



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**GALVANIZADO POR DIFUSIÓN SOBRE
ALEACIONES DE COBRE Y CARACTERIZACIÓN DE
LOS REVESTIMIENTOS OBTENIDOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERÍA MECÁNICA - DISEÑO MECÁNICO

P R E S E N T A :

CARLOS VALDÉS FRANCO

TUTOR:

DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN

2010



JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. SÁNCHEZ DE JESÚS FÉLIX
Secretario: DR. CERVANTES CABELLO JAVIER
1er. Vocal: DR. BARBA PINGARRÓN ARTURO
1er. Suplente: DR. GANEM CORVERA RICARDO
2do. Suplente: DR. LARA RODRÍGUEZ GABRIEL ÁNGEL

Lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA)
Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (IIM)

TUTOR DE TESIS:

DR. BARBA PINGARRÓN ARTURO

FIRMA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

Galvanizado por difusión sobre aleaciones de cobre y
caracterización de los revestimientos obtenidos

por

M en I. Carlos Valdés Franco

Tesis propuesta para obtener el grado de
Doctor en Ingeniería

Director de tesis:
Dr. Arturo Barba Pingarrón

2010

Dedicatoria

*Dedico la presente investigación a
mi esposa Meliza Paola y
a mi hija Meredith, a quienes amo
y agradezco por estar
siempre a mi lado.*

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) que me ha otorgado formación profesional y apoyo para continuar con estudios de Maestría y Doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para los estudios de doctorado.

Al Dr. Arturo Barba Pingarrón quién me ha apoyado infinitamente en todos mis estudios de ingeniería y al Dr. Javier Cervantes Cabello por su apoyo en la revisión del presente trabajo.

Al Jurado integrado por el Dr. Félix Sánchez de Jesús, el Dr. Javier Cervantes Cabello, el Dr. Arturo Barba Pingarrón, el Dr. Ricardo Ganem Corvera y el Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su tiempo y aportaciones.

A mi esposa Meliza Paola Mejía García por su apoyo en la realización de los estudios de doctorado.

Al Biólogo Germán Álvarez por su ayuda en las observaciones con el SEM.

Al Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por el apoyo prestado en la realización de diversas pruebas, en especial al M.I. Ubaldo Márquez. Asimismo al Ing. Adolfo Altamirano por su ayuda en las pruebas de Microdureza.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en especial a I.Q. Leticia Baños L., por su ayuda en las pruebas de Rayos X, así como al Dr. Gabriel Lara por su aportación en las pruebas de corrosión.

A la DGAPA de la UNAM por su apoyo a través del Proyecto PAPIIT IN107608 “Desarrollo de Tratamientos Superficiales Térmicos y Químicos para la Optimización de Materiales”

Abstract

In this work has been developed a thermo chemical process, named diffusion galvanizing, which has been applied on copper alloys, like brass and bronze, using pure zinc powder, obtaining a rich zinc coating. Diffusion galvanizing process was applied to brass (alloy C36000) and bronze specimens (alloy SAE 62). After the coatings obtained were characterized using different test, i.e., scanning electron microscopy, chemical analysis, Vickers hardness test, X-ray diffraction, corrosion test, and finally wear test. The chemical analysis showed that it was obtained in the coating a composition of 62% Zn and 38% Cu in average. The hardness for galvanizing brass is in the order of 496HV and 598HV for bronze, this means that the increase of hardness for brass is in the order of 468% and 532% for bronze, it was made a X-ray diffraction analysis that showed a crystalline structure in the coating. The corrosion essay, determined that covered specimens have a low loss mass rate (1%) compared with those without coating (2%) as well for brass and bronze. The results in wear test, indicated that the magnitudes in which the not protected specimens loss mass, were bigger than those for galvanized specimens, in some cases, we are talking about 164 times for brass and 18 times for bronze. The percentage for loss of mass in wear test for brass is up to 24% vs 0.15% for protected specimens, for bronze the percentage for loss of mass is up to 8% vs 0.45% for galvanized bronze. So that, the developed galvanizing diffusion process increases the material resistance to wear, on this copper alloys.

Resumen

Los métodos empleados para proteger una superficie contra los agentes externos que deterioran un material implican, entre otras formas, la colocación de una capa adicional que aísla al material de su entorno, como lo son los distintos tipos de revestimiento. Los recubrimientos metálicos aíslan el metal base de la atmósfera por medio de una capa impermeable ofreciendo mayor resistencia. El zinc al igual que otros metales anódicos protegen al metal base aunque existan imperfecciones en el recubrimiento, situación que no ocurre con recubrimientos catódicos.

Existen diversos métodos para aplicar recubrimientos de zinc a una superficie, tales como: galvanizado por inmersión en caliente, zincado por proyección térmica (rociado térmico), zincado electrolítico (electro galvanización) y pinturas ricas en zinc.

Uno de los procesos menos utilizados es el conocido como Sherardizado. Dicho nombre proviene de la empresa creadora del método, Sherard Cowper-Coles. El proceso data del año 1900 cuando algunas aleaciones de este tipo, de manera no intencional, fueron recubiertas al hacer experimentos sobre aceros aleados que se introdujeron en moldes conteniendo polvo de zinc para aislarlos del aire.

Este proceso no ha sido estudiado de manera metódica para el caso de aleaciones de cobre, solo para aceros y no existen en la literatura nacional e internacional muchas referencias respecto al tema, así que todo conocimiento generado por esta investigación se puede considerar novedoso a nivel internacional y es la intención de este trabajo desarrollar la tecnología para conseguirlo y efectuar una amplia caracterización que permita vislumbrar sus posibilidades de aplicación industrial y al mismo tiempo generar opciones de aplicación al zinc, recurso abundante y subutilizado en nuestro país¹.

En la construcción de los contenedores se seleccionó acero inoxidable 304, en cada contenedor se colocaron de 4 a 6 probetas, de modo que existiese suficiente distancia entre cada una de ellas dentro del contenedor, dado que están rodeadas de polvo de zinc con 99.5% de pureza, esto con el fin de que el proceso de difusión se lleve a cabo correctamente. Dadas las dimensiones del horno con que cuenta el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM es posible introducir dos contenedores de dimensiones 10x10x15 cm.

La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de difusión tiene un efecto preponderante en el revestimiento formado.

¹ INEGI

Resumen

Se tomaron 5 probetas de bronce (aleación SAE 62 con 86% Cu, 12% Sn, 1% Zn y 1% otros) y 5 de latón (aleación C36000 con 60% Cu, 38% Zn y 2% otros) para determinar las características iniciales de los materiales que serán tratados térmicamente. Asimismo, se maquinaron 15 probetas de cada material para realizar todas las pruebas necesarias para caracterizar el proceso de galvanizado por difusión sobre aleaciones de cobre, los planos de dichas probetas se muestran en el apéndice B.

Las pruebas iniciales en el horno se llevaron a cabo a una temperatura de 400°C y 6 horas en el horno eléctrico marca Lindberg (50/60 Hertz, 240 Volts, 5900 Watts, temperatura máxima de 1500°C) con el fin de determinar las mejores condiciones para el proceso. Las probetas destinadas para las pruebas de desgaste se trataron a 400°C y 8 horas. Asimismo, se introdujeron probetas de diferentes formas geométricas y se observó que la capa creada es uniforme en todas ellas. Se empleó cloruro de amonio (5% en volumen) como activador. La capa obtenida en el caso de los latones es de 80 μm en promedio y 142 μm en promedio para el caso de los bronce. Una vez realizado el proceso de galvanizado por difusión se procedió a llevar a cabo la caracterización del proceso, para lo cual se realizaron las siguientes pruebas:

- Microscopia electrónica empleando el microscopio de barrido electrónico marca Phillips XL20 con que cuenta la Unidad de Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.
- Análisis químico empleando el equipo EDAX Microanálisis asociado al Microscopio de barrido electrónico de la Unidad de Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.
- Microdureza, empleando el equipo Leitz Wetzlar Germany tipo 8068 del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA).
- Rayos X con un Difractómetro de polvos Bruker D8-advance, radiación Cu $K\alpha$, monocromador de grafito con el software Diffplus B_S y la base de datos del ICDD (International Centre of Diffraction Data) y el PDF (Power Diffraction File) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Resumen

- Pruebas de corrosión empleando para ello una Cámara Salina marca Weiss Technik GMBH (220 V, 50 Hz, 30 kVA) que se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.
- Pruebas de desgaste con la máquina Cygnus II Model 51 (2000 rpm, 220V, 60 Hz) del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Con todo lo anterior se caracterizó el proceso de galvanizado por difusión sobre aleaciones de cobre.

Contenido

Abstract.....	ii
Resumen	ii
Objetivos.....	viii
Definición del problema	viii
Hipótesis	ix
Capítulo 1	10
Generalidades sobre revestimientos de Zinc.....	10
✓ 1.1 Galvanizado por inmersión en caliente.....	11
✓ 1.2 Pinturas ricas en zinc.....	17
✓ 1.3 Electrozincado.....	19
✓ 1.4 Proyección térmica.....	25
✓ 1.5 Sherardizado	28
Capítulo 2	36
Cobre, Latones y Bronces	36
✓ 2.1 Cobre.....	37
✓ 2.2 Aleaciones de Cobre.....	39
✓ 2.3 Latones y resistencia a la corrosión y desgaste.....	42
✓ 2.4 Bronces	50
✓ 2.5 El Zinc y sus propiedades	52
✓ 2.6 Diagramas de fase Cobre-Zinc y Cobre-Estaño.....	56
✓ 2.7 El efecto de las impurezas	62
Capítulo 3	64
Recubrimientos de Zinc por vía Termoquímica. Propiedades y Aplicaciones.....	64
✓ 3.1 Difusión	65
✓ 3.2 Estructura de los revestimientos de zinc	73
✓ 3.3 Revestimientos de zinc en mezclas de polvos	81
3.3.1. Revestimientos por difusión de zinc por el método de vapor de fase (Sherardizado).	81
3.3.2. Las mezclas de polvos.....	86
3.3.3. El efecto de la composición química de aceros en el espesor y estructura de los revestimientos de zinc.....	88
3.3.4. El efecto de la temperatura y duración del proceso de revestimiento con zinc en el espesor, estructura y propiedades.....	89
3.3.5. La tecnología del revestimiento de zinc por el método de Sherardizado.....	91
Capítulo 4	94
Nociones de Tribología.....	94
✓ 4.1 Introducción.....	95

Contenido

✓ 4.2 Tribología	95
4.2.1 Historia de la Tribología	95
4.2.2 Lubricación	97
4.2.3 Lubricación por película fluida.....	98
4.2.4 Lubricación Hidrodinámica.	98
4.2.5 Lubricación Elastohidrodinámica (EHL)	99
4.2.6 Nociones de desgaste.....	100
Capítulo 5	103
Descripción del Proceso.....	103
✓ 5.1 Introducción	104
✓ 5.2 Diseño del contenedor.....	105
✓ 5.3 Experimentación en el horno.....	107
✓ 5.4 Microscopia electrónica de barrido.....	108
✓ 5.5 Análisis químico y difusión	108
✓ 5.6 Microdureza	108
✓ 5.7 Rayos X.....	110
✓ 5.8 Pruebas de corrosión	110
✓ 5.9 Pruebas de desgaste	111
Capítulo 6	114
Presentación y Discusión de Resultados	114
✓ 6.1 Resultados de microscopia electrónica	115
✓ 6.2 Resultados del análisis químico y difusión.....	120
✓ 6.3 Resultados de Microdureza	132
✓ 6.4 Resultados de los Rayos X.....	134
✓ 6.5 Resultados de las pruebas de corrosión	140
✓ 6.6 Resultados de las pruebas de desgaste.....	145
Capítulo 7	161
Conclusiones	161
✓ Conclusiones.....	162
Bibliografía	166
Apéndice A. Clasificación de las aleaciones de Cobre.....	171
Apéndice B. Planos.	172
Apéndice C. Carta Rayos X.....	178
Índice alfabético.....	179

Objetivos

Los objetivos del trabajo de investigación se listan a continuación:

- a) Por medio del galvanizado por difusión en latones y bronce, se busca mejorar sustancialmente la resistencia al desgaste y muy probablemente a la corrosión (en algunos medios) de esta clase de materiales.
- b) Realizar una amplia caracterización del revestimiento obtenido mediante galvanizado por difusión en latones y bronce.
- c) A partir de lo anterior se busca ampliar la gama de aplicaciones de las aleaciones de cobre.
- d) Evaluar la posibilidad de usar latones y bronce galvanizados por difusión en lugar de otros materiales, para aplicaciones diversas, especialmente en piezas pequeñas.
- e) Dar valor agregado al uso del zinc, recurso abundante y subutilizado en México.

Definición del problema

Las aleaciones de cobre, como los bronce, se han empleado desde hace tiempo en algunas aplicaciones donde trabajan bajo condiciones de desgaste, de modo que al mejorar su comportamiento se puede alargar la vida útil de esas piezas. Asimismo, el latón presenta una muy limitada resistencia al desgaste y es una aleación relativamente económica² y puede otorgársele valor agregado y generar posibilidades de aplicación adicionales mediante esta investigación.

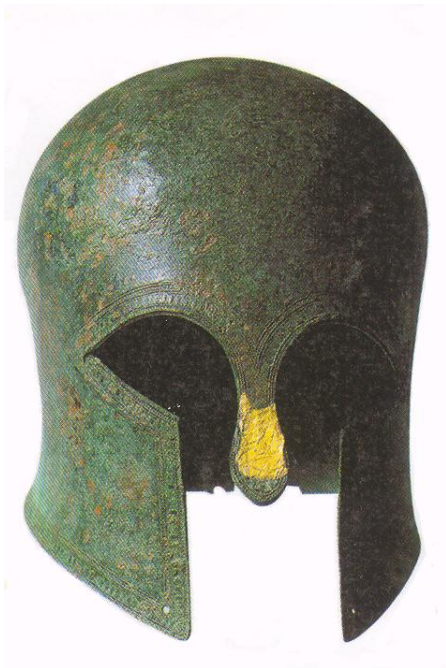
² www.revistaminera.wordpress actualizada en Octubre de 2010.

Hipótesis

Al aplicar el método de galvanizado por difusión a las aleaciones de cobre (latones y bronce), la protección contra el desgaste y contra la corrosión se incrementará, aumentando la vida útil de las piezas así tratadas y posibilitando nuevas aplicaciones. Al incrementar su duración, la relación costo beneficio puede mejorarse, lo que hace que sea adicionalmente un proyecto económicamente atractivo.

Capítulo 1

Generalidades sobre revestimientos de Zinc



- 1.1 Galvanizado por inmersión
- 1.2 Pinturas ricas en zinc
- 1.3 Electrozincado
- 1.4 Proyección térmica
- 1.5 Sherardizado

Un recubrimiento puede ser definido como una región superficial de un material con propiedades diferentes de las del material base. Los objetivos que se pretenden obtener con el empleo de los recubrimientos son básicamente reemplazar, modificar y lubricar superficies.

Las tres principales áreas en las que los recubrimientos han experimentado grandes avances son: el desgaste, la disminución de la fricción y las barreras térmicas.

El uso de un recubrimiento permite que el material base pueda ser optimizado para los objetivos más extremos, mientras que la superficie es optimizada para la resistencia al desgaste y al comportamiento térmico, por ejemplo.

Una vez determinado el tipo de recubrimiento que se desea obtener, en función de los requerimientos finales del mismo, habrá que decidir la técnica que se empleará para la obtención del mismo. En la industria actual los métodos de obtención de recubrimientos más comunes son:

- CVD (Chemical Vapour Deposition – Deposición Química a partir de la Fase Vapor).
- PVD (Physical Vapour Deposition – Deposición Física a partir de la Fase Vapor).
- TS (Thermal Spraying – Proyección Térmica).

A continuación se mencionan algunas técnicas para obtener recubrimientos de base zinc:

✓ 1.1 Galvanizado por inmersión en caliente.

Recubrimientos por inmersión en metal fundido.

Uno de los procedimientos más tradicionales de modificación de la superficie de un metal es por difusión cuando se pone en contacto con otro metal en estado fundido. Este procedimiento tiene la denominación común de galvanizado por inmersión en caliente o en metal fundido aunque luego tenga un nombre específico según el tipo de material empleado. Si es zinc se denomina galvanizado, si aluminio, aluminizado, si es plomo con una pequeña adición de estaño, emplomado. Todos estos metales y aleaciones, se caracterizan por tener

un punto de fusión relativamente bajo, siendo el de valor más elevado el aluminio. De todos ellos el que tiene una mayor producción y en continuo aumento es el acero galvanizado [8].

Descripción del proceso.

El proceso de galvanización tiene lugar cuando se sumerge en el baño de zinc fundido una pieza de acero o fundición, adecuadamente preparada para permitir el contacto entre ambos reactivos. La forma y naturaleza de los materiales da lugar a la existencia de procesos en continuo, alambre, fleje y banda o a procesos discontinuos, bien piezas singulares, angulares, tubos, piezas de diversas formas o piezas fabricadas, escaleras, barandillas, depósitos, etc.

Acabado.

El acabado superficial de las piezas sumergidas en el zinc fundido depende en gran medida de la velocidad de extracción y de la temperatura de las piezas. Cuanto más lenta sea la velocidad de extracción, mejor escurrirá el zinc de la superficie de la pieza y más uniforme será su aspecto. Cuanto más alta sea la temperatura también será mayor su fluidez y el escurrido será mejor. Para facilitar el escurrido las piezas suelen sacarse con una inclinación de 30 a 60 grados.

Sin embargo, una temperatura demasiado alta producirá una mayor reacción de difusión hierro zinc, un mayor tiempo hasta que la pieza se enfríe y en consecuencia, más tiempo para que el hierro pueda difundir hasta la superficie dándole un aspecto ligeramente mate mucho menos atractivo que el clásico color brillante del zinc. Este aspecto es todavía más brillante si al baño se le adiciona una pequeña cantidad de aluminio, del orden de 0.01 % en peso, que sirve además para disminuir la formación de óxidos de zinc sobre su superficie al formarse una capa de alúmina.

Un trabajo con un baño en calma permite un mejor acabado mientras que una velocidad de procesamiento muy elevada produce agitación del baño fundido, con lo cual los cristales de Fe-Zn que precipitan en el baño, se mantienen en suspensión y en consecuencia se

adhieren a la superficie formando granitos y afectando el acabado superficial. En algunos trabajos recientes se comentan y mencionan algunos desarrollos de interés en el campo de la galvanización en caliente.

Así por ejemplo, **Camurri P, Benavente G, Roa S y Carrasco C** [24], reportan los resultados de un estudio sobre los efectos de esfuerzos estáticos y dinámicos sobre recubrimientos creados por el método de galvanizado por inmersión en caliente (hot dip galvanizing) sobre muestras de acero SAE 1020.

El galvanizado en este trabajo se llevó a cabo a 450°C en un baño de zinc con contenidos de 0.16% de Ti y 0.02% de Fe, con adiciones de Al y Ni en rangos de 0 – 0.2 % y 0 – 0.3% respectivamente. Se aplicaron esfuerzos de 428 a 790 MPa. Para los esfuerzos dinámicos se aplicaron esfuerzos de 228 a 578 MPa con una frecuencia cíclica de 0.25 Hz por más de 700 ciclos. Las muestras tienen dimensiones de 50x3x10 [mm] para las pruebas de resistencia y 50x3x25 [mm] para las pruebas de fatiga. Se usaron 10 diferentes composiciones de baños para el galvanizado a 450°C durante 4 minutos. Se encontró que para ayudar a los recubrimientos obtenidos por galvanizado a tener una buena resistencia a la fatiga, se sugiere un baño con una composición Zn–Fe–Ti–0.012% Al y Zn–Fe–Ti–0.01% Al–0.037% Ni, esto para esfuerzos mayores a 386 MPa.

Por su parte, **Syhabuddin, P.R. Munroe, B. Gleeson** [25], mencionan en su publicación que en el galvanizado por inmersión en caliente, pequeñas adiciones de 0.1 y 0.2 % en peso de Al son una vía para inhibir formación de intermetálicos Fe – Zn. Los materiales empleados en éste trabajo fueron Hierro puro de alto grado (SHG), zinc al 99.998% de pureza y aleaciones de zinc con contenidos de Al entre 0.1 y 0.2 en porcentaje de peso. Las muestras tienen dimensiones de 2x7x7 [mm]. El experimento se llevó a cabo en un horno de gas durante un tiempo entre 10 y 50 minutos y el enfriamiento fue con agua.

En concordancia con el diagrama de equilibrio Fe-Zn a 400°C, se formaron los siguientes compuestos intermetálicos Γ – Fe₃Zn₁₀; Γ 1 – Fe₅Zn₂₁; δ k-FeZn₇; δ p-FeZn₁₀; y ζ -FeZn₁₃. Encontraron que la primera fase en formarse es un par intermetálico Fe-Zn a 400°C llamada

ζ , seguida de δp y Γ . La formación de la fase δp no es evidente durante cortos periodos de interdifusión. La adición de pequeñas cantidades de aluminio (0.2% de peso), tiene efectos significativos en la formación de compuestos intermetálicos Fe-Zn, inhibe la formación de dichos compuestos y aumenta la reactividad de hierro y zinc en la interfase δp - ζ .

En otro trabajo **S.T. Vagge, V.S. Raja, R. Ganesh Narayanan** [27], estudiaron el comportamiento de hojas de acero galvanizadas en caliente bajo cuatro sistemas de esfuerzos diferentes: biaxial, esfuerzo plano, uniaxial y tensil. Se llevó a cabo una correlación entre el grado de deformación y la pérdida de protección contra la corrosión por medio de estudios electroquímicos tales como los de espectroscopia de impedancia (EIS) en una solución de 3.5% NaCl. Se determinó que el incremento en deformación aumenta el nivel de desprotección contra la corrosión en el siguiente orden: tensión < uniaxial < plano < biaxial.

Por su parte **G. Reumont, J.B. Vogt, A. Iosta, J. Foct** [28], en su investigación determinaron el comportamiento mecánico de un acero comercial de bajo carbono libre de partículas intersticiales (IF), galvanizado por inmersión en caliente. Se estudió asimismo la corrosión en función de las características de cada una de las fases presentes en el diagrama de fases Fe-Zn. La tabla 1.1 muestra un resumen de dichas características:

Fase Fe-Zn	Microdureza bajo 0.25 [N] (VHN)	Nanodureza bajo 10 [mN] (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de expansión lineal (10^{-6} K^{-1})
Fe	150	-	210	11.30
δ_1^K	285	4.29	140	21.78
δ_1^P	-	3.45	134	-
ξ	112	2.55	117	23
Zn	70	-	75	29.3

Tabla 1.1. Características mecánicas de las fase Fe-Zn.

La figura 1.1 muestra las fases presentes después de llevar a cabo el galvanizado por inmersión en caliente de estos aceros:

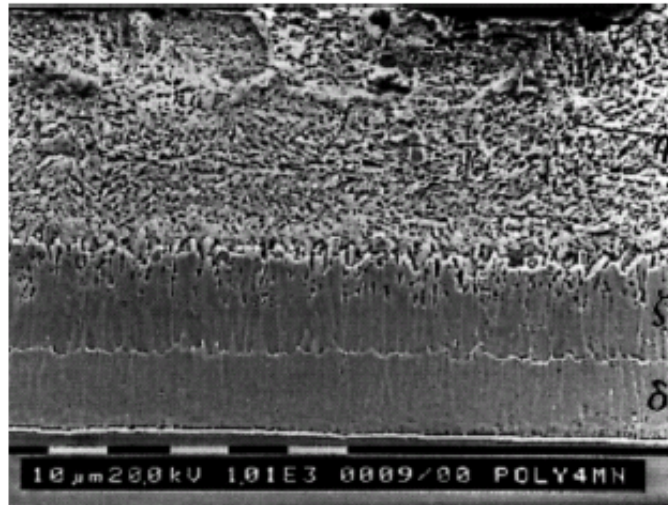


Figura 1.1. Micrografía SEM mostrando el revestimiento obtenido con un tratamiento de 4 minutos a 450°C en un baño de zinc saturado con hierro³.

Se muestran las fases α (Fe), δ_1 , ζ y η , que se encuentran presentes en el recubrimiento. La capa Γ constituida por los compuestos Γ_1 y Γ_2 , es muy delgada debida al corto tiempo de inmersión. Las dos morfologías de la fase δ se atribuyen a la presencia de numerosas grietas en la estructura δ_1^P en comparación con la variedad compacta δ_1^K . La heterogeneidad estructural y la variación en las propiedades mecánicas de las fases Fe-Zn pueden contribuir al desarrollo de grietas, fracturas y delaminación como respuesta a esfuerzos de carga. Las grietas generalmente inician dentro de la fase δ por que es la más frágil de las mencionadas anteriormente, esto se observa en la figura 1.2:

³ G. Reumont, J.B. Vogt, A. Iosta, J. Foct. The effects of an Fe-Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel. Surface and Coatings Technology 139 (2001).265-271

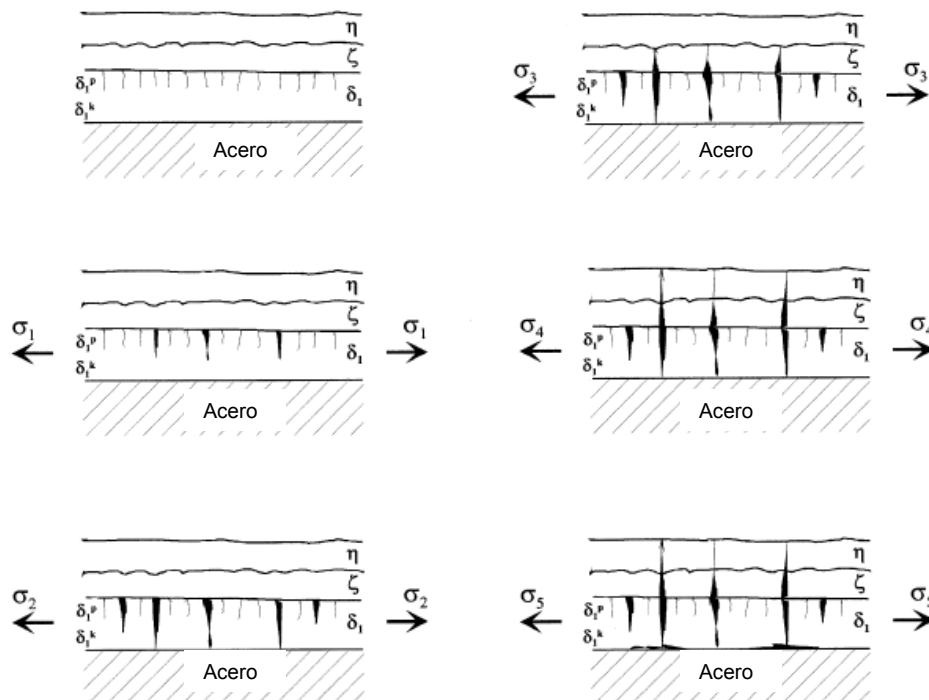


Figura 1.2. Cargas aplicadas al recubrimiento y análisis de la propagación de las grietas.

Las muestras se galvanizaron a 450°C en un baño de zinc durante 4 minutos, lo que resultó en un recubrimiento de 80 μm determinando lo siguiente:

- El comportamiento del acero IF es dúctil
- La fragilidad se asocia con un proceso de fragilización por presencia de hidrógeno.

En el trabajo de **J.D. Culcasi, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli** [30], las fases que aparecen durante el proceso de galvanizado en caliente presentan fases duras y frágiles que hacen que los materiales no sean aptos para procesos de conformado de materiales. El crecimiento de las fases Fe-Zn se puede controlar añadiendo entre 0.18 a 0.30% de aluminio al baño de galvanizado, el cual reacciona con el hierro para producir una delgada capa del intermetálico Fe₂Al₅. Se convierte en una capa inhibidora o retardadora para la formación de las fases intermetálicas Fe-Zn, sin embargo, esta capa es inestable y se presentan crecimientos de las fases intermetálicas Fe-Zn para tiempos prolongados de inmersión. Este fenómeno depende de varios factores tales como la composición química del metal y del baño y el tiempo de inmersión, por mencionar algunos. En esta investigación se determinó la influencia sobre las características del recubrimiento del tiempo de inmersión y el efecto de

añadir pequeñas cantidades de titanio al baño de galvanizado. Se empleó como sustrato un acero comercial AISI SAE 1006 y se usaron dos composiciones químicas para los baños, las cuales se detallan en la tabla 1.2:

Alloy	Al	Sb	Fe	Ti	Zn
A	0.20	0.09	0.04	-	resto
B	0.20	0.09	0.04	0.004	resto

Tabla 1. 2. Composiciones químicas en % de peso de las aleaciones empleadas para recubrir un acero AISI SAE 1006⁴.

El tiempo de inmersión varió entre 1 y 120 [s], se empleó un microscopio de barrido electrónico. Los resultados mostraron que aún para tiempos muy cortos de inmersión con la composición A se desarrollaron intermetálicos, en cambio para la composición B no lo hicieron ni en los casos de largos tiempos de inmersión. El intermetálico Fe_2Al_5 también se investigó, se encontró que las probetas galvanizadas con el compuesto B para el mismo tiempo de inmersión presentan granos más grandes que aquellas probetas galvanizadas con el baño de composición A. Se demuestra que pequeñas cantidades de titanio funcionan como catalizador para la reacción hierro aluminio ayudando a inhibir el crecimiento de intermetálicos Fe-Zn.

✓ 1.2 Pinturas ricas en zinc

En lo que respecta a la prevención de la corrosión empleando pinturas, se ha demostrado que si el metal es correctamente preparado los factores importantes a tener en cuenta son: una superficie uniforme en la película de pintura, la baja permeabilidad en atmósferas corrosivas, el número de capas de pintura y el espesor de la película.

Una correcta preparación involucra la remoción de escamas o rebabas de la superficie del metal. Si es posible se debe aplicar un revestimiento de fosfato (fosfatado) para promover la adhesión. El revestimiento puede ser aplicado a través de un baño de fosfato o por spray, o por la utilización de un “primer” consistente en polivinil butiral y un fosfato [8].

⁴ J.D. Culcasi, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli. Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process. Surface and Coatings Technology 122 (1999) 21–23

También se pueden utilizar metales de sacrificio en pinturas, como ejemplo de ello se tienen las pinturas que emplean polvo de zinc, en este caso el zinc es sacrificado en lugar del acero, formando óxido de zinc en los alrededores de las rayaduras y de esta forma se suprimen futuros ataques. Se ha encontrado que se requiere una proporción grande de metal para que sea efectiva la protección de este tipo de pinturas.

Las pinturas ricas en zinc también llamadas pinturas de protección catódica son formuladas con resinas apropiadas y pigmentadas con zinc metálico de alta pureza. Estas formulaciones utilizan un polvo de zinc muy fino, dispersado en un agente ligante o una resina, completando una célula electroquímica cuando es aplicado sobre el acero⁵.

El pintado con este tipo de materiales cuando son adecuadamente formulados, permite que las superficies de acero expuestas a los medios corrosivos, aún sin la aplicación de otro material sobre él, resistan a la corrosión. Cuando el acero es expuesto por ejemplo, con daños mecánicos en la pintura, el zinc metálico inhibe la formación de óxido en una significativa área inmediatamente adyacente. El óxido no se forma sobre la película de pintura rica en zinc, porque el zinc protege al acero catódicamente, lo que no ocurre con las pinturas no pigmentadas con zinc.

H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain [29], indican que las pinturas ricas en Zinc son uno de los recubrimientos más efectivos empleados para proteger al acero de la corrosión y han sido estudiadas en diferentes medios muy agresivos, entre ellos el agua de mar y el ambiente industrial. Los solventes que se han empleado tradicionalmente son altamente contaminantes debido a la emisión de compuestos orgánicos volátiles. Desde los años 70 se ha preferido emplear recubrimientos de polvos debido a que el proceso se desarrolla en seco sin solventes. Se realizaron inmersiones en agua de mar de probetas con tres diferentes tipos de polvos, con bases epóxicas y con contenidos de mezclas complejas de polvo de zinc que representa entre el 50% al 70% en peso, que es un porcentaje estándar. En una de las composiciones se añadió pigmento conductivo, se midieron sus comportamientos electroquímicos y se compararon empleando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se encontró que la porosidad y el comportamiento

⁵ www.sherwin.cl/industriales/ de la Compañía Sherwin Williams Chile. Actualizada en Octubre de 2010.

electroquímico están estrechamente relacionados con la conductividad de los pigmentos presentes en el recubrimiento.

✓ 1.3 Electrozincado

En la galvanoplastia un ion de metal disuelto en un electrolito, se puede convertir en un depósito sólido cristalino. En una solución de una sal metálica tal como el sulfato de cobre, la sal se disocia formando cationes cargados positivamente y aniones cargados negativamente. El agua presente se disocia un poco para formar iones hidrógeno e iones hidroxilo. El ácido sulfúrico presente se disocia también en iones hidrógeno y en iones ya sea HSO_4^- o ya sea SO_4^{--} . La mayor parte de estos iones están hidratados, esto es, que se encuentran combinados con una o más moléculas de agua [9].

Las propiedades de los depósitos metálicos están determinadas fundamentalmente por el tamaño y arreglo de los cristales individuales, o en algunos casos por los agregados cristalinos aun mayores que constituyen los depósitos. A menudo ha sido puesto de manifiesto que el tipo de estructura cristalina producida depende ampliamente de las proporciones relativas siguientes: (1) formación de núcleos a partir de los cuales se producen nuevos cristales, (2) crecimiento de los cristales existentes. En general, las condiciones que favorecen la opción 1, proporcionarán depósitos de grano más fino que contendrán más cristales pequeños, en tanto que las condiciones que favorecen la opción 2, darán como resultado pocos cristales pero grandes. En general para un metal dado, los depósitos de grano fino son más tersos, más brillantes, más duros, más resistentes, pero menos dúctiles que los depósitos de grano grueso.

Efectos de la composición de la solución y sus propiedades.

La mayor parte de los metales que se usan en procesos galvánicos pueden depositarse a partir de varios tipos de baños. En cada uno de estos tipos existe una gama bastante amplia de composiciones y de concentraciones. En virtud de que los metales pueden depositarse solamente a partir de soluciones que tienen disueltos compuestos de estos metales, parece aconsejable tener las concentraciones más altas posibles de cada sal dada, o sea, trabajar

con soluciones saturadas. Entre las ventajas que se pueden tener por el uso de soluciones fuertes se encuentra, primero: una conductividad mayor, segundo: una más alta densidad de corriente permitida y tercero: una eficiencia catódica más elevada. Las desventajas por otra parte son, primero: un costo más alto tanto inicial para la preparación de los baños y para el retirado de las piezas, en virtud de que se tienen soluciones más voluminosas, más corrosivas y más viscosas y segundo: la tendencia de cristalización sobre las paredes del tanque y los electrodos debido a la evaporación o a descensos de la temperatura; finalmente, un probable descenso en la eficiencia anódica. Un incremento en la concentración del metal disminuye la polarización catódica e incrementa el tamaño de los cristales. Un incremento de temperatura puede contrarrestar el efecto de la concentración sobre el tamaño de los cristales.

Debido a que el depósito de los metales es el resultado de la descarga de los iones metálicos, la concentración de éstos últimos es más importante que la de los compuestos metálicos de los que se derivan. En general, un descenso en la concentración de los iones metálicos aumenta la polarización catódica y disminuye el tamaño de los cristales. Si se obtienen las concentraciones bajas de concentración de iones metálicos simplemente por dilución de una sal metálica, el suministro de metal al cátodo se agotará rápidamente y la densidad límite de la corriente será tan baja, que no será práctica. Esta dificultad puede superarse utilizando soluciones que tengan una alta concentración de compuestos metálicos pero una baja concentración de iones metálicos. El compuesto metálico sirve así como un recipiente que reaprovisiona iones a medida que se van descargando.

Las dos maneras principales para reducir la concentración de iones metálicos son: primero, agregar un compuesto que tenga un ion común y segundo, formar compuestos complejos e iones. El primer efecto se ejemplifica con la adición de ácido sulfúrico a una solución de sulfato de cobre o de sulfato de sodio a una solución níquelica y añadiendo cloruro de calcio a un baño de cloruro ferroso. Los compuestos complejos más importantes usados en galvanoplastia son los cianuros dobles de sodio o de potasio con metales tales como cobre, plata, oro, zinc o cadmio. En general, se preparan disolviendo el cianuro metálico (el cual es casi insoluble en agua) en una solución acuosa que contiene cianuro de sodio o de potasio.

Electrozincado.

El zinc desalojará al cadmio de sus soluciones y prácticamente todos los metales comunes desplazarán al mercurio de sus sales. Por esta razón el recubrimiento de los metales con mercurio se lleva a cabo comúnmente sumergiéndolo en una solución de sal de mercurio. El hecho de que el mercurio sea líquido a la temperatura ordinaria, lo ayuda a “alearse”, es decir, a formar amalgamas con los metales sobre los que se deposita. Tanto el zinc como el cadmio existen formando sales casi siempre con valencia dos; por lo tanto, sus sales simples tienen las fórmulas que se muestran en la siguiente tabla [9].

Compuestos	Zinc
Oxido	ZnO
Cloruro	$ZnCl_2$
Sulfato	$ZnSO_4$
Cianuro	$Zn(CN)_2$
Cianuro doble	$Na_2Zn(CN)_4$

Tabla 1.3. Compuestos típicos de zinc

El zinc es *anfotérico*, es decir, puede actuar como una base o como un ácido. Como base forma sales tales como el cloruro de zinc y el sulfato de zinc, $ZnCl_2$ y $ZnSO_4$; como ácido se combina con una base fuerte para formar un *zincato* tal como Na_2ZnO_2 , *zincato de sodio*, producido disolviendo óxido de zinc en hidróxido de sodio.

Se puede depositar zinc tanto de soluciones ácidas como alcalinas. Las soluciones ácidas contienen sulfato, cloruro, fluoborato; en tanto que, las soluciones alcalinas contienen tanto cianuro como zincato. Las soluciones con pirofosfato también son alcalinas. Las soluciones alcalinas tienen un mejor poder de depósito y por lo tanto, se usan más frecuentemente para revestir artículos de formas irregulares. Se emplean las soluciones ácidas para recubrir alambre y metales laminados. No se pueden emplear soluciones al cianuro para depositar directamente el zinc sobre hierro maleable o fundido a menos que se consideren algunos pasos especiales para la preparación de los metales base.

Baños ácidos de zinc.

Considerando la serie electroquímica de la tabla 1.4, se observa que el potencial normal del zinc es más de 0.7 volts más negativo que el hidrógeno; es decir, que el hidrógeno se descarga con mayor facilidad que el zinc. Por lo tanto, se puede predecir que sería imposible depositar zinc, por lo menos con una buena eficiencia catódica, a partir de las soluciones ácidas. El hecho de que sea posible hacerlo, depende del alto sobrevoltaje del hidrógeno con respecto al zinc, en realidad se puede depositar el zinc con grandes eficiencias catódicas, a partir de soluciones ácidas fuertes siempre y cuando éstas sean puras. La presencia de cantidades muy pequeñas de determinados metales tales como el cobalto y el níquel, disminuyen el sobrevoltaje del hidrógeno con respecto al zinc, disminuyendo así grandemente la eficiencia catódica.

Elemento	Volts
Zinc	-0.76
Cromo	-0.56
Hierro	-0.44
Cadmio	-0.40
Indio	-0.34
Cobalto	-0.28
Níquel	-0.23
Estaño	-0.14
Plomo	-0.12
Elemento	Volts
Hidrógeno	0.00
Antimonio	+0.10
Arsénico	+0.32
Bismuto	+0.20
Cobre	+0.34
Rodio	+0.68
Mercurio	+0.78
Plata	+0.80
Platino	+0.90
Oro	+1.36

Tabla 1.4. Series electromotrices

La principal sal empleada en las soluciones ácidas del zinc es el sulfato, cuyos cristales tienen la fórmula $ZnSO_4 \cdot 7 \cdot H_2O$. Se acostumbra emplear altas concentraciones de sulfato de zinc, por

ejemplo, hasta 400 g/lit de $ZnSO_4 \cdot 7 \cdot H_2O$. Esta concentración alta facilita el depósito del zinc al incrementar la tasa de zinc y de iones de hidrógeno y también de zinc sean cualesquiera las impurezas que se pudieran introducir, por ejemplo, procedentes del ánodo. El otro constituyente esencial es ácido sulfúrico, su concentración puede ser muy pequeña, exactamente la suficiente para conservar un pH deseado entre 3 y 4, pero en determinados métodos el contenido de ácido puede ser más alto.

Una aplicación especial del revestimiento ácido del zinc es el proceso Tainton, en el cual se emplean ánodos insolubles de plomo y plata principalmente, para revestir alambre de acero. Se prepara la solución de sulfato de zinc disolviendo mineral de zinc o zinc impuro en ácido sulfúrico y purificando rigurosamente la solución resultante. Esta contiene una concentración relativamente alta de ácido sulfúrico (como 75 g / lit), que se aumenta más por la liberación de ácido durante el revestimiento.

El líquido ya empleado se cambia y se emplea para disolver más zinc metálico. Debido a que la solución para el revestimiento es altamente ácida y sumamente pura y como los alambres que se van a revestir se mueven rápidamente a través de la solución, se pueden usar densidades tan altas como 160 A / dm². Si se agregan grandes cantidades de cloruros, tales como el de sodio o de amonio a una solución de sulfato de zinc, se reduce grandemente su resistividad y por lo tanto, aumenta ligeramente el poder de depósito. Una objeción que se hace a la solución altamente concentrada de cloruro de zinc es la corrosión de las barras conductoras y de los serpentines y la consecuente contaminación del baño.

En las soluciones ácidas ordinarias de zinc en que no es factible conservar la alta pureza de los baños Tainton, es deseable conservar un pH entre 3 y 4. La eficacia anódica común y la solución de los ánodos de zinc, cuando no están en uso tienden a conservar o sobrepasar ligeramente el pH deseado, por lo que, es necesario añadir pequeñas cantidades de ácido sulfúrico diariamente o con mayor frecuencia. Estas adiciones de ácido pueden hacer que la solución se "auto-mantenga", es decir, que se puede formar suficiente sulfato de zinc como para afrontar las pérdidas por derrame. El empleo de las sales tampones como el acetato de sodio, puede estabilizar el pH. La adición de cloruro de aluminio también proporciona un efecto tampón en esta gama, debido a que el hidróxido de aluminio tiende a precipitarse a un pH

cercano a 4, y la aparición de coloide blanco floculento $Al_2(OH)_6$ indica la necesidad de más ácido.

Especialmente en las densidades bajas de corriente, las soluciones ácidas de zinc tienden a producir depósitos de grano grueso, que incluso puede constituirse en cristales aislados. Los aditivos orgánicos como la dextrina, la glicerina y el betanaftol, producen depósitos de granos más finos y mejoran ligeramente el poder de depósito. No se emplean principalmente como abrillantadores debido a que los depósitos ácidos del zinc comúnmente son más blandos y brillantes que los depósitos de cianuro producidos sin agentes adicionales.

Baños alcalinos de zinc, baños al cianuro.

El principal constituyente de las soluciones alcalinas de zinc es el cianuro doble $Na_2Zn(CN)_4$. Además, las soluciones siempre contienen zincato de sodio Na_2ZnO_2 y cianuro de sodio libre o hidróxido de sodio o ambos. Se emplean tres tipos de soluciones de cianuro de zinc. La primera consta de baños simples para depósitos opacos, la segunda está constituida de baños que contienen pequeñas cantidades de mercurio o de otros metales, tales como el cobalto, el níquel, el molibdeno y producen depósitos relativamente blancos, la tercera opción son baños con aditivos orgánicos que producen depósitos brillantes. Numerosas pruebas han demostrado que un espesor de zinc producido por cualquiera de estos procesos proporciona aproximadamente el mismo valor protector frente a la atmósfera. Por tanto, cuando lo único que interesa es proteger al metal contra la corrosión, no existe ventaja alguna en emplear depósitos brillantes, que incluso podrían ser objetables; por ejemplo, en los suministros militares en los que es totalmente inconveniente la reflexión de la luz. Una ventaja del zinc brillante es su poca tendencia a mancharse. Frecuentemente se abrillantan los depósitos de zinc obtenidos en baños simples de cianuro, sumergiéndolos en soluciones de ácido nítrico o crómico.

Para obtener un zincado brillante en baños de zinc, el factor más importante es la eliminación de impurezas metálicas, como las de cobre y plomo. Por lo tanto, se acostumbra purificar tales baños a intervalos, agregándoles sulfuro de sodio, el cual precipita al plomo, pero no al polvo de cobre o zinc, siendo el plomo el que precipita a estas dos impurezas.

C.N. Panagopoulos, E.P. Georgiou, P.E. Agathocleous, K.I. Giannakopoulos [32], en su investigación analizaron un recubrimiento compuesto de Zinc con varios contenidos de Fe que fueron depositados por la técnica de electrodeposición sobre un sustrato de acero. La concentración de Fe varió de 0 a 14% en peso y el espesor llegó hasta 50 μm . Se empleó difracción de rayos X y un microscopio electrónico de barrido para determinar las características metalúrgicas y estructurales. Se determinó el comportamiento concerniente a su resistencia mecánica. Los resultados muestran que el esfuerzo último tensil en el recubrimiento con fases Fe-Zn sobre acero suave (99.43% Fe, 0.07% C, 0.02% Si, 0.36% Mn, 0.01% P, 0.01% S, 0.01% Cu, 0.01% Cu, 0.04% Al, 0.02% Cr, 0.02% Ni) fue menor que para aceros con mayor contenido de carbono. La ductilidad en el recubrimiento decrece significativamente con el incremento de Fe en el recubrimiento.

En otro trabajo del mismo grupo de investigadores griegos, **C.N. Panagopoulos, K.G. Georganakis, S. Petroutzakou** [38], estudiaron el comportamiento de un recubrimiento de Zn-Co realizado por el método de electrodeposición sobre un sustrato de cobre y se llevaron a cabo pruebas de desgaste, las composiciones empleadas fueron 99.4% Zn, 0.6% Co y 96% Zn, 4% Co, el porcentaje es en peso. Se encontró que el coeficiente de fricción en ambos casos es similar para el caso de pruebas contra esferas de acero, la pérdida de peso es mayor para el caso de 96% Zn, 4% Co, que para el caso de 99.4% Zn, 0.6% Co, para el caso de 96% Zn, 4% Co se llega a un estado frágil en la capa de recubrimiento.

✓ 1.4 Proyección térmica

La proyección térmica engloba el conjunto de técnicas y procesos que permiten la proyección de finas partículas en un estado fundido o semi-fundido, sobre un sustrato a fin de generar un depósito o recubrimiento. En la figura 1.3 se muestran algunos de los métodos más usuales de proyección térmica⁶:

⁶ www.han-tai.com.tw/ep3-1-1.htm. Actualizada en Octubre de 2010.

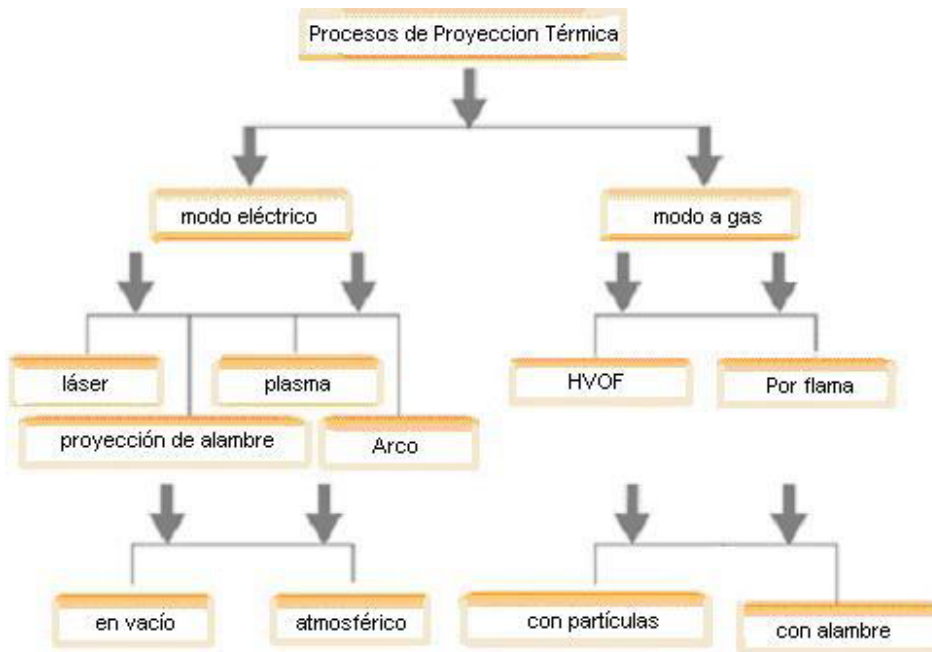
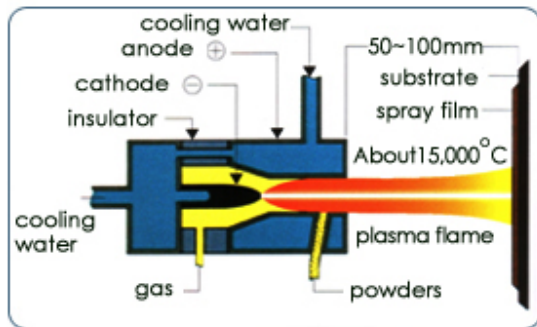
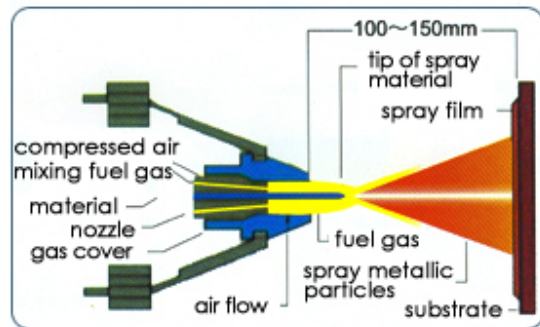


Figura 1.3. Métodos de proyección térmica

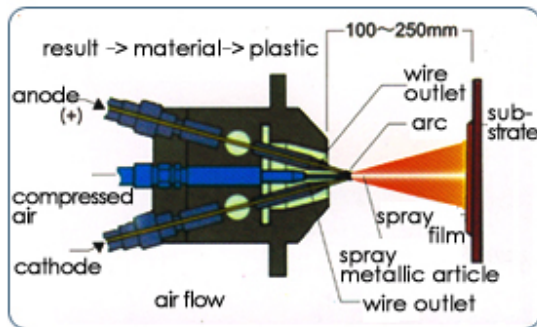
Keiji Sonoya [43] en su trabajo *Assessment of the Zn/Al Metal Spraying Technology without Blast Treatment*, lleva a cabo una comparación entre dos procesos de proyección térmica, uno de ellos conocido como “Corrosion Prevention Spraying Method”, el cual denomina CP y el “Metal Spraying Method” el cual nombra como MS, éste último resultó ser más eficiente dado que se requiere de un simple tratamiento térmico previo de la superficie, es ambientalmente más amigable dado que genera menor cantidad de gases que el CP, el cual se aplica después de que la superficie es tratada por medio de un tratamiento térmico por chorreado con arena. Para el presente estudio aplicó Zn y Al en una superficie de acero que es parte de una estructura de ingeniería civil en Japón. Posteriormente, se realizaron pruebas de adhesión, resistencia a la corrosión, ensayos de microdureza, análisis microestructural y medición del coeficiente de fricción. La fuerza de adherencia resultante por el método MS es menor que con el método CP, aunque ambos cumplen con los requerimientos de las normas de construcción de Japón. El costo del método MS es superior al CP, pero los resultados de resistencia a la corrosión por el método MS son superiores al CP, con lo que se compensan esos gastos extra.



