



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES MECANICAS Y DE CORROSION
DE ALEACIONES DE MAGNESIO
SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A
VICTOR HUGO OLGUIN MORIN



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE OR.GEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
I ANTECEDENTES	6
1.1 Magnesio y su Aplicación	6
1.2 Solidificación Rápida	10
1.3 Aleaciones de Magnesio y Elementos Aleantes	13
1.4 Caracterización Microestructural de Aleaciones Mg-Li	17
1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	18
1.6 Caracterización Mecánica	19
1.7 Caracterización de Corrosión	21
1.7.1 Aspectos Electroquímicos	21
1.7.2 Cinética de Corrosión	23
1.7.3 Métodos para Evaluar la Velocidad de Corrosión	27
- Pérdida en Peso	29
- Extrapolación de Tafel	31
- Resistencia a la Polarización	45
II PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	49
2.1 Materiales y Equipo	50
2.2 Variables a Controlar y Condiciones	51
2.3 Técnica	52

III RESULTADOS Y DISCUSION	55
3.1 Microestructura y Microdureza	55
3.2 Corrosión	58
IV CONCLUSIONES	64

- **Gráficas Tablas y Figuras.**

- **BIBLIOGRAFIA**

INTRODUCCION

Los beneficios científicos que se derivan del estudio de las aleaciones base Magnesio, son de gran importancia, ya que sólo han sido estudiadas parcialmente, y toda la información que se pueda generar sobre estas tanto datos cinéticos como termodinámicos, son una gran aportación sobre el estudio de dichas aleaciones.

Al inicio, los principales usos del Magnesio eran por:

- 1) Su papel como elemento aleante en las aleaciones de Aluminio, dándoles excelentes propiedades mecánicas y una mayor resistencia a la corrosión.
- 2) Su efectividad como nodulizante del grafito en la producción de hierros grafiesferoidales.
- 3) Su poder como agente reductor, usado en la extracción de metales como el Titanio, Circonio y Uranio.
- 4) En aplicaciones electroquímicas, y en la producción de ánodos de sacrificio en protección catódica.

Durante la Primera Guerra Mundial, las aleaciones base Magnesio se utilizaron principalmente, en equipo militar y aplicaciones químicas; fue probablemente su primera aplicación estructural. En el período entre la

Primera y Segunda Guerra Mundial se encontraron algunas dificultades en las aleaciones de Magnesio coladas; al obtenerse microestructuras muy heterogéneas en cuanto al tamaño de grano, dando esto como resultado una disminución en las propiedades mecánicas. La demanda militar fue en aumento debido a que el equipo y armamento utilizado, sufrían de corrosión por el medio ambiente al que se exponían. Una aleación muy utilizada durante este periodo fue la de Mg-Al-Zn, la cual con pequeñas cantidades de Manganeso (0.2%) se incrementaba su resistencia a la corrosión.

Para los años 30's el uso de las aleaciones de Magnesio se extendió a la industria automotriz.

El desarrollo de procesos metalúrgicos apropiados para la producción de aleaciones de Magnesio en aplicaciones estructurales comenzó en Alemania; un ejemplo fue, la fusión a presión "pressure die casting", con la cual se logró la obtención de un gran número de piezas de geometría complicada, principalmente en la industria electromotriz.

Mirando hacia el futuro, se encuentran métodos importantes en la obtención de aleaciones de Magnesio,

como por ejemplo, el proceso de solidificación rápida, los compositos y el proceso de implantación iónica, son algunos.

Enseguida se mencionan algunos hechos importantes que han dado origen al desarrollo de las aleaciones base Magnesio:

1) La obtención de niveles bajos de impurezas (metales pesados Hierro, Cobre, Plomo) y controlar el contenido de Manganeso en las nuevas aleaciones de Mg-Al-Zn, para dar como resultado una mejor resistencia a la corrosión.

2) Explotar la costeabilidad del Magnesio, es decir, el ahorro de metal, reduciendo o eliminando partes a maquinar en las piezas producidas.

3) Reducción en el peso, por ejemplo en las partes automotrices, en donde se obtiene una disminución en el peso del vehículo, por tanto un ahorro en el consumo de combustible aunado a facilitar su ensamble.

4) Una economía del Magnesio estable predecible y competitiva.

5) Aumento del mercado en aplicaciones estructurales.

Por todo esto, se observa que las aleaciones de Magnesio, son de gran importancia, y que es un mercado en expansión, por lo que una de las industrias mayormente

beneficiadas será la automotriz, por esto, estas son excelentes candidatas para sustituirlas en un gran número de autopartes.

Una tecnología de fabricación de estas aleaciones que a llamado la atención, es el proceso de solidificación rápida.

La base de este proceso es, la solidificación de las aleaciones a grandes velocidades (m/s). Los efectos de éste enfriamiento súbito, son la extensión de la solubilidad sólida mas allá de sus límites de equilibrio, así como la formación de fases cristalinas fuera del equilibrio, quasicristales y vidrios metálicos, así como un refinamiento de la microestructura solidificada.

El tipo de aleación a la que se enfoca este estudio es, sobre las aleaciones de Magnesio-Litio, Magnesio-Cerio y Magnesio-Itrio, las cuales han sido estudiadas solo parcialmente. Estas aleaciones son atractivas por su muy baja densidad y su gran capacidad a ser maquinadas. Las aplicaciones hoy día de estas aleaciones, son principalmente en la industria de la aviación, aeroespacial y armamentaria.

El objetivo de este estudio es el explotar el potencial de las aleaciones de Magnesio solidificadas rápidamente (por método Melt-Spinning) por medio de la evaluación de su resistencia a la corrosión utilizando el

método de Extrapolación de Tafel, en una solución de 3.5% en peso de NaCl; así como su caracterización microestructural y mecánica, por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y medición de microdureza HV.

I ANTECEDENTES

1.1 Magnesio y su Aplicación

En lo que respecta a la investigación de nuevas aleaciones de magnesio, con nuevas tecnologías se requiere contar con expertos que tengan una amplia visión en este campo y en especial puedan desarrollar las aleaciones de magnesio a nivel nacional para su introducción a la industria del transporte, y posteriormente llevar a cabo su comercialización en el extranjero. Por lo cual se hace necesario difundir los conocimientos de las nuevas tecnologías a los diferentes centros de enseñanza y/o investigación del país, con el fin de que estos puedan transmitirlo a futuras generaciones, capacitando a profesionistas en este nuevo campo, de tal forma que los haga competitivos a nivel internacional.

Los beneficios científicos que se derivan de este estudio son muy importantes, debido a que las aleaciones del tipo Mg-Li-X han sido estudiadas a nivel internacional sólo parcialmente, debido no a la falta de interés de los investigadores, sino a la falta de expertos en la fabricación de estas aleaciones y profesionistas que cuentan con los conocimientos necesarios para poder interpretar los resultados

obtenidos, como consecuencia de esta dificultad, no cuenta con la suficiente información técnica y científica al respecto de estas aleaciones (i.e. preparación de aleaciones, su termodinámica y/o su cinética, corrosión). La contribución técnica y científica a nivel internacional será proporcionar los resultados de la investigación que se propone, en lo que respecta a la fabricación de nuevas aleaciones base magnesio y reportar los datos de la termodinámica y cinética de las fases y precipitaciones (estables y/o metaestables) presentes en estas aleaciones así como su resistencia a la corrosión.

Es un hecho que alrededor del 80% de la producción de magnesio se utilizan en la industria de otros metales, como por ejemplo en la producción de aleaciones de aluminio, desulfuración de acero, nodulación de hierro, para procesos de reducción química o en ánodos de sacrificio [2]. Y mientras que el acero y el aluminio han ayudado a modelar nuestra sociedad el magnesio no tiene tal distinción, siendo resagado a jugar el papel de soporte. Existen otros metales en los cuales este es su caso, los así llamados metales menores, pero aplicar tal descripción al magnesio, es negar su propiedad única, su ligereza.

Es interesante notar que las aleaciones de magnesio han sido usadas exitosamente en sistemas estructurales por más de 50 años y su calidad y confiabilidad se demuestra en la industria de la aviación. Se ha llegado a un acuerdo general, que si el mercado del magnesio se expande, la industria del transporte será la primera en aceptarlo, como un material que contribuirá positivamente en el diseño de nuevos vehículos de transporte.

Una de las atracciones del uso del magnesio en aleaciones ingenieriles es su ligereza, con una densidad del 1.8 Kg/m³; cuando se presenta como aleación, tiene propiedades mecánicas excelentes.

En lo que respecta a la industria del transporte, tomando en cuenta el costo del material (aleación) desde su forma como materia prima a producto terminado, de tal manera que la calidad y confiabilidad del mismo por un periodo de vida larga sea evidente, en magnesio se convierte en un candidato para utilizarlo como sustituto de otros materiales. Las aleaciones de magnesio deberán ser consideradas como parte del diseño integral del vehículo de transporte y su proceso de manufactura, y no así como un material aislado.

La industria automotriz lanzó un mensaje claro, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio

coladas no era lo suficientemente buena. A principios de los 80's dicho mensaje fue finalmente recibido y en los laboratorios de AMAX, se diseño una aleación de magnesio con alta resistencia a la corrosión, la aleación AZ91 [3], la cual fue el producto de una fuerte investigación, confirmandose que al reducir los niveles de impurezas de hierro, níquel y cobre en la colada a presión de dicha aleación, se mejoraba la resistencia a la corrosión significativamente. A este respecto es importante mencionar lo notado por Bolling [4], en la cual se menciona que el costo del material es solamente parte del costo del producto terminado, pero en realidad el costo real es el equivalente a los costos de producto terminado e instalado.

1.2 Solidificación Rápida

La solidificación rápida ha atraído la atención como una tecnología de fabricación, debido a su impacto sobre estructura y propiedades de materiales e igualmente como una ruta alternativa para productos ingenieriles. El proceso de solidificación rápida es una alternativa no solo para obtener aleaciones de alta pureza sino también para obtener una aleación con muy buenas propiedades mecánicas. La extensión de la solubilidad sólida [5] lograda con este proceso, permite la obtención de composiciones en aleaciones que no se pueden lograr con el proceso tradicional de colada. El proceso de solidificación rápida también imparte un refinamiento de grano [6], y en algunos casos estabilidad térmica. La mejora de una composición homogénea es otro beneficio de la solidificación rápida la cual influye directamente sobre la resistencia a la corrosión, reduciendo la unión galvánica entre inhomogeneidades microscópicas. También es posible la formación de nuevas fases incluyendo cristales, quasicristales [7] y vidrios metálicos [8], las cuales pueden mejorar las propiedades mecánicas y el comportamiento a la corrosión.

Estos cambios microestructurales resultados del proceso de solidificación rápida, mejoran mucho en propiedades incluyendo la corrosión, la tensión y

comprensión, y modulo de elasticidad, propiedades a temperaturas elevadas como la maquinabilidad y superplasticidad.

El rápido movimiento frontal de la solidificación (velocidades m/s) requiere:

1) Un cambio corto para la extracción hacia el exterior del calor latente de solidificación.

2) Un extenso enfriamiento por debajo del punto de fusión de la fundición, previo a la solidificación, para que la velocidad frontal de esta, no sea limitada por la rapidez a la cuál el calor latente debe ser removidaa externamente durante la solidificación.

Por ejemplo las aleaciones que son altamente aleadas se presenta un comportamiento muy frágil cuando son solidificadas normalmente (coladas), sin embargo, estas pueden ser fácilmente trabajadas o hasta ser superplásticas cuando se producen por solidificación rápida [9].

