

89
203



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE INGENIERIA

**GALVANIZADO POR DIFUSION
SOBRE LATON**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

P r e s e n t a :

IGNACIO SANCHEZ LOEZA

Director: ING. ARTURO BARBA PINGARRON

México, D. F.

1985





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

CAPITULO I.- INTRODUCCION	1
CAPITULO II.- ANTECEDENTES TEORICOS	
2.1.- Caracteristicas del zinc	3
2.2.- Obtención y aplicaciones del zinc	5
2.3.- Situación de la industria del zinc en México	36
2.4.- DIFUSION	
2.4.1.- Generalidades sobre la difusión	41
2.4.2.- Mecanismos y leyes de la difusión	41
2.4.3.- Aplicaciones de la difusión	52
CAPITULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	62
CAPITULO IV.- DESCRIPCION E INTERPRETACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.	69
CAPITULO V.- CONCLUSIONES	92
BIBLIOGRAFIA	93

I.- INTRODUCCION.

Las aleaciones de cobre han sido usadas para aplicaciones de desgaste durante muchos años. Hoy en día esta área continúa siendo una de las más importantes en usos de aleaciones de cobre. En el diseño de máquinas se usa tanto en rodamientos sencillos para motores fraccionarios de potencia como en aplicaciones marítimas o en casos de aplicación de cargas muy altas por tiempo prolongado.

Los latones y bronceos son las aleaciones de cobre más ampliamente usadas para componentes de desgaste. Existen varias formas de desgaste y en diseño se debe considerar el tipo que predomina. Las aleaciones de cobre a menudo están sujetas a desgaste por corrosión, pero en aplicaciones de maquinaria las formas más importantes de desgaste son la abrasión y metal a metal.

Cuando el latón se usa como material estructural es muchas veces necesario aumentar la dureza de ciertas partes para asegurar la resistencia al desgaste. Los métodos mecánicos de endurecimiento de superficies no son muy efectivos en estos casos, además no pueden ser aplicados a piezas de formas irregulares. Las capas de difusión tienen una buena adherencia al sustrato de latón y son de dimensiones muy pequeñas. Además las partes que son expuestas a las condiciones atmosféricas pueden ser enceradas o pintadas por motivos decorativos ó para mayor resistencia a la corrosión.

La mayoría de los métodos de protección implican la colocación de una capa adicional de material resistente a la corrosión entre el metal base y el medio ambiente. La acción principal de las pinturas, por ejemplo, es evitar el contacto entre la atmósfera y el metal base. Pero si esta capa protectora sufre algún daño puede presentarse la corrosión en el punto dañado y extenderse, levantando la capa protectora según avanza. Los recubrimientos metálicos en cambio, aíslan al metal base de la atmósfera por medio de una capa verdaderamente impermeable. Ofrece resistencia a la abrasión y el zinc al igual que otros metales anódicos, protege al metal base aún habiendo pequeñas fallas en el recubrimiento. Por lo tanto los daños pequeños al recubrimiento, no causan una pérdida de la protección y aunque la corro-

sión afecta al zinc, lo hace a una velocidad lenta.

Existen en uso general varios métodos para aplicar recubrimientos de zinc a los metales. El método seleccionado en cada caso particular depende de varios factores: el tamaño y la forma de la pieza a proteger, la severidad de las condiciones a que va a estar sometida la pieza y algunos factores económicos.

En este trabajo se hizo un estudio del galvanizado por difusión del latón, el cual nos ofrece una capa protectora resistente al desgaste, y aumenta la dureza superficial. El espesor de esta capa varía con el tiempo de galvanizado. El espesor es importante dependiendo de las aplicaciones que se les desee dar, pues existen piezas de maquinaria con tolerancias muy cerradas en las que se les tiene que dar un galvanizado de pocas horas para obtener un espesor pequeño pero resistente al desgaste, o en otras dónde existe cierta holgura que nos permite obtener un espesor de la capa más grueso y por lo tanto un tiempo de galvanizado mayor.

El galvanizado por difusión del latón es otra de las aplicaciones del zinc, ya que este generalmente se aplica para protección contra la corrosión o en piezas de fundición a presión. Este tratamiento termoquímico se utiliza para mejorar las propiedades superficiales del latón, pudiéndose aprovechar además que México es uno de los principales productores de zinc a nivel mundial (ocupa el quinto lugar), y que existe más oferta que demanda de este material, el proceso puede ser de interés entre otros aspectos, desde el punto de vista económico.

El objetivo de este trabajo fué estudiar el proceso de galvanizado por difusión variando los tiempos de proceso, para obtener la capa y evaluar la mejora especialmente en algunas propiedades.

II.- ANTECEDENTES TEORICOS

2.1.- CARACTERISTICAS DEL ZINC

En gran Bretaña se patentó por primera vez en 1739 un proceso de refinación del zinc por destilación. Los principales productores de zinc son Canadá, la Unión Soviética, Australia, los Estados Unidos de Norteamérica, el Perú, México y Japón. La demanda mundial de zinc ha crecido a un ritmo de 4% anual aproximadamente, durante los últimos años.

PRINCIPALES MINERALES DE DONDE SE OBTIENE EL ZINC

Blenda o Esfalerita ZnS
 Calamina o Esmitsonita $ZnCO_3$
 Hemimorfita $Zn_4 Si_2 O_7 (OH)_2 H_2O$
 Hidrocincita $Zn_5 (OH)_{16} (CO_3)_2$
 Cincita ZnO
 Francinita $(FeZnMn) (FeMn)_2 O_4$

GRADOS COMUNES

Especial 99.99% Zn
 Alto Grado 99.90% Zn
 Intermedio 99.5% Zn
 Especial para Latón 99.0% Zn
 Prime Western 98.0% Zn

FORMAS COMERCIALES DEL ZINC

En lingotes, puro o aleado con aluminio (zamak) y cobre (latón)
 Lámina, cinta, barra, perfiles y alambre
 Piezas moldeadas
 Compuestos químicos (óxido, cloruro, carbonato, etc.)

PROPIEDADES

Símbolo químico	Zn
Número atómico	30
Peso atómico	65.38
Densidad (a 25°C)	7.133 g/cm ³
Punto de fusión	419.5 °C

Punto de ebullición al nivel del mar.- 907°C
 Calor específico (a 20°C).- 0.0915 cal/g. grado
 Calor latente de fusión.- 24.09 cal/g
 calor latente de evaporización.- 425.6 cal/g
 Coeficiente lineal de expansión térmica.- 0.0000397 por $^{\circ}\text{C}$
 Conductividad térmica (a 18°C).- 0.27 cal/cm. grado, seg.
 Módulo de elasticidad.- $704,000$ a $1,409,000$ Kg/cm²
 Tensión superficial (estado líquido).- $758-0.09$ ($t-419-5^{\circ}\text{C}$) dinas/cm
 Resistividad eléctrica (a 20°C).- 5.92 microhmios/cm

APLICACIONES TÍPICAS

Alambre para recubrimiento por atomización
 Anodos de sacrificio para protección catódica
 Anodos para electrodeposición
 Anodos para pilas húmedas
 Arandelas
 Clavos especiales, ojillos y remaches
 Latones
 Molduras, biselos y marcos
 Nódulos, para reacciones químicas
 Nutrición animal y vegetal y conservación de madera
 FUNDICIÓN A PRESIÓN: Partes de automóviles y aparatos domésticos,
 y electrodomésticos.
 Piezas fundidas en arena y molde permanente
 Pigmentos y pinturas
 Polvos para pinturas y recubrimientos por spherardización
 Papeles para copiado electrostático
 Recipientes para cosméticos
 GALVANIZACIÓN: Recubrimientos sobre acero (lámina, cinta, tubería,
 alambre, tornillería, etc.)
 Reflectores para flash fotográfico
 Techos, paneles, perfiles, etc.
 Vulcanización de hule natural y sintético
 Zamak para fundición a presión.

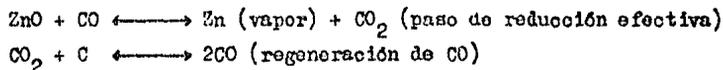
2.2.- OBTENCION Y APLICACIONES DEL ZINC

PROCESOS DE REDUCCION DEL ZINC.

La reducción y purificación de los materiales que contienen zinc puede realizarse en un sólo paso, en mayor grado que con la mayor parte de los demás metales, gracias a su punto de ebullición relativamente bajo 906 °C. Por ello, es posible la separación inmediata del zinc de las impurezas no volátiles. (Los cálculos termodinámicos indican que a una presión de 10 a 100 atm. y una temperatura de 1000 a 1200 °C, el zinc puede ser reducido directamente al estado líquido, pero la perspectiva de dichas presiones y temperaturas no es muy atractiva). Esta fácil separación de las impurezas no volátiles se contrarresta por las dificultades para condensar el vapor de zinc y el hecho de que algunas de las impurezas más comunes, especialmente el plomo y el cadmio, son también muy volátiles.

Los procesos de producción de óxido de zinc comprenden igualmente la reducción preliminar del calcinado de óxido crudo a metal en forma de vapor y la reoxidación del vapor purificado para formar el óxido de zinc.

Otro trabajo realizado por la oficina de minas ha mostrado que la sustancia que causa casi totalmente la reducción directa del zinc en los procesos industriales es el monóxido de carbono. El ciclo de reducción del zinc consiste en realidad en dos pasos:



Las dos reacciones son reversibles. La segunda reacción es la más lenta por debajo de 1100 °C, y por ello es necesario controlar la velocidad de reducción en la mayor parte de los procesos industriales. Por encima de 1100 °C, la velocidad de difusión y la transmisión de calor predominan como factores que regulan la velocidad de la reacción. Las dos reacciones son muy endotérmicas. El calor requerido teóricamente para producir un kilogramo de metal por este ciclo es aproximadamente de 1390 kilocalorías.

PROCESOS ELECTROTÉRMICOS.