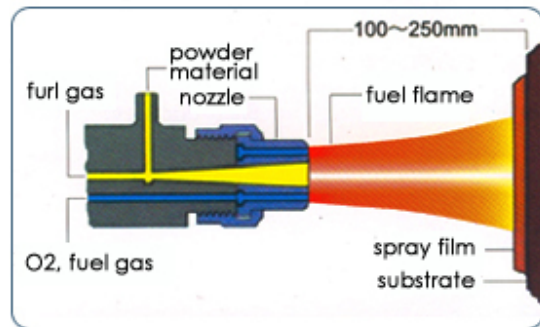
Proyección de plasma



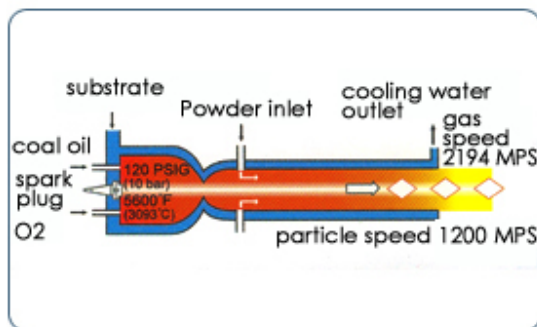
Proyección de alambre por flama



Proyección por Arco Eléctrico



Proyección de polvo por flama



HVOF (High Velocity Oxy-Fuel)

Tabla 1.5. Diagramas de métodos de proyección térmica⁷

La tabla 1.5 muestra diferentes métodos comerciales de proyección térmica empleados en la actualidad. Uno de los más empleados es el de rociado térmico por arco, en el que se tienen algunas ventajas si se compara con el empleo de pinturas ricas en zinc, como que el proceso no se ve afectado por la temperatura, la humedad o la presión barométrica, se emplea dentro de un rango amplio de temperaturas desde congelamiento hasta 110°F, la capa obtenida es más resistente y dura que la obtenida por pintura⁸. La capa resultante es más resistente a los impactos, abrasión y desgaste, no se ve afectada por los rayos UV, los ciclos de vida generan

⁷ www.han-tai.com.tw/ep3-1-1.htm. Actualizada en Octubre de 2010.

⁸ International Metalizing & Coating, Inc. www.metaliza.net. Actualizada en Octubre de 2010.

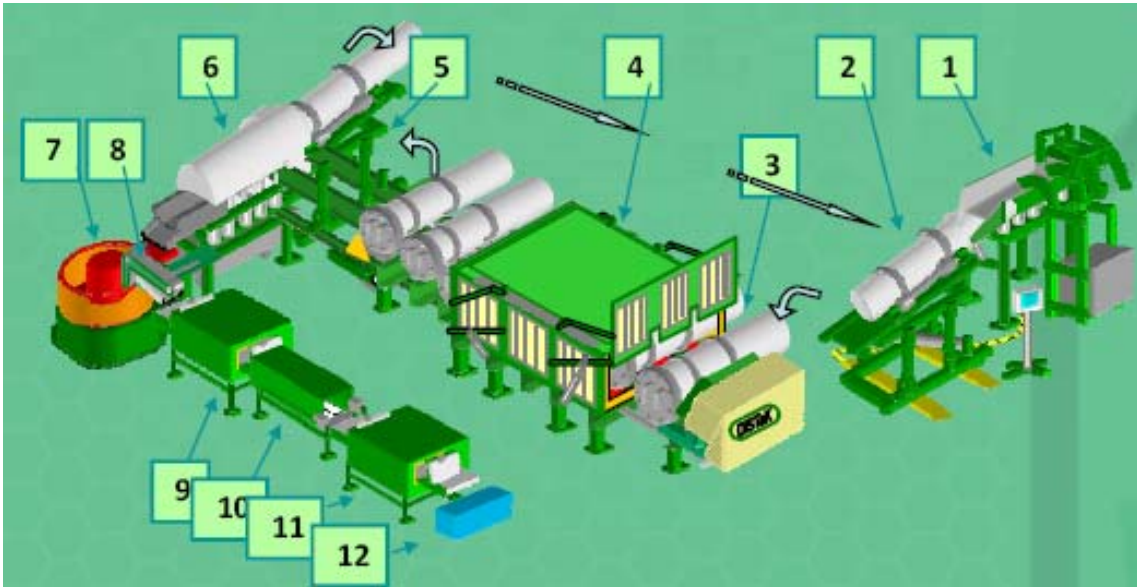
ahorros y se pueden emplear varios metales en el proceso como: zinc, aluminio, cobre, Hastelloy, Inconel, latón, titanio, oro, plata y níquel.

✓ 1.5 Sherardizado

En relación con los recubrimientos de zinc que han sido ampliamente utilizados desde hace muchos años, especialmente por su excelente resistencia a la corrosión atmosférica y su bajo precio, se puede mencionar, en particular, el proceso de cementación con zinc conocido comercialmente como “Sherardizing”, nombre que proviene de la empresa que lo creó, Sherard Cowper-Coles [23]. El proceso data del año 1900 cuando se llevaron a cabo recubrimientos de este tipo de forma accidental durante el recocido de probetas de hierro y acero, al encontrarse empacadas en polvo de zinc, el cual fue usado supuestamente como sustancia inerte para el empaquetado de dichas probetas para aislarlas del aire.

Este proceso se utiliza comercialmente para piezas pequeñas, conductores eléctricos, algunas placas y en menor medida, para la fabricación de alambre recubierto. Los artículos que se van a recubrir, después de ser limpiados, son empaquetados con polvo de zinc en un contenedor metálico. El contenedor junto con su contenido, son calentados usualmente mientras rotan lentamente durante la operación. Se debe tener la precaución de no llenar completamente el contenedor con el polvo de zinc, las características del zinc utilizado, particularmente su contenido de hierro, la temperatura y el tiempo tienen gran importancia en los revestimientos obtenidos. El polvo fino de zinc absorbe la humedad rápidamente. El polvo de zinc comercial conocido como “polvo azul”, es el material que se utiliza generalmente para recubrimientos de zinc. El polvo azul contiene aproximadamente 85 a 90 por ciento de zinc metálico con 5 a 8% de óxido de zinc. En el proceso se utiliza asimismo, material inerte como la arena, la principal razón es la prevención de la aglomeración del polvo extremadamente fino. Durante el proceso se añaden por intervalos, pequeñas cantidades de nuevo polvo de zinc. Al añadir un 10% de nuevo polvo y 90% de material usado cuidadosamente liberado de hierro y partículas de óxido, se han encontrado excelentes resultados [34, 37].

La figura 1.4 muestra la línea de producción para procesos de galvanizado por difusión térmica de acero o TDG, de reciente aparición en el mercado y que es un desarrollo alternativo al proceso de Sherardizado.



1-2	El cilindro de proceso es cargado con las piezas y la mezcla de polvos para la difusión térmica.
3	El cilindro de proceso es colocado en la estación de inicio.
4	El cilindro de proceso es colocado dentro del horno de proceso automático.
5	El cilindro de proceso sale del horno hacia la estación de enfriamiento.
6	Las piezas son sacadas en esta estación hacia un vibrador para remover el exceso de polvo.
7-8	Las piezas entran a un vibrador final para su pulido y acabado superficial.
9	Horno de secado. Las piezas están listas para un proceso de electrodeposición o de pintura.
10	También se pueden mover de forma opcional hacia algún otro proceso de capa superficial.
11	Horno de secado.
12	Piezas terminadas.

Figura 1.4. Línea de producción para TDG ó Galvanizado por difusión térmica por sus siglas en inglés⁹.

Algunas de las piezas recubiertas por el método TDG se pueden observar en la figura 1.5:

⁹ Página de la compañía DiSTeK www.chemplateindustries.com. Actualizada en Octubre de 2010.

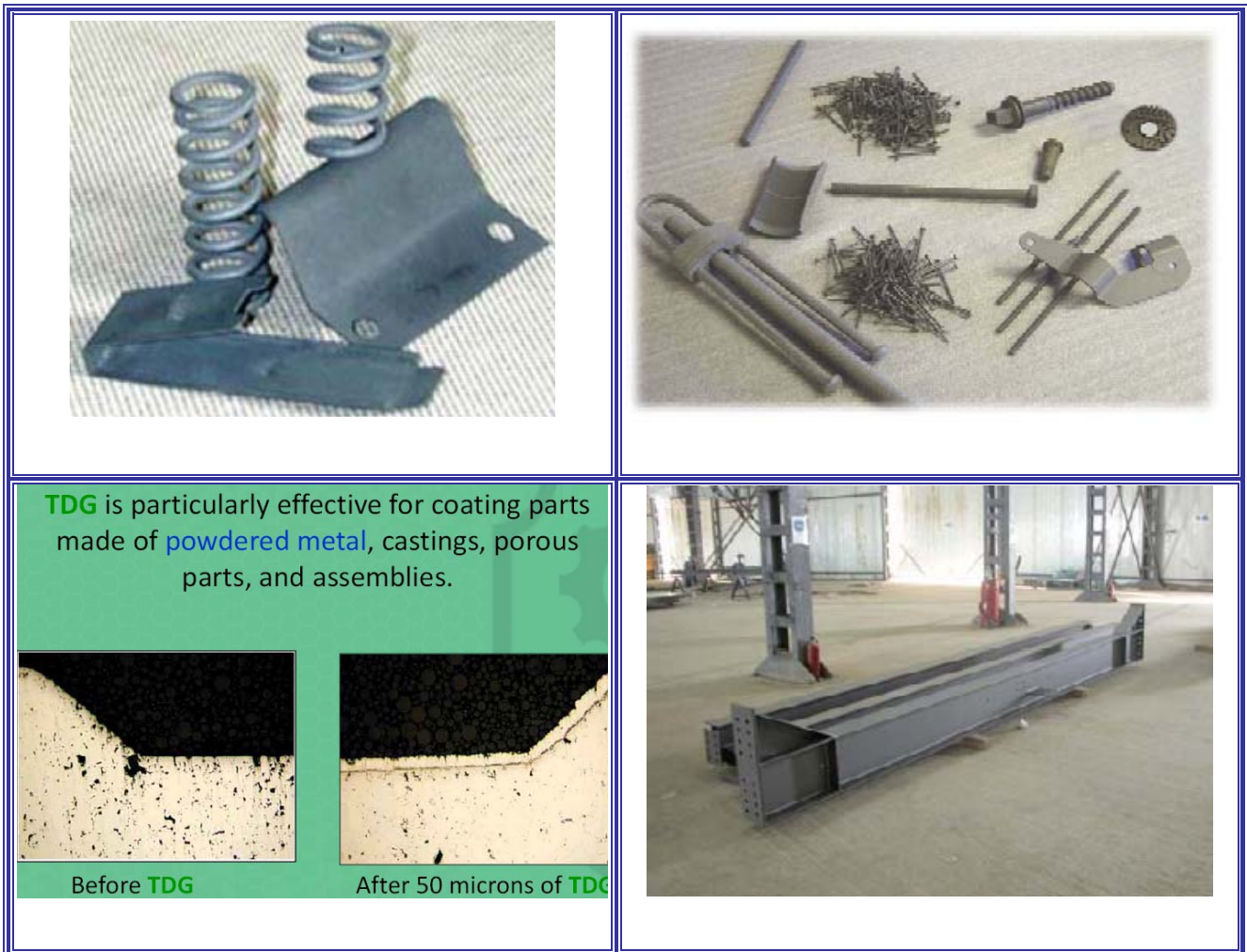


Figura 1.5. Algunas aplicaciones del proceso TDG realizado por la empresa Distek™.

La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de cementación tiene un efecto preponderante en el revestimiento formado. Una propiedad característica del polvo fino de zinc utilizado es que éste no funde rápidamente cuando es calentado por encima del punto de fusión del zinc. Cada partícula microscópica indudablemente se funde, pero las partículas no se unen para formar una fundición de tamaño apreciable, esto se atribuye usualmente a la influencia de una película de óxido alrededor de cada partícula de polvo. Es posible, por lo tanto, desarrollar el proceso de cementación por encima de la temperatura de fusión del zinc, que es de 419° C. La apariencia y propiedades del revestimiento varían con la temperatura

empleada. Para la mayoría de los propósitos una temperatura menor es favorable, alrededor de los 350° a 375° C.

La temperatura utilizada también afecta el contenido de hierro en el revestimiento. Un revestimiento por medio de Sherardizado producido a temperaturas relativamente altas, tiene un mayor contenido de hierro que aquellos generados a menores temperaturas. La temperatura empleada también depende de la composición del polvo de zinc utilizado, se ha encontrado que con polvo que contiene hierro en 7% de peso, es necesario mantener la temperatura a 450° C para depositar el mismo espesor de revestimiento que si se utiliza polvo de zinc puro a 375° C.

Cuando el zinc se deposita sobre la superficie de los artículos de hierro introducidos en el polvo de zinc, la aleación se lleva a cabo por difusión en el estado sólido. El método por el cual el zinc se deposita sobre la superficie es un punto de controversia. Algunos consideran que la ligera vaporización del zinc que ocurre incluso a temperaturas relativamente bajas, es suficiente para la transportación del zinc desde las partículas de polvo hasta la superficie del metal. Otros opinan que el contacto íntimo de las partículas de zinc y la superficie del metal es suficiente para llevar a cabo la difusión.

Los resultados obtenidos en servicio con piezas revestidas por medio de este proceso difieren en muchos aspectos de aquellas tratadas con otros métodos, para las aleaciones hierro-zinc, el comportamiento desde un punto de vista electroquímico, es la obtención de mayor protección para el hierro y acero. Por efectos del medio ambiente el revestimiento gradualmente asume una apariencia oscura al ser oxidado el hierro. La superficie de los artículos finalmente llega a ser de un gris muy oscuro y posteriormente negro si el contenido de hierro del revestimiento no es muy alto. Los revestimientos con alto contenido de hierro, usualmente muestran una superficie rojiza al producirse óxido férrico. Generalmente se forma una impresión errónea con estos últimos revestimientos, esto es, que el revestimiento ha sido enteramente corroído y que el color rojo indica una exposición del metal base, pero ese no es realmente el caso.

Se ha encontrado que los revestimientos formados con polvo que contiene 11% de hierro se corroen inmediatamente en sal mientras que los revestimientos que contienen 9% de hierro

muestran buena resistencia. Con un contenido de 15% de hierro, la resistencia del revestimiento a la corrosión atmosférica es muy baja. Esta diferencia en la vida de servicio se atribuye en gran medida a la diferencia de la naturaleza del óxido de hierro formado en el revestimiento, en el caso de bajo contenido de hierro se forma una capa adherente protectora del óxido de hierro formado, para el caso de alto contenido de hierro la capa es de poca adherencia, lo que provoca corrosión. Para muchos casos, se ha observado que un recubrimiento de un espesor de 0.0025 pulgadas es recomendable. Esto se logra con aproximadamente 3 horas de calentamiento a 375° C en un polvo de alto contenido de zinc metálico, estos recubrimientos han resistido 170 horas expuestos a sal usando 2.5% de solución de cloruro de sodio antes de que se forme herrumbre en el metal base [12]. En este sentido algunas aportaciones recientemente aparecidas en la literatura se describen a continuación:

G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, y E. Pavlidou [22] realizaron una investigación sobre la microestructura de una capa de Zn formada por el método de cementación (pack cementation, galvanizado por difusión). Se estudió el efecto de diferentes factores como la temperatura, el tiempo de calentamiento y la composición del polvo. Se emplearon hojas de acero de bajo carbono SAE 1010, las muestras tienen dimensiones de 15x10x2.2 [mm] y fueron lijadas a mano hasta emplear una lija 600 SiC.

Se llevaron a cabo experimentos variando la concentración del polvo de zinc, el activador y el tiempo en el horno eléctrico. Al realizar el análisis químico se determinaron las composiciones de elementos a diferentes profundidades de la capa como lo muestra la figura 1.6.

La calidad del recubrimiento a 250°C es muy pobre, éste no es homogéneo y presenta muchas microgrietas que aceleran el proceso de corrosión. Las probetas tratadas a 350°C y 380°C presentan menos grietas y la capa es más uniforme que las tratadas a 250°C, pero su rendimiento sigue siendo pobre. Las probetas tratadas a 400°C presentan un recubrimiento homogéneo de 80 μm en promedio, la concentración de Zn indica que la parte más interna de la capa corresponde a la fase γ -Fe₁₁Zn₄₀ y la capa exterior a la fase δ -FeZn₁₀ dentro del diagrama de fases Fe-Zn.

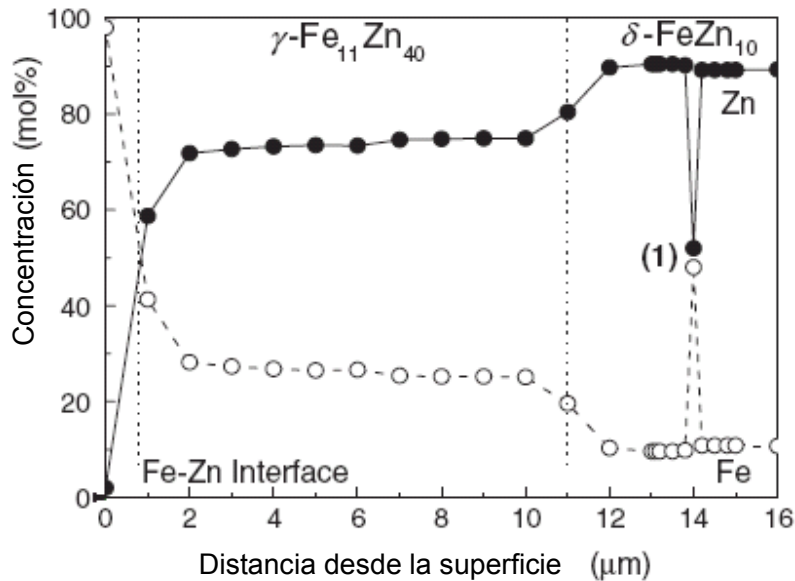


Figura 1.6. Concentración de elementos químicos de un revestimiento desde la superficie del material formado a 400°C con 50% en peso de Zn después de un proceso de 240 minutos¹⁰.

Esta composición se observa en varias de las muestras, parece ser que la diferencia se encuentra en el espesor de la capa y no en la composición de la misma. También se observa que pequeñas variaciones en las composiciones de los porcentajes del polvo de zinc y activadores no conllevan a cambios notorios en los resultados. Las muestras tratadas mediante lecho fluidizado muestran prácticamente los mismos resultados, con la diferencia de que la capa obtenida es más uniforme. La corrosión acelerada es debida a las grietas en la capa y a los esfuerzos residuales debidos al enfriamiento de las muestras.

Se han desarrollado trabajos recientemente en el ámbito de la generación de mejoras tecnológicas para revestir aceros mediante galvanizado por difusión de aleaciones ferrosas. Así, **N. Pistofidis, G. Vourlias, D. Chaliampalias, K. Chrysafis, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis** [33], estudiaron el mecanismo de difusión del Zn en el Fe al emplear el tratamiento termoquímico tipo cementación, planteándolo como una alternativa al método de galvanizado por inmersión en caliente. El método por cementación ofrece un recubrimiento uniforme compuesto principalmente por dos capas que ofrecen una resistencia a la corrosión similar a la ofrecida por el método de inmersión en caliente. Estas zonas de la capa son la

¹⁰ G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, y E. Pavlidou. A comparative study of the structure and the corrosion behavior of zinc coatings deposited with various methods. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6594–6600

gama ($\Gamma - Fe_{11}Zn_{40}$) y la delta ($\delta - FeZn_{10}$). Se emplearon técnicas de análisis térmico diferencial (DSC) para determinar las reacciones fisicoquímicas que tienen lugar entre los polvos de la mezcla del compactado para la cementación y el acero. Se observó que el proceso se desarrolla en tres etapas: la primera (a 193.9°C) que es endotérmica, en la que se lleva a cabo la transformación de $\alpha - NH_4Cl$ a $\beta - NH_4Cl$ y el NH_4Cl se descompone en NH_3 y HCl . Durante el segundo paso (a 248.6°C) el cual es exotérmico, se forman las sales Zn^{2+} y especialmente $ZnCl_2$. Finalmente a 264.1°C, el Zn se deposita por una reacción endotérmica en el sustrato ferroso a través de la descomposición de $ZnCl_2$. Se forman las fases gama y delta en el revestimiento.

En otro trabajo **X.L. Kong, Y.B. Liu, L.J. Qiao** [26] por su parte, emplearon un proceso de compactado de polvos para crear una capa nanocristalina de aleación Cu-Zn sobre un sustrato de cobre. Se efectuaron pruebas de desgaste sin lubricación y se realizaron estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X, encontrándose que realizando el proceso a 300°C la capa presenta propiedades óptimas tanto mecánicas como tribológicas debido a la alta microdureza. Se encontró por medio del análisis de rayos X, que se presenta una película nanocristalina de ZnO, la cual reduce el coeficiente de fricción y forma una capa más estable y durable.

Por su lado **Audy K., Doyle E.D., Audy J** [35], encontraron que los detalles del proceso de Sherardizado difieren en diversas publicaciones, lo cual no es muy útil para los productores de tornillos, dado que requieren de datos más exactos. Debido a lo anterior llevaron a cabo varias pruebas con la información contenida en la literatura. Se encontró que los mejores resultados arrojan 3.5 veces mayor protección contra la corrosión con mejores acabados superficiales. Los especímenes fueron sometidos a la acción de una solución salina, para determinar el nivel de corrosión. Los mejores resultados se encontraron con las muestras tratadas en una mezcla de polvo con 80% de Zn y 20% de Al_2O_3 a una temperatura de 390°C durante 4 horas, teniendo una resistencia de 168 horas en la cámara salina.

La empresa **Bodycote Metallurgical Coatings Ltd**, realiza recubrimientos con el sistema **Duplex Coating Systems**, que es un término empleado cuando se combinan dos o mas métodos de recubrimiento de superficies, como se esquematiza en la figura 1.7:

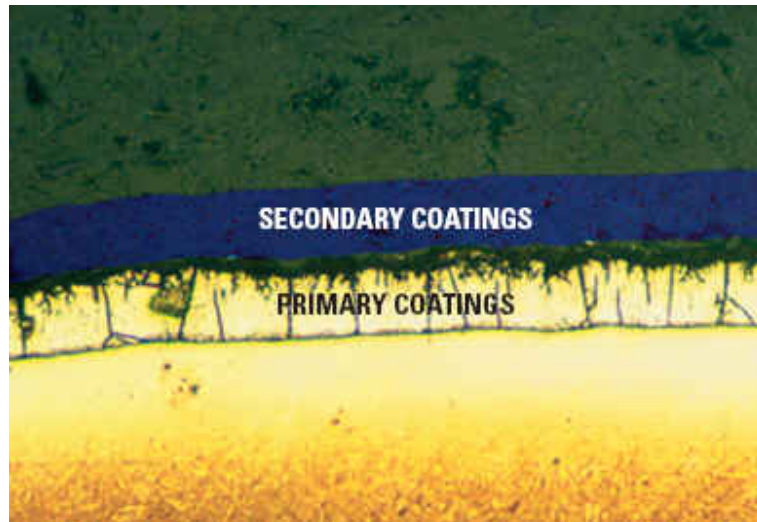


Figura 1.7. Duplex Coatings.

Capítulo 2

Cobre, Latones y Bronces



Introducción

- 2.1 Cobre
- 2.2 Aleaciones de cobre
- 2.3 Latones y resistencia a la corrosión
- 2.4 Bronces
- 2.5 El zinc y sus propiedades
- 2.6 Diagrama de fase cobre-zinc y cobre-estaño
- 2.7 El efecto de las impurezas

✓ 2.1 Cobre

El cobre (latín *cuprum*, derivado del griego *Kypros*, Chipre) es, después de la plata, el mejor conductor de calor y de la electricidad. Presenta una débil reactividad química y sólo puede ser atacado por el ácido nítrico y el ácido sulfúrico caliente. En contacto con el aire se recubre con una capa tóxica de carbonato básico llamado cardenillo. El ión cuproso es monovalente, y el ión cúprico, bivalente. Se emplea en tinturas, en electrometalurgia, en galvanoplastia y en agricultura (caldos cúpricos para la vid). En medicina el cobre se utiliza como antiséptico cutáneo.

El cobre trabaja silenciosamente entre bastidores para hacer las casas, oficinas y plantas manufactureras más cómodas, funcionales, seguras y eficientes en el uso de la energía. Su apariencia atractiva y cálida ha sido utilizada por décadas para realzar la arquitectura y el diseño de edificios y se halla incorporado a la trama funcional de los edificios tanto en forma de cableado eléctrico y cañerías de agua y gas, como en los sistemas de calefacción, aire acondicionado y energía solar. Sin embargo, a pesar de su largo historial, se siguen encontrando nuevos usos para este metal, tal como las “Casas Inteligentes” de nueva generación entre otros usos. De hecho, el sector de productos para la construcción en su conjunto usa anualmente más cobre que cualquier otro mercado para este metal multifuncional.

Entre todos los metales no preciosos, el cobre es el mejor conductor de la electricidad, también es fuerte, flexible, fácil de usar y seguro de tender, todo lo cual le ha ayudado a convertirse en el conductor preferido para el cableado de edificios. Los usos eléctricos del cobre, incluyendo la transmisión y generación de electricidad, cableado de casas y oficinas, teléfonos fijos y celulares, y productos eléctricos y electrónicos, significan casi tres cuartos del uso total de cobre en los Estados Unidos (más de 933 mil toneladas) cada año¹¹.

El cobre entrega la energía eléctrica para los hogares como un componente clave de los sistemas de calefacción e iluminación. El cobre no sólo suministra calor eléctrico e

¹¹ www.procobre.org. Actualizada en Octubre de 2010.

iluminación, también los sistemas de gas natural dependen de este metal versátil. Se ha confiado en las cañerías de cobre por más de 35 años en virtud de su distribución segura y confiable. El cobre no filtrará, no se quemará en un incendio, y es fácil de unir e instalar.

El cobre se ha usado para monedas a lo largo de la historia y también para utensilios de cocina, cubas y objetos decorativos. Durante mucho tiempo se usó para proteger el fondo de los buques de madera. El cobre puede depositarse electrolíticamente con mucha facilidad, solo o junto a otros metales. Para este fin se usan grandes cantidades, particularmente para hacer planchas tipográficas para imprimir. El cobre se usa también en muchos pigmentos y en insecticidas y fungicidas, aunque normalmente ha sido reemplazado por productos químicos orgánicos sintéticos para este fin.

Sus características principales son las siguientes:

Número atómico: 29

Masa atómica: 63.55 uma

Densidad (a 20 °C): 8.93 g/cm³

Estructura del cristal: fcc

Temperatura de fusión: 1 084.87 °C

Radio atómico: 0.128 nm

Ion con valencia más común: Cu⁺

Radio iónico: 0.096 nm

Los tipos más comunes de cobres son:

- Cobre blanco, aleación de cobre, zinc y arsénico.
- Cobre negro, cobre no purificado.
- Cobre rojo, nombre corriente del cobre puro por oposición al latón o cobre amarillo.
- Cobre roseta, costra rosácea del cobre puro.
- Cobre verde, malaquita.

Producción

Entre los principales productores de cobre destacan Chile, Perú, Estados Unidos, China, Indonesia, Australia y Rusia, y el total mundial se aproxima a los 7 millones de toneladas. La producción de cobre esponjoso es algo mayor (incorporando cobre de recuperación), asegurada principalmente por los grandes productores de mineral y Japón (principal importador)¹².

Arqueología e Historia

El cobre al natural comenzó a trabajarse desde tiempos remotos para la fabricación de cuentas (Ali Kosh, en Irán o en Cayönütepesi, en Anatolia). Pequeños objetos aparecieron en los milenios IX-VII A.C. Este período se ha llamado calcolítico. Los primeros indicios de la fundición del cobre son las escorias del yacimiento de Catal Höyük en Anatolia, ocupado entre 7000 y 6000 A.C. Con la fundición del cobre comenzó la metalurgia, se desarrolló en el IV milenio en Oriente Medio y desempeñó un papel importante en la creación de la ciudad de Sumer (tumbas reales de Ur). La aleación con el estaño (bronce) se conoció hacia el 3000 A.C. El cobre apareció en el VI milenio en Turkmenistán, en el V milenio en Egipto y probablemente en las orillas occidentales del mar Negro. En Europa Occidental su uso no apareció hasta el III milenio. En Italia, en el Midi francés y en la costa oriental de la península Ibérica, hojas de puñal y cuentas de cobre circularon hacia el 2500 A.C. y aparecen en yacimientos arqueológicos locales (culturas de Remedello en Italia, de las Treilles en Francia, de Los Millares en España). En América del Norte el cobre al natural fue también trabajado desde el III milenio A.C.

✓ 2.2 Aleaciones de Cobre

El cobre y algunas de sus aleaciones son de los materiales más ancestrales utilizados por el hombre, han mostrado un excelente desempeño en una gran variedad de ambientes y los artefactos observados en gran variedad de museos en el mundo testifican las grandes cualidades de estos materiales.

¹² <http://www.icsg.org/> Página de International Copper Study Group. Actualizada en octubre de 2010.

Las aleaciones de cobre poseen propiedades importantes como su excelente conductividad eléctrica y térmica, una gran resistencia a la corrosión en diversos ambientes, lo que sumado a que su estructura cúbica centrada en la cara proporciona alta ductilidad y formabilidad. El cobre de alta pureza es un material excepcionalmente blando. Las propiedades mecánicas de las aleaciones de cobre rivalizan con algunos aceros en su variabilidad. En el apéndice A se muestra una lista de las aleaciones de cobre comunes.

En el cobre como en todos los metales, los átomos se mantienen unidos por enlaces metálicos. En este tipo de enlace interviene una distribución compartida de electrones de manera no direccional, en este caso, se dice que los electrones de valencia están *deslocalizados*; esto es que es igualmente probable que estén asociados con cualquiera de un gran número de átomos adyacentes, esa *deslocalización* se relaciona con todo el material, lo que ocasiona una “nube” de electrones o un “gas” de electrones, que es la base de la alta conductividad eléctrica de los metales como el cobre [1].

La maleabilidad, la cualidad de ser plásticamente deformado sin fractura es otra de las características de los metales. El cobre posee esta cualidad en mayor grado que lo usual, la deformación plástica en un cristal individual o en un grano ocurre por el movimiento combinado de muchas pequeñas capas u hojas de átomos deslizándose unas sobre otras. La superficie o plano sobre el cual se desarrolla el movimiento es aquel en el cual los átomos están más compactos. En las estructuras cúbicas de cara centrada estos planos más compactos cortan a través de tres esquinas en cada cubo como se muestra en la figura 2.1.

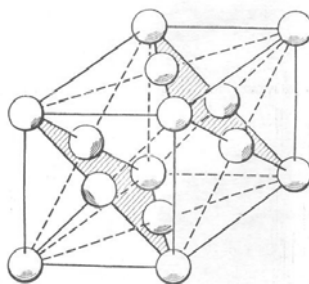


Figura 2. 1. Estructura del cobre cúbica centrada en la cara, donde se muestran dos planos compactos.

Estos son los planos de deslizamiento primarios y la geometría de esta estructura cúbica provee cuatro grupos de ellos. Adicionalmente, para cada grupo de planos de deslizamiento existen tres direcciones en las cuales es posible para los planos, deslizarse, por lo que existen 12 posibilidades para cada deslizamiento. Esto explica porque el cobre y sus aleaciones con esta estructura cristalina son apropiados para aplicaciones que requieren de una gran ductilidad. Algunas aleaciones de cobre tienen estructura cristalina de la forma cúbica de cuerpo centrado. Esta estructura tiene menor cantidad de planos de deslizamiento y estas aleaciones por tanto, son menos dúctiles.

Para cargas aplicadas en una dirección, el máximo esfuerzo cortante ocurre en un ángulo de 45° a la dirección de aplicación de la carga. El esfuerzo cortante τ , el cual es el esfuerzo real que opera sobre el sistema de deslizamiento (en el plano de deslizamiento y en la dirección de deslizamiento) y que resulta de la aplicación de un esfuerzo de tensión simple $\sigma = F/A$ donde F es la fuerza externa que se aplica perpendicularmente al área de la sección transversal A de la muestra de cristal. El mecanismo fundamental de deformación es una acción cortante basada en la proyección de la fuerza aplicada sobre el sistema de deslizamiento. La componente de la fuerza aplicada F que opera en la dirección de desplazamiento es $F \cos \lambda$. La proyección del área de la sección transversal A de la muestra sobre el plano de deslizamiento tiene un área de $A / \cos \varphi$. Como resultado el esfuerzo cortante τ es:

$$\tau = \frac{F \cos \lambda}{A / \cos \varphi} = \frac{F}{A} \cos \lambda \cos \varphi = \sigma \cos \lambda \cos \varphi$$

donde σ es el esfuerzo de tensión aplicado y λ e φ se definen en la figura 2.2. Un valor de τ lo suficientemente grande para producir deslizamiento por movimiento de dislocaciones recibe el nombre de esfuerzo cortante crítico y está dado por

$$\tau_c = \sigma_c \cos \lambda \cos \varphi$$

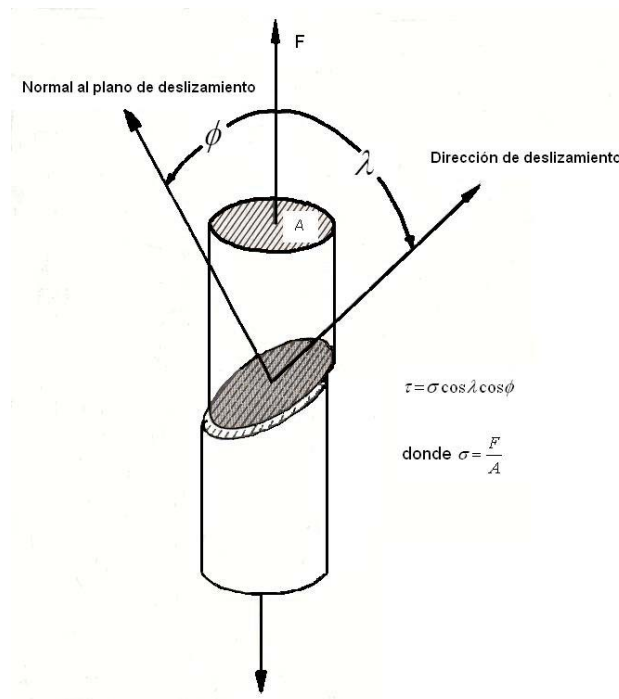


Figura 2.2. Definición del esfuerzo cortante τ .

Para llevar a cabo cambios en las propiedades mecánicas, varias cantidades de otros elementos como níquel, plomo, estaño y zinc se combinan con el cobre. Los elementos agregados llegan a ser una parte integral del cristal de cobre en las aleaciones de solución sólida, la estructura cúbica de cara centrada del cobre generalmente se mantiene. Átomos del elemento añadido reemplazan átomos de cobre en las mismas posiciones en la red cristalina, formando una solución sustitucional. Existe otro tipo de red cristalina que se forma, llamada de solución sólida intersticial, en este caso, los átomos de los elementos de aleación son mucho más pequeños que los átomos de cobre. Este último tipo de aleaciones de cobre no tiene mucha importancia comercial. El níquel por ejemplo, permite el aumento en la resistencia a la corrosión en medios acuosos y en aguas salinas y el zinc aumenta la resistencia mecánica.

✓ 2.3 Latones y resistencia a la corrosión y desgaste

Químicamente las superficies de la mayoría de los metales de ingeniería expuestas al aire, reaccionan con el oxígeno y se oxidan rápidamente. La proporción en la cual estos óxidos se

forman es inicialmente rápida pero decrece al formarse una película protectora. Esta pequeña película provee características de resistencia a la corrosión al cobre y sus aleaciones.

Aleación	Composición					Resistencia a la tracción MPa	Limite de fluencia MPa	Alargamiento sobre 2 in, %	Aplicaciones Típicas
	Cu	Zn	Sn	Pb	Mn				
Aleaciones forjadas									
Metal para dorar	95	5				207.1	68.7	40	Monedas, base para joyas de fantasía enchapadas
Bronce comercial	90	10				227.7	68.7	45	Parrillas, joyas de fantasía
Latón rojo	85	15				248.3	68.7	48	Cañerías
Latón bajo en Zn	80	20				262.0	82.4	52	Instrumentos musicales
Latón de cartuchería	70	30				275.8	75.6	65	Radiadores, accesorios de lámparas
Latón amarillo	65	35				296.4	109.9	55	Reflectores, pasadores, muelles
Metal Muntz	60	40				372.9	144.3	40	Tuercas y tornillos, vástagos de válvulas
Latón al Plomo (bajo)	64	35		0.5		296.4	109.9	55	Tuberías interiores
Latón al Plomo (medio)	64	35		1		296.4	109.9	52	Ferretería, engranes, tornillos
Latón automático	62	35		3		296.4	116.8	51	Piezas de máquinas automáticas
Latón Almirantazgo	71	28	1			365.1	151.1	65	Tubos de condensador
Latón de Marina	60	39	1			400.4	186.5	45	Vástagos de válvulas
Bronce al Manganeso	58	39	1	1Fe	0.3	448.5	207.1	33	Vástagos de transmisiones
Aleaciones coladas									
Latón rojo colado	85	5	5	5		116.8	245.3	25	Conexiones de tuberías
Latón amarillo colado	60	38	1	1		96.2	245.3	25	Fundición decorativa
Bronce al Manganeso colado	58	40	1Al	1Fe	0.3	193.3	294.4	30	Hélices

Tabla 2.1. Propiedades de diversas aleaciones Cobre Zinc¹³

El óxido que se forma en el cobre es óxido cuproso (Cu_2O), este puede contener impurezas como sulfuros y cloruros, si se encuentran presentes en el entorno. La presencia de elementos de aleación en el cobre tales como níquel, zinc, aluminio y hierro tienden a reforzar la película de óxido formada en el cobre, por lo que las aleaciones como la C72500 (Cu-88.2%, Ni-9.5%,

¹³ J. Howard Mendenhall. Understanding copper alloys; The manufacture and use of copper and copper alloy sheet and strip. New York Wiley, 1980

Sn-2.3%) tienen buena resistencia a la oxidación. La tabla 2.1 muestra algunos ejemplos de latones.

Los óxidos formados en las aleaciones de cobre en presencia de humedad, tales como líquidos, vapores y condensados, son similares a los óxidos formados en presencia de aire, pero la velocidad de oxidación es más acelerada. Los óxidos formados durante el proceso de fabricación pueden provocar el decremento en la vida de la herramienta o crear asperezas en las mismas. La oxidación durante el servicio en aplicaciones eléctricas, debido a ambientes corrosivos o a elevadas temperaturas puede resultar en fallas en los circuitos.

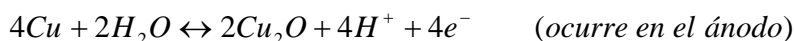
La remoción de óxidos de las aleaciones de cobre es frecuentemente necesaria durante el proceso y preparación de la superficie para revestimientos especiales como electrozincado o soldadura. Una solución caliente (50 a 80°C) al 10% de ácido sulfúrico es frecuentemente utilizada para limpiar las aleaciones de cobre por que dicha solución disuelve el óxido cúprico sin atacar al metal. Para las aleaciones que contienen más del 85% de cobre, un agente oxidante como el dicromato de sodio se añade en ocasiones para convertir el óxido cuproso en óxido cúprico. En general al incrementarse la temperatura se aumenta la cantidad de óxido formado en la superficie. Asimismo las superficies pulidas se oxidan más rápidamente que las rugosas.

Corrosión Acuosa.

La corrosión en el estado líquido, generalmente ocurre por un mecanismo electroquímico. Dicha corrosión involucra un flujo de electrones entre ánodos y cátodos sobre la superficie del metal a través de una solución conductora llamada electrolito. Las áreas anódica y catódica se desarrollan de acuerdo a varios factores como las inclusiones, las imperfecciones superficiales, diferencias en orientación de los granos, carencia de homogeneidad química, esfuerzos localizados y variaciones externas en el medio ambiente. Una diferencia de potencial existe entre las áreas anódica y catódica, lo cual resulta en un flujo de corriente, por lo que se tienen los elementos necesarios para la celda de corrosión: (1) ánodo; (2) cátodo; (3) electrolito; y (4) un camino para el flujo de electrones.

Una acción electroquímica en la celda de corrosión causa preferentemente disolución del metal en el área anódica. Los iones cargados positivamente del metal se separan de la superficie del metal y entran en el electrolito, generando un flujo de electrones. Estos electrones viajan a través del metal hasta el área catódica donde toman parte en la reacción catódica. Los iones del metal formados en el área anódica, que se está corroyendo, reaccionan directamente con el oxígeno disuelto en el electrolito para formar una película de corrosión de óxido metálico. Las áreas anódica y catódica en la superficie del metal cambian constantemente. Esto causa esencialmente una corrosión uniforme y los productos de corrosión cubren la superficie del metal uniformemente. Si el ánodo permanece en un punto, ocurre una corrosión localizada en forma de agujeros. Los productos superficiales de corrosión resisten el flujo de corriente, disminuyendo las reacciones anódica y catódica y reduciendo el grado de pérdida de metal. Las películas de producto corrosivo son más o menos una protección, dependiendo de su resistencia eléctrica ó iónica, por lo tanto, algunas aleaciones presentan velocidades de corrosión menores que otras aleaciones, debido a que las películas de material de corrosión que se forman generan mayor protección. La resistencia del electrolito puede también afectar los grados de corrosión. Por ejemplo, el agua fresca, que es menos conductora que el agua de mar, es también generalmente menos corrosiva.

La resistencia a la corrosión del cobre y sus aleaciones se debe primeramente a la formación directa en la superficie del metal de una película de óxido cuproso por las reacciones siguientes:



Pérdida de Zinc.

La corrosión del latón por remoción de zinc es un tipo común de ataque, particularmente en agua marina o en aguas que contienen dióxido de carbono. El área superficial de la aleación original que está siendo atacada se convierte en una masa esponjosa de cobre que tiene una pobre resistencia a los esfuerzos. Este tipo de ataque se conoce en inglés como *dezincification*

(corrosión preferencial de Zn en español) y se acelera por una pobre aireación. También se acelera por altas temperaturas y por condiciones muy alcalinas o ácidas. El único signo externo del ataque es un cambio en el color y textura. En lugar del típico color amarillo del latón, las áreas afectadas tienen el color rojo del cobre y son esponjosas y blandas. Existen dos teorías al respecto, que el zinc se disuelve preferentemente, dejando al cobre o (más favorable), que ambos metales se disuelven y el cobre se deposita nuevamente. Los latones ricos en zinc son los más susceptibles a esta forma de ataque. Los latones alfa con un contenido de 15% de zinc o menos, como la aleación C23000 son muy resistentes. No existe un método para los latones de alto contenido de zinc que inhiba el ataque, pero pequeñas adiciones de arsénico (0.02 a 0.06%), antimonio o fósforo son exitosas para prevenir la pérdida de zinc de las aleaciones de latón alfa en ambientes acuosos. El arsénico es más empleado y es el único que se utiliza en los latones al aluminio, que son también susceptibles a la pérdida de zinc.

Desgaste del Latón.

Se emplea un latón 60/40 en muchas ocasiones para realizar pruebas de desgaste, ya que es un buen material tribológico. Se emplean espigas de latón de diversas geometrías que corren en bujes de acero. Una configuración útil es emplear un cilindro cruzado de latón y observar el cambio en diámetro de la huella elipsoidal en intervalos de tiempo cortos. En la figura 2.3 se observan los resultados más comunes [42]. Los ejes de la huella de desgaste aumentan con el tiempo, pero si se realizan mediciones con frecuencia se observa que hay casos en que la dimensión del eje mayor o menor no cambian.

Es posible especular que el material se elimina por adherencia o abrasión, seguida de un endurecimiento por trabajado durante el cual el desgaste cesa. Sin embargo, comienza nuevamente con la continuación del deslizamiento y esto puede suceder a causa de uno u otro de los siguientes fenómenos o de ambos:

- 1.- La capa endurecida por trabajado se elimina por un efecto de fatiga y se exponen nuevas superficies blandas.

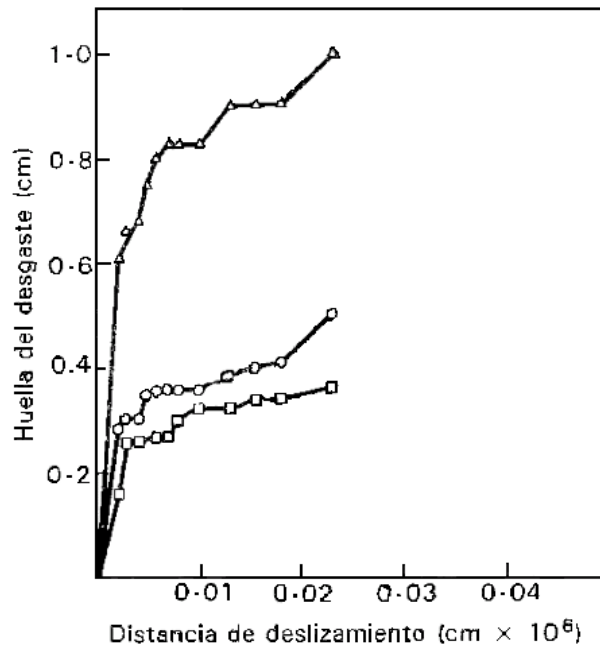


Figura 2.3. Cambio en dimensiones de la huella del desgaste sobre un cilindro cruzado y de la amplitud del depósito de latón sobre el buje con la distancia de deslizamiento. Carga 14 kg; velocidad 85 cm/s. ° diámetro menor; Δ diámetro mayor; □ ancho del depósito¹⁴.

2.- El calor que se desprende por fricción causa reblandecimiento por trabajado lo que disminuye la presión de flujo de las uniones y el desgaste continúa de acuerdo a la ecuación

siguiente: $V = \beta \frac{W}{3\sigma_y} S$, donde V es la pérdida de volumen, S es la distancia de deslizamiento.

W es la carga aplicada, σ_y es la presión de flujo del metal más blando y β es la probabilidad de producir un fragmento por desgaste en un encuentro entre superficies.

La razón de desgaste del latón en función de la carga se muestra en la figura 2.4, la cual muestra que este parámetro es independiente de la macro-geometría de las espigas. La razón de desgaste es casi lineal hasta la carga de transición de 8 kg, en que la espiga pierde material a una velocidad acelerada.

¹⁴ Tomada de: A. D. Sarkar. Desgaste de Metales. Editorial Noriega LIMUSA. Primera edición 1990.

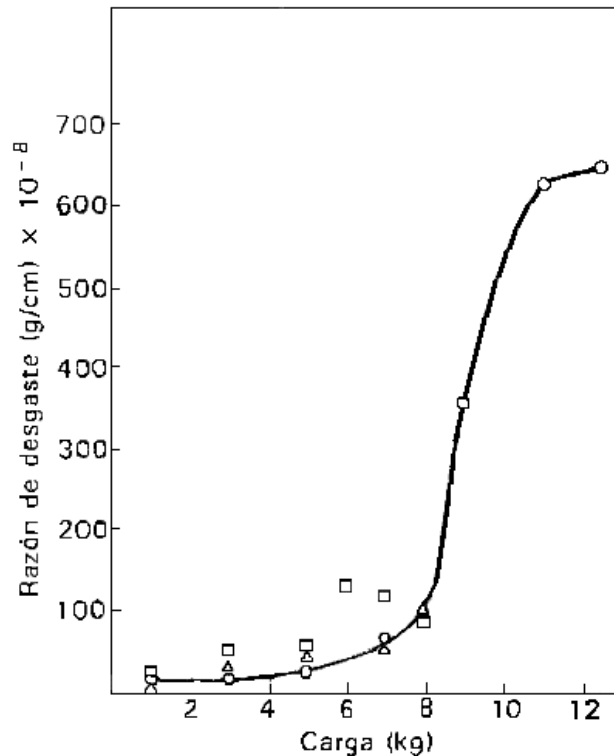


Figura 2.4. Razón de desgaste de espigas de latón a diversas cargas que se deslizan sobre un buje de acero aleado duro. Latón 60/40 con 0.5% de plomo; velocidad de 59 cm/s. ° cilindro vertical; □ cilindro cruzado; ▲ hemisferio¹⁵.

Las observaciones de deslizamiento de latón sobre acero demuestran que la eliminación de metal de la espiga es un proceso en que interviene la soldadura en frío. Esto significa un flujo plástico pero a medida que la espiga se desliza sobre el depósito de latón, el fenómeno de adherencia-deslizamiento se acentúa y se produce la deformación completa de la subsuperficie de la espiga, en especial si la carga es pesada. También se forma una capa superficial dura que es capaz de producir abrasión en el acero dulce, pero no en las superficies de los aceros más duros. La capa es extremadamente dura y quebradiza y por lo tanto, en vez de fluir en forma plástica, sólo puede doblarse de manera elástica o fallar por fractura frágil o quebradiza, la transferencia de metal se realiza a lo largo de todo el recorrido, las secciones expuestas pronto se recubren de una película dura, pero otras áreas quedan expuestas para continuar la transferencia de metal. Por lo tanto, parece ser que se forma un fragmento de desgaste por encuentro plástico o elástico y en éste último caso es posible que también se forme un residuo por desgaste cuando se almacena cantidad crítica de energía en un dominio que ha excedido su fuerza de adherencia al sustrato.

¹⁵ Tomada de: A. D. Sarkar. Desgaste de Metales. Editorial Noriega LIMUSA. Primera edición 1990.

La figura 2.4 muestra que a una carga de 8 kg, se observa una marcada transición que produce un alto desgaste. Si un componente metálico se carga de manera tal que el esfuerzo exceda su presión de fluencia se producirá la deformación total del metal. La figura 2.5 muestra las características de la relación carga-desgaste, la sección OA es la razón de desgaste a cargas moderadas y es casi lineal.

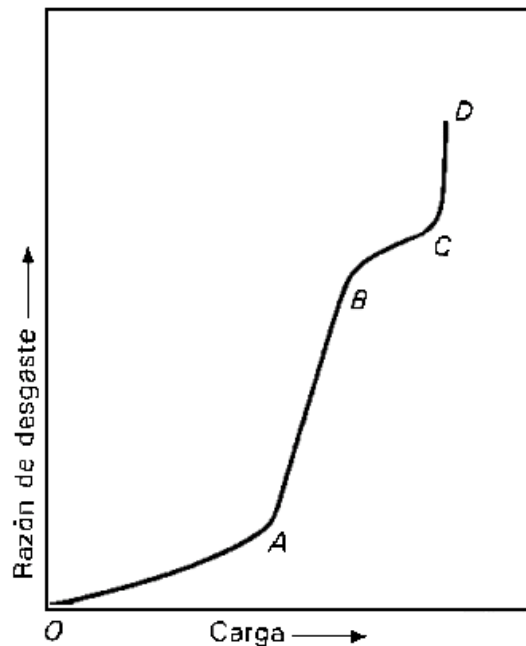


Figura 2.5. Esquema que presenta la variación probable de la razón de desgaste de latón contra acero. OA aproximadamente lineal; AB incremento pronunciado, estado de transición que es aproximadamente lineal; BC no necesariamente lineal; CD corte debido a deformación generalizada¹⁶.

Este es un desgaste leve porque las uniones están diluidas por capas de óxido o gases atmosféricos, pero los fragmentos se desprenden del sustrato siguiendo ya sea las leyes del desgaste por adherencia, del desgaste por abrasión, o ambas. A medida que la carga se incrementa a 8 kg, la presión de contacto en las uniones se hace lo bastante grande para que se alcance la fluencia en la parte profunda, produciendo fragmentos de desgaste en forma de aglomerados y puesto que el contacto es plástico, habrá una proporcionalidad directa con la carga.

¹⁶ Tomada de: A. D. Sarkar. Desgaste de Metales. Editorial Noriega LIMUSA. Primera edición 1990.

Las superficies que se deslizan se endurecen aun a cargas muy pequeñas y la metalografía o las medidas de microdureza de la sección transversal muestran una subsuperficie dura. Al aumentar la carga por encima de B en la figura 2.5 se produce una fase dura con la suficiente coherencia para proteger el metal subyacente y probablemente se formen partículas de desgaste producidas por una falla frágil y la pérdida de metal se hace más lenta. En el punto C se alcanza la tensión de fluencia del cuerpo del material, medida por las pruebas de resistencia tensil y se produce una severa soldadura en frío a escala macroscópica, lo que causa un daño catastrófico.

La capa dura que se forma sobre el latón aparece de color oscuro y se extiende dentro del cuerpo de la espiga. El zinc se oxida de manera preferente y la concentración de hierro disminuye a mayor profundidad de la superficie. La presencia de una película divisoria como ésta debe producir una menor razón de desgaste en la región BC, pero el desgaste en el latón se debe principalmente al contacto metálico, lo que significa que en todas las etapas se forman uniones soldadas, aunque con el efecto diluyente de óxidos y contaminantes.

✓ 2.4 Bronces

La palabra bronce en un principio significaba aleación de cobre y estaño, pero actualmente además de los bronces al estaño existen los bronces al aluminio, bronces al silicio, bronces al berilio y muchos más. Los bronces son más caros que los latones, pero su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión más elevadas, justifican su empleo en muchas aplicaciones. Casi todas las mejoras en resistencia a la corrosión y la mayor parte de su aumento de resistencia mecánica son resultado de la formación de soluciones sólidas. La resistencia mecánica de algunos tipos de bronces puede aumentarse posteriormente, mediante tratamientos térmicos en los que se produce endurecimiento por precipitación o descomposición eutectoide. En la tabla 2.2 se ofrece información referente a diversos tipos de bronces [1].

Cobre, latones y bronce

Aleación	Estado	Composición					Resistencia a la tracción MPa	Límite de fluencia MPa	Alargamiento sobre 2 in., %	Aplicaciones Típicas
		Cu	Sn	Zn	Pb					
Bronces de estaño										
Bronce fosforoso, 5%	Forjado, recocido	94.8	5			0.2 P	323.8	130.5	64	Diafragmas, muelles, interruptores
Bronce fosforoso, 10%	Forjado, recocido	89.8	10			0.2 P	455.3		68	Placas de asiento para puentes, muelles especiales
Bronce al plomo	Colado en arena	88	6	4.5	1.5		262.0	103.0	35	Válvulas, engranajes y cojinetes
Metal de cañones	Colado en arena	88	10	2			275.8	103.0	30	Pernos, piezas de bombas
Cobre-aluminio										
Cobre-aluminio, 5%	Forjado, recocido	95				5 Al	414.1	172.7	66	Tuberías resistentes a la corrosión
Cobre-aluminio, 10%	Colado en arena	86			3.5 Fe	10 Al	517.2	241.4	20	
Cobre-aluminio, 10%	Colado en arena y endurecido						689.9	310.1	12	Engranajes, cojinetes y casquillos
Cobre-silicio										
Cobre-silicio, tipo A	Forjado, recocido	95		1	1 Mn	3 Si	386.7	144.3	63	Equipos químicos, depósitos de agua caliente
Cobre-níquel										
Cupro-níquel, 30%	Forjado, recocido	70				30 Ni	414.1	172.7	45	Condensadores, tubos para destiladoras
Plata de níquel, 18%	Forjado, recocido	65		17		18 Ni	386.7	172.7	42	Vajillas, cremalleras
Plata de níquel, 18%	Colado en arena	64	4	8	4	20 Ni	275.8	172.7	15	Piezas coladas para aplicaciones marinas, válvulas
Cobre-berilio										
Cobre-berilio	Forjado, recocido	98			0.3 Co	1.7 Be	482.8	207.1	50	Muelles y herramientas que no producen chispas
Cobre-berilio	Forjado, recocido						1207.1	897.0	5	

Tabla 2.2. Propiedades de diversos bronce¹⁷.

Una propiedad importante de la alpaca es su color plateado (plata alemana) lo que la hace apropiada para la fabricación de cubiertos y otros artículos de mesa y equipos para

¹⁷ J. Howard Mendenhall. Understanding copper alloys; The manufacture and use of copper and copper alloy sheet and strip. New York Wiley, 1980.

restaurantes e industrias lácteas. El cobre-aluminio y el cobre-berilio, aleaciones de elevada resistencia mecánica, son sensiblemente más caras que los bronces al estaño típicos.

✓ 2.5 El Zinc y sus propiedades

El zinc es un metal blanco azulado que funde a 419.58°C y hierve a 906°C (760 mm Hg). En la Tabla Periódica de los elementos el zinc se encuentra en el segundo grupo. Se conocen cinco de sus isótopos estables i.e. Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} y Zn^{70} , las propiedades del zinc son [1]:

Número atómico: 30

Masa atómica: 65.38 uma

Densidad (a 20°C): 7.13 g/cm^3

Estructura del cristal: hcp¹⁸

Temperatura de fusión: 419.58°C

Radio atómico: 0.133 nm

Ion con valencia más común: Zn^{2+}

Radio iónico: 0.083 nm

Aunque es quebradizo a temperatura ambiente, el zinc posee buena ductilidad entre 100 y 150°C , por encima de esta última temperatura se vuelve quebradizo nuevamente. El zinc posee un módulo elástico de $80\text{-}100\text{ GN/m}^2$, un esfuerzo a la tensión de $200\text{-}250\text{ MN/m}^2$, elongación de $40\text{-}50\%$ y un esfuerzo de fluencia de 75 MN/m^2 .

Como protege el zinc al acero.

El acero es particularmente vulnerable a la corrosión, el zinc se ha utilizado como protección por su bajo costo. El hierro es extraído de la tierra por procesos electroquímicos complicados para separarlo de los otros elementos con los que se encuentra en su estado natural. El metal relativamente puro así obtenido es inestable e inmediatamente tiende a reaccionar con el

¹⁸ Estructura hexagonal compacta ó hcp.

medio que lo rodea. La manera más simple de proteger al acero de la corrosión es con una capa impermeable y adherente que evite el paso de la humedad y el oxígeno. Estos recubrimientos utilizados para el acero deben ser lo suficientemente resistentes a la influencia corrosiva del medio que lo rodea y lo suficientemente permeable para prevenir la penetración al metal del vapor de agua y oxígeno.

El zinc cumple con estos requerimientos y puede ser aplicado al hierro o acero en una diversa variedad de formas en la manufactura de productos. Si el zinc y el acero están en contacto en presencia de un electrolito, una corriente fluirá del acero al zinc de tal forma que el zinc se convierte en un área productora de electrones anódicos mientras que el acero es catódico y consume dichos electrones. Este tipo de protección catódica ocurre con ánodos de zinc o cuando los recubrimientos de zinc en superficies de acero están sujetos a daño mecánico (en esquinas), la continuidad del recubrimiento de zinc se rompe y la superficie del acero está expuesta. La protección catódica proporcionada por los recubrimientos de zinc depende en gran medida de (a) el número de esquinas o dobleces, agujeros y daños causados por impactos y (b) el espesor del recubrimiento de zinc. Se ha demostrado en la práctica que espesores de capa de recubrimiento de hasta 15 μm ofrecen una amplia protección catódica.

La tierra contiene una gran cantidad de compuestos de zinc, la cantidad promedio de zinc en la tierra es aproximadamente de 70 ppm (= 70 g / Ton), el zinc es uno de los elementos más importantes ya que actúa en un gran número de procesos biológicos. El agua natural típica contiene 0.5 ppm de zinc, aunque se pueden encontrar en mayor proporción, lo cual es benéfico. En las plantas de purificación de agua, 50-90% de este zinc es separado y removido, aunque no se debe considerar a este metal indeseable como lo son el cadmio y el plomo. Asimismo, la vida de animales y plantas dependen de la presencia de zinc. El reciclado de estructuras viejas de zinc se lleva a cabo por medio de la utilización de ácido clorhídrico que disuelve el zinc formando cloruro de zinc que se utiliza para manufacturar muchos compuestos de zinc.

Resistencia a la corrosión del Zinc.

El zinc y las aleaciones de zinc tienen buena resistencia al ataque producido por contaminantes de la atmósfera, por lo que las láminas de zinc y el acero galvanizado se han utilizado por muchos años. La velocidad de corrosión es aproximadamente lineal con el tiempo en atmósferas muy agresivas, por lo que se puede predecir un comportamiento a largo plazo si se llegan a tener datos sobre el comportamiento presentado en un año. En atmósferas más benignas generalmente se forma en el zinc una capa protectora y con ello decrece la velocidad de corrosión con el tiempo. El grado de corrosión se incrementa con el aumento en la cantidad de componentes azufrosos en la atmósfera [2].

El control de la corrosión atmosférica se debe a la formación de películas que contienen sales básicas especialmente carbonatos.

Tipo de atmósfera	Sustancia de ataque	Composición de productos de corrosión	Solubilidad relativa en agua	Velocidad de corrosión
Rural	$O_2 + H_2O + CO_2$	$ZnO \rightarrow Zn(OH)_2$ $\rightarrow 2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	Muy bajo	Muy bajo
Marino	$O_2 + H_2O + CO_2 + Cl$	$ZnO \rightarrow Zn(OH)_2$ $\rightarrow 2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \rightarrow$ $\left\{ ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \right\} + \left\{ Zn_3OCl_4 \right.$ $\left. \left\{ ZnCl_2 \cdot 6Zn(OH)_2 \right\} \left\{ Zn_4OCl_6 \right. \right.$	Moderado	Bajo
Urbano e industrial	$O_2 + H_2O + CO_2 + SO_2$	$ZnO \rightarrow Zn(OH)_2$ $\rightarrow 2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow ZnS \rightarrow ZnSO_3 + ZnSO_4$	Bueno	Alto

Tabla 2.3. Resistencia a la corrosión del zinc en diversas atmósferas¹⁹.

Las condiciones del medio ambiente que interfieren con la formación de esas películas protectoras pueden causar un ataque rápido al zinc, como lo muestra la tabla 2.3. La velocidad de secado es un factor muy importante porque una pequeña capa de humedad con altas concentraciones de oxígeno promueve reacciones químicas. Para condiciones de exposición

¹⁹ Frank C. Porter. Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys. Marcel Dekker, Inc. New York 1994.

normales, las capas secan rápidamente, sólo en áreas guarecidas los tiempos de secado son tan lentos que el ataque del zinc se acelera significativamente.

El efecto de la humedad atmosférica en la corrosión del zinc se debe a condiciones que pueden causar condensación de humedad en la superficie del metal y a la frecuencia y duración del contacto con la humedad. Si la temperatura del aire cae por debajo de la temperatura de rocío, la humedad se depositará en la superficie. El espesor del zinc, su rugosidad y la suciedad también influyen en la cantidad de humedad depositada. Si el agua evapora rápidamente, la corrosión usualmente no es severa y se forma una película protectora en la superficie del metal, si el agua de la lluvia o de la nieve permanece en contacto con el zinc cuando el acceso de aire es limitado y la humedad es alta, la corrosión resultante puede ser severa.

La corrosión del zinc es usualmente diferente para diversas localidades, como ambientes rurales, marinos, urbanos o industriales. El aire en áreas industriales y en las ciudades está contaminado con varios componentes sulfurosos que junto con la humedad del aire, convierten la capa impermeable y resistente a la corrosión de carbonato de zinc y óxido de zinc en sulfato de zinc. Estos componentes de zinc solubles en agua tienen pobre adhesión en la superficie del zinc y son fácilmente removidos por la lluvia, la superficie desprotegida es expuesta al ataque del oxígeno del aire y el ciclo de corrosión se repite. La corrosión en aire que contiene compuestos de azufre es por lo tanto, mayor que en condiciones de aire limpio.

Las áreas rurales no siempre tienen aire limpio, las regiones vecinas industriales o las ciudades grandes cercanas esparcen su aire contaminado sobre grandes extensiones por acción de los vientos.

En una atmósfera marina, la corrosión del zinc se ve afectada por la presencia de sal en el aire, pero los efectos no son usualmente muy significativos. Otros factores que pueden acelerar la corrosión pueden ser la dirección y velocidad de los vientos, la humedad relativa, la duración de la temporada lluviosa y la geometría de las piezas.

✓ 2.6 Diagramas de fase Cobre-Zinc y Cobre-Estaño

Una fase es un agregado homogéneo de materia que es distinto de las zonas circunvecinas. Esta posee diferentes propiedades y está separada de sus vecinos por una frontera perceptible. Cada fase de un sistema de aleación está designada por una letra del alfabeto griego si es una solución sólida. Las aleaciones de cobre-zinc que contienen zinc en cantidades menores al 38%, bajo condiciones de equilibrio a temperatura ambiente, serán de fase simple alfa (α), aleaciones con estructura cristalina cúbica centrada en la cara. Las aleaciones de cobre-zinc que contienen desde 38% hasta aproximadamente 45% de zinc serán una mezcla de dos fases: alfa (α) cúbica centrada en la cara y beta (β) de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Cada fase tiene diferentes propiedades y se comporta diferente en términos de su capacidad para trabajar el material. Ambas tienen buenas propiedades para trabajo en caliente. La fase alfa es también dúctil y maquinable a temperatura ambiente, pero la fase beta es más dura y más quebradiza y tiene pobre maquinabilidad a temperatura ambiente.

En las aleaciones de solución sólida de fase simple con cristales de la forma cúbica centrada en la cara, el comportamiento es muy parecido al cobre sin aleación, esto debido a que la celda unitaria básica es esencialmente la misma. Algunos cambios ocurren por la sustitución de elementos extraños que tienden a incrementar la dureza y resistencia y disminuyen la conductividad.

El incremento en la resistencia se relaciona con una gran resistencia al deslizamiento o movimiento de dislocaciones. Los átomos de solución llegan a ser, por su marcada diferencia en tamaño, tergiversantes de la estructura cristalina interfiriendo con el deslizamiento. No necesariamente se pierde ductilidad en este tipo de aleaciones, de hecho, en muchas aleaciones como en las aleaciones de cobre-zinc, la resistencia y ductilidad se incrementan al aumentar la cantidad de zinc por encima del nivel al cual la fase beta comienza a presentarse, como se observa en la figura 2.6.

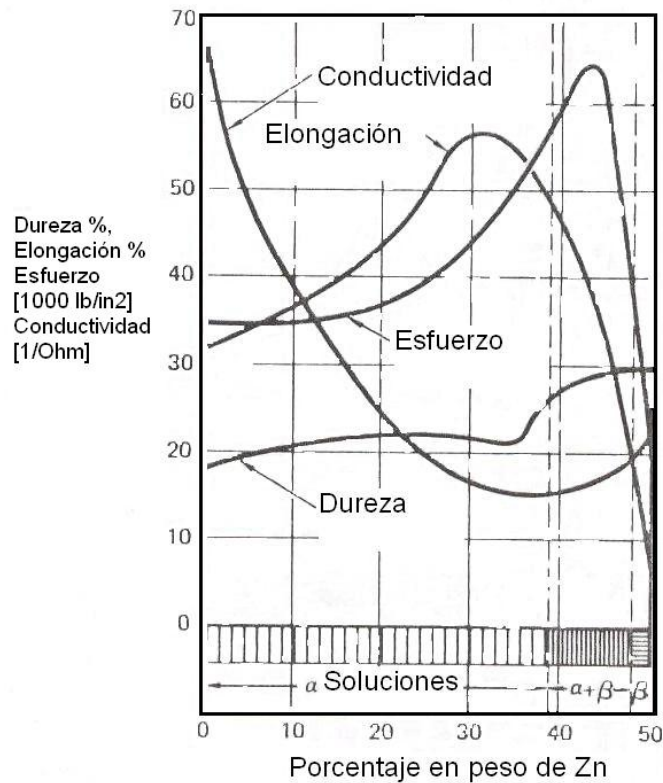


Figura 2.6. El efecto de incrementar la cantidad de zinc al cobre en el esfuerzo a la tensión, dureza, elongación y conductividad eléctrica²⁰.

El diagrama de fase cobre-zinc muestra que fase o fases se encontrarán en las estructuras de las aleaciones a cualquier porcentaje de elemento aleante seleccionado y a cualquier temperatura escogida, desde la temperatura ambiente hasta por encima de la temperatura del punto de fusión. En este diagrama, se considera que la aleación se ha mantenido para cualquier temperatura en especial, lo suficiente para que se complete cualquier cambio estructural y el sistema llegue al equilibrio [3].

El más sencillo de los tipos de diagramas de fase resulta cuando los elementos presentes son completamente solubles en todos los porcentajes y no forman nuevas fases para cualquier nivel de composición o temperatura. La aleación cobre-níquel es una muestra de este tipo de diagrama, el níquel tiene solubilidad sólida ilimitada en cobre. Así como el cobre, el níquel posee una estructura cristalina cúbica centrada en la cara. Los átomos de níquel sustituyen

²⁰ Tomado de J. Howard Mendenhall. Understanding copper alloys; the manufacture and use of copper and copper alloy sheet and strip. New York Wiley, 1980, p. 63.

libremente a los átomos de cobre en la red cristalina, debido a que el radio atómico del níquel es aproximadamente igual al del cobre.

Cuando el elemento aleante tiene un radio atómico apreciablemente diferente al del cobre, la sustitución de átomos de cobre por átomos de dicho elemento en la estructura cúbica de cara centrada es limitada. En el caso del zinc, aproximadamente alrededor del 32% de zinc se puede acomodar por la estructura alfa cúbica centrada en la cara a 903° C y aproximadamente el 39% a 200° C, como lo muestra la figura 2.7.

Cuando un mayor contenido de zinc está presente, otras fases se forman durante la solidificación. La fase beta tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Las aleaciones cobre-zinc que son mezclas de las fases alfa y beta tienen algún valor comercial para una variedad de productos. Como siempre la fase beta es algo frágil y el trabajo en frío incrementa su dificultad al aumentar la cantidad de fase beta presente. Las aleaciones cobre-aluminio llevan a cabo una transición similar en alrededor de 9.4% de aluminio. El Plomo, el cual difiere grandemente del cobre en el radio atómico, es virtualmente insoluble y se separa de la matriz de aleación [4].

La influencia de la fase beta en la resistencia y ductilidad en los latones de alto zinc es evidente en los datos de la prueba mostrada en la figura 2.6. El porcentaje de elongación cae rápidamente al incrementarse la fase beta presente, lo mismo sucede con el esfuerzo a la tensión.

El enfriamiento durante un proceso normal es usualmente tan rápido que las condiciones de equilibrio en las que el diagrama de fase se basa no se llevan a cabo. Un latón que contiene 35% de zinc enfriado a temperatura ambiente en un proceso normal contendrá una porción de fase beta. Calentando y manteniendo a una temperatura de 650°C, la cual se puede observar que en el diagrama de fase cobre-zinc corresponde a la fase alfa, el zinc difunde y la fase beta se convierte en fase alfa. Esta transformación es deseable para proveer el incremento de trabajo en frío de la estructura que contiene 100% de fase alfa.

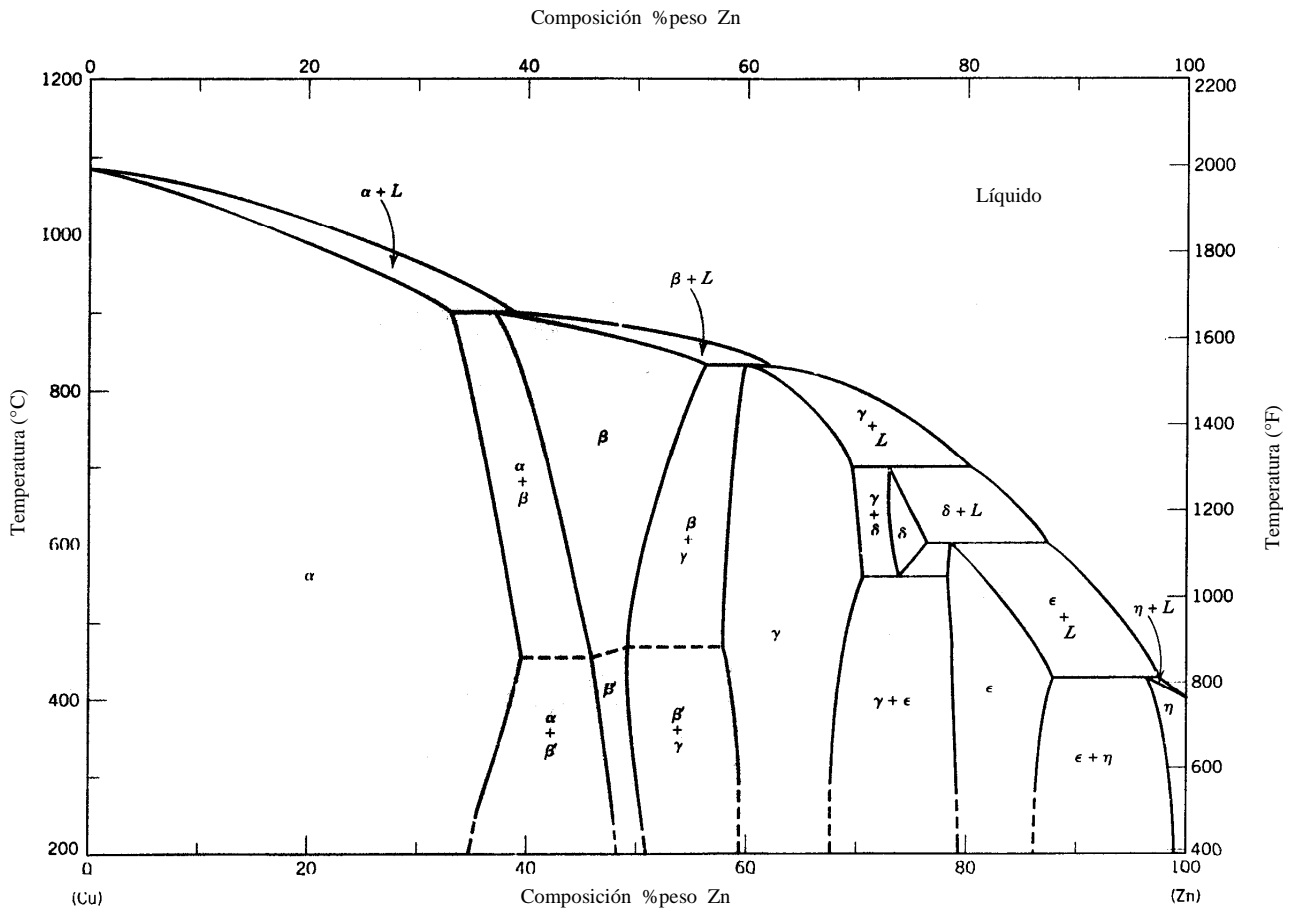


Figura 2.7. Diagrama de fases Cu-Zn.

A continuación se presenta el diagrama de fases para el caso de las aleaciones Cu-Sn conocidas como bronces (figura 2.8). Gran variedad de bronces comerciales tienen un contenido de menos del 15% de composición de Sn, como ejemplos tenemos: bronce de uso general (85% Cu, 4% Sn, 5%Pb, 5% Zn), Bronce al Plomo (76.5% Cu, 2.7% Sn, 11.66%Pb, 8.5%Zn) que posee buenas características antifricción y Bronce al estaño (87.5% Cu, 10% Sn, 0.3%Pb, 2% Zn, 1% Ni) recomendado para engranes.

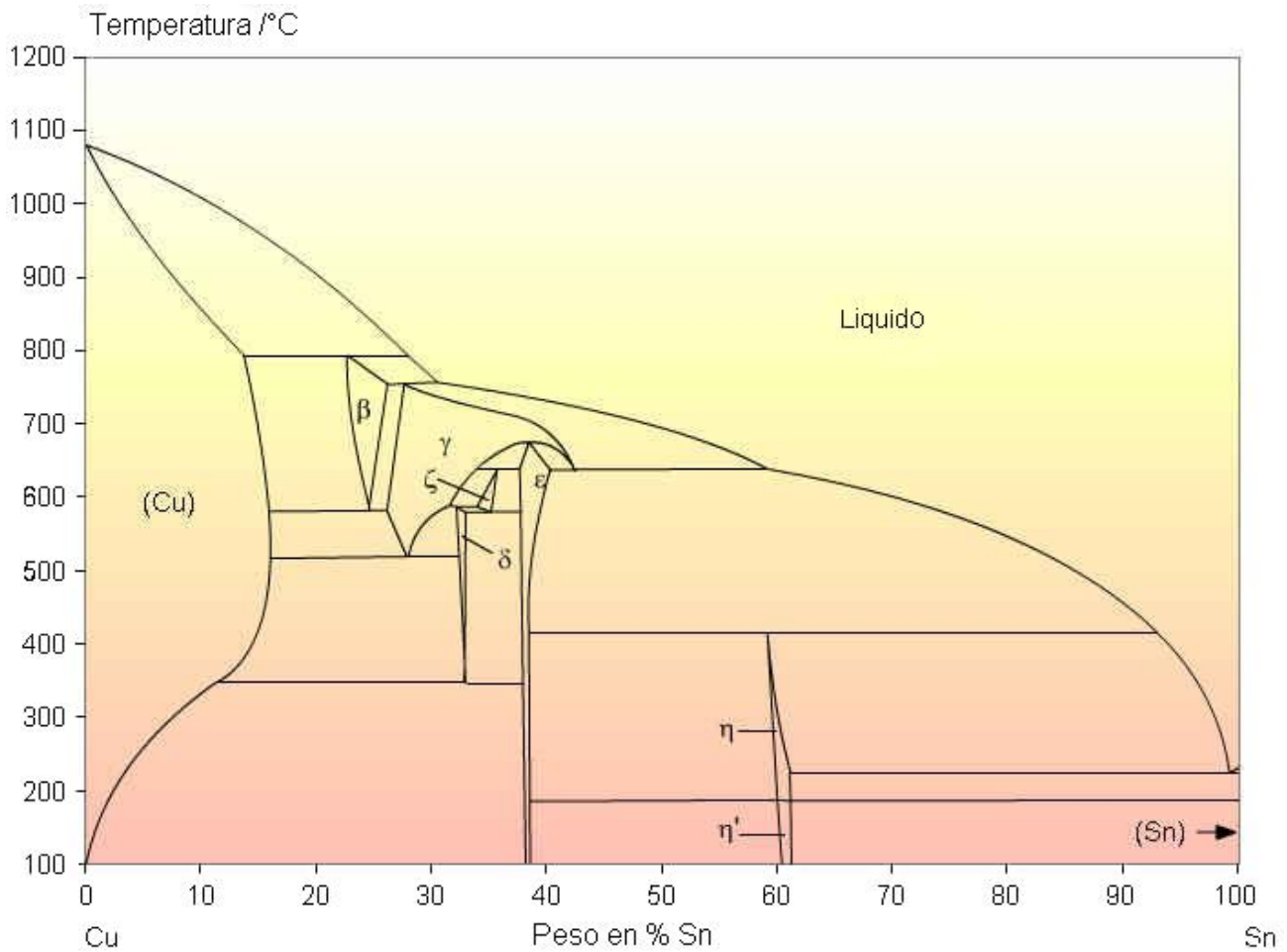


Figura 2.8. Diagrama de fases Cu-Sn.

En algunos sistemas de aleaciones de cobre cuando el límite de solubilidad sólida del elemento aleante se excede, la nueva fase que aparece en la estructura es una composición intermetálica, la cual aparecerá como un precipitado. La figura 2.9 muestra el diagrama de fase cobre-berilio que es el ejemplo clásico de una composición con precipitado. La fase beta se descompone en las fases alfa y gama (γ) a 575° C. La fase gama en el sistema corresponde a la forma de la composición CuBe. Las aleaciones cobre-berilio que presentan precipitado ofrecen la mayor resistencia de todas las aleaciones comunes de cobre [5].

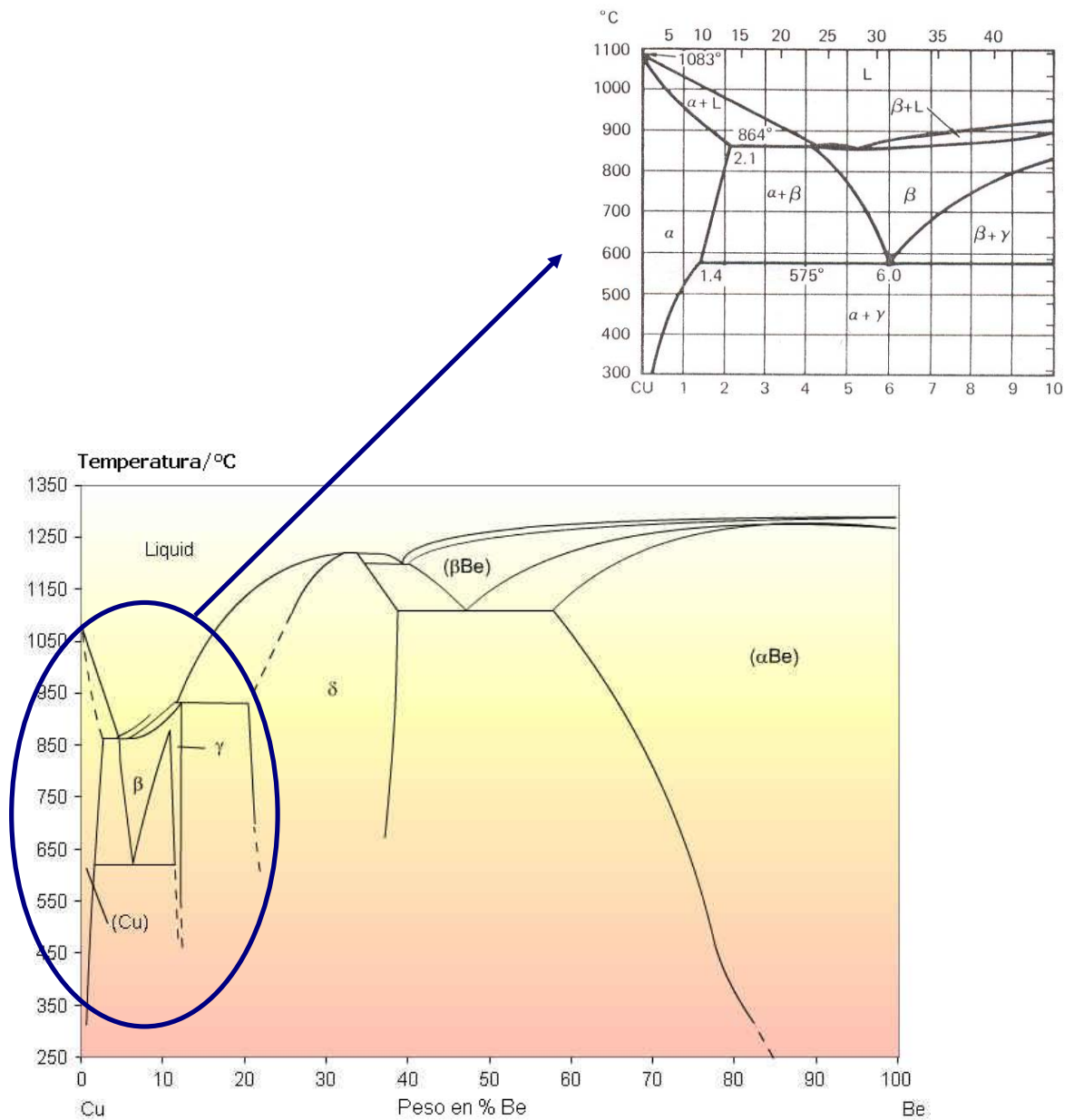


Figura 2.9. El sistema cobre-berilio.

La presencia de una segunda fase no siempre significa un incremento en resistencia y dureza. Algunas aleaciones de cobre contienen una segunda fase rica en plomo. El gran tamaño de las partículas y su naturaleza con respecto a la matriz, crean una situación en la cual el incremento de dureza no ocurre. Dicho incremento, así como el aumento de la resistencia están influenciados por el tamaño de partícula y la manera en que ocurre el precipitado en la estructura de la matriz. Existen otros elementos que ocurren como fases de precipitado en las aleaciones de cobre, pero ninguno tiene el efecto que posee el berilio.

✓ 2.7 El efecto de las impurezas

Las impurezas son elementos presentes en un metal, las cuales no son añadidas o retenidas intencionalmente. Ellas estarán presentes en el cobre por que de esta forma se encuentran en el estado natural o son agregadas accidentalmente durante el proceso de refinación. Las impurezas son generalmente controladas hasta los niveles de volverlas inocuas²¹. Si se presenta en cantidades dañinas, interferirán con el proceso de producción o alterarán las propiedades físicas y mecánicas.

La concentración de impurezas es muy baja comparada con el nivel de elementos de aleación añadidos intencionalmente. La suma de los elementos de impureza como As, Sb, Bi, Pb, Fe, Ni, Se, Te, S y O en el cobre son menores a 0.1%.

La conductividad eléctrica del cobre se ve afectada por la presencia de elementos ajenos, aquellos que son solubles en el estado sólido son los que más disminuyen la conductividad. Algunas impurezas analizadas se encuentran en la forma de óxidos estables que se forman en la presencia del oxígeno que existe en el cobre en su estado natural. Es esta forma el elemento no está en solución en el cobre y únicamente la porción disuelta en el cobre disminuye la conductividad (el hierro y el plomo son ejemplos de estas impurezas). Otros elementos como el antimonio y cadmio, forman óxidos que son inestables y pueden llegar a descomponerse durante el enfriamiento en la solidificación del cobre a una temperatura por encima de los 700° C y ser parcialmente efectivos en disminuir la conductividad. Finalmente, existen algunas impurezas que tienen menos afinidad para el oxígeno que la que tiene el cobre, estos no forman óxidos a bajos niveles de concentración, ni siquiera cuando el oxígeno está presente en el metal [5]. El níquel por ejemplo, permanece en solución en el cobre y la presencia de oxígeno no influye en su conductividad.

²¹ No nocivo.

La figura 2.10²² muestra los efectos de cada una de diferentes impurezas en la conductividad eléctrica del cobre puro.

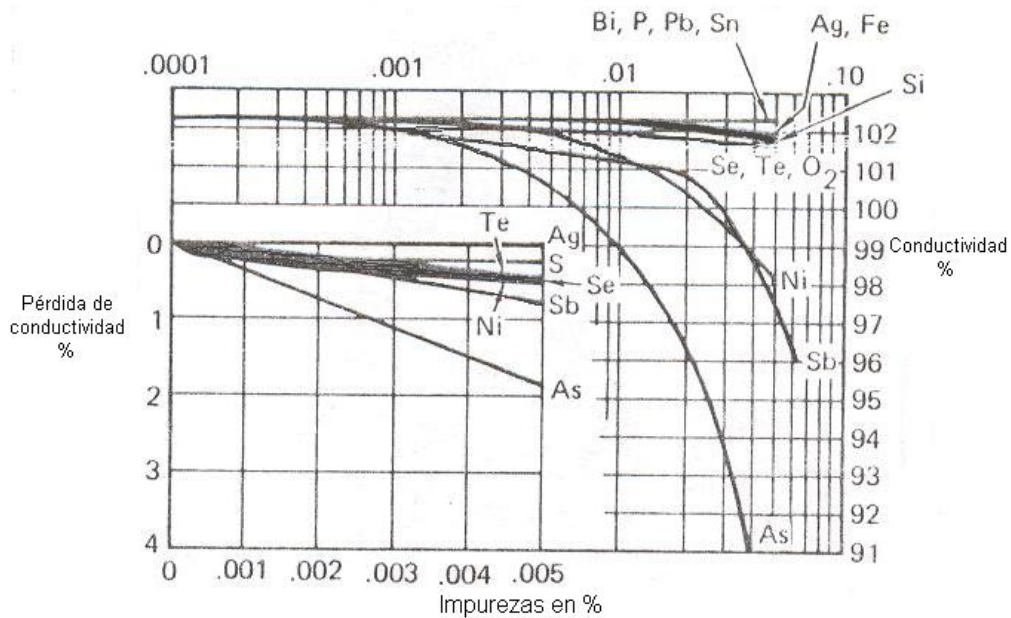
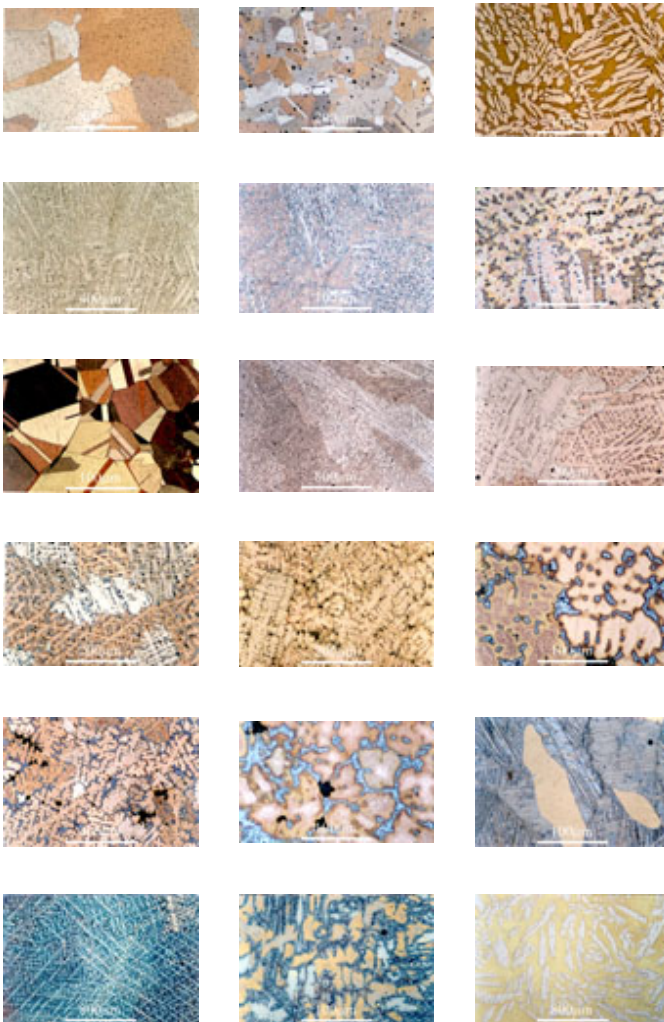


Figura 2.10. Decremento de la conductividad por el incremento en el contenido de impurezas. El hierro es probablemente la impureza más común encontrada en las aleaciones de cobre debido a que mucho del equipo usado en la producción del metal es de acero. Acero suelto como pernos, puede caer fácilmente y generar fragmentos de este material en la materia prima.

²² Tomado de J. Howard Mendenhall. Understanding copper alloys; the manufacture and use of copper and copper alloy sheet and strip. New York Wiley, 1980, p. 63.

Capítulo 3

Recubrimientos de Zinc por vía Termoquímica. Propiedades y Aplicaciones.



3.1 Difusión

3.2 Estructura de los revestimientos de zinc

3.3 Revestimientos de zinc en mezclas de polvos

3.3.1 Revestimientos por difusión de zinc por el método de vapor de fase (Sherardizado).

3.3.2 Las mezclas de polvos

3.3.3 El efecto de la composición química de aceros en el espesor y estructura de los revestimientos de zinc

3.3.4 El efecto de la temperatura y duración del proceso de revestimiento con zinc, en el espesor, estructura y propiedades

3.3.5 La tecnología del revestimiento de zinc por el método Sherardizado.

✓ 3.1 Difusión

Los átomos en los estados de agregación gaseoso, líquido y sólido están en constante movimiento a temperaturas diferentes al cero absoluto. La intensidad del movimiento depende en gran medida del estado de agregación y de la temperatura. En el estado gaseoso las fuerzas de atracción entre los átomos o moléculas son tan débiles que las moléculas individuales de gas no se encuentran restringidas en su movimiento. Los átomos en el estado líquido están restringidos en su movimiento debido a la presencia de fuerzas intermoleculares. En los materiales sólidos, la intensidad del movimiento permitido a los átomos individuales es más limitada que en el estado líquido. En todos los estados de agregación la cantidad de movimiento atómico o molecular se incrementa con el aumento de la temperatura.

La difusión involucra la migración de átomos. Es un proceso activado térmicamente que depende en algunos casos de la existencia de composiciones químicas o gradientes de concentración.

El proceso de difusión debe ser dividido en dos tipos: estado estacionario y no estacionario. Un proceso de estado estacionario es el que ocurre a velocidad constante, esto es, cuando el proceso inicia, el número de átomos cruzando una interfase dada es constante con el tiempo. Un estado de difusión no estacionario es un proceso dependiente del tiempo en el cual la velocidad de difusión es una función del tiempo. Ambos tipos se describen con las leyes de difusión de Fick.

Primera ley de Fick.

Una relación cuantitativa del gradiente de concentración y de la cantidad de materia transportada por difusión se expresa por la primera ley de Fick:

$$dm = -D \frac{dc}{dx} A dt$$

donde dm es el número de gramos de metal que cruza un plano perpendicular a la dirección de difusión, D es un coeficiente de difusión cuyo valor depende del metal que se está considerando, A es el área en cm^2 del plano a través del cual tiene lugar la difusión y dt es el

tiempo en segundos durante el cual ocurre la difusión, x está expresada en centímetros y c en gramos/cm³. Esta ley provee información útil concerniente a la dirección y a la velocidad de difusión. Los átomos difunden desde una región de alta concentración a una de baja concentración.

Como resultado de la energía térmica, todos los átomos están constantemente vibrando alrededor de su posición de equilibrio en la red, aumentando la amplitud de las vibraciones con la temperatura. La energía asociada a estas vibraciones térmicas es suficiente para hacer que en condiciones apropiadas, un átomo salte abandonando la posición que ocupaba en la red. Evidentemente, la temperatura es un factor importante que determina la posibilidad de que ocurra el salto, otro factor es la barrera que el átomo ha de vencer en el momento de saltar, esta barrera que se opone a la difusión se ve reforzada no sólo por las fuerzas de la cohesión atómica, que tienden a mantener a cada átomo en la posición que ocupa en la red, sino también por el problema físico de abrirse paso entre átomos vecinos conglomerados con mucha compacidad. La difusión tiene lugar a través de imperfecciones de la red, mediante mecanismos para los cuales la barrera de energía es pequeña.

Mecanismos de Difusión.

Se sabe que existe un movimiento aleatorio de átomos en una sustancia pura. Todos los átomos tienen asignada una posición en la red cristalina y aunque ellos permanezcan allí o no, debe haber un intercambio entre un átomo en una posición y un átomo en la vecindad del sitio. El método más simple para explicar la difusión es llamado el mecanismo de intercambio directo (figura 3.1a) en el cual, el átomo 1 se mueve a la derecha mientras el átomo 2 se mueve a la izquierda y los dos átomos intercambian sus posiciones. El mecanismo de intercambio directo requiere gran cantidad de átomos sustitucionales para comprimir los átomos unos con otros mientras intercambian lugares y este proceso involucra una gran cantidad de energía de deformación al distorsionar la red mientras los átomos se trasladan, esta energía cuesta mucho como para considerar práctico el mecanismo de intercambio directo.

Otro posible mecanismo para la difusión es el mecanismo intersticial (figura 3.1b), en este tipo de difusión los átomos sustitucionales se mueven a través de la red al ocupar posiciones

intersticiales sucesivas. Dado que estas posiciones son más pequeñas que los sitios sustitucionales de la red, se requiere de gran cantidad de energía, éste mecanismo no es muy factible para una gran cantidad de átomos, pero representa la trayectoria seguida en la difusión de elementos de aleación intersticiales como lo es el carbono en hierro.

El mecanismo de difusión “anillo Zener” evita el problema de tener un compactamiento de átomos al pasar de una posición a otra o el amontonamiento en las posiciones intersticiales. Este mecanismo propone que un anillo de átomos se enganchan en un cambio cooperativo como lo muestra la figura 3.1c. El proceso requiere de un alto grado de cooperación entre los átomos vecinos, pero no involucra una gran cantidad de energía de deformación [10].

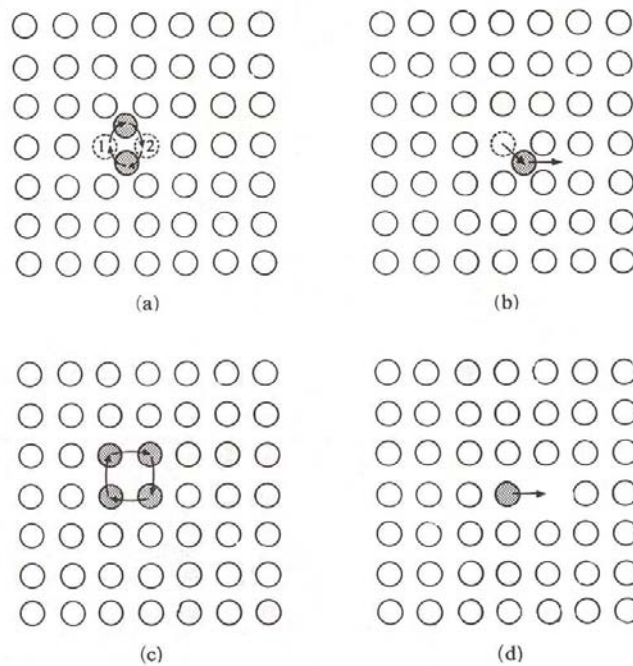


Figura 3.1. Mecanismos de difusión. (a) Mecanismo de cambio directo, (b) Mecanismo intersticial, (c) Mecanismo de anillo Zener y (d) Mecanismo de sitios vacantes. (Tomado de Marc H. Richman. An Introduction to the Science of Metals. Blaisdell Publishing Company, 1969).

Otro mecanismo para la difusión de átomos a través de la red es el mecanismo de sitios vacantes (figura 3.1d). Los sitios vacantes existen en equilibrio térmico en la red cristalina a cualquier temperatura por encima del cero absoluto, si un átomo se localiza adyacente a un

sitio de una vacante de la red, puede fácilmente migrar a la vacante y ocupar ese sitio, de esta forma los átomos se mueven en una dirección mientras que las vacantes se “mueven” en la dirección opuesta. La vacante promedio tiene sólo una vida limitada en el metal, ya que las vacantes se están creando y destruyendo continuamente en las superficies, en los límites de grano y en las posiciones interiores adecuadas, tales como las dislocaciones.

El mecanismo de vacantes es el único que puede explicar el efecto Kirkendall, que se ilustra en la figura 3.2. Mientras los átomos de zinc se mueven a la izquierda, causan un movimiento de vacantes a la derecha, varias de estas vacantes son utilizadas para la difusión de átomos de cobre hacia la derecha, pero como el zinc difunde más rápido que el cobre, existe un movimiento de vacantes hacia la derecha, al mismo tiempo existe un incremento en el número de átomos hacia la izquierda.

Aunque se supone que la auto difusión en los metales ocurre casi siempre por el mecanismo de vacantes, en algunos casos es posible que se hallen implicados, parcial o totalmente, átomos intersticiales. Además de la difusión en el interior de la red cristalina que se conoce con el nombre de *difusión de volumen*, es posible estudiar la *difusión en los límites de grano* y la *difusión de superficie*. Los límites de grano ordinarios son zonas de imperfección pronunciada en la estructura cristalina y por tanto, la difusión puede ocurrir en ésta zona más rápidamente que en el interior del propio grano. Los átomos de la superficie de un metal están sólo débilmente enlazados a una posición determinada de la red por lo que la difusión superficial es incluso más rápida que la que tiene lugar en los límites de grano.

Aún cuando las velocidades específicas de la difusión superficial y en los límites de grano son mucho mayores que las de la difusión de volumen, su contribución real al proceso de difusión total es normalmente escasa, a causa del pequeño número de átomos existentes en las zonas donde se producen [10].

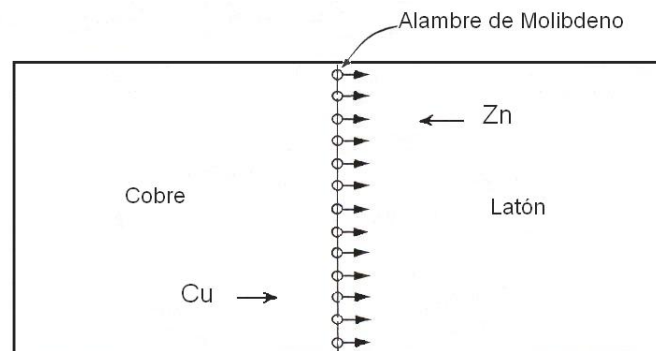


Figura 3.2. El experimento de Kirkendall: en un par de difusión de cobre y latón. Se inserta un alambre de molibdeno inerte en la interfase. Después de un periodo de difusión de los átomos de cobre hacia el espécimen de latón y de los átomos de zinc hacia el espécimen de cobre, se encontró que las marcas se movieron hacia el final del espécimen de latón del par. Esto indica que la difusión de átomos de zinc hacia la izquierda ocurre a una velocidad más rápida que la difusión de los átomos de cobre hacia la derecha (Tomado de Marc H. Richman. An Introduction to the Science of Metals. Blaisdell Publishing Company, 1969).

Segunda ley de Fick.

La primera ley de Fick no tiene una forma apropiada para su aplicación a ciertos problemas como por ejemplo, la difusión del carbono en la superficie del acero. El gradiente de concentración en un punto específico de la ruta de difusión cambia con el tiempo t . Esta condición transitoria es representada por una ecuación diferencial de segundo orden que se conoce como la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_x}{\partial x} \right)$$

En muchos problemas prácticos puede suponerse que D es independiente de c , lo cual nos conduce a una versión simplificada de la ecuación anterior:

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2}$$

La figura 3.3 muestra una aplicación común de la ecuación simplificada, la difusión de un material hacia el interior de un sólido semi-infinito mientras que la concentración en la superficie de la especie difusora c_s permanece constante. Dos ejemplos de este sistema serían la aplicación de un revestimiento metálico sobre otro metal y la saturación de materiales con gases atmosféricos reactivos. La solución de esta ecuación diferencial con las condiciones

de fronteras dadas es:
$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

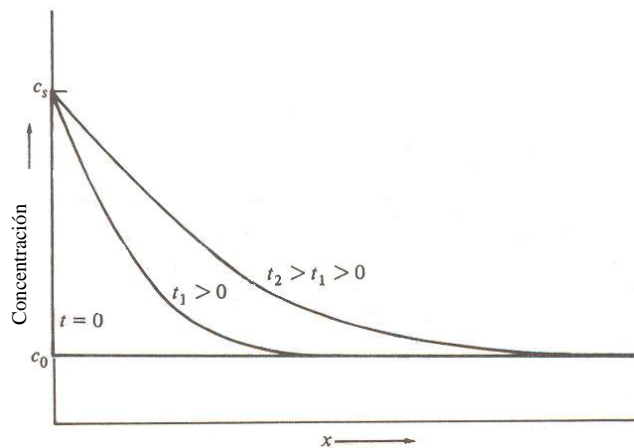


Figura 3.3. Solución de la segunda ley de Fick para el caso de un sólido semi-infinito; concentración superficial constante de la especie difusora c_s ; concentración volumétrica inicial c_0 , y coeficiente de difusión constante D (Tomado de James F. Shackelford. Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1992).

Donde c_0 es la concentración volumétrica inicial de la especie difusora y erf se refiere a la *función de error Gaussiana*, cuyos valores se encuentran en tablas matemáticas. Una consecuencia de éste análisis es que el resultado de la ecuación anterior permite que todos los perfiles de difusión de la figura 3.3 pueden dibujarse en una sola gráfica maestra (figura 3.4). Esta gráfica permite una determinación rápida del tiempo necesario para que ocurra una saturación relativa del sólido en función de x , D y t .

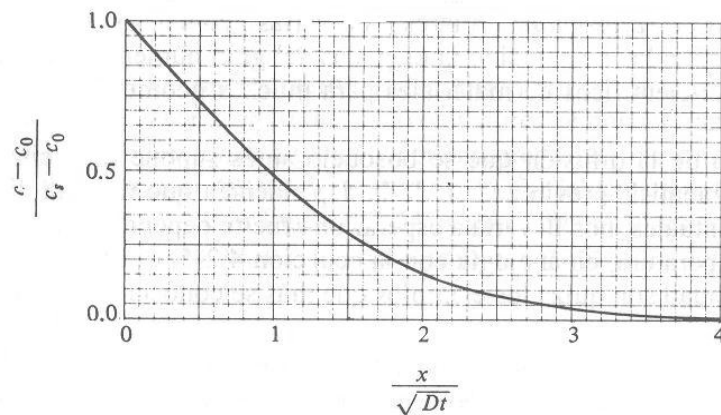


Figura 3.4. Gráfica maestra que resume todos los resultados de difusión de la figura anterior en una sola curva (Tomado de James F. Shackelford. Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1992).

Los datos de difusividad son quizá los ejemplos que más se conocen de una ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{\frac{-q}{kT}}$$

donde D_0 es una constante y q la energía de activación para el movimiento de defectos, lo que da lugar a la difusión intersticial. Es más frecuente tabular los datos de difusividad en función de cantidades molares, esto es, una energía de activación Q por mol de la especie difusora:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

donde R es la constante universal de los gases. La figura 3.5 muestra una gráfica de Arrhenius de la difusividad del carbono en el $\alpha - Fe$ sobre un intervalo de temperaturas. La figura 3.6 muestra datos de difusividad para varios sistemas metálicos y la tabla 3.1 da los parámetros de Arrhenius para esos datos. Se observa que el C puede difundirse mediante el mecanismo de intersticialidad a través de Fe bcc con mayor facilidad que a través del Fe fcc ($Q_{bcc} < Q_{fcc}$ en la tabla 3.1). La mayor apertura de la estructura bcc hace que esto sea posible [11].

Revestimientos de Zinc

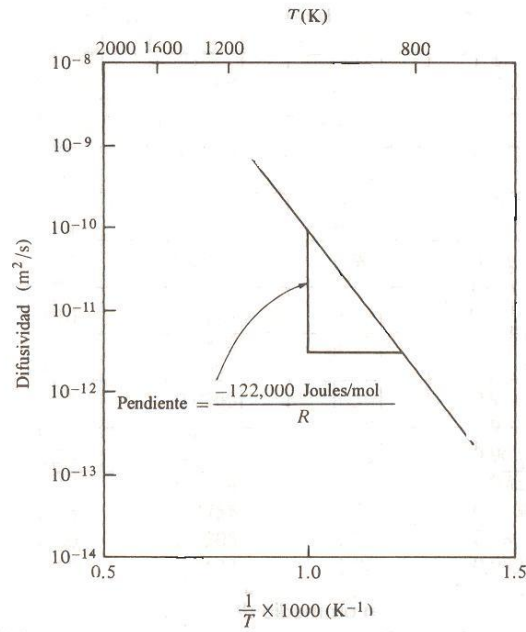


Figura 3.5. Gráfica de Arrhenius de la difusividad del carbono en hierro α sobre un intervalo de temperaturas (Tomado de James F. Shackelford. Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1992).

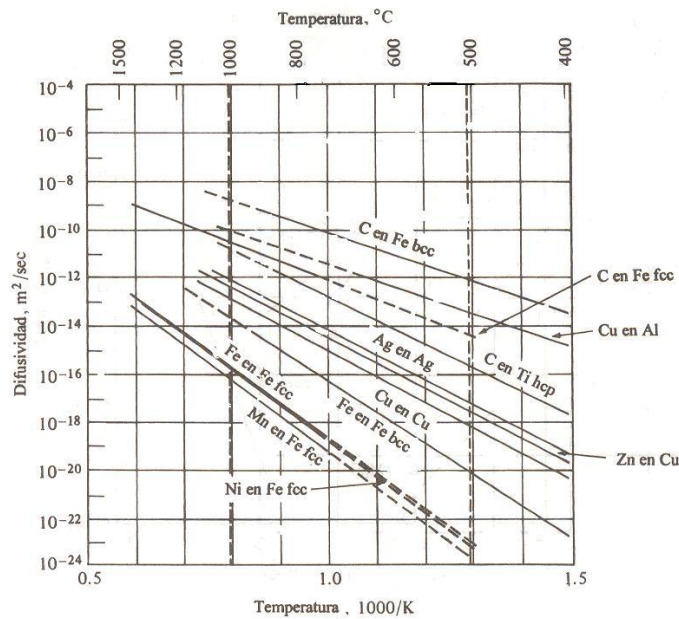


Figura 3.6. Gráfica de Arrhenius de datos de difusividad para diversos sistemas metálicos (Tomado de James F. Shackelford. Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1992).

Sustancia disuelta	Solvente	$D_0(m^2 / s)$	$Q(kJ / mol)$	$Q(kcal / mol)$
Carbono	Hierro fcc	20×10^{-6}	142	34.0
Carbono	Hierro bcc	220×10^{-6}	122	29.3
Hierro	Hierro fcc	22×10^{-6}	268	64.0
Hierro	Hierro bcc	200×10^{-6}	240	57.5
Níquel	Hierro fcc	77×10^{-6}	280	67.0
Manganeso	Hierro fcc	35×10^{-6}	282	67.5
Zinc	Cobre	34×10^{-6}	191	45.6
Cobre	Aluminio	15×10^{-6}	126	30.2
Cobre	Cobre	20×10^{-6}	197	47.1
Plata	Plata	40×10^{-6}	184	44.1
Carbono	Titanio hcp	511×10^{-6}	182	43.5

Tabla 3.1. Datos de difusividad para varios sistemas metálicos (Tomado de James F. Shackelford. Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1992).

✓ 3.2 Estructura de los revestimientos de zinc

El método utilizado para producir los revestimientos de zinc es el principal factor que determina su estructura y propiedades. La microestructura del revestimiento de zinc obtenido por el método electrolítico se muestra en la figura 3.7. Se observa una frontera bien definida entre la base de acero y la capa de zinc, i.e. en este método no se forman aleaciones entre el metal base (acero) y el revestimiento, dado que el proceso toma lugar a una temperatura no lo suficientemente alta para una difusión intensa y el mecanismo de depositación del zinc es diferente al de procesos a los que acompañan fenómenos de difusión.

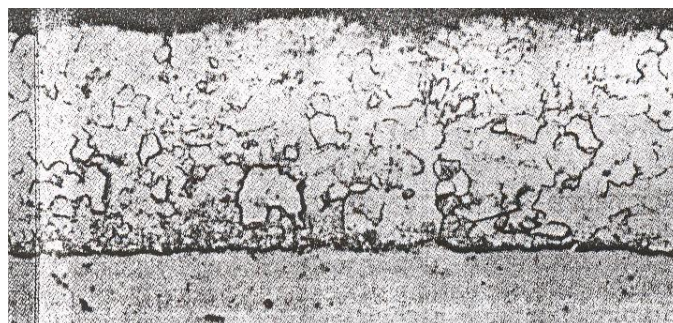


Figura 3.7. Microestructura del zinc obtenida por método electrolítico a 300x (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

Un revestimiento de zinc depositado por el método electrolítico es frecuentemente poroso y es más uniforme en espesor en superficies planas que en esquinas o en superficies convexas.

La estructura del revestimiento de zinc obtenido por rociado o proyección térmica (spraying) es una reminiscencia de la estructura de revestimiento electrolítico. Esta también consiste en una capa de zinc separada de la base de acero por una frontera bien diferenciada. En este proceso tampoco se forman compuestos intermetálicos en el revestimiento.

Un revestimiento depositado en una sola capa mediante proyección térmica es altamente poroso y es por ello que usualmente son depositadas varias capas. La porosidad decrece apreciablemente con el incremento en el número de capas.

Los revestimientos por difusión de zinc difieren considerablemente en su estructura de los revestimientos electrolítico y de rociado térmico (spraying). La estructura de esos revestimientos obtenidos de zinc fundido han sido estudiados por muchos investigadores.

La figura 3.8 muestra la micro estructura de un revestimiento por difusión de zinc (galvanizado por inmersión en caliente) obtenido en zinc fundido. Se observa que el revestimiento consiste de muchas capas sucesivas y el orden en que están acomodadas corresponde exactamente al diagrama de fase del sistema hierro-zinc a lo largo de la línea correspondiente a la temperatura de galvanizado. La zona de transición de la base del metal a la capa de revestimiento es la zona de fase α (solución sólida de zinc en hierro α). Si los revestimientos de zinc son atacados con nital (solución de alcohol y ácido nítrico) al 3%, la solución sólida α aparece en la forma de una capa blanquizca. Si las microsecciones son sometidas a un mayor ataque, las características de la microestructura del metal base se observan en la región de la capa blanca. Directamente en la base del metal está la fase Γ en la forma de zonas oscuras estrechas. Esta contiene de 21% a 28% de Fe y suministra el hierro para el proceso de difusión. Posteriormente viene una capa de fase δ_1 con un contenido de hierro de 7% a 11.5% de Fe en la que existen dos zonas, una que se encuentra junto a la fase Γ que toma la forma de una capa compacta que no revela ninguna estructura y una capa con una estructura de columna claramente definida. La fase ξ , que contiene de 6% a 6.2 % Fe que sigue a la fase δ_1 generalmente tiene una estructura de columnas y su

frontera con la fase δ_1 tiene una forma tenue dentada. Algunas veces la fase ξ tiene la forma de ramas divergentes (figura 3.9). Los cristales individuales de la fase ξ se disuelven en la capa exterior de zinc puro (la fase η). La capa más externa η consiste de casi únicamente zinc puro con sólo 0.003% Fe. Si los cristales ξ entran en la fase η el promedio de hierro contenido en la capa exterior es considerablemente alto.

En la figura 3.8 se observa claramente que existe un rango amplio de componentes estructurales en el revestimiento, pero el espesor de las fases individuales cambia considerablemente si se añade aluminio al baño de zinc fundido. Con una adición de 0.04% Al (Figura 3.8b) una gran parte del revestimiento consiste de las fases Γ , δ_1 y ξ ; con una adición de 0.12% Al (Figura 3.8a) estas fases están menos desarrolladas y una gran parte del revestimiento consiste de casi únicamente zinc puro (fase η). Esto es natural, dado que la adición de aluminio al zinc fundido provoca un retardo en el proceso que involucra la formación de aleaciones hierro-zinc.

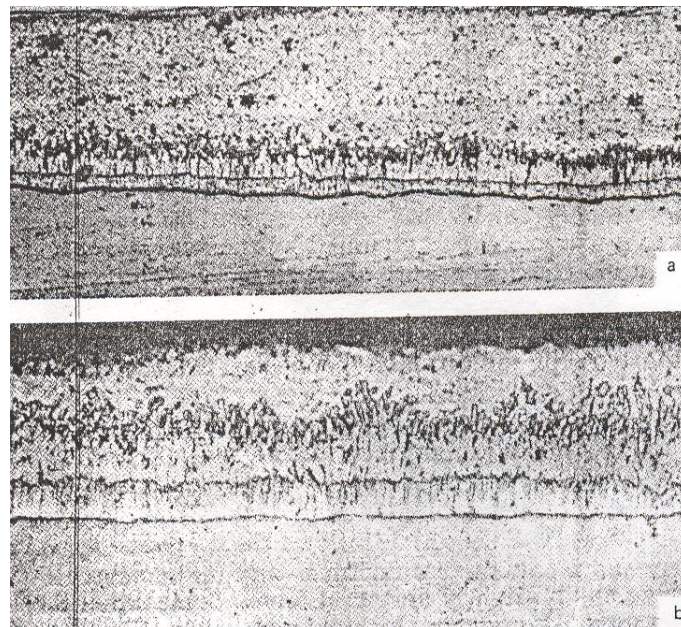


Figura 3.8. Microestructura de un revestimiento por difusión de zinc obtenido en zinc fundido con adición de aluminio (a 200x), a) 0.12% Al, b) 0.04% Al (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

Así pues, los revestimientos obtenidos por difusión de zinc consisten de varias fases hierro-zinc y de una capa de casi únicamente zinc puro. El espesor total de las capas de fases hierro-zinc depende del tiempo transcurrido por el objeto en el zinc fundido así como de la temperatura y la composición del metal fundido. El espesor de la capa de zinc puro está determinado por la velocidad a la cual el objeto es extraído desde el metal fundido y de la temperatura del zinc líquido.

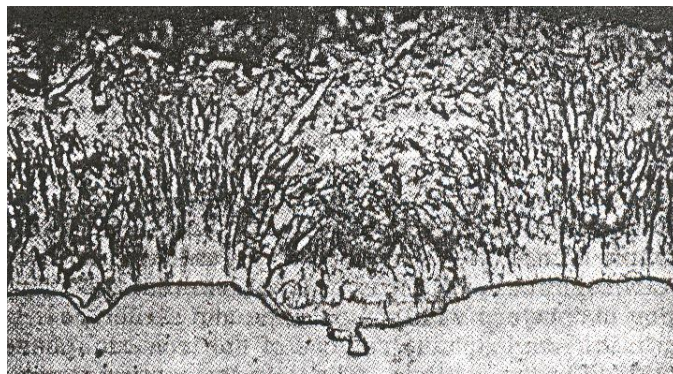


Figura 3.9. Microestructura de un revestimiento por difusión de zinc obtenido por el método de galvanizado por inmersión en caliente (líquido) a 200x (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

Aunque la mayoría de los investigadores mantienen el mismo punto de vista sobre las estructuras de los revestimientos por difusión de zinc obtenidos en zinc fundido (método líquido), las observaciones de estructuras de revestimientos por difusión de zinc obtenidos por el método de vapor de fase (Sherardizado) difieren. Por un análisis de difracción de rayos X, Gakman²³ encontró que los revestimientos por difusión de zinc obtenidos por el método de vapor de fase a 380 – 400°C consisten en fases Γ y δ_1 . En su opinión, los revestimientos superiores a 1 μm de espesor consisten enteramente de fase Γ . Adicionalmente, él también encontró un incremento en los parámetros de la red de hierro- α , lo que indica difusión parcial de zinc en los cristales del hierro- α .

²³ E. L. Gakman. Technology of transport engineering. Rusia 1956.

Mientras investigaban revestimientos por difusión de zinc obtenidos por el método de vapor de fase a 400 – 600°C por métodos microscópico, químico y electroquímico, Zilberfarb y Prikhodko²⁴ llegaron a la conclusión de que su estructura consiste en gran parte de fase δ_1 , adyacente a una capa delgada de fase Γ . En su opinión, la fase ξ (si llega a existir en el revestimiento) se encuentra solamente en forma de inclusiones aisladas.

Por medio de investigaciones metalográficas, Katz²⁵ también ha observado que la estructura de los revestimientos obtenidos por difusión de zinc obtenidos a 530 – 600°C consisten casi únicamente de las fases δ_1 y Γ . Como siempre, los cristales de la fase ξ fueron observados en los revestimientos formados a 420°C.

Extensas investigaciones de la estructura y propiedades de los revestimientos por difusión de zinc obtenidos por el método de vapor de fase por mezcla de polvos (Sherardizado) fueron asimismo llevados a cabo por Buzdakov, Goncharevskii, Shchesno y Khitrik²⁶. Ellos establecieron que dichos revestimientos contienen muchas capas y consisten de una serie de aleaciones de hierro-zinc, concordantes con el diagrama de fase del sistema hierro-zinc. Buzdakov, quien investigó la estructura de los revestimientos por difusión de zinc por métodos metalográfico, químico, electroquímico y de difracción de rayos X, llegó a la conclusión de que las capas con composición y estructura correspondiente a regiones de fase simple del diagrama de fase hierro-zinc se forman en el revestimiento. Por ello, en los revestimientos formados a 300°C, él sólo observó las fases α y Γ , mientras las fases $\alpha, \Gamma, \delta_1, \xi$ y η fueron observadas en los revestimientos formados a la temperatura entre 460 y 540°C.

En el trabajo realizado por Goncharevskii, bajo las bases metalográfica y de análisis químico de capa por capa, fue establecido que la capa más exterior del revestimiento tiene una estructura granular y representa una mezcla de las fases δ_1 y ξ . Posteriormente, sigue una capa de fase δ_1 con su estructura de columnas característica. Mas cerca del metal base

²⁴ M. I. Zilberfarb, L. N. Prikhodko. *Metallic coatings in chemical engineering*. Moscú 1959.

²⁵ W. Katz: *Stahl und Eisen*. Alemania 1955.

²⁶ M. S. Goncharevskii, L. P. Shchesno, I. S. Khitrik. *Tube production*. Rusia 1963.

existe una capa no uniforme estrecha de fase Γ . Finalmente, la capa de transición de la fase Γ hacia el metal base es una capa de solución sólida α de zinc en hierro. Como antes, se observa que la temperatura a la cual la difusión de zinc del revestimiento ocurre, tiene un efecto importante en la estructura del revestimiento. Más aún, Goncharevskii mostró que la estructura y proporciones de las fases en el revestimiento de zinc son también afectados por la concentración del material activo (polvo azul) en la mezcla de difusión.

Por lo tanto, los revestimientos por difusión de zinc obtenidos por el método de vapor de fase con mezclas de polvos (Sherardizado) dependen en alto grado de la temperatura del proceso de saturación por difusión. En las capas finales correspondientes a regiones de fase simple del diagrama de fase hierro-zinc forman, dependiendo de la temperatura, una u otra fase.

Usualmente un revestimiento no de zinc metálico sino de aleaciones de hierro-zinc se forma con el método de vapor de fase. En particular, a la temperatura a la cual el proceso industrial es llevado a cabo (480°C), el revestimiento consiste principalmente de una delgada capa de fase Γ y de una capa uniforme de fase δ_1 .

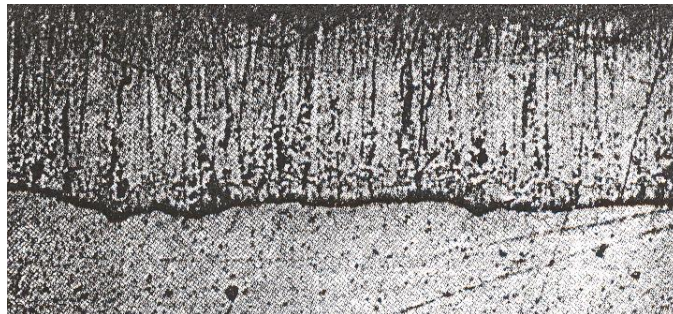


Figura 3.10. Microestructura de un revestimiento por difusión de zinc obtenido por el método de vapor de fase a 200x (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

La microestructura de un revestimiento obtenida por el método de vapor de fase se muestra en la figura 3.10. El revestimiento consiste de una capa compacta uniforme de fase δ_1 adyacente a una capa delgada de fase Γ . En contraste a la fase δ_1 de un revestimiento de zinc obtenido por galvanizado la fase δ_1 del revestimiento obtenido por Sherardizado no revela dos zonas del ataque y su estructura tiene una más clara forma de columnas.

La estructura y propiedades de los revestimientos de zinc obtenidos por el método de gas han sido investigados por Naidich²⁷, el proceso se lleva a cabo entre 600°C a 900°C con un tiempo de proceso de 4 horas. Ácido Clorhídrico, Nitrógeno y Amoniacó fueron usados en el medio gaseoso. Por metalografía y análisis químico así como por mediciones de micro dureza fue establecido que la estructura del revestimiento de zinc obtenido de la fase de gas consiste de una solución sólida α de zinc en hierro y una capa de fase Γ .

B.K. Prasad [31] en su investigación trata sobre la influencia de la duración del tratamiento térmico en la respuesta a la resistencia al desgaste de aleaciones basadas en zinc. Se realizaron pruebas de desgaste por deslizamiento empleando lubricantes a una presión, velocidad y distancia determinadas, para una aleación 27.5% Al, 2.5% Cu, 0.03% Mg y el resto Zn. Las probetas tratadas térmicamente presentaron menos resistencia y dureza pero mayor elongación que las no tratadas térmicamente. El nivel de desgaste decrece con el aumento en la duración en el tiempo de tratamiento térmico, lo mismo sucede con el esfuerzo tensil y la dureza y llegan a estabilizarse después de cierto periodo de tiempo mientras que la elongación presenta una tendencia inversa. Los mejores resultados se presentan en tratamientos con duración de 8 horas. Para mayores tiempos de tratamiento térmico se presentan mayores daños superficiales y mayor número de grietas en el interior.

Dr. C. A. Smith [36] realiza una comparación entre diversos métodos, encontrando que la continuidad y uniformidad de la capa de recubrimiento es muy buena aún en geometrías complejas para el caso del Sherardizado y se obtienen resultados limitados para el caso del electrozincado, por otro lado para el caso de rociado térmico y pintado depende mucho del operario. El espesor de la capa obtenida para el caso del Sherardizado varía desde 15 μm hasta 40 μm , para el galvanizado en caliente varía desde 45 hasta 125 μm , para el electrozincado desde 2 hasta 25 μm , para el caso de la proyección térmica depende del operario y puede variar desde 100 hasta 200 μm , la pintura alcanza los 40 μm .

²⁷ I. M. Naidich. Protection of metals against corrosion. Rusia 1950.

La maquinabilidad y las propiedades mecánicas también varían en cada caso, por ejemplo cuando se aplican cargas muy elevadas la capa se puede quebrar para el caso del Sherardizado, aunque presenta excelente resistencia a la abrasión y presenta la mayor dureza de todos los recubrimientos del zinc, para el caso del galvanizado en caliente se tiene una capa quebradiza para el caso de esfuerzos de flexión, para el caso del electrozincado y proyección térmica generalmente los trabajos mecánicos se llevan a cabo antes de proceso de protección y las piezas pintadas muestran escasa resistencia a la abrasión.

Posterior al tratamiento térmico, las piezas sherardizadas pueden ser pintadas, cromadas o fosfatadas, las piezas galvanizadas en caliente requieren de un tratamiento previo a la pintura por el ataque corrosivo si se almacenan al igual que las piezas sometidas a electrozincado, las piezas sometidas a proyección térmicas son excelentes para el proceso de pintado.

Los procesos de electrozincado, proyección térmica y Sherardizado están limitados por el tamaño de los contenedores, no así los procesos de proyección térmica y pintura.

S.C. Sharma, B.M. Girish, D.R. Somashekar, B.M. Satish, Rathnakar Kamath [39] realizaron una investigación sobre el comportamiento al desgaste no lubricado de una aleación de zinc aluminio ZA-27 (ASTM B669-82) con refuerzos de partículas de zirconia con tamaño de 30 a 50 [mm]. La aleación ZA-27 se calienta hasta la temperatura de fusión, se deja enfriar hasta que llega al estado semisólido (440°C), que es cuando las partículas precalentadas de zirconia se introducen a la mezcla, se aumenta la temperatura a 500°C y se llega a la homogeneización de la mezcla y se enfría aplicando alta presión. Para las pruebas de desgaste se emplea un disco de acero EN24 (ASTM A29M-4340) con una composición química de porcentaje en peso de 0.45 C, 0.35 Si, 0.70 Mn, 1.40 Cr, 0.35 Mo, 1.80 Ni, 0.05 S y 0.05 P. Las cargas empleadas fueron de 20 a 120 [N] en pasos de 20 [N] con una velocidad de deslizamiento de 1.86 m/s, las distancia de deslizamiento va desde 0.5 hasta 2.5km. Las aleaciones con partículas de zirconia presentan una mejor resistencia al desgaste, también depende de la cantidad de partículas en la aleación, entre mayor sea el porcentaje de partículas, menor el rango de desgaste. A altas cargas se presenta desgaste plástico y a bajas cargas, desgaste abrasivo.

T. Savaskan, G. Pürçek, S. Murphy [40] indican el comportamiento bajo desgaste con lubricación producido en varias aleaciones basadas en Zn y bronce SAE 660 como material de referencia, fue investigado bajo cargas estáticas y dinámicas. Todas las aleaciones basadas en Zn tienen mejores resistencias al desgaste que la aleación de referencia, dentro de las aleaciones de Zn, aquellas basadas en fase monotéctica tienen mejores resultados que las basadas en eutécticos y los mejores resultados bajo cargas estáticas y dinámicas se encontraron con la aleación ZnAl40Cu2Si1.

G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, E. Pavlidou, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis, D. Tsipas [41] estudiaron la estructura de recubrimientos de Zn formados por el método de cementación a 250, 350, 380, 400 y 450°C con un microscopio de barrido electrónico, difracción de rayos X y medición de microdureza. Se enfatiza que los recubrimientos constan de dos capas diferentes $\Gamma - Fe_{11}Zn_{40}$ y $\delta - FeZn_{10}$ que forman parte del diagrama de fases Fe-Zn. También se detectaron inclusiones de Fe y Zn generalmente en las mismas proporciones. El espesor de la capa de recubrimiento a 400°C y 450°C es una función de $t^{1/2}$, donde t es el tiempo de calentamiento, la microestructura es similar en ambos casos, es decir, para el método de cementación y el de galvanizado por inmersión en caliente, pero la microdureza para el método por cementación es más alta que la que se obtiene por el método de galvanizado por inmersión en caliente, lo que conlleva a que las probetas tratadas con el método de cementación tienen mayor resistencia al desgaste. Si el proceso de cementación se realiza a por lo menos 400°C se tiene una buena calidad.

✓ 3.3 Revestimientos de zinc en mezclas de polvos

3.3.1. Revestimientos por difusión de zinc por el método de vapor de fase (Sherardizado).

El Sherardizado es un proceso físico-químico bastante complejo, en este método el metal de difusión es transferido a la superficie cuando el metal (zinc) es calentado. La dependencia de la presión de vapor del zinc sobre la temperatura de volatilización se muestra en la figura 3.11. La saturación de la fase vapor puede ser realizada por métodos de contacto o por

métodos de no contacto. En el primer caso la volatilización del zinc ocurre en la zona de reacción en directa proximidad al punto de contacto del polvo de zinc con la superficie tratada. En el segundo caso ésta ocurre a alguna distancia de la superficie tratada.

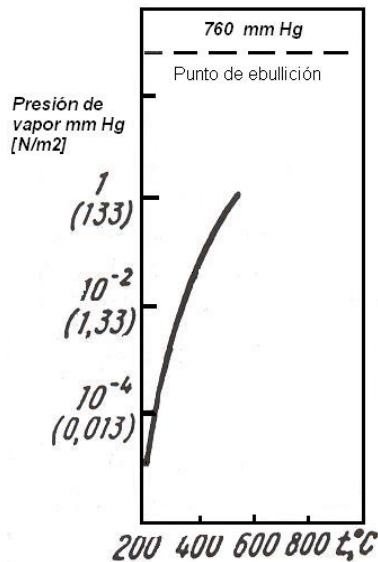


Figura 3.11. Presión de vapor del zinc como función de la temperatura de volatilización (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

Para obtener una superficie de alta calidad en el artículo es indispensable usar un método de no contacto, aunque la profundidad de saturación es menor. El vacío no siempre es esencial. En la superficie de artículos de acero los revestimientos por difusión de zinc en mezclas de polvos dan un revestimiento en la forma de aleaciones de hierro-zinc con concentración variable, la cual es rica en zinc pero difiere grandemente del zinc metálico en sus propiedades. Como se ve del diagrama de fase hierro-zinc, las estructuras obtenidas solo pueden llegar a existir donde las transformaciones ocurren como resultado de un enfriamiento lento a partir de una temperatura por encima del punto de saturación, i.e. 623°C.

La disposición de las capas obtenidas y su estructura empleando una temperatura de 450°C a 500°C muestran secciones atacadas con 3% de solución de ácido nítrico en alcohol etílico. La fase de transición desde el metal base (acero) a la capa de revestimiento es la fase α (una solución sólida de zinc en hierro α o ferrita de zinc, con un contenido máximo de zinc de alrededor de 10% o 6% a temperatura ambiente). La ferrita de zinc se muestra en la

figura 3.12, donde toma la forma de una banda iluminada en la estructura del metal base. Esta capa debe contener la fase Γ , la cual aparece en la forma de segregaciones finas dispersas cuando el revestimiento es enfriado a la temperatura ambiente e incrementa la dureza de la fase α a través de endurecimiento por dispersión.

La fase Γ es un compuesto intermetálico y puede contener más de 28% de Fe. Esta fase esta rodeada por un lado, por una solución sólida de zinc en hierro (fase α) y por el otro, por la fase δ_1 . La estructura de un revestimiento de zinc con un alto desarrollo de la fase Γ se observa en la figura 3.13.

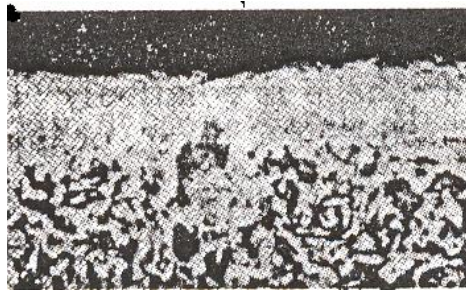


Figura 3.12. Microestructura de acero revestido con zinc: fase zinc ferrita α (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

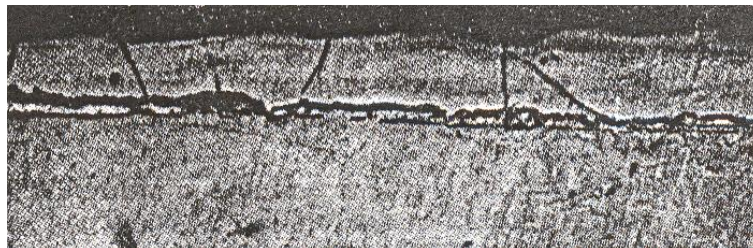


Figura 3.13. Microestructura de acero revestido con zinc: fase zinc ferrita α (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

La fase δ_1 es también un compuesto intermetálico con un contenido de hierro de 7% a 11.5%. A pesar de su alta microdureza, la fase δ_1 es relativamente dúctil. En los revestimientos de zinc obtenidos desde 500°C hasta 540°C la fase δ_1 tiene una estructura de columnas claramente definida (figura 3.14).

Cuando las aleaciones hierro-zinc contienen aproximadamente 94% de Zn, un nuevo componente estructural, la fase ξ , aparece. A pesar de su comparativamente baja microdureza, esta fase es muy frágil y es muy evidente debido a su estructura monoclnica. La fase ξ está rodeada por la fase δ_1 y difiere poco de la anterior en su estructura, excepto que la fase δ_1 tiene una distintiva estructura de columnas. La fase η que esta presente en los revestimientos de zinc obtenidos en zinc fundido, es difícilmente encontrada en revestimientos obtenidos por el método de difusión de zinc.



Figura 3.14. Microestructura de un revestimiento por difusión de zinc sobre acero con fase δ_1 que posee una estructura columnar a 200x (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

Una estructura típica de los revestimientos por difusión de zinc obtenidos por el método de Sherardizado (galvanizado por difusión) a 500°C se muestra en la figura 3.15. La estructura ferrítico-perlítica del metal base (acero) gradualmente cambia en una más brillante zona de ataque, i.e. ferrita de zinc (fase α) y es seguida por una banda oscura de componente intermetálico Fe_5Zn_{21} (fase Γ). La fase δ_1 que sigue a la fase Γ , tiene una distintiva estructura de columnas. En la superficie del revestimiento existe un compuesto intermetálico $FeZn_{13}$, i.e. la fase ξ .

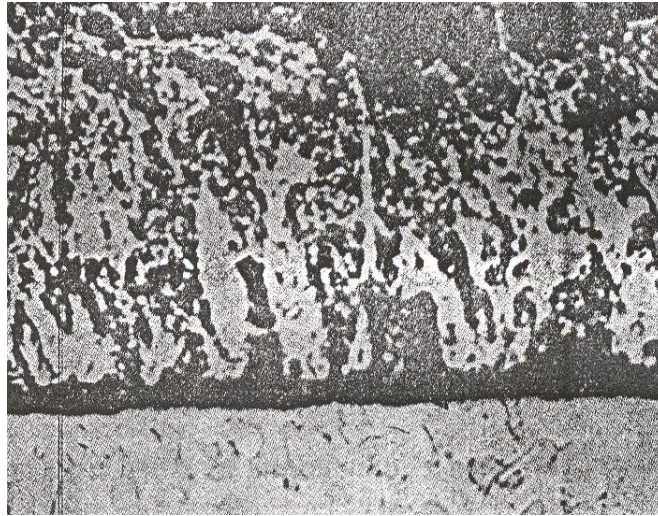


Figura 3.15. Microestructura de un revestimiento por difusión de zinc obtenido por el método de Sherardizado (galvanizado por difusión) sobre acero a 400x (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

Los mecanismos de la formación de las fases en los revestimientos por difusión de zinc, el orden en que ellos aparecen y las condiciones para un desarrollo preferencial de los componentes estructurales individuales, juegan una parte importante en la formación del revestimiento.

Cuando el metal de contacto (hierro) y el polvo de zinc son calentados desde 260°C hasta 300°C, la movilidad de los átomos de zinc se incrementa considerablemente y ellos penetran dentro del hierro para formar una solución sólida de zinc en hierro α (ferrita de zinc) como se observa en la figura 3.12. Con el incremento de la temperatura como un resultado del desplazamiento mutuo del zinc y los átomos de hierro (interdifusión), se forma la fase Γ (con saturación de la fase α por el zinc), en el lado del hierro por fluctuación y una solución sólida de hierro en zinc (fase η) se forma del lado del polvo. Con un futuro incremento en la temperatura las subsecuentes fases hierro-zinc también se forman como resultado de fluctuaciones. Ocurre la formación de fases a partir de ambas soluciones sólidas, por lo que, las fases δ_1 y ξ aparecen. Como resultado final las fase hierro-zinc que se forman corresponden a todas las regiones de fases simples del diagrama de fase hierro-zinc.

Una u otra fase se desarrollan preferentemente, dependiendo de la temperatura del proceso. Así, un gran desarrollo de la fase Γ se observa en revestimientos formados desde 300°C hasta 360°C o desde 420°C hasta 460°C. A 480° C la fase ξ se incrementa considerablemente y desde 480°C hasta 540°C la fase δ_1 se desarrolla preferentemente.

En la superficie de los artículos de acero, los revestimientos por difusión de zinc con mezcla de polvos consisten no de zinc metálico sino de aleaciones de hierro-zinc, representadas por una serie de compuestos intermetálicos de hierro con zinc y soluciones sólidas de zinc en hierro o de hierro en zinc.

3.3.2. Las mezclas de polvos.

Dos tipos de mezclas de polvos se pueden utilizar en los revestimientos por difusión de zinc. Algunas veces se utiliza polvo de zinc al cual se ha añadido cloruro de amonio (y posiblemente cloruro de zinc). El cloruro de amonio es añadido en un rango de 2% en peso. La mezcla de difusión obtenida de esta forma es enteramente revuelta y así introducida en un contenedor sin acceso a la atmósfera a una temperatura no mayor a 400°C. Las mezclas de difusión consistentes de polvo de zinc con adición de materiales inertes (óxido de aluminio, ladrillo, cuarzo, arena, etc.) han encontrado un amplio uso en la industria. Experimentos con la adición de 1%, 2% y 4% en peso de cloruro de amonio al polvo azul han mostrado que con la misma temperatura y tiempo de proceso, el espesor de la capa y la textura exterior de los revestimientos son iguales para todas las mezclas.

En estas mezclas el revestimiento de zinc puede ser obtenido a una temperatura tan baja como 300°C. Por arriba de 300°C el revestimiento se forma lentamente y se obtiene una capa delgada. Esta capa tiene una superficie brillante plateada y es dúctil. Con un incremento en la temperatura a 420°C se forman revestimientos gruesos ligeramente grises con una superficie lisa, pero son más quebradizos. A 500°C los revestimientos son más ásperos. El uso de aún más altas temperaturas (600°C y más) da altos rangos de formación de revestimientos, pero los revestimientos son de cristales grandes en su estructura y son muy frágiles.

Se debe hacer notar que el Sherardizado a temperaturas por encima de los 420°C en mezclas de polvo azul con cloruro de amonio induce a la fusión parcial de la mezcla de polvo y la formación de depósitos excedentes (algunas veces varios mm en espesor) o zinc metálico en la superficie de los artículos.

Los revestimientos de especímenes de acero de bajo contenido de carbono (0.2% C) en mezclas consistentes de polvo azul proveniente de varias fábricas (con el mismo tamaño de partícula) y material inerte (óxido de aluminio, cuarzo, arena o tierra de ladrillo) a un rango de 10%, 15%, 20% y 25 % en peso dan casi los mismos resultados. El espesor del revestimiento se incrementa con el incremento en el tamaño de grano del polvo (con las mismas condiciones de Sherardizado), pero las condiciones de la superficie se empobrece (cambio en color y rugosidad). Esto se vuelve más pronunciado con el incremento en la temperatura de proceso. El empleo de material inerte con tamaño de grano grande tiene un efecto desfavorable en el desarrollo del revestimiento y en sus condiciones de superficie adquiriendo apariencia rugosa.

Las mezclas de difusión de polvo azul (más uniforme en composición granular) con la adición de 20-25% en peso de óxido de aluminio o arena de cuarzo son las preferidas para uso industrial.

Como los experimentos han demostrado, el acero puede ser revestido utilizando zinc en mezclas de polvos que contienen una gran cantidad de material inerte (arriba de 90% de arena de cuarzo). El revestimiento obtenido es compacto, rugoso y de color ligeramente gris. El espesor del revestimiento decrece con el incremento en la cantidad de material inerte adicionado.

Al utilizar nuevamente los polvos, estos se vuelven menos activos y la velocidad de formación del revestimiento de zinc decrece, esto se debe a la utilización del zinc para el revestimiento y su gradual oxidación. El análisis químico de polvos utilizados repetidamente

(15 veces) muestra un decremento en su contenido de zinc metálico de 90% a 70% y un incremento en el contenido de óxido de zinc de 20% a 60%.

La activación de polvos que contienen 15% de arena de cuarzo o polvo de ladrillo se mantiene casi sin cambio después de haber sido utilizado 16 veces. Dicha estabilidad se puede explicar por el bajo grado de oxidación del zinc en mezclas con material inerte y por el poco agotamiento de la mezcla durante el proceso de revestimiento de zinc.

Cuando una gran cantidad de zinc se consume en revestir artículos, la intensidad del proceso decrece. Para mantener la actividad de la mezcla de polvos constante durante repetidos usos, es necesario añadir nuevas porciones de polvo de zinc en un rango de 5% a 10% de peso, dependiendo de la cantidad de zinc utilizado para revestir los artículos.

3.3.3. El efecto de la composición química de aceros en el espesor y estructura de los revestimientos de zinc.

El espesor y microestructura del revestimiento de zinc y la apariencia externa de la superficie revestida son iguales en aceros revestidos bajo condiciones idénticas. El espesor del revestimiento es algo menor en especímenes de acero con composición eutectoide (0.8% C) y la fase Γ se desarrolla pobremente en dichos revestimientos.

Se puede asumir que una cantidad de más de 0.4% de cobre y molibdeno de 0.5%, de níquel y cromo de 1.5%, no tienen un efecto apreciable en el espesor y estructura de los revestimientos obtenidos por Sherardizado. En aceros que contienen más de 0.4% C la velocidad de formación del revestimiento decrece y las fases δ_1 y ξ se desarrollan preferentemente a expensas de la fase Γ .

La condición estructural del acero tiene un efecto relevante en el proceso de revestimiento con zinc, se forma una capa más uniforme con aceros aleados que contienen 0.8% C, que con aceros endurecidos.

3.3.4. El efecto de la temperatura y duración del proceso de revestimiento con zinc en el espesor, estructura y propiedades.

En el Sherardizado el espesor del revestimiento y la calidad de la superficie revestida dependen en gran medida de la temperatura y duración del proceso. En el revestido de aceros de bajo carbono (0.2% C) en una mezcla consistente de polvo azul con 25% de arena de cuarzo de río desde 300°C hasta 360° C el espesor del revestimiento se incrementa lentamente. Por lo que, el revestimiento en este rango de temperaturas difícilmente se lleva a cabo. Por encima de los 360°C la velocidad de formación del revestimiento se incrementa continuamente y sobre los 500°C la capa de revestimiento crece linealmente. La microestructura del revestimiento está determinada principalmente por la duración del proceso. Un revestimiento producido en 4 horas a 420°C (figura 3.16) consiste de las siguientes fases: primero existe una solución sólida de zinc en acero (la fase α) la cual aparece en el metal base en forma iluminada, posteriormente aparece la fase Γ que es seguida por una región de fase δ_1 con estructura columnar, cambiando en una capa exterior de fase ξ con una estructura de grano fino, la fase δ_1 forma la principal parte del revestimiento y en ésta, el contenido de hierro se incrementa en la dirección del metal base.

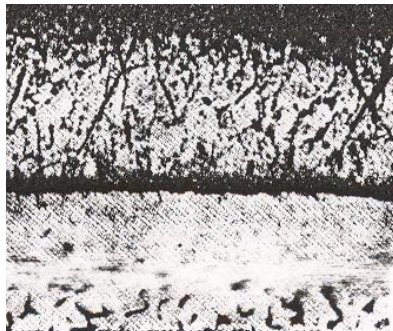


Figura 3.16. Microestructura de un revestimiento de zinc obtenido por Sherardizado a 420 °C y a 4 horas. 100x (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

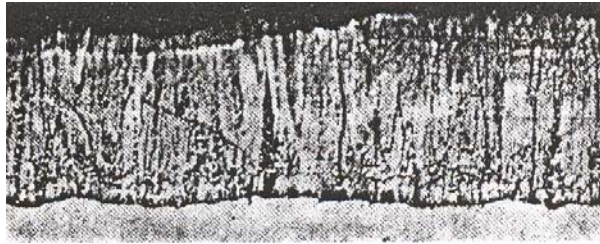


Figura 3.17. Microestructura de un revestimiento de zinc obtenido por Sherardizado a 500 °C y 200x (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

La capa de la fase δ_1 crece considerablemente con el incremento de la temperatura por encima de los 480°C. La capa adquiere una estructura columnar claramente definida (figura 3.17), la capa de la fase ξ en este caso está ausente. Con un aumento de temperatura (530°C – 580° C) se desarrolla principalmente la fase δ_1 . A 600°C la capa de la fase Γ no tiene fronteras bien definidas y no se distingue claramente de la fase δ_1 . La duración del proceso de revestimiento no afecta la estructura de dicho revestimiento, pero tiene influencia en gran medida en el espesor de la capa. Las propiedades mecánicas de la capa de revestimiento se deterioran rápidamente con el incremento de la temperatura y tiempo de proceso. El revestimiento se hace frágil y se separa del artículo revestido a cargas mecánicas bajas. La variación en el espesor del revestimiento como función de la temperatura y tiempo de proceso se muestran en las figuras 3.18 y 3.19.

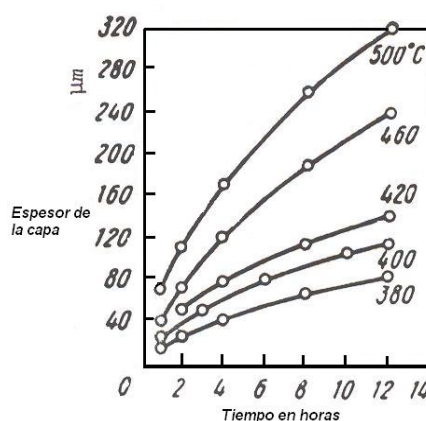


Figura 3.18. Dependencia del espesor del revestimiento con la temperatura de Sherardizado (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

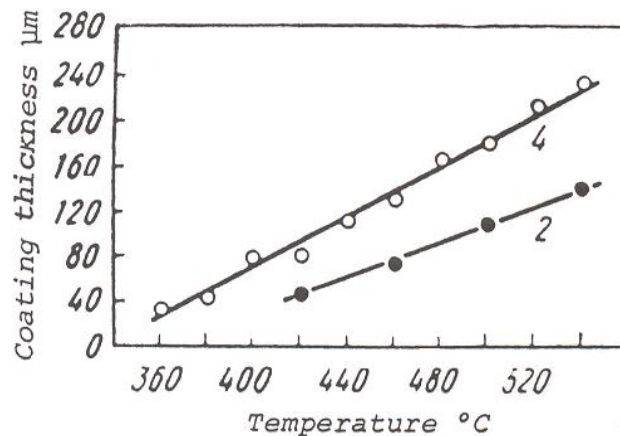


Figura 3.19. Dependencia del espesor del revestimiento con el tiempo de proceso para Sherardizado (Tomado de Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975).

3.3.5. La tecnología del revestimiento de zinc por el método de Sherardizado.

El Sherardizado del acero involucra las siguientes operaciones: preparación de la superficie de los artículos de acero; preparación de las mezclas de difusión; empaquetado de los artículos en los contenedores; tratamiento químico y térmico de los artículos; desempacado y retiro de las piezas revestidas [13].

Preparación de la superficie.

Se remueven los contaminantes de la superficie y grasas. La remoción de varios aceites y grasas de la superficie de trabajo se lleva a cabo por disolventes orgánicos (keroseno, benceno, etc) o por tratamientos químicos o electroquímicos en soluciones alcalinas. Los defectos superficiales pueden ser removidos por métodos mecánicos o químicos, los métodos mecánicos incluyen cepillado, pulido, bruñido, chorro de arena, etc. El método químico se emplea cuando existe una capa gruesa de escamas y se desea además obtener buena adhesión entre el revestimiento y el artículo, generalmente se emplea una solución de Ácido Clorhídrico, las soluciones acuosas que contienen de 15% a 20% de estos ácidos son las más utilizadas

Preparación de la mezcla de difusión.

El principal material empleado es el polvo azul, el cual contiene zinc metálico, óxido de zinc (de 40% a 50%) y una pequeña cantidad de otros metales (cadmio, plomo, hierro y cobre) que no exceden más allá de 0.5%. La mezcla de difusión también puede ser preparada por el polvo de zinc obtenido durante el proceso de galvanizado de tubos. Durante la preparación de las mezclas de difusión se añaden cloruro de amonio y materiales inertes al polvo de zinc. La cantidad de zinc o de cloruro de amoníaco añadido es usualmente de 1% a 2 % en peso, la adición de más de 2% no tiene un efecto significativo en el proceso. Cuando se utiliza una mezcla de polvo de zinc con activadores, el proceso se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de fusión del zinc, de 360°C hasta 400°C.

Antes de la preparación de la mezcla de polvos, el polvo de zinc es secado en cajas libres de aire a 400°C durante 2 o 3 horas y los materiales inertes son calentados a 600 u 800°C y tamizados. Es deseable que el tamaño de grano de los materiales inertes sea de 0.2 [mm]. Los materiales deben ser completamente mezclados y ser almacenados en cajas perfectamente cerradas en un lugar sin humedad. Antes de ser utilizados deben ser tamizados en un tamiz de tamaño de 0.5 [mm] para remover los materiales que hayan caído accidentalmente durante la manipulación.

Empaquetado de los artículos en los contenedores.

Para el Sherardizado los artículos se colocan en contenedores de metal, las dimensiones y forma de dichos contenedores están determinados por el tamaño y número de los artículos colocados en ellos al mismo tiempo, así como del tamaño y capacidad del equipo a utilizar. Se coloca una capa de la mezcla de difusión (de 25mm hasta 30mm) en el fondo del contenedor, los artículos son posteriormente colocados de tal forma que la distancia entre ellos no sea menor a 15 [mm]. Los artículos son cubiertos con la mezcla de difusión, si se requiere revestir las partes internas de los mismos, se llenan con la mezcla. En la parte superior se coloca una capa de mezcla de difusión no menor a 20 [mm]. Durante la carga la

mezcla de polvo se comprime. Para proteger el polvo de la oxidación durante el calentamiento el contenedor después de llenarse con la última capa de mezcla de difusión se cubre con asbesto o equivalente y se cierra con una tapa. Un cemento de arcilla refractaria y asbesto en una relación de 1:1 es untada a lo largo de las orillas de la tapa, posteriormente se seca y coloca el contenedor en el horno.

Tratamiento termoquímico.

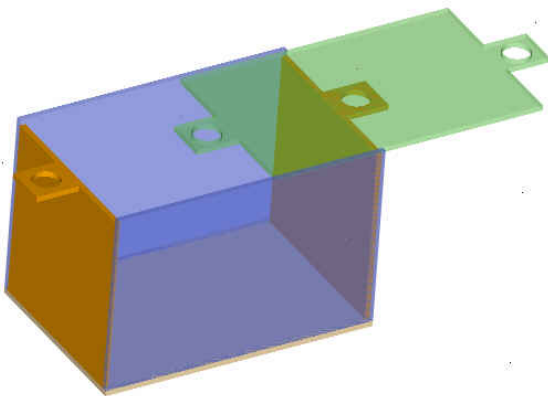
El contenedor o varios contenedores son colocados en el horno en el cual la superficie de los componentes llega a saturarse con zinc. Se pueden emplear hornos eléctricos o de combustión. El tamaño y diseño de los hornos se escogen de acuerdo a las dimensiones y número de contenedores. Para obtener un más rápido calentamiento los contenedores deben ser colocados en un horno precalentado. Cuando el contenedor es introducido al horno la temperatura cae en el interior del horno y se requiere de un cierto periodo de tiempo para calentar el contenedor (dependiendo de su tamaño). Esto es seguido por el periodo requerido para producir la capa de revestimiento de espesor requerida.

Al final del proceso de difusión los contenedores son removidos del horno y después de ser enfriados al aire, son desempacados, los artículos son retirados de los contenedores y limpiados de polvo, el polvo es recolectado y preparado para ser nuevamente utilizado.

Para la presente investigación se construyeron contenedores de acero inoxidable 304, se ha determinado que cada contenedor albergará de 4 a 6 probetas, para que exista suficiente distancia entre cada una de ellas dentro del contenedor. Dadas las dimensiones del horno con que cuenta en el Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM es posible introducir dos contenedores de dimensiones 10x10x15 [cm]. Las probetas empleadas para determinar las características iniciales de los materiales son cilíndricas con 20 [mm] de diámetro por 20 [mm] de altura, se cuenta con 5 probetas de latón (aleación C36000) y 5 probetas de bronce (aleación SAE 62). Las probetas para pruebas de desgaste se muestran más adelante.

Capítulo 4

Nociones de Tribología.



- 4.1 Introducción
- 4.2 Tribología
 - 4.2.1 Historia de la Tribología
 - 4.2.2 Lubricación
 - 4.2.3 Lubricación por película fluida
 - 4.2.4 Lubricación Hidrodinámica
 - 4.2.5 Lubricación Elastohidrodinámica
 - 4.2.6 Nociones de desgaste

✓ **4.1 Introducción.**

El presente capítulo presenta algunas nociones básicas de lo que es la Tribología, explicando aspectos fundamentales de ella, con el afán de contar con una base para comprender de mejor forma el comportamiento de los latones y bronce que serán galvanizado por difusión.

✓ **4.2 Tribología**

La palabra tribología proviene del termino griego tribos que significa frotamiento o rozamiento y logía que significa ciencia, por tanto la traducción literal será “la ciencia del frotamiento”. Se aplica actualmente para la ciencia de la fricción, uso y lubricación que involucra contacto con movimiento. Las tareas usuales de la tribología tienen que ver con la reducción de la fricción para conservar la energía, haciendo movimientos más rápidos y precisos, incrementando la productividad y reduciendo el mantenimiento [13].

La tribología fue formalmente identificada como un importante y unificado campo técnico en un reporte realizado por el comité del Ministerio Británico del Estado para Educación y Ciencia, encabezado por Peter Jost (1966). El reporte concluyó que se podría tener un gran ahorro en el Reino Unido utilizando diseños innovadores y procesos de lubricación. La American Society of Mechanical Engineers (ASME) adoptó éste término para su División de Tribología en 1983 y la American Society of Tribologist and Lubrication Engineers en 1985.

Actualmente existe gran interés en tribología en el desarrollo de lubricantes, en operaciones industriales, en equipo aeroespacial y de transporte, en computación y electrónica y en general en todas las fases de la vida donde se encuentra movimiento.

4.2.1 Historia de la Tribología

Los documentos históricos muestran el uso de la rueda desde el 3500 A.C., lo cual ilustra el interés de nuestros antepasados por reducir la fricción en movimientos de traslación. Los egipcios tenían el conocimiento de la fricción y los lubricantes, esto se ve en el transporte de grandes bloques de piedra para la construcción de monumentos y pirámides. Para realizar esta tarea utilizaban agua o grasa animal como lubricante.

El artista científico renacentista Leonardo Da Vinci fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción. Da Vinci dedujo las leyes que gobernaban el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana, también fue el primero en introducir el concepto del coeficiente de fricción. Desafortunadamente sus escritos no fueron publicados hasta cientos de años después de sus descubrimientos. Fue en 1699 que el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas.

Muchos otros descubrimientos ocurrieron a lo largo de la historia referentes al tema, científicos como Charles Augustin Coulomb, Robert Hooke, Isaac Newton, entre otros, aportaron conocimientos importantes para el desarrollo de esta ciencia [14].

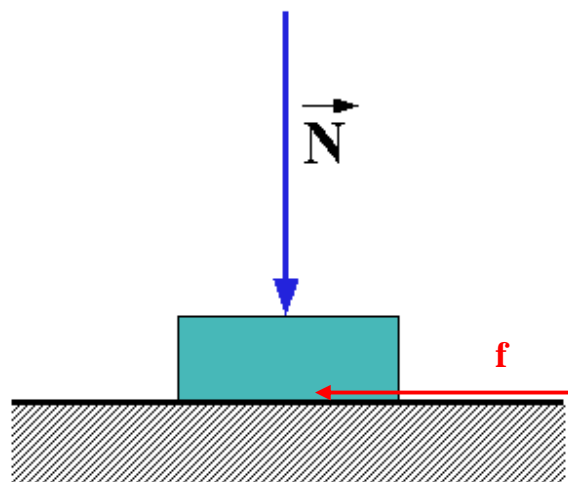


Figura 4.1. Fricción.

La Revolución Industrial con su incremento en velocidades de rotación más allá de las generadas por los molinos de viento, trajo consigo la lubricación hidrodinámica como algo de uso común. Las notas del famoso ingeniero y artista Leonardo Da Vinci revelaron su postulado en 1508 sobre el concepto de un característico coeficiente de fricción como la razón de la fuerza de fricción a la carga normal. El Físico Francés Guillaume Amontons (1699) nuevamente estableció la importancia de un coeficiente de fricción que era independiente de la aparente área de contacto. El físico Francés C. A. Coulomb (1785) más tarde hizo la distinción entre fricción estática y fricción dinámica, que era independiente de la

velocidad. Los mecanismos para reducir la fricción y el desgaste empleando recubrimientos y superficies lubricadas fue visualizado por Bowden y Tabor en 1950.

El sebo fue empleado como lubricante en las ruedas desde el año 1400 A.C. Asimismo, aceites vegetales y grasas se usaron más tarde, avances significativos en el desarrollo de lubricantes ocurrieron sólo después de la fundación de la industria del petróleo con la creación de la industria Drakewell en Titusville, Pennsylvania, en 1859. La producción de lubricantes alcanzó 9500 m³/año (2,500,000 gal/año) en los siguientes 20 años. Actualmente la cifra es 1000 veces mayor. Los lubricantes a base de petróleo aún constituyen el 95% del total.

Las olefinas polimerizadas fueron los primeros aceites sintéticos en ser producidos. Esto ocurrió en 1929 en un esfuerzo por incrementar las propiedades de los aceites de petróleo. Un amplio rango de otros lubricantes sintéticos se desarrollaron durante la Segunda Guerra Mundial para uso a altas temperaturas, resistencia al fuego, entre otras aplicaciones. El desarrollo de aditivos químicos para mejorar las propiedades y extender la vida de los aceites lubricantes comenzó en 1920.

Muchos regímenes distintos se emplean comúnmente para describir los principios fundamentales de la tribología. Este rango abarca desde *deslizamiento en seco* hasta la completa separación de dos superficies en movimiento por *lubricación de película de fluido*, con un rango intermedio que involucra una separación parcial conocida como *lubricación de frontera* o *lubricación mezclada*. Cuando una deformación elástica de superficie ejerce una fuerte influencia en el comportamiento de la *película de fluido*, como en los rodamientos, la *lubricación elastohidrodinámica* (EHL por sus siglas en inglés) se hace presente.

4.2.2 Lubricación

El propósito de la lubricación es la separación de dos superficies con deslizamiento relativo entre sí, de tal manera que no se produzca daño en ellas: se intenta con ello que el proceso de deslizamiento sea con el rozamiento más pequeño posible. Para conseguir esto se intenta siempre que sea posible, que haya una película de lubricante (gaseoso, líquido o sólido) de espesor suficiente entre las dos superficies en contacto para evitar el desgaste.

El lubricante en la mayoría de los casos es aceite mineral. En algunos casos se utiliza agua, aire o lubricantes sintéticos cuando hay condiciones especiales de temperatura, velocidad, etc.

4.2.3 Lubricación por película fluida

Ocurre cuando dos superficies opuestas se separan completamente por una película lubricante y ninguna aspereza está en contacto. La presión generada dentro del fluido soporta la carga aplicada y la resistencia por fricción al movimiento se origina completamente a partir del esfuerzo cortante del fluido viscoso.

El espesor de la película lubricante depende en gran parte de la viscosidad del lubricante tanto en el extremo alto como bajo de la temperatura.

4.2.4 Lubricación Hidrodinámica.

La lubricación hidrodinámica se caracteriza en superficies concordantes con una lubricación por película fluida. En este tipo de lubricación las películas son gruesas de manera que se previene que las superficies sólidas opuestas entren en contacto. Con frecuencia se le llama la forma ideal de lubricación, porque proporciona baja fricción y alta resistencia al desgaste.

La lubricación de las superficies sólidas se rige por las propiedades físicas del volumen del lubricante, especialmente de la viscosidad; por otra parte, las características de fricción se originan puramente del esfuerzo cortante del lubricante viscoso.

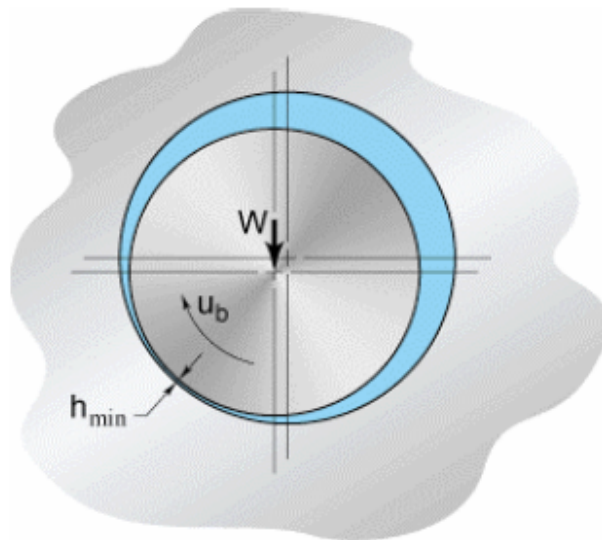
Una presión positiva se desarrolla en una chumacera o en un cojinete de empuje lubricados ambos hidrodinámicamente, porque las superficies del cojinete convergen y su movimiento relativo y la viscosidad del fluido separan las superficies. La existencia de una presión positiva implica que se soporta la aplicación de una carga normal.

Generalmente la magnitud de la presión que se desarrolla es menor que 5 MPa y no es lo suficientemente grande para causar una deformación elástica significativa en las superficies.

En un cojinete lubricado hidrodinámicamente el espesor mínimo de la película es función de la carga normal que se aplica W , de la velocidad u_b , de la viscosidad absoluta del lubricante η_0 y de la geometría (R_x y R_y). En la siguiente figura se representan las características de la lubricación hidrodinámica. El espesor mínimo de película h_{min} como una función u_b y W para el movimiento deslizante se obtiene mediante la ecuación mostrada:

Donde el espesor mínimo de la película normalmente excede $1 \mu m$.

$$(h_{min}) \approx (u_b / W)^{1/2}$$



Superficies concordantes

$$p_{max} \approx 5 \text{ MPa}$$

$$h_{min} = f(W, u_b, \eta_0, R_x, R_y) > 1 \mu m$$

Figura 4.2. Lubricación hidrodinámica.

4.2.5 Lubricación Elastohidrodinámica (EHL)

Este es un tipo de lubricación que desde su descubrimiento por los profesores británicos Dowson Duncan y Higginson Gordon en la década de los años 50's marcó el verdadero comienzo a la solución de los problemas de desgaste en mecanismos que funcionaban

sometidos a condiciones de altas cargas y bajas velocidades y que hasta entonces se manejaban como mecanismos lubricados por película límite ó fluida. La lubricación EHL se presenta en mecanismos en los cuales las rugosidades de las superficies de fricción trabajan siempre entrelazadas y nunca llegan a separarse. En este caso las crestas permanentemente se están deformando elásticamente y el control del desgaste y el consumo de energía depende de la película adherida a las rugosidades. En la lubricación EHL la lubricación límite es permanente o sea que no hay mucha diferencia entre las condiciones de lubricación en el momento de la puesta en marcha del mecanismo y una vez que este alcanza la velocidad nominal de operación.

La definición de la lubricación Elastohidrodinámica se puede explicar así: elasto, elasticidad o sea que la cresta de la irregularidad en el momento de la interacción con la cresta de la otra superficie se deforma elásticamente sin llegar al punto de fluencia del material; hidrodinámica, ya que una vez que ocurre la deformación elástica la película de aceite que queda atrapada entre las rugosidades forma una película hidrodinámica de un tamaño microscópico mucho menor que el que forma una película hidrodinámica propiamente dicha. En la lubricación hidrodinámica el espesor de la película lubricante puede ser del orden de 5 μm en adelante, mientras que en la EHL de 1 μm ó menos. Normalmente esta lubricación está asociada con superficies no concordantes y con la lubricación por película fluida.

4.2.6 Nociones de desgaste.

El desgaste se entiende como la pérdida progresiva de la sustancia de una pieza que se desliza con respecto a otra. El desgaste se clasifica según la naturaleza física del proceso en:

- Desgaste por Adhesión
- Desgaste por Abrasión
- Desgaste por Fatiga

En el desgaste por Adhesión, partículas de material se transfieren de una superficie a otra por medio de la soldadura por presión. En el caso de desgaste por abrasión las superficies están actuando en forma recíproca siendo una más dura que otra. En el caso de desgaste por Fatiga

el daño se propaga en forma subsuperficial tal como se muestra en la secuencia de la siguiente ilustración [15]:

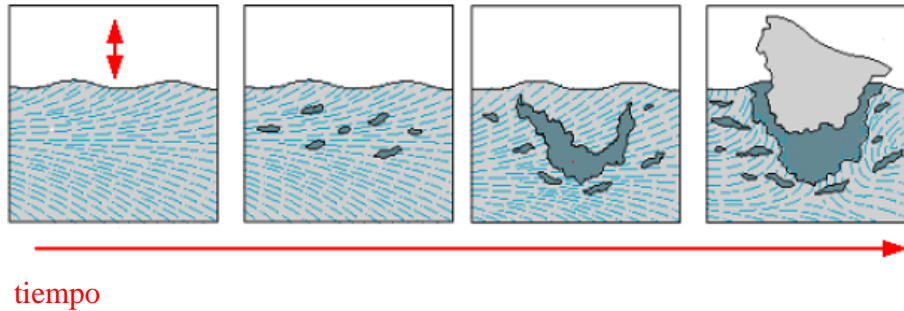


Figura 4.3. Evolución del desgaste por fatiga.

Existen ciertas expresiones (obtenidas con correlaciones experimentales) para ponderar el desgaste como una medida volumétrica. Así pues, el volumen de material removido puede obtenerse de la siguiente manera:

$$V = \frac{k_1 \cdot N \cdot L_d}{3H} \quad \text{para adhesión}$$

$$V = \frac{2k_1 \cdot \tan[\alpha] \cdot N \cdot L_d}{\pi H} \quad \text{para abrasión}$$

Sin embargo se ha notado que es más cómodo y práctico obtener los pesos de material removido de forma tal que las ecuaciones anteriores se convierten en:

$$P = \gamma \frac{k_1 \cdot N \cdot L_d}{3H} \quad \text{para adhesión}$$

$$P = \gamma \frac{2k_1 \cdot \tan[\alpha] \cdot N \cdot L_d}{\pi H} \quad \text{para abrasión}$$

siendo N, H, y Ld la carga aplicada, la dureza del material más blando y la longitud de deslizamiento, respectivamente, V es el volumen removido, P es el peso removido y γ es el peso específico, k1 es una constante de adhesión, y α es un ángulo que puede variar según el tipo de aspereza como se muestra en la siguiente figura (que por lo general es de 5°).

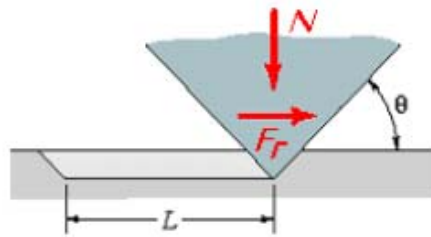


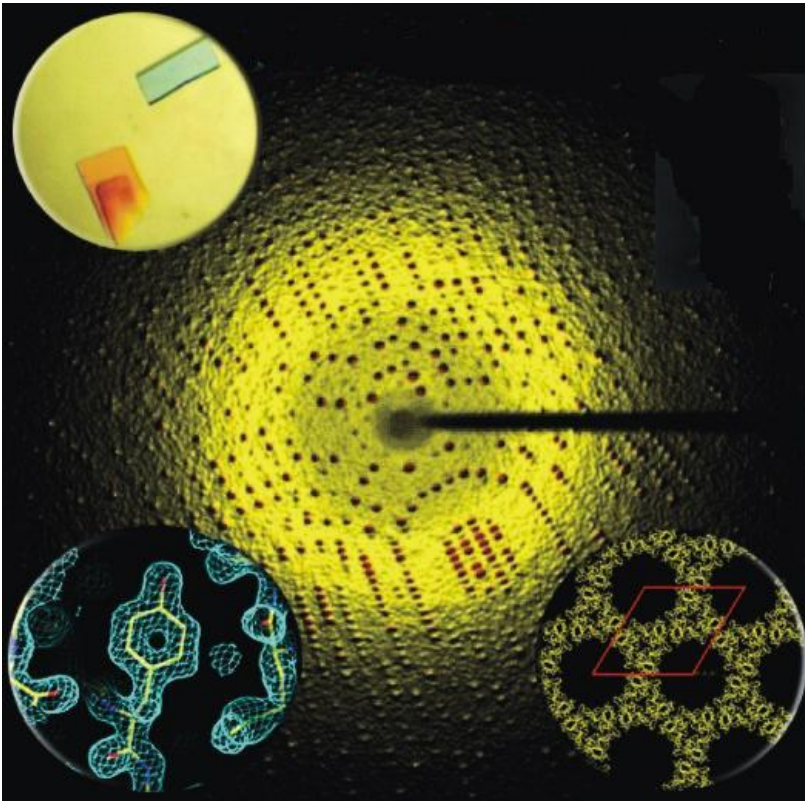
Figura 4.4. Forma de entender el ángulo de abrasión.

Materiales en rozamiento	Coefficiente de rozamiento μ	Constante de desgaste k_1
Bronce sobre acero	0.3	0.001
Carburo de W contra carburo de TW	0.35	10^{-6}
Polietileno sobre acero	0.5	10^{-7}
acero inoxidable sobre acero duro	0.5	2×10^{-5}

Tabla 4.1. Coeficientes de rozamiento y desgaste para algunos materiales.

Capítulo 5

Descripción del Proceso



- 5.1 Introducción
- 5.2 Diseño del contenedor
- 5.3 Experimentación
- 5.4 Microscopia electrónica de barrido
- 5.5 Análisis químico y difusión
- 5.6 Microdureza
- 5.7 Rayos X
- 5.8 Pruebas de corrosión
- 5.9 Pruebas de desgaste

✓ 5.1 Introducción

Para realizar la caracterización del proceso de galvanizado por difusión sobre aleaciones de cobre se llevaron a cabo estudios y ensayos de microscopía electrónica, análisis químico, rayos X, microdureza, desgaste y corrosión. El análisis químico, así como la microscopía electrónica se llevaron a cabo en el microscopio de barrido electrónico del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, marca Phillips XL20 y con el equipo EDAX Microanálisis para caracterización química. Las probetas se prepararon en el laboratorio de Metalografía del CENISA empleando lijas de número de grano 180, 200, 360 y 400. Posteriormente se montaron en baquelita conductora y se prepararon con lijas de número de grano 400 y 600, con lo cual se procedió a utilizar alúmina (0.3 y $0.05 \mu\text{m}$), con lo que las probetas se pulieron y quedaron listas para su observación en el microscopio electrónico de barrido Phillips XL20.

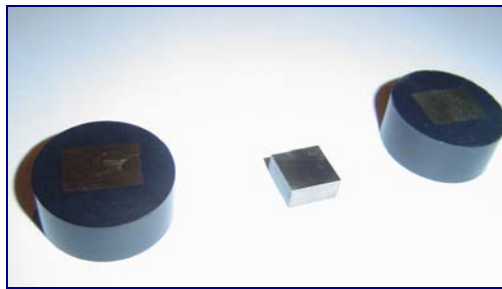


Figura 5.1. Probetas de latón en baquelita.

Para las pruebas de microdureza se empleó el equipo Leitz Wetzlar Germany tipo 8068 con que cuenta el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, las probetas empleadas fueron preparadas de la misma forma que las probetas analizadas en el microscopio de barrido electrónico.

En el análisis de Difracción de Rayos X se ha empleado un Difractómetro de polvos Bruker D8-advance, radiación $\text{Cu K}\alpha$, monocromador de grafito con el software Diffplus B_S y la base de datos del ICDD (PDF=Power Diffraction File), propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

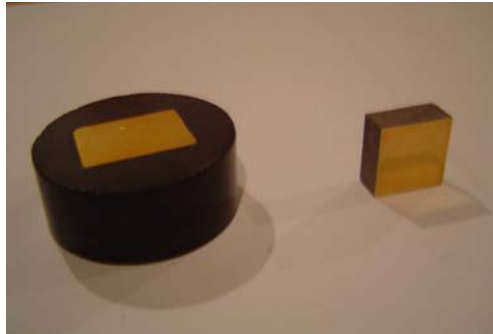


Figura 5.2. Probetas de bronce en baquelita.

Para realizar los experimentos de corrosión se empleó una Cámara Salina marca Weiss Technik GMBH (220 V, 50 Hz y 30 kVA) que se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, realizándose la prueba a 37 °C y 1 bar de presión.

El equipo empleado para las pruebas de desgaste es el Cygnus II Model 51 (2000 rpm, 220V y 60 Hz) el cual está diseñado para pruebas de desgaste por deslizamiento en seco o con lubricación. Consta de una cámara que aísla las probetas del exterior, se pueden aplicar diferentes cargas de prueba desde 0.5 hasta 5 Kg de forma axial. El equipo forma parte de la infraestructura del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

✓ 5.2 Diseño del contenedor

Dadas las dimensiones de las probetas y tomando en consideración que debe existir una distancia entre probeta y probeta dentro del contenedor para que se lleve a cabo el proceso de difusión con el polvo de zinc que rodeará a dichas probetas, se determinó que las dimensiones apropiadas de cada uno de los contenedores fuesen de 10 x 10 x 15 [cm], asimismo, con dichas dimensiones es posible introducir dos contenedores en el horno sin dificultad, por lo que se decidió fabricarlos. A continuación se muestra el diseño conceptual del contenedor:

El material seleccionado para la construcción del contenedor fue acero inoxidable austenítico 304. Las probetas fueron seleccionadas tomando en cuenta la disponibilidad en el mercado nacional.

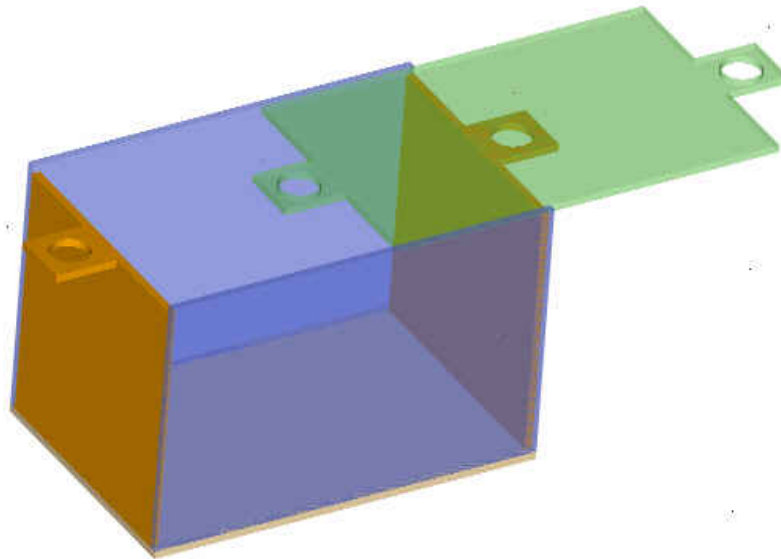


Figura 5.3. Diseño conceptual del contenedor

El latón, así como el bronce empleados son de fácil adquisición, por lo que las posibles aplicaciones se llevarían a cabo en materiales comerciales a nivel nacional. En el apéndice B se muestran los planos del contenedor y de las probetas.



Figura 5.4. Contenedor con probetas

La imagen anterior muestra la forma de los contenedores con las probetas que se utilizaron para determinar las características y propiedades de los materiales empleados, las probetas que se emplearon en las pruebas de desgaste se muestran en la fotografía siguiente:



Figura 5.5. Probetas para pruebas de desgaste.

✓ 5.3 Experimentación en el horno

Las probetas se limpiaron usando un equipo de limpieza ultrasónica, conteniendo alcohol etílico y se introdujeron posteriormente al contenedor rodeándolas del polvo de zinc (99.5% de pureza). La primer capa en el contenedor es de polvo de ladrillo, la segunda capa es de polvo de zinc que es la zona en donde estarán las probetas completamente rodeadas por este polvo y con la separación suficiente entre ellas (5 cm aproximadamente) para que el proceso se lleve a cabo correctamente. Posteriormente se coloca otra capa de polvo de ladrillo, teniendo el cuidado de no llenar el contenedor completamente, al cerrarlo se elimina el oxígeno atrapado con una pequeña flama, posteriormente se sellan todas las rendijas con cemento refractario para evitar que ingrese oxígeno hacia el interior del contenedor. Una vez realizado lo anterior se introducen los dos contenedores en el horno previamente calentado. El proceso se realiza a 400°C en un horno eléctrico (50/60 Hertz, 240 Volts, 5900 Watts, Temperatura máxima de 1500°C), las primeras pruebas se llevaron a cabo durante 6 horas para verificar el comportamiento del horno así como la apariencia de las probetas para determinar las mejores condiciones de tiempo y temperatura. Se empleó cloruro de amonio como activador (5% en volumen). Se introdujeron 15 probetas de bronce y 15 de latón para las pruebas de desgaste, asimismo se galvanizaron por difusión probetas de diversas formas geométricas y se observó que en todas ellas la capa es uniforme sin importar lo intrincado de la geometría [16].

✓ 5.4 Microscopia electrónica de barrido.

Empleando las probetas de perfil rectangular se realizaron cortes transversales para realizar la metalografía requerida con el fin de preparar las probetas para el microscopio de barrido electrónico. Un primer ejemplo de una muestra recubierta se presenta en la siguiente figura.

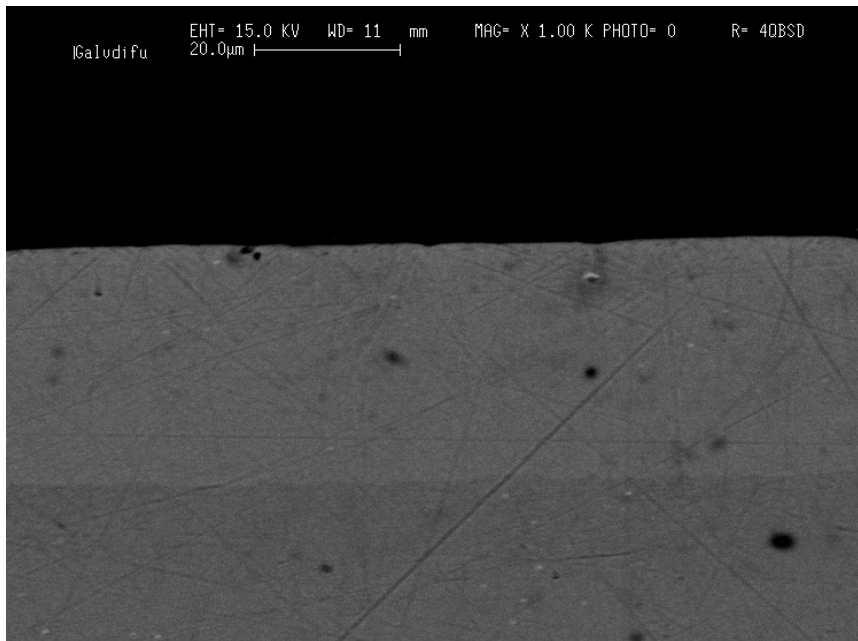


Figura 5.6. Latón galvanizado por difusión a 400°C y 6 horas. Imagen del MEB, electrones retrodispersados. 1000 X.

✓ 5.5 Análisis químico y difusión

Empleando el equipo EDAX Microanálisis del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, se realizó el análisis químico de las probetas galvanizadas por difusión tanto en la capa obtenida como en el metal base a diferentes distancias a partir del borde de la probeta.

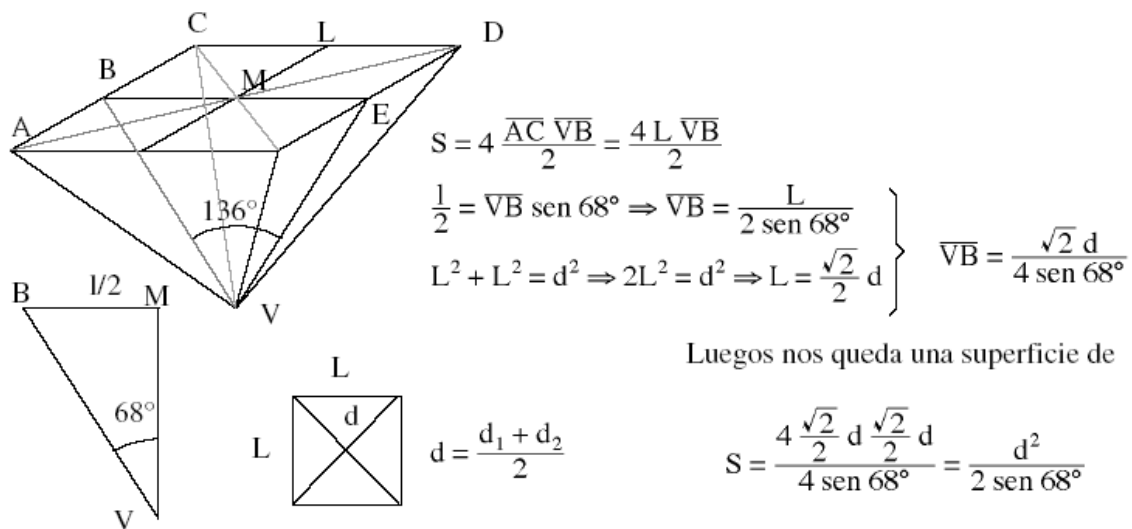
✓ 5.6 Microdureza

Se llevaron a cabo las mediciones de microdureza empleando el equipo Leitz Wetzlar Germany tipo 8068 del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Descripción del proceso

Las Normas utilizadas para la Dureza Vickers (HV) son la UNE 7-423/84/1 (HV 5 a HV 100) y la UNE 7-423/86/2 (HV 5 a HV 100) [17]. Se utilizó como penetrador una punta piramidal de base cuadrangular y ángulo en el vértice entre caras de 136° .

La dureza Vickers viene dada por: $HV = P/S$ [Kg/mm^2], donde S es la superficie de la impronta y P la carga aplicada, la fórmula en función de la diagonal d es:



Así queda la expresión para la dureza Vickers es:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{mm}^2} \right]$$

Condiciones del ensayo:

- 1.- La superficie de la probeta debe ser pulida y plana, estar limpia, homogénea y perpendicular a la bola, libre de óxido y lubricantes.
- 2.- El espesor de la probeta $s = 1.5 d$
- 3.- Distancia entre centros de 2 huellas = $(3/6) d$; distancia del centro de la huella al borde = $(2,5/3) d$.
- 4.- Temperatura de ensayo es a $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.
- 5.- En probetas cilíndricas, P debe ser tan pequeña que $f < 0.01$ [mm].
 - Si $HV < 25$ se redondea a la décima.
 - Si $HV > 25$ se redondea a la unidad.

Ventajas del método Vickers:

- 1.- Las huellas Vickers son comparables entre sí, independientes de las cargas.
- 2.- Pueden medirse una amplia gama de materiales desde muy blandos hasta muy duros, llegándose hasta 1,150 HV.
- 3.- Se pueden medir piezas muy delgadas con cargas pequeñas hasta espesores de orden de 0.05 [mm].
- 4.- Puede medirse dureza superficial para determinar características en recubrimientos.
- 5.- La escala Vickers es más detallada que la Rockwell, 32 unidades Vickers=1 unidad Rockwell.
- 6.- Como es preciso examinar la huella puede comprobarse el estado del penetrador.

✓ 5.7 Rayos X

El análisis de Difracción de Rayos X se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. El equipo empleado es un Difractómetro de polvos Bruker D8-advance, radiación Cu $K\alpha$, monocromador de grafito con el software Diffplus B_S y la base de datos del International Centre of Diffraction Data ICDD (PDF=Power Diffraction File) con el método de polvos.

✓ 5.8 Pruebas de corrosión

Se llevaron a cabo los experimentos de corrosión empleando para ello una Cámara Salina marca Weiss Technik GMBH (220 V, 50 Hz y 30kVA) que se encuentra en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, la cual emplea una mezcla de sal con agua que se esparce en el compartimiento en forma de rocío donde se encuentran las probetas, en una proporción de 5% en volumen de NaCl para 20 litros de agua. La temperatura del agua es de 37 °C y la presión es de 1 bar.

Las probetas se colocan en un soporte de acrílico y posteriormente en un soporte de madera en un ángulo de 45 ° aproximadamente, con lo que la mezcla sal – agua ataca las probetas, lo que se verifica por la pérdida de masa evaluada cada 24 horas, previa limpieza de dichas probetas. Antes de iniciar la prueba las probetas se pesaron en una balanza electrónica marca Explore Ohaus con una resolución de 0.0001 [g], a la mitad de la prueba se retiraron

Descripción del proceso

las probetas de la cámara salina y se pesaron nuevamente después de limpiarlas con una mezcla de 1 litro de Ácido clorhídrico, 1 litro de agua destilada y 0.010 [kg] de Hexametilentetramina [19] (Standard Test Method of SALT Spray (Fog) Testing B117-90), con lo que retiraron los depósitos e impurezas, posteriormente, al transcurrir nueve días continuos de estar las probetas expuestas a estas condiciones se retiraron de la cámara salina y nuevamente fueron limpiadas y pesadas.



Figura 5.7. Cámara Salina Weiss Technik.

✓ 5.9 Pruebas de desgaste

En el presente caso se tendrán condiciones de desgaste por deslizamiento, que se caracteriza por el movimiento relativo entre dos superficies sólidas, lisas y en contacto bajo carga, donde el daño de la superficie durante el deslizamiento ocurre por la rugosidad de las superficies o por partículas contaminantes. El equipo empleado (Cygnus II Model 51, 2000 rpm, 220V y 60 Hz) está diseñado para pruebas de desgaste por deslizamiento en seco o con lubricación. Consta de una cámara que aísla las probetas del exterior, donde se pueden aplicar diferentes cargas de prueba desde 0.5 hasta 5 Kg en forma axial. Se tiene control sobre la velocidad de la prueba, de donde se obtiene la distancia recorrida por la probeta, dato que se ocupa para determinar el desgaste de la misma. El disco de contacto es de acero para herramientas AISI D2 templado y revenido, que es parte integral del equipo [44]. El radio de prueba es de 3.5 [cm]. Para determinar el peso de las probetas se emplea una balanza electrónica marca

Descripción del proceso

Explore Ohaus con una resolución de 0.0001 [g] de 12 [V] y 1 [A]. Se calcula el coeficiente de desgaste por medio de la siguiente fórmula:

$$K = \frac{VH}{LS_0} \quad \dots ec(5.9.1)$$

donde:

H es la dureza del material sometido a prueba [Kg/cm²].

L es la carga axial [Kg].

S₀ es la distancia de deslizamiento [cm].

V es el volumen de desgaste [cm³].

H y L son valores conocidos y para la determinación del volumen de desgaste se emplea una balanza electrónica con una resolución de 0.0001 [g] utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{P_i - P_f}{\rho} = \frac{\Delta P}{\rho} = V [cm^3] \quad \dots ec(5.9.2) \quad \text{donde:}$$

P_i = masa inicial de la probeta.

P_f = masa final de la probeta.

ΔP = diferencia de masa, inicial menos final.

ρ = densidad del material.

La distancia de deslizamiento se obtiene de:

$$S_0 = [vel.[rpm] * \phi[cm] * \pi * \Delta t[\min]] [cm] \quad \dots ec(5.9.3)$$

Δt es la duración de la prueba de desgaste.

Descripción del proceso

La razón de desgaste que involucra el volumen de desgaste y la distancia de deslizamiento:

$$q = R_D = \frac{KL\rho}{H} = \left(\frac{VH}{LS_0} \right) \frac{L\rho}{H} = \frac{V\rho}{S_0} \left[\frac{Kg}{cm} \right] \dots ec(5.9.4)$$



Figura 5.8. Máquina para pruebas de desgaste.

Con los datos obtenidos de los ensayos de desgaste, se determina para cada probeta la razón de desgaste, la distancia de deslizamiento y la pérdida de masa manipulando la carga, velocidad y tiempo.



Figura 5.9. Probetas dentro del dispositivo antes de cerrar para iniciar prueba de desgaste.

Capítulo 6

Presentación y Discusión de Resultados



- 6.1 Resultados de microscopia electrónica.
- 6.2 Resultados del análisis químico y difusión.
- 6.3 Resultados de la Microdureza.
- 6.4 Resultados de los Rayos X.
- 6.5 Resultados de las pruebas de corrosión.
- 6.6 Resultados de las pruebas de desgaste

✓ 6.1 Resultados de microscopia electrónica

En la figura 6.1 se muestra una primera micrografía de un latón con el recubrimiento rico en Zn al que se ha denominado en este trabajo como Galvanizado por Difusión:

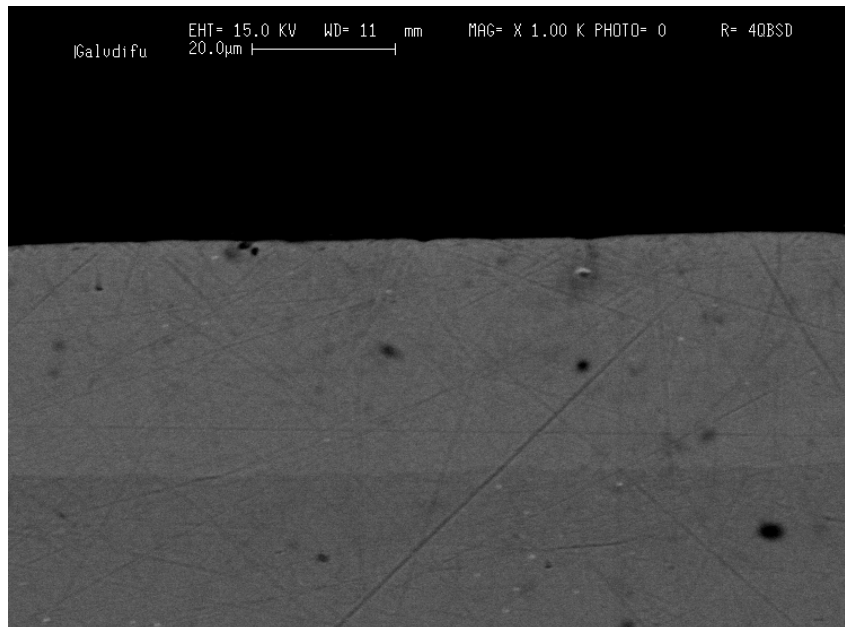


Figura 6.1. Latón galvanizado por difusión. MEB a 1000 X. Electrones retrodispersados. Capa de poco más de 20 micrómetros con 6 horas a 400°C.

El espesor de la capa en las probetas de latón es en promedio de 80 μm como se observa en las siguientes micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados.

Caracterización de los revestimientos obtenidos

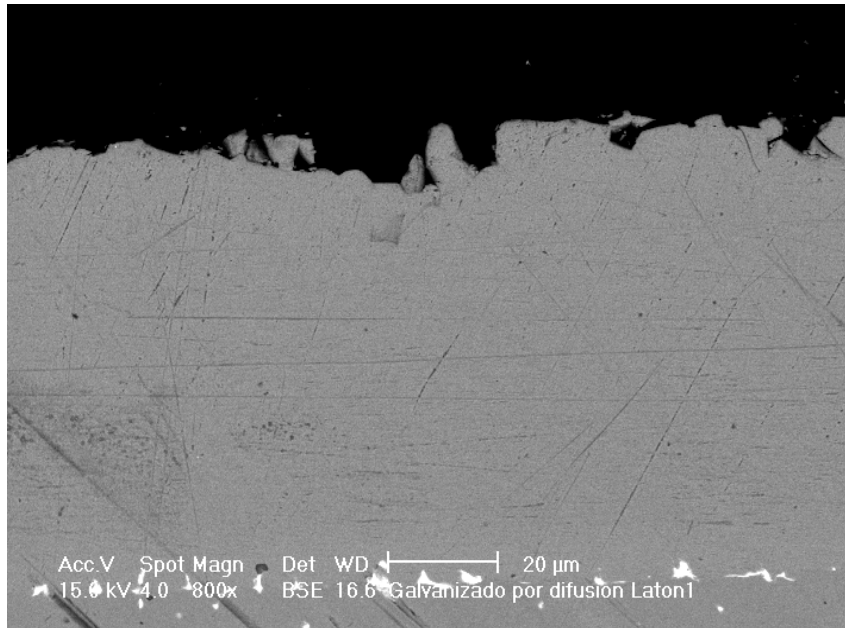


Figura 6.2. Capa de revestimiento en latón obtenida mediante galvanizado por difusión al cabo de 8 horas a 400°C. MEB Electrones retrodispersados. Espesor aproximado de 80 micrómetros a 800X.

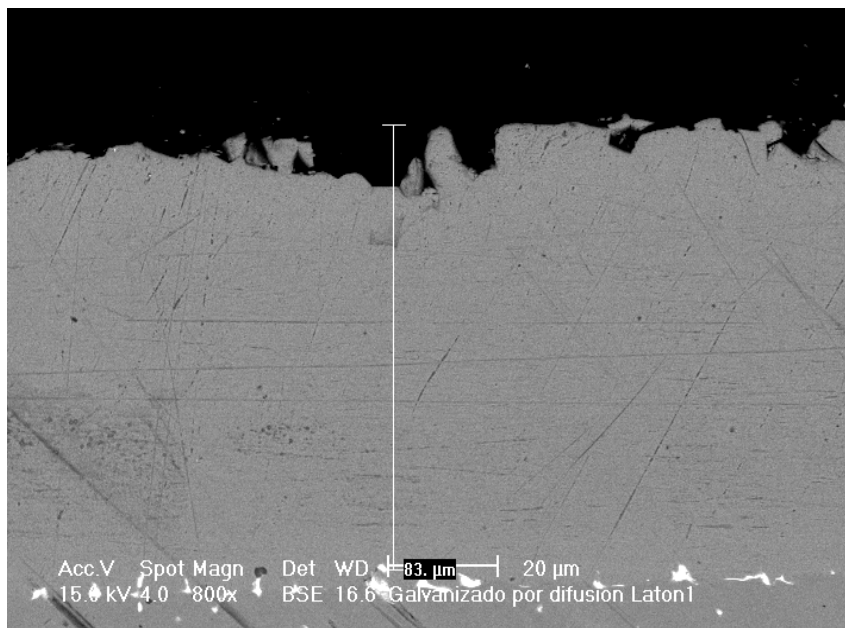


Figura 6.3. Capa de revestimiento en latón con un espesor de 83 μm obtenida al cabo de 8 horas a 400°C. MEB Electrones retrodispersados a 800X.

Caracterización de los revestimientos obtenidos

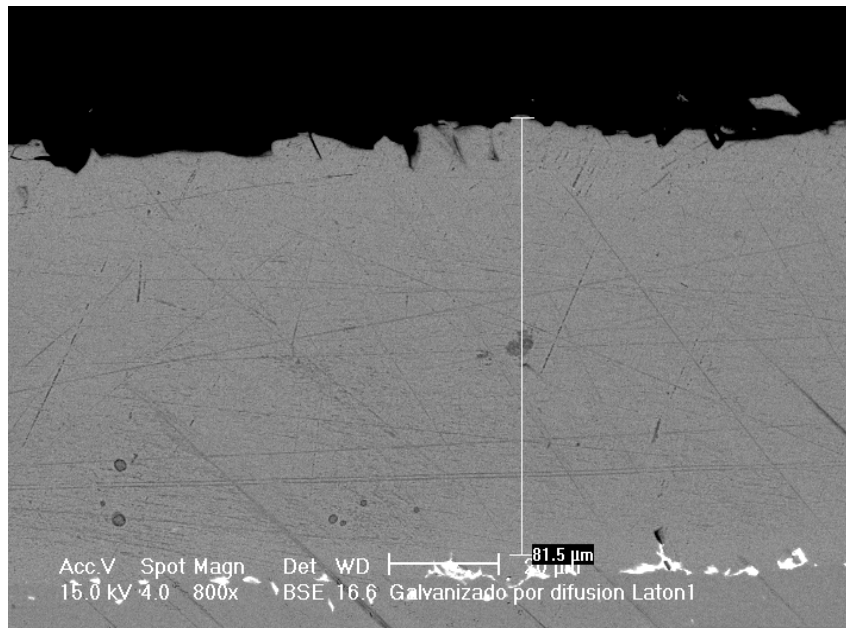


Figura 6.4. Capa de revestimiento en latón con un espesor de 81.5 μm , obtenida mediante galvanizado por difusión con 8 horas a 400°C. MEB Electrones retrodispersados a 800X.

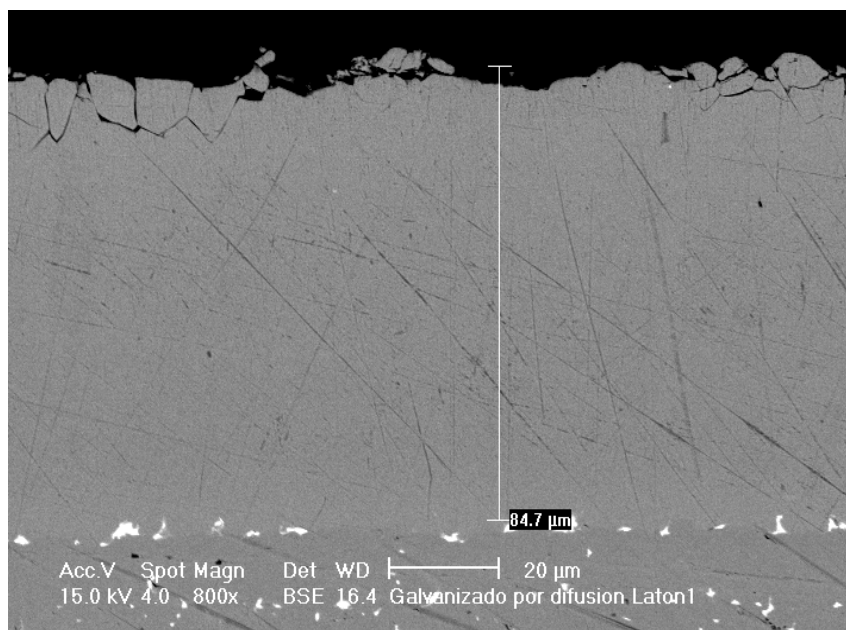


Figura 6.5. Capa de revestimiento en latón con un espesor de 84.7 μm , obtenida mediante galvanizado por difusión al cabo de 8 horas a 400°C. MEB Electrones retrodispersados a 800 X.

Evaluando otras probetas se observa que los resultados son similares, tanto en el espesor como en la uniformidad del revestimiento.

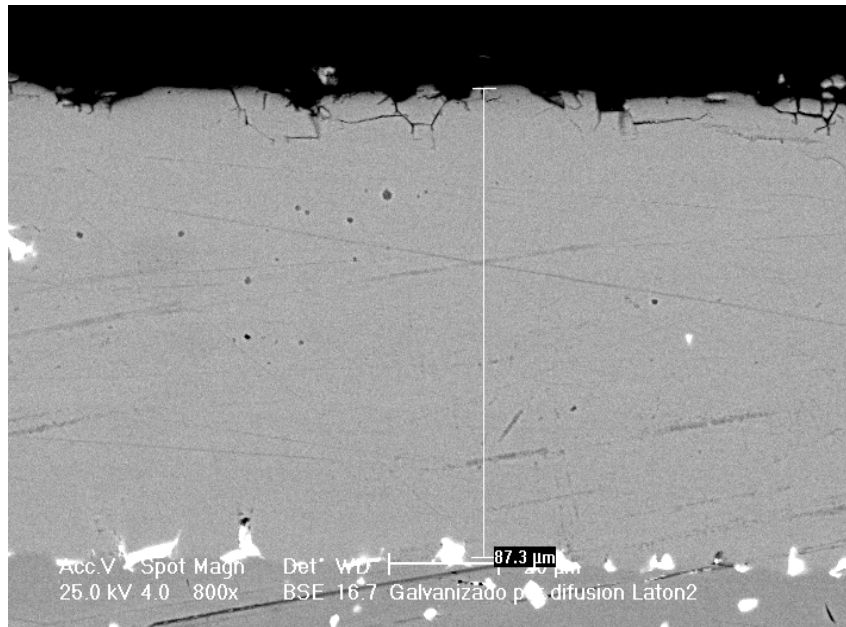


Figura 6.6. Capa de revestimiento en latón con un espesor de 87.3 µm, obtenida mediante galvanizado por difusión al cabo de 8 horas a 400°C. MEB BSE a 800 X.

Para el caso de los bronce se observa que el espesor de la capa obtenida es mayor que para el caso de los latones, con un promedio de 142 µm, como se puede verificar en las siguientes micrografías.

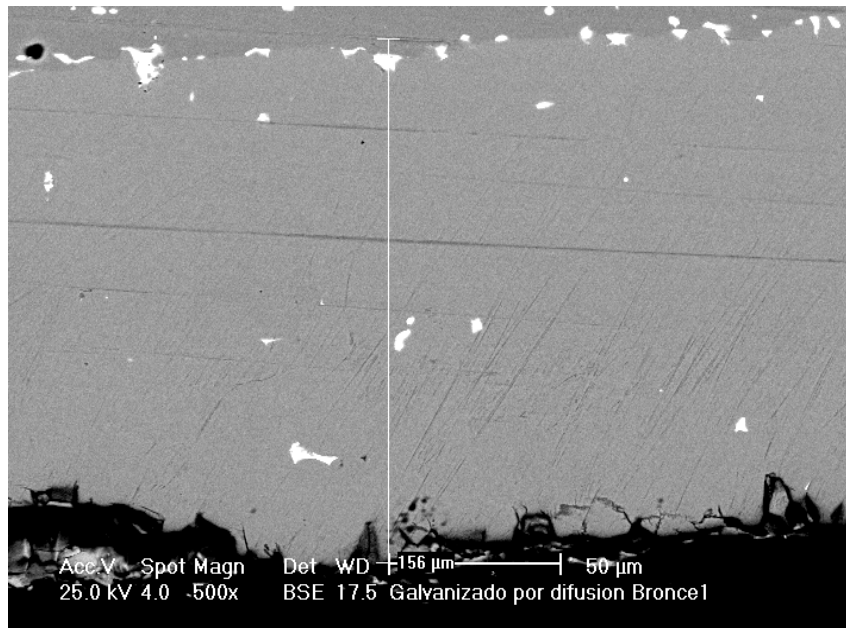


Figura 6.7. Capa de revestimiento en bronce con un espesor de 156 µm, obtenida por medio de galvanizado por difusión al cabo de 8 horas a 400°C. MEB BSE a 500 X.

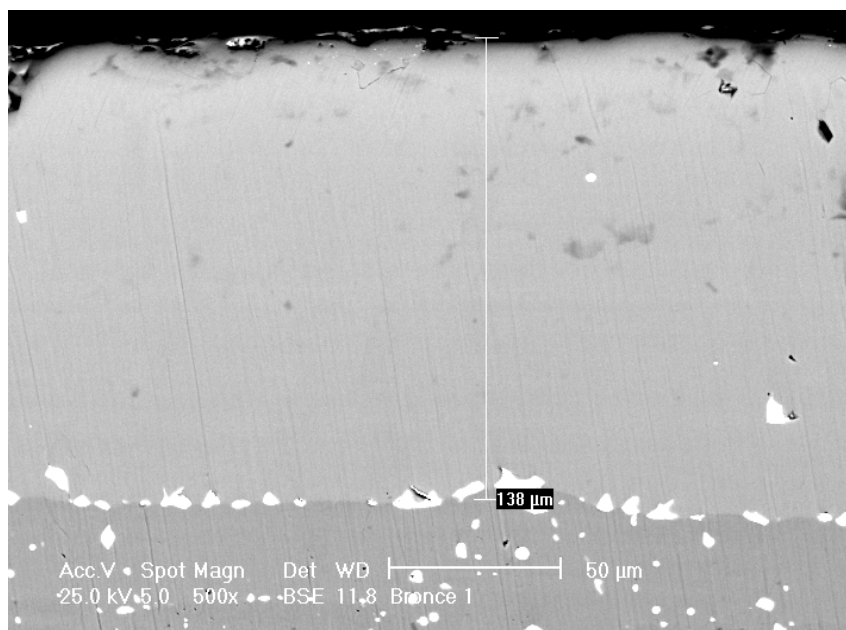


Figura 6.8. Capa de revestimiento en bronce con un espesor de 138 µm, obtenida a través del galvanizado por difusión con 8 horas a 400°C. MEB BSE a 500 X.

✓ 6.2 Resultados del análisis químico y difusión

Para el revestimiento en los latones, el análisis se llevó a cabo en diversas zonas de las muestras revestidas. Un ejemplo típico de ello es lo que a continuación se presenta:

Label A:

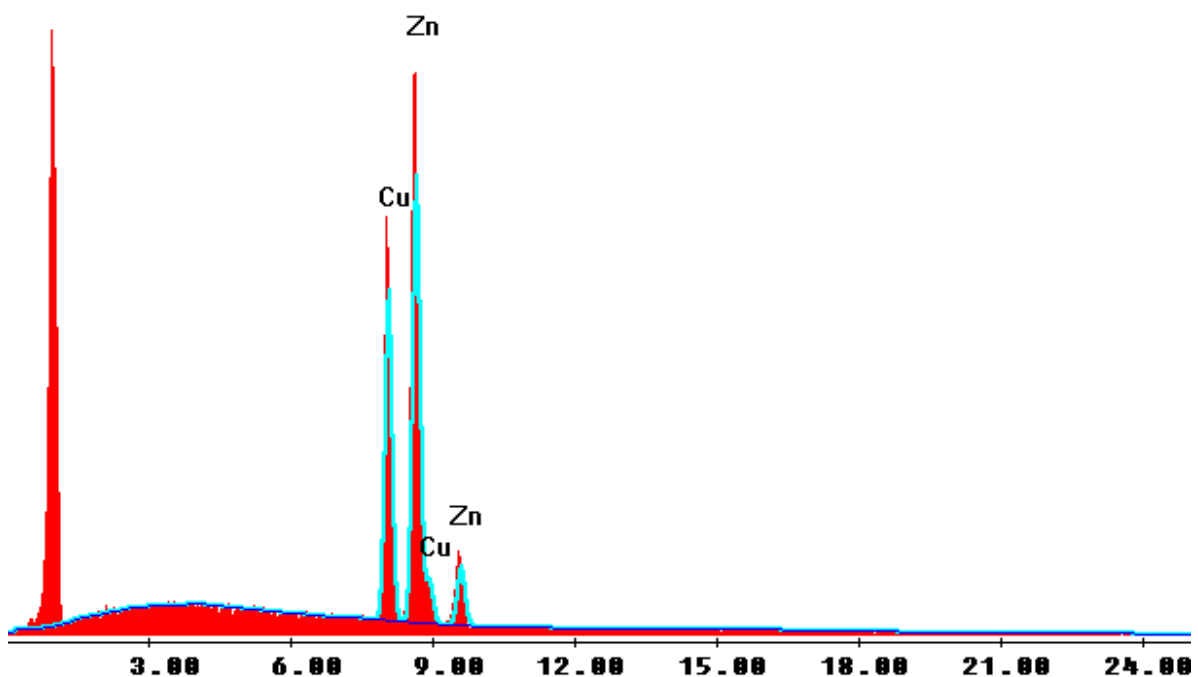


Figura 6.9. Resultados del análisis químico típico obtenido con el equipo EDAX en la capa de recubrimiento en el latón, el eje de las x representa keVolts.

Conviene destacar que la gráfica refleja que el contenido de Zn en el revestimiento logrado es mayor que el de cobre, (como lo evidencia la mayor longitud del pico de Zn) y al observar los resultados del análisis químico se corrobora que es del orden de 62% de zinc y 38% de cobre, en porcentaje en peso, lo cual está asociado a la presencia de la fase γ del sistema Cu-Zn. Para el caso de las zonas de color blanco mostradas en varias de las micrografías anteriores, el análisis químico obtenido mostró un porcentaje de zinc y cobre cercano al 50% en peso de cada uno de los componentes, lo cual pudiera estar asociado a la presencia de la fase β' del sistema Cu-Zn.

Caracterización de los revestimientos obtenidos

Acquisition Time : 20:37:13	Date : 29-Mar-2006		
kV:25.00	Tilt:15.00	Take-off:47.56	Tc:20
Detector Type :SUTW-Sapphire	Resolution :158.51	Lsec :300	

EDAX ZAF Quantification	Standardless
Element Normalized	
SEC Table : Default	

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CuK	38.13	38.8	0.3799	0.9981	0.9983	1
ZnK	61.87	61.2	0.62	1.0011	1.0008	1
Total	100	100				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
CuK	97.38	4.76	0.6	20.46
ZnK	135.62	4.3	0.5	31.52

Tabla 6.1. Resultados del análisis químico en la capa de recubrimiento en el latón con el equipo EDAX.

Label A:

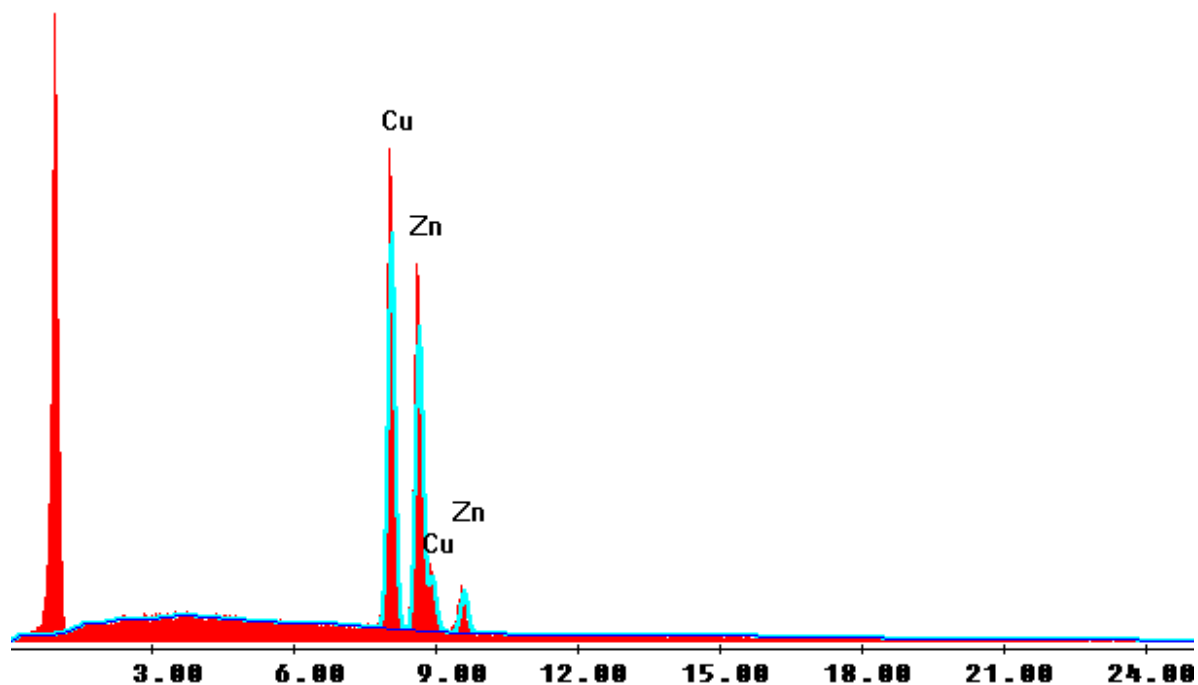


Figura 6.10. Resultados del análisis químico con el equipo EDAX en zonas de color blanco en latón, el eje de las x representa keVolts.

Caracterización de los revestimientos obtenidos

Acquisition Time : 20:37:13	Date : 29-Mar-2006		
kV:25.00	Tilt:15.00	Take-off:47.56	Tc:20
Detector Type :SUTW-Sapphire	Resolution :158.51	Lsec :200	

EDAX ZAF Quantification	Standardless
Element Normalized	
SEC Table : Default	

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CuK	52.1	52.81	0.5196	0.9985	0.9987	1
ZnK	47.9	47.19	0.4802	1.0016	1.0011	1
Total	100	100				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
CuK	150.42	5.42	0.59	27.73
ZnK	118.64	4.93	0.66	24.09

Tabla 6.2. Resultados del análisis químico en las zonas de color blanco en latón con el equipo EDAX.

Para el caso de los bronce, el análisis se llevó a cabo en varias zonas que a continuación se muestran, a lo largo del espesor del revestimiento.

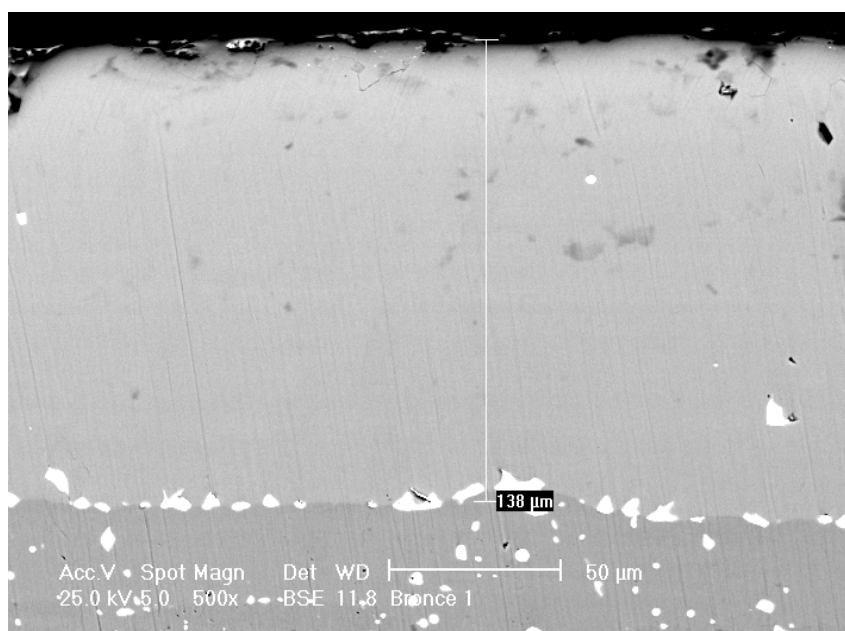


Figura 6.11. Capa de revestimiento de galvanizado por difusión en bronce en la zona de análisis químico.

Label A:

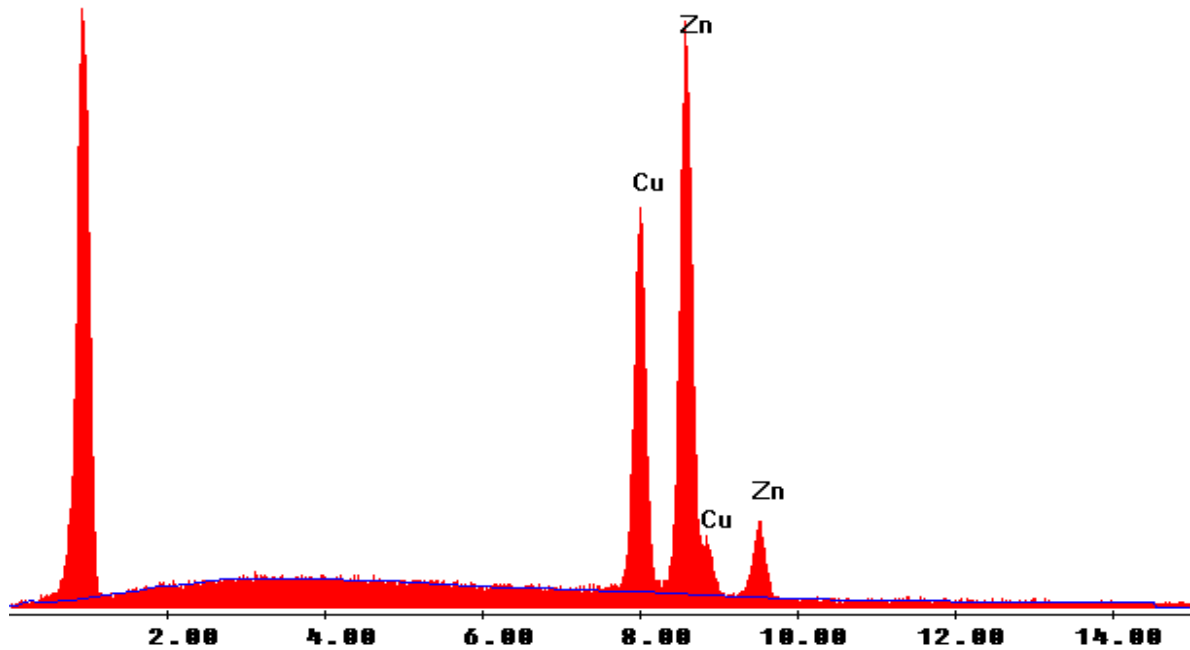


Figura 6.12. Resultados del análisis químico con el equipo EDAX en la capa de recubrimiento en bronce, el eje de las x representa keVolts.

Para el caso de la capa de revestimiento en el bronce, se observa un comportamiento semejante al encontrado en el caso de los latones, con la aparición de un porcentaje en peso mas elevado de Zn respecto al de cobre, lo cual concuerda con los resultados del análisis químico practicado que muestra un porcentaje de Zn del orden de 63% y de un 37% de cobre, lo cual se considera asociado a la posible presencia de una fase y del sistema Zn-Cu. Estos resultados serán contrastados mas adelante con los provenientes del estudio de difracción de Rayos X practicado a las piezas revestidas.

Caracterización de los revestimientos obtenidos

Acquisition Time : 19:48:10	Date : 29-Mar-2006		
kV:25.00	Tilt:15.00	Take-off:47.56	Tc:20
Detector Type :SUTW-Sapphire	Resolution :158.51	Lsec :300	

EDAX ZAF Quantification	Standardless
Element Normalized	
SEC Table : Default	

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CuK	37.09	37.76	0.3696	0.9981	0.9983	1
ZnK	62.91	62.24	0.6303	1.0011	1.0008	1
Total	100	100				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
CuK	98.02	5.51	0.6	17.8
ZnK	142.65	4.91	0.49	29.03

Tabla 6.3. Resultados del análisis químico en la capa de recubrimiento en bronce con el equipo EDAX.

Label A:

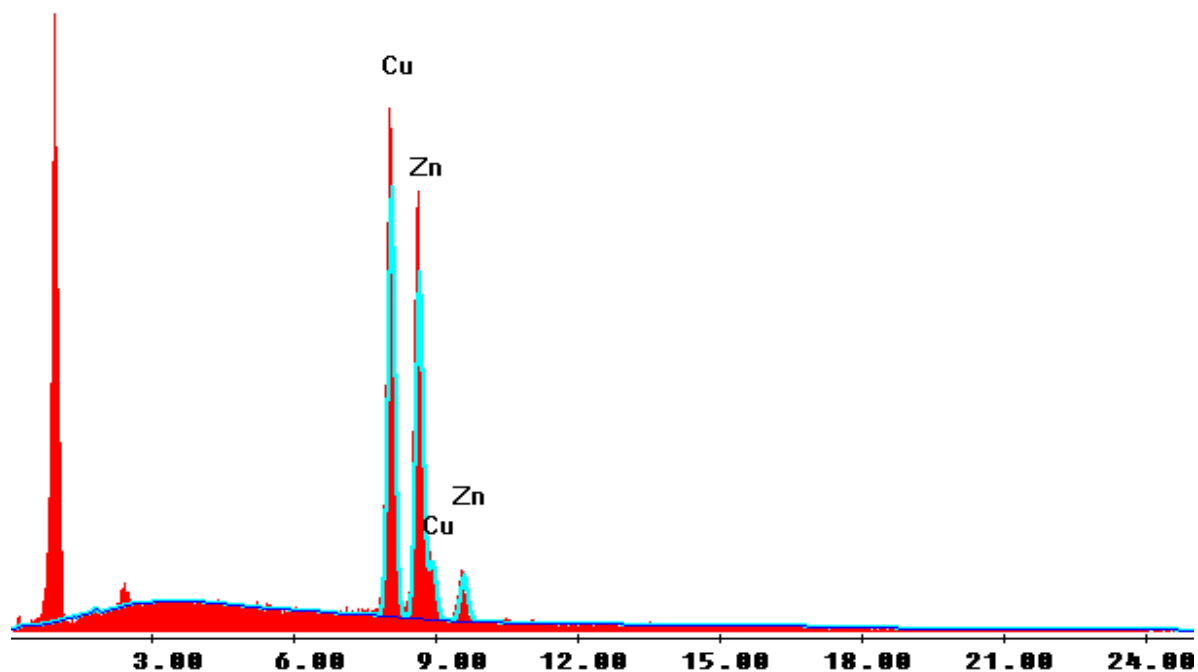


Figura 6.13. Resultados del análisis químico con el equipo EDAX en zonas de color blanco en bronce, el eje de las x representa keVolts.

Para el caso de las zonas de color blanco, los resultados del análisis son muy semejantes a los encontrados en el caso de los latones y a reserva de ampliar los comentarios con los resultados de la difracción de rayos X, se interpreta que son una evidencia de la presencia de la fase β' del sistema Cu-Zn.

Acquisition Time : 20:02:05	Date : 29-Mar-2006		
kV:25.00	Tilt:15.00	Take-off:47.56	Tc:20
Detector Type :SUTW-Sapphire	Resolution :158.51	Lsec :300	

EDAX ZAF Quantification	Standardless
Element Normalized	
SEC Table : Default	

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CuK	50.86	51.57	0.5072	0.9985	0.9987	1
ZnK	49.14	48.43	0.4927	1.0015	1.0011	1
Total	100	100				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
CuK	131.41	4.96	0.51	26.48
ZnK	108.95	4.5	0.56	24.19

Tabla 6.4. Resultados del análisis químico en las zonas de color blanco en bronce con el equipo EDAX.

A fin de complementar la caracterización con la información recabada, se procedió a realizar cálculos de difusión para el latón y para el bronce.

Para calcular los valores constantes D_0 y Q (coeficiente de difusión estable y energía de activación por difusión, respectivamente) se emplean las ecuaciones de las leyes de Fick:

$$\frac{C_S - C_{(x,t)}}{C_S - C_0} = F_{ERROR} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \dots ec(6.2.1)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \dots ec(6.2.2)$$

Caracterización de los revestimientos obtenidos

Tomando los valores para el latón de:

$$C_s = 100\%$$

$$C_0 = 38.13\%$$

$$t = 28,800 \text{ s}$$

$$x = 80 \mu\text{m} = 0.00008 \text{ m}$$

$$C_{(x,t)} = 61.87\%$$

Sustituyendo en la ecuación 6.2.1 se tiene:

$$\frac{C_s - C_{(x,t)}}{C_s - C_0} = \frac{100\% - 61.87\%}{100\% - 38.13\%} = 0.61629222 = F_{ERROR} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \dots ec(6.2.3)$$

Entrando a las tablas para la función error se obtiene:

$$\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = 0.61595 \quad \dots ec(6.2.4)$$

Despejando D de la ecuación 6.2.4:

$$D = D_1 = \frac{\left(\frac{x}{2 * 0.61595} \right)^2}{t} \quad \dots ec(6.2.5)$$

Sustituyendo los valores de x y t tenemos:

$$D_1 = 1.46432 \times 10^{-13} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Tomando valores de otra muestra:

$$C_s = 100\%$$

$$C'_0 = 37\%$$

$$t = 28,800 \text{ s}$$

$$x_2 = 83 \mu\text{m} = 0.000083 \text{ m}$$

$$C'_{(x,t)} = 63\%$$

Sustituyendo en la ecuación 6.2.1 se obtiene:

$$\frac{C_s - C_{(x,t)}}{C_s - C'_0} = \frac{100\% - 63\%}{100\% - 37\%} = 0.58730158 = F_{ERROR} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \dots ec(6.2.6)$$

Entrando a las tablas para la función error se obtiene:

$$\left(\frac{x_2}{2\sqrt{Dt}} \right) = 0.57923 \quad \dots ec(6.2.7)$$

$$D = D_2 = \frac{\left(\frac{x_2}{2 * 0.57923} \right)^2}{t} \quad \dots ec(6.2.8)$$

$$D_2 = 1.78239 \times 10^{-13} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Teniendo estos dos valores (D_1 y D_2), se pueden tener dos ecuaciones con dos incógnitas (Q y D_0) como se muestra a continuación:

$$D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_1}\right) \quad \dots ec(6.2.9)$$

$$D_2 = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_2}\right) \quad \dots ec(6.2.10)$$

Caracterización de los revestimientos obtenidos

Se tienen los siguientes datos:

$$R = 8.314 \text{ KJ / Kgmol K}$$

$$T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 410^\circ\text{C} = 683 \text{ K}$$

Despejando D_0 de la ecuación 6.2.9 se tiene:

$$D_0 = \frac{D_1}{e^{\left(\frac{-Q}{RT_1}\right)}} \quad \dots ec(6.2.11)$$

Sustituyendo la ecuación 6.2.11 en la ecuación 6.2.10 y despejando Q:

$$Q = \frac{R \operatorname{Ln}\left(\frac{D_2}{D_1}\right)}{(-T_1 + T_2)} \quad \dots ec(6.2.12)$$

Sustituyendo valores para el latón:

$$Q = 0.00422234 \left[\frac{\text{KJ}}{\text{Kgmol}} \right]$$
$$D_0 = 1.70358 \times 10^{-13} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

Con la información recabada se puede proceder a realizar los cálculos de difusión para el bronce, empleando las ecuaciones 6.2.1 y 6.2.2 junto con los siguientes valores:

$$C_{sb1} = 100\%$$

$$C_{0b1} = 37.09\%$$

$$t = 28,800 \text{ s}$$

$$x_{b1} = 142 \mu\text{m} = 0.000142 \text{ m}$$

$$C_{(x,t)b1} = 62.91\%$$

Sustituyendo en la ecuación 6.2.1 se tiene:

$$\frac{C_{Sb1} - C_{(X,t)b1}}{C_{Sb1} - C_{Ob1}} = \frac{100\% - 62.91\%}{100\% - 37.09\%} = 0.5895724050 = F_{ERROR} \left(\frac{x_{b1}}{2\sqrt{D_{b1}t}} \right) \quad \dots ec(6.2.13)$$

Entrando a las tablas para la función error se obtiene:

$$\left(\frac{x_{b1}}{2\sqrt{D_{b1}t}} \right) = 0.582049 \quad \dots ec(6.2.14)$$

Despejando D de la ecuación 6.2.4:

$$D_{b1} = \frac{\left(\frac{x_{b1}}{2 * 0.582049} \right)^2}{t} \quad \dots ec(6.2.15)$$

Sustituyendo los valores de x y t tenemos:

$$D_{b1} = 5.1666 \times 10^{-13} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Tomando valores de otra muestra de bronce:

$$C_{Sb2} = 100\%$$

$$C'_{Ob2} = 39\%$$

$$t = 28,800 \text{ s}$$

$$x_{b2} = 138 \mu m = 0.000138 \text{ m}$$

$$C'_{(x,t)b2} = 61\%$$

Sustituyendo en la ecuación 6.2.1 se obtiene:

$$\frac{C_{Sb2} - C_{(X,t)b2}}{C_{Sb2} - C'_{Ob2}} = \frac{100\% - 61\%}{100\% - 39\%} = 0.63934426 = F_{ERROR} \left(\frac{x_{b2}}{2\sqrt{D_{b2}t}} \right) \quad \dots ec(6.2.16)$$

Entrando a las tablas para la función error se obtiene:

$$\left(\frac{x_{b2}}{2\sqrt{D_{b2}t}} \right) = 0.646378 \quad \dots ec(6.2.17)$$

$$D_{b2} = \frac{\left(\frac{x_{b2}}{2 * 0.646378} \right)^2}{t} \quad \dots ec(6.2.18)$$

$$D_{b2} = 3.95669 \times 10^{-13} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Procediendo de la misma forma se tiene:

$$D_{b1} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_1}\right) \quad \dots ec(6.2.19)$$

$$D_{b2} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_2}\right) \quad \dots ec(6.2.20)$$

Despejando D_0 de la ecuación 6.2.19 se tiene:

$$D_0 = \frac{D_{b1}}{e^{\left(\frac{-Q}{RT_1}\right)}} \quad \dots ec(6.2.21)$$

Sustituyendo la ecuación 6.2.21 en la ecuación 6.2.20 y despejando Q:

$$Q = \frac{R \operatorname{Ln}\left(\frac{D_{b2}}{D_{b1}}\right)}{(-T_1 + T_2)} \quad \dots ec(6.2.22)$$

Sustituyendo valores para el bronce obtenemos:

$$Q = 0.576164 \left[\frac{KJ}{Kgmol} \right]$$
$$D_0 = 6.35177 \times 10^{-13} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Como se puede observar, es de mayor espesor la capa de recubrimiento en el bronce galvanizado por difusión (142 μm en promedio) que en el latón galvanizado por difusión (80 μm en promedio). Esto puede deberse a las estructuras cristalinas del Sn para el caso del bronce y del Zn para el caso del latón. Al considerar los mayores espacios disponibles en el caso de los bronce y en concordancia con los mayores valores obtenidos para el coeficiente de difusión en el caso del bronce, se puede observar que para los mismos tiempos de galvanizado y la misma temperatura en el horno, el bronce alcanza espesores de revestimiento mayores.

✓ **6.3 Resultados de Microdureza**

Se llevaron a cabo las mediciones de microdureza empleando el equipo Leitz Wetzlar Germany tipo 8068 del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) del Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería de la UNAM en la capa de recubrimiento en las probetas de latón y bronce, así como en el metal base. Los resultados se muestran a continuación:

Latón			Bronce		
Distancia ²⁸ (μm)	Longitud de la huella (μm)	HV	Distancia (μm)	Longitud de la huella (μm)	HV
20	19.5	488	20	17	642
25	18	572	30	16.5	681
30	19	514	40	16	724
40	17	642	40	17	642
40	18	572	40	18	572
40	17.5	606	50	17.5	606
50	17.5	606	60	18	572
50	19	514	60	18	572
50	17	642	60	19	514
60	20	464	60	18	572
70	31	193	70	17	642
70	37	135	80	17	642
80	42	105	80	16.5	681
90	41.5	108	80	18.5	542
90	42.5	103	100	19	514
100	42	105	120	18.5	542
110	44	96	135	19	514
160	41	110	200	41	110
160	41.5	108	200	41.5	108
360	41.5	108	300	39	122
500	41	110	400	41	110
Media	Media		Media	Media	
106	113		598	532%	

Mediciones en el metal base.

Media: 496, 468% (Latón); 598, 532% (Bronce)

Tabla 6.5. Resultados de microdureza

²⁸ La distancia a partir del extremo de la muestra hacia el interior, pasando a lo largo de la capa de recubrimiento y llegando hasta el metal base.

El promedio de microdureza para cada tipo se muestra en la siguiente tabla:

Probetas	Microdureza Vickers (HV)	Incremento (%)
Latón	106	-
Bronce	113	-
Latón galvanizado	496	468
Bronce galvanizado	598	532

Tabla 6.6. Promedios de microdureza

Empleando una carga de 100 [g] se obtuvo la microdureza Vickers, la media en el revestimiento para el latón es de 496HV y en el metal base de 106HV, esto significa que el incremento en dureza es del orden de 468%. Los resultados fueron tomados a lo largo del revestimiento y en el metal base desde 20 μm hasta 500 μm . El espesor del revestimiento para el latón fue en promedio como ya se mencionó antes, de 80 μm .

Para el bronce la media en dureza obtenida en el revestimiento es de 598HV y en el metal base de 113HV. En este caso el incremento de dureza es del orden de 532%. Los datos obtenidos a lo largo de la capa protectora y el metal base van desde 20 μm hasta 400 μm . En el caso de las probetas de bronce el valor promedio del espesor del revestimiento es de 142 μm y como en el caso del latón, la dureza decrece en el punto en el cual la difusión disminuye.

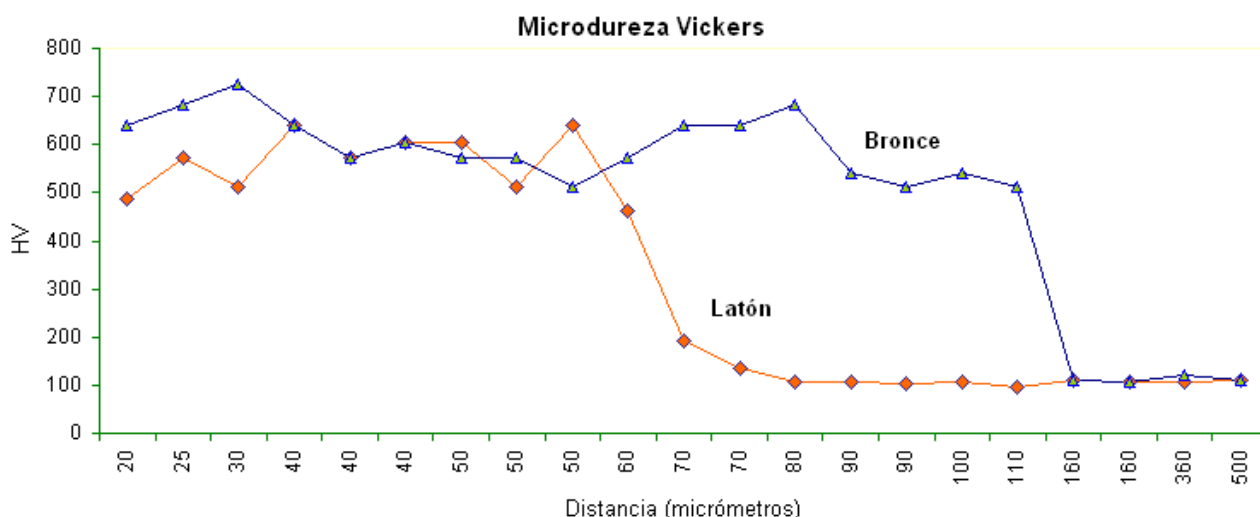


Figura 6.14. Microdureza Vickers para bronce y latón galvanizados por difusión.

Como se ampliará en una explicación posterior, al analizar el comportamiento de los revestimientos bajo condiciones de desgaste, este incremento en la dureza está asociado a la presencia de la fase γ de alta dureza en el sistema Zn-Cu, que aparece en las capas obtenidas y cuya presencia se corrobora con los resultados de composición química de los recubrimientos y será también consecuente con los resultados provenientes de la difracción de rayos X.

✓ 6.4 Resultados de los Rayos X

Se observa que existe una estructura cristalina en el recubrimiento²⁹. Para el caso del Latón el espacio entre planos adyacentes varía desde 0.92482 hasta 2.12670 Ångstrom. El análisis químico muestra que existe una estructura cúbica de Cobre Zinc (64% Cu y 36% Zn) con parámetros de red iguales $a=b=c=3.69612$ Ångstrom y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Asimismo, los resultados reportan la presencia de una fase de estructura tipo Cu₅Zn₈ que de acuerdo a la bibliografía [45, 46, 47, 48, 49], corresponde a la presencia de la fase γ del sistema Zn-Cu, la cual es una fase de alta dureza. En las gráficas se ha marcado con una x cuando no se ha podido determinar el material o compuesto con la base de datos existente.

Ángle 2-Theta	d Value (Angstrom)	Intensity Count	%
31.502	2.83762	337	13.5
36.497	2.45993	232	9.3
40.647	2.21783	219	8.8
42.471	2.12670	2500	100.0
43.460	2.08060	534	21.4
49.315	1.84637	1156	46.2
52.492	1.74187	221	8.8
62.417	1.48663	207	8.3
65.484	1.42423	179	7.2
72.322	1.30546	577	23.1
79.580	1.20364	212	8.5
87.449	1.11445	442	17.7
92.487	1.06647	263	10.5
112.800	0.92482	208	8.3

Tabla 6.7. Resultados de las pruebas de difracción de rayos X para el Latón galvanizado por difusión.

²⁹ Ver Apéndice C.

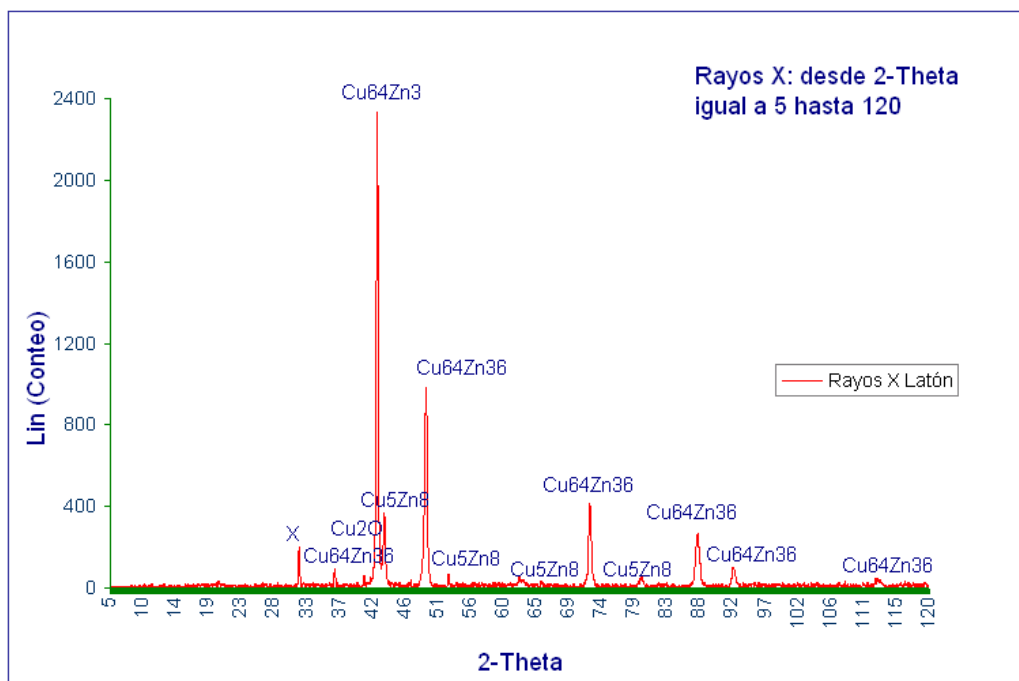


Figura 6. 15. Resultados del análisis de Rayos X para el latón donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 5 hasta 120.

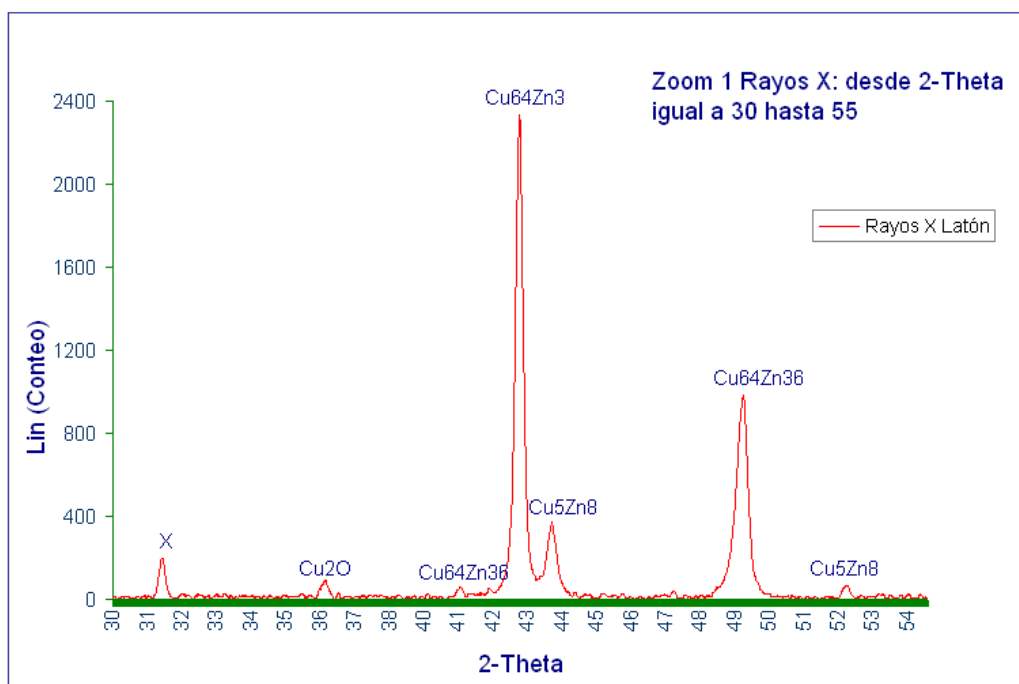


Figura 6. 16. Resultados del análisis de Rayos X para el latón donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 30 hasta 55.

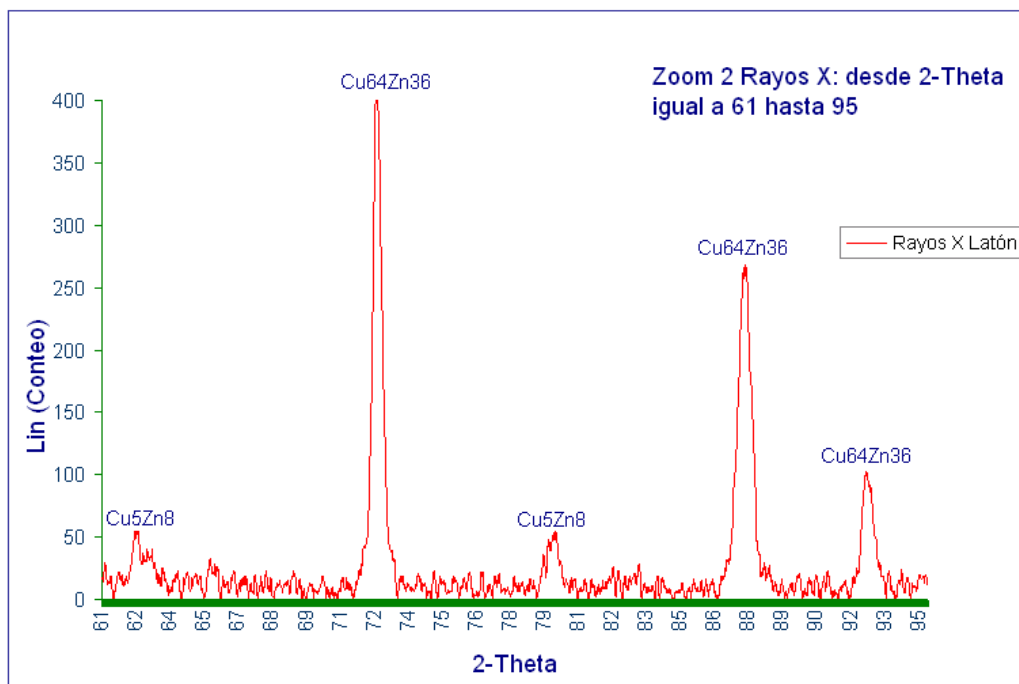


Figura 6. 17. Resultados del análisis de Rayos X para el latón donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 61 hasta 95.

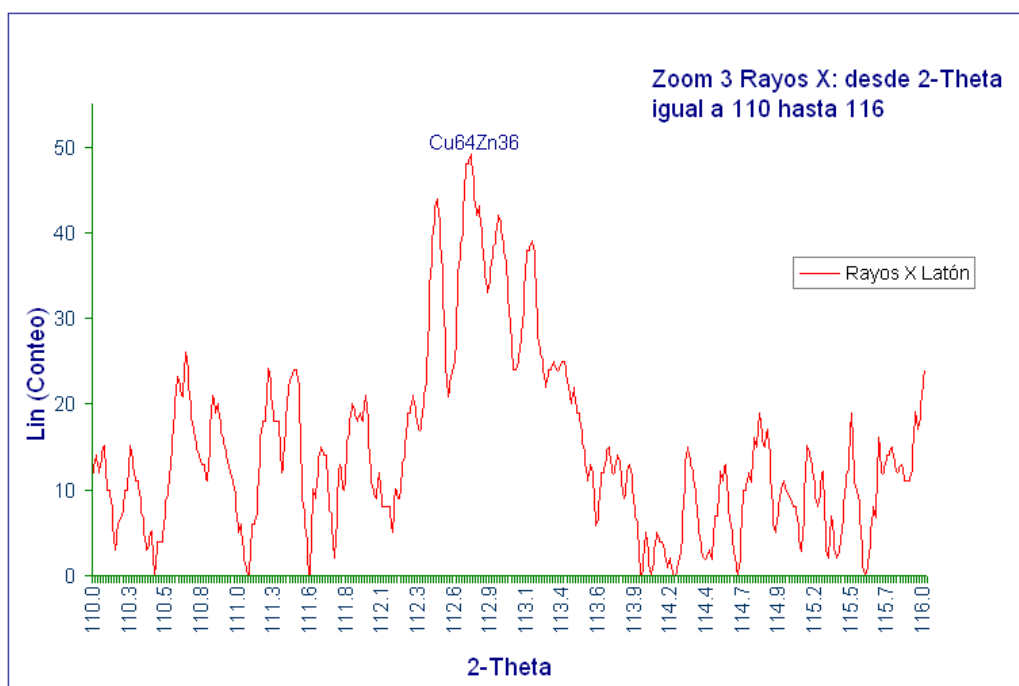


Figura 6. 18. Resultados del análisis de Rayos X para el latón donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 110 hasta 116.

Para el caso del Bronce el espacio entre planos adyacentes varía desde 0.92438 hasta 2.12866 Ångstrom. La identificación de fases muestra que existe una estructura cúbica de Cobre Zinc (64% Cu y 36% Zn) con parámetros de red iguales $a=b=c=3.69612$ Ångstrom y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ y una fase de estructura Cu_5Zn_8 que corrobora, al igual que en el caso de los latones y de acuerdo a diversas referencias [45, 46, 47, 48, 49] la presencia de la fase y del sistema Zn-Cu. Asimismo una estructura cúbica de Óxido de Cobre en la cual $a=b=c=4.26960$ Ångstrom con $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Ángle 2-Theta	d Value (Angstrom)	Intensity Count	%
31.482	2.83941	339	11.8
36.434	2.46407	231	8.1
40.611	2.21970	219	7.6
42.430	2.12866	2870	100.0
43.413	2.08275	411	14.3
49.277	1.84773	1194	41.6
52.444	1.74335	224	7.8
62.368	1.48768	197	6.9
72.285	1.30604	648	22.6
79.520	1.20440	210	7.3
85.629	1.13341	190	6.6
87.413	1.11482	533	18.6
92.434	1.06694	287	10.0
112.881	0.92438	206	7.2

Tabla 6.8. Resultados de las pruebas de difracción de Rayos X para el Bronce galvanizado por difusión con 8 horas a 400°C.

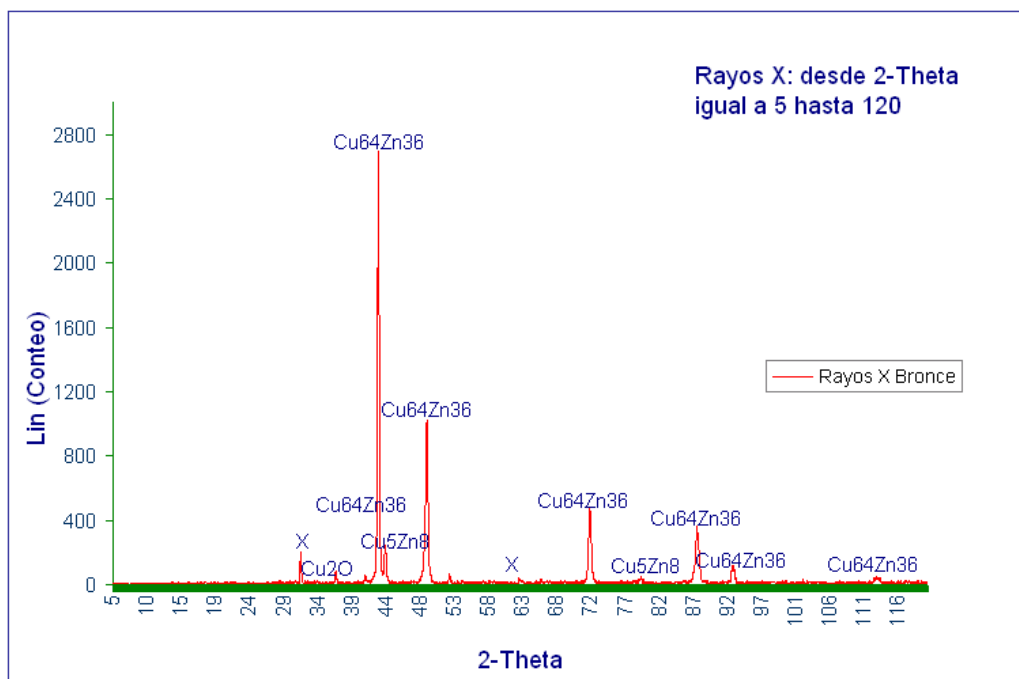


Figura 6. 19. Resultados del análisis de Rayos X para el bronce donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 5 hasta 120.

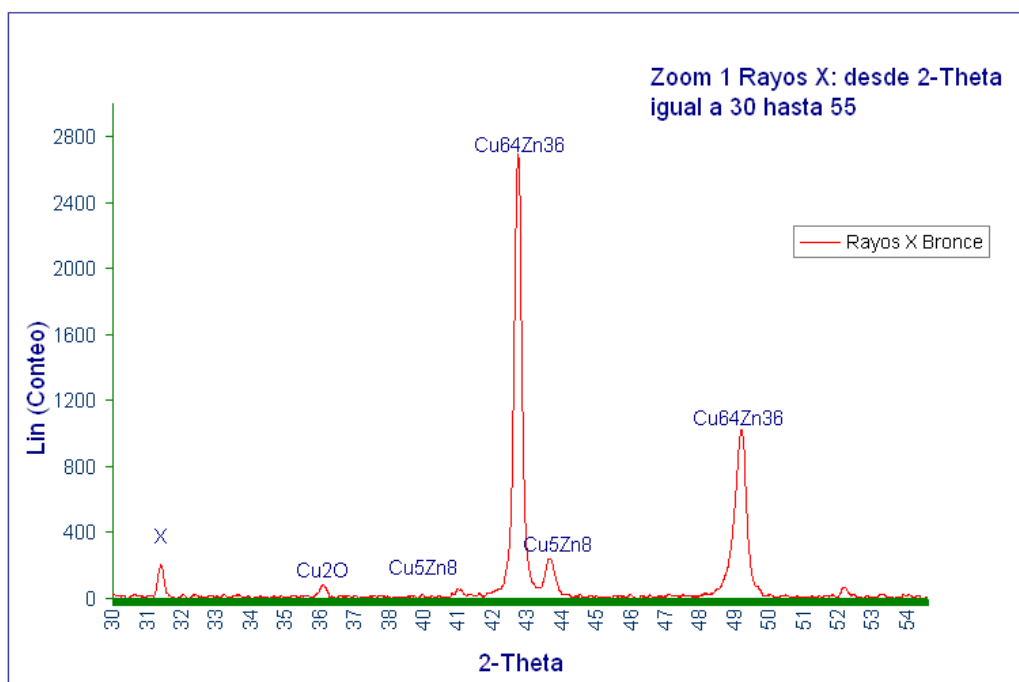


Figura 6. 20. Resultados del análisis de Rayos X para el bronce donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 30 hasta 55.

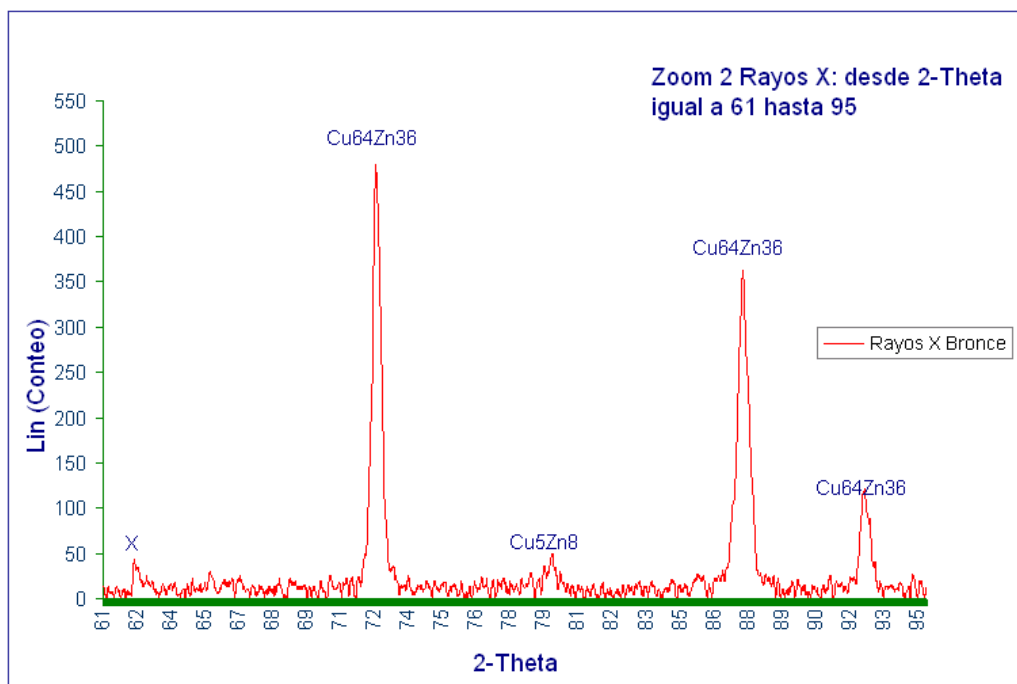


Figura 6. 21. Resultados del análisis de Rayos X para el bronce donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 61 hasta 95.

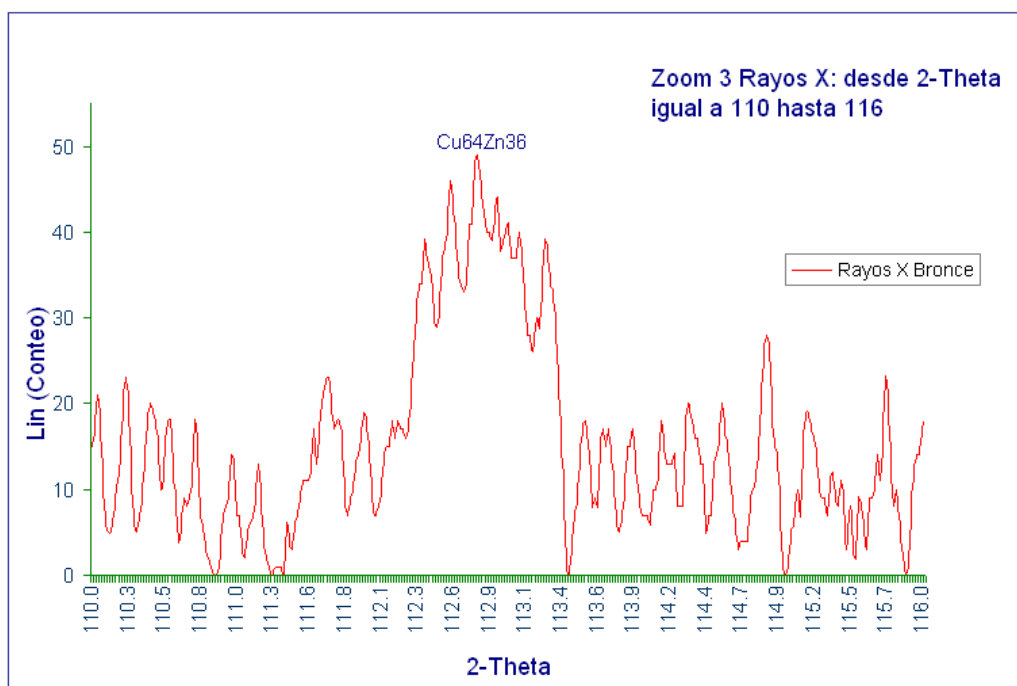


Figura 6. 22. Resultados del análisis de Rayos X para el bronce donde se muestran los compuestos químicos presentes en el revestimiento, variando el ángulo 2-Theta desde 110 hasta 116.

En síntesis, los resultados provenientes de los estudios de difracción de rayos X permiten corroborar la presencia de una fase Cu-Zn con una mayoría de cobre (del orden de $64\text{Cu}36\text{Zn}$) y de una segunda fase con una estructura del tipo Cu_5Zn_8 que como se ha documentado en la literatura [45, 46, 47, 48, 49] corresponde a la fase γ del sistema Cu-Zn que se presenta en una zona amplia del sistema Cu-Zn y que en nuestro caso, con una composición del orden de 60-62% de Zn y el resto de Cu, se caracteriza como se reporta en estudios previos por ser una fase de elevada dureza en este sistema. Asimismo, conviene resaltar la coincidencia de los resultados encontrados en las capas de galvanizado por difusión logradas tanto sobre latones como sobre bronce.

✓ 6.5 Resultados de las pruebas de corrosión

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Pruebas de corrosión						
Bronces	05-Dic-06	Prom.	11-Dic-06	Prom.	14-Dic-06	
	I	10.8377 10.8378	10.83775	10.8317 10.8316	10.83165	10.8271 10.8271
II	10.7409 10.7407	10.7408	10.7331 10.733	10.73305	10.7298 10.7296	10.7297
III	10.4189 10.4187	10.4188	10.4088 10.4089	10.40885	10.4034 10.4031	10.40325
IV	10.4541 10.4542	10.45415	10.4452 10.4453	10.44525	10.4387 10.4385	10.4386
Latones						
L1	10.3795 10.3795	10.3795	10.3736 10.3738	10.3737	10.3704 10.3706	10.3705
L2	10.382 10.3822	10.3821	10.3786 10.3784	10.3785	10.3764 10.3761	10.37625
L3	10.3023 10.3023	10.3023	10.2964 10.2965	10.29645	10.2868 10.2866	10.2867
L4	10.3006 10.3005	10.30055	10.2909 10.2929	10.2919	10.2826 10.2855	10.28405

Probetas con recubrimiento: I, II, L1 y L2

Tabla 6.9. Mediciones de peso en pruebas de corrosión.

Caracterización de los revestimientos obtenidos

En general las probetas galvanizadas tuvieron una pérdida del 1% de masa y las no recubiertas el 2%.

Las siguientes fotografías fueron tomadas a mitad de la prueba al momento de retirar las probetas para tomar medida de la pérdida de masa:



Figura 6.23. Probetas para pruebas de corrosión en el soporte.



Figura 6.24. Comparación visual de probetas con y sin recubrimiento.



Figura 6.25. Corrosión creada por el ambiente salino al transcurrir los nueve días de prueba en la cámara de niebla salina.

Después de nueve días continuos de estar en un ambiente altamente corrosivo se tomaron las siguientes fotografías, las cuales indican que para ambos casos, esto es, para probetas recubiertas tanto como para probetas sin recubrimiento, es evidente la corrosión en las mismas como se observa en las siguientes fotografías aunque en mayor medida en las probetas sin revestimiento.



Figura 6.26. Vista de las piezas corroídas al cabo de nueve días de estar las probetas en una solución salina.

Caracterización de los revestimientos obtenidos



Figura 6.27. Latones con y sin recubrimiento después de 9 días en la cámara de niebla salina.



Figura 6.28. Bronces con y sin recubrimiento en pruebas de corrosión.



Figura 6.29. Latones con y sin recubrimiento en pruebas de corrosión.

Las siguientes tablas y gráficas muestran la pérdida de masa para bronces y latones:

	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Pérdida total de masa	
Bronce I galv.	10.83775	10.83165	10.8271	0.01065	1%
Bronce II galv.	10.7408	10.73305	10.7297	0.0111	1%
Bronce III	10.4188	10.40885	10.40325	0.01555	2%
Bronce IV	10.45415	10.44525	10.4386	0.01555	2%

Tabla 6.10. Pérdida de masa para Bronces luego del ensayo de niebla salina.

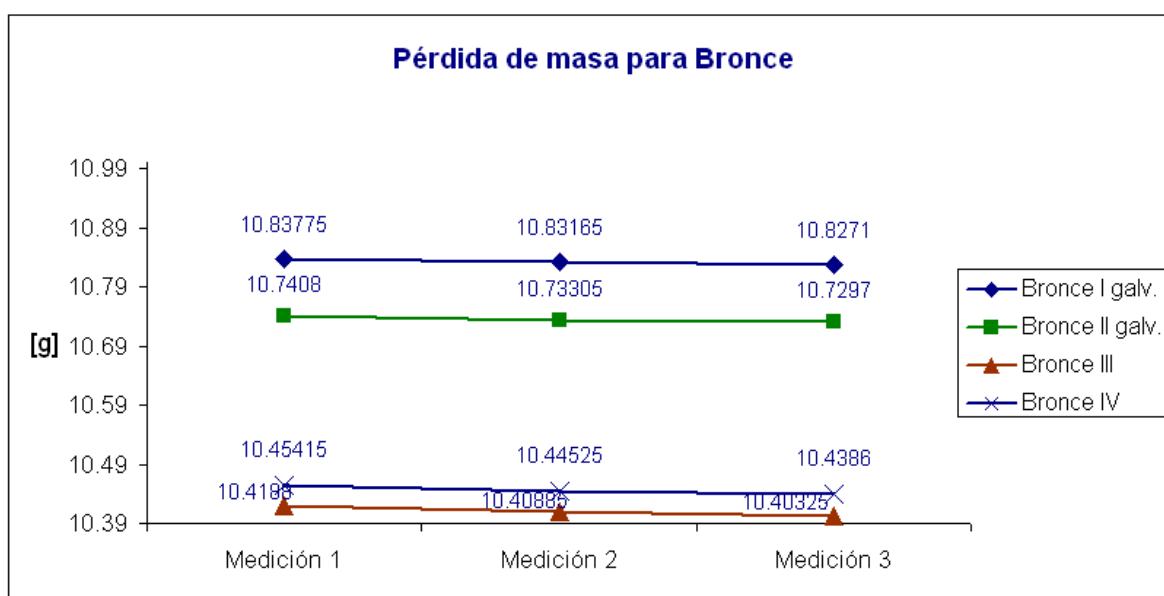


Figura 6.30. Pérdida de masa en probetas de bronce resultado del ensayo de niebla salina.

	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Pérdida total de masa	
Latón L1 galv.	10.3795	10.3737	10.3705	0.009	1%
Latón L2 galv.	10.3821	10.3785	10.37625	0.00585	1%
Latón L3	10.3023	10.29645	10.2867	0.0156	2%
Latón L4	10.30055	10.2919	10.28405	0.0165	2%

Tabla 6.11. Pérdida de masa para Latones luego del ensayo de niebla salina.

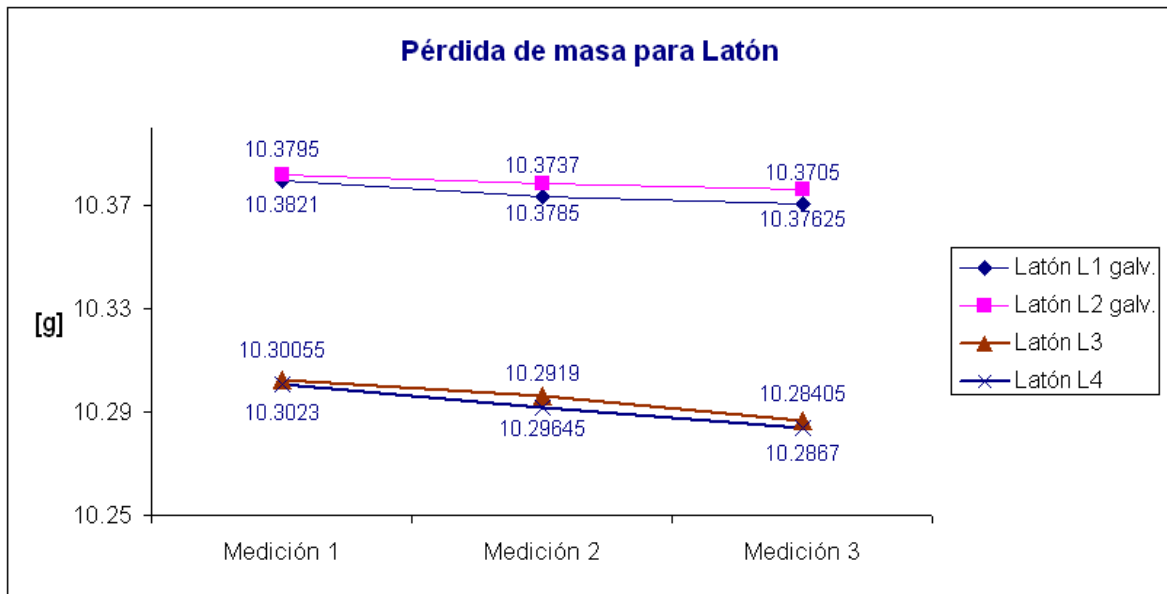


Figura 6.31. Pérdida de masa en probetas de latón como resultado del ensayo de niebla salina.

✓ 6.6 Resultados de las pruebas de desgaste

Para realizar la primera prueba se empleó una carga L de 100 gramos y una velocidad constante de 180 [rpm] tomando mediciones de peso cada 15 segundos. El recubrimiento permaneció al final de esta prueba en la que se compararon las probetas de latón, de bronce y las probetas galvanizadas.

Latón 1			Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coeficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]					
10.5722	1	0.02	0	0	66	0	0
10.5715	15	0.25	0.0007	7.84E-05	990	1.31E-02	7.07E-07
10.57	30	0.50	0.0015	1.68E-04	1979	1.40E-02	7.58E-07
10.5677	45	0.75	0.0023	2.58E-04	2969	1.43E-02	7.75E-07
10.5656	60	1.00	0.0021	2.35E-04	3958	9.80E-03	5.31E-07

Tabla 6.12. Pruebas de desgaste para latón1 con L=100 g, v=180 rpm y Δt=15 segundos.

Latón 1 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.6071	1	0.02	0	0	66	0	0
10.6069	15	0.25	0.0002	2.24E-05	990	1.49E-02	2.02E-07
10.6065	30	0.50	0.0004	4.48E-05	1979	1.49E-02	2.02E-07
10.6062	45	0.75	0.0003	3.36E-05	2969	7.47E-03	1.01E-07
10.6047	60	1.00	0.0015	1.68E-04	3958	2.80E-02	3.79E-07

Tabla 6.13. Pruebas de desgaste para latón1 galvanizado con L=100 g, v=180 rpm, Δt=15 segundos.

Bronce 1							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.0144	1	0.02	0	0	66	0	0
10.0138	15	0.25	0.0006	6.72E-05	990	1.12E-02	6.06E-07
10.0132	30	0.50	0.0006	6.72E-05	1979	5.60E-03	3.03E-07
10.013	45	0.75	0.0002	2.24E-05	2969	1.24E-03	6.74E-08
10.0126	60	1.00	0.0004	4.48E-05	3958	1.87E-03	1.01E-07

Tabla 6.14. Pruebas de desgaste para bronce1 con L=100 g, v=180 rpm, Δt=15 segundos.

Bronce 2 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.1685	1	0.02	0	0	66	0	0
10.1684	15	0.25	0.0001	1.12E-05	990	9.34E-03	1.01E-07
10.1683	30	0.50	0.0001	1.12E-05	1979	4.67E-03	5.05E-08
10.168	45	0.75	0.0003	3.36E-05	2969	9.34E-03	1.01E-07
10.1678	60	1.00	0.0002	2.24E-05	3958	4.67E-03	5.05E-08

Tabla 6.15. Pruebas de desgaste para bronce2 galvanizado con L=100 g, v=180 rpm, Δt=15 seg.

Se obtienen las siguientes gráficas a partir del acumulado de pérdida de masa y de la razón de desgaste:

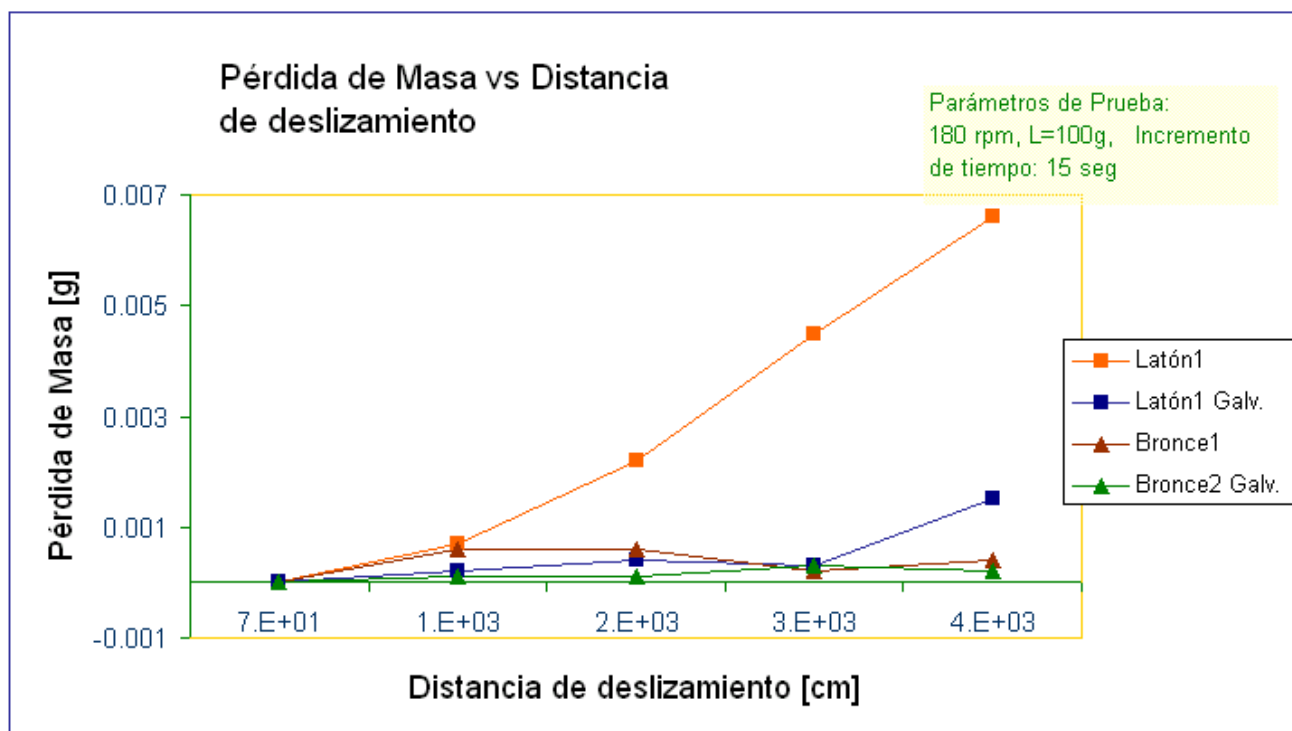


Figura 6.32. Pérdida de Masa vs Distancia Prueba 1

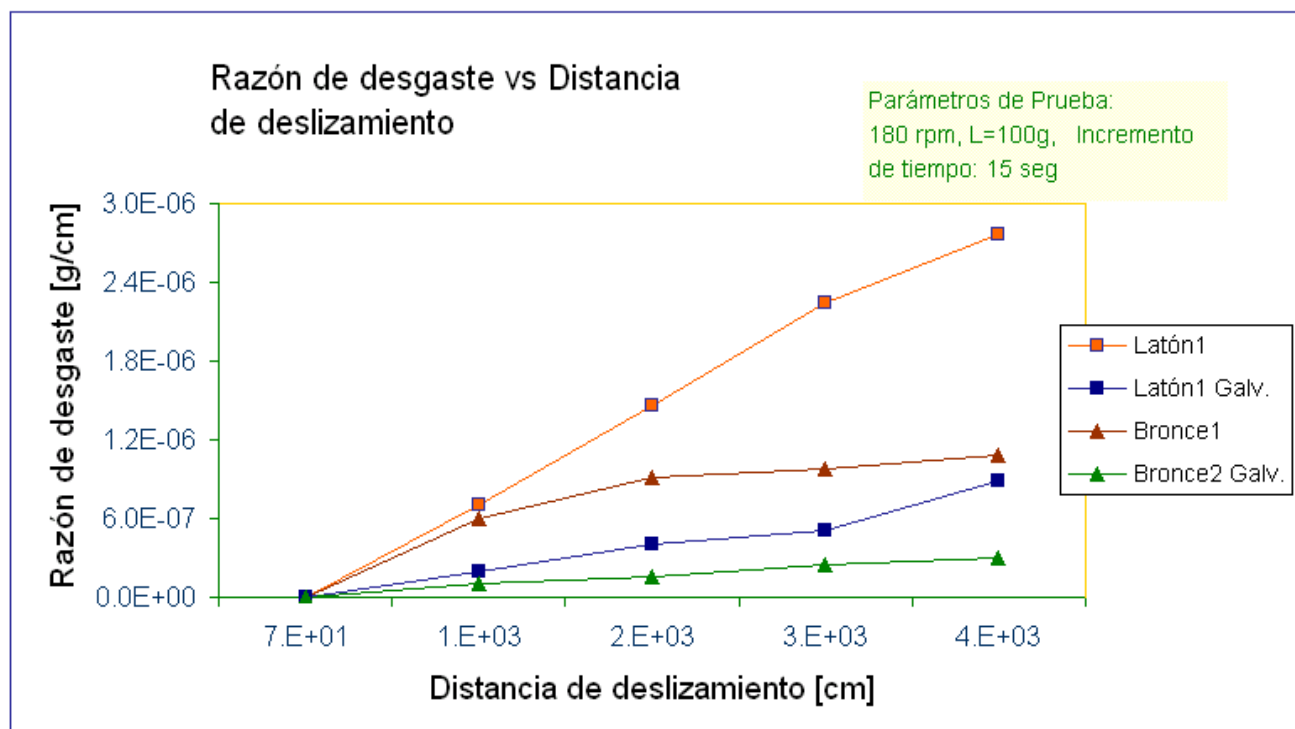


Figura 6.33. Razón de desgaste vs Distancia Prueba 1.

Para el caso de la segunda prueba se empleó una carga $L=150$ gramos y una velocidad constante de 180 [rpm] tomando mediciones de peso cada 30 segundos. El recubrimiento también permaneció al final de esta prueba. Los resultados de las mediciones se muestran a continuación:

Bronce 3 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g/cm}]$
10.6227	1	0	0	0	66	0	0
10.6226	30	1	0.0001	1.12E-05	1979	3.11E-03	5.05E-08
10.6223	60	1	0.0003	3.36E-05	3958	4.67E-03	7.58E-08
10.6221	90	2	0.0002	2.24E-05	5938	2.07E-03	3.37E-08
10.6219	120	2	0.0002	2.24E-05	7917	1.56E-03	2.53E-08

Tabla 6.16. Pruebas de desgaste para bronce3 galvanizado con $L=150$ g, $v=180$ rpm, $\Delta t=30$ seg.

Bronce 4							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g/cm}]$
10.3909	1	0	0	0	66	0	0
10.3907	30	1	0.0002	2.24E-05	1979	1.24E-03	1.01E-07
10.3903	60	1	0.0004	4.48E-05	3958	1.24E-03	1.01E-07
10.3893	90	2	0.0010	1.12E-04	5938	2.07E-03	1.68E-07
10.3889	120	2	0.0004	4.48E-05	7917	6.22E-04	5.05E-08

Tabla 6.17. Pruebas de desgaste para bronce4 con $L=150$ g, $v=180$ rpm, $\Delta t=30$ seg.

Gráficamente se obtuvo lo siguiente:

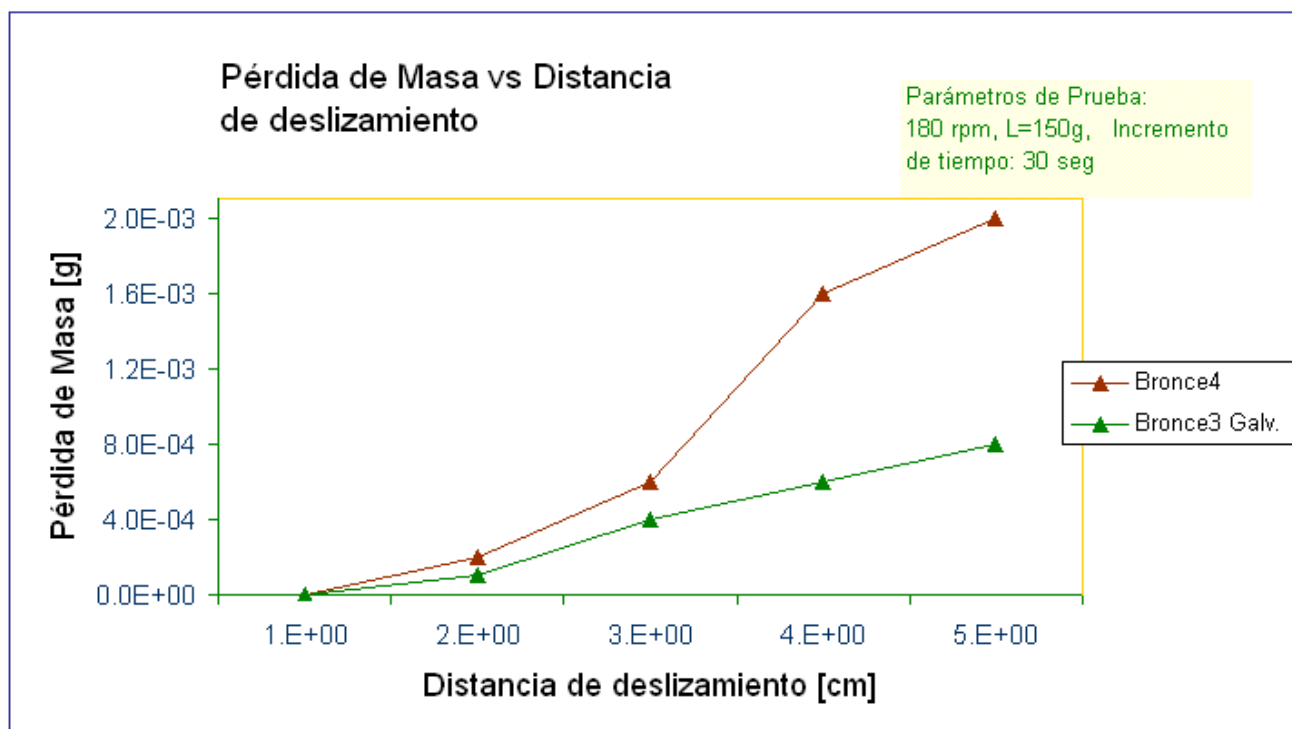


Figura 6.34. Pérdida de Masa vs Distancia Prueba 2. Bronce galvanizado por difusión y sin galvanizar.

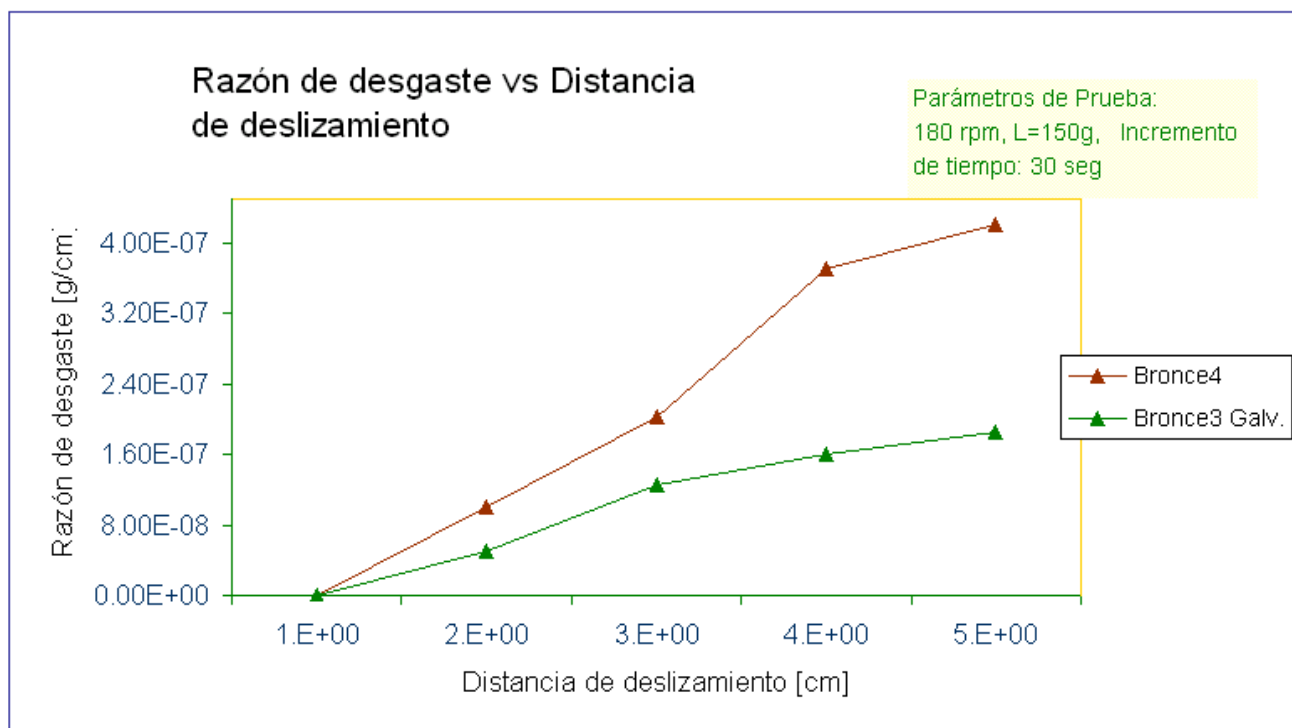


Figura 6.35. Razón de desgaste vs Distancia Prueba 2. Bronce galvanizado por difusión y sin galvanizar.

Para la prueba tres se empleó una carga $L=200$ gramos y una velocidad constante de $180[\text{rpm}]$ tomando mediciones de masa cada 60 segundos. Los resultados de las mediciones se muestran a continuación:

Latón 2			Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coeficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g}/\text{cm}]$
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]					
10.4365	1	0	0	0	66	0	0
10.4364	60	1	0.0001	1.12E-05	3958	2.33E-04	2.53E-08
10.4254	120	2	0.0110	1.23E-03	7917	1.28E-02	1.39E-06
10.4135	180	3	0.0119	1.33E-03	11875	9.26E-03	1.00E-06
10.4013	240	4	0.0122	1.37E-03	15834	7.12E-03	7.71E-07
10.3884	300	5	0.0129	1.44E-03	19792	6.02E-03	6.52E-07
10.3767	360	6	0.0117	1.31E-03	23750	4.55E-03	4.93E-07
10.3599	420	7	0.0168	1.88E-03	27709	5.60E-03	6.06E-07

Tabla 6.18. Pruebas de desgaste para latón2 con $L=200$ g, $v=180$ rpm, $\Delta t=60$ seg.

Latón 3 (Galvanizado)			Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coeficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g}/\text{cm}]$
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]					
10.6224	1	0	0	0	66	0	0
10.622	60	1	0.0004	4.48E-05	3958	3.73E-03	1.01E-07
10.6219	120	2	0.0001	1.12E-05	7917	4.67E-04	1.26E-08
10.6218	180	3	0.0001	1.12E-05	11875	3.11E-04	8.42E-09
10.6217	240	4	0.0001	1.12E-05	15834	2.33E-04	6.32E-09
10.6216	300	5	0.0001	1.12E-05	19792	1.87E-04	5.05E-09
10.6215	360	6	0.0001	1.12E-05	23750	1.56E-04	4.21E-09
10.6214	420	7	0.0001	1.12E-05	27709	1.33E-04	3.61E-09

Tabla 6.19. Pruebas de desgaste para latón3 galvanizado con $L=200$ g, $v=180$ rpm, $\Delta t=60$ seg.

Bronce 5 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.5816	1	0	0	0	66	0	0
10.58	60	1	0.0016	1.79E-04	3958	1.87E-02	4.04E-07
10.5784	120	2	0.0016	1.79E-04	7917	9.34E-03	2.02E-07
10.5759	180	3	0.0025	2.80E-04	11875	9.72E-03	2.11E-07
10.5752	240	4	0.0007	7.84E-05	15834	2.04E-03	4.42E-08
10.5743	300	5	0.0009	1.01E-04	19792	2.10E-03	4.55E-08
10.5733	360	6	0.0010	1.12E-04	23750	1.94E-03	4.21E-08
10.5722	420	7	0.0011	1.23E-04	27709	1.83E-03	3.97E-08
10.5718	480	8	0.0004	4.48E-05	31667	5.83E-04	1.26E-08
10.5711	540	9	0.0007	7.84E-05	35626	9.08E-04	1.96E-08
10.5706	600	10	0.0005	5.60E-05	39584	5.83E-04	1.26E-08

Tabla 6.20. Pruebas de desgaste para bronce5 galvanizado con L=200 g, v=180 rpm, Δt=60 seg.

Bronce 6							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.4805	1	0	0	0	66	0	0
10.4738	60	1	0.0067	7.50E-04	3958	1.56E-02	1.69E-06
10.468	120	2	0.0058	6.49E-04	7917	6.77E-03	7.33E-07
10.4605	180	3	0.0075	8.40E-04	11875	5.83E-03	6.32E-07
10.4575	240	4	0.0030	3.36E-04	15834	1.75E-03	1.89E-07
10.4539	300	5	0.0036	4.03E-04	19792	1.68E-03	1.82E-07
10.4492	360	6	0.0047	5.26E-04	23750	1.83E-03	1.98E-07
10.4452	420	7	0.0040	4.48E-04	27709	1.33E-03	1.44E-07
10.4425	480	8	0.0027	3.02E-04	31667	7.88E-04	8.53E-08
10.4422	540	9	0.0003	3.36E-05	35626	7.78E-05	8.42E-09
10.4383	600	10	0.0039	4.37E-04	39584	9.10E-04	9.85E-08

Tabla 6.21. Pruebas de desgaste para bronce6 con L=200 g, v=180 rpm, Δt=60 seg.

Las gráficas respectivas son las siguientes:

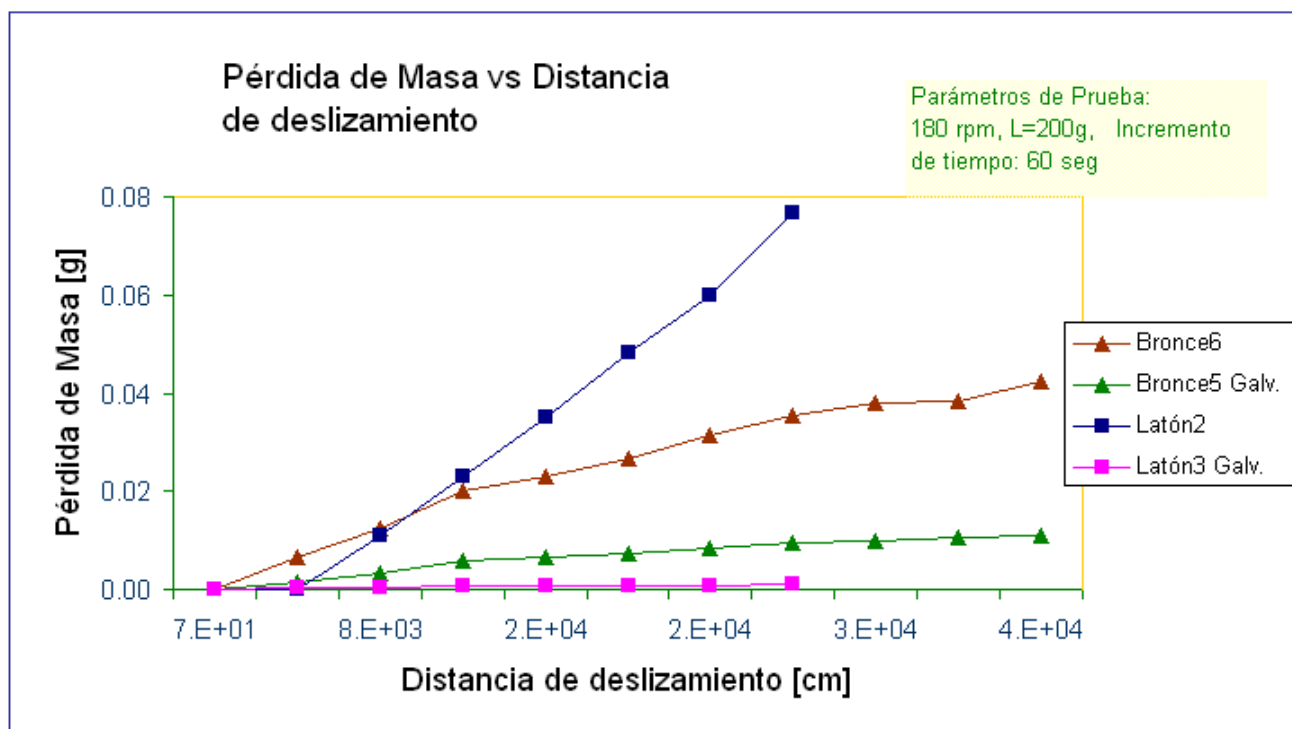


Figura 6.36. Pérdida de Masa vs Distancia Prueba 3.

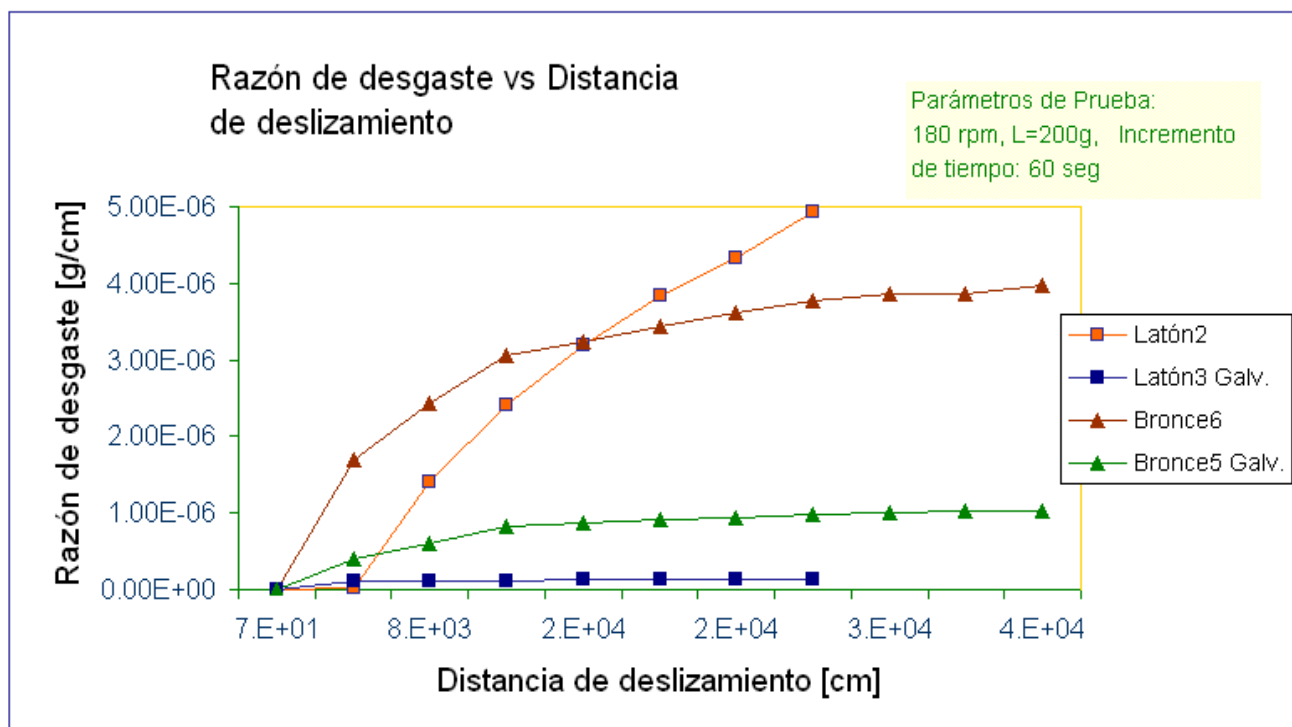


Figura 6.37. Razón de desgaste vs Distancia Prueba 3.

En el caso de la prueba cuatro se empleó una carga $L=300$ gramos y una velocidad constante de 300 [rpm] tomando mediciones de masa cada 60 segundos. Los resultados de las mediciones se muestran a continuación:

Latón 4							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g}/\text{cm}]$
10.6089	1	0	0	0	110	0	0
10.6075	60	1	0.0014	1.57E-04	6597	1.31E-03	2.12E-07
10.5755	120	2	0.0320	3.58E-03	13195	1.49E-02	2.43E-06
10.5421	180	3	0.0334	3.74E-03	19792	1.04E-02	1.69E-06
10.5024	240	4	0.0397	4.45E-03	26389	9.27E-03	1.50E-06
10.4656	300	5	0.0368	4.12E-03	32987	6.87E-03	1.12E-06
10.4214	360	6	0.0442	4.95E-03	39584	6.88E-03	1.12E-06
10.3818	420	7	0.0396	4.43E-03	46182	5.28E-03	8.57E-07

Tabla 6.22. Pruebas de desgaste para latón 4 con $L=300$ g, $v=300$ rpm, $\Delta t=60$ seg.

Latón 5 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g}/\text{cm}]$
10.6069	1	0	0	0	110	0	0
10.6067	60	1	0.0002	2.24E-05	6597	7.47E-04	3.03E-08
10.6061	120	2	0.0006	6.72E-05	13195	1.12E-03	4.55E-08
10.6059	180	3	0.0002	2.24E-05	19792	2.49E-04	1.01E-08
10.6056	240	4	0.0003	3.36E-05	26389	2.80E-04	1.14E-08
10.6054	300	5	0.0002	2.24E-05	32987	1.49E-04	6.06E-09
10.6051	360	6	0.0003	3.36E-05	39584	1.87E-04	7.58E-09
10.6032	420	7	0.0019	2.13E-04	46182	1.01E-03	4.11E-08

Tabla 6.23. Pruebas de desgaste para latón5 galvanizado con $L=300$ g, $v=300$ rpm, $\Delta t=60$ seg.

Bronce 7 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.3541	1	0	0	0	110	0	0
10.3533	60	1	0.0008	8.96E-05	6597	3.73E-03	1.21E-07
10.3529	120	2	0.0004	4.48E-05	13195	9.34E-04	3.03E-08
10.3524	180	3	0.0005	5.60E-05	19792	7.78E-04	2.53E-08
10.3509	240	4	0.0015	1.68E-04	26389	1.75E-03	5.68E-08
10.3492	300	5	0.0017	1.90E-04	32987	1.59E-03	5.15E-08
10.3488	360	6	0.0004	4.48E-05	39584	3.11E-04	1.01E-08
10.3482	420	7	0.0006	6.72E-05	46182	4.00E-04	1.30E-08
10.3475	480	8	0.0007	7.84E-05	52779	4.08E-04	1.33E-08

Tabla 6.24. Pruebas de desgaste para bronce7 galvanizado con L=300 g, v=300 rpm, Δt=60 seg.

Bronce 8							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.3528	1	0	0	0	110	0	0
10.3432	60	1	0.0096	1.08E-03	6597	8.96E-03	1.46E-06
10.3389	120	2	0.0043	4.82E-04	13195	2.01E-03	3.26E-07
10.3351	180	3	0.0038	4.26E-04	19792	1.18E-03	1.92E-07
10.3329	240	4	0.0022	2.46E-04	26389	5.13E-04	8.34E-08
10.3277	300	5	0.0052	5.82E-04	32987	9.71E-04	1.58E-07
10.3227	360	6	0.0050	5.60E-04	39584	7.78E-04	1.26E-07
10.3167	420	7	0.0060	6.72E-04	46182	8.00E-04	1.30E-07
10.3115	480	8	0.0052	5.82E-04	52779	6.07E-04	9.85E-08

Tabla 6.25. Pruebas de desgaste para bronce8 con L=300 g, v=300 rpm, Δt=60 seg.

Las gráficas resultantes son:

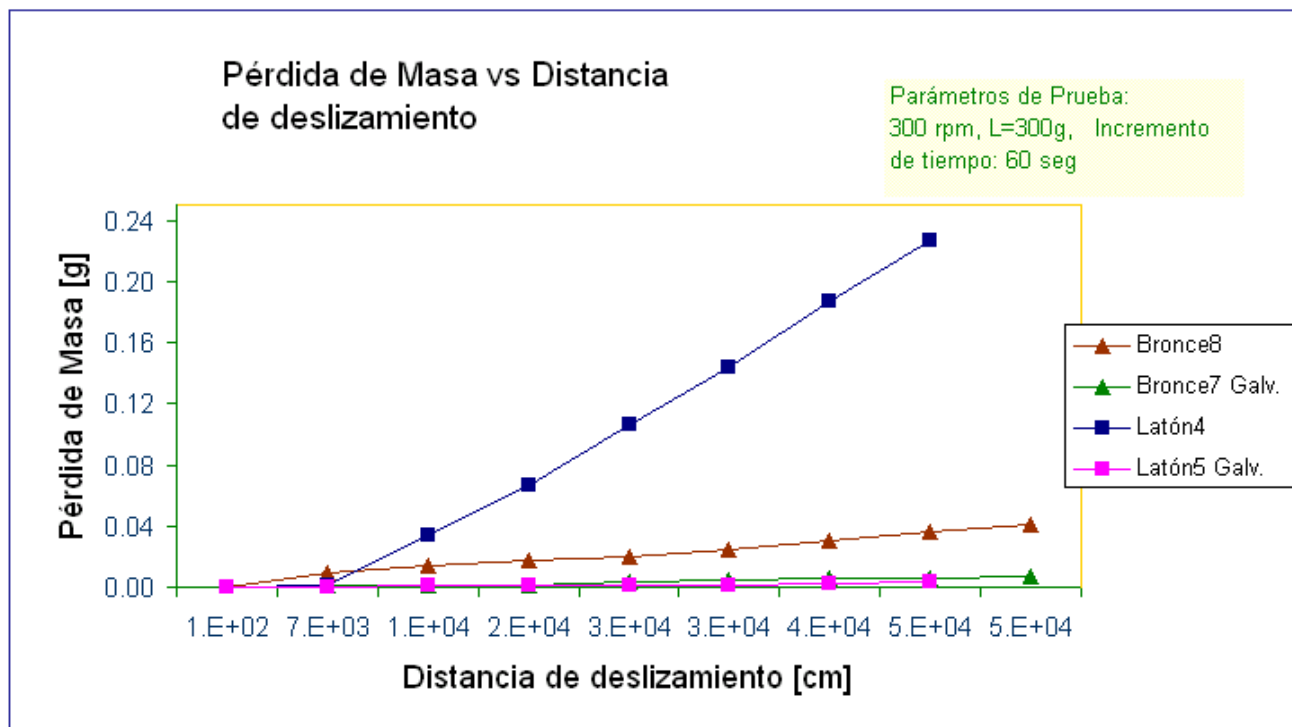


Figura 6.38. Pérdida de Masa vs Distancia Prueba 4.

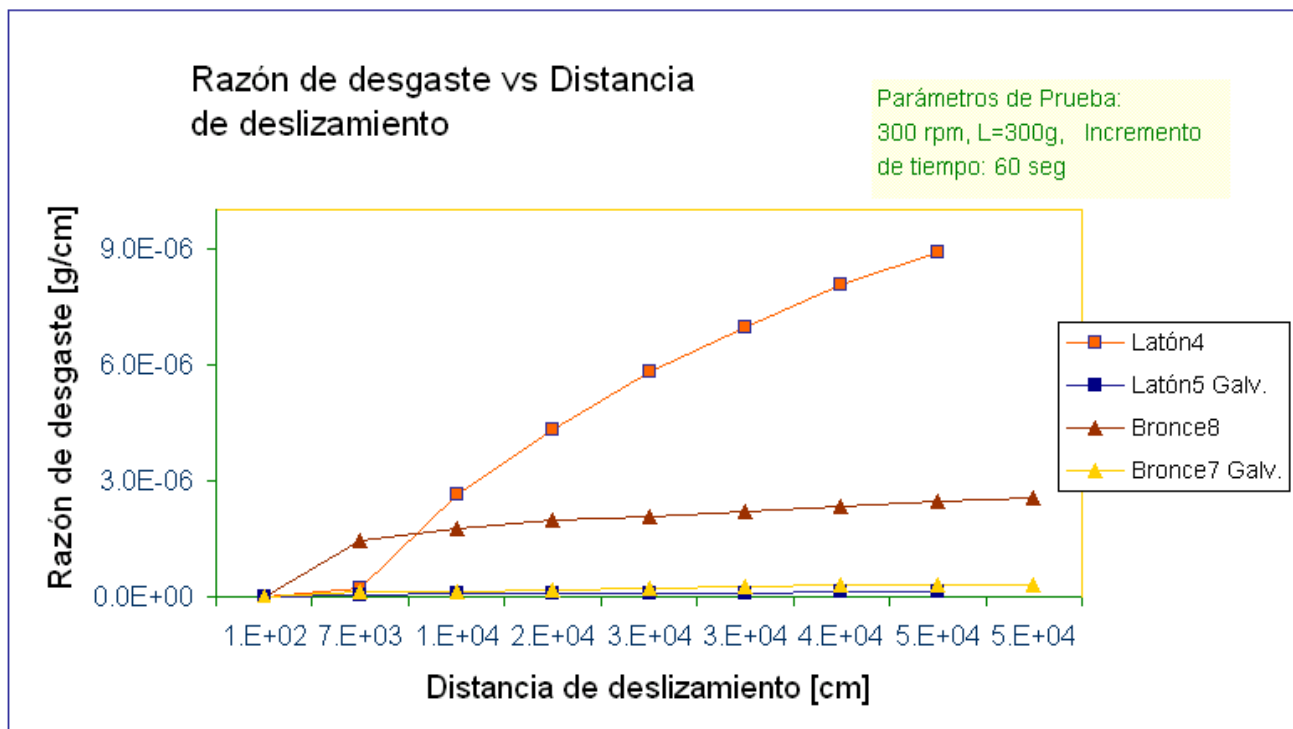


Figura 6.39. Razón de desgaste vs Distancia Prueba 4.

Finalmente, para el caso de la prueba cinco se empleó una carga $L=500$ gramos y una velocidad constante de 300 [rpm] tomando mediciones de masa cada 60 segundos. Los resultados de las mediciones se muestran a continuación:

Latón 6							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g}/\text{cm}]$
10.1918	1	0	0	0	110	0	0
10.1391	60	1	0.0527	5.90E-03	6597	2.95E-02	7.99E-06
10.0932	120	2	0.0459	5.14E-03	13195	1.29E-02	3.48E-06
10.036	180	3	0.0572	6.41E-03	19792	1.07E-02	2.89E-06
9.9895	240	4	0.0465	5.21E-03	26389	6.51E-03	1.76E-06
9.9451	300	5	0.0444	4.97E-03	32987	4.97E-03	1.35E-06

Tabla 6.26. Pruebas de desgaste para latón6 con $L=500$ g, $v=300$ rpm, $\Delta t=60$ seg.

Latón 7 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g}/\text{cm}]$
10.6204	1	0	0	0	110	0	0
10.6199	60	1	0.0005	5.60E-05	6597	1.12E-03	7.58E-08
10.6198	120	2	0.0001	1.12E-05	13195	1.12E-04	7.58E-09
10.6194	180	3	0.0004	4.48E-05	19792	2.99E-04	2.02E-08
10.6192	240	4	0.0002	2.24E-05	26389	1.12E-04	7.58E-09
10.6189	300	5	0.0003	3.36E-05	32987	1.34E-04	9.09E-09

Tabla 6.27. Pruebas de desgaste para latón7 galvanizado con $L=500$ g, $v=300$ rpm, $\Delta t=60$ seg.

Bronce 9 (Galvanizado)							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste $V[\text{cm}^3]$	Distancia de deslizamiento $S_0[\text{cm}]$	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste $q[\text{g}/\text{cm}]$
10.1677	1	0	0	0	110	0	0
10.1672	60	1	0.0005	5.60E-05	6597	1.40E-03	7.58E-08
10.1671	120	2	0.0001	1.12E-05	13195	1.40E-04	7.58E-09
10.1658	180	3	0.0013	1.46E-04	19792	1.21E-03	6.57E-08
10.1637	240	4	0.0021	2.35E-04	26389	1.47E-03	7.96E-08
10.1632	300	5	0.0005	5.60E-05	32987	2.80E-04	1.52E-08

Tabla 6.28. Pruebas de desgaste para bronce9 galvanizado con $L=500$ g, $v=300$ rpm, $\Delta t=60$ seg.

Bronce 10							
masa [g]	tiempo [s]	tiempo [min]	Pérdida de Masa	Volumen de desgaste V[cm ³]	Distancia de deslizamiento S ₀ [cm]	Coefficiente de desgaste K [adimensional]	Razón de desgaste q[g/cm]
10.0126	1	0	0	0	110	0	0
9.9973	60	1	0.0153	1.71E-03	6597	8.57E-03	2.32E-06
9.981	120	2	0.0163	1.83E-03	13195	4.57E-03	1.24E-06
9.9664	180	3	0.0146	1.63E-03	19792	2.73E-03	7.38E-07
9.9458	240	4	0.0206	2.31E-03	26389	2.88E-03	7.81E-07
9.929	300	5	0.0168	1.88E-03	32987	1.88E-03	5.09E-07

Tabla 6.29. Pruebas de desgaste para bronce10 con L=500 g, v=300 rpm, Δt=60 seg.