Similarmente en los vidrios metálicos se les puede aproximar a niveles de resistencia la tensión teóricos, combinando ésta con sus excelentes propiedades magnéticas y resistencia a la corrosión, tomando en cuenta un rango apropiado de composición [10] dan como resultado materiales muy interesantes. En el límite de estos vidrios metálicos y microestructuras cristalinas

producidas por solidificación rápida ésta la formación de una estructura libre de microsegregación [11], ya sea a altas concentraciones de elementos aleantes, lo cual es raro obtener bajo condiciones normales de solidificación.

La tecnología de la solidificación rápida también ofrece, un rango de rutas más directo y más económicas sobre una variedad de productos ingenieriles tales como polvos, fibras, listones, placas y lingotes, para realizar un mejor papel como una alternativa al exceso de trabajo mecánico y maquinado.

1.3 Aleaciones base Mg y Elementos Aleantes

En lo que respecta a las aleaciones de magnesio, algunos de los cambios constitucionales observados en ellas comprenden la extensión de la solubilidad sólida de aluminio [12], manganeso [13], cobre [14] y zirconio [15], la retención de una fase desordenada de alta temperatura de solución sólida a temperatura ambiente sobre el rango de composición de Mg-20% a Cd-80% [16], y formación de fases cristalinas fuera del equilibrio en Mg-Si [17].

Las diferentes aproximaciones reportadas hoy en día hacia el desarrollo de propiedades ingenieriles en las aleaciones de magnesio vía el proceso solidificación rápida se resumen como sigue:

- 1.- Trabajos llevados a cabo por la Dow Chemical Co. utilizando la técnica de atomización con gas por jet [18].

- 2.- Por la atomización del disco rotante [19], y las investigaciones resistentes llevadas a cabo en el MIT [20] y por Allied Corporation [21] empleando técnicas de melt spinning. En todos estos estudios se empleo extrusión para consolidar las partículas resultantes de la solidificación rápida dentro de una forma conveniente para ensayarlos mecánicamente y para su evaluación.

Propiedades mecánicas como la resistencia máxima a la tensión de fluencia máxima a la tensión de fluencia (límite elástico) a temperatura ambiente, han recibido la atención junto con la resistencia a la corrosión, corrosión bajo tensión, impacto y fluencia a temperaturas elevadas.

Un factor limitante para la elección y cantidad de elementos aleantes es, la solubilidad sólida de los mismos en equilibrio.

Los elementos aleantes utilizados en las aleaciones de magnesio a nivel comercial, están dentro de su concentración máxima al equilibrio, con la excepción del litio en la aleación LA141, en la cual este alto nivel de litio es utilizado para estabilizar a la fase beta (bcc) en el sistema Mg-Li como la matriz.

Es también importante subrayar que el factor del tamaño atómico está dentro del límite (+ 15%), para que ocurra la extensión de la solubilidad sólida por solidificación rápida. La experiencia con las aleaciones de magnesio base aluminio, en las cuales la extensión de la solubilidad sólida por solidificación rápida es obtenida a pesar de que se le hagan adiciones ternarias y cuaternarias (cuyos tamaños atómicos sean favorables), acrecenta la expectativa de que la extensión de la solubilidad sólida en magnesio no se limitará al

aluminio, magnesio, galio y cobre.

Las consecuencias deseables pueden incluir lo siguiente:

1. La disminución de la relación axial c/a de la solubilidad sólida de magnesio (HCP) para promover los planos de deslizamiento no basales, y por lo tanto incrementar la formabilidad y ductilidad. Por consiguiente se incrementan los niveles de endurecimiento y se mantienen los niveles de ductibilidad aceptables. A este respecto, únicamente el litio y la plata han sido reportados que disminuyen la relación c/a de magnesio [22].

2.- Mejorar la resistencia a la corrosión u oxidación como un resultado del movimiento del potencial de electrodo de magnesio a valores más nobles, reduciendo por lo tanto la intensidad de la acción galvánica, o por la formación de películas pasivadoras.

3. La generación por medio de un tratamiento térmico adecuado de zonas de precipitación, lo cual incrementa la resistencia a la tensión y/o estabilidad térmica.

La cantidad de elementos aleantes que disminuyan o no incrementen la baja densidad del magnesio e incrementen su módulo elástico, son evidentemente de particular interés con respecto a su potencial en partes

ingenieriles.

Nuevas posibilidades surgen de la tendencia para formar nuevas fases o extensión de la misma por solidificación rápida, esto incluye la formación de fases cúbicas. La posibilidad de dispersar en la matriz de magnesio compuestos intermetálicos insolubles los cuales son termicamente estables, vía la solidificación rápida con el propósito de obtener un tamaño de grano refinado o para mejorar la resistencia al creep.

1.4 Caracterización Microestructural de las Aleaciones Mg-Li

Las aleaciones de Mg-Li son de gran interés por su baja densidad (1.2 g/cm³). Por ejemplo la densidad de las dos fases de la aleación Mg-Li es de 1.5 g/cm³, la cual es comparada con la densidad de 1.74 g/cm³ para el magnesio y 2.7 g/cm³ para el aluminio. El litio con una densidad relativa de 0.53 es el más ligero de todos los metales. En particular, en las aleaciones Mg-Li están siendo estudiadas para aplicaciones no estructurales o aplicaciones estructurales secundarias, que requieren baja densidad y buena maquinabilidad.

La adición reduce la densidad sobre dichas aleaciones; además el contenido de litio controla la estructura cristalina. Con menos del 6% wt de litio, la estructura resulta ser HCP, y con más de un 11% wt de litio, la estructura resultante es BCC. Las aleaciones Mg-Li tienen dos estructuras cristalinas HCP+BCC con contenidos de litio entre 6-11% wt. Como resultado del cambio de la estructura cristalina de HCP a BCC, la adición de litio mejora la laminación en frío y la maquinabilidad.

La segunda dificultad con que nos encontramos fue que las aleaciones binarias llegaron a ser inestables y sobre envejecidas con una ligera elevación de la

temperatura (50-70 Grados Centigrados), resultando un excesivo punto de ruptura a cargas relativamente bajas. Hablando brevemente de las aleaciones Mg-Ce y Mg-Y, podemos mencionar que se ha observado una mejora en la resistencia a la corrosión al añadir estos dos elementos. Por ejemplo en aleaciones Mg-Y-Re-Zn (Re=Tierras raras) se ha encontrado una excelente resistencia a la corrosión, relativamente independiente de la condición de tratamiento térmico.

El trabajo reciente sobre dichas aleaciones Mg-Li se enfoca sobre la estructura BCC. La adición de aluminio, plata, zinc, cadmio se encontró que aumentaban la resistencia de la aleación, por la precipitación de una fase endurecida $MgLi_2X$, donde X es el elemento aluminio, plata, zinc, cadmio.

1.5 Microscopia Electrónica de Transmisión

Con el fin de observar la microestructura de las aleaciones de Mg-Li, Mg-Ce, Mg-Y se recurre a la microscopia electrónica de transmisión donde se utilizó un equipo JT200 de alta resolución.

1.6 Caracterización Mecánica

Muchas veces, cuando un material está en servicio se encuentra sometido a esfuerzos de varios tipos. En tales casos es necesario conocer sus propiedades mecánicas, tales como su resistencia, dureza, ductilidad y tenacidad.

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando experimentos de laboratorio que reproduzcan lo mejor posible las condiciones de servicio. Los factores que deben ser considerados son, la naturaleza de la carga aplicada, así como su duración y las condiciones ambientales. Es posible que la carga sea de tensión, compresión o cizallante. Su magnitud debe ser constante en el tiempo, fluctuar periódicamente o variar muy rápidamente dependiendo de lo que se requiera medir.

Aunque el magnesio, dada su excepcionalmente baja densidad, sea excelente material para ser empleado en la industria del transporte, este presenta con respecto al aluminio las desventajas de una baja ductilidad y de una baja resistencia a la corrosión.

La baja ductilidad es inherente a su estructura hexagonal, la cual a temperatura ambiente presenta solamente un plano de deslizamiento, el cual corresponde al plano basal (0001), y la dirección de deslizamiento corresponde a la $\langle 1120 \rangle$ ya que invariablemente es la de

mayor empaquetamiento, junto con maclaje en los metales HCP los planos activos de deslizamiento dependen del valor c/a . De este modo, para los metales cadmio y zinc la relación c/a es de 1.886 y 1.856 respectivamente, y los planos de mayor densidad atómica son los planos basales (0001), por lo que el deslizamiento se presenta en éstos cuando el cociente axial es menor que el valor ideal de $c/a = 1.633$, el plano basal no esta tan empaquetada ni hay un gran distanciamiento como en el cadmio y en el zinc. De aqui que pueden operar otros planos de deslizamiento de esta forma, en el circonio ($c/a = 1.589$) y en el titanio ($c/a = 1.587$), el deslizamiento a temperatura ambiente tiene lugar en los planos piramidales (1011) a temperaturas superiores.

En el magnesio a temperaturas más elevadas aparecen otros medios de deslizamiento, como son los planes piramidales (1011), de modo que la maleabilidad en caliente es suficiente para que sea posible laminarlo.

1.7 Caracterización de Corrosión

1.7.1 Aspectos Electroquímicos

El magnesio tiene un valor de potencial normal a 25 Grados Centígrados de -2.30 volts, con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Sin embargo su potencial en solución es bajo (-1.70 volts) en una solución diluida con respecto al electrodo de Calomel, debido a la polarización de la superficie con una capa de $Mg(OH)_2$. La película de hidróxido sobre el magnesio ofrece una considerable protección a la superficie en la mayoría de los ambientes industriales, y la velocidad de corrosión del magnesio se encuentra entre la del aluminio y la del acero (bajo C).

La oxidación del magnesio ocurre rápidamente y puede tomar lugar un agrietamiento después de largos períodos, pero a diferencia de algunas aleaciones de aluminio y de magnesio son virtualmente inmunes a ataques cristalinos. Las aleaciones de magnesio sufren un rápido ataque en condiciones húmedas, debido principalmente a la presencia de impurezas como hierro y níquel.

El hierro ofrece un particular deterioro en la resistencia a la corrosión, si los niveles exceden 0.017% wt en ciertas aleaciones. El níquel es más dañino que el hierro y estos elementos y sus compuestos actúan como diminutas zonas catódicas en presencia de un medio

corrosivo, creando microceladas con la matriz de magnesio como ánodo.

Ahora es posible tener un mejor control sobre las impurezas durante la producción de las aleaciones de magnesio con pequeñas cantidades de manganeso. El magnesio es rápidamente atacado por todos los ácidos minerales excepto el ácido crómico y el ácido fluorhídrico. En la actualidad se produce una capa de MgF_2 , la cual proviene del ataque con los otros ácidos. En contraste el magnesio es muy resistente a la corrosión por alcalis si el pH excede de 10.5, lo cual corresponde a una solución saturada de $Mg(OH)_2$. El cloruro promueve un rápido ataque en solución formando iones cloruro. El comportamiento a la corrosión varía con la composición.

Algunas aleaciones de magnesio pueden ser susceptibles a rotura por corrosión bajo tensión, si se someten a tensión y se exponen en agua destilada con iones cloruro. La rotura o fractura es primeramente transgranular y aparece como una falla o deslizamiento en planos paralelos.

1.7.2 Cinética de Corrosión

La percepción del magnesio como un material que se corroe rápidamente, ha sido el mayor obstáculo para su desarrollo en aplicaciones estructurales a pesar de sus excelentes propiedades físicas. En realidad, bajo condiciones ambientales normales, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio es comprobable o mejor que la de algunos aceros (bajo Carbono). La mala reputación contra la corrosión del Mg bajo condiciones húmedas, ha sido debido principalmente a su uso inadecuado.

Problemas como flujo de inclusiones, uso inadecuado, contaminación de la superficie, pares galvánicos e inadecuada protección superficial, son todos incidentes evitables aplicando no sólo el magnesio sino aleaciones de éste.