El calentamiento por contacto directo con los productos gaseosos de la combustión sólo era práctico en los procesos de producción de óxido de zinc, como en los métodos de horno rotatorio, pero era preciso eliminar los gases no condensables que diluían el vapor de zinc en los condensadores. Esta práctica era de costo elevado y reducía la capacidad del condensador y el rendimiento de zinc condensado. Los métodos de calentamiento externo fueron durante mucho tiempo los únicos prácticos para la producción de metal, pero en este caso la economía de calor era muy baja por la caída de temperatura entre las paredes y la carga. Los dispositivos para recuperar el calor residual eran poco económicos.

HORNO ELECTROTÉRMICO VERTICAL.

Los hornos para producir metal u óxido son parecidos interiormente en lo esencial; su única diferencia consiste en la forma de tratamiento del vapor de zinc una vez que abandona la columna de la carga. Todos ellos son cilindros refractarios verticales de unos 2.40 m de diámetro interior y de 11.3 m de altura. Varios juegos de electrodos de carbón sobresalen de las paredes en el interior del horno, cada electrodo de la parte superior en circuito monofásico con un electrodo situado en la parte baja, unos 6.6 m por debajo del primero y en sentido opuesto. El horno es del tipo de resistencia por la carga y el coque de la carga conduce la corriente alterna entre el electrodo de arriba y el de abajo del lado opuesto. Al contrario de lo que es la práctica en los hornos de arco, no se trata aquí de producir temperaturas altas, sino sólo una temperatura suficiente para fundir el residuo.

Como las partículas de sinterizado deben conservar su fuerza y su porosidad en toda la altura de la alta columna, incluso después de haberse desprendido la mayor parte de su contenido de zinc, es preciso preparar un sinterizado de una dureza especial mediante la adición de arena de cuarzo a la mezcla de sinterización.

La carga del horno, constituida por una mezcla de sinterizado, una cantidad de coque varias veces mayor que la estequiométrica y subproductos

granulares, se alimenta, por medio de alimentadores, de velocidad controlada, un precalentador del tipo de horno rotatorio, calentado con gas, dónde alcanza una temperatura próxima a la de reducción. Del precalentador pasa la carga a un distribuidor rotatorio que sirve de cierre a la cuba del horno en la parte superior de esta.

La rotación de este distribuidor ayuda al control de la temperatura en el interior de la carga. El tamaño de las partículas de la carga se regula de modo que las de coque sean más grandes que las del sinterizado, con lo que el coque tiende a concentrarse en el eje del horno; la fracción máxima de la corriente eléctrica pasa a lo largo del eje, porque allí se concentran las partículas más conductoras; de este modo se obtiene un conductor con un mínimo de resistencia. El resultado es que la zona de temperatura máxima se encuentra principalmente a lo largo del eje. Este dispositivo sirve para reducir al mínimo el daño causado a las paredes refractarias por la formación de escoria y también para disminuir la pérdida de calor por las paredes. La distribución de la temperatura en el interior del horno es de unos 900 °C. cerca de la pared, 1200 °C. en la masa principal de la carga y de 1400 °C o más en el eje.

La energía de electrodo por cada circuito de dos electrodos de 16 pulgadas (40.64 cm) en cuadro está limitada a unos 700-800 Kw; una carga más densa conduciría a un consumo desproporcionado de los electrodos. El intervalo de trabajo de este horno es de 260-160 voltios con 1800 a 2700 amp. por circuito; sin embargo, el consumo puede ser más alto. El factor de potencia total de los transformadores, sistema de conducción y horno es entre 90 y un poco más de 95%. La energía para los hornos representa aproximadamente 77% de la energía total consumida en la fábrica. El consumo total de energía de la fábrica es de unos 3590 Kw-h por tonelada de zinc producido.

Para extraer la mezcla de vapor de zinc y monóxido de carbono, que por lo general tiene la composición 1:1, la forma, por lo general cilíndrica, del horno tiene un ensanchamiento llamado anillo de vapor, espacio libre en torno a la periferia de la carga para separar la mezcla gaseosa. Este ensanchamiento conduce a un condensador de forma parecida a una U (condensador de vacío Weaton-Hajarjian) construido de lámina de acero ondulada

forrado interiormente con ladrillo refractario de gran conductividad térmica y poco permeable para el zinc, como un carburo de silicio aglutinado. Este condensador recibe previamente una "imprimación" con 10 a 15 ton. de zinc fundido. En la salida del condensador se aplica un vacío de 6 a 10 pulgadas (152 a 254 mm) de mercurio, lo que obliga a la mezcla vapor-gas a atravesarlo en forma de grandes burbujas. Se disponen tabiques de choque para romper las burbujas y aumentar la superficie de contacto vapor-líquido. La invención de este condensador hizo posible por vez primera la producción de 22,5 ton. de metal diarias con un solo elemento de condensación.

Se saca el residuo del horno, preferentemente en forma de partículas sólidas sueltas. Además de poderse recuperar el residuo, que merece un nuevo tratamiento por su elevado contenido de zinc y de carbono, la extracción en forma sólida evita el consumo de energía en la fusión improductiva del residuo.

HORNO ELECTROTÉRMICO DE ARCO.

Horno electrotérmico de arco (proceso Sterling). En 1952, la New Jersey Zinc Co, obtuvo las patentes del proceso Sterling, nombre que alude a la mina Sterling Hill porque el proceso en su origen fue ideado para fundir los minerales de esta mina. El análisis del mineral oxidado crudo de la mina, después de calcinarlo para descomponer los carbonatos, da una media de 18 a 20% de zinc y una cantidad igual de hierro.

En el proceso Sterling, se produce la mayor parte del calor haciendo saltar un arco entre los tres electrodos de grafito, de 24 pulgadas (61 cm) de diámetro y el baño de escoria. De esta forma, la mayor parte del calor irradia directamente desde el arco a la carga sólida que flota en la escoria fundida. Por otra parte, se reducen la corrosión y la erosión de las paredes del horno por las corrientes de convección de la escoria caliente.

Una segunda característica del proceso es que la introducción de la carga de calcinado se verifica de tal modo que en torno al arco y en

el arco mismo se encuentra la menor cantidad de carga sólida. Este hecho tiende a reducir al mínimo la cantidad de polvo fino no metálico formado y que pasa a los condensadores arrastrado con el vapor de zinc y los gases no condensables. Cuando se opera con una carga rica en óxido de hierro, esta práctica resulta también conveniente por la tendencia del zinc líquido del condensador a reducir los óxidos de hierro y a absorber el hierro metálico producido.

Las temperaturas por el arco eléctrico varían entre 3000 y 4000 °C; sin embargo, es conveniente mantener la temperatura del contenido del horno por debajo de 1450 °C para disminuir en lo posible la reducción de los componentes de la ganga y reducir al mínimo al sobrecalentamiento de las paredes. Esto se puede conseguir colocando las pilas de carga de modo que puedan absorber rápidamente el calor irradiado por los arcos y transferirlo, por convección, desde las zonas de los arcos a otros puntos por medio de la escoria muy fluida, agitada. El consumo total de energía es inferior a 3300 Kw-h por tonelada de plancha de zinc producida. El consumo de electrodos es de 6.5 a 7.5 Kg por tonelada de zinc metálico.

Hay que ejercer un control riguroso de las proporciones de todos los materiales que entran en el horno, porque conviene resolver los siguientes puntos; a) producir la separación máxima del zinc en forma de vapor b) producir una escoria suficientemente fluida a las temperaturas de operación para poder extraerla fácilmente; c) producir una escoria con 1.5 a 6% de óxido ferroso (el efecto que se consigue con ello es disminuir la reducción y la volatilización, o al menos ésta, de la cal, sílice y magnesia que se encuentran en la atmósfera del horno, dónde se cree que forman núcleos sobre los cuales se condensa el vapor de zinc para formar el polvo azul; d) producir un material de hierro metálico (que contenga el cobre o el oro presentes) suficientemente rico en carbón para que pueda extraerse con facilidad en partidas de 4.5 a 9 toneladas. Este material puede tratarse luego en un horno de reverbero para cobre, en un convertidor o en un horno de cuba para plomo y recuperar el oro, la plata y el cobre.

La condensación del vapor de zinc se consigue en un condensador de

salpicadura, ideado para realizar los siguientes objetos: a) provisión de una gran superficie de zinc fundido sobre el cual se condensa el vapor directamente, con lo que la formación de polvo azul se reduce al mínimo; b) enfriar lo más rápidamente posible la mezcla de vapor de zinc y de gases no condensables, lo que también evita la formación excesiva de polvo; c) cumplir estos dos fines en el menor espacio posible.

El polvo azul es un subproducto indeseable que se forma en todos los procesos de producción de zinc metálico. El llamado polvo azul "químico" consiste en glóbulos finos de zinc metálico recubiertos de una película de óxido que impide la coalescencia de los glóbulos en el lote principal de metal condensado. La mayor parte de este polvo se debe probablemente a la reacción reversible entre el vapor de zinc y el dióxido de carbono ($Zn + CO_2 \rightleftharpoons ZnO + CO$) a temperaturas inferiores a $1100^\circ C$. Esta reacción es exotérmica en este intervalo y tiende a producirse cuando el vapor de zinc no se enfría con bastante rapidez para pasar de la temperatura de reducción a la temperatura de condensación. Al pasar la mezcla por el intervalo de temperaturas 900 a $1000^\circ C$; la descomposición de una parte del monóxido de carbono proporciona más CO_2 ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) para oxidar el vapor de zinc. El polvo azul químico que no se forma de este modo resulta de la oxidación directa del zinc en vía de condensación por el aire que entra del exterior. El polvo azul que se forma por enfriamiento de partículas muy finas (siempre algo oxidadas) se conoce con el nombre de "polvo azul físico".

Un rodete de grafito, movido por un eje de grafito, recoge del baño el zinc fundido y lo vierte en forma de lámina delgada, que se rompe en gotitas, en el camino de la mezcla vapor-gas que llega en cada momento. Como el baño de zinc se mantiene a unos $500^\circ C$ por medio de serpentines de metal refrigerados con agua, el vapor y el gas se enfrían rápidamente por debajo del punto de rocío del vapor, con lo que se disminuye todo lo posible la formación de polvo azul. Como es menos probable que éste se forme cuando se condensa directamente el vapor sobre una superficie de zinc líquido que cuando lo hace sobre un material refractario, las paredes externas del condensador quedan aisladas más que enfriadas, de modo que no favorecen la condensación sobre ellas.

También la intensa agitación mecánica tiende a descomponer el polvo azul formado. Se asegura que el 75 a 80% del metal que entra en el condensador se condensa en forma de metal líquido y que con la recirculación de la nata de polvo azul y otros desechos, se puede conseguir un rendimiento total de 95% de zinc, con concentrados del 50% o de un grado mejor. El rendimiento térmico es mayor, evidentemente, cuando se produce el calor en el interior de la carga que cuando se aplica por conducción desde el exterior a las paredes. Sin embargo, la posibilidad de agregar aire u oxígeno se limita en la práctica por el efecto de dilución por gases no condensables en la mezcla gas-vapor que pasa al condensador.

HORNO ELECTROTÉRMICO CON ESCORIAS DE PLOMO.

Proceso St. Joseph. Este método fue elaborado por la St. Joseph Lead Co. en 1940 cuando pareció posible que una mezcla de vapor de zinc y gas fuera producida en operación electrotérmica reductora para condensar el zinc directamente en un condensador de vacío tipo Weston-Najarrian, con lo que se eliminaban los pasos de reducción requeridos en el tratamiento de los humos antes descrito (véase Horno vertical electrotérmico).

El horno difiere del de vaporización rectangular y está provisto de camisa de agua que se utiliza para el óxido de zinc. Es un cilindro horizontal de 4.70 m de diámetro y 12.80 m de largo, construido con plancha de acero de 1 pulgada (25.4 mm). El fondo va forrado con bloques de carbón ajustados y la parte alta está cubierta con un arco de ladrillo de forsterita respaldado por otro de ladrillo refractario. El cuerpo del horno y las cajas de salida del vapor se enfrían mediante riego externo. El diámetro interior efectivo es de 3.35 m cuando el horno es nuevo.

El proceso es esencialmente continuo aunque la alimentación y la descarga de la escoria son semicontinuos. El calor se suministra por el paso de la corriente eléctrica a través de la escoria entre los electrodos de dos circuitos trifásicos. La operación abarca los siguientes pasos:

- a) La escoria fundida se vierte del horno de cuba del plomo directamente en cucharones de una capacidad de 2.63 toneladas, se transporta al horno eléctrico y se introduce en él.
- b) Se distribuye el coque sobre el charco de escoria mediante un espaciador de coque diseñado especialmente.
- c) El calor se desarrolla por el paso de una corriente eléctrica a través de la escoria. Seis electrodos de 76 cm de diámetro se disponen linealmente en lo alto del horno, a distancia de 1.68 m de centro a centro, en dos circuitos trifásicos; todos ellos se encuentran parcialmente sumergidos en el baño de escoria, que varía entre 254 y 762 mm de profundidad.
- d) La mezcla de vapor de zinc (y de plomo) con monóxido de carbono pasa al condensador, desde el cual se vacía el metal condensado en cucharones para transportarlo a un horno de licuación.
- e) La escoria despojada de metal se vacía en crisoles y se envía a los granuladores de escoria.

La consideración primaria que suscitó la investigación acerca del zinc electrolítico fue la necesidad económica de encontrar un proceso que permitiera tratar los minerales complejos de plomo y plata con contenidos de cobre, zinc y hierro. La concentración daba un producto con 30 a 40% de zinc. El exceso de ganga hacía muy costoso el proceso de la retorta en virtud de la mengua de rendimiento por carga y de la mucha escoria que quedaba en las retortas. Por consiguiente, era necesario que el proceso electrolítico desarrollara una o más etapas de purificación con gran eficacia. Al reconocerse mejor la necesidad de operar con soluciones extremadamente puras, el tratamiento de los minerales, incluso de los más puros, fue sometido a un control químico riguroso. A pesar de esta necesidad, muchas fábricas han adoptado definitivamente el proceso electrolítico, aunque les fuera técnicamente factible el de las retortas. La disponibilidad de energía eléctrica barata, el renglón de costo más alto en el proceso electrolítico, no ha sido en realidad el factor más importante para elegir este método.

Todas las plantas de zinc electrolítico tienen en común cuatro pasos: Tostación del concentrado, lixiviación del concentrado tostado para extraer el zinc soluble, purificación de la solución resultante y electrolisis de la solución para obtener el zinc metálico.

Lixiviación. Se usan dos tipos generales de procesos de lixiviación: sencilla y doble. La lixiviación sencilla consiste en agregar todo el calcinado de un lote a una cantidad suficiente de electrolito gastado para que quede un ligero exceso de ácido sulfúrico, de 0.3 a 0.5%, después de disuelto todo el zinc soluble. Entonces se agrega lechada de cal o caliza finamente molida para neutralizar la solución y producir la precipitación de todo el hierro, sílice, antimonio y arsénico para coagular la pulpa de modo que todos los sólidos se sedimenten y se pueda decantar en el espesor el líquido claro. Los pasos de lixiviación y neutralización han de realizarse con mucho cuidado porque la adición de un exceso de calcinado se traduciría en pérdida de zinc, mientras que un exceso de cal precipitaría hidróxido de zinc y causaría una pérdida innecesaria de ácido en forma de sulfato de calcio. Aunque la pérdida de ácido no sería grave desde el punto de vista económico, reponiendo el ácido después de controlar el grado de sulfatación en el paso de tostación, en cambio la pérdida de zinc por precipitación y arrastre en el residuo, sí podría serlo.

La lixiviación sencilla solo se justifica por el ahorro en el costo inicial y en el de operación, pero hay que ponderar muy bien este ahorro frente al riesgo de la disminución en el rendimiento, la mayor necesidad de ácido, etc. En la planta de Risdon Tasmania, se ha preferido la lixiviación sencilla en virtud del problema especial creado allí por el gran contenido de sílice soluble en el material.

La lixiviación doble es más representativa de la práctica actual. Comprende una lixiviación neutra para extraer el zinc fácilmente soluble y precipitar impurezas, como sílice, hierro, alúmina, etc. y una lixiviación ácida que se efectúa con el residuo de la lixiviación neutra. El objeto de esta segunda lixiviación es obtener la máxima recuperación del zinc del residuo antes de desechar éste. En la primera lixiviación, es costumbre agregar suficiente calcinado al electrolito gastado para que quede gran exceso de óxido de zinc que produce un pH bas-

tante alto para precipitar las impurezas citadas y provocar la coagulación adecuada para una sedimentación rápida. El residuo que se envía al tanque de lixiviación ácida tiene, por consiguiente, una cantidad de sólidos más pequeña que la que se trató en la primera lixiviación; por ello, cuando se trata con una cantidad de electrolito suficiente para asegurar la disolución de todo el zinc soluble, su tendencia a disolver las impurezas indeseables solubles en ácido es menor por cuanto al ser más pequeño el volumen de la solución está más cerca de la saturación. La concentración ácida final del segundo líquido de lixiviación es de 0.3 - 0.5% de ácido sulfúrico. Después de separar el residuo sólido, este líquido vuelve a los primeros tanques de lixiviación, ya sea directamente o después de mezclarlo con electrolito gastado.

Tanto la lixiviación sencilla como la doble pueden efectuarse de modo intermitente o continuo. Para la lixiviación intermitente, se necesita aproximadamente doble número de tanques de un tamaño dado, a causa del tiempo que se pierde en vaciar y volver a llenar los tanques. Es necesario disponer de aire a 90 lb/pulg² man. (6.4 Kg/cm² man) para limpiar los depósitos de material grueso que se acumula en el fondo de los tanques, mientras que en el proceso de lixiviación continua rara vez es necesario utilizar aire a presiones más altas de la normal de operación; esto es 20-35 lb/pulg² man (1.4-2.5 Kg/cm² man). En cambio la lixiviación continua exige mayor volumen total de aire por tanque, porque los tanques han de agitarse continuamente. Durante la agitación efectiva en cualquiera de los dos procesos, el consumo de aire varía entre 2.83 y 4.25 m³ por minuto. La lixiviación continua tiene el inconveniente de que para ser práctica requiere la carga de un contenido de impurezas uniforme.

En la primera lixiviación sólo se recupera 60% del zinc soluble en ácido a causa del gran exceso de calcinado necesario para garantizar la precipitación del sílice, del hierro, etc. Por esta razón, casi la mitad del electrolito gastado utilizado debe agregarse en la segunda parte del circuito de lixiviación (ácida).

Purificación.- La lixiviación neutra separa sílice, hierro, alúmina, antimonio, arsénico y germanio, si bien los últimos no se separan por

(antimonio, arsénico y germanio) si se encuentran en cantidades apreciables. Las impurezas que tienen un efecto más nocivo y que es preciso tener en cuenta, por lo general, en la marcha del proceso, son cobre, cadmio y cobalto. El método de tratar la solución para liberarla de ellas depende en parte del porcentaje en que se hallan presentes. Si la relación entre el cobre y el cadmio no es alta, los dos pueden separarse muy fácilmente con polvo de zinc en un pequeño exceso del requerido para la sustitución estequiométrica. Sin embargo, cuando dicha relación es alta, los cristales de cobre obran como cátodos en diminutas celdas electrolíticas y favorecen la redisolución del cadmio. Para evitarlo es preciso agregar gran exceso de polvo de zinc. Si el contenido de cobalto en la solución es bajo, puede precipitarse con el polvo de zinc y después se separa de la torta cobre-cadmio.

Electrólisis.— La diferencia entre los fracasos de los primeros intentos para producir zinc electrolíticamente y el primer éxito industrial en 1915 se debió a un factor importante: la pureza de la solución. La celda de electrólisis del zinc es extraordinariamente sensible a la presencia de otros elementos, como el antimonio y el cobalto, que quedan por debajo del zinc en la serie electroquímica. No sólo hay que tener en cuenta las impurezas introducidas en las celdas con la solución sino también las que pueden introducirse en los ánodos o en el forro interior del tanque. Si las salpicaduras de solución llegan hasta las barras colectoras de cobre sin recubrir que se encuentran sobre el tanque, se puede formar de éstas una costra de sulfato de cobre que ha de eliminarse cuidadosamente para impedir que contamine la solución. El éxito de la operación en la sala de tanques depende de manera extraordinaria del cuidado puesto en la realización de los pasos anteriores del proceso.

Las plantas electrolíticas son de dos clases:

- a) De circuitos poco ácidos y de baja densidad de corriente: 20 a 40 amp. por pie cuadrado de superficie catódica por debajo del nivel de la solución ($2.153 - 4.306 \text{ amp/dm}^2$). La concentración de ácido del electrolito no sube de 6%.
- b) De circuitos muy ácidos, en que la densidad de corriente es normalmente superior a 100 amp/pie² (10.746 amp/dm^2). La concentración del ácido puede variar entre 22 y 28% de ácido sulfúrico. Este es el pro-

ceso Tainton, llamado así en memoria de su inventor.

En los dos sistemas hay que tener cuidado de que la relación ácido-zinc no sea demasiado alta, pues entonces la velocidad de redisolución sería extraordinaria. Este es el motivo de que en el segundo método se mantenga un contenido de zinc más alto que en el primero. Las ventajas que se atribuyen al segundo método son: capacidad del electro-lito fuertemente ácido para disolver toda la ferrita de zinc que se formó en la tostación, disolución de más hierro y por lo tanto, mejor purificación, producción del triple de zinc por unidad de superficie catódica y mejor filtración.

En contra de estas ventajas han de pensarse los inconvenientes de la corrosión del depósito de zinc por el ácido concentrado, un gasto de inversión igual o mayor por unidad de capacidad y el costo de calentar las soluciones. Cuando se opera con alta densidad de corriente, los periodos de despojo han de ser más frecuentes para evitar corto circuitos, porque si se colocan los electrodos más separados, la caída de voltaje aumenta proporcionalmente. Los periodos de despojo varían entre 8 y 72 horas: los intervalos más cortos son los usados en las plantas que operan con densidad de corriente alta.

Los tanques de las celdas pueden ser de madera, hormigón o de hormigón con brea. Si se emplea madera, los tanques deben ferrarse de plomo, caucho o de un material equivalente que resista el ataque de una solución de sulfato de zinc y ácido sulfúrico, ya sea en ausencia o en presencia de corriente continua. La madera ha de tratarse concienzudamente con un preservativo para hacerla antiácida; por ejemplo: con creosota. Como el hormigón corriente es vulnerable al ataque ácido, los tanques de hormigón han de ferrarse con plomo, caucho, arena-azufre, etc. a no ser que se incorpore un material antiácido a la masa de hormigón. En este caso, se puede usar una brea especial patentada llamada prodorita, que se mezcla con asfalto cuarzo y arena sílica; la prodorita reemplaza al cemento portland como aglutinante. Los tanques de hormigón con brea se pueden fundir en moldes de acero para obtener una estructura monolítica sin juntas, pero hay que tener más cuidado al operar con ellos por su mayor fragilidad y su tendencia a conservar las tensiones térmicas residuales desarrolladas durante el fragua-

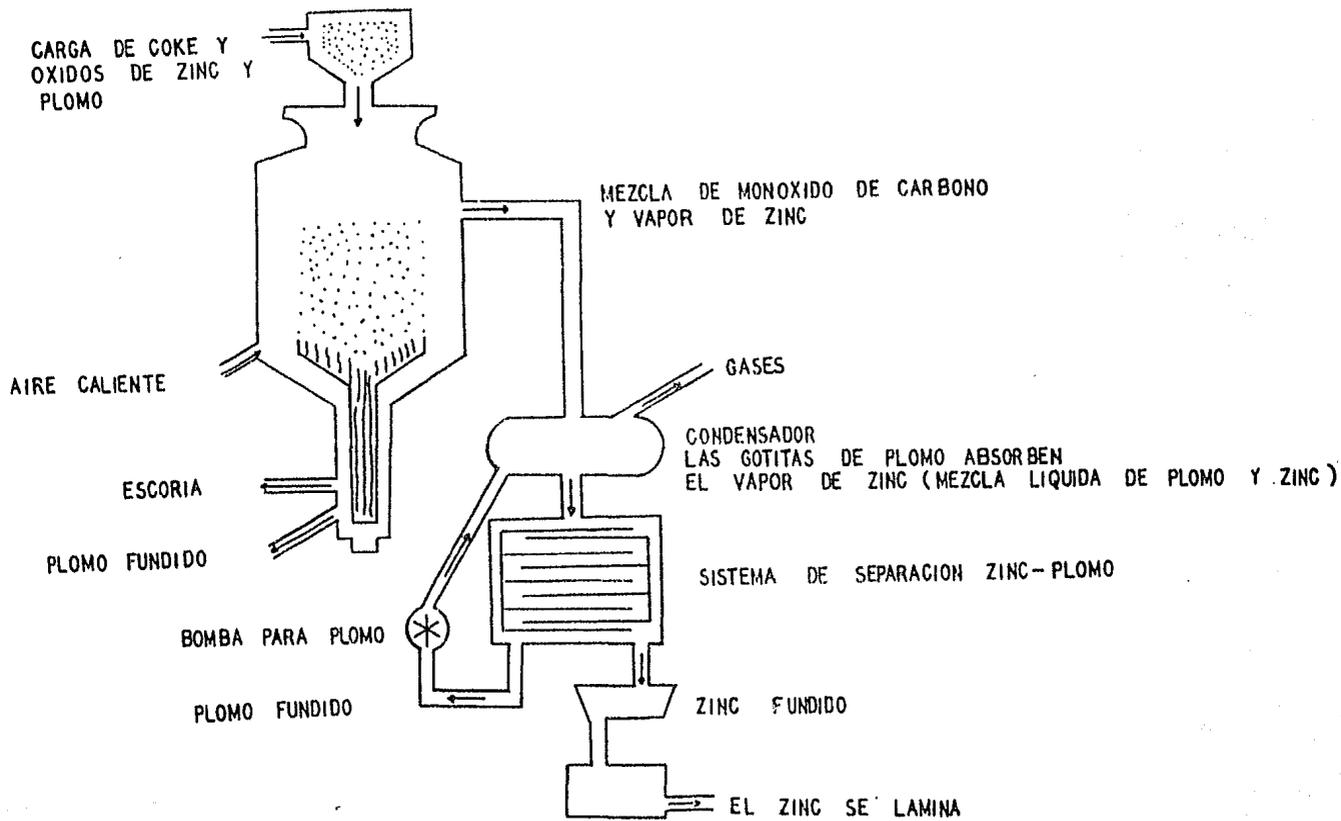
do. Algunos de los materiales plásticos antiácidos modernos, por ejm. cloruro de polivinilo sin plastificar, podrían, encontrar en este proceso un campo de excelente aplicación como recubrimiento sobre estructuras de base más baratas.

Los ánodos son de plomo de gran pureza o de plomo de aleación con 1% de plata; estos últimos se llaman ánodos de Tainton. Cuando se usa el plomo considerado puro, su contenido normal de impurezas es el siguiente: 0.0003% Ag, 0.0005% Cu, 0.0007% Sb, 0.0003% Bi e indicios de As. Los ánodos se funden, por lo regular, para formar un todo con una barra colectoras cubierta de plomo de tal forma que por la parte superior quedan prolongaciones horizontales para descansar en soportes sobre las paredes del tanque; la parte sumergida es rectangular. También pueden fundirse los ánodos en forma perforada con el fin de aumentar la superficie para el paso de la corriente a la solución, e también, cuando se colocan los electrodos tan juntos que se hace necesario el uso de refuerzos aislantes para facilitar la circulación de la solución por el tanque. Los ánodos de plomo-plata, tipo Tainton, son menos propensos a alabearse, con lo que se reduce el riesgo de formación de cortocircuitos. Los cátodos son de lámina de aluminio de gran pureza, cuyo grosor es de 0.8 a 6.4 mm. El grosor óptimo depende en cierto grado de la concentración de flúor en el circuito, porque este elemento es muy corrosivo para el aluminio. El flúor puede también causar dificultades en el momento de arrancar el zinc depositado en los cátodos, pues al hacerse más áspera la superficie catódica por el ataque, el zinc se adhiere mejor y el despojo se hace más difícil. Las formas y magnitudes de los cátodos son parecidas a las de los ánodos, salvo el tamaño ligeramente superior a los cátodos, cuya superficie sumergida es de 0.873 m² contra 0.855 m² en los ánodos; estas cifras comprenden las superficies de las dos caras. Aunque este proceder reduce ligeramente la densidad de corriente catódica, su objeto principal es disminuir la tendencia de la corriente a concentrarse en los ángulos del cátodo y formar "arborescencias".

El número de electrodos por celda varía mucho. En el proceso Tainton, con alta densidad de corriente y muy ácido, se usan 24 ánodos y 12 cátodos. En los procesos que usan densidades de corriente medias o pequeñas el número de ánodos excede en uno al de cátodos, de modo que de

cátodos de los extremos se hallan rodeados de una fuente de corriente por las dos caras.

Es muy conveniente que la distancia entre los electrodos sea pequeña para reducir así la caída de potencial por la solución. Sin embargo, su proximidad está limitada por la tendencia del zinc a depositarse en determinados puntos del cátodo y no uniformemente sobre toda la superficie. Una vez que empieza este depósito irregular, tiende a autoacelerarse puesto que la resistencia del electrólito es proporcional a la distancia entre los electrodos, y la formación de arborescencia o dendritas reduce localmente dicha resistencia y hace que la corriente se concentre en la vía de mínima resistencia y depósitate más zinc sobre las arborescencias ya formadas, de lo que resulta al final un corto circuito.



METODO ZINC-PLOMO PARA LA OBTENCION DEL ZINC,

APLICACIONES DEL ZINC.

El zinc se emplea principalmente como recubrimiento para el acero a fin de evitar la corrosión. Es altamente más anódico que el acero, y en una atmósfera corrosiva la recubierta de zinc actúa como el ánodo de sacrificio. De este modo, el zinc se consume mientras se protege al acero de cualquier ataque químico. Los recubrimientos metálicos de zinc pueden aplicarse mediante varios métodos, como galvanizados por inmersión en caliente, electrogalvanizado, pintado, metalizado o rociado de metal fundido y por "sherardizado" o cementación. Entre los productos de acero galvanizados se incluyen pernos, cadenas, materiales para cercas, ferretería, tubos y caños, tornillos, láminas, tanques, alambres y mallas de alambre.

En el "sherardizado", las piezas que se recubrirán son estrechamente empaquetadas con polvo de zinc en un recipiente hermético, el cual luego se gira y calienta a una temperatura ligeramente inferior al punto de fusión del zinc. En presencia del calor, el zinc impregna la superficie y se difunde dentro del acero, proporcionando un recubrimiento delgado y uniforme.

El óxido de zinc se utiliza en la manufactura de cemento dental, esmaltes, mosaicos, vidrios, barnices, fósforos, pintura, artículos de hule, llantas y cámaras.

El zinc puede trabajarse fácilmente en varias formas y configuraciones mediante métodos comunes de fabricación. El zinc puro tiene una temperatura de recristalización inferior a la ambiente, de modo que se "autorrecuerde" y no puede endurecerse por trabajo a temperatura ambiente. La presencia de impurezas naturales o de elementos agregados aumenta la temperatura de recristalización, por lo tanto, las clases menos puras de zinc forjado mostrarán un incremento de dureza y resistencia con el trabajo.

Para propósitos de estiramiento profundo, debe utilizarse un zinc relativamente puro. Entre las aplicaciones típicas se incluyen cascos estirados y extruidos para pilas, ojos de cerraduras, arandelas y placas para grabar nombres. Agregar plomo y cadmio da como resultado mayor

dureza, rigidez y una reacción uniforme al ataque químico. Se utiliza para latas soldadas para batería y placas para grabado. Para una mayor rigidez, buena resistencia a la fluencia y fácil endurecimiento por trabajo, se recomiendan las aleaciones que contienen de 0.85 a 1.25% de cobre. Una aleación forjada de zinc que contiene de 0.50 a 1.50% de cobre y de 0.12 a 1.50% de titanio tiene relevante resistencia a la fluencia y se utiliza para techos acanalados, guías y canales.

La aleación al 4% de aluminio, 0.04% de magnesio y hasta 3.5% de cobre se ha empleado en forma de grandes placas laminadas en la industria de aviones y para troqueles en el cortado de láminas de aleación de aluminio y acero delgado.

El zinc se usa principalmente como material estructural en forma de aleaciones para fundiciones a presión. Las aleaciones de fundición de zinc a presión son económicas y fáciles de fundir y tienen mayor resistencia que todos los metales de fundición a presión, excepto las aleaciones al cobre. Pueden fundirse a estrechos límites dimensionales y se maquinan a mínimo costo; su resistencia a la corrosión superficial es adecuada para una gran cantidad de aplicaciones. Generalmente se limitan a temperaturas de servicio inferiores a 200 °F (93.3 °C), ya que por encima de esta temperatura su resistencia a la tracción se reduce en 30% y su dureza en un 40%.

Cuando las fundiciones a presión envejecen a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada, ocurre una reacción de precipitación en la solución sólida β rica en zinc. La fase β puede contener aproximadamente 0.35% de aluminio en solución en una fundición a presión recientemente hecha. Durante un periodo de envejecimiento de 5 semanas a temperatura ambiente, éste disminuye hasta aproximadamente 0.05%, apareciendo el exceso como partículas diminutas de fase α dentro de la estructura, β .

GALVANIZACION EN CALIENTE.

La primera observación de que la corrosión del acero podía detenerse si las piezas previamente sometidas a limpieza eran sumergidas en zinc fundido, se debe a Melouin (1742); pero el proceso de galvanización es conocido hasta 1837, cuando Stanislaus Sorol patentó en París el uso del zinc para proteger al hierro.

Hoy en día se utiliza la galvanización en todo el mundo y siguen encontrándosele nuevas aplicaciones en todos los campos de la ingeniería y la industria manufacturera.

PROCESO

La galvanización en caliente es un método para la aplicación de recubrimientos de zinc al acero. Es conveniente considerarlo dentro de dos categorías:

- 1.- Procesos continuos para la galvanización de tiras, tubos y alambre
- 2.- Procesos intermitentes utilizados generalmente para el recubrimiento de artículos fabricados de hierro y acero.

GALVANIZACION CONTINUA PARA TIRAS.

El método que se utiliza en Australia es una modificación del proceso Sendzimir (recocido en línea).

En este proceso, la tira se limpia por oxidación en un proceso continuo y luego se alimenta al horno para tratamiento térmico en atmósfera reductora. La tira entra al baño de galvanización por el embudo que penetra por debajo de la superficie del zinc fundido y protege a la superficie previamente preparada contra una reoxidación. La temperatura de la tira al entrar al zinc fundido es de 470 - 480 °C; la tira misma suministra la mayor parte del calor requerido por el proceso.

GALVANIZACION CONTINUA DE ALAMBRE.

El alambre se galvaniza haciendo pasar los hilos por baños de plomo.

fundido ("patentado") dónde se obtiene el temple deseado; este proceso tiene también un efecto parcial de limpieza. Enseguida se decapan los hilos y se los somete a un baño de fundente; finalmente se galvanizan. Puede obtenerse un recubrimiento uniforme limpiando el alambre inmediatamente después del galvanizado, lo cual ayuda además a controlar el espesor del recubrimiento, que también depende de la velocidad con que se retira al alambre del baño de galvanización.

Para obtener recubrimientos gruesos, el alambre se pasa a través de una cama de carbón vegetal ("escurrido de carbón") y para obtener recubrimientos delgados se utilizan unos cojines de asbesto que se mantienen presionados contra el alambre por métodos diversos. Recientemente se desarrolló y patentó un proceso australiano para la galvanización de alambre a alta velocidad.

GALVANIZACION CONTINUA DE TUBOS.

Actualmente se galvanizan grandes cantidades de tubos y conductos de acero, utilizando dispositivos modernos para la inmersión automática y rodillos magnéticos para extraer el material del baño de zinc. Después de galvanizados, los tubos se hacen pasar por un anillo de aire comprimido y sus interiores se someten a un chorro de vapor a alta presión para limpiar la superficie y dar como resultado un recubrimiento uniforme.

GALVANIZACION GENERAL.

Mediante una limpieza adecuada y un decapado subsecuente en ácido clorhídrico o sulfúrico, se eliminan productos de corrosión, escamas, pinturas, aceites y otros contaminantes superficiales de piezas de acero de diversas naturalezas.

Las piezas fundidas pueden limpiarse por un baño a presión con granalla o electrolíticamente (proceso Kolene) para remover la arena del molde y el carbón superficial; a continuación se somete a decapado instantáneo.

Una vez decapadas, las piezas se enjuagan para eliminar las sales de

hierro. A continuación se sumerge en fundente, que consiste generalmente en una solución al 30% en peso de cloruro amoniacal de zinc, con agentes humectantes, a una temperatura de 65 °C. El fundente sirve aquí para el mismo propósito que en soldadura blanda o fuerte; elimina del acero cualquier traza de óxido y establece un contacto metal a metal cuando la pieza se sumerge en el baño de zinc, de tal manera que la reacción metalúrgica ocurre de manera uniforme sobre la superficie para dar un recubrimiento continuo. Alternativamente, después del decapado, el acero puede pasarse a través de una capa de fundente que se encuentra flotando sobre la superficie del baño.

El baño de zinc en sí, se debe mantener a una temperatura uniforme de alrededor de 450 °C. A esta temperatura la reacción entre el zinc y el hierro es rápida al principio y luego se vuelve más lenta.

De manera que puede obtenerse un recubrimiento de espesor bastante uniforme al dejar el objeto sumergido en el baño. La reacción entre el hierro y el zinc produce ciertos compuestos específicos hierro/zinc los cuales forman capas en el recubrimiento. A medida que se extrae la pieza del baño se solidifica sobre la superficie exterior de la pieza una capa de zinc puro.

La calidad, peso y espesor de los recubrimientos obtenidos por la galvanización en caliente están cubiertos por varias normas y códigos para las diferentes aplicaciones, los cuales recomiendan también métodos adecuados para prueba. El espesor de los recubrimientos recomendados varía según la aplicación. En general, para artículos que tengan un espesor de más de 0.2 pulgadas (5 mm) se especifica un recubrimiento de 2 onzas por pie cuadrado (600 gramos por metro cuadrado). Para materiales más delgados (ver British Standard 729) se recomienda un recubrimiento proporcionalmente más ligero. Si se desean recubrimientos más gruesos, pueden producirse utilizando acero con alto contenido de silicio o acero cuya superficie se haya hecho rugosa por medio de un baño a presión de abrasivo.

METALURGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS GALVANIZADOS

El recubrimiento consiste en una serie progresiva de capas de aleación

hierro-zinc metalúrgicamente unidas al acero base. Por encima de las capas de aleación se encuentra la capa de zinc relativamente suave ("capa eta"). La capa dura ("capa zeta") sirve para resistir la abrasión, sostener las cargas y dar una protección continua contra la corrosión. El espesor de la capa total y el número y extensión de las capas de aleación hierro-zinc, dependen de la composición y condición física de la superficie del acero que se está tratando.

FACTORES QUE AFECTAN EL PESO DEL RECUBRIMIENTO (O ESPESOR).

En aceros como los que se usan normalmente en galvanización general, las capas de aleación crecen rápidamente durante el primer minuto de inmersión, pero la velocidad de crecimiento disminuye y al final es bastante lenta.

El acero decapado produce normalmente recubrimientos con pesos dentro de un rango de 2 a 2.5 onzas/pie cuadrado (600 a 750 g/m²). Existen cuatro factores principales que afectan el peso del recubrimiento;

- 1).- Rugosidad superficial
- 2).- Composición del acero base
- 3).- Tiempo de inmersión
- 4).- Temperatura del baño del zinc

RUGOSIDAD SUPERFICIAL

La rugosidad superficial del acero juega un papel importante en el tipo de recubrimientos producidos, con las superficies ásperas y rugosas se obtienen recubrimientos más pesados o gruesos que con las superficies lisas. El baño a presión con granalla es uno de los métodos utilizados para incrementar el peso del recubrimiento en artículos de acero, pues aumenta el área superficial expuesta al zinc y por lo tanto incrementa su grado de reacción.

COMPOSICION DEL ACERO BASE.

De todos los elementos usados en la obtención del acero, el silicio tiene la mayor influencia en el aumento del peso del recubrimiento. Si se galvaniza acero al silicio se obtienen recubrimientos muy pe-

sados; se ha demostrado con pruebas, que si se galvaniza un acero que contenga 0.25% de silicio, el recubrimiento crece a razón de 0.5 onzas/pie cuadrado (150 g/m^2) por minuto de inmersión.

TIEMPO DE INMERSION.

El aumento del tiempo de inmersión de un artículo cualquiera en el baño de zinc, no produce un aumento significativo en el peso del recubrimiento para aceros normales.

Los aceros calmados al silicio muestran un incremento en el peso del recubrimiento con un aumento en el tiempo de inmersión.

TEMPERATURA DE GALVANIZACION.

Dentro del rango de $450 - 465 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizado para la galvanización en Australia, el crecimiento de la capa de aleación hierro-zinc alcanza pronto su equilibrio. En baños con temperaturas mayores a los $470 \text{ }^\circ\text{C}$ se da lugar a un ataque del zinc fundido sobre las paredes de acero del crisol, causando fallas prematuras. Algunas plantas europeas de galvanización emplean crisoles de cerámica calentados por arriba, que permiten el uso de altas temperaturas de galvanización sin detrimento de la vida útil del mismo.

ROCIADO DE ZINC.

El rociado de zinc fundido sobre una superficie previamente preparada es un proceso que se conoce desde el año de 1909, pero su utilización para la protección de grandes estructuras se ha expandido en los últimos años.

En este proceso no existe un ligamento de carácter químico entre el acero y el zinc, por lo tanto la unión mecánica debe ser lo suficientemente fuerte como para mantener buena adhesión y contacto eléctrico. La preparación de la superficie se lleva a cabo mediante la operación de un baño a presión con granalla, ésta deberá remover todo rastro de escamas y productos de la corrosión y además deberá volver áspera y rugosa la superficie para lograr una buena adhesión mecánica de parte del zinc.

La operación de rociado deberá llevarse a cabo tan pronto como sea posible después de haber preparado la superficie y no deberá existir ninguna diferencia visible entre el artículo antes y después de rociarlo con zinc.

Los recubrimientos rociados normalmente se aplican por uno de dos procesos. En uno de ellos, se suspende polvo de zinc (de un determinado tamaño de partículas) en un gas de preferencia no oxidante. Esta suspensión se impulsa a través de un tubo eyector con una flama a la salida, que funde el polvo antes de que toque la superficie de acero.

En el otro se alimenta alambre de zinc axialmente a la flama del tubo eyector donde se funde, y mediante un chorro de aire comprimido se atomiza y rocía. Los recubrimientos producidos por cualquiera de estos dos procesos son ligeramente ásperos y porosos, e igualmente eficientes para casi todas las aplicaciones. La aspereza del recubrimiento propicia una buena unión mecánica entre el mismo y algún recubrimiento adicional, mientras que la porosidad se elimina pronto debido a la reacción del zinc con el aire y la humedad.

Uno de los propósitos principales del zinc rociado, es la protección de estructuras fabricadas, y hablando en términos generales no se presentan limitaciones aparte del costo, por el tamaño o forma del objeto a rociar. Se excluyen de esta forma la protección a áreas interiores de objetos con secciones pequeñas. El rociado de zinc es el único medio disponible para obtener recubrimientos de más de 0.010 pulg. (0.254 mm) de espesor. La uniformidad del recubrimiento normalmente depende de la experiencia del operador que lo aplica. En plantas automatizadas, donde se rocían cantidades de material similar en tamaño y forma, se pueden obtener recubrimientos muy uniformes.

ZINCADO ELECTROLITICO (ELECTROGALVANIZACION).

El zinc puede depositarse por galvanoplastia sobre acero para dar un acabado fino y suave. Se utiliza para proteger objetos delicados en los que no se pueden tolerar acabados rugosos o desiguales (por ejm. partes de instrumentos) y para artículos que no pueden soportar el tratamiento previo o las temperaturas requeridas por los otros procesos.

Ya que el recubrimiento de zinc es también muy dúctil, este proceso se ha adaptado para la galvanización de tira y alambre que puedan requerir una deformación severa posteriormente.

Este método tiene dos limitaciones que son comunes a los demás a) el tamaño del crisol disponible, limita el tamaño del artículo a ser recubierto y b) la variedad de piezas a galvanizar está limitada por la facilidad de la composición del baño para alcanzar los intersticios y demás partes lejanas al ánodo.

Las composiciones principales que se utilizan en el baño se clasifican en ácidas y alcalinas. Difieron entre sí apreciablemente (en composición y características).

Los baños alcalinos contienen generalmente dos cianuros del metal a depositar (por ejemplo cianuro de sodio y zinc), y contienen zincatos de acuerdo con el grado de alcalinidad necesario.

Los baños ácidos contienen sulfato y/o cloruro de zinc, además de una determinada cantidad de otras sales o coloides necesarias para la producción de electrodepósitos uniformes y de grano fino.

La elección de la solución más adecuada depende de dos factores, a) la naturaleza del material base, ya sea hierro fundido o acero, en tira plana o piezas complicadas y b) el tipo de depósito que se requiera, (mate o brillante).

Recientemente se han desarrollado baños alcalinos diferentes, conteniendo óxido de zinc y sosa cáustica, que se usarán más en el futuro. Los recubrimientos de zinc por galvanoplastia o electrodeposición normalmente se someten a pasivación para evitar manchas por almacenamiento en húmedo una forma de corrosión ligera que ocurre cuando las superficies sufren una condensación pesada. La forma más común de evitarla es la pasivación por cromatos.

METALIZACION.

Esta técnica, descubierta en 1900, se empezó a utilizar hasta 1923 y

continúa siendo el menos conocido de los métodos de aplicación de zinc. Australia tiene solamente una planta en operación comercial.

Los artículos que se van a recubrir se agitan dentro de un recipiente que contiene polvo de zinc a una temperatura precisamente abajo del punto de fusión: cerca de 370°C (menor en el caso de acero para resortes).

El zinc se liga al acero por un proceso de difusión y forma una capa dura y uniforme de aleación hierro/zinc. La apariencia de un recubrimiento por este método es gris opaca y puede recubrirse de pintura si es necesario. La uniformidad del recubrimiento en artículos de forma complicada junto con su resistencia a la abrasión es útil, sobre todo en piezas pequeñas tales como sujetadores y eslabones de cadenas, que pueden recubrirse después de su fabricación (tomando en cuenta el espesor del recubrimiento) y utilizarse sin tener que volver a trabajar roscas, cuerdas, etc.

RECUBRIMIENTOS RICOS EN ZINC.

Son aquellos en los que el polvo de zinc es el único pigmento activo y está presente en cantidades tales que la pintura tiene algunas de las cualidades de la película metálica; por ejm, un nivel alto de conductividad eléctrica. Hasta ahora existen muy pocas normas aplicables a los recubrimientos ricos en zinc, aunque hay algunas en proceso de preparación.

Los recubrimientos ricos en zinc pueden ser divididos en dos grupos: de medio orgánico y de medio inorgánico. Las pinturas con medio orgánico generalmente se formulan utilizando resinas epóxicas, ésteres epóxicos, poliestireno ó hule clorado y algunos otros compuestos menos comunes. Para ciertos usos especiales puede utilizarse un medio simple por ejm, una resina alquídica modificada que se emplea a veces en imprimadores ricos en zinc para partes de carrocerías de automóvil que son especialmente propensas a la corrosión.

Cada medio en particular imparte características especiales a la pintura y la hace útil para aplicaciones y usos específicos. Las pinturas con

base orgánica se formulan a partir de la resina y una cantidad apropiada de polvo de zinc, además de algunos aditivos simples, como óxido de calcio o algún otro compuesto que al reaccionar elimina cualquier cantidad presente de agua, ya sea en la resina ó en los solventes. Sin este aditivo, el agua podría reaccionar con el polvo de zinc, formando hidrógeno que podría explotar ó cuando menos desprender la tapa del recipiente dónde se encuentre. Se agregan otros aditivos en pequeñas cantidades para evitar que el zinc se sedimente durante el almacenamiento y para mejorar las propiedades físicas de la pintura.

Se requiere aproximadamente un 90% de zinc en la película seca para tener una pintura de base orgánica realmente rica, pero esto varía considerablemente, dependiendo de las características del polvo usado y de si se añaden ó no algunos otros pigmentos.

Todas las pinturas inorgánicas dependen de una reacción entre el zinc y el medio de la mezcla para formar una película. Contrastan con las pinturas orgánicas, en las que se procura justamente evitar una reacción entre el polvo y el medio. La reacción entre el silicato y el polvo de zinc empieza tan pronto como se mezclan ambos. El pigmento y el medio se suministran en recipientes separados y se mezclan precisamente cuando se va a utilizar la pintura. La vida útil de la mezcla varía entre un par de horas y 1 ó 2 días. La cantidad de zinc en un recubrimiento inorgánico ya seco, es generalmente menor que en un recubrimiento orgánico.

Las pinturas ricas en zinc actúan de dos formas. En la primera las partículas de zinc expuestas sobre la superficie de la pintura se corroen, formando una capa de productos de corrosión que obstaculiza la reacción de corrosión. (El propio zinc metálico se corroe en esta forma). Al mismo tiempo, se forman productos de la corrosión en los pequeños poros de la pintura y evitan el acceso de aire y agua al acero debajo de ella.

En la segunda, debido a que la película es conductora de electricidad, algunas pequeñas áreas del acero expuestas a la atmósfera (por ejemplo en raspaduras)

se encuentran protegidas catódicamente por la capa rica de zinc, de la misma manera que sucede con cualquier otro recubrimiento de zinc en contacto con acero. Para ser completamente efectivos, los recubrimientos ricos en zinc deberán aplicarse sobre acero limpio, esto asegura un buen contacto mecánico y eléctrico entre la pintura y el acero. Algunas pinturas pueden aplicarse sin una preparación superficial muy buena, pero las pinturas de base inorgánica generalmente requieren un alto grado de preparación superficial. Cuando se sospeche la existencia de algún contaminante, por insignificante que sea, es esencial que la superficie se encuentre seca y libre de cualquier sustancia que pudiera generar corrosión por debajo de la película de pintura.

Las pinturas ricas en zinc pueden aplicarse por atomización y con brocha. En algunos casos se aplican con brocha que produce una película gruesa con una sola aplicación, mientras que por otra parte, con frecuencia se aplica una capa muy delgada por atomización para dar sólo una protección temporal al acero.

Las pinturas ricas en zinc se utilizan de diversas maneras para proteger al acero de la corrosión. Las películas muy delgadas que se mencionaron antes se utilizan principalmente para proteger al acero antes de someterlo a algún proceso de manufactura y por lo tanto se les conoce como impresiones de prefabricación o de taller. El óxido y las escamas pueden eliminarse rápida y económicamente del acero al llegar éste de la planta siderúrgica. Después se protege con pintura rica en zinc, se almacena, se recorta, se somete a algún proceso de manufactura y posiblemente se almacena nuevamente antes de recibir su recubrimiento final. La pintura rica en zinc a los espesores aplicados no interfiere con las operaciones de corte ó soldadura. Siempre y cuando se empleen los procedimientos adecuados, una pequeña cantidad de óxido de zinc formado durante la soldadura o el corte no presenta peligro alguno para la salud de los operarios que trabajen con el acero recubierto.

Cuando no se puede aplicar el impresor de prefabricación, o cuando se trate de proteger estructuras de la corrosión, es más conveniente emplear el sistema de limpieza por chorro con granalla y después aplicar una pintura rica en zinc, aunque resulte más caro.

Si es necesario, la película de pintura rica en zinc puede aumentarse hasta un espesor substancial para la protección a largo plazo del hierro y el acero. Una pintura bien formulada y aplicada, dará una protección comparable con la obtenida con cualquier otro tipo de recubrimiento de zinc con espesores comparables. En atmósferas especialmente agresivas, el zinc aplicado a una estructura por ejemplo, puede desaparecer a una velocidad relativamente grande (quizá hasta 0.0005 pulg por año, 0.013 mm) pero esto puede evitarse aplicando capas adicionales. Con un mantenimiento poco frecuente pero regular, este sistema puede proteger indefinidamente contra la corrosión.

RESISTENCIA A LA CORROSION DE RECUBRIMIENTOS GALVANIZADOS.

La vida útil de un recubrimiento aplicado por galvanoplastia está determinado por el medio ambiente al que se halla sometido. En la mayor parte de los ambientes el zinc tiene una vida útil bastante larga con una velocidad de corrosión de aproximadamente 1/20 del equivalente para acero.

EN LA ATMOSFERA.

En la estimación de la vida útil de un recubrimiento de zinc en una localidad se debe tomar en cuenta factores tales como condiciones climatológicas, la presencia de contaminantes en la atmósfera introducidos por la actividad industrial o urbana y la proximidad a la costa.

Con frecuencia se nota una diferencia considerable en la corrosividad de ambientes que aparentemente son similares, debido a variaciones relativamente pequeñas en los vientos dominantes, proximidad de flujos corrosivos, y condiciones atmosféricas generales. En una atmósfera seca y tibia, la estabilidad del zinc es notable. La película de óxido de zinc permanece intacta y evita cualquier otra reacción entre el zinc y el aire y la protección de la película de zinc dura indefinidamente. Si la atmósfera es húmeda, la película de óxido de zinc se convierte rápidamente en hidróxido de zinc y el bióxido de carbono presente en el aire reacciona para formar carbonatos básicos de zinc. Estos compuestos estables e inertes se oponen a la reacción de corrosión y aseguran una larga vida al recubrimiento de zinc.

Cerca de la costa, el comportamiento de los recubrimientos de zinc en comparación con otros tipos de protección es notable, ya que la velocidad de corrosión aumenta por la presencia en la atmósfera de rocío de agua de mar, el cual contiene cloruros solubles. En áreas industriales, las impurezas atmosféricas como gases de azufre y productos químicos propicia la formación de otras sales básicas de zinc más solubles. La humedad elimina estas sales, dejando más zinc expuesto al ataque del medio ambiente. En atmósferas industriales ligeras, los recubrimientos de zinc dan protección bastante adecuada, pero en condiciones extremadamente corrosivas es recomendable reforzar los recubrimientos con un sistema de pintura resistente a las condiciones prevaletientes. En esta forma, los recubrimientos de zinc en combinación con un sistema de pintura adecuado, dan una protección más larga y económica que el mejor de los sistemas alternativos.

BAJO AGUA.

La corrosión bajo condiciones de inmersión es diferente. La velocidad de corrosión del zinc puede ser alta en soluciones ácidas o muy alcalinas (pH menor de 6.0 ó mayor de 12.0 respectivamente). Entre estos dos límites, la corrosión es mucho más lenta. En el agua potable (pH mayor de 8.0) se encuentra presente bicarbonato de calcio (dureza temporal) y se precipita formando una incrustación de carbonato de calcio, la cual, junto con los productos de corrosión de zinc, forma una capa protectora. Si es suficientemente densa, esta capa puede virtualmente acabar con la corrosión y asegurar una vida muy larga en instalaciones domésticas. No obstante, existen otros factores que pueden interferir con la deposición de las incrustaciones, por ejemplo, la presencia de pequeñas cantidades de cobre disuelto en el agua puede causar corrosión por picaduras. Así mismo, si el agua tiene una alta concentración de dióxido de carbono sin combinarse, la incrustación protectora no se forma y nunca se logra una completa protección. La posibilidad de que esto suceda puede preverse haciendo un estudio de las características del agua. Estas deben tomarse en cuenta al diseñar cualquier instalación doméstica. En áreas muy desfavorables, puede utilizarse acero galvanizado con ánodos de protección ó pinturas de base bituminosa.

EN CONTACTO CON MATERIALES DE CONSTRUCCION.

Los recubrimientos de zinc dan una valiosa protección al acero que se usa en todas las ramas de la industria de la construcción. La muy ligera acción que ejercen sobre el zinc el mortero, el concreto y el yeso, cesa una vez que se han fraguado.

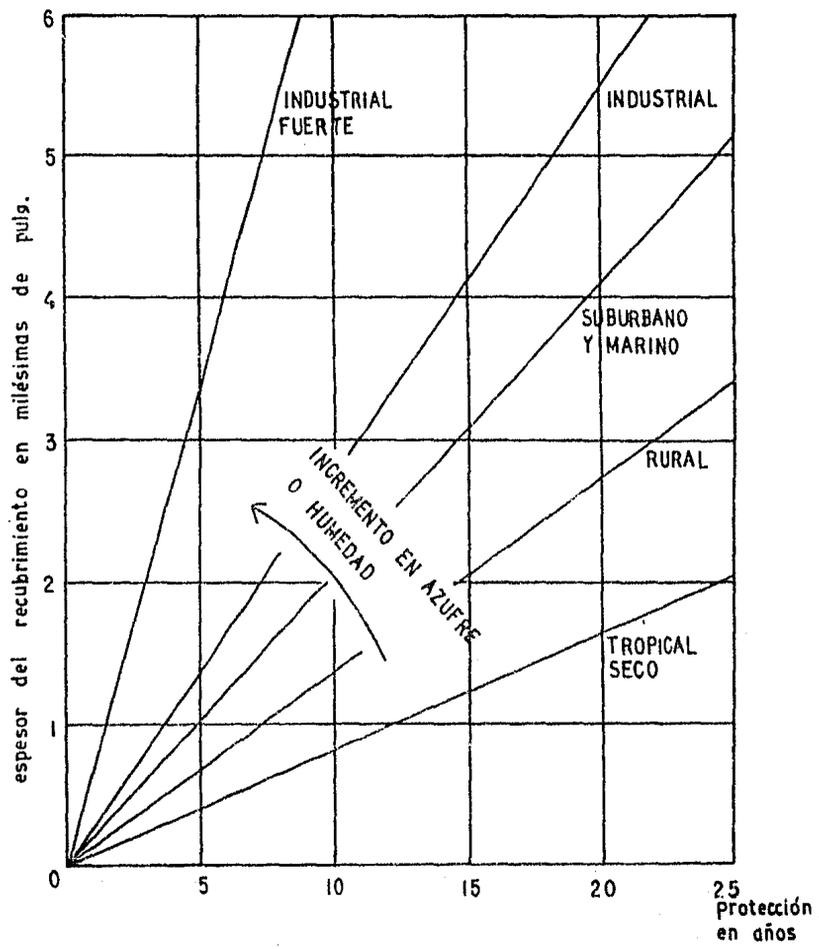
Cuando se instalan productos de zinc y sujetadores en contacto directo con madera verde, es necesario proteger al recubrimiento con pintura bituminosa. Debe cuidarse de que los artículos recubiertos de zinc se almacenen en lugares ventilados y secos que no se pongan en contacto con madera verde.

PINTADO DE RECUBRIMIENTOS DE ZINC.

Las estructuras de acero a menudo requieren protección por periodos largos y en tales circunstancias resulta útil pintar la superficie previamente recubierta de zinc.

Asimismo, en condiciones poco agresivas el objeto de la pintura es dar al zinc un acabado más atractivo. En ambos casos, la pintura sirve para ayudar al zinc a combatir la corrosión, mientras que el zinc mismo evita la penetración de óxido bajo las capas de pintura.

Los recubrimientos de zinc forman una buena base para pintura siempre y cuando ésta se seleccione correctamente. Es importante evitar qualquier reacción química entre los productos de degradación de la base (el medio) de la pintura y el zinc, como puede ocurrir por ejemplo con el aceite de linaza.



Vida de los recubrimientos de zinc.

2.3.- SITUACION DE LA INDUSTRIA DEL ZINC EN MEXICO.

La producción mundial de zinc metálico decreció 0.5% anual promedio durante el periodo de 1979 a 1983. En particular, la producción de México aumento 3.4% y la de Estados Unidos disminuyó en 13.1% anual promedio en ese mismo lapso. Los países europeos tienen la mayor participación en la producción mundial de zinc metálico; misma que alcanzó el 40% en 1983. La producción de zinc metálico también presenta un ciclo anual de altas y bajas mensuales. Los meses en que regularmente se incrementa dicha producción son los de Marzo, Mayo, Octubre y Diciembre. En cambio, en los de Febrero, Abril, Julio y Noviembre el nivel de producción de metal baja con respecto al del mes anterior. Gráfica 1.

Los ciclos de producción minera y de zinc afinado tienen, entonces, una correspondencia directa: mayor producción en los meses de Marzo, Mayo y Octubre, y menor producción en los de Enero y Julio. La producción de zinc metálico fue superior a la producción minera durante gran parte de 1979 y de 1981; sin embargo, desde febrero de 1982 se ha mantenido la situación inversa. La producción minera fue excepcionalmente superior al metal durante la recesión económica de 1982. Gráfica 1.

El consumo mundial de zinc metálico experimentó un decremento anual promedio de 1.0% en el periodo de 1979 a 1983. Los consumos fueron de 4 744 000 tons. y de 4 558 000 tons. en 1979 y 1983 respectivamente; es decir, se tuvo un decremento neto de 3.9%. Mientras que en Estados Unidos el consumo anual promedio de zinc metálico disminuyó 3.1% en el periodo analizado, en México aumentó 2.3%.

El ciclo de consumo está caracterizado por los meses de Julio/Agosto y Diciembre/Enero como los de más bajo nivel, y los de Marzo/Abril, Mayo/Junio y Octubre como los de mayor demanda. En 1982 el mes de Octubre presentó una disminución en la demanda. Gráfica 2.

Los meses de Marzo y Octubre de todos los años, excepto en 1981 y 1982 a los que les corresponde el mes de Abril y el de Septiembre respectivamente, son los meses coincidentes del ciclo de alta demanda, de alta

producción de zinc metálico y de alta producción minera. Por el contrario los meses de Agosto y Diciembre son los correspondientes a la baja en la demanda y en la producción de metal y minera. Gráfica 2.

Hubo excedentes de oferta de 76 000 tons. y de 60 000 tons. a nivel mundial en 1982 y 1983 respectivamente. México contaba con 41 000 ton. en 1982 y con 92 000 en 1983 para exportación, mientras que Estados Unidos tuvo déficits de 498 000 tons, y 630 000 tons. en esos años.

México produjo el 3.0% y el 4.0% del total mundial de zinc metálico y solamente consumió el 2.1% y el 2.0% del total mundial en 1982 y 1983 respectivamente. La participación de Estados Unidos en la producción mundial de zinc metálico fue de 7% y del 6.5% y su consumo del 18.9% y del 20.4% en los mismos años.

La demanda de zinc metálico supera a la oferta en Estados Unidos y Asia en el periodo analizado. La situación inversa se da en Canadá, México, Sudamérica, Europa, Africa y Oceanía.

México aumentó su consumo neto total en 8.4% de 1979 a 1982. El uso de zinc metálico en galvanizado y latones aumentó, mientras que en fundiciones a presión, óxidos y polvos disminuyó, en ese periodo. El consumo en Estados Unidos en galvanizado se incrementó, pero en fundición a presión y en producción de latones disminuyó.

Inglaterra, Japón y Australia aumentaron la proporción de producción de galvanizados, al contrario de Alemania. Todos los países, incluyendo México y los Estados Unidos, bajaron la intensidad de uso en fundición a presión. La proporción de consumo destinada a latón fue mayor en Inglaterra y Alemania.

En septiembre de 1981 el precio productor americano del zinc fue de 48.715 centavos de dolar por libra; mismo mes que se reconoció como el inicio de la recesión económica en Estados Unidos. Este nivel fue el más alto alcanzado en el periodo 1979-1983, excluyendo el de Diciembre de último año que fue de 48.74 centavos de dolar por libra.

Una visión del comportamiento próximo del zinc emana de los ciclos anua los identificados con anterioridad. Puede esperarse que la demanda se incremente en los tres primeros meses del año, que baje en el mes de Abril y que repunte en los meses de Mayo y Octubre; para finalmente decaer en el mes de Diciembre. El precio promedio tendrá un incremento principalmente, en los dos primeros meses del año; posteriormente bajará a principios de la segunda mitad del año y se incrementará hacia finales del mismo.

Durante el año de 1983 iniciaron operaciones nuevas minas y expansiones con una capacidad total mundial aproximada de 256 000 tons/mes. La distribución de estas es como sigue: México con 19 000 tons. Minera México, Santa Barbara. Estados Unidos con 1 000 tons. Canadá con 5 000 tons. Sudamérica con 32 000 tons. Europa con 21 000 tons. y Asia y Oceania con 43 000 y 135 000 tons. respectivamente.

PANORAMA NACIONAL.

En el año de 1983 el precio mínimo de este metal en el mercado nacional fue de 33.18 centavos de dólar por libra y el máximo fue de 41.61 centavos de dólar por libra con un promedio de 36.31 centavos de dólar por libra para este periodo.

La producción de zinc afinado en 1983 fue de 179 590 toneladas metricas superior en 37% a la de 1982 que fue de 131 039 T.M.

El consumo nacional de este metal se redujo 1.72% ya que de 90 363 T.M. consumidas en 1982 se pasó a 88 813 T.M. en 1983. En relación con los usos principales; el consumo para la galvanización aumentó un 8% con respecto al de 1982 debido a la demanda de productos galvanizados para exportación. En fundición a presión y fabricación de latrones se registraron pequeñas reducciones, manteniendose prácticamente el mismo nivel en el caso de óxidos y polvos.

Las exportaciones de zinc metálico aumentaron el 152% ya que en 1983 se exportaron 88 106 T.M. del año anterior.

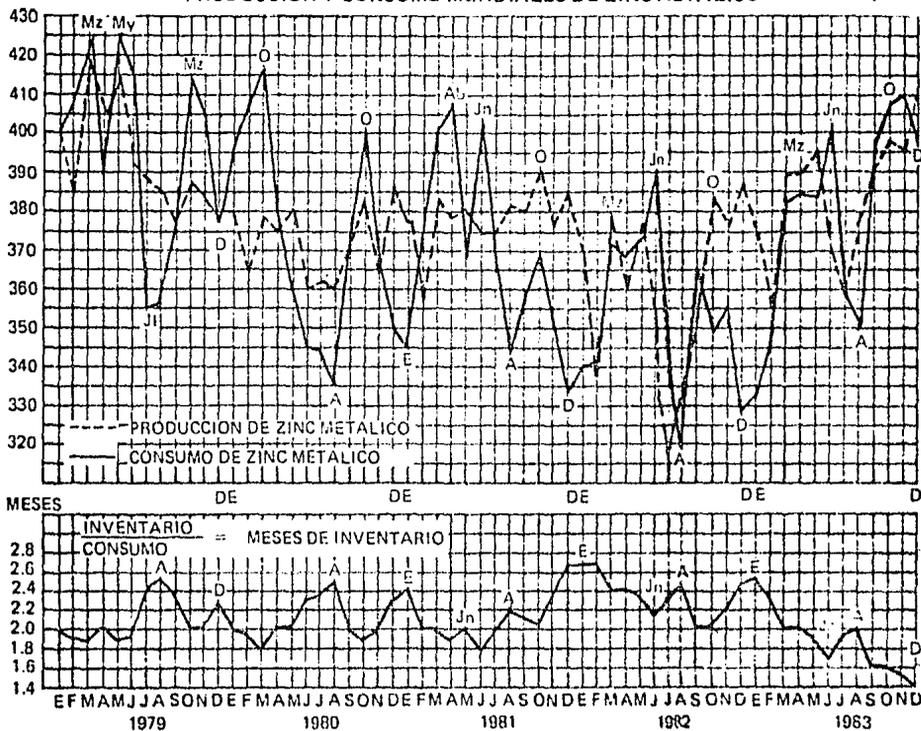
El incremento en la producción, como en las exportaciones de zinc, se

debió principalmente al inicio de operaciones de la nueva refinería de zinc electrolítico de Industrial Minera México en San Luis Potosí.

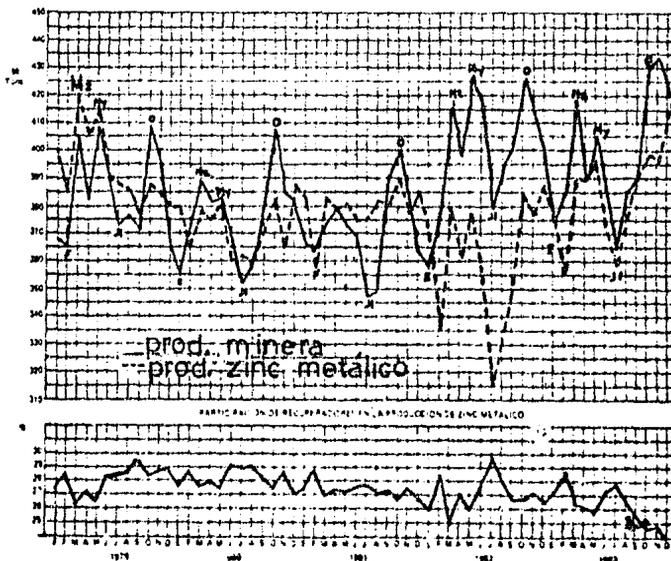
PRODUCCION MINERA DE ZINC.

Miles de Toneladas	1979	1980	1981	1982	1983
Estados Unidos	294	348	343	330	281
México	245	238	216	251	220

GRAFICA 2
 PRODUCCION Y CONSUMO MