículas de segundas fases, éstas dificultarán en mayor medida el movimiento de las fronteras de grano e inducirán un refinamiento del grano de la matriz de magnesio.

En el caso particular de las aleaciones WZ el empleo de una ruta pulvimetalúrgica refina considerablemente su microestructura frente al material colado y extruido, tanto en lo referente al tamaño de grano de la matriz de magnesio como al tamaño de las partículas y precipitados de segundas fases. Así, el tamaño de grano de las aleaciones WZ21 y WZ31 coladas y extruidas es de 5 y 9 μm , respectivamente, frente a 2 y 1.4 μm de las aleaciones homólogas preparadas por la vía pulvimetalúrgica. En el caso de las aleaciones pulvimetalúrgicas, el refinamiento asociado al aumento en el contenido de itrio lo demuestra el menor tamaño de grano de la aleación WZ31 a pesar de haber sido extruido 50 °C por encima de la temperatura de extrusión de la aleación WZ21 (400 °C y 350 °C, respectivamente). Un comportamiento similar cabría esperar en el material colado y extruido, aunque no parece que sea tan efectivo como en las aleaciones pulvimetalúrgicas. El tamaño grano de la aleación WZ31 duplica casi el tamaño de grano de la aleación WZ21 (9 y 5 μm , respectivamente), porque el refinamiento debido a una reducción de la temperatura de extrusión prevalece sobre el refinamiento que introduce una mayor fracción en volumen de segundas fases.

Para cada una de las aleaciones WZ, se verifica que un aumento de la temperatura de extrusión causa un engrosamiento de la microestructura, tanto en el tamaño del grano de la matriz de magnesio como de los precipitados y las partículas de segunda fase. Este resultado coincide, como cabría esperar, con datos descritos para otras aleaciones de magnesio preparadas por una ruta pulvimetalúrgica[1-3].

Además de cambiar el tamaño de las segundas fases, el empleo de la ruta pulvimetalúrgica modifica la morfología y la estructura cristalográfica de la fase LPSO. En el caso de la aleación colada y extruida, las partículas de la fase LPSO aparecen como partículas gruesas en las fronteras de grano del magnesio. La fase LPSO es una fase de equilibrio ya presente en los espacios interdendríticos del material colado, con una

estructura 18R[4-8]. Durante la extrusión, la deformación de los espacios interdendríticos debe acoplarse a la deformación de las dendritas de magnesio. Cuando se alcanza una tensión crítica las partículas de fase interdendrítica (fase LPSO) se rompen y la matriz de magnesio puede fluir libremente en la dirección de extrusión, mientras que las partículas de las segundas fases se disponen a lo largo de las dendritas originales de magnesio. Aunque se ha descrito en la bibliografía que la estructura 18R puede comenzar a transformarse en la estructura 14H durante la extrusión a 450 °C, al ser la estructura 14H más estable térmicamente[8], tal estructura no se ha observado en la aleación WZ31 extruida a 400 °C. La ausencia de fase LPSO con estructura 14H sugiere que la temperatura de extrusión es aún baja para el comienzo de la transformación.

La forma, tamaño y disposición de la fase LPSO es completamente diferente en las aleaciones producidas por una ruta pulvimetalúrgica. Así, esta fase aparece con una morfología de láminas con estructura cristalina 14H. Estas láminas, ausentes en los polvos se forman durante el proceso de extrusión a partir del exceso de cinc e itrio que está en solución sólida en la matriz de magnesio. Este efecto se ha observado también en numerosas aleaciones Mg-Ni-Y-TR[9] y Mg-Zn-Y-CeMM[10]. Nie y colaboradores[11] han concluido que es preciso una difusión conjunta de los átomos de itrio y cinc para que la fase LPSO nucleee en las dislocaciones tipo Shockley. La energía de activación para este proceso se encuentra entre 90-70 kJm⁻¹.

Otra diferencia destacable es la precipitación de partículas nanométricas de Mg₂₄Y₅ en las aleaciones pulvimetalúrgicas. Como en el caso de la fase LPSO, el carácter metaestable de la aleación, con un exceso de elementos de aleación en solución sólida es el origen de su formación. Dado que el itrio es un átomo voluminoso, cuya difusión es lenta en la red del magnesio, es razonable asumir que no todo el itrio está asociado al cinc para formar la fase LPSO, por lo que queda itrio libre que puede combinarse con el magnesio para segregarse como pequeñas partículas de Mg₂₄Y₅.

5.1.2 Aleación GZ61

La aleación GZ61 en estado de colada está constituida mayoritariamente por Mg₃Gd y, en menor proporción por la fase LPSO-14H. Estudios recientes[12] en la misma aleación han demostrado únicamente la presencia de la fase (Mg,Zn)₃Gd, que se transforma posteriormente en la fase LPSO y en la fase Mg₅Gd durante tratamientos térmicos por encima de 200 °C. Es probable que esta transformación comience en el transcurso de la homogenización que se llevó a cabo en los lingotes colados en la etapa previa a la extrusión. En la ruta pulvimetalúrgica, donde los polvos atomizados no están tratados térmicamente, la fase Mg₃Gd fue la única fase detectada. Durante la etapa posterior de extrusión, es lógico suponer que la microestructura metaestable de los polvos experimentara notables cambios, que se resumen fundamentalmente en la aparición de la fase LPSO y/o la fase Mg₅Gd. No obstante, las fases presentes en las aleaciones GZ61 extruidas, independientemente de la ruta de procesado seguida, son Mg₃Gd, Mg₅Gd y la

fase LPSO-14H. La transformación en estado sólido de la fase Mg_3Gd en la Mg_5Gd durante la extrusión, avalada tanto por las medidas de los ensayos calorimétricos como por las observaciones al MEB y al MET, ha sido ya descrita en estudios previos sobre la secuencia de precipitación en los sistemas Mg-Gd y Mg-Gd-Zn[13-19]. Al igual que en las aleaciones del sistema Mg-Y-Zn (familia WZ), la fracción en volumen de fases situadas en los espacios interdendríticos es inferior en los polvos que en la aleación colada. Tal divergencia es inherente al proceso de solidificación rápida ya que permite conseguir una mayor disolución de los elementos de aleación en la matriz de magnesio que la composición más próxima al equilibrio de la aleación colada (ver Tabla 5.II).

Los efectos de la etapa de extrusión en el refinamiento del tamaño de grano son análogos a los discutidos para las aleaciones del sistema Mg-Y-Zn. Las partículas de Mg_3Gd situadas en el borde de grano, junto a las partículas de óxido provenientes de la fractura de la película de óxido que recubre originalmente los polvos atomizados en las aleaciones pulvimetalúrgicas, inhiben el crecimiento del grano durante la extrusión. Debido al menor tamaño de estas partículas y a una distribución muy homogénea, el tamaño de grano de la aleación se reduce a valores cercanos a $1 \mu m$. La utilización de una ruta pulvimetalúrgica cambia la morfología de la fase LPSO de modo análogo al descrito para la aleación WZ31. Sin embargo, hay diferencias en la estructura de la fase LPSO. Así, la estructura cristalina es la 14H, independientemente de la ruta de procesado. La fase LPSO se dispone en las fronteras de grano como partículas de gran tamaño, mientras que en las aleaciones pulvimetalúrgicas aparece únicamente en el interior de los granos de magnesio con una morfología laminar. Estas láminas se forman durante el proceso de extrusión a partir del exceso de cinc y gadolinio en solución sólida en la matriz de magnesio. De acuerdo con estudios previos en una aleación con una composición similar, los átomos de gadolinio y cinc difunden conjuntamente hasta llegar a dislocaciones tipo Shockley, lugar en que se nuclea la fase LPSO. Estos estudios indicaron que los átomos de gadolinio y cinc en solución sólida tienden a segregarse formando dímeros que minimizan la deformación elástica de la red de magnesio asociada al movimiento individual de estos átomos[21]. La energía de activación para este proceso se estimó en 118 kJmol^{-1} .

La sustitución del itrio por una concentración atómica equivalente de gadolinio en la misma proporción atómica en el sistema Mg-(Y,TR)-Zn afecta fundamentalmente a la estructura de la fase LPSO. Dicha estructura es la 18R en la aleación WZ31 que cambia a una 14H en la aleación GZ61. Kawamura y colaboradores[21] han propuesto que la estructura cristalográfica de la fase LPSO depende fundamentalmente del elemento aleante añadido. El itrio pertenece al tipo I, que corresponde a aquellos elementos que promueven la formación de la estructura 18R. Por el contrario, el gadolinio se engloba dentro de los elementos tipo II que son aquellos que estabilizan la estructura 14H.

5.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

El comportamiento mecánico de todas las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61, independientemente de la ruta de procesamiento seguida, se puede dividir en dos intervalos:

- a) Desde temperatura ambiente hasta 200 °C.

Las aleaciones mantienen una elevada resistencia mecánica, que apenas disminuye al aumentar la temperatura. En este intervalo las aleaciones pulvimetalúrgicas son más resistentes que la misma aleación procesada por la ruta convencional de colada y extrusión.

- b) Desde 300 hasta 400°C.

En este intervalo, la resistencia de las aleaciones cae bruscamente a niveles muy bajos de tensión. Aunque las diferencias son pequeñas, las aleaciones coladas y extruidas deforman a tensiones algo superiores a las de sus homólogas pulvimetalúrgicas. Otro punto destacable, es la mayor ductilidad de todas las aleaciones, que excede en la mayoría de los casos del 200 % de alargamiento.

A continuación se discutirán con más detenimiento la deformación en cada uno de estos dos intervalos.

5.2.1 Resistencia mecánica a baja temperatura ($T_{amb}-200$ °C)

En el primer intervalo de temperaturas, los valores de límite elástico y resistencia máxima se mantienen prácticamente estables al aumentar la temperatura. Es ampliamente aceptado que el refinamiento del tamaño de grano de la matriz de magnesio que se consigue al procesar por una ruta pulvimetalúrgica las aleaciones de magnesio y/o los materiales compuestos de matriz de magnesio es el principal mecanismo de refuerzo o endurecimiento[22-26]. El aumento de la resistencia mecánica por la disminución del tamaño de grano viene descrito por la relación de Hall-Petch (Ecuación 5.1):

$$\sigma^{HP} = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{D}}$$

Ecuación 5.1

donde σ_0 es el esfuerzo por fricción, D es el tamaño de grano, y K es una constante.

La representación gráfica de esta dependencia lineal del límite elástico con el tamaño de grano a temperatura ambiente para las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 obtenidas por las distintas rutas se representa en la Figura 5.1. En la Tabla 5.I, además, se recogen los valores de σ_0 y K para cada una de las tres aleaciones. Los datos revelan que la pendiente K es muy parecida en las tres aleaciones ($K \approx 0.26-0.29 \text{ MPam}^{-3/2}$). Estos valores son similares a los descritos en la bibliografía para aleaciones de magnesio pulvimetalúrgicas (Tabla 5.I). Mientras K es el mismo para las tres aleaciones, σ_0 sí que varía bastante entre ellas. Si se compara los datos de las aleaciones WZ, el valor es mayor en la aleación WZ31, que a su vez es inferior al de la aleación GZ61. Dado que la fracción en volumen de segundas fases en el interior de los granos sigue la misma tendencia, se puede asociar un mayor valor de σ_0 con el endurecimiento intrínseco inducido por la mayor fracción en volumen de segundas fases.

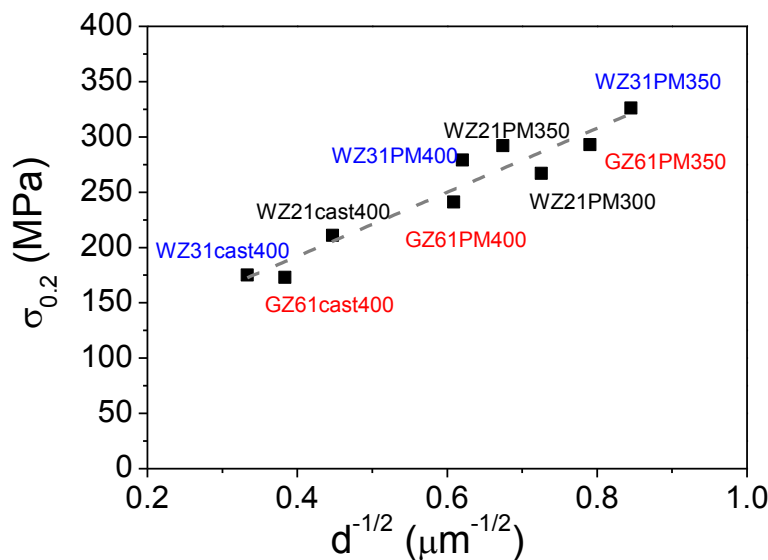


Figura 5.1. Variación del límite elástico con el tamaño de grano aplicando la ecuación de Hall-Petch para las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 procesadas por distintas rutas.

Tabla 5.I. Valores de σ_0 y K para las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 obtenidos al ajustar los datos a la ecuación de Hall-Petch.

Aleación	σ_0 (MPa)	K (MPam ^{-3/2})
WZ21	60	0.29
WZ31	81	0.29
GZ61	103	0.25
Mg[27]	-	0.22
WE54[22]	-	0.17
AZ92[1]	297	0.08
ZW81[28]	163	0.16
Mg-Ni-Y-Ce[9]	25	0.31

En la Figura 5.2 se compara como influye el procesado y la composición de la aleación sobre el límite elástico desde temperatura ambiente hasta 250 °C. En el gráfico se presenta únicamente el valor más elevado de límite elástico alcanzado por las aleaciones pulvimetalúrgicas, independientemente de la temperatura de extrusión. En la gráfica, además, se incluyen los valores de las aleaciones WZ31, WZ62 y WZ93 producidos mediante colada y extrusión[27,28], aleados con concentraciones de itrio iguales o mucho mayores. Estos datos se han incluido a fin de evaluar la viabilidad de reducir el contenido de tierra rara o itrio sin disminuir la resistencia mecánica utilizando una ruta pulvimetalúrgica, que es uno de los objetivos de la presente tesis doctoral. Si se compara las aleaciones coladas y extruidas, el límite elástico de las aleaciones WZ62 y WZ93 es alrededor de 50 MPa superior, diferencia principalmente atribuible a la elevada fracción en volumen de fase LPSO que contienen estas aleaciones. No obstante, el límite elástico de la aleación WZ21 extruida a 350 °C es tan solo 15 MPa inferior al de las aleaciones WZ62 y WZ93, e incluso superior al de la aleación WZ31 extruida a 400 °C. Es interesante destacar, que la temperatura de extrusión no parece modificar mucho las propiedades mecánicas de la aleación, ya que el límite elástico del material extruido a 400 °C (este estudio) coincide con el obtenido en el material extruido a 450 °C[28]. Ello demuestra que la temperatura de extrusión es un parámetro más crítico que en las aleaciones con mayores concentraciones de itrio, ya que al ser menor la fracción en volumen de partículas de segundas fases es preciso rebajar más la temperatura de extrusión para conseguir una microestructura más fina. Si se comparan los valores del límite elástico de las aleaciones WZ62 y WZ93 coladas y extruidas con los valores de las aleaciones pulvimetalúrgicas, se comprueba que el refinamiento conseguido al seguir una ruta pulvimetalúrgica permite incrementar el límite elástico hasta en un 40-45 %. Tal incremento debe ser asociado, principalmente, al refinamiento del grano de la matriz de magnesio y en menor medida a la mayor contribución que también proporciona el refinamiento del tamaño de las partículas de segundas fases.

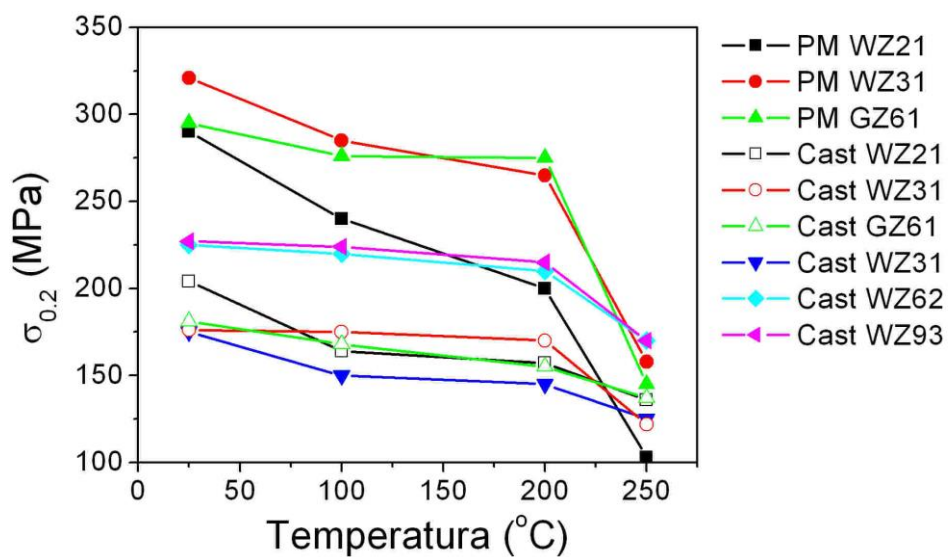


Figura 5.2. Variación del límite elástico de las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 procesadas por diferentes rutas en función de la temperatura de ensayo. Los datos se comparan con los valores del límite elástico de aleaciones con mayores concentraciones de itrio[28,29].

La transición del régimen elástico al régimen plástico a temperatura ambiente depende de la ruta de procesamiento seguida. En el caso de las aleaciones pulvimetalúrgicas, se aprecia un límite elástico aparente al comienzo de la deformación plástica, más marcado cuanto mayor es la concentración en aleantes (WZ31 y GZ61). Este efecto está normalmente asociado al anclaje inicial de las dislocaciones por átomos de soluto o por los precipitados existentes en el interior de los granos y se traduce en un aumento del límite elástico. Cuando se alcanza una carga crítica, la tensión aplicada es suficiente para desanclar las dislocaciones que pueden deslizar. Esto queda reflejado al comienzo de la deformación plástica porque la carga baja repentinamente o se mantiene prácticamente constante durante una cierta deformación. La Figura 5.3 muestra la imagen de MET de la aleación WZ31 extruida a 400 °C deformada a temperatura ambiente hasta el límite elástico aparente. La imagen demuestra claramente que las dislocaciones están ancladas en los precipitados situados en el interior del grano. Zhu y Nie[29] estudiaron este efecto en una aleación ternaria de magnesio con tierras raras (Mg-Y-Nd) que también presentaba un límite elástico aparente o fenómeno de Portevin-Le Châtelier. Este fenómeno suele ir acompañado de una pérdida de ductilidad del material. Estos autores concluyeron que el alargamiento a rotura no variaba al aumentar la temperatura debido a la compensación que se establecía entre el mecanismo de deformación y la aparición del efecto de envejecimiento por deformación dinámica (dynamic strain aging, DSA). Tal explicación puede extenderse a las aleaciones WZ21, WZ31 Y GZ61 ya que la existencia de un límite aparente no parece que ejerza un efecto negativo sobre la ductilidad del material. Es preciso mencionar que este efecto se manifiesta más evidentemente en las aleaciones pulvimetalúrgicas porque la concentración de precipitados en el interior de los granos es mayor, especialmente en la aleación WZ31 extruida a 400 °C y en la GZ61 extruida a 350 °C.

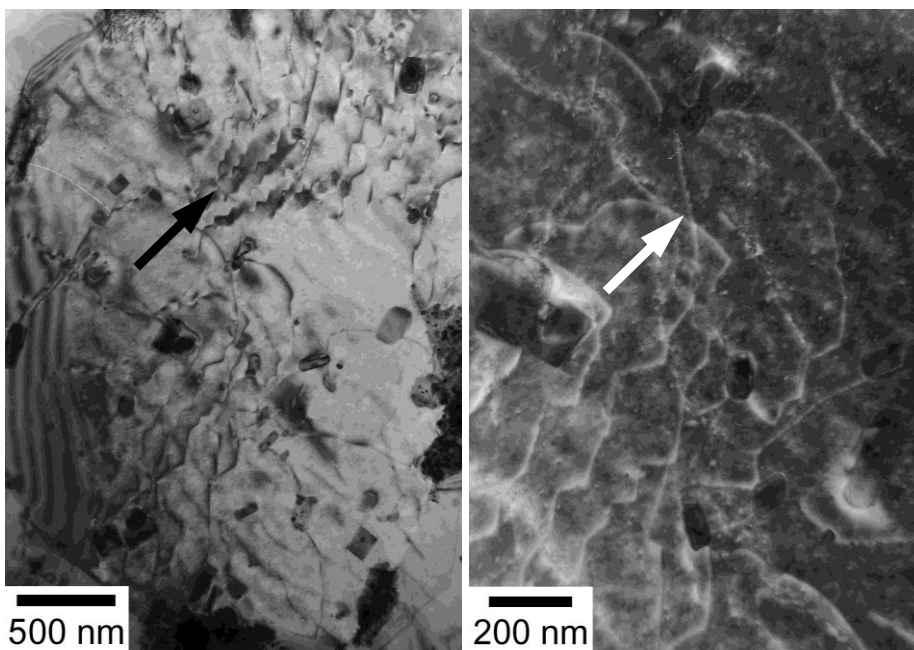


Figura 5.3. Muestra de la aleación WZ31 extruida a 400 °C y ensayada al pico de límite elástico aparente.

5.2.2 Superplasticidad (300-400 °C)

En el segundo intervalo, los materiales presentaron una tensión de fluencia muy baja, con alargamientos superiores al 200 % y exponentes de la tensión cercanos a 2. Todo ello, unido a que el grano se mantiene equiáxico en el curso de la deformación plástica, sugiere que la deformación está controlada por el deslizamiento de las fronteras de grano (DFG). El comportamiento superplástico de todas las aleaciones estudiadas cuando son deformadas a bajas velocidades de deformación puede explicarse a través de la existencia de una tensión umbral (σ_0) por debajo de la cual el material no fluye. Por tanto, la deformación no estaría regida por la tensión aplicada sino por una tensión efectiva (σ_e) definida como:

$$\sigma_e = \sigma - \sigma_0 \tag{Ecuación 5.2}$$

Aleaciones WZ

Las energías de activación calculadas en el capítulo de “Resultados” son superiores tanto a la energía de autodifusión a través de la red cristalina del magnesio como a lo largo de la frontera de grano (135 y 92 kJmol⁻¹ respectivamente). Este efecto se atribuye a una influencia microestructural muy significativa. Para el caso del flujo superplástico, en los metales y sus aleaciones se ha demostrado la existencia de un coeficiente de difusión efectivo que engloba la contribución de la autodifusión a través de la red y de la frontera de grano (Ecuación 5.3)[30].

$$\dot{\epsilon}_{gb} = A \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^2 \left(\frac{b}{d} \right)^2 D_{eff} \tag{Ecuación 5.3}$$

donde el coeficiente efectivo de difusión para las aleaciones de magnesio viene dado por la Ecuación 5.4[31]:

$$D_{eff} = D_L + x \left(\frac{\pi}{d} \right) \delta D_{gd} \tag{Ecuación 5.4}$$

donde δ es el espesor de borde de grano ($\sim 2b$) y x una constante cuyo valor es $1.2 \cdot 10^{-2}$.

La variación de la velocidad de deformación compensada con el coeficiente de difusión en borde de grano, temperatura, vector de Burgers, tamaño de grano inicial y el módulo de cizalla, en función de la tensión efectiva compensada con el módulo de cizalla se presenta en la Figura 5.4. Una vez compensadas, se comprueba que los datos de la aleación con mayor contenido de itrio se mueven en un intervalo más amplio de velocidades de deformación. La pendiente es en todos los casos 2, independientemente de la ruta seguida para procesar ambas aleaciones WZ. El mantenimiento de una estructura equiáxica de los granos de magnesio después de la deformación, añadido al valor del exponente de la tensión de 2 en la ecuación constitutiva permite identificar al DFG acomodado por deslizamiento y trepado de dislocaciones como el mecanismo que controla de deformación en el rango superplástico entre 300 y 400 °C. El hecho de que el exponente se mantenga constante implica que el mecanismo de DFG no cambia para velocidades de deformación inferiores a 10^{-1} s^{-1} .

No obstante, la observación de las secciones longitudinales de las muestras deformadas a 10^{-4} s^{-1} demostró aspectos microestructurales diferentes incluso en muestras en las que la deformación la controla el mismo mecanismo de deformación. Así la tendencia a la formación de cavidades depende en cada aleación del procesado y de la temperatura de ensayo. Ello indica que dentro del intervalo en que el DFG puede actuar, hay un intervalo óptimo en que este mecanismo puede operar, muy probablemente relacionado con el mecanismo de acomodación. Para que el DFG pueda seguir operando es necesario eliminar las dislocaciones generadas, fundamentalmente, en los puntos triples y en las fronteras de grano. Es lógico suponer que a las temperaturas en las que el DFG opera, la difusión deba ser el factor principal que contribuya a eliminar las dislocaciones en las regiones donde ocurre el DFG. Dado el diferente tamaño de grano de las aleaciones procesadas por colada y extrusión y las pulvimetalúrgicas, la eliminación de las dislocaciones puede ocurrir de un modo diferente en aleaciones con tamaño de grano diferente. Un tamaño de grano más fino favorece que las dislocaciones puedan eliminarse más fácilmente al ser más corto el recorrido que deben realizar. Es por ello, que las aleaciones pulvimetalúrgicas presentan DFG a menores temperaturas y/o velocidades de deformación más altas que una aleación con mayor tamaño de grano. Así, a 350 °C y 10^{-4} s^{-1} , la aleación WZ21 colada y extruida duplica el alargamiento de la aleación pulvimetalúrgica extruida (518 frente a 295 %). A esa velocidad de deformación, el n es 2 para el material colado, mientras que en el material pulvimetalúrgico se sitúa en una zona de inflexión entre $n=2$ y $n=5$. Por tanto, es muy probable que en la aleación pulvimetalúrgica operen tanto el DFG como el movimiento de dislocaciones. Bajo estas condiciones el material es más sensible a la formación de cavidades, por lo que se produce una fractura prematura del material. Algo similar se observa en la aleación WZ31 (ver micrografías de la Figura 4.45). A 350 °C y 10^{-4} s^{-1} , el alargamiento de la aleación WZ31 colada y extruida es algo superior al de la aleación pulvimetalúrgica extruida a la misma temperatura de 400 °C. Aunque el exponente de la tensión se encuentra entre 2 y 5 para la aleación pulvimetalúrgica, la diferencia de alargamiento no es muy diferente al del material colado y extruido que se encuentra en la zona de n igual a 2. El menor número de cavidades indica que el material pulvimetalúrgico debería exhibir mayores alargamientos que el colado en el intervalo donde n fuera igual a 2. Las comparativas del alargamiento a diferentes temperaturas y velocidades de deformación de la Fig. 4.39 confirman esta suposición.

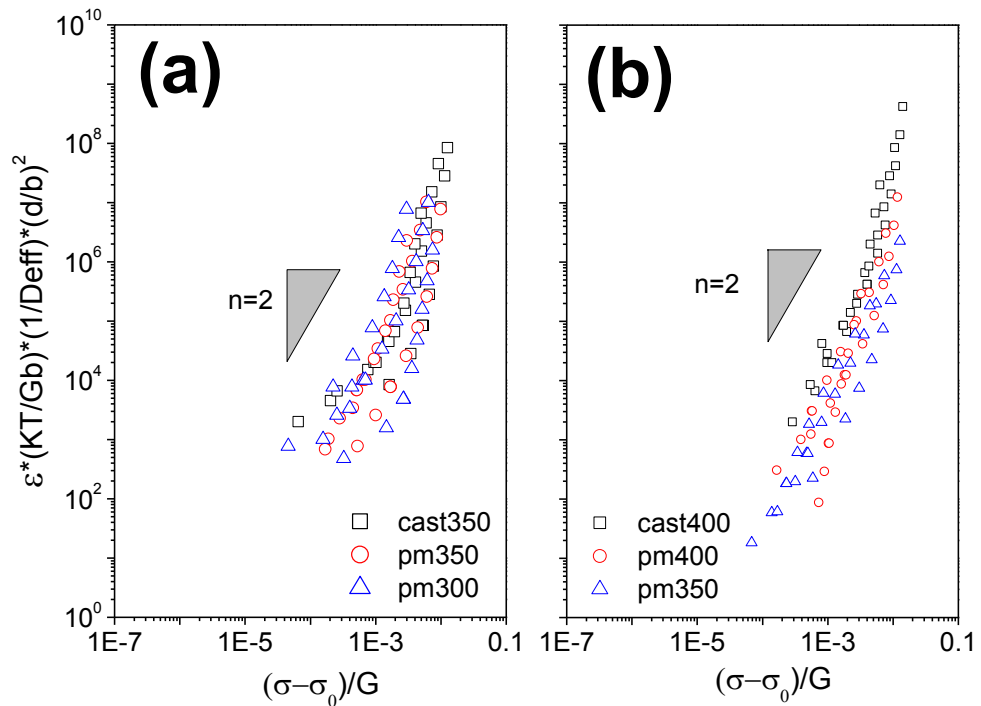


Figura 5.4. Representación compensada de la velocidad de deformación frente a la tensión de las aleaciones WZ obtenidas por diferentes rutas (a) WZ21y (b) WZ31.