La industria del magnesio ha buscado el adecuado uso ingenieril de éste, así como su uso en medio ambiente corrosivo, y está dirigiendo sus estudios para mejorar su resistencia a la corrosión de las aleaciones por medio de la aleación química en sí, y por protección de su superficie. Velocidades típicas de corrosión para aleaciones de magnesio no protegidas se han determinado por pruebas aceleradas. (Ver Tablas 2 y 3)

Los efectos no deseados de impurezas de metales pesados y contaminación superficial han sido estudiados y desarrollados en la industria nuclear. Los efectos adversos del hierro, níquel y cobre han sido estudiados y cuantificados sobre la aleación AZ91 (Mg-9% Al, 1% Zn-Mg) sedescriben como sigue:

- El nivel de hierro se encontró que depende del contenido de manganeso en la aleación.[23] Un agudo incremento sobre las velocidades de corrosión se observó cuando los niveles de hierro excedieron el 3.2% del contenido de manganeso.

- El cobre ha sido colocado en 300 ppm, pero se ha sabido que se pueden tolerar mejores niveles, si el contenido de zinc esta por encima de la especificación mínima de 0.4%.

- Los niveles de níquel son independientes del magnesio o de otros elementos adicionales a la aleación; pero si se observó que depende de la forma de fusión. Las lentas velocidades de solidificación en arena y molde permanente reduciendo significativamente el rango del contenido de níquel a 10 ppm comparada con 50 ppm de la fusión a presión.

Refiriendonos a la microestructura, la corrosión ocurre análoga a la corrosión intergranular como una corrosión de interpartículas [23]. En el proceso de

corrosión intergranular, esta ocurre a lo largo de una reducida región en el límite de grano, a causa de segregación o precipitación. Una situación similar es probablemente lo que sucede en los límites de partículas en las aleaciones solidificadas rápidamente.

Una oxidación no intencional previa a la solidificación, a menudo resulta como una capa de óxido la cual si no se rompe durante el proceso termomecánico de solidificación, resulta en regiones localizadas que tienen diferente comportamiento mecánico y químico. Estas regiones de óxido actúan a menudo como zonas catódicas en la matriz de la aleación generando una rápida corrosión. Todo esto en ensayos de pérdida en peso de aleaciones solidificadas rápidamente. Por otro lado, los ensayos electroquímicos son extremadamente sensibles e interactúan sólo en las regiones superficiales (estimada en unos 100 nm) .

En las aleaciones de Magnesio trabajadas comercialmente, la oportunidad de formar una capa rica en óxido con variación en la composición no suele suceder, no se encuentra pérdida de partículas en ensayos de pérdida en peso. Esto sugiere que si en el proceso de solidificación rápida la aleación está sujeta a un extenso trabajo termomecánico y existe una continua rotura de la capa de óxido, resulta una mejora en la resistencia a la corrosión en medio salino a lo esperado.

Se considera que el contenido de oxígeno presente en la superficie de las láminas de la aleación previo a la solidificación, y el proceso de trabajado mecánico que puede haber, son los factores que controlan el espesor de la capa de óxido; por lo tanto el control sobre estos factores conduciría a una mejora de la resistencia a la corrosión.

1.7.3 Métodos para Evaluar la Velocidad de Corrosión

Durante años el hombre sólo pudo medir las consecuencias de la corrosión, y surgieron métodos gravimétricos y analíticos que evaluaron el grado de deterioro de los materiales metálicos, determinando la cantidad de material que se transformaba y perdía por corrosión, midiendo las variaciones de peso, o determinando la cantidad de material que pesaba en forma iónica en una solución corrosiva.

Posteriormente en 1905 Tafel descubrió una relación empírica entre Δ y la I total con lo que se empezó a correr el telón del mecanismo de corrosión, pero no fue hasta 1938 cuando Wagner y Traud con la publicación de su artículo "Concerning the evaluation of corrosion reactions by superposition of electrochemical partial reactions and concerning of potential formation on mixed electrodes", sentaron las bases de la teoría del potencial mixto, la cual postula que aún sin asumir la existencia de ánodos y cátodos locales, se pueden explicar las reacciones de corrosión si se asumen que las reacciones parciales de oxidación y reducción ocurren en la interfase metal-electrolito y que estas reacciones están en constante cambio bajo una distribución estadística de posición tiempo.

Wagner y Traud también mostraron que, bajo ciertas circunstancias, es posible calcular la velocidad de reacción usando métodos electroquímicos, y obtuvieron buenas correlaciones de velocidades de corrosión a través de curvas de polarización usando lo que ahora se llama "Extrapolación de Tafel".

Estos resultados experimentales fueron considerados una evidencia de los postulados generales de la teoría del potencial mixto y finalmente se aceptó que el mecanismo por el que ocurra la corrosión es de naturaleza electroquímica.

Primer Método: PERDIDA DE PESO

Históricamente, la medición de la pérdida de peso de un material en contacto con una disolución corrosiva, fue la primera manera de tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión. Después se relacionó la cantidad de material disuelta por corrosión en un tiempo dado, con la densidad y el área del material en cuestión para poder calcular la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo, de la siguiente manera.

Ejemplo:

$$g \text{ Fe/hr} \times 1 \text{ cm}^3 \text{ Fe}/7.8 \text{ g Fe} \times 1/\text{Área (cm}^2) = \text{cm de penetración/hr.}$$

Así surgieron unidades de penetración de ataque conocidas como mpy (milipulgadas por año) o *pa (micras por año). Es de tomar en cuenta que las unidades de penetración por tiempo, suponen que la corrosión es uniforme (es decir, que afecta a toda la superficie geométrica). Esto trae como consecuencia que si la corrosión no es uniforme (por picaduras) por ejemplo, donde se ataca una pequeña zona del material las velocidades de corrosión reportadas serán más bajas a las que en realidad se observan dentro de la picadura y, por lo tanto, la falla por picadura se dará antes del plazo marcado para la corrosión uniforme. Hay que recalcar que si bien por este método se puede evaluar la velocidad de

disolución del metal en un medio dado, no proporciona idea alguna sobre el mecanismo de la corrosión, ni es posible hacer predicciones teóricas acerca de materiales nuevos.

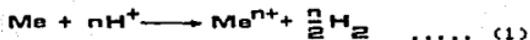
Otras de las limitaciones prácticas de este método es que su sensibilidad está limitada a la sensibilidad de la balanza, por lo que los ensayos realizados son siempre en condiciones de ataque muy severos (que no siempre representan las condiciones reales de corrosión) y siempre son destructivos. Por último, es importante remarcar que los valores de corrosión obtenidos por este método son valores promedio y no se tiene acceso a conocer los cambios de la velocidad y corrosión en cada momento, perdiendo valiosa información sobre la cinética misma del proceso de corrosión.

Este método no da información respecto al porque de la ocurrencia de la corrosión, pero es posible seguir el comportamiento ante la corrosión de un material en un medio dado. Este método es muy sensible a la forma de manipular las muestras y sobre todo su limpieza química cuando existen productos de corrosión.

Segundo Método: EXTRAPOLACION DE TAFEL

El moderno tratamiento del comportamiento de la corrosión de metales y aleaciones, usa el concepto de la teoría del potencial mixto propuesto primeramente por Wagner y Traud en 1938, la cual postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son en principio independientes entre sí.

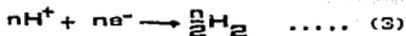
Para el caso de la corrosión de un metal en medio ácido la reacción neta puede escribirse así



la cual es el resultado de una reacción de oxidación (anódica):



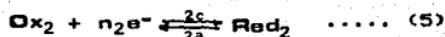
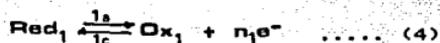
y una reacción de reducción (cátodica):



Contraria a la vieja teoría de ánodos y cátodos locales, esta teoría asume que las reacciones anódica y cátodica ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales.

La interacción que ocurre entre las reacciones de oxidación y reducción en el metal que se corroe puede ser descrita en base a la teoría del potencial mixto, usando las bien conocidas relaciones entre densidad de corriente (velocidad de reacción electroquímica) y potencial (fuerza electromotriz).

Así, para el par de reacciones electroquímicas:



las cuales ocurren simultáneamente, la relación entre la corriente "I" y el potencial "E" puede ser escrita utilizando las ecuaciones de Butler Volmer de la cinética electroquímica:

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{01} \left[e^{\frac{(E-E_{01})}{b'_{1a}}} - e^{\frac{-(E-E_{01})}{b'_{1c}}} \right] \quad \dots (6)$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{02} \left[e^{\frac{(E-E_{02})}{b'_{2a}}} - e^{\frac{-(E-E_{02})}{b'_{2c}}} \right] \quad \dots (7)$$

$$I_t = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} \quad \dots (8)$$

Donde:

I_{1a} e I_{2a} = Corrientes anódicas de los pares Ox_1/Red_1 y Ox_2/Red_2 , respectivamente (+)

I_{1c} e I_{2c} = Corrientes catódicas de los pares Ox1/Red1 y Ox2/Red2, respectivamente (-)

I_t = Corriente total (la que se puede medir experimentalmente)

E_{O1} = Potencial de equilibrio del par Ox1/Red1

E_{O2} = Potencial de equilibrio del par Ox2/Red2

I_{O1} = Corriente de intercambio para el par Ox1/Red1 en el E_{O1}

I_{O2} = Corriente de intercambio para el par Ox2/Red2 en el E_{O2}

$$b'_{1a} = \frac{RT}{(1-\alpha_1)n_1F} \quad b'_{2a} = \frac{RT}{(1-\alpha_2)n_2F} \quad \dots (9)$$

$$b'_{1c} = \frac{RT}{-\alpha_1 n_1 F} \quad b'_{2c} = \frac{RT}{-\alpha_2 n_2 F} \quad \dots (10)$$

Estas pendientes están relacionadas con las pendientes de Tafel (b) en la siguiente manera:

$$b \quad = \quad 2.303 \quad b'$$

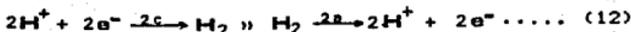
(escala log) (escala ln)

y de éstas pendientes depende el mecanismo de la reacción.

Pero el E_{corr} es un potencial mixto y, por lo tanto, debe estar situado entre los potenciales reversibles (de equilibrio) de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión:

$$E_{O1} < E_{corr} < E_{O2}$$

Y en la mayoría de los casos se pueden despreciar los componentes anódicos y catódicos que no se involucran en el proceso de corrosión con la condición de que el potencial de corrosión (E_{corr}) estas reacciones que se desprecian ocurran con velocidades muy pequeñas. Ejemplo:



con lo que las ecuaciones generales (6) y (7) se reducen a:

$$I_t + I_1 a + I_2 c = \left[I_{O1} e^{\left(\frac{E-E_{O1}}{b'1a}\right)} - I_{O2} e^{\left(\frac{-E-E_{O2}}{b'2c}\right)} \right] \dots (13)$$

Pero el E_{corr} , la corriente total es igual a cero y esto quiere decir que:

$$I_1 a (E_{corr}) = I_2 c (E_{corr}) = I_{corr}$$

y por lo tanto:

$$I_{corr} = I_{O1} e^{\left(\frac{E_{corr}-E_{O1}}{b'1a}\right)} = I_{O2} e^{\left(\frac{-E_{corr}-E_{O2}}{b'2c}\right)} \dots (14)$$

$$I_{corr} = I_{O1} e^{\left(\frac{E_{corr}-E_{O1}}{b'1a}\right)} \dots (15)$$

$$\therefore I_{O1} = I_{corr} e^{\left(\frac{-E_{corr}-E_{O1}}{b'1a}\right)} \dots (16)$$

$$i_{\text{corr}} = i_{O_2} e^{\left(\frac{-E_{\text{corr}} - E_{O_2}}{b'_{2c}}\right)} \quad \dots (17)$$

$$\therefore i_{O_2} = i_{\text{corr}} e^{\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{O_2}}{b'_{2c}}\right)} \quad \dots (18)$$

Y sustituyendo (16), (18) en (13)

$$i_t = i_{1a} + i_{2c} = i_{\text{corr}} e^{\left(\frac{-E_{\text{corr}} + E_{O_1}}{b'_{1a}}\right)} e^{\left(\frac{E - E_{O_1}}{b'_{1a}}\right)} - i_{\text{corr}} e^{\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{O_2}}{b'_{2c}}\right)} e^{\left(\frac{-E + E_{O_2}}{b'_{2c}}\right)} \quad \dots (19)$$

Por lo tanto la i_t del proceso de corrosión es igual:

$$= i_{\text{corr}} \left[e^{\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b'_{1a}}\right)} - e^{\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}}\right)} \right] \quad \dots (20)$$

Es importante recordar que la ecuación (20) está basada en las siguientes hipótesis:

- La ecuación de Butler y Volmer de la cinética electroquímica son aplicables a control activacional (ecuaciones (6) y (7)).