Las gráficas que corresponden con los resultados de la prueba cinco son:

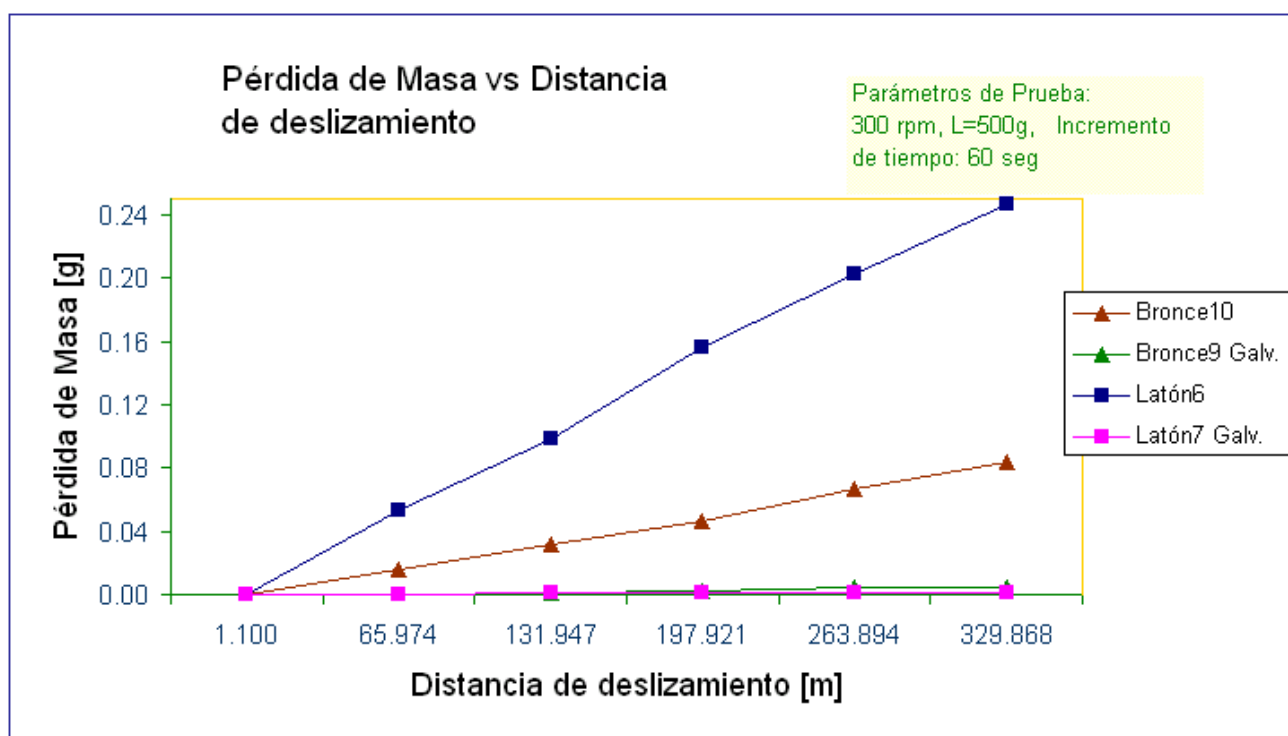


Figura 6.40. Pérdida de Masa vs Distancia Prueba 5.

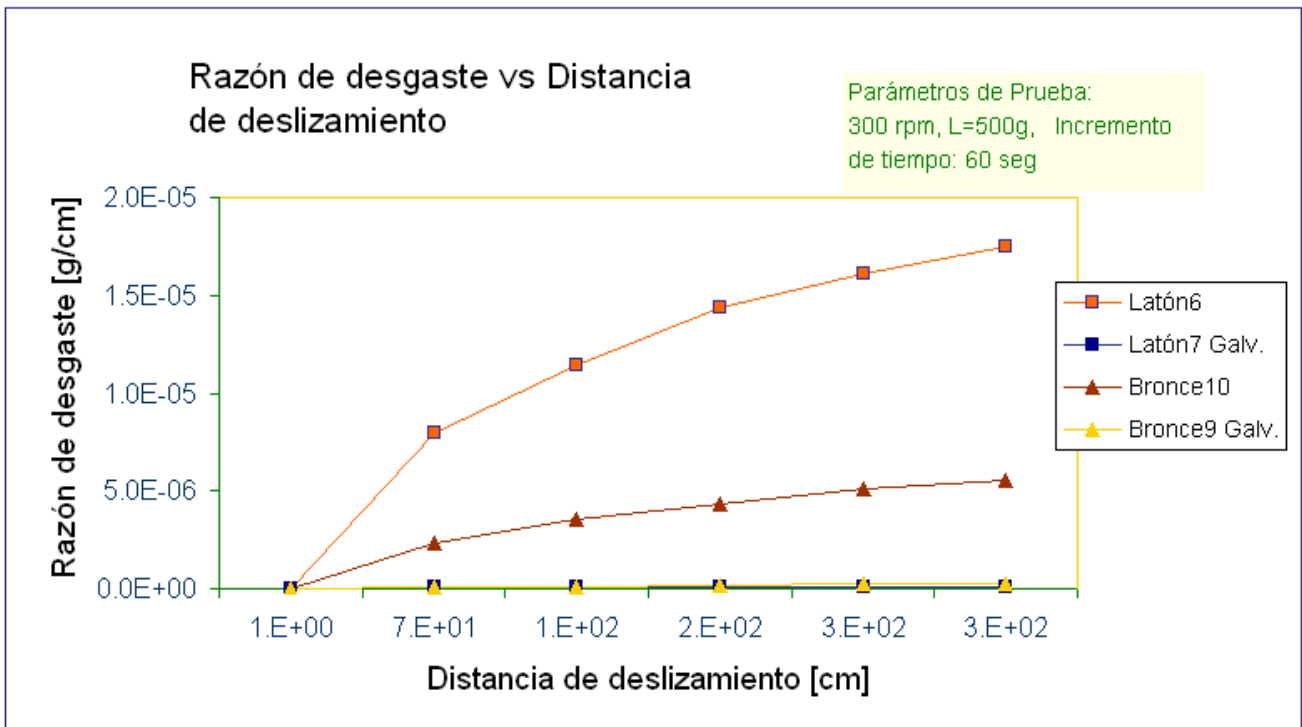


Figura 6.41. Razón de desgaste vs Distancia Prueba 5.

De los resultados anteriores así como de las gráficas de pérdida de masa contra distancia de deslizamiento y las de razón de desgaste contra distancia de deslizamiento se puede concluir que tanto para bajas velocidades con baja carga y especialmente para velocidades mayores con 5 veces más de carga axial, las probetas galvanizadas, tanto de latón como de bronce, presentan un incremento sustancial en la resistencia al desgaste y ello se explica en razón de las fases presentes en el revestimiento. Se ha corroborado con los resultados provenientes tanto de la determinación de la composición química como de difracción de rayos X, que existe presencia de la fase y la cual es de elevada dureza.

Las probetas de latón galvanizadas mostraron un mejor comportamiento comparadas con las de bronce galvanizadas, en todos los experimentos. Cabe señalar que a bajas velocidades con baja carga (100 y 150 gramos) el recubrimiento no desapareció, sólo a 500 [rpm] con 500 gramos de carga axial el recubrimiento fue eliminado. En contraparte, las probetas sin recubrimiento mostraron pérdida de masa y evidencias de deformación plástica permanente,

con lo que ya no se podía seguir comparando ambos tipos de probetas para mayores tiempos de exposición, como se aprecia en las siguientes fotografías:



Figura 6.42. Probetas de latón con y sin recubrimiento. Se observa el borde en la parte superior de la probeta sin recubrimiento, rebaba generada por deformación plástica.



Figura 6.43. Vista lateral de la probeta de latón con el borde de material deformado plásticamente y vista superior de la probeta galvanizada con mejores resultados contra el desgaste.

Los porcentajes de pérdida de masa así como los órdenes de magnitud son muy significativos, como se aprecia en la tabla 6.30, para el caso de los bronce, cuando se experimentan bajas velocidades y cargas, dichos órdenes varían entre 0.39 y 6.26 veces más pérdida de masa en las probetas no galvanizadas, cuando se alcanzan los 300 [rpm] y cargas de 500 gramos el orden de magnitud llega a 18.58 veces.

Diferencias Totales en Masa			Magnitudes
PROBETA	GRAMOS	PORCENTAJE	
Latón1	0.0066	0.66%	2.75
Latón1 Galv.	0.0024	0.24%	
Bronce1	0.0018	0.18%	0.39
Bronce2 Galv.	0.0007	0.07%	
Bronce3 Galv.	0.0008	0.08%	2.50
Bronce4	0.002	0.20%	
Latón2	0.0766	7.66%	76.60
Latón3 Galv.	0.001	0.10%	
Bronce5 Galv.	0.011	1.10%	3.84
Bronce6	0.0422	4.22%	
Latón4	0.2271	22.71%	61.38
Latón5 Galv.	0.0037	0.37%	
Bronce7 Galv.	0.0066	0.66%	6.26
Bronce8	0.0413	4.13%	
Latón6	0.2467	24.67%	164.47
Latón7 Galv.	0.0015	0.15%	
Bronce9 Galv.	0.0045	0.45%	18.58
Bronce10	0.0836	8.36%	

Tabla 6.30. Magnitudes en la pérdida de masa de las probetas.

Para el caso de los latones las diferencias son muy significativas, en bajas velocidades con 180 [rpm] y carga de 100 gramos, las pérdidas de masa rondan las 2.75 veces más de pérdida de masa en las probetas no galvanizadas, pero cuando se llega a 300 [rpm] y 500 gramos de carga, se alcanzan de 76.6 hasta 164 veces más de pérdida de masa, en otras palabras, el porcentaje de pérdida de masa es superior al 24% vs 0.15% para las probetas con recubrimiento. Para el bronce, el porcentaje de pérdida de masa es superior al 8% vs 0.45% para el bronce galvanizado. Los resultados permiten afirmar que en efecto, el galvanizado por difusión de las probetas de latón y bronce por el método empleado en la presente investigación mejora sustancialmente su resistencia al desgaste. Ello se ha asociado fundamentalmente a la presencia en el revestimiento de la fase γ del sistema Zn-Cu corroborada a través de los resultados de la difracción de rayos X y los provenientes del análisis químico con la microsonda.

Capítulo 7

Conclusiones



✓ Conclusiones.

✓ **Conclusiones**

El proceso de galvanizado por difusión en aleaciones de cobre con polvo de zinc purificado (99.5%) al cabo de ocho horas a 400°C logró crear un recubrimiento de 80 μm en promedio para latones y 142 μm para bronce, lo que es un espesor mayor que los que se han obtenido en otros trabajos similares (60 μm en promedio) sobre sustratos ferrosos.

También quedó demostrado que la capa obtenida es uniforme en toda la periferia de la probeta sin importar la geometría de la misma. El espesor obtenido en los bronce fue en promedio mayor que el logrado en los latones, para el mismo tiempo de tratamiento, lo cual está asociado, entre otros factores a las diferencias en las estructuras cristalinas del zinc y del estaño.

El análisis químico determinó que los revestimientos obtenidos están constituidos por una presencia mayoritaria de una capa de composición de 62% Zn y 38% Cu en promedio, que corresponde al rango en que se presenta la fase γ y de alta dureza en el sistema Zn-Cu.

Los resultados de los estudios de difracción de rayos X, demuestran que en primera instancia, existe una estructura cristalina en el recubrimiento. Para el caso del Latón, las distancias entre planos varían desde 0.92482 hasta 2.12670 Ångstrom. Los resultados también muestran que existe una estructura cúbica de Cobre Zinc con parámetros de red iguales $a=b=c=3.69612$ Ångstrom y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ y una fase de estructura Cu_5Zn_8 que refleja la presencia de la fase γ y del sistema Zn-Cu. Para el caso del Bronce las distancias entre planos varían desde 0.92438 hasta 2.12866 Ångstrom. El análisis químico muestra que existe una estructura cúbica de Cobre Zinc con parámetros de red iguales $a=b=c=3.69612$ Ångstrom y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Asimismo se presentó también la fase γ y de elevada dureza detectada en el caso de los latones galvanizados por difusión.

Conclusiones

La Microdureza Vickers para el latón es en promedio de 496HV y en el metal base de 106HV³⁰, esto significa que el incremento en dureza es del orden de 468%. El espesor del revestimiento para el latón fue en promedio de 80 μm .

Para el bronce la media en dureza obtenida en el revestimiento es de 598HV y en el metal base de 113HV, en este caso el incremento de dureza es del orden de 532%. En el caso de las probetas de bronce el espesor promedio del revestimiento es de 142 μm . En ambos casos el incremento en microdureza se considera asociado a la presencia de la fase γ y en el revestimiento.

Como también se pudo detectar en los resultados provenientes del análisis químico que se genera mediante la microsonda, en la capa protectora aparece evidencia de la presencia de la fase γ (ver figura A), la cual cristaliza en una estructura hexagonal romboédrica de lado 4.136 Å [21]. Los latones presentan el máximo de dureza en la composición correspondiente a esta fase, la dureza de la fase α es atribuida a la distorsión local y en la fase β a la diferencia en la red cristalina. La dureza relativamente elevada de la fase γ es debida al pequeño volumen atómico y a la pérdida de simetría. Para el caso del bronce también se detecta la presencia de dicha fase y por tanto explica en buena medida el incremento de dureza alcanzado.

Los experimentos de corrosión realizados muestran una ligera mejoría en la resistencia a la corrosión, pero evidentemente resulta imprescindible llevar a cabo más ensayos, por ejemplo, de tipo electroquímico para obtener información más confiable al respecto.

En cuanto al comportamiento bajo condiciones de desgaste, al realizar las gráficas de pérdida de masa contra distancia de deslizamiento y las de razón de desgaste contra distancia de deslizamiento, fue notoria la mejora sustancial en la resistencia al desgaste de las probetas galvanizadas por difusión comparadas con aquellas sin recubrimiento, también se aprecia que los latones galvanizados incrementaron dicha resistencia más que los bronce galvanizados.

³⁰ La dureza Vickers para el cobre y sus aleaciones varía desde 50-110 HV para cobre puro y de 195-225 HV para cobre con otros elementos de aleación. Sitio web www.atotech.com actualizado en Octubre de 2010.

Conclusiones

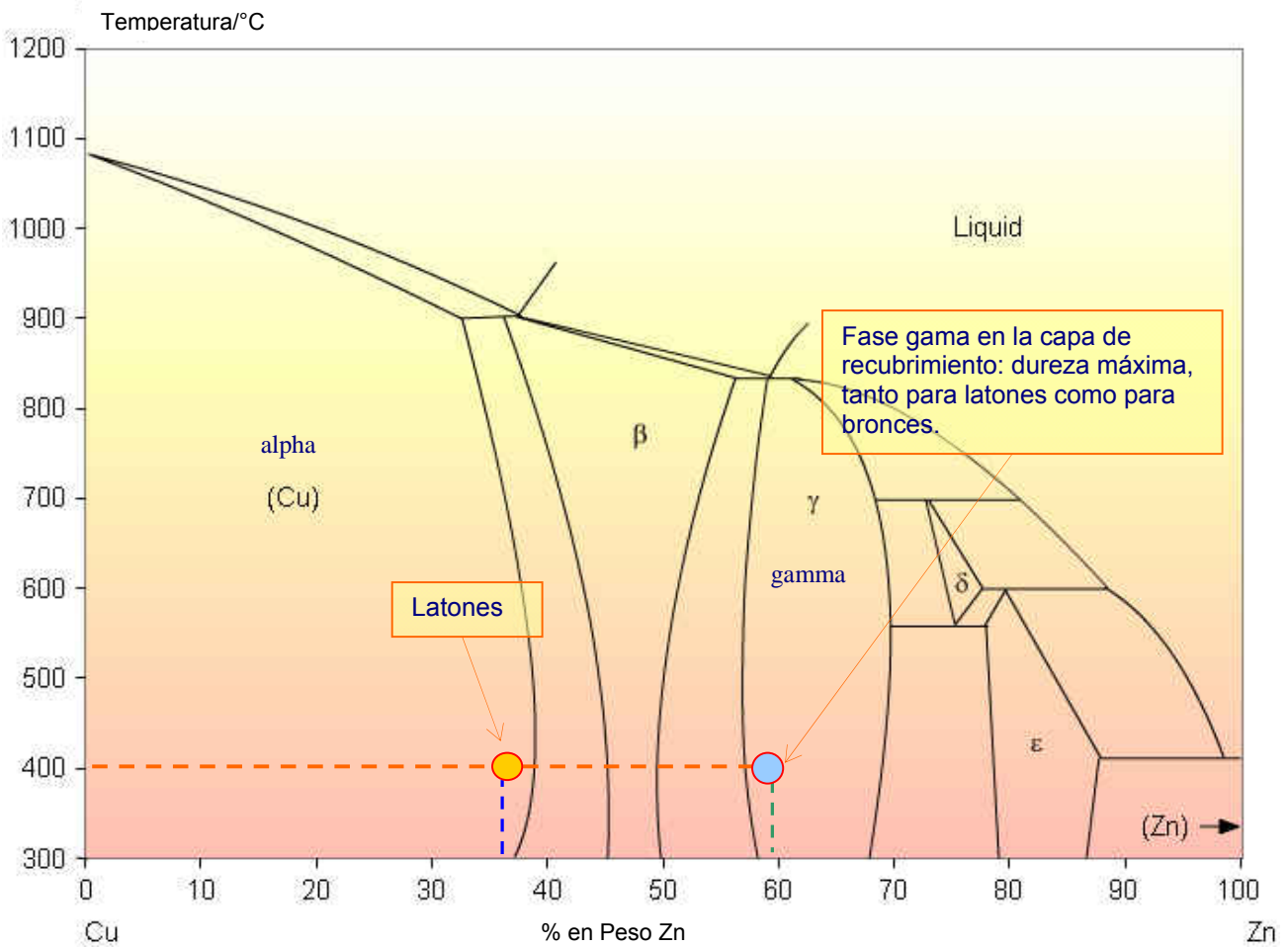


Figura A. Diagrama de fases Cu-Zn en porcentaje de peso.

Para el caso de los bronce cuando se experimentan bajas velocidades y baja carga (180 rpm y carga de 100 gramos) varían entre 0.39 y 6.26 veces más de pérdida de masa en las probetas no galvanizadas, cuando se alcanzan los 300 [rpm] y cargas de 500 gramos, el orden de magnitud llega a 18.58 veces. Para el caso de los latones, en bajas velocidades las pérdidas de masa rondan las 2.75 veces más de pérdida de masa en las probetas no galvanizadas, pero cuando se llega a 300 [rpm] y 500 gramos de carga se alcanzan de 76.6 hasta 164 veces más de pérdida en masa. El porcentaje de pérdida de masa en latones es superior al 24% vs 0.15% para las probetas con recubrimiento. Para el bronce el porcentaje de pérdida de masa es superior al 8% vs 0.45% para el bronce galvanizado. Las mejoras alcanzadas en los revestimientos están ligadas a la presencia de la fase γ del sistema Zn-Cu de alta dureza.

Conclusiones

El costo del proceso, considerando el precio del kWh de \$3.13, para las ocho horas se tiene un total de \$25.04, sumado al costo del polvo de zinc industrial \$150 por kg y considerando que este último es reutilizable y que se pueden introducir dos contenedores con 10 ó más probetas cada uno, el costo adicional de cada probeta sería en el proceso inicial de \$8.75, pero para el segundo grupo de probetas sólo se consideraría el costo del consumo de energía lo que daría un total de \$1.25, lo que es relativamente económico si se considera que se puede sustituir el uso de un material más caro con un latón galvanizado por difusión el cual va a operar en condiciones óptimas ó que al emplear un bronce ó latón galvanizado su vida útil se extenderá, disminuyendo costos por sustitución de piezas.

Se puede afirmar que este proceso mejora las propiedades de las probetas, especialmente en lo relativo a su resistencia al desgaste y es un proceso relativamente económico considerando que México cuenta con grandes reservas tanto de Cu como de Zn, con lo que se podrían sustituir metales más costosos como aquellos que son importados, en ciertas aplicaciones, como piezas sometidas a ambientes corrosivos o de desgaste.

Bibliografía.

- [1] James F. Shackelford. Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición. Prentice Hall Hispanoamericana , S.A. 1992.
- [2] Proskurkin Eugenir Vasilevich, Gorbunov N.S. Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings. Technicopy Limited, England 1975. p. 14-19.
- [3] J. Howard Mendenhall. Understanding copper alloys; the manufacture and use of copper and copper alloy sheet and strip. New York Wiley, 1980. p. 51-57.
- [4] Frank C. Porter. Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys. Marcel Dekker, Inc. New York 1994.
- [5] Albert G. Guy. Physical Metallurgy for Engineers. Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1970.
- [6] Henry S. Rawdon. Protective Metallic Coating. The chemical Catalog Company Inc, p. 104-113. 1928.
- [7] William Blum. George B. Hogaboom. Galvanotécnia y Galvanoplástia. Dorado-Plateado-Niquelado-Cromado. Cia. Editorial Continental, S.A. de C. V. México 1982, p. 87-91.
- [8] Phillip M. Fisk. The Physical Chemistry of Paints. Chemical Publishing Co., INC. New York 1965.
- [9] Marc H. Richman. An Introduction to the Science of Metals. Blaisdell Publishing Company, 1969, p. 343.
- [10] Albert G. Guy. Physical Metallurgy For Engineers. Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1970.
- [11] James F. Shackelford. Ciencia de Materiales para Ingenieros. Tercera edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1992, p. 669-671..

Bibliografía

- [12] Alfonso J. Vázquez, Juan J. de Damborenea. Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos. Textos Universitarios. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 2000. p. 298-304.
- [13] www.msnusers.com
- [14] www.prodigyweb.net.mx
- [15] B.J. Hamrock, B. Jacobson y S.R. Schmid, “Elementos de Máquinas”, McGraw Hill 2000
- [16] Optimización del galvanizado por difusión. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería UNAM. Fernando Castañeda, México 1985. p. 87-103.
- [17] www.pce-iberica.es
- [18] www.infoline.ru
- [19] Norma Internacional: Standard Test Method of Salt Spray (Fog) Testing B117-90.
- [20] Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd. Edition, Vol. 2, T. B. Massalski, 1990. ASM International, Materials Park. OH.
- [21] X-ray analysis of zinc-copper alloys. E A Owen. The National Physical Laboratory et al 1923 Proc. Phys. Soc. London 36 49-66 doi:10.1088/1478-7814/36/1/307.
- [22] G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, y E. Pavlidou. A comparative study of the structure and the corrosion behavior of zinc coatings deposited with various methods. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6594–6600.
- [23] Dr C. A. Smith, C. Eng, FIMcchE, Principal Lecturer, Stevenage College. The corrosion story. Part 8 (conclusion): Sherardizing. Anti-corrosion. December 1977.
- [24] Carlos Camurri P, Rau I Benavente G, Isidoro Roa S, Claudia Carrasco C. Deformation and fatigue behavior of hot dip galvanized coatings. Materials Characterization 55 (2005) 203– 210.

Bibliografia

- [25] Syahbuddin, P.R. Munroe, B. Gleeson. The development of Fe–Zn intermetallic compounds in solid Fe:Zn and Fe:Zn–Al diffusion couples during short-term annealing at 400°C. *Materials Science and Engineering A264* (1999) 201–209.
- [26] X. L. Kong, Y.B. Liu, L.J. Qiao. Dry sliding tribological behaviors of nanocrystalline Cu–Zn surface layer after annealing in air. *Wear* 256 (2004) 747–753.
- [27] S.T. Vagge, V.S. Raja, R. Ganesh Narayanan. Effect of deformation on the electrochemical behavior of hot-dip galvanized steel sheets. *Applied Surface Science* 253 (2007) 8415–8421.
- [28] G. Reumont, J.B. Vogt, A. Iosta, J. Foct. The effects of an Fe–Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel. *Surface and Coatings Technology* 139 (2001).265-271.
- [29] H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain. Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2945–2954.
- [30] J.D. Culcasi, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli. Control of the growth of zinc–iron phases in the hot-dip galvanizing process. *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 21–23.
- [31] B.K. Prasad. Influence of heat treatment parameters on the lubricated sliding wear behaviour of a zinc-based alloy. *Wear* 257 (2004) 1137–1144.
- [32] C.N. Panagopoulos, E.P. Georgiou, P.E. Agathocleous, K.I. Giannakopoulos. Mechanical behaviour of Zn–Fe alloy coated mild steel. *J Mater Design* (2009), doi:10.1016/j.matdes.2009.04.026.
- [33] N. Pistofidis, G. Vourlias, D. Chaliampalias, K. Chrysafis, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis. On the mechanism of formation of zinc pack coatings. *Journal of Alloys and Compounds* 407 (2006) 221–225.

Bibliografía

- [34] Sherardizing - Zinc diffusion coatings on ferrous products – Specification. EN 13811:2003.
- [35] Audy K., Doyle E.D., Audy J. Examination of sherardizing process for coating fasteners – I. Reported and Experimental Process Capability Estimates for Zinc Sherardized Coatings. Swinburne University of Technology, Hawthorn Campus, Victoria 3122, Australia.
- [36] Sherardizing: Part 2. Dr. C. A. Smith, M.Sc., C.Eng., F.I.Mech.E. ANTI-CORROSION 1980.
- [37] Sherardizing. By Dr. Ben Chatterjee. 18 Earle Gardens, Kingston Upon Thames, Surrey, England, United Kingdom KT2 5TB.
- [38] C.N. Panagopoulos, K.G. Georgarakis, S. Petroutzakou. Sliding wear behaviour of zinc-cobalt alloy electrodeposits. *Journal of Materials Processing Technology* 160 (2005) 234–244.
- [39] S.C. Sharma, B.M. Girish, D.R. Somashekar, B.M. Satish, Rathnakar Kamath. Sliding wear behaviour of zircon particles reinforced ZA-27 alloy composite materials. *Wear* 224_1999.89–94.
- [40] T. Savaskan, G. Pürçek, S. Murphy. Sliding wear of cast zinc-based alloy bearings under static and dynamic loading conditions. *Wear* 252 (2002) 693–703.
- [41] G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, E. Pavlidou, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis, D. Tsipas. Zinc deposition with pack cementation on low carbon steel substrates. *Journal of Alloys and Compounds* 416 (2006) 125–130.
- [42] A. D. Sarkar. *Desgaste de Metales*. Editorial Noriega LIMUSA. Primera edición México 1990. p. 189-193.
- [43] Keiji Sonoya. Assessment of the Zn/Al Metal Spraying Technology without Blast Treatment. *ISIJ International*, Vol. 46 (2006), No. 9, pp.1339-1344.

Bibliografía

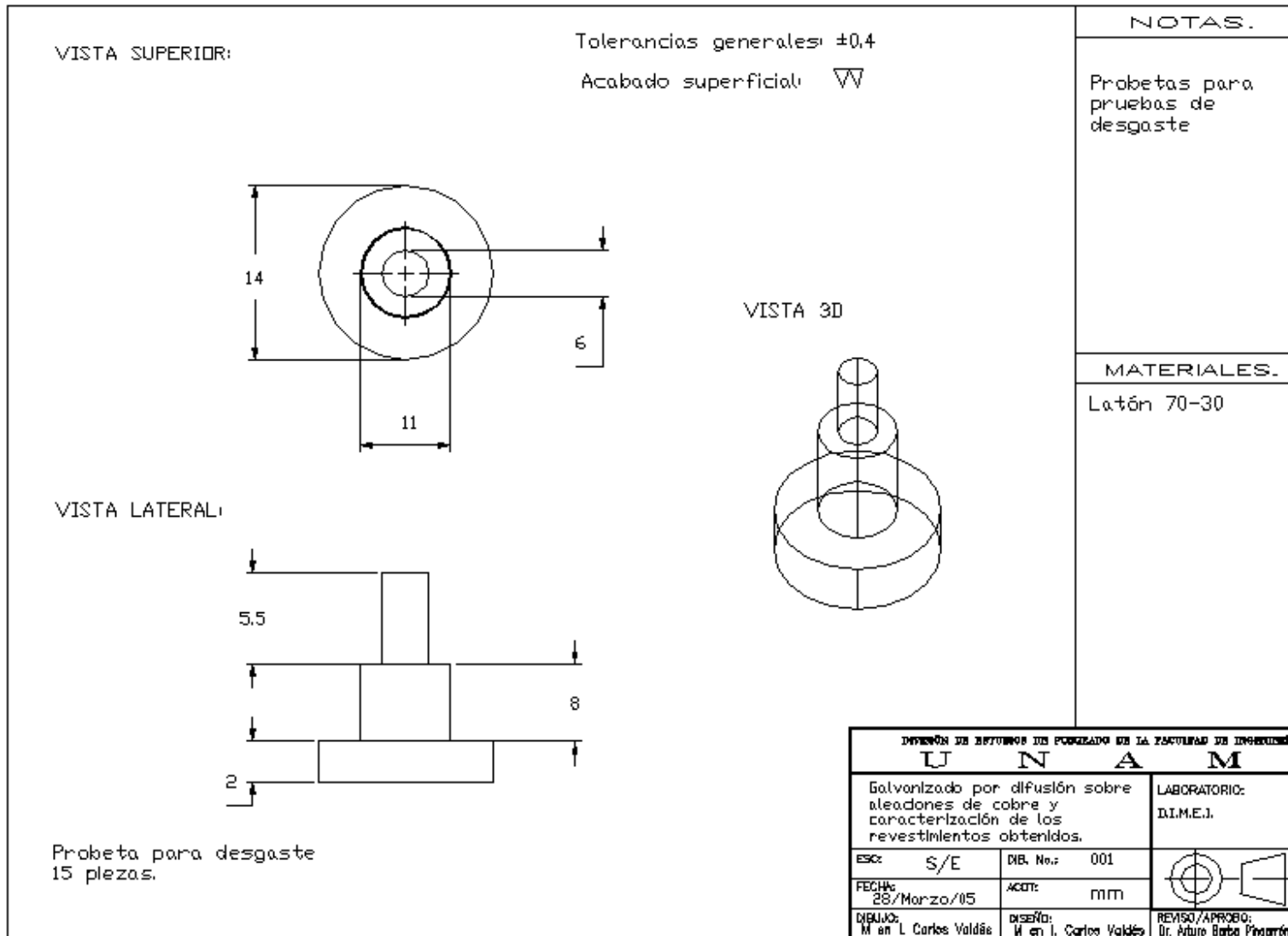
- [44] Norma Internacional: ASTM G99 - 05 Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.
- [45] E. A. Owen et al. X Ray Analysis of zinc-copper alloys. Proc. Soc. London 36, 49-66
- [46] S. Lunarska. Kinetics of Diffusion Galvanizing for Brass. Materials Science. Vol. 4 No 5, 370-373. 1971.
- [47] M. Kowalski, P.J. Spencer. Thermodynamic Reevaluation of the Cu-Zn System. Journal of Phase Equilibria. Vol. 14. No 4, 432-438. 1993.
- [48] W. Gierlotka. S. Chen. Thermodynamic Descriptions of the Cu-Zn System. J. Mater. Res. Vol. 23. No 1. 258-268. 2008.
- [49] M.J. Dianez, J.M. Criado, J. M. Blanes, E. Donoso, A. Varschavsky. Síntesis de Aleaciones Cu-Zn por Aleado Mecánico. Memorias del Congreso CONAMET-SAM 2004.

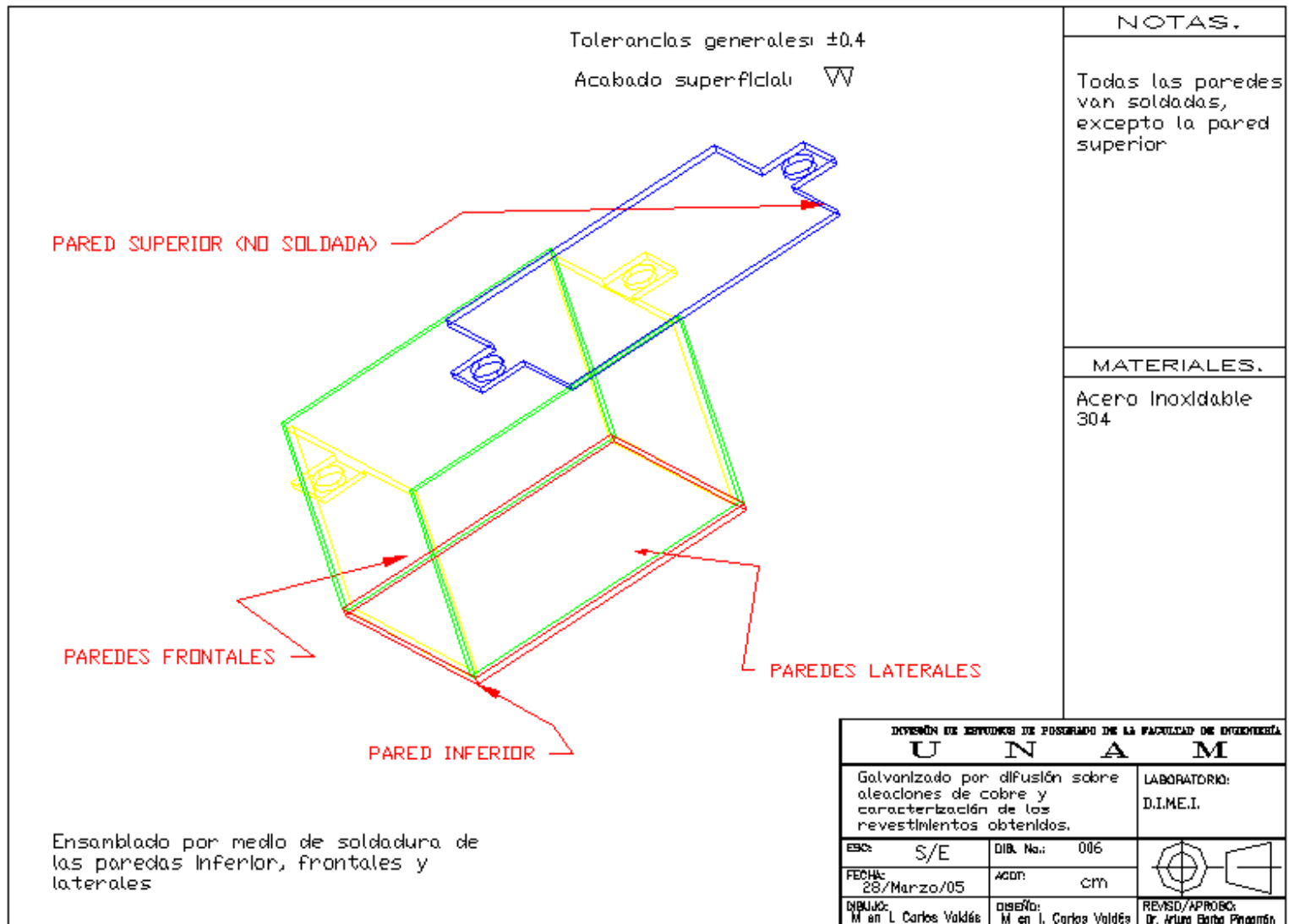
Apéndice A.

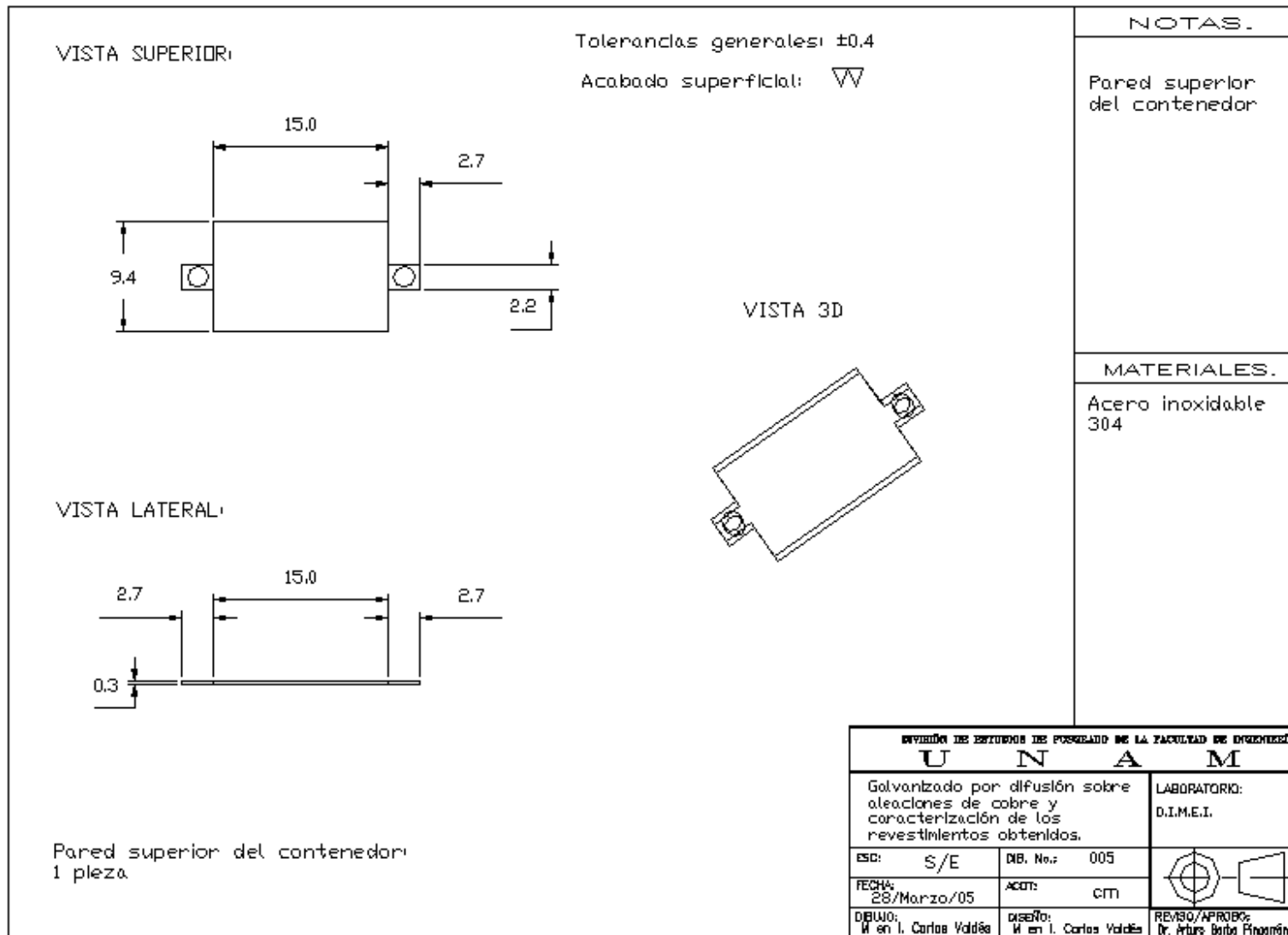
Tomado del Metals Handbook Novena Edición Volumen 2. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1979:

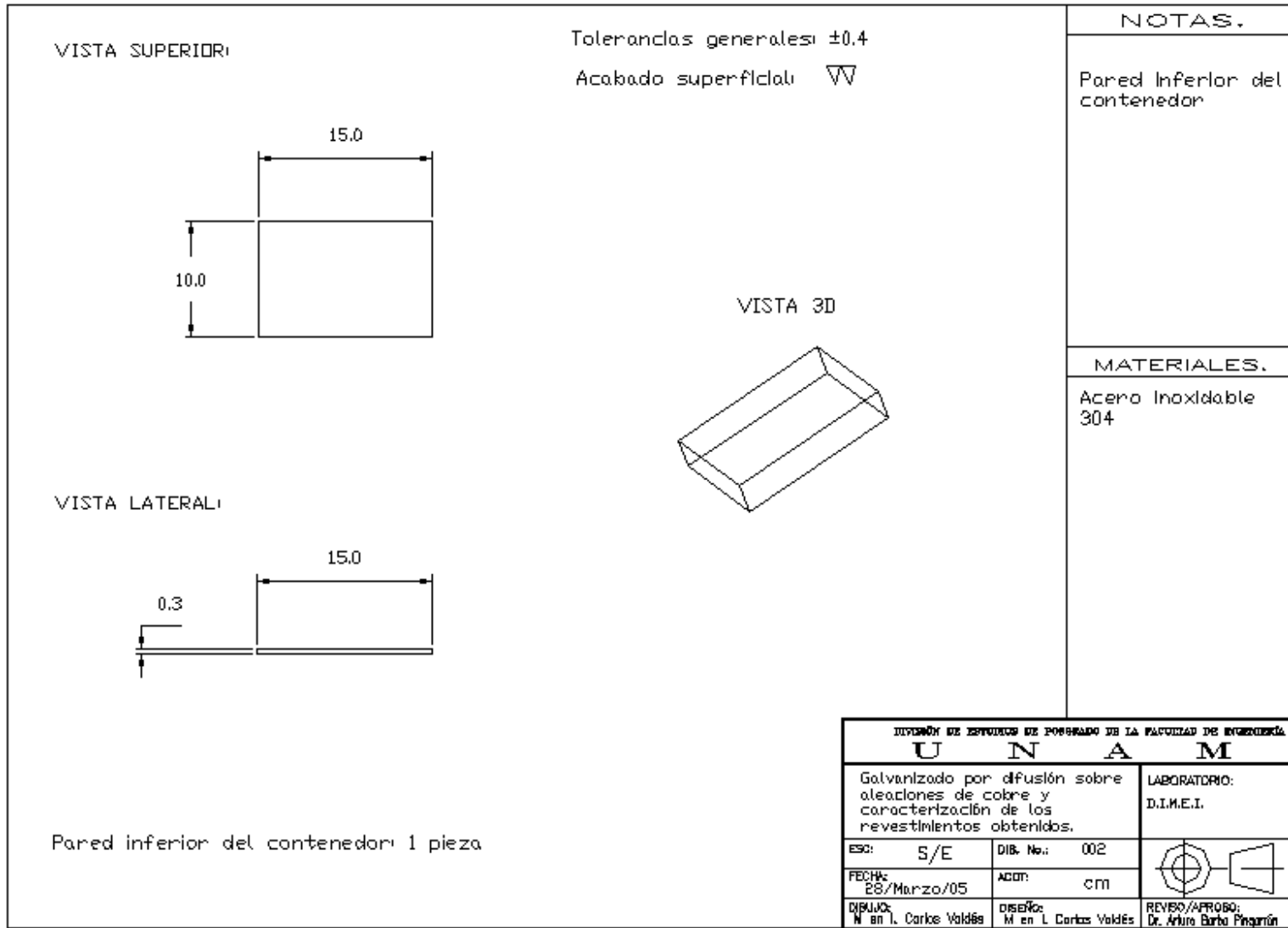
Tipo de aleación	USN	Tipo de aleación	USN	Tipo de aleación	USN
Group I		Group II		Group III	
Cobre	C81100	Cobre Berilio	C81400	Latón rojo	C83450
Cobre al cromo	C81500		C82000		C83600
Bronce amarillo	C85200		C82400		C83800
	C85400		C82500	Latón semirojo	C84400
	C85800		C82600		C84800
	C87900		C82800	Bronce al estaño	C90300
Bronce al magnesio	C86200	Bronce al silicio	C87500		C90500
	C86300		C87800		C90700
	C86400		C87300		C91100
	C86500		C87600		C91300
	C86700		C87610	Bronce plomo estaño	C92200
	C86800	Cuproniquel	C96200		C92300
Bronce al aluminio	C95200		C96400		C92600
	C95300				C92700
	C95400			Bronce alto plomo estaño	C92900
	C95410				C93200
	C95500				C93400
	C95600				C93500
	C95700				C93700
	C95800				C93800
Bronce al niquel	C97300				C94300
	C97600				
	C97800				
Bronce blanco	C99700				
	C99750				

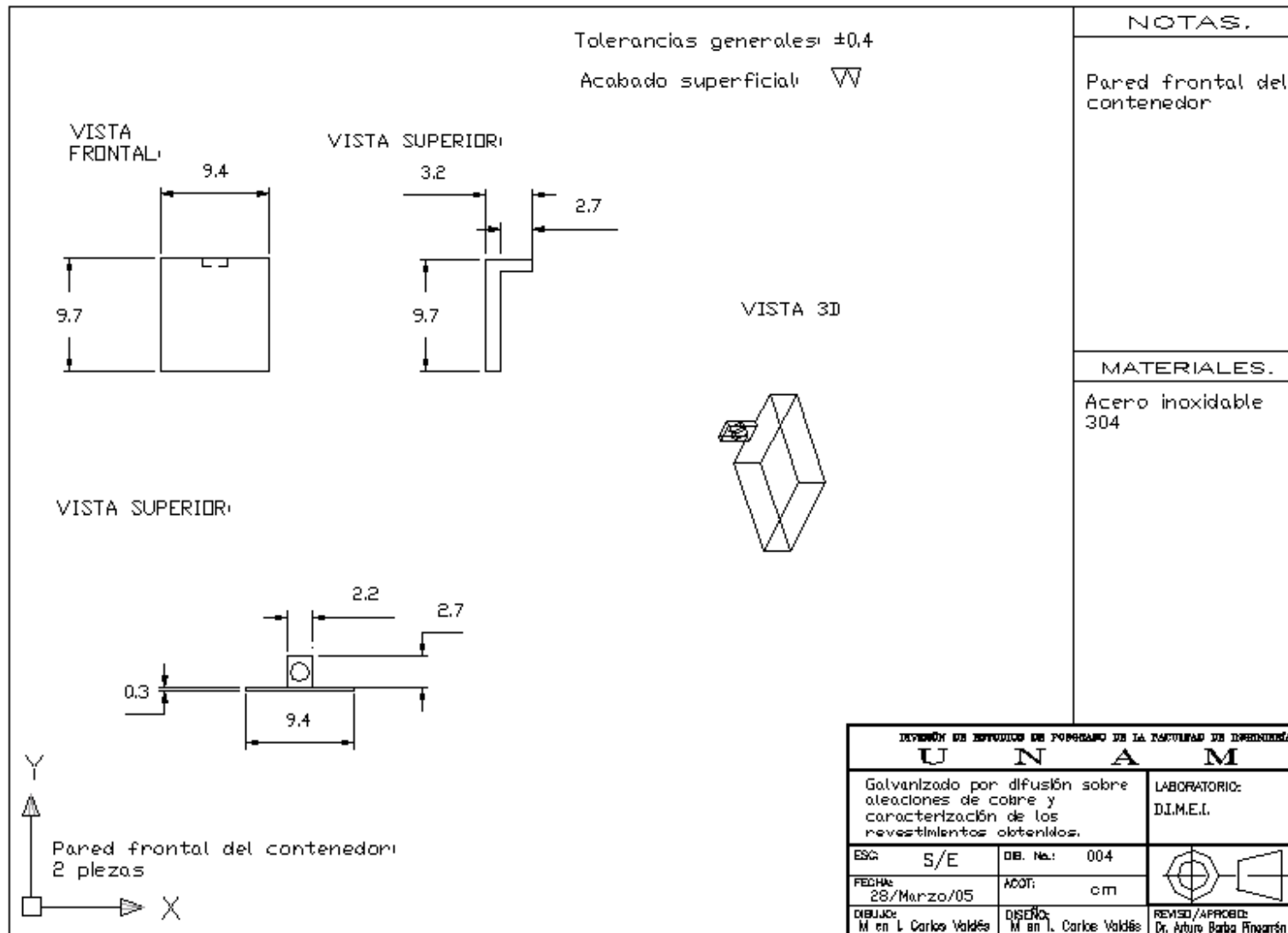
Apéndice B.

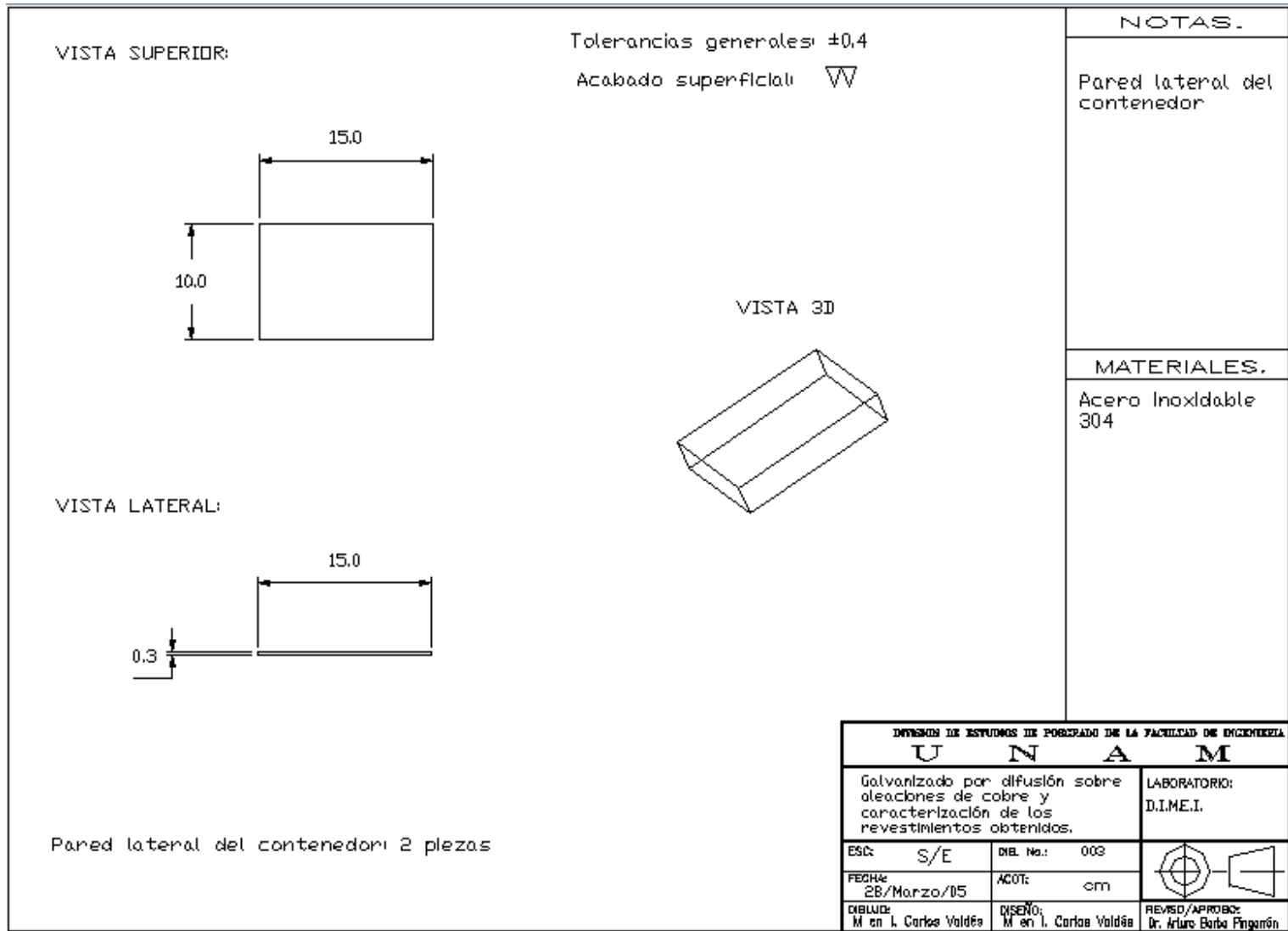












Apéndice C.

El análisis por **Difracción de Rayos X** por el método de polvos de las muestras de la Facultad de Ingeniería-UNAM enviadas por el Dr. Arturo Barba Pingarrón dio como resultado:

Latón **Cobre-Zinc** PDF 50-1333, **Cobre-Zinc** PDF 65-3157, **Óxido de cobre** PDF 5-667 y **Fluoruro de Zinc** PDF 21-1479.

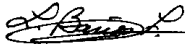
Bronce **Cobre-Zinc** PDF 50-1333, **Cobre-Zinc** PDF 65-3157, **Óxido de cobre** PDF 5-667 y **Fluoruro de Zinc** PDF 21-1479.

En las gráficas se nota orientación de planos cristalinos.

El análisis se realizó con el difractómetro de polvos Bruker D8-advance, radiación de $\text{Cu K}\alpha$, monocromador de grafito, con el software Diffplus B_S y la base de datos del ICDD (PDF= Powder Diffraction File).

Se adjuntan: las muestras, las gráficas de difracción y los datos de distancias interplanares.

Atentamente,



I.Q. Leticia Baños L.

Índice alfabético.

A

aluminizado 11

B

bronce 50

C

cloruro de amonio..... 87

cobre..... 37, 39

compuesto intermetálico 83

D

diagrama de fase..... 57, 58

difusión..... iii, 65, 66

Dureza Vickers 109

E

esfuerzo cortante..... 41, 42

G

galvanoplastia 19, 20, 37

K

Kirkendall 68, 69

L

latones 44

M

método electrolítico 73, 74

microdureza..... 104, 108, 132

P

primera ley de Fick 65, 69

R

recubrimiento..... 11, 21, 53

S

segunda ley de Fick 69, 70

sherardizado..... iii, 78, 81, 91

T

tribología..... 95, 97

Z

zincado por proyección..... iii