Aleación GZ61

Estudios previos de Kawamura y colaboradores[12] han demostrado que la presencia de la fase LPSO aumentaba la resistencia a la fluencia de las aleaciones hasta 200 °C, corroborando los resultados del presente estudio en el intervalo de bajas temperaturas de ensayo. A temperaturas superiores, el límite elástico y resistencia máxima sufren una disminución drástica, siendo el tamaño de grano la principal variable que controla la deformación. Un valor del exponente de la tensión de 2 indica que la deformación está controlada por el mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano, alcanzándose alargamientos a rotura superiores al 200 %. La disminución en el tamaño de grano favorece este mecanismo, razón por la que la aleación pulvimetalúrgica extruida a 350 °C presenta mayores alargamientos a velocidades de deformación más altas en los ensayos a 350 °C que la aleación pulvimetalúrgica extruida a 400 °C. Sin embargo a 400 °C se invierte el comportamiento, siendo la aleación extruida a mayor temperatura la que alcanza mayores elongaciones. Este resultado se debe a la mayor estabilidad de su microestructura a dicha temperatura de ensayo, que a lo largo del ensayo experimenta un engrosamiento menor que el crecimiento de grano que experimenta la aleación extruida a 350 °C.

Los precipitados intragranulares (LPSO-14H y Mg₅Gd) dificultan el deslizamiento de las dislocaciones en los procesos de relajación, lo que conduce a la formación de vacantes y cavidades. Siguiendo las ecuaciones descritas para las aleaciones WZ, se presenta en la Figura 5.5 la variación compensada de la velocidad de deformación con la tensión. Dado

que la pendiente de las aleaciones GZ61 pulvimetalúrgicas también es 2, se puede asumir, al igual que para las aleaciones WZ, que la deformación en el régimen superplástico de 300 a 400 °C está controlada por el mecanismo de deslizamiento en frontera de grano, acomodado por el movimiento de dislocaciones (deslizamiento y trepado). En el caso de la aleación GZ61 colada y extruida, sin embargo, el exponente de la tensión se mantiene alto para velocidades de deformación más rápidas ($n=5$), en el cual el movimiento de las dislocaciones, muy en particular el trepado, es el mecanismo que controla la deformación.

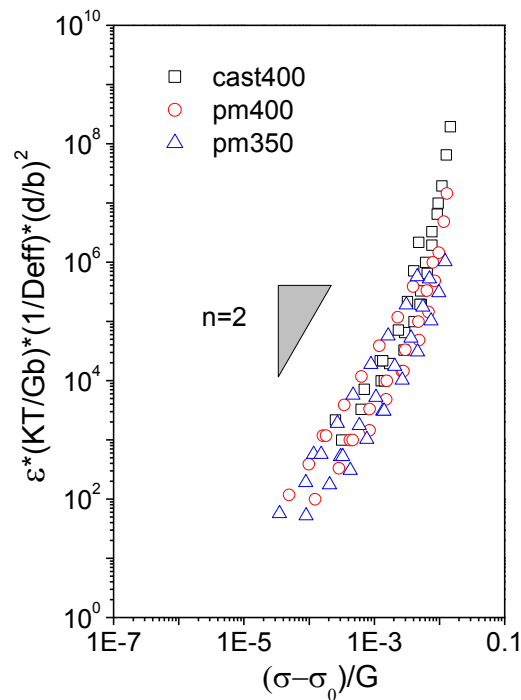


Figura 5.5. Representación compensada de la velocidad de deformación frente a la tensión de la aleación GZ61 obtenida por diferentes rutas.

Consideraciones generales sobre la tensión umbral y el DFG para todas las aleaciones

Desde el punto de vista físico, la presencia de una tensión umbral está asociada, en general, al impedimento del movimiento de dislocaciones, ya que se considera dicha tensión como la mínima para poder propagar las dislocaciones en el material. Se han propuesto diferentes modelos teóricos de deformación para explicar el origen y la magnitud de la tensión umbral. Según estos modelos, la tensión umbral puede relacionarse con:

- (a) La tensión requerida para que las dislocaciones se curven entre las partículas (la tensión de Orowan, σ_o) [32-34].

(b) La tensión adicional que es necesario aplicar (σ_b) para generar una dislocación que trepe sobre una partícula (trepado local)[35,36].

(c) La tensión necesaria para propiciar el despegue de la dislocación de la partícula una vez se haya completado el trepado[37-39].

El fenómeno de DFG conlleva el deslizamiento entre granos adyacentes, así como un mecanismo de acomodación que permite aliviar todas aquellas tensiones generadas durante el DFG que impedirían su operatividad en caso de no ser eliminadas. Dichas tensiones se generan, principalmente, en los puntos triples de confluencia de granos o a lo largo de las intrercaras que deslizan. Por tanto, el movimiento de dislocaciones es un proceso dependiente o secuencial dentro del proceso de acomodación, que es el que controla la velocidad de deformación por ser el proceso más lento. La acomodación del DFG se suele atribuir a un movimiento de dislocaciones que implica pasos secuenciales de deslizamiento y trepado, siendo el trepado el fenómeno que lo controla por ser el más lento. Este hecho estaría de acuerdo con la aparición de una tensión umbral sin variación del proceso de difusión dominante en el mecanismo DFG.

Por otra parte, existen dos modelos que tratan de explicar el mecanismo de relajación de las tensiones durante el DFG: acomodación mediante flujo difusional o acomodación mediante el movimiento de dislocaciones. La Figura 5.6 esquematiza los distintos mecanismos de deformación en superplasticidad para diferentes tipos de materiales[31]. Durante el proceso de acomodación del DFG, las dislocaciones que se crean en los puntos triples, se deslizan a lo largo de todo el grano hasta llegar hasta la frontera de grano opuesto donde se aniquilan. La presencia de segundas fases finas y óxidos intragranulares en las aleaciones afectan al movimiento de estas dislocaciones y por tanto, dificulta la acomodación de las dislocaciones (Figura 5.6 b). Este comportamiento es el que provoca por tanto la aparición de una tensión umbral para los materiales pulvimetalúrgicos. Los precipitados o partículas localizadas en la frontera de grano (Figura 5.6 c,d) también afectan a la deformación superplástica. Así pues, para conseguir grandes alargamientos es preciso relajar las altas tensiones generadas en la intercara matriz/fase durante su deslizamiento. Si no se llegan a relajar, estas intrercaras son favorables a la formación y crecimiento de cavidades que limitan la deformación plástica, tal y como se ha comprobado en el estudio de fractografía de las aleaciones ensayadas a 350 °C, donde las cavidades nuclean y crecen en la intercara de la matriz de α -Mg con las fases más finas (incoherentes con la matriz).

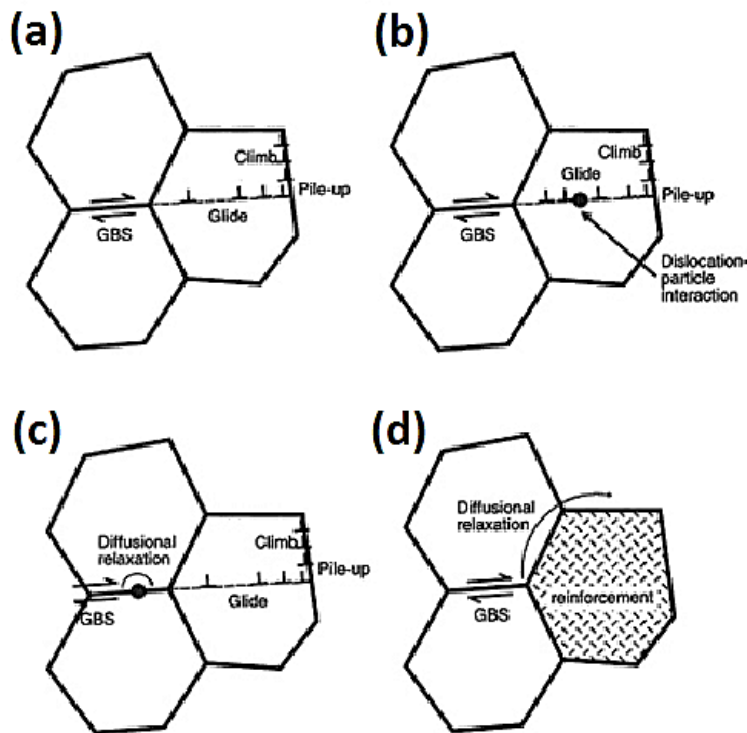


Figura 5.6. Esquema de los modelos de deformación superplásticos en (a) un material monofásico, (b) material con una partícula pequeña en interior del grano, (c) material con una partícula en borde de grano y (d) material compuesto con un partícula voluminosa[31].

Finalmente, se presenta un resumen de valores de tensiones umbrales obtenidos en estudios previos[1,29,41-47] y en el presente trabajo (Tabla 5.II). Las diferencias entre los valores de tensión umbral para los materiales aquí estudiados habría que atribuirlos a las diferencias tanto composicionales como microestructurales existentes entre ellas. Así se comprueba que las aleaciones del sistema Mg-(Y,TR)-Zn estudiadas presentan valores inferiores a otras aleaciones de aluminio y/o de magnesio. Comparando las rutas de obtención se constata que la tensión umbral de aleación WZ21 pulvimetalúrgica extruida a menor temperatura es unos 10 MPa superior respecto al valor de la misma aleación colada y extruida. Un aumento de itrio en la composición también incrementa el valor de la tensión umbral, siendo mayor en la aleación WZ31 colada y extruida a baja temperaturas mientras que a más altas temperaturas el valor superior corresponde a las aleaciones pulvimetalúrgicas. La sustitución del itrio por el gadolinio causa una disminución sustancial de los valores de tensión umbral, pero la tendencia de las aleaciones pulvimetalúrgicas y de la aleación colada y extruida es en este caso la misma.

Tabla 5.II. Valores de tensión umbral para diferentes aleaciones.

Material	σ_0 (MPa)	Ref.
6061 Al	12.6 – 16.4	[41]
2124 Al	13 – 27	[42]
AZ31	0-19	[43]
AZ31 PM extruida a 350 °C	6.5-8.5	[44]
AZ31 PM criomolida extruida a 350 °C	19	[44]
AZ61	0-17	[43]
AZ91 (d=5 μ m)	0-7	[43]
AZ91 (d=0.7 μ m)	0-30	[43]
AZ92 (extrusión a 250 °C)	13 – 30	[1]
AZ92 (extrusión a 325 °C)	13 – 23	[1]
Mg + 30%Y ₂ O ₃	24 – 44	[45]
WE43 colada	1-5	[43]
ZK61 PM	2-12	[43]
ZK60+17%SiC (d=1.7 μ m)	5-13	[46]
Mg-4%Zn+28%Mg ₂ SiC (d=0.9 μ m)	2-15	[47]
MgY ₂ Zn ₁	1.5-7	[29]
MgY ₃ Zn _{1.5}	1.3-6.5	[29]
WZ21 colada y extruida a 350 °C	3-8.5	
WZ21 PM extruida a 350 °C	5.3-8.9	
WZ21 PM extruida a 300 °C	6-19.3	
WZ31 colada y extruida a 400 °C	1.5-17.9	
WZ31 PM extruida a 400 °C	4-11.8	
WZ31 PM extruida a 350 °C	3.3-9.6	
GZ61 colada y extruida a 400 °C	1.3-3.8	
GZ61 PM extruida a 400 °C	3.3-6.7	
GZ61 PM extruida a 350 °C	2.8-9.1	

5.3. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

5.3.1. Comparativa y validez de las técnicas experimentales

Con el fin de caracterizar y cuantificar la evolución en el tiempo del comportamiento a corrosión de las distintas aleaciones, se han empleado en este trabajo medidas de liberación de hidrógeno, curvas de polarización (DC) y control de R_p (DC y AC).

La evaluación de las aleaciones mediante curvas de polarización presentó una gran incertidumbre en todos los casos, debido a la ausencia de un tramo recto en las curvas que impide calcular con precisión las tangentes, de modo que se puede cometer un error considerable en la determinación de la i_{corr} y del parámetro B, que puede llegar incluso a salir fuera del intervalo 13-52 mV entre los que oscila el valor de B en los materiales metálicos[48]. En algunos casos también se observó que las rectas del diagrama de Evans cortaban el OCP en diferentes valores de i_{corr} . Este fenómeno se relaciona con la influencia de la otra semi-reacción en el potencial establecido como punto de cálculo de las pendientes en ambas ramas ($OCP \pm 100$ mV), indicando que habría que alejarse aún más del valor de OCP para evitar que ambas semi-reacciones se afectasen mutuamente. Para intentar solucionar este problema, la i_{corr} se ha determinado para el valor de OCP ± 200 mV y ± 300 mV. Para estos dos últimos casos, los valores de B son muy superiores al intervalo para los metales, y algunas ramas siguen presentando diferentes i_{corr} (Tabla 5.III).

Con el fin de comprobar si las curvas daban un buen ajuste inverso, se procedió a forzar el punto de corte de las tangentes a una i_{corr} mayor y se analizaron los valores de B y de la R_p obtenidos. Como ejemplo se presenta el análisis, efectuado de acuerdo con este procedimiento, de la aleación WZ21 colada y extruida en la disolución 0.1 M de NaCl (Figura 5.7). Se determinó una i_{corr} de 0.36 mAcm^{-2} con una B de 56 mV para el OCP ± 100 mV (ver Tabla XX). Dado que la R_p medida antes de la polarización fue de 103.5Ω , y con el valor de B previamente calculado (56 mV) se fuerza a la i_{corr} a tomar un valor de 0.6 mAcm^{-2} . Con $i_{corr} = 0.6 \text{ mAcm}^{-2}$, gráficamente se obtuvo un valor del parámetro B de 92.9 mV, muy superior al valor inicial para OCP ± 100 mV y muy alejado del rango para metales. Con el nuevo B se calcula una R_p de 154.8Ω , un 50% superior a la medida inicial. Por tanto, este tratamiento de los datos demuestra finalmente que no es riguroso realizar un análisis del proceso de corrosión únicamente a partir de las curvas de polarización, siendo más adecuado en el caso de estas aleaciones, y en general del magnesio, seguir su evolución en el tiempo mediante técnicas de control de R_p . Ello además permite un considerable ahorro de tiempo y de material, ya que la medida de las curvas de polarización es una técnica destructiva que deteriora la muestra mientras que, por el contrario, la medida de R_p no lo es.

Tabla 5. III. Comparativa de valores de i_{corr} y B obtenidas a partir de las curvas de polarización a diferentes distancias de OCP en las disoluciones (a) 0.1 M de NaCl y (b) PBS. (azul indica control anódico y rojo control catódico).

(a)	OCP ± 100 mV				OCP ± 200 mV				OCP ± 300 mV			
	0h		48h		0h		48h		0h		48h	
	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B
GZ61 CAST	0.39	52.4	0.80	50.2	0.76	97.7	1.90	128.1	1.12	125.2	2.99	212.3
GZ61 PM	0.48	62.9	0.43	50.9	0.76	112.8	0.82	97.3	0.96	142.5	1.19	144.3
WZ21 CAST	0.43	79.7	0.17	57.1	0.60	113.5	0.23	73.8	0.80	144.7	0.45	119.6
WZ21 PM	0.31	68.8	0.09	51.1	0.43	94.8	0.19	83.6	0.66	132.8	0.33	120.3
WZ31 CAST	0.48	55.9	0.62	61.7	0.83	95.2	1.16	113.2	1.19	133.6	1.66	165.9
WZ31 PM	0.39	55.2	0.60	55.1	0.61	102.3	1.20	114.6	0.80	131.2	1.67	158.1

(b)	OCP ± 100 mV				OCP ± 200 mV				OCP ± 300 mV			
	0h		48h		0h		48h		0h		48h	
	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B	i_{corr}	B
GZ61 CAST	1.08	50.5	0.55	40.9	1.85	101.1	1.37	94.3	2.66	148.0	2.25	145.4
GZ61 PM	0.50	43.0	0.37	41.1	0.87	84.1	0.99	94.7	1.61	137.0	0.86	95.8
WZ21 CAST	0.36	56.4	0.11	44.5	0.63	84.8	0.17	79.8	1.05	119.9	0.15	57.4
WZ21 PM	0.30	54.8	0.13	49.1	0.66	85.6	0.38	103.8	1.12	125.5	3.89	186.6
WZ31 CAST	0.77	60.0	0.97	45.3	1.23	98.8	2.19	104.1	1.46	114.1	3.89	186.6
WZ31 PM	0.47	44.3	0.33	46.1	0.73	81.7	0.74	105.1	1.22	125.9	1.00	141.7

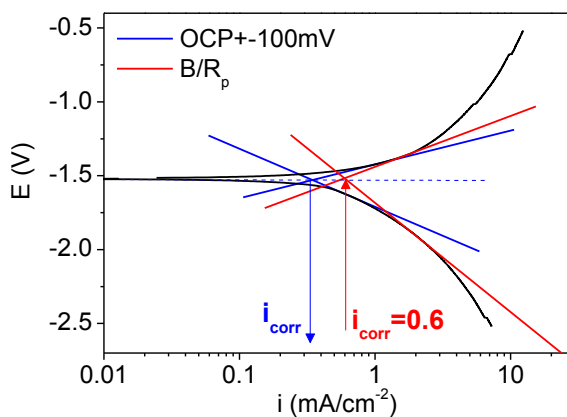


Figura 5.7. Ejemplo de análisis de las curvas de polarización de una muestra desnuda de aleación WZ21 colada y extruida sumergida en la disolución 0.1 M de NaCl en que se fuerza a i_{corr} a tomar un valor predeterminado por R_p y B.

El análisis previo concuerda perfectamente con resultados de estudios previos que concluyen que los cálculos a través de las pendientes de Tafel subestiman la velocidad de corrosión real del magnesio y sus aleaciones[49,50] ya que se ven afectados por el fenómeno conocido como “Non Different Effect”(NDE) en la polarización catódica del magnesio, cuya naturaleza sigue estando aún en discusión [51-63].

El estudio del comportamiento a corrosión mediante el control de la evolución de la R_p durante el tiempo de inmersión, evaluado en DC (en la que R_p incluye también el valor de la caída óhmica R_Ω) y mediante espectroscopía de impedancia EIS (solo R_p), evidenció un buen ajuste entre ambas para las aleaciones WZ21 y GZ61 expuestas tanto a la disolución de NaCl como la disolución de PBS, y en la aleación WZ31 sumergida en la disolución de NaCl (Figura 5.8). Sin embargo, la dispersión de resultados fue mayor en el caso de la aleación WZ31 sumergida en la disolución de PBS (ver Fig. 5.8b), por ser más problemático realizar un ajuste apropiado de los puntos de la curva R_p (DC) frente R_p (AC) a una recta, lo que indica una mayor imprecisión en el ajuste de su comportamiento.

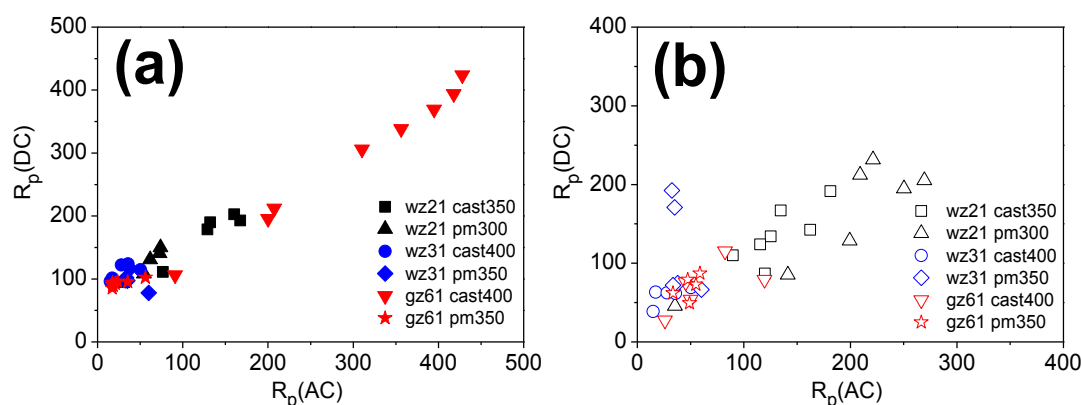


Figura 5.8. Comparación de las medidas de R_p en DC y por EIS de las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 en la disolución 0.1 M de (a) 0.1M NaCl y (b) PBS. (Medidas en Ω).

La Figura 5.9 resume los resultados de velocidad de corrosión, obtenida mediante técnicas electroquímicas y de liberación de hidrógeno, de las distintas aleaciones procesadas por una ruta convencional y por otra pulvimetalúrgica. Por un lado, los símbolos sólidos presentan las velocidades calculadas a partir del volumen de hidrógeno desprendido. Por otra parte, los símbolos vacíos representan los valores determinados mediante ensayos electroquímicos de:

(i) Voltametría en DC (símbolos en rojo) que de acuerdo con la discusión de los párrafos precedentes no serán tomados en cuenta para la comparación y discusión de resultados.

(ii) Evolución de R_p mediante EIS donde debe considerarse la calidad del ajuste de la R_p al circuito equivalente (generalmente ajustado al circuito equivalente de Randles) y asignar a la constante B un valor de 26 mV que lleva implícito un factor de error de 2. Para el análisis tampoco se ha incluido la evolución de R_p en DC ya que siguen la misma tendencia que la R_p calculada por EIS, con la ventaja que ésta última no incluye la contribución de la caída óhmica.

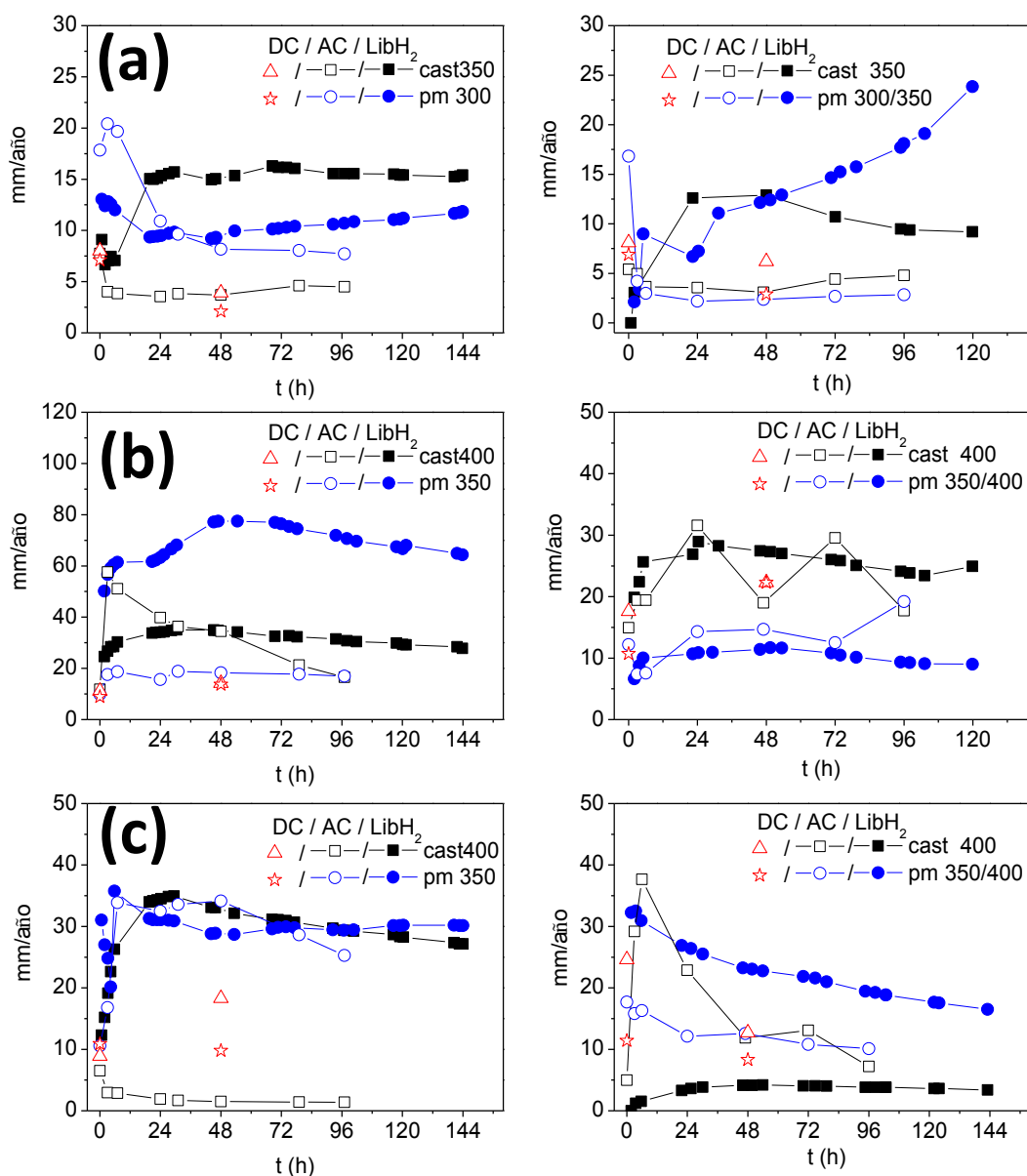


Figura 5.9. Comparación de las velocidades de corrosión determinadas mediante distintas polarización en DC), espectrometría de impedancia (AC) considerando B=26 mV y desprendimiento de hidrógeno en la disolución 0.1 M de NaCl (columna de la izquierda) y PBS (columna de la derecha). (a) Aleaciones WZ21, (b) aleaciones WZ31 y (c) aleaciones GZ61 obtenidas por distintas rutas.

En cloruro sódico (columna izquierda de la Fig. 5.9a) se aprecia una buena concordancia entre el comportamiento de las aleaciones determinado a partir de medidas de impedancia con los datos calculados mediante los ensayos de desprendimiento de H₂, excepto en el caso particular de la aleación WZ31 producida por una ruta pulvimetalúrgica. En este caso, el aspecto de las curvas es muy similar, pero la velocidad de corrosión calculada mediante liberación de hidrógeno triplica el valor determinado mediante impedancia, que supera el margen de error (hasta del 100 %) atribuido al considerar el valor de 26 mV para el parámetro B. Es preciso recordar que algunas de las discrepancias encontradas entre los valores de velocidad de corrosión de las aleaciones coladas y extruidas provienen de su heterogeneidad y anisotropía microestructural dada la orientación preferente de las partículas de segundas fases en la dirección de extrusión. Ello puede suponer que el comportamiento sea distinto al exponer una sección transversal o longitudinal de la aleación. La superficie expuesta en los ensayos de liberación de hidrógeno es la sección transversal de la barra extruida mientras que en los ensayos electroquímicos se expone la superficie longitudinal.

En la disolución de PBS, de nuevo las tendencias y valores son similares entre los resultados determinados mediante EIS y por liberación de hidrógeno, excepto para la aleación WZ21 producida por una ruta pulvimetalúrgica. Es preciso recordar que la temperatura de extrusión fue distinta en cada clase de material. Los ensayos electroquímicos de EIS se realizaron para las aleaciones PM extruidas a menor temperatura, mientras que los de desprendimiento de hidrógeno fueron efectuadas en las PM extruidas a la misma temperatura que las respectivas aleaciones coladas. En el caso de las aleaciones WZ31 y GZ61 existe una buena coincidencia entre los datos obtenidos por ambas técnicas, posiblemente asociada a que las diferencias microestructurales debidas al aumentar la temperatura de extrusión de 350 a 400 °C son irrelevantes para la corrosión. Sin embargo, la discrepancia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas se dispara en la aleación WZ21 PM. Este material se extruyó a más baja temperatura (300 °C) que los otros dos (350 °C), por lo que diferencias microestructurales tales como la textura de la matriz de magnesio o el tamaño de las segundas fases, pudiera afectar el comportamiento a la corrosión en mayor medida que en la aleación extruida a mayores temperaturas.

De todo lo anteriormente expuesto se puede concluir que:

1. La incertidumbre de las curvas de polarización puede ser mucho mayor que el factor de error considerado ($\pm 100\%$). Por tanto, no puede establecerse, ni cualitativamente ni cuantitativamente, una correlación fiable entre las diferentes aleaciones, lo que confirma la necesidad de emplear un amplio abanico de técnicas experimentales complementarias[49]. para poder caracterizar y explicar correctamente el comportamiento frente la corrosión de las aleaciones objeto de estudio en esta tesis.

2. Las medidas de impedancia en AC racionalizan el comportamiento de forma similar a los resultados determinados por medidas de desprendimiento de hidrógeno, aunque en general infravaloran la velocidad de corrosión real de las aleaciones.
3. Los ensayos de liberación de hidrógeno permiten una valoración cuantitativa de la corrosión más realística, por ser la más cercana a la pérdida de peso real [49,64], y por tanto se han tomado como referencia para la evaluación y comparación de las diferentes aleaciones.

5.3.2. Mecanismo de corrosión

El establecimiento del mecanismo de corrosión ha considerado el análisis de los valores de corrosión y de los datos obtenidos por EIS, así como el análisis de las capas de corrosión mediante MEB (estado superficial de la capa, vista transversal de la capa y microanálisis en las secciones transversales).

Observaciones en la disolución 0.1 M de NaCl

Se ha comprobado que la corrosión progresa preferentemente hacia el interior a través del magnesio adyacente a las segundas fases, generando una capa de Mg(OH)_2 irregular y porosa. Las aleaciones PM presentan una capa de corrosión más uniforme en su superficie que sus análogas coladas y extruidas, lo cual se atribuye a la distribución homogénea de partículas muy finas de segundas fases que proporcionan una superficie mayor de micropares galvánicos dado su carácter catódico respecto a la matriz de magnesio. Además, debe considerarse el mayor volumen de la capa de Mg(OH)_2 respecto al del sustrato metálico, razón por la cual, ésta puede llegar a resquebrajarse y/o desprenderse por las tensiones generadas en su crecimiento, además de por el burbujeo de hidrógeno de la reacción de corrosión en la superficie de la muestra.

En las etapas iniciales, el magnesio metálico reacciona con el agua disociándolo, como consecuencia se generan protones y iones OH^- . Los protones se combinan para generar hidrógeno molecular que se elimina de la disolución, quedando únicamente los iones OH^- . El aumento local del pH provoca que el Mg^{2+} se combine con los hidroxilos para formar Mg(OH)_2 . La estabilización del pH ocurre cuando el Cl^- presente en la disolución reacciona con el Mg(OH)_2 para formar MgCl_2 , aumentando la concentración de iones OH^- , y el proceso se repite a partir de este punto cíclicamente. El ataque y penetración del ión Cl^- se puede acentuar por la existencia de defectos de crecimiento o la generación de grietas en la capa de corrosión a causa de las tensiones de crecimiento, como lo demuestra la detección de cloro proveniente de la disolución a lo largo del espesor de la capa de corrosión hasta llegar a la intercara metal/capa, incluso en regiones dentro de la aleación en las que progresó puntualmente la corrosión filiforme, tal y como se ha reportado en otros estudios sobre la corrosión del magnesio [65,66] y sobre los sistemas Mg-Y [67] y Mg-Y-Zn [68]. Es importante destacar que este tipo de corrosión filiforme se encontró al observar las secciones transversales de las muestras corroidas.

La presencia esporádica de pequeñas cantidades de Y y Gd en la capa de corrosión generada sobre las aleaciones PM no puede atribuirse a la presencia de hidróxidos u óxidos de ambos elementos en la capa de productos de corrosión, ya que la concentración de estos elementos en la aleación es demasiado baja como para que puedan formar los hidróxidos. Ambos elementos podrían disolverse en el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pero el hecho de que tanto el Y como el Gd estén ausentes en las capas de las aleaciones coladas y extruidas descarta esta posibilidad. La detección de ambos elementos en cantidades inapreciables en la capa de corrosión formada sobre las aleaciones PM proviene, muy posiblemente, de la fina dispersión de las pequeñas partículas de segundas fases que contienen esos elementos y que permanecen embebidas en la capa.

Observaciones en PBS

El mecanismo de corrosión difiere en la disolución de PBS. La capa de productos de corrosión generada sobre las muestras sumergidas en la disolución de PBS estaba constituida por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y por fosfatos de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), donde el sodio y/o el potasio pueden remplazar en pequeñas concentraciones al magnesio ($\approx 2\% \text{at}$). La capa generada disminuye la velocidad de corrosión en comparación con la disolución de NaCl. Diversos factores pueden haber contribuido a dicha disminución. Por una parte, los ensayos se efectuaron a 37°C , en vez de los 25°C de la disolución de NaCl. Tal aumento de la temperatura de ensayo aporta un efecto beneficioso asociado a la aceleración de la formación de una capa protectora en aleaciones de magnesio sumergidas en la solución de Hank, un medio que al igual que la disolución de PBS también pretende simular la composición de los fluidos corporales[69]. Esta capa protectora actúa a modo de barrera al reducir la velocidad de corrosión de la aleación ya que impide de un modo efectivo el ingreso del electrolito a través de la capa hacia el metal, de tal manera que impide que se establezcan microceldas galvánicas[69].

La observación de las secciones transversales de la aleación GZ61 PM aportó evidencias de las diversas etapas por las que transcurría el proceso de corrosión en el material. La capa de corrosión alternaba zonas en las que el material estaba recubierto exclusivamente por un depósito de fosfatos sin ataque aparente de la aleación, con otras zonas donde el ataque progresaba profundamente dentro de la aleación. Por tanto, durante las etapas iniciales de la corrosión pueden depositarse fosfatos presentes en la disolución de PBS, pero que al aumentar el pH como consecuencia de la descomposición del agua por parte del magnesio, precipitan sobre la superficie de la aleación. Estos depósitos previenen el ataque frente a la corrosión de la aleación.

Por otra parte, la existencia de zonas de ataque profundo se asocia a la formación de una capa no protectora, constituida mayoritariamente por $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El origen de estas regiones con un ataque profundo puede ser el resultado de la formación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ antes de que se forme la capa protectora de fosfatos. Otra posibilidad es que se produzca

un deterioro en el carácter protector del depósito de fosfato por la presencia de defectos, grietas o por una cierta permeabilidad a la disolución. El resultado es que se permitiría el ingreso de la disolución hacia el interior. Allí, la acción agresiva de los iones Cl^- puede atacar el material, como lo demuestran las pequeñas fisuras presentes justo debajo de la capa de fosfato (ver Figura 4.110) y formar nuevo $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El aumento de volumen asociado a tal transformación terminaría por romper la capa protectora de fosfatos, permitiendo el libre ingreso de la disolución y, por tanto, promoviendo la corrosión del material.

Modelo propuesto

A partir de las observaciones experimentales anteriores se propone un modelo de corrosión en tres etapas (Figura 5.10):

- (i) corrosión galvánica alrededor de las segundas fases,
- (ii) corrosión localizada por picaduras y
- (iii) corrosión filiforme.

En el primer caso afecta la naturaleza, tamaño y disposición de las segundas fases, distinguiéndose una morfología de frente de avance columnar en el caso de las aleaciones coladas y extruidas debido al tamaño grueso y orientación preferente de las fases (especialmente de la fase LPSO) y más uniforme en el caso de las aleaciones PM. Es preciso mencionar que este tipo de corrosión puede provocar desprendimientos no faradaicos de las partículas de segundas fases e incluso de pequeñas regiones de la aleación (mecanismo de desintegración), tal y como se ha comprobado por su presencia en los espectros de DRX de los productos de corrosión filtrados de la solución. A su vez, esta corrosión deriva en corrosión localizada por picaduras. La corrosión filiforme se ha observado en la sección transversal hacia el interior del sustrato en muestras puntuales:

- 0.1M de NaCl: WZ21 colada y PM extruidas a 350 °C, y GZ61 colada y extruida a 400 °C.
- PBS: WZ21 colada y extruida a 350 °C.

La corrosión filiforme se ha asociado a variaciones en la concentración de elementos de aleación entre el interior y las fronteras de grano de la matriz de magnesio[67,68]. El ataque es facilitado por el ingreso de cloruros, ya que las mayores concentraciones de este elemento fueron generalmente detectadas en las regiones de corrosión filiforme. El ataque filiforme no fue encontrado en las muestras sumergidas en la disolución de PBS (excepto en el caso mencionado anteriormente), lo que puede atribuirse al carácter protector que proporciona la precipitación de fosfatos. .

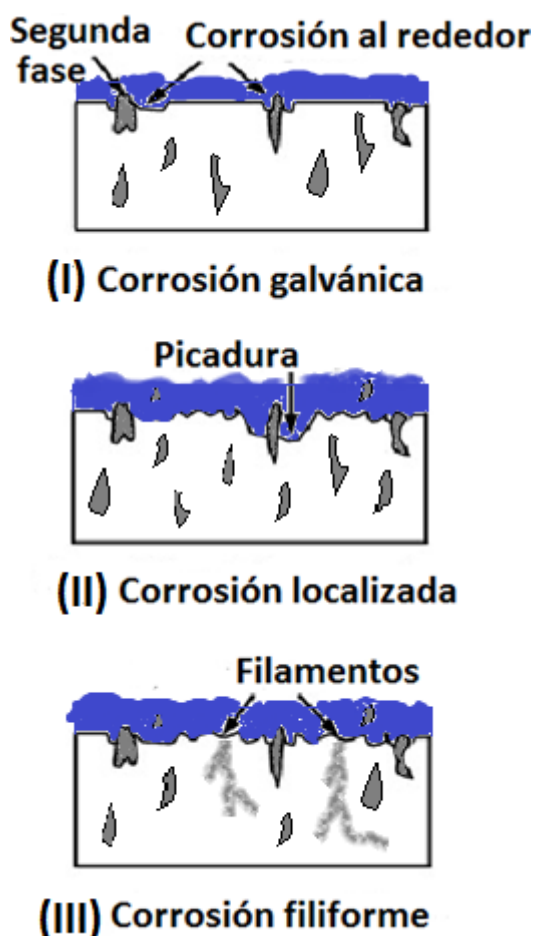


Figura 5.10. Mecanismo de corrosión propuesto para las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 sumergidas en la disolución de 0.1 M de NaCl y de PBS.

5.3.3 Comportamiento en la solución 0.1M NaCl

Comparativa de aleaciones en liberación de hidrógeno

La Figura 5.11 presenta la comparativa de las velocidades de corrosión determinadas a partir del volumen de hidrógeno liberado tras estar sumergidas las aleaciones hasta 144 horas en la disolución 0.1 M de NaCl. Las curvas de la Figura 5.9 demuestran que la velocidad de corrosión necesita un cierto tiempo hasta que se estabiliza. El mejor comportamiento es el de las aleaciones con la menor concentración de aleantes (WZ21), con valores entre 11 y 15 mm/año. Entre éstas, el procesado pulvimetalúrgico (PM) influye positivamente en el comportamiento, disminuyendo levemente los valores de

velocidad de corrosión, independientemente de la temperatura de extrusión. El aumento de itrio en la composición de la aleación (WZ31) tiene un efecto fuertemente perjudicial en el comportamiento frente a la corrosión, tal y como se ha descrito previamente en otros estudios [67,68,70]. Entre las aleaciones procesadas pulvimetalúrgicamente, la disminución de la temperatura de extrusión afecta negativamente la resistencia del material, disparando los valores de velocidad de corrosión hasta alcanzar un máximo de 65 mm/año, el valor más elevado entre todos los materiales objeto de estudio. La sustitución del itrio en la aleación WZ31 por una concentración equivalente de gadolinio (GZ61) no afecta significativamente la velocidad de corrosión de las aleaciones coladas y extruidas, con 28.1 y 26.8 mm/año, respectivamente. Sin embargo en este caso, la velocidad de corrosión de las aleaciones GZ61 PM disminuye considerablemente respecto de las velocidades medidas en las aleaciones WZ31 PM, manteniendo valores similares a los de la aleación convencional en torno a 29 mm/año. Se observa que una disminución en la temperatura de extrusión de estas aleaciones GZ61 PM empeora levemente comportamiento frente a la corrosión, pasando de 29 a 30.3 mm/año.

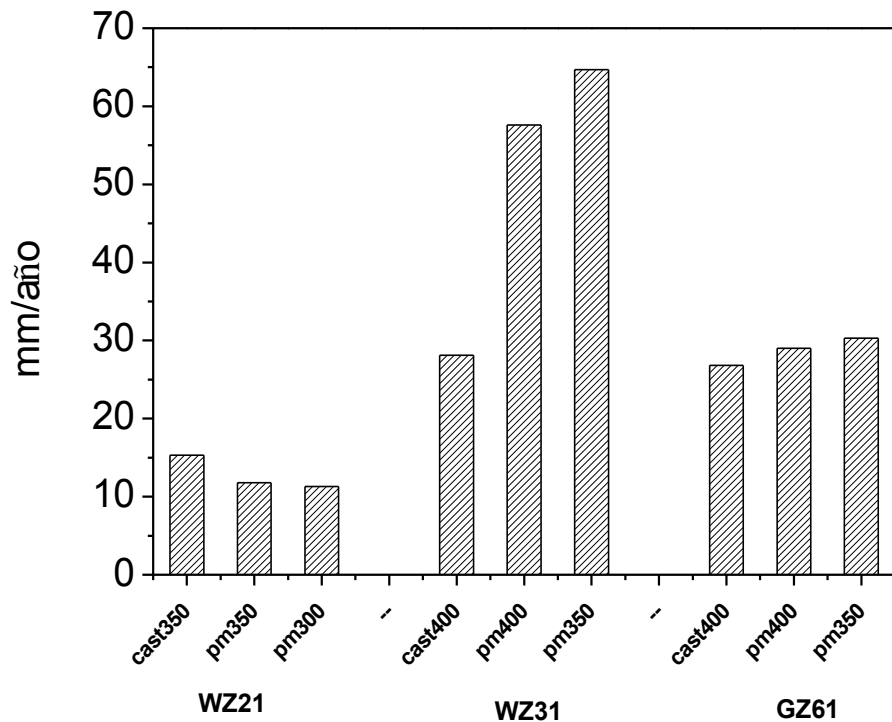


Figura 5.11. Comparativa de las velocidades de corrosión, determinadas a partir de ensayos de liberación de hidrógeno, de las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 procesadas por distintas rutas tras 144 h de inmersión en la disolución 0.1 M de NaCl.

Influencia de la composición y de la microestructura

La influencia de la microestructura de las aleaciones es determinante en su comportamiento frente a la corrosión. En el caso del itrio como elemento aleante, éste posee un potencial electroquímico similar al del magnesio, por lo que no cabría esperar “a priori” la formación de micropares galvánicos con la matriz de magnesio. En cambio, las segundas fases LPSO, W y $Mg_{24}Y_5$ tienen un carácter más noble, por lo que su formación favorece la corrosión galvánica al actuar como zonas catódicas, propiciando la disolución de las regiones anódicas de magnesio en su vecindad [67,70]. Comparando los resultados de la Figura 5.11, se puede comprobar que el aumento del contenido de itrio tiene ya de por sí un efecto muy perjudicial sobre la corrosión, que podría asociarse a la distinta fracción en volumen de segundas fases así como a la naturaleza de las partículas de segunda fase presentes en la aleación. La diferencia más relevante es la formación de la fase LPSO en la aleación WZ31, que prácticamente no existe en la aleación WZ21. Probablemente, la fracción en volumen de partículas de segunda fase en la aleación aumenta en mayor proporción cuando la fase LPSO se forma. Para estabilizar esta fase no se requieren grandes concentraciones de itrio, por lo cual pequeñas cantidades de este elemento pueden conducir a fracciones en volumen relativamente altas de fase LPSO. En cambio, para formar la fase W, por su estequiometría, se requieren mayores concentraciones de itrio (también de cinc) por lo que la fracción en volumen de esta fase es menor en la aleación WZ21. Si a esto se añade que el potencial de corrosión de la fase W no es tan noble como el de otras fases intermetálicas con itrio [71], se puede explicar que los pares galvánicos sean más débiles en la aleación WZ21 que los formados en la WZ31, a lo que hay que añadir la mayor fracción en volumen de segundas fases en esta última aleación.

La influencia del procesado, para una composición dada, se ha comprobado que afecta al comportamiento frente a la corrosión. El grupo de Kawamura y sus colaboradores ha estudiado particularmente la influencia de la fabricación por solidificación rápida de los sistemas Mg-Zn-Y [68] y Mg-Zn-Y-Al [72], obteniendo los mejores comportamientos frente a corrosión para microestructuras refinadas en cuanto a tamaño de grano y segundas fases. Además, dado que las segundas fases se encuentran distribuidas homogéneamente, se favorecen capas de corrosión más uniformes. Una parte del efecto beneficioso asociado al empleo de la técnica de la rueda proviene de las velocidades tan altas de enfriamiento que se obtienen durante la solidificación, por lo que se puede conseguir introducir concentraciones mayores de los elementos de aleación en la red cristalina del magnesio sin que se formen nuevas fases intermetálicas que puedan ser perjudiciales para el comportamiento frente a la corrosión. Este efecto, sin embargo, apenas se aprecia en las aleaciones WZ21, en las que la velocidad de corrosión varía muy poco entre las aleaciones coladas y extruidas y las pulvimetalúrgicas. Muy posiblemente la baja concentración de elementos de aleación añadido a la baja fracción en volumen de segundas fases propicia que las velocidades de corrosión sean las más bajas de entre todos los materiales. Probablemente, la fracción de volumen de partículas es tan baja que su presencia no desempeña un papel tan determinante como en otras aleaciones con mayores concentraciones de elementos de aleación. Estudios previos han demostrado que el efecto del itrio en aleaciones binarias Mg-Y depende de la concentración de este elemento en la aleación [67,73]. Los mejores resultados se logran en concentraciones intermedias en las que el itrio está disuelto en concentraciones relativamente altas en la matriz de magnesio, pero sin formar fases intermetálicas Mg-Y. Es razonable asumir que

una pequeña parte del itrio puede permanecer disuelto en la matriz de magnesio y solo el exceso de este elemento formaría segundas fases. El efecto beneficioso del itrio descrito para las aleaciones binarias Mg-Y prevalece en las aleaciones WZ21 sobre el perjudicial asociado a las partículas de segundas fases. De este modo se puede explicar que la menor velocidad de corrosión entre las aleaciones WZ21 corresponda a la aleación WZ21 PM, pese a contener la fase $Mg_{24}Y_5$ ausente en la misma aleación preparada por colada y extrusión.

En todas las aleaciones WZ21 la velocidad de corrosión tiende a estabilizarse al cabo de un cierto tiempo aunque de modo diferente. La velocidad disminuye en la aleación PM para estabilizarse tras 20 horas de inmersión mientras que en la aleación colada y extruida aumenta hasta el momento en que se estabiliza. Ello indica que la capa de $Mg(OH)_2$ generada adquiere un carácter más protector en el transcurso de la corrosión hasta que se estabiliza. Tal comportamiento debe asociarse a la estabilidad de la capa, generada sobre el material PM, posiblemente al formarse más uniformemente sobre toda la superficie del material. Por el contrario, el aumento de la velocidad en la aleación colada y extruida indica una pérdida del carácter protector que puede asociarse a la distribución heterogénea de las segundas fases, por lo que la capa necesita cierto tiempo para crecer y extenderse hasta cubrir toda la superficie de la aleación, momento en el cual la velocidad de corrosión se estabilizaría.

Un aumento de itrio de tan solo el 1 % en masa en las aleaciones WZ31 causa un aumento acusado de la fracción en volumen de segundas fases comparado con la aleación WZ21, especialmente de la fase LPSO, por lo que sus comportamientos a corrosión empeoran sensiblemente respecto a esta aleación. Puesto que el procesado pulvimetalúrgico refina el tamaño de las segundas fases y favorece una dispersión más homogénea, se refuerza en estas aleaciones la acción de los pares microgalvánicos matriz-segunda fase, que contribuyen a acelerar marcadamente la velocidad de corrosión de las aleaciones PM frente a la colada y extruida. Dentro de las aleaciones WZ31 PM además, la disminución en la temperatura de extrusión también introduce algunos efectos perjudiciales que se atribuyen al menor tamaño de las partículas de segundas fases. Un menor tamaño magnifica el efecto de la corrosión, ya que a igualdad de fracción en volumen de partículas de segunda fase mayor es el área susceptible de actuar como cátodo, con lo que se aumenta la actividad global de la corrosión galvánica. Cabe destacar que la evolución en el tiempo de la velocidad de corrosión para la aleación colada y extruida crece y se estabiliza al cabo de 20 horas como ocurría con la aleación WZ21. En la aleación WZ31 la velocidad de la aleación pulvimetalúrgica permanece siempre por encima de la aleación colada y extruida. La velocidad aumenta en ambas clases de materiales hasta estabilizarse después de un cierto tiempo. Todo ello indica que el factor prevalente es la elevada fracción en volumen de segundas fases que promueven la elevada velocidad de corrosión, que es magnificada en la aleación PM por la fina distribución de las partículas de segunda fase. La aleación PM facilita la reacción de corrosión galvánica del magnesio, por lo que las tensiones de crecimiento de la capa pueden ser enormes, facilitando la fractura de la capa. A esto cabría añadir que el excesivo burbujeo puede contribuir a impedir que se genere una capa compacta que pueda proteger más efectivamente a la aleación del medio agresivo. Únicamente tras un cierto tiempo de inmersión parece ser que la capa proporciona una cierta protección, probablemente derivada del gran espesor que alcanza la capa de productos de corrosión. En el caso del material colado y extruido, la velocidad es la mitad del material PM, por lo que las tensiones de formación y crecimiento de la capa son menores. Por tanto el

aumento en el contenido de Y en las aleaciones ternarias Mg-Y-Zn no produce una disminución de la velocidad de corrosión respecto de las aleaciones binarias Mg-Y. En estas aleaciones binarias, una mayor concentración de itrio ayuda a formar $Y(OH)_3$ o Y_2O_3 , que confiere un carácter más protector a la capa de productos de corrosión.[74]. En las aleaciones ternarias, sin embargo, no se detectó esta clase de compuestos, probablemente debido a que se encuentran formando parte de las partículas de segunda fase. Otro mecanismo que no se puede descartar estaría asociado al aumento de la plasticidad de la capa de corrosión por la presencia de óxidos de itrio. Tal efecto se ha descrito durante la oxidación a elevadas temperaturas en capas de alúmina dopadas con partículas de itria (Y_2O_3)[75,76]. Al actuar las partículas enriquecidas en itrio como cátodos no se disuelven y quedan embebidas en la capa de corrosión, por lo que es imposible que el itrio pueda operar de acuerdo con alguno de los mecanismos previamente descritos.

La aleación GZ61 obtenida por una ruta convencional presenta una velocidad de corrosión tras 144 horas en la disolución 0.1 M de NaCl similar al de la aleación WZ31 procesada siguiendo la misma ruta (ver Figura 5.11). En el caso de aleaciones binarias Mg-Gd se ha demostrado que el comportamiento frente a la corrosión mejora cuando la concentración de gadolinio aumenta hasta el 10 %at, especialmente en muestras tratadas térmicamente hasta el estado T4 y T6 [77,78]. Este efecto se relaciona con la distribución de las segundas fases (más nobles), que pueden actuar bien formando pares microgalvánicos con los granos de magnesio, o bien ejerciendo un efecto barrera frente a la corrosión si la fracción en volumen de segundas fases es suficiente para que la red de partículas sea continua e impida el avance del frente de corrosión en la aleación, como se ha comprobado en el caso de la fase Mg_5Gd [77-79] mostrado en la Figura 5.12[77]. En la aleación GZ61, la concentración añadida de Gd coincide con la de itrio en la aleación WZ31, pero la fracción en volumen de segundas fases es mayor porque la insolubilidad del Gd en el magnesio a temperatura ambiente es también mayor. Por tanto, durante la solidificación todo el Gd en la aleación tiende a segregarse y formar segundas fases mientras que en el caso de las aleaciones de la familia WZ siempre queda en solución sólida en la matriz de magnesio una pequeña cantidad de itrio. Es preciso mencionar que este aumento en la fracción en volumen de segundas fases no va acompañado de un aumento de la velocidad de corrosión, como cabría esperar. Por tanto, el gadolinio es más efectivo que el itrio en reducir la velocidad de corrosión. Se ha demostrado que en numerosas aleaciones la adición de Gd tiende a reducir el carácter catódico de las partículas de segundas fases en las que este elemento entra a formar parte, disminuyendo así la intensidad de los pares galvánicos matriz-segunda fase.,

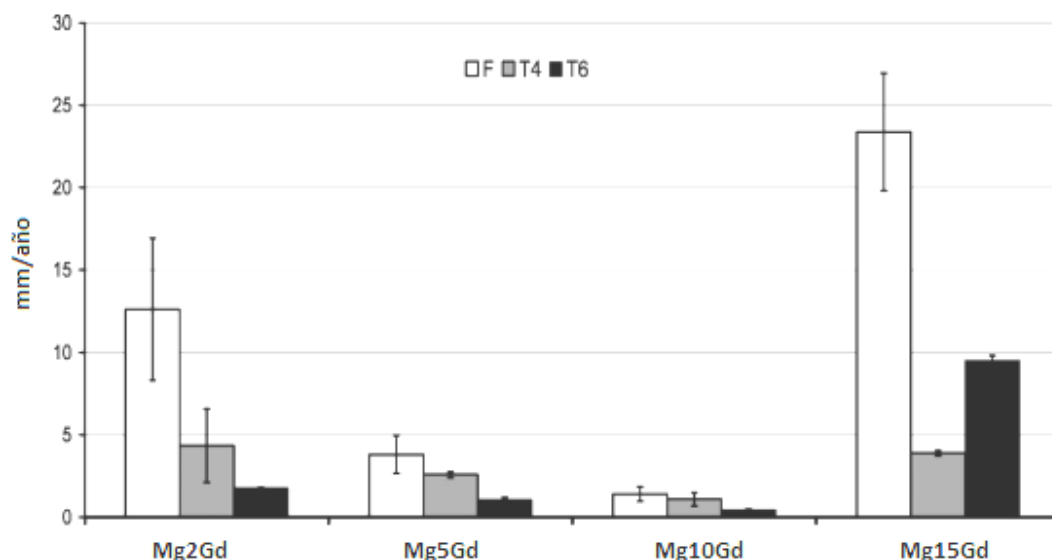


Figura 5.12. Velocidad de corrosión de aleaciones binarias Mg-Gd inmersas en 1%NaCl[77].

La preparación por una vía pulvimetalúrgica de la aleación GZ61 PM apenas cambia la velocidad de corrosión en relación con el material colado y extruido, pese a tener una distribución más fina de las partículas de segundas fases. La velocidad de corrosión de la aleación GZ61 colada y extruida y la PM extruida a 350 °C mostraron la misma tendencia de la capa a estabilizar la velocidad de corrosión (ver Figura 5.9). Como se ha mencionado en el caso del material colado y extruido, este resultado puede estar indicando que el par galvánico de las fases intermetálicas Mg-Gd sea menor que en el caso de las Mg-Y. Por tanto, puede concluirse que en la aleación GZ61 la fracción en volumen, tamaño y la distribución más o menos homogénea de las partículas de segunda fase no es un factor tan crítico como en la aleación WZ31.

5.3.2 Comportamiento en la solución PBS

Comparativa de aleaciones en liberación de hidrógeno

El comportamiento frente a la corrosión en la solución de PBS de las aleaciones objeto de estudio, evaluado mediante ensayos de liberación de hidrógeno, se compara en la Figura 5.13. Los resultados difieren significativamente de aquellos obtenidos en la disolución 0.1 M de NaCl. El cambio de electrolito supone una minoración de la velocidad de corrosión que pone de manifiesto el carácter protector de la capa de fosfatos generada en la superficie de todas las aleaciones. Las velocidades de corrosión son, por regla general, la mitad de la velocidad de corrosión en la disolución de NaCl.

Para la aleación WZ21, una ruta pulvimetalúrgica influye negativamente, duplicando al menos la velocidad de corrosión respecto al valor de la aleación colada y extruida (23.8 frente a 9.6 mm/año respectivamente). Sin embargo, el aumento del contenido de itrio en la aleación WZ31 invierte el comportamiento, siendo en este caso la velocidad del material PM la mitad del valor de la aleación colada y extruida. Reemplazar el itrio por gadolinio mejora notablemente el comportamiento frente a la corrosión de la aleación GZ61, que es entre todas las aleaciones ensayadas en la disolución de PBS la que posee la velocidad de corrosión menor (4.6 mm/año), valor que se triplica en el caso de la su procesado pulvimetalúrgico, con 15 mm/año. Como se puede comprobar, las aleaciones WZ21 y GZ61 tienen un comportamiento similar frente a la ruta de fabricación, es decir, el mejor comportamiento lo muestran las aleaciones convencionales preparadas por colada y extrusión. Sin embargo, la aleación WZ31 tiene un comportamiento opuesto, con una mejora en el comportamiento a corrosión a través de una ruta de preparación pulvimetalúrgica.

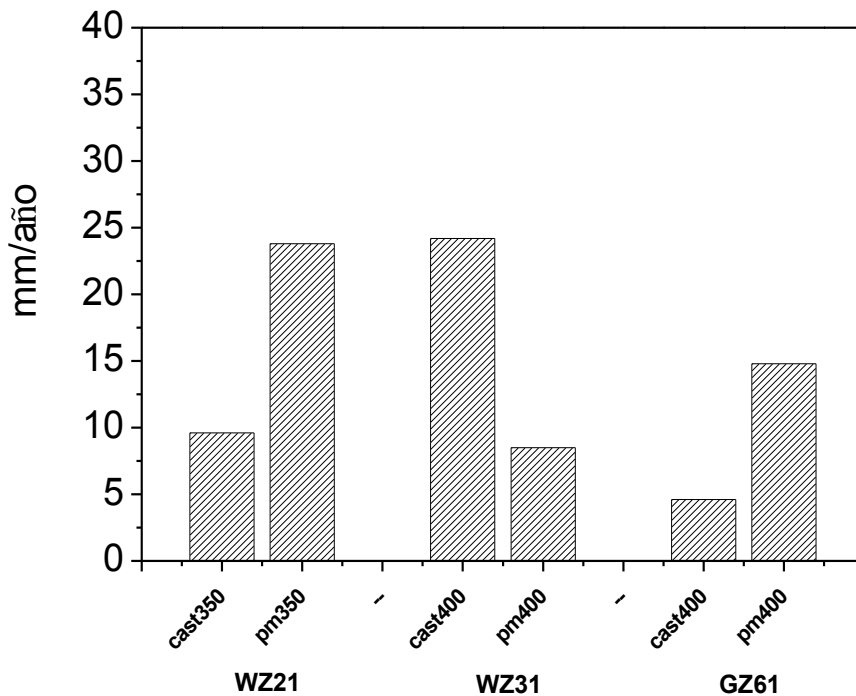


Figura 5.13 Comparativa de las velocidades de corrosión, determinadas a partir de ensayos de liberación de hidrógeno, de las aleaciones WZ21, WZ31 y GZ61 procesadas por distintas rutas tras 120 h de inmersión en la disolución de PBS.

Influencia de la composición y de la microestructura

Las secciones transversales evidenciaron que la protección es proporcionada por la formación de fosfatos de magnesio que pueden contener en su composición cantidades menores de otros elementos como el sodio y el potasio. La formación del depósito requiere la corrosión del Mg para que pase a la disolución como Mg²⁺ y una subida del pH

para que pueda precipitar el fosfato. Los resultados demuestran que la microestructura de las aleaciones influye sobremanera en la velocidad de corrosión en la aleación de PBS.

En el caso de la aleación WZ21, las velocidades de corrosión son muy bajas en las etapas iniciales, aunque siempre algo mayores en el material pulvimetalúrgico. Este comportamiento concuerda con los valores tan bajos encontrados en los ensayos en la disolución de NaCl. En el caso de la aleación pulvimetalúrgica, conforme aumenta el tiempo que permanece la muestra sumergida aumenta gradualmente la velocidad de corrosión. En el material colado y extruido, sin embargo, la velocidad de corrosión se estabiliza tras 24 horas de inmersión, y para exposiciones más prolongadas llega incluso a disminuir. La variación de la velocidad de corrosión con la evolución del pH muestra una buena correlación (ver Figura 4.86). La velocidad de corrosión en el material colado y extruido no empieza a estabilizarse, e incluso a disminuir para exposiciones más largas, hasta que el pH sube hasta cerca de 9-10. Ello indica que a partir de ese momento la capa gana un cierto carácter protector que no parece cambiar después mucho con el tiempo de inmersión. Las observaciones de las secciones transversales revelan capas gruesas de $Mg(OH)_2$, pero las medidas de DRX detectan picos de fosfatos, que dada su elevada intensidad pueden estar localizados muy probablemente en la superficie. El papel que pueden jugar los fosfatos es sellar los posibles defectos que tenga la capa de corrosión, dificultando el ingreso del electrolito. Los valores de variación de la R_p con el tiempo de inmersión (ver Figura 4.93) concuerdan plenamente con la variación de la velocidad de corrosión en el caso del material PM. Así, la R_p alcanza un máximo tras 48 horas de inmersión para después disminuir ligeramente, lo que coincide con el ligero aumento de la velocidad de corrosión en las muestras sumergidas tiempos superiores a 48 horas. En el caso del material colado las R_p son menores en el curso de toda la corrosión, lo que no coincide con el hecho de que su velocidad de corrosión sea menor. Sin embargo, debe considerarse que en las medidas de impedancia se realizaron en la sección longitudinal mientras que los ensayos de desprendimiento de hidrógeno se llevaron a cabo en la sección transversal. El aumento acelerado en la velocidad de corrosión, especialmente a partir de las 96 horas, se puede relacionar con la aparición y crecimiento de grandes picaduras por las que progresa rápidamente la corrosión (ver Figura 4.90). Puede suceder que la capa de fosfatos pierda su integridad en puntos locales y que en ese momento el ataque se concentre en esas regiones ya que serían las únicas regiones anódicas frente a una muy amplia superficie catódica del depósito protector de fosfato.

El aumento del contenido de itrio en la aleación WZ31 duplicó la velocidad de corrosión de la aleación WZ21 colada y extruida, de un modo similar al observado en la solución 0.1M de NaCl y en otros estudios [67-73]. Sin embargo, el procesado de la aleación PM cae a la mitad del valor medido en la aleación WZ21 PM. En ambas aleaciones WZ31, la velocidad de corrosión crece inicialmente hasta estabilizarse para tiempos de inmersión inferiores a 10 horas, indicando la formación de una capa que confiere un cierto carácter protector al material. La mayor fracción en volumen de segundas fases favorece la corrosión inicial de las aleaciones WZ31 frente a las WZ21. De hecho, la curva del material colado es muy parecida a la del mismo material sumergido en la solución de NaCl. Ello sugiere, que en este material, al menos, no se forman exclusivamente depósitos de fosfatos que reduzcan la velocidad de corrosión. Las secciones transversales revelan que

coexisten zonas donde la capa de corrosión es muy gruesa con otras donde únicamente existe una capa de fosfatos. La velocidad de corrosión engloba la contribución de ambas regiones. Por las zonas gruesas, la corrosión progresa rápidamente, constituyendo la principal contribución a la velocidad de corrosión. Muy probablemente, desde el inicio de la corrosión coexisten ambas zonas. En una se forma el hidróxido y en la región vecina el fosfato. Por las primeras progresa la corrosión, mientras que por las segundas no. La distribución heterogénea de las segundas fases en la aleación WZ31 colada y extruida pudiera facilitar el que se forme una u otra capa. Tal heterogeneidad no existe en el material PM y la capa es más uniforme, pero no se detectó un depósito externo exclusivamente constituido por fosfatos. Según los microanálisis y las medidas de DRX, esta capa está constituida mayoritariamente por $Mg(OH)_2$, siendo menor la intensidad de los picos de fosfatos. El espesor de la capa es menor que el espesor de las picaduras en el material colado y extruido. Ello quiere decir que en la aleación colada la corrosión se concentra en las picaduras, regiones en las que la corrosión avanza muy rápido, lo que explicaría la mayor velocidad e corrosión del material colado con relación al material PM. La menor velocidad de corrosión de la aleación PM pudiera derivar del sellado de defectos o grietas existentes en la capa de $Mg(OH)_2$ que impidan el acceso de la disolución a la aleación.

La aleación GZ61 demostró poseer la mayor resistencia frente a la corrosión entre todos los materiales colados y extruidos sumergidos en PBS, de acuerdo con otros estudios[80,81]. Sin embargo, la aleación GZ61 PM muestra un peor comportamiento que la aleación colada y extruida, tanto en las medidas de liberación de H_2 como en el valor de la R_p . En el primer caso, la aleación pulvimetalúrgica comienza con velocidades de corrosión muy elevadas, muy parecidas a las encontradas en el mismo material sumergido en la disolución 0.1 M de NaCl. No obstante, la velocidad disminuye a la mitad en el transcurso de la inmersión, aunque siempre se mantiene muy por encima de los valores del material colado y extruido. En este caso, la velocidad aumenta en las etapas iniciales hasta estabilizarse en valores muy bajos. La estructura de las capas es similar a la observada en la aleación WZ31 colada y extruida, coexistiendo regiones de ataque severo con otras en las que únicamente se aprecia los depósitos de fosfatos. De los valores de velocidad de corrosión es obvio que las primeras zonas abundan en el material PM y las segundas en el material colado. No obstante, la disminución de la velocidad de corrosión en el material PM presupone que la capa es más protectora, lo que podría atribuirse al efecto sellante de los fosfatos en la capa de $Mg(OH)_2$. A esto hay que contraponer la pérdida del carácter protector que puede experimentar localmente la capa de fosfato, muy probablemente debido a la acción agresiva de los iones Cl^- , como lo demuestra la presencia de microfisuras justo debajo de la capa de fosfato. En estos puntos puede empezar de nuevo la corrosión de la aleación mediante la formación de $Mg(OH)_2$, que pudiera conducir a la rotura completa de la capa externa de fosfatos para tiempos más largos de inmersión debido al cambio de volumen asociado a la formación del hidróxido.

La Tabla 5.VI presenta con fines comparativos las velocidades de corrosión obtenidas por el presente y otros estudios para diferentes aleaciones y soluciones.

Tabla 5. IV. Valores de velocidad de corrosión para distintas aleaciones, procesados y disoluciones (SBF- simulated body fluid, PBS- phosphate buffered solution)

Aleación	Disolución	mm/año
Mg HP [82]	1 M NaCl	1.14
AZ91 HP [82]	1 M NaCl	12.3
AZ91 D sección transversal [82]	1 M NaCl	5.72
AZ91 D sección longitudinal [82]	1 M NaCl	0.66
Mg HP [67]	0.1 M NaCl	0.55
Mg-2Y forjada [67]	0.1 M NaCl	5
Mg-3Y forjada [67]	0.1 M NaCl	11
Mg ₉₈ Yb ₂ RS cintas [72]	1 %masa NaCl	8
Mg _{97.5} Zn _{0.5} Yb ₂ RS cintas [72]	1 %masa NaCl	1
Mg ₉₈ Zn _{0.5} La _{1.5} RS cintas y TT [72]	1 %masa NaCl	40
Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (JDBM©) colada y extruida [83]	SBF	0.19-0.37
Mg-1Ca colada [84]	SBF	12.56
Mg-1Ca colada y extruida [84]	SBF	1.74
WE43 colada [85]	SBF	4.13
LAE442 colada [86]	SBF	6.9
Mg-6Zn colada y extruida [87]	SBF	0.20-0.07
WZ21 colada y extruida	0.1 M NaCl	15.3
	PBS	9.6
WZ21 PM	0.1 M NaCl	11.3-11.8
	PBS	23.8
WZ31 colada y extruida	0.1 M NaCl	28.1
	PBS	24.2
WZ31 PM	0.1 M NaCl	57.6-64.7
	PBS	8.5
GZ61 colada y extruida	0.1 M NaCl	26.8
	PBS	4.6
GZ61 PM	0.1 M NaCl	29-30.3
	PBS	14.8

Consideraciones generales para todas las aleaciones

1. Un aumento en el contenido de itrio empeora el comportamiento a corrosión de las aleaciones WZ, mientras que la sustitución del itrio por una cantidad equivalente de Gd lo mejora, tanto en la disolución de NaCl como en la de PBS.
2. Las segundas fases provocan pares galvánicos con la matriz de magnesio dado su carácter más noble. A mayor fracción en volumen de fases mayor es la tendencia a aumentar la velocidad de corrosión. Una dispersión fina de las partículas de segundas fases, como las de las aleaciones PM, tiende a aumentar la velocidad de corrosión en las primeras horas, pero con la posibilidad de generar una capa más uniforme y estable a mayores tiempos de inmersión.
3. La aleación con Gd posee velocidades de corrosión relativamente bajas para la elevada fracción en volumen de segundas fases que contiene. La entrada del Gd en la composición de las segundas fases tiende a reducir el potencial de dichas fases respecto de los potenciales de las segundas fases con Y., reduciendo la intensidad de los pares galvánicos con la matriz de magnesio.
4. La velocidad de corrosión de todas las aleaciones disminuye a la mitad en la solución de PBS, lo que se atribuye a la formación de depósitos protectores de fosfatos o a la capacidad de estos fosfatos en sellar los defectos que puedan existir en la capa de corrosión de $Mg(OH)_2$.
5. La heterogeneidad de las microestructuras coladas y extruidas, especialmente con la fase LPSO alineada preferentemente en la dirección de extrusión, conllevan: (i) fuerte dispersión de resultados en liberación de hidrógeno, y (ii) discrepancia de los resultados electroquímicos respecto de los obtenidos a través del volumen desprendido de H_2 debido a la distinta orientación de las superficies expuestas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Garcés, F. Domínguez, P. Pérez, G. Caruana, P. Adeva, J. Alloys Com. 422 (2006) 293-298.
- [2] G. Garcés, M. Maeso, P. Pérez, P. Adeva, Mat. Sci. Eng. A 462 (2011) 127-131.
- [3] D.Y Maeng, T.S Kim, J.H Lee, S.J Hong, S.K Seo, B.S Chun, Scr. Mat. 43 (2000) 385-389.
- [4] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Acta Mater. 59 (2011) 7287–7299.
- [5] T. Itoi, T. Seimiy, Y. Kawamura, M. Hirohashi, Scr. Mater. 51 (2004) 107-111.
- [6] M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, M. Nishida, Mater Sci. Eng. A 393 (2005) 269-274.
- [7] Y.M. Zhu, A.J. Morton, J.F. Nie, Acta Mater. 58 (2010) 2936.
- [8] E. Oñorbe, G. Garcés, P. Pérez, S. Cabezas, M. Klaus, C. Genzel, E. Frutos, P. Adeva., Scr. Mater. 65 (2011) 719–722.
- [9] S. González, G. Garcés, P. Adeva, P. Pérez, Mat. Character. 64 (2012) 53-61.
- [10] P.Perez, G. Garces y P. Adeva, J Alloys Comp 491 (2010)192-199
- [11] Y. M. Liu, A. J. Morton, M. Weyland, J. F. Nie, Acta Mater. 58 (2010) 464-475.
- [12] Y. Jono, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Mat. Trans. 54 (2013) 703-712.
- [13] M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga, Y. Kawamura, Acta Mater. 55 (2007) 6798-6805.
- [14] P.J. Apps, H. Karimzadeh, J.F. King, G.W. Lorimer, Scr. Mater. 48 (2003) 1023–1028.
- [15] B. Smola, I. Stulikova, F. von Buch, B.L. Mordike, Mater. Sci. Eng. A 324 (2002) 113–117.
- [16] P. Vostry, B. Smola, I. Stulikova, F. von Buch, B.L. Mordike, Phys. Stat. Sol. (a) 175 (1999) 491–500.
- [17] X. Gao, S.M. He, X.Q. Zeng, L.M. Peng, W.J. Ding, J.F. Nie, Mater. Sci. Eng. A 431 (2006) 322–327.

- [18] S.M. He, X.Q. Zeng, L.M. Peng, X. Gao, J.F. Nie, W.J. Ding, J. Alloy Comp. 421 (2006) 309–313.
- [19] J. F. Nie, Metal. and Mat. Trans. A 43 (2012) 3891.
- [20] J.F. Nie, K. Oh-ishi, X. Gao, K. Hono, Acta Mater. 56 (2008) 6061-6076.
- [21] Y. Kawamura, M. Yamasaki, Mat. Trans. 48 (2007) 2986-2992.
- [22] G. Garcés, M. Rodríguez, P. Pérez, P. Adeva, Mat. Sci. Eng. A (2010) 6511-6517.
- [23] W. Yuan, S.K. Panigrahi, J.-Q. Su, R.S. Mishra, Scr. Mat. 65 (2011) 994-997.
- [24] N. Ono, R. Nowak, S. Miura, Mat. Letters 58 (2004) 39-43.
- [25] H. Somekawa, T. Mukai, Mat. Sci. Eng. A 561 (2013) 378-385.
- [26] L. Gao, R. S. Chen, E. H. Han, J. Alloys Comp. 481 (2009) 379-384.
- [27] G. Garcés, M. Rodríguez, P. Pérez, P. Adeva, Mat. Sci. Eng. A 419 (2006) 357-364.
- [28] E. Mora, G. Garcés, E. Oñorbe, P. Pérez, P. Adeva, Scr. Mat. 60 (2009) 776-779.
- [29] Elvira Oñorbe, *“Influencia de la composición y control de la microestructura en las propiedades de aleaciones del sistema Mg-Zn-Y”* Directores: Paloma Adeva y Gerardo Garcés. Facultad de Físicas. Universidad Complutense de Madrid (2012).
- [30] S. M. Zhu, J. F. Nie, Scripta Mater. 50 (2004) 51-55.
- [31] Sherby, O. D. and Wadsworth, J., in Deformation Processing and Structure. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1982, p. 355.
- [32] H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe, K. Higashi: Acta Mater. 49 (2001) 2027-2037.
- [33] W.C. Oliver, W.D. Nix, Acta Metall. 30 (1982) 1335.
- [34] E. Orowan, en M. Cohen (ed.), Dislocations in Metals, AIME, New York, 1954, p. 131.
- [35] U.F. Kocks, Philos. Mag. 13 (1996) 541.
- [36] R.S.W. Shewfelt y L.M. Brown, Philos. Mag. 35 (1977) 945.
- [37] E. Arzt y M.F. Ashby, Scr. Metall. 16 (1982) 1285.
- [38] E. Arzt y D.S. Wilkinson, Acta Metall., 34 (1986) 1893.

- [39] E. Arzt y J. Rösler, *Acta Metall.*, 36 (1988) 1053.
- [40] J. Rösler y E. Arzt, *Acta Metall.*, 38 (1990) 671.
- [41] K.T. Park, E.J. Lavernia, F.A. Mohamed, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 667-678.
- [42] L. Kloc, S. Spigarelli, E. Cerri, E. Evangelista, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 45 (1997) 529-540.
- [43] J.A. del Valle, F. Carreño, O.A. Ruano. *Scripta Materialia* 57 (2007) 9.
- [44] Sandra Cabeza Sánchez *“Procesado y caracterización de materiales compuestos criomolidos AZ31-SiC”*. Director Gerardo Garcés Plaza. Universidad Rey Juan Carlos I y Universidad Carlos III. 2010.
- [45] Q. Han y D.C. Dunand, *Mat. Sci. Eng. A* 300 (2001) 235-244.
- [46] P.K. Chaudhury, F.A. Mohamed, *Acta Metall.* 36 (1988) 1099.
- [47] T.G. Nieh, A.J. Schwartz, J. Wadsworth, *Mater. Sci. Eng. A* 208 (1996) 30.
- [48] M. Stern, E.D. Weisert, *Proc. Am. Soc. Test Mater.* 59 (1959) 1280.
- [49] Z. Shi et. al. *Corrosion Science* 52 (2010) 579-588.
- [50] G.L. Song, A. Atrens, *Advanced Engineering Materials* 5 (2003) 837.
- [51] G. Song et. al. *Corrosion Science* 39 (1997) 855-875.
- [52] G. Song et al. *Advanced Engineering Materials* 9 (2007) 177-183.
- [53] A. Atrens, W. Dietzel, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 292–297.
- [54] S. Bender, J. Goellner, A. Heyn, S. Schmigalla, *Mater. Corros. – Werkstoffe Korros.* 63 (2012) 707–712.
- [55] G.S. Frankel, A. Samaniego, N. Birbilis, *Corr Sci*, vol 70, 2013, p 104–111
- [56] A. Kiswa, J. Kazmierczak, B. Borresen, G. M. Haarberg, R. Turnold, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 940.
- [57] R. Turnold, H. Holtan, M. B. Hägg Berge, A. Lasson, R. Steen-Hansen, *Corr. Sci*, vol 17 (1977) 353.
- [58] L. M. Petrova, V. V. Krasnoyarskii, *Pro. Met.* 26 (1990) 633.
- [59] P. F. King, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 536.
- [60] J. L. Robinson, P. F. King, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 36.
- [61] E. Gulbrandsen, *Electrochim. Acta* 37 (1992) p 1403.

- [62] G. L. Makar, J. Kruger, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 412.
- [63] G. L. Makar, J. Kruger, A. Joshi, Proceedings Annual Meeting of the Minerals, Metals and Materials Society Advances in Magnesium Alloys and Composites, Phoenix, Arizona, 26.01.1988, p 105-121
- [64] G. Song, A. Atrens, D. StJohn, Magnesium Technology, TSM (2001) p 255-262
- [65] S. Hiromoto, A. Yamamoto, N. Maruyama, H. Somekawa, T. Mukai, Influence of pH and flow on the polarisation behaviour of pure magnesium in borate buffer solutions, Corros. Sci. 50 (2008) 3561–3568.
- [66] O. Lunder, J.E. Lein, S.M. Hesjevik, T.K. Aune, K. Nisancioglu, Corrosion morphologies on magnesium alloy AZ 91, Mater. Corros. 45 (1994) 331–340.
- [67] M. Liu, P. Schmutz, P. J. Uggowitzer, G. Song, A. Atrens, Corr Sci 52 (2010) 3687-3701.
- [68] S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Corros. Sci. 51 (2009) 395–402.
- [69] N.I.Z. Abidin, D. Martin, A. Atrens, Corr Sci 53 (2011) 862-872.
- [70] Y. Song, D. Shan, R. Chen, E. H. Han, Corr. Sci. 52 (2010) 1830–1837.
- [71] W. He, K. Yang, Adv. Mater. Res. 97-101 (2010) 2227-2230.
- [72] M. Yamasaki, N. Hayashi, S. Izumi, Y. Kawamura, Corr Sci 49 (2007) 255-262.
- [73] E. Zhang, W. Hea, H. Duc, K. Yanga, Mat Sci Eng A 488 (2008) 102-111.
- [74] A. Atrens, M.Liu, N. Ishida, Z. Abidin, Mat Sci Eng B 176 (2011) 1609–1636.
- [75] J. E. Antill, K. A. Peakal, J. Iron Steel Inst 205 (1967) 1136.
- [76] H. G. Jung, K. Y. Kim, Oxi. Met. 49 (1998) 403-430.
- [77] N. Hort, Y. Huang, D. Fletcher, M. Stormer, C. Blawert, F. Witte, H. Drucker, R. Willumeit, K.U. Kainer, F. Feyerabend, Acta Biomater 6 (2010) 1714-1725.
- [78] J. Chang, X. Guo, S. He, P. Fu, L. Peng, W. Ding, Corr Sci 50 (2008) 166–177.
- [79] J. Kubásek, D. Vojtěch, Trans. Nonfer. Met. Soc. China 23 (2013) 1215-1225.
- [80] L. Yang, Y. Huang, F. Feyerabend, R. Willumeit, C. Mendis, K.U. Kainer, N. Hort, Acta Biomater (2013), Article in Press <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.017>
- [81] S. Liang, D. Guan, X. Tan, Mat. Design. 32 (2011) 1194–1199.
- [82] G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, Corr Sci 41 (1999) 249-273

- [83] X. Zhang, G. Yuan, L. Mao, J. Niu, P. Fu, W. Ding, *J Mech Behav Biomed Mat* 7 (2011) 77-86.
- [84] Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, *Biomater* 29 (2008) 13-29-1344.
- [85] Witte F, Kaese V, Switzer H, Meyer-Lindenberg A, Wirth CJ, Windhag H., *Biomater* 26 (2005) 3557-3563.
- [86] Witte F, Fischer J, Nellesen J, Crostack H, Kaese V, Pischd A, *Biomater* 27 (2006) 1013-1018
- [87] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, *Acta Biomater* 6 (2010) 626-640.

Capítulo 6

Conclusiones

El estudio microestructural, del comportamiento mecánico y del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Mg-(Y,TR)-Zn procesadas por una ruta pulvimetalúrgica, con composiciones de yitrio o tierras raras inferiores al 1% en atómico, ha permitido extraer las siguientes conclusiones.

1. Las partículas atomizadas de polvo poseen una microestructura dendrítica metaestable muy fina. Los elementos de aleación se encuentran disueltos en las dendritas de magnesio y, muy especialmente, en las regiones interdendríticas.

2. El uso de una ruta pulvimetalúrgica produce un refinamiento significativo de la microestructura por la dispersión fina y homogénea de partículas de segunda fase que inhiben el crecimiento de grano durante el proceso de extrusión en caliente. El tamaño de grano se reduce al orden de 1 micra.

3. Las aleaciones pulvimetalúrgicas procesadas a partir de los polvos atomizados pueden presentar fases ausentes en las aleaciones procesadas por colada y extrusión como la fase $Mg_{24}Y_5$ en las aleaciones de la familia WZ o la fase Mg_5Gd en la aleación GZ61.

4. La fase LPSO en forma de partícula aparece solamente en las aleaciones WZ31(18R) y GZ61(14H). En las aleaciones producidas por una ruta pulvimetalúrgica, la fase LPSO aparece exclusivamente en el interior del grano como láminas situadas en el plano basal.

5. Las propiedades mecánicas de las aleaciones Mg-(Y,TR)-Zn pulvimetalúrgicas superan considerablemente a la de las aleaciones producidas por la ruta convencional de colada y extrusión por el refinamiento del tamaño de grano. El límite elástico y la resistencia máxima se mantienen con el aumento de la temperatura hasta 250 °C. A partir de esta temperatura la resistencia mecánica disminuye drásticamente, especialmente en los materiales PM.

6. Por encima de 300 °C, las aleaciones producidas por una ruta pulvimetalúrgica muestran superplasticidad a altas velocidades de deformación, siendo el mecanismo de deformación dominante el deslizamiento en borde de grano acomodado por el movimiento de dislocaciones. En el caso de la aleación GZ61 se ha obtenido un alargamiento de 700 %.

7. El comportamiento por encima de 300 °C a bajas velocidades de deformación puede racionalizarse mediante la existencia de una tensión umbral asociada a partículas intermetálicas de segunda fase.

8. Un aumento en el contenido de itrio empeora el comportamiento a corrosión de las aleaciones WZ, mientras que la sustitución del itrio por una cantidad equivalente de Gd lo mejora, tanto en la disolución de NaCl como en la de PBS.

9. Las segundas fases provocan pares galvánicos con la matriz de magnesio dado su carácter más noble. A mayor fracción en volumen de fases mayor es la tendencia a aumentar la velocidad de corrosión. Una dispersión fina de las partículas de segundas fases, como las de las aleaciones PM, tiende a aumentar la velocidad de corrosión en las primeras horas, pero con la posibilidad de generar una capa más uniforme y estable a mayores tiempos de inmersión.

10. La aleación con Gd posee velocidades de corrosión relativamente bajas para la elevada fracción en volumen de segundas fases que contiene. La entrada del Gd en la composición de las segundas fases tiende a reducir el potencial de dichas fases respecto de los potenciales de las segundas fases con Y., reduciendo la intensidad de los pares galvánicos con la matriz de magnesio

11. La velocidad de corrosión de todas las aleaciones disminuye a la mitad en la solución de PBS, lo que se atribuye a la formación de depósitos protectores de fosfatos o a la capacidad de estos fosfatos en sellar los defectos que puedan existir en la capa de corrosión de $Mg(OH)_2$.

SUMMARY

SUMMARY

This thesis studies the viability of decreasing yttrium and rare earth (RE) contents in Mg-(Y,RE)-Zn alloys containing Long Period Stacking Ordered Structures (LPSO). The use of a powder metallurgy route assists to increase the mechanical strength of these alloys at the same level as other Mg-Zn-(Y,RE)-Zn alloys with higher yttrium and RE contents. Three alloys with nominal composition Mg-3%Y-1%Zn(wt.%), Mg-3%Y-1%Zn(wt.%) and Mg-6%Y-1%Zn (wt.%) (designated as WZ31, WZ21 and GZ61, respectively) have been produced by a casting process. Resulting cast bars were the raw material for preparing rapidly solidified atomized powders through the EIGA process. The final consolidation of the material was carried out by extrusion at high temperature. For comparison purposes, the as-cast bars were also extruded under the same parameters than powder metallurgy-prepared alloys.

The characterization of extruded materials was carried out in three steps:

1. The microstructural characterization of the materials was addressed in order to understand the influence of the use of RS powders on grain structure, second phases, etc. The PM route results in a considerable refinement of the grain structure of the alloy up to approximately 1 micron, with fine and homogeneously dispersed second phases. For the extruded as-cast alloys, the LPSO phase was located at magnesium grain boundaries, while this phase appeared as lamellae within the magnesium grains in PM alloys.
2. The mechanical characterization was carried out from room temperature up to 400 °C at strain rates ranging from 10^{-1} to 10^{-5} s⁻¹ to understand their deformation mechanism. The use of a PM route increases significantly the mechanical strength compared to the extruded as-cast alloys up to 200 °C, with higher values than those reported for extruded as-cast alloys with higher yttrium and rare earth contents. At high temperature the alloys produced by PM showed superplasticity at higher strain rates compared to cast and extruded alloys.
3. The corrosion behavior was evaluated through hydrogen evolution and electrochemical tests in two electrolytes: (i) 0.1M of NaCl and (ii) Phosphate Buffered Solution (PBS). Materials showed a corrosion mechanism based on micro-galvanic corrosion promoted by the cathodic nature of second phases. In the case of 0.1 M NaCl medium, the corrosion layer consisted mainly of non-protective Mg(OH)₂ scale. Defects and cracks in this scale enable aggressive Cl⁻ to penetrate across the scale, favoring subsequent rapid corrosion. On the other hand, (Mg₃(PO₄)₂) phosphate may form on alloys immersed in PBS media, diminishing corrosion rates of all alloys. PM alloys exhibited a more uniform scale while in extrude as-cast alloys exhibited intense pitting coexisting with regions without apparent corrosion attack.