- Que no se producen caídas óhmicas en el electrolito ni en las capas superficiales del electrodo ----> no existe control resistivo.

- No hay polarización por concentración ----> no existe control por transporte.

- El potencial de corrosión no está cercano a los potenciales de equilibrio en ninguna de las dos o más reacciones que están ocurriendo en el electrodo ----> $i_{1c} = i_{2a} = 0$

- El metal funciona simultáneamente como cátodo y ánodo en lugar de ser un mosaico de áreas catódicas y anódicas separadas ----> corrosión uniforme ----> Área anódica = Área catódica = 100%

- No ocurren reacciones electroquímicas secundarias.

Pero de que manera esta ecuación dió origen a un método electroquímico llamado extrapolación de Tafel para determinar la i_{corr} ?

Es necesario poner en forma gráfica el desarrollo matemático anteriormente explicado (en diagrama de Evans)

1.- Primero se habla de dos reacciones diferentes que en el equilibrio suceden a determinada velocidad (vease Fig. 1)

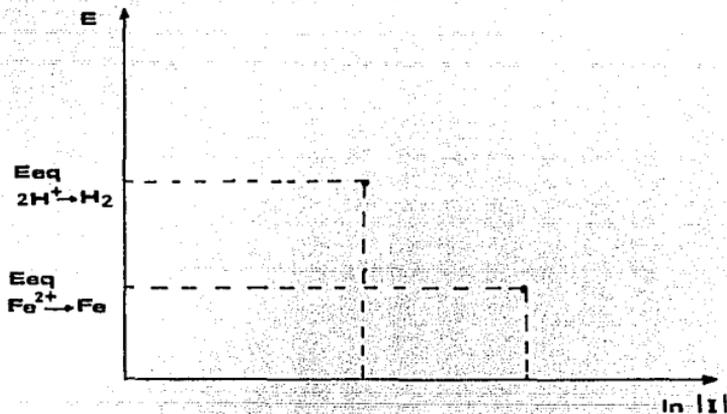


Fig. 1 Potencial de equilibrio vs corriente

2.- Después se utilizan las ecuaciones de Butler-Volmer de la cinética electroquímica para predecir la corriente total de cada reacción electroquímica y que los componentes anódico y catódico de cada reacción promedian en función delta E aplicado (vease Fig. 2)

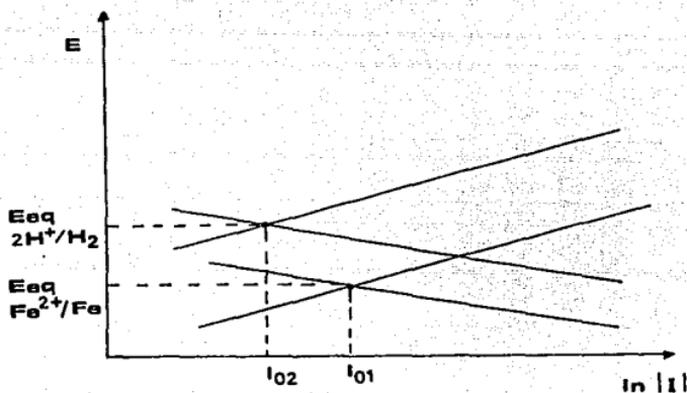


Fig. 2 Predicción de la corriente total de cada reacción

3.- Después se define un valor de E llamado E_{mixto} o E_{corr} que se encuentran entre los E_{eq} de las dos reacciones, y se establece en la intersección de las dos semireacciones diferentes involucradas en el proceso de corrosión. Además de que en ese valor de E_{corr} , la $I_{ia} = I_{2c} = I_{corr}$ (vease Fig. 3)

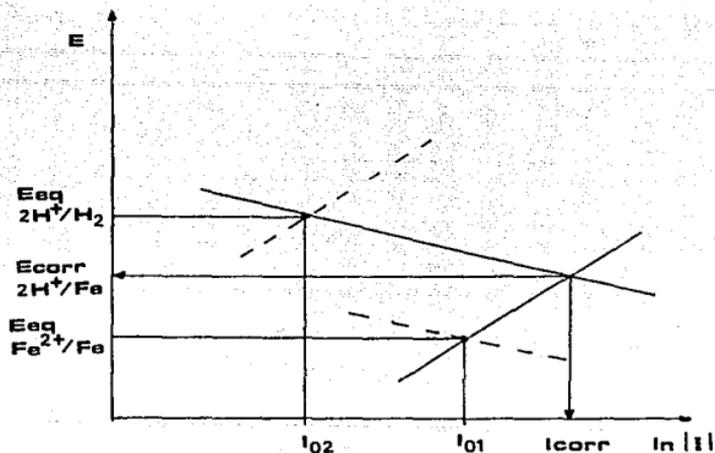


Fig. 3 Predicción de la corriente de cada semireacción

Como se ve, estos diagramas de Evans linealizan los comportamientos exponenciales de la ecuación (20), pero en la práctica, el comportamiento lineal solo se observa cuando una de las componentes de la I_t predomina sobre el otro y sólo existe control activacional (por transferencia de electrones) (vease Fig. 4).

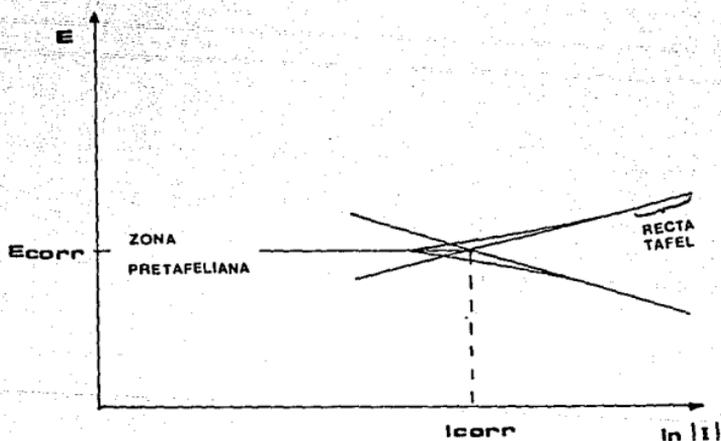


Fig. 4 Comportamiento de la ecuación 5 para diferentes condiciones de I_t

A la zona lineal se le conoce como recta de Tafel porque en 1905 él encontró la siguiente relación lineal:

$$\eta = a + b \log i \quad \Delta E = a + b \log i \quad \dots (21)$$

Y cuando se dedujo la ecuación (20), se demostró que la relación empírica encontrada por Tafel correspondía a la que resulta cuando uno de los términos exponenciales predomina frente al otro que se vuelve despreciable. Ejemplo:

$$i_t = i_{corr} \left[e^{\frac{(E - E_{corr})}{b'1a}} - e^{\frac{(-E - E_{corr})}{b'2c}} \right] \quad \dots (20)$$

componente anódico catódico

Si se polariza un cierto E anódico (+), se observa que:

$$e^{\frac{(E - E_{corr})}{b'1a}} \uparrow \quad \text{y} \quad e^{\frac{(-E - E_{corr})}{b'2c}} \downarrow \quad \dots (22)$$

Así, se polariza hasta un cierto E en que:

$$e^{\frac{(-E - E_{corr})}{b'2c}} \ll e^{\frac{(E - E_{corr})}{b'1a}} \quad \dots (23)$$

La ecuación (20) se convierte en:

$$i_t = i_{corr} e^{\frac{(E - E_{corr})}{b'1a}} \approx i_{corr} 10^{\frac{(E - E_{corr})}{2.3b'1a}} \quad \dots (24)$$

Donde b = pendiente Tafel = 2.3 b'

$$i_t = i_{corr} 10^{\frac{(E - E_{corr})}{b}} \quad \dots (25)$$

$$E - E_{corr} = \Delta E \quad \dots (26)$$

Así:

$$\log I_t = \log I_{corr} + \frac{\Delta E}{b_1 a} \quad \dots (27)$$

Por lo tanto:

$$\therefore \Delta E = -b_1 a \log I_{corr} + b_1 a \log I_t \quad \dots (28)$$

Y como se observa en la Fig. 5 las pendientes de Tafel históricamente se obtuvieron de diagramas ΔE vs. $\log I_t$ por ser más fácil manejar \log que \ln .

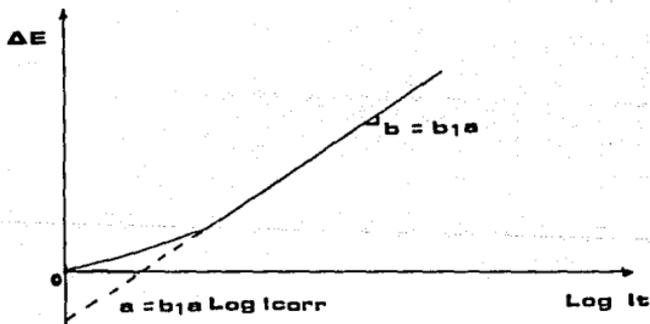


Fig. 5 Obtención de la pendiente Tafel

Partiendo de (20):

$$I_t = I_{corr} \left[e^{\left(\frac{E - E_{corr}}{b'_{1a}} \right)} - e^{\left(\frac{-E - E_{corr}}{b'_{2c}} \right)} \right] \dots (29)$$

Si se hace: $E - E_{corr} = -(E - E_{corr}) = \Delta E$

$$b'_{1a} = \frac{x RT}{(1 - \alpha_1) n_1 F} \quad \text{y} \quad b'_{2c} = \frac{RT}{-\alpha_2 n_2 F} \dots (30)$$

$$I_t = I_{corr} \left[e^{\left(\frac{(1 - \alpha_1) n_1 F \Delta E}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-\alpha_2 n_2 F \Delta E}{RT} \right)} \right] \dots (31)$$

Así:

$$I_{anódica} = I_{corr} \left[e^{\left(\frac{(1 - \alpha_1) n_1 F \Delta E}{RT} \right)} \right] \dots (32)$$

$$|I_{catódica}| = I_{corr} \left[e^{\left(\frac{-\alpha_2 n_2 F \Delta E}{RT} \right)} \right] \dots (33)$$

Cuando $I_{anódica}$ es el 1% de la catódica

$$I_{anódica} / I_{catódica} \leq 0.01 \dots (34)$$

$$\frac{I_{corr} e^{\left(\frac{(1 - \alpha_1) n_1 F \Delta E}{RT} \right)}}{I_{corr} e^{\left(\frac{-\alpha_2 n_2 F \Delta E}{RT} \right)}} \leq 0.01 \dots (35)$$

Y como: $F/RT = 38.917$ se tiene:

$$\frac{e^{38.917(1 - \alpha_1)n_1\Delta E}}{e^{-38.917\alpha_2 n_2\Delta E}} \leq 0.01 \dots (36)$$

Simplificando:

$$e^{38.917(1 - \alpha_1)n_1\Delta E} + 38.917\alpha_2 n_2\Delta E \leq 0.01 \dots (37)$$

Factorizando:

$$38.917 \Delta E [(1 - \alpha_1) n_1 + \alpha_2 n_2] \leq 0.01 \dots (38)$$

Sea:

$$38.917 (1 - \alpha_1) n_1 \Delta E + 38.917 \alpha_2 n_2 \Delta E \geq |\ln 0.01| \dots (39)$$

Así:

$$\Delta E \geq \frac{0.118}{(1 - \alpha_1) n_1 + \alpha_2 n_2} V \dots (40)$$

Este método si resalta las características electroquímicas de un proceso de corrosión, ya que por el es posible conocer los valores de las pendientes de Tafel, el Ecorrosión, la Icorrosión y si se extrapolan las pendientes de Tafel a los valores Eeq1 y Eeq2, es posible obtener las ID de cada reacción involucrada en el proceso. Este método esta basado en las ecuaciones de Buttler-Volmer para un proceso electroquímico, por lo que solo se obtienen buenas mediciones de las pendientes y de la Icorrosión cuando el sistema esta bajo control activacional. Esto hace que muchas veces no sea fácil determinar los parámetros anteriores, sobre todo cuando existen controles difuncionales resistivos.

Es importante recalcar que la velocidad de corriente obtenida por este método es una velocidad tan tñne, y que este tipo de ensayo es destructivo, lo utilizan grandes polarizaciones que afectan al sol.

Tercer Método: RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Desde la década de los 50's, varios autores reportan haber encontrado cierta relación entre la pendiente $*E / *I$ de una curva de polarización en el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión.

En 1951, Bonhoeffer y Jena definieron esta pendiente como resistencia de polarización, pero no fue sino hasta 1957 cuando Stern y Geary demostraron que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a potenciales poco alejados del potencial de corrosión, y se definió la resistencia de polarización así:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{E_{corr}} \dots (41)$$

Pero de que manera está relacionada la R_p con la I_{corr} ?

Dado que la R_p es la derivada de una curva de polarización en el E_{corr} , se puede partir de la ecuación general que representa un proceso de corrosión y hacer la primera derivada, para después tomar esta derivada en el punto E de corrosión y se llegará a conocer de que manera la R_p está relacionada con la I de corrosión.

Así:

$$I_c + I_{1a} + I_{2c} = \left[I_{01} a^{\left(\frac{E - E_{01}}{b_{1a}} \right)} - I_{02} a^{\left(\frac{-E - E_{02}}{b_{2c}} \right)} \right] \dots (42)$$

Representa, asumiendo varios puntos de un proceso de corrosión. Ahora, si se deriva esta ecuación general con respecto a E (para obtener la recta tangente en cualquier punto de la curva de polarización), se

tiene:

$$\frac{dIt}{dE} = \left[I_{01} e^{\frac{(E-E_{01})}{b'_{1a}}} \frac{b'_{1a}(1-0) - (E-E_{01})(0)}{(b'_{1a})^2} + e^{\frac{(E-E_{01})}{b'_{1a}}} (0) \right] - \left[I_{02} e^{\frac{(E-E_{02})}{b'_{2c}}} \frac{b'_{2c}(-1+0) - (E-E_{02})(0)}{(b'_{2c})^2} + e^{\frac{(E-E_{02})}{b'_{2c}}} (0) \right] \dots (43)$$

De donde:

$$\frac{dIt}{dE} = \frac{I_{01}}{b'_{1a}} e^{\frac{(E-E_{01})}{b'_{1a}}} + \frac{I_{02}}{b'_{2c}} e^{\frac{(E-E_{02})}{b'_{2c}}} \dots (44)$$

Y la tangente en el punto $E = E_{corr}$ será:

$$\frac{dIt}{dE}_{E_{corr}} = \frac{I_{01}}{b'_{1a}} e^{\frac{(E_{corr}-E_{01})}{b'_{1a}}} + \frac{I_{02}}{b'_{2c}} e^{\frac{(E_{corr}-E_{02})}{b'_{2c}}} \dots (45)$$

Y como

$$I_{corr} = I_{01} e^{\frac{(E_{corr}-E_{01})}{b'_{1a}}} = I_{02} e^{\frac{(E_{corr}-E_{02})}{b'_{2c}}} \dots (46)$$

Por lo que:

$$I_{01} = I_{corr} e^{\frac{(E_{01}-E_{corr})}{b'_{1a}}} \dots (47)$$

$$I_{02} = I_{corr} e^{\frac{(E_{02}-E_{corr})}{b'_{2c}}} \dots (48)$$

Y sustituyendo (47) y (48) en (45)

$$\left(\frac{dIt}{dE} \right)_{E_{corr}} = \frac{I_{corr}}{b'_{1a}} e^{\frac{(E_{corr}-E_{01}+E_{01}-E_{corr})}{b'_{1a}}} + \frac{I_{corr}}{b'_{2c}} e^{\frac{(E_{corr}-E_{02}-E_{corr}+E_{02})}{b'_{2c}}} \dots (49)$$

Finalmente:

$$\left(\frac{dI_t}{dE}\right)_{E_{corr}} = \frac{I_{corr}}{b'_{1a}} + \frac{I_{corr}}{b'_{2c}} \quad \dots\dots (50)$$

Factorizando I_{corr} de la ecuación (50)

$$\left(\frac{dI_t}{dE}\right)_{E_{corr}} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right) \quad \dots\dots (51)$$

Y como

$$R_p = \left(\frac{dI_t}{dE}\right)_{E_{corr}} \quad \dots\dots (52)$$

$$\frac{1}{R_p} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right) \therefore I_{corr} = \frac{\frac{1}{R_p}}{\left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right)} \quad (53)$$

Y por lo tanto:

$$I_{corr} = \frac{b'_{1a} \times b'_{2c}}{b'_{1a} + b'_{2c}} \times \frac{1}{R_p} \quad \dots\dots (54)$$

Y como $b = 2.3b'$ $b' = b / 2.3$

$$I_{corr} = \frac{\frac{b_{1a}}{2.3} \times \frac{b_{2c}}{2.3}}{\frac{b_{1a}}{2.3} + \frac{b_{2c}}{2.3}} \times \frac{1}{R_p} \quad \dots\dots (55)$$

$$I_{corr} = \frac{2.3b_{1a} \times b_{2c}}{(2.3)(b_{1a} + b_{2c})} \times \frac{1}{R_p} \quad \dots\dots (56)$$

Este método permite calcular la I_{corr} de un sistema metal/electrolito fácilmente, sin necesidad de polarizar demasiado el electrodo de trabajo, por lo que se considera un método no destructivo.

De donde la R_p se relaciona con la I_{corr} de la siguiente manera:

$$I_{corr} = \frac{b_1 a + b_2 c}{2.3(b_1 a + b_2 c)} \times \frac{1}{R_p} \dots\dots (57)$$

Es importante recalcar que esta ecuación está basada en las mismas hipótesis que la ecuación (49) del segundo método, ya que esta ecuación representa un proceso general de corrosión.

Todo el desarrollo matemático anterior se puede representar en forma gráfica vease la Fig. 6.

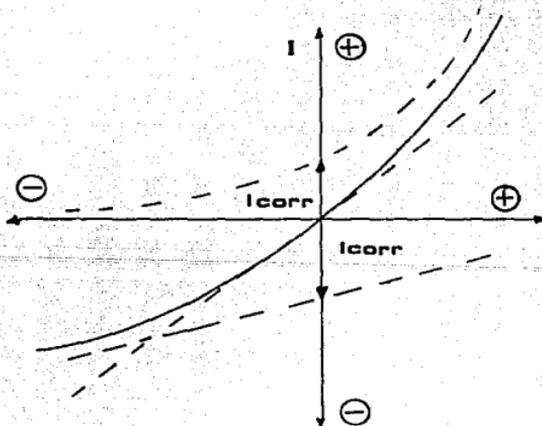


Fig. 6 Reacción de la R_p con la I_{corr}

II PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La capacidad de los materiales a no degradarse en ningún medio, se determina por medio de su resistencia a la corrosión. Para que las comparaciones tengan sentido, la velocidad de ataque para cada material debe ser expresada en forma cuantitativa.

La velocidad de corrosión se acostumbra expresar de varias formas, como son mg/cm^2 por día, gr/in^2 por hora, etc. La expresión milímetros por año (mpy) es la más empleada para expresar velocidades de corrosión.

El trabajo experimental se enfoca principalmente al uso de técnicas electroquímicas (Extrapolación de Tafel) para determinar el efecto de la corrosión sobre aleaciones binarias de magnesio solidificadas rápidamente.

2.1 Materiales

Electr6dos de trabajo: Laminillas de Mg-1%Li, Mg-5%Li, Mg-10%Li, Mg-10%Ce, Mg-10%Y; solidificadas r6pidamente.

Electr6do auxiliar: Electr6do de grafito

Electr6do de referencia: Electr6do de Calomel saturado de KCl.

Celda: Celda de corrosi6n de 5 bocas, con tapones de hule con oradaciones.

Soluci6n de NaCl al 3.5% = 0.6 M

Equipo

Potenciostato VIMAR

Computadora APPLE II

2.2 Variables a Controlar

Corriente (I) que circula a través del electrodo de trabajo.

Potencial (E) del electrodo de trabajo

Parámetro experimental: Superficie del electrodo de trabajo (cm²), ambos lados de las laminillas.

Condiciones para curvas de polarización (curvas Tafel):

$I = 1 \text{ mA}$ $\text{pH} = 7$

$v = 1 \text{ mV/s}$ $T = 25 \text{ C}$

$E_o = -200 \text{ mV}$ Distancia entre $E_{\text{trabajo}} - E_{\text{ref}} =$
15mm

$E_f = +200 \text{ mV}$

2.3 Técnica

Se preparó la celda experimental como se muestra en la Fig. 7 y las muestras bajo la condición de solidificación rápida fueron sometidas a las pruebas de corrosión.

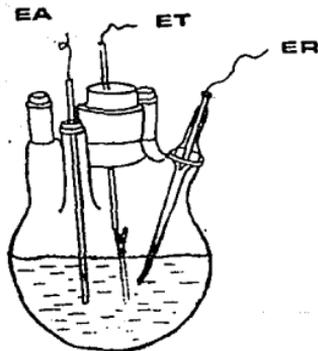


Fig. 7 Celda electroquímica con tres electrodos, auxiliar, de trabajo y de referencia. (EA, ET, ER)

Para cada una de las aleaciones, Mg-1%Li, Mg-5%Li, Mg-10%Li, Mg-10%Ce, Mg-10%Y; se realizaron alrededor de 6 ensayos y se tomaron los 3 valores más representativos. En cada prueba se cambio la muestra (laminillas de 45mm largo x 3mm ancho) de cada aleación.

Se corrieron las pruebas obteniendose valores de corriente I en mA, con valores de potencial E_{corr} en mV de -1615 a 1625 mV para las cinco aleaciones, este intervalo se debió a que éstas aleaciones son muy activas y se corroen rápidamente en éste medio, desde el momento que hacen contacto con la solución, no pudiendo así establecer un E de corrosión bien definido. Este potencial se desplazaba más rápidamente hacia valores menos negativos (zona anódica) del tomado como referencia para el intervalo de sobrepotencial (+200, -200 mV) aplicada.

Con el fin de obtener las densidades de corriente (j) se dividió la corriente I entre la superficie de contacto con la solución (ambas caras); para después obtener el logaritmo del valor absoluto de estas densidades de corriente. Se graficó el potencial contra el logaritmo de j , obteniendose las curvas Tafel.

En la figura 8 podemos observar el método utilizado de extrapolación de Tafel. Se procedió a sacar una línea tangente de la zona catódica (la parte donde se

tiene una tendencia rectilínea) y otra partiendo del Ecorr según la gráfica, dividiendo la zona anódica (parte superior de la gráfica) y catódica (parte inferior de la gráfica). Del punto donde se cortan estas dos líneas bajamos una recta y se obtiene una densidad de corriente (Icorr).

Con el valor de Icorr se obtiene la velocidad de corrosión de la siguiente manera:

$$\text{Log}^{-1} | -0.65 | \frac{\text{mA}}{\text{cm}} \times \frac{1 \text{ A}}{1000 \text{ mA}} \times \frac{1 \text{ C}}{\text{A} \cdot \text{s}} \times \frac{1 \text{ Equiv}}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ Equiv}} \times$$

$$\frac{24.31 \text{ g}}{1 \text{ mol Mg}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1.67 \text{ g}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{4 \text{ h}}{1 \text{ Día}} \times \frac{365 \text{ Días}}{1 \text{ año}} \times \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} =$$

$$\frac{3.424 \times 10^{10}}{3.223 \times 10^8} = 106.24 \text{ mpy}$$

De esta manera se trabajaron todas las aleaciones así como las de tratamiento térmico a 200 Grados Centígrados.

III RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Microestructura y Microdureza

Al obtener las fotografías del ensayo de Microscopia Electrónica de Transmisión TEM, practicadas a las aleaciones de Mg-Li, se observaron principalmente dos fases presentes, una matriz de solución sólida fase de Magnesio, y una segunda fase de partículas MgLi, las cuales se incrementaron al aumentar el contenido de litio; como se muestra en las figuras 13, 9 y 11, de Mg-1%Li, Mg-5%Li y Mg-10%Li respectivamente. La segunda fase se presentó en los límites de grano de la fase .

En las aleaciones Mg-Ce y Mg-Y se observó algo similar; con una matriz de fase -Mg y segundas fases de MgCe y MgY respectivamente para cada aleación.

Se les realizó tratamiento térmico a las aleaciones solidificadas rápidamente a 100, 200, 300, 400 y 500 C por una hora en atmósfera inerte con Argón. Se enfriaron en agua y se procedió a la medición de las microdurezas Hv. Las mediciones se llevaron a cabo en equipo Matsuzawa con una carga de 10 gramos por tiempos de 15 segundos.

Los resultados de microdureza para las aleaciones binarias de Mg-1%Li, Mg-5%Li, Mg-10%Li, Mg-10%Ce, Mg-10%Y, se muestran en la tabla 4 y su respectivo

comportamiento en la figura 20, junto con las aleaciones * Mg-5%Zn y * Mg-7%Al [26] solidificadas rápidamente.

En la figura 20 se puede observar una tendencia de aumento de dureza de cuatro de las aleaciones (Mg-1%Li, Mg-5%Li, Mg-10%Li, Mg-10%Y) así como las aleaciones de referencia, entre temperaturas de 100-200 °C, para después disminuir a temperaturas más elevadas. Esto se puede explicar como una redisolución de precipitados a temperaturas arriba de los 200°C por lo cual se da una baja en la dureza.

Se observa que la aleación Mg-10Ce, no presentó gran respuesta al tratamiento térmico, y fue la aleación que mostró la más baja microdureza. Las aleaciones de referencia Mg-5%Zn, Mg-7%Al muestran microdurezas mayores que las aleaciones a las cuales se les sometió a ensayos Hv.

La aleación Mg-10Y es la que presentó la mayor estabilidad térmica entre 100 y 200 °C en orden decreciente de dureza las aleaciones son, Mg-1%Li, Mg-5%Li, Mg-10%Li y Mg-10Ce.

Se observa que al aumentar el contenido de Litio disminuye la dureza de la aleación, pudiendo explicar esto por el paso de una estructura cristalina HCP hacia una BCC de menor dureza y una mejor ductilidad. Podemos

decir que elementos como el Litio, Itrio y Cerio no incrementan en gran manera a la dureza como el Zinc y el Aluminio en aleaciones binarias solidificadas rápidamente.

3.2 Corrosión

Observando las figuras 10, 12 y 18, Mg-10XLi, Mg-12LI, Mg-10ZY respectivamente vemos que existen irregularidades en las curvas, debidas a la variación de la respuesta de corriente al potencial aplicado en contraposición con las figuras 8, 14 y 16 y que presentan un comportamiento sin irregularidades. Esto es, debido a que como ya dijimos, estas aleaciones son muy activas y se corroen rápidamente en este medio, apenas soportando un solo ensayo de Tafel. Por lo que la relación de oxidación es tan fuerte, que la aleación se esta disolviendo continuamente desprendiendo pequeñas partículas de la aleación e Hidrógeno de la solución y existiendo un ligero movimiento de la muestra que genera estas variaciones de corriente, llegando en algunos casos como en la Figura 18, a la ruptura de la muestra al final de la prueba produciendo este tipo de curvas.

De la cinética electroquímica que se vio en el capítulo anterior, sabemos que al aumentar la pendiente de una curva de polarización aumentará la polarización y por tanto disminuirá la densidad de corriente.

Una característica de las Figuras 8, 10, 12, 14, 16 y 18 es una pequeña pendiente en la parte anódica por lo que existe poca polarización del sistema obteniéndose densidades de corriente altas; por lo que en la zona

catódica se observan comportamientos de mayor pendiente para el mismo sobrepotencial aplicado -200, +200 y por tanto una mayor polarización dando una densidad de corriente menor. Esto quiere decir que tendremos en la zona anódica una gran disolución de nuestra aleación (oxidación), comparada con las reacciones de reducción en la zona catódica (electrodo auxiliar de grafito). También se observa en las Figuras 8, 11, 14, 16 y 18 una tendencia a pasivarse anódicamente a potenciales menos negativos. Esto es, que se presenta una desaceleración del proceso anódico de disolución.

Podemos señalar las principales reacciones de oxidación y reducción que se llevan a cabo.



REDUCCION EN
MEDIO NEUTRO



OXIDACION EN
MEDIO NEUTRO



Los resultados que se muestran en la tabla 1, se obtuvieron de los ensayos realizados a cada una de las aleaciones por medio del método de Extrapolación de Tafel con el fin de obtener su velocidad de corrosión. Se seleccionó una solución salina de 3.5% de NaCl por ser el medio corrosivo más comúnmente encontrado cotidianamente, y así poder seleccionar la aleación con mayor resistencia a la corrosión.

Analizando los resultados obtenidos en la tabla 1 se observa que, al aumentar el contenido de Litio en las aleaciones aumenta la velocidad de corrosión siendo la más alta la de Mg-10%Li. Estos resultados muestran que al añadir pequeñas cantidades de Litio no disminuyen seriamente la resistencia a la corrosión del Magnesio puro. Pequeñas cantidades de Litio no incrementan en gran cantidad la velocidad de corrosión comparado con el Zinc, Calcio u Silicio, esto puede observarse en la Fig. 19.

De los resultados obtenidos de la Fig. 19 podemos decir que cantidades de Litio alrededor del 2% pueden ser como máximo las deseables, recordando que el Litio espreciado por su muy baja densidad. Al sobreponer las velocidades de corrosión de las aleaciones Mg-1%Li, Mg-5%Li, Mg-10%Li sometidas a ensayos Tafel sobre la Figura 19 [23] podemos observar que la velocidad de corrosión es mayor a presentada en dicha Figura. Esto es por el medio

utilizado por ser mucho más agresivo de 3.5% NaCl = 0.6M, utilizando en nuestro estudio que el de la referencia 23 de 0.05M. Con lo que respecta a las aleaciones Mg-10%Ce y Mg-10%Y observamos que la aleación con Cerio es la de mayor resistencia a la corrosión por ser la de mayor velocidad de corrosión.

Al comparar estos resultados obtenidos de muestras solidificadas rápidamente con datos reportados en la literatura de aleaciones de Magnesio coladas Tabla 2, con composiciones similares pero evaluando su velocidad de corrosión por medio del método de pérdida en peso en solución de 3.4% de NaCl [22] se observa que las aleaciones de Magnesio solidificadas rápidamente tienen mayor resistencia a la corrosión que las aleaciones coladas normalmente y observando que al aumentar el contenido de Litio en estas aleaciones disminuye la velocidad de corrosión, siendo para estas la aleación de Mg-10%Li la de mayor resistencia.

En las Figuras 8, 10, 12, 14, 16 y 18 observamos curvas de polarización características de cada una de las aleaciones a las cuales se les sometió a ensayos del método Extrapolación de Tafel por el cual se obtuvieron las velocidades de corrosión. En la tabla 3 se muestra una lista de velocidades de corrosión [23], [24] obtenida de la literatura de aleaciones solidificadas rápidamente;

con la cual concuerda con los resultados obtenidos de las aleaciones Mg-Li, que al incrementar el contenido de Litio aumenta la velocidad de corrosión.

Al comparar nuestros resultados con los de la tabla 3, observamos que el valor de la velocidad de corrosión reportado en nuestro estudio de la aleación Mg-%Ce, es menor que el reportado en la tabla 3; esto debido a las bajas composiciones de Cerio utilizadas. Se observa entonces, que al aumentar el contenido de Cerio disminuye la velocidad de corrosión. Podemos ver que existe gran diferencia en cuanto a la composición de la aleación y el medio de corrosión, de los valores reportados en la literatura [23], [24] con los reportados en este estudio; pero se pueden comparar tomando en cuenta la agresividad del medio y el contenido del elemento aleante (Li,Ce,Y).

Esta variación en las velocidades de corrosión de las aleaciones solidificadas rápidamente y aleaciones obtenidas por colada normal, se deben principalmente a que el proceso de solidificación rápida genera una microestructura homogénea con un refinamiento de grano la cual es menormente afectada por precipitados o segregación, que provoquen zonas de corrosión.

Con lo que respecta a las aleaciones con tratamiento térmico, se observan en todas ellas un aumento en las velocidades de corrosión (tabla 1) con

respecto a las aleaciones sin tratamiento. Esto se puede explicar con lo citado anteriormente, que a temperaturas mayores de los 200 Grados Centígrados existe una redisolución de precipitados. Por lo que a temperaturas menores de 200 Grados Centígrados persisten estos precipitados, generando zonas de corrosión y a la vez aumentando su velocidad de corrosión.

Se observó también que se mantiene la misma tendencia con respecto al Litio, que a mayor contenido de este aumenta la velocidad de corrosión; siendo la aleación Mg-1%Li para el caso de tratamiento térmico la de mayor resistencia a la corrosión.

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de Magnesio conteniendo Litio, Itrio y Cerio puede ser comprendida considerando los potenciales de equilibrio de cada elemento. Sabemos que sus potenciales son -2.37, -2.48, -2.37, -3.04mV de Magnesio, Cerio, Itrio y Litio respectivamente. Como se observa son más negativos que el de Magnesio es decir el Cerio, Itrio y Litio son elementos anódicos frente al Magnesio.

IV CONCLUSIONES

Vemos que como resultado del uso del método de solidificación rápida "Melt-Spinning" se obtiene un refinamiento en la microestructura de la aleación, que da como resultado una microestructura más homogénea y una resistencia a la corrosión mucho mayor que la que se obtendría por colada normal o por algunos otros métodos de solidificación rápida [Atomización de gas, Atomización rotatoria ("Spin-disc"), "Gun-Quench", "Melt-Overflow"]

Se observa que las aleaciones binarias base Magnesio con Litio, Cerio e Itrio muestran gran mejora a la resistencia a la corrosión comparada con las aleaciones solidificadas por colada normal. La adición de Litio en cantidades menores a un 2% son deseables para impartir a la aleación una mejor maquinabilidad y una mayor ligereza sin que este contenido de Litio llégue a afectar la resistencia a la corrosión, que como ya vimos al aumentar la cantidad de Litio aumenta la velocidad de corrosión (Fig. 20).

Una característica de las aleaciones Mg-Li, Mg-Ce, Mg-Y solidificadas rápidamente es, una polarización anódica, esto es, la presencia de un proceso anódico rápido y un proceso catódico lento en presencia de iones cloruro. Se observó también una tendencia de pasivación en la zona anódica a potenciales menos negativos.

De la cinética electroquímica podemos decir que dentro de la misma aleación la corrosión se lleva a cabo generando zonas anódicas (Oxidación) y zonas catódicas (Reducción). Esto indica zonas preferenciales de disolución dentro de la aleación, tendiendo a disolverse el elemento con potencial menos noble, es decir, más negativo. Esto se observa de los potenciales de equilibrio del Litio $-3.045V$, Cerio $-2.48V$, Itrio $-2.372V$ y Magnesio $-2.372V$, observándose que la aleación Mg-Li tiene la diferencia de potencial mayor comparada con la aleación Mg-Ce y Mg-Y: por lo que la aleación Mg-Li será la de velocidad de reacción mayor por lo tanto tendrá mayor velocidad de corrosión.

Con respecto al efecto de los elementos Litio, Cerio e Itrio sobre las aleaciones podemos decir que el Cerio mejora en gran medida la resistencia a la corrosión, e imparte un refinamiento en la microestructura. Por otra parte, el Litio imparte tanto menor densidad a la aleación, como una mejor ductilidad y provoca la generación de nuevas fases. El Itrio genera nuevas fases, así como una mejora en la resistencia a la corrosión, pero en menor medida que el Cerio.

El Itrio y el Litio en bajas composiciones, presenciaron las mejores durezas, pudiendo decir que las segundas fases presentes de estos elementos, imparten una mayor dureza.

Por todo esto se puede ver que las aleaciones bajo Magnesio solidificadas rápidamente, presentan un prometedor desarrollo en la Industria Metalúrgica con la adición de elementos aleantes como el Litio, Cerio e Itrio.

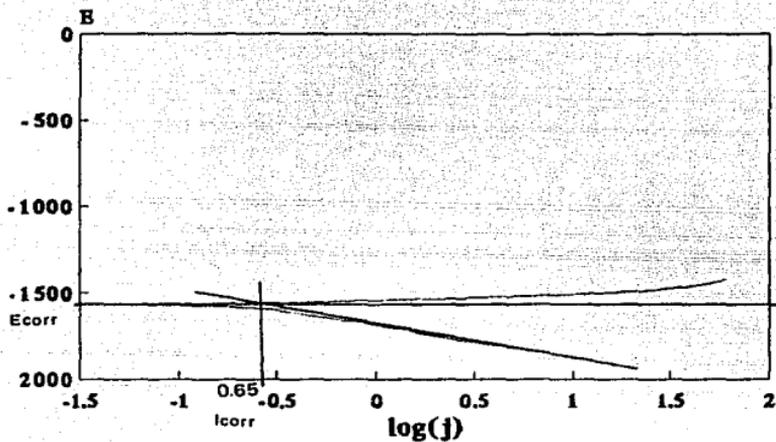


Fig.8 Método de Extrapolación de Total. aleación Mg-5%Li



Fig.9 Micrigráfica por TEM, de la aleación Mg-5%Li de Llegado, mostrando fase α -Mg y MgLi como segunda fase.

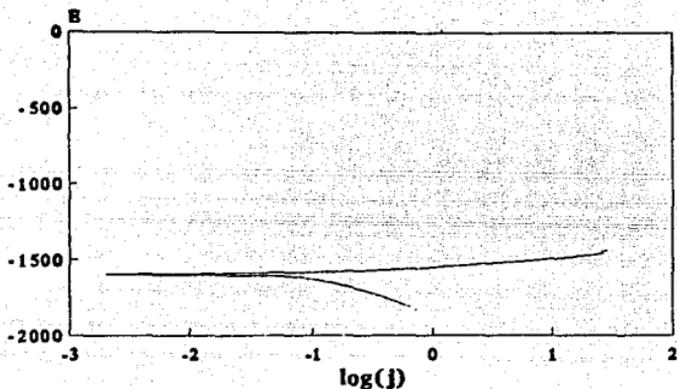


Fig.18 Curva de Polarización de Total de la aleación Mg-10%Y

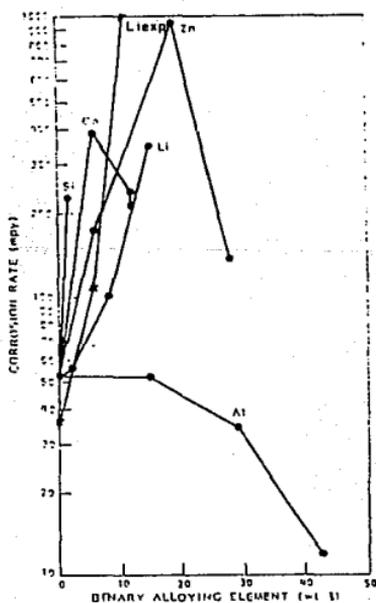


Fig.19 Velocidades de Corrosión de Aleaciones binarias base Magnesio Solidificadas Rápidamente en sol. 0.05M Borato de Sodio.

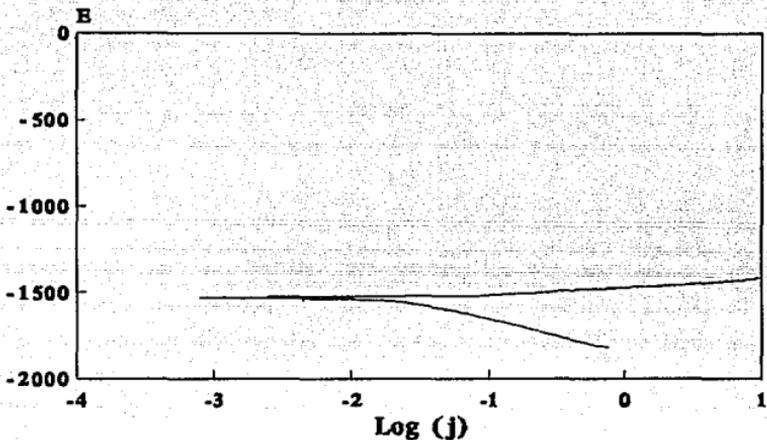


Fig.10 Curva de Polarización de Tafel de aleación Mg-10%Li



Fig.11 Micrografia por TEM, de la aleación Mg-10%Li de llegada, mostrando fase ϵ -Mg y MgLi como segunda fase.

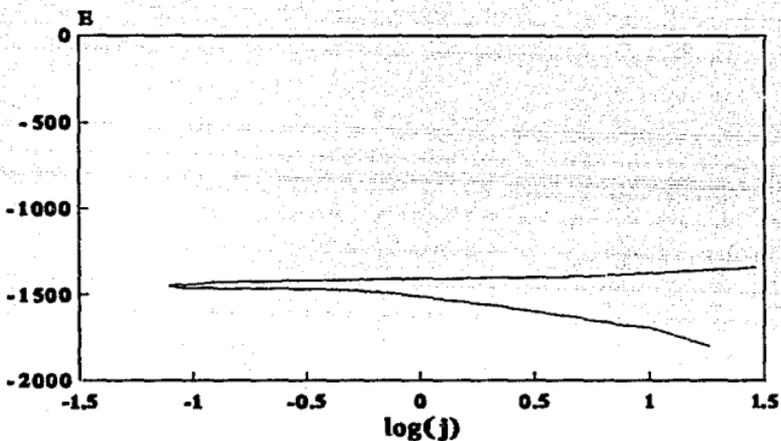


Fig.12 Curva de Polarización de Tafel de la aleación Mg-1%Li

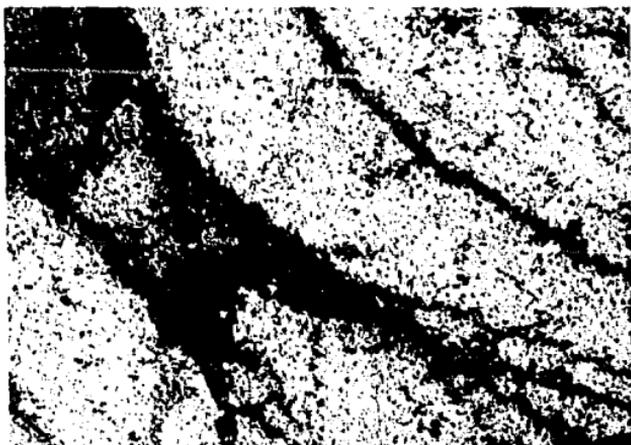


Fig.13 Micrografía por TEM, de la aleación Mg-1%Li de llegada, mostrando fase α -Mg y MgLi como segunda fase en menor cantidad que 5 y 10% Li.

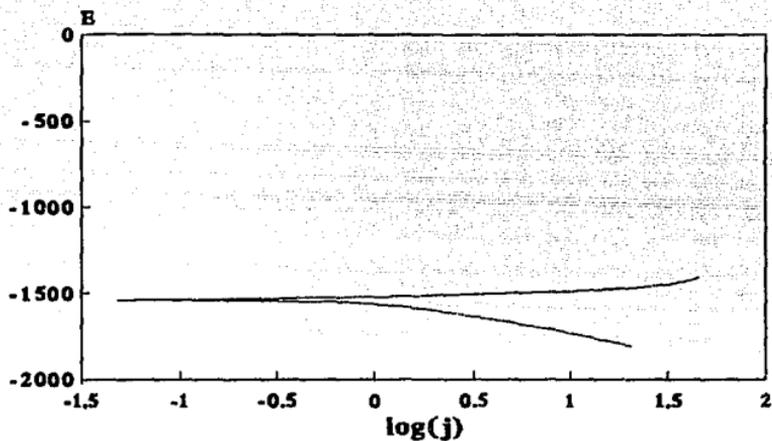


Fig.14 Curva de Polarización de Tafel de aleación Mg-10%Ce



Fig.15 Micrografía por TEM, de la aleación Mg-10%Ce de llegada, mostrando fase α -Mg y MgCe como segunda fase.

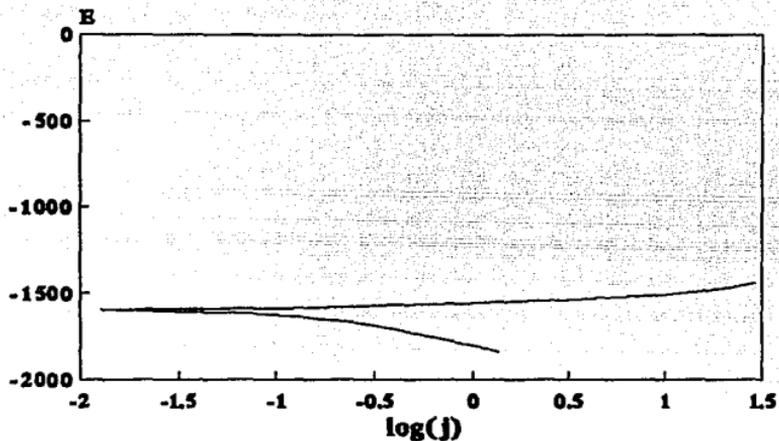


Fig.16 Curva de Polarización de Tatal de aleación Mg-10%Y

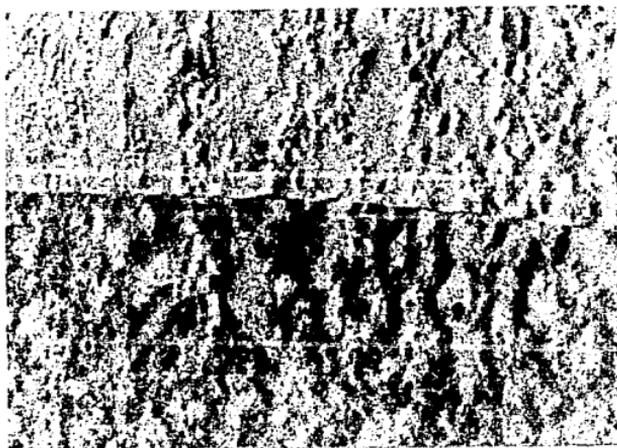


Fig.17 Micrografia por TEM, de la aleación Mg-10%Y de llegada, mostrando fase α -Mg y MgY como segunda fase.

ALEACION	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)		DENSIDAD (g/cm ³)
	LLEGADA	TRATAMIENTO 200 °C	
Mg-1%Li	35	40	1.70
	36	65	
	39		
Mg-5%Li	113	119	1.67
	119	33	
	106		
Mg-10%Li	1061	106	1.49
	995	110	
	1165		
Mg-10%Y	127	66	2.02
	172	312	
	156		
Mg-10%Ce	28	154	2.19
	27	144	
	21		

Tabla 1: Resultados de Velocidad de Corrosión de Aleaciones base Mg Solidificadas Rápidamente, en solución 3.5% NaCl.

ALEACION	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)	TIEMPO (h)	DENSIDAD (g/cm ³)
Mg-1%Li	596	2	1.70
	805	3	
	1080	4	
Mg-5%Li	598	2	1.67
	915	3	
	1180	4	
Mg-10%Li	445	2	1.49
	652	3	
	973	4	
Mg-10%Y	759	2	2.02
	1105	3	
	1480	4	
Mg-10%Ce	1085	2	2.19
	1580	3	
	2110	4	

Tabla 2: Velocidades de Corrosión de Aleaciones base Mg coladas, obtenidas por el método de Pérdida en Peso en solución 3.4% NaCl [22].

ALEACION	VELOCIDAD DE CORROSION (mpy)	MEDIO
Mg - 4.9Al - 4.9Ce	140	0.05M Borato de sodio
Mg -5Al -2.1Zn - 5.9Ce	120	
Mg -3.1Al -3.1Li -0.4Mn -6.9Ce	64	0.025M Carbonato de sodio 0.025M Bicarbonato de sodio pH =9.2 [24]
Mg -7.6Al -3.7Li -2.0Mn -1.8Zn - 8.6Ce	73	
Mg -7.3Ce	59	0.001NaCl pH =4.9 [22]
Mg -5.9Al - 11.56Li - 0.18Mn -0.93Zn - 0.6Ce	47	0.05 Borato de sodio en sol. 3.5% NaCl [23]
Mg -10.53Al - 0.95Zn - 0.92Y	54	

Tabla 3: Velocidades de Corrosión de Aleaciones base Mg, Solidificadas Rápidamente.

ALEACION	LLEGADA	100°C 1 hr.	200°C 1hr.	300°C 1 hr.	400°C 1hr.	500°C 1hr.
Mg-1%Li	53 ± 6	56 ± 6	67 ± 10	45 ± 10	50 ± 10	45 ± 5
Mg-5%Li	49 ± 2	59 ± 7	55 ± 9	44 ± 7	49 ± 4	46 ± 8
Mg-10%Li	42 ± 8	44 ± 3	48 ± 3	38 ± 4	41 ± 3	41 ± 3
Mg-10%Ce	32 ± 2	31 ± 6	31 ± 4	36 ± 2	33 ± 4	30 ± 4
Mg-10%Y	51 ± 8	56 ± 7	52 ± 7	52 ± 7	43 ± 9	44 ± 6
Mg-5%Zn	57	80	72	61	40	----
Mg-7%Al	94 ± 6	105 ± 6	108 ± 5	89 ± 7	85 ± 7	80 ± 8

Tabla 4: Resultados de Microdureza Hv (Kg/mm²) de Aleaciones base Mg, Solidificadas Rápidamente con Tratamiento Térmico.

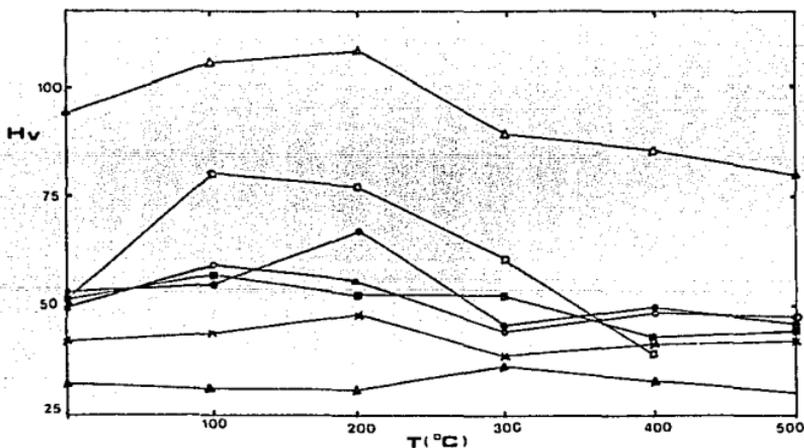


Fig.20 Gráfica de Microdureza vs Temperatura de los valores de la tabla 4.

- Mg-1%Li X Mg-10%Li ■ Mg-10%Y
- Mg-5%Li ▲ Mg-10%Ce △ Mg-7%Al
- Mg-5%Zn

BIBLIOGRAFIA

[1] N.C. Spare. Modern Strategy for Magnesium in Automoviles: design process and material aspects. Magnesium Technology, book 396. The Inst. of Metals (1987).

[2] H.J. Dundas. Speciality Metals Corporation. AMAX reports ISI: 1324

[3] G.F. Bolling. Some remarks about Aluminium's share of automotive Materials. Skandinaviste Aluminium-dager 85, Copennagen, 2nd-3rd September (1985)

[4] W. Hofmann. Extensi3n de la Solubilidad Solida. Aluminium.20 (1938) : 865

[5] P. Duwes, R.H. Willens and W. Kelement. J. Appl Phys. 31 (1960) : 1137

[6] D. Shechtman et al. Phys Rev Lett. 53 (1984) : 1951

[7] L.W. Hement, R.H. Willens and P. Dumez. Nature. 187 (1960) : 869

- [8] N.J. Grant. Fizika. 2 (1960) Suppl.2 : paper 16
- [9] J.J. Gilman. J. Physique. 41 (1980) Suppl B : B/B11 - B19
- [10] W.L. Boettiager, S.R. Coriel and R.F. Sekerka. Mater Sci Eng. 65 (1984) : 17
- [11] H.L. Luo, C.C. Chao and P. Duwez. Trans Met Soc AIME. 230 (1964) : 1488
- [12] N.I. Varich and B.N. Litvin. Phys Met Metalloved. 16 (4) (1963) : 526
- [13] S. Mader. The use of thin films in Physical Investigations. J. Vac Sci Technol. 2 (1965) : 35
- [14] N.I. Varich and B.N. Litvin. Phys Met Metalloved. 16 (4) (1963) : 529
- [15] A.C. Moto, P. Brewster and R. Wang. Phys Lett. 41 A (1972) : 99
- [16] F. Belayanin et al. Tr Maskov Int Toukokhim Teknol. 4 (1) (1974) : 3

[17] R.S. Busk and T.E. Leontis. Trans AIME. 188 (1950) : 297

[18] G.S. Foester and H.A. Johnson. Product Engineering. 29 (19) (1958) : 80

[19] N.C. Flemings and A. Mortensen. Rapid solidification processing of Magnesium alloys. ADA 150270 Sep (1984)

[20] S.K. Das and C.F. Chang. In rapidly solidified crystalline alloys. The Met Soc AIME, Warrendale, Pa. (1985)

[21] R.S. Busk. Trans AIME. 183 (1950) : 1460

[22] D.E. Dominguez. Fabricación de Aleaciones Ligeras de Magnesio y sus propiedades. Tesis UNAM. 1991

[23] A. Josh, R.E Lewis and H. Jones. Selection processing and properties of three rapidly-solidified Mg-Al-Zn based alloys. International Journal of R.S. (1989) vol.4

[24] G.L. Makar, J. Kruger and A. Joshi. The effect of alloying elements on the corrosion resistance of R S Magnesium alloys. Advances in Magnesium alloys and composites, the TMS Society. (1988)

[25] A. Joshi and R.E. Lewis. Role of RSP of Microstructure and proprieties of Magnesium alloys. Advances in Magnesium alloys and composites, The TMS Society. (1988)

[26] J.A. Juarez Islas. Rapid solidification of Mg-Al-Zn-Si alloys. Materials Science and Engineering. (1991)

[27] S. Krishnamurthy, E. Robertson and F.H. Froes. Rapudly Solidified Magnesium alloys containing rare eart additions Advances in Magnesium alloys and composites, The TMS Society. (1988)

[28] J.G. Mezzoff. The development of Magnesium in structural applications. Advances in Magnesium alloys and composites, The TMS Society. (1988)

[29] R.K. Wyss. Acomparison of Mg-Li alloys with two phase (HCP + BCC) and single phase (BCC) structures. Advances in Magnesium alloys and composites, The TMS Society. (1988)

[30] W.L. Gonzalez, Y.H. Vong, J. a) Mendoza, J.g Llongueras. Tres Métodos para evaluar una velocidad de corrosión. Ingenieria Hidraulica en México. (1991)

[31] F. Hehman, R.G Edyuean, H. Jones, F. Sommer, Effect of rapid solidification processing on corrodability of Magnesium alloys. J. Mater Sci. (1990) : 194

[32] J.F. King, A.G Fowler, P. Lyon. A High strength, corrosion resistant Magnesium alloy for aerospace castings. Light weight alloys for aerospace applications II, the TMS Society (1991)

[33] C.B. Baliga, P. Tsakirooulos. On the development of corrosion resistant Mg-Al alloys. Light weight alloys for aerospace applications II, the TMS Society (1991)

[34] D.L. Albright. Relationship of Microstructure and corrosion behavior in Magnesium alloy ingots and castings. Advances in Magnesium alloys and composites, the TMS Society. (1988)

[35] F.C. Grensing and H.L. Fraser. Microstructure and Proprieties of rapidly solidified Magnesium-Lithium alloys. (1987)

[36] Magnesium Alloys. Light alloys Metallurgy of the light Metals chapter 5

[37] M.C. Martinez. Solidificación rápida de aleaciones de Magnesio con alta resistencia a la tensión. Tesis UNAM (1990)

[38] F. Hehmann and H. Jones. Rapid solidification processing of Magnesium alloy. Magnesium. Technology, book 396. The Institute of Metals, London (1987)

[39] D.S. Tawil. Corrosion on surface protection developments. Magnesium Technology, book 396. The Inst of Metals. (1987)

[40] F. Hchmann, F. Sommer and H. Jones. Extension of solid solubility of yttriuu and rare earth Metals in Magnesium by rapid solidifications. ASM (1986)

[41] H.L. Fraser. Final technical report on Aluminium and Magnesium alloys for aerospace applications using rapid solidification and powder Metallurgy processing. Dept of Mechanical and aerospace Engineering. (1989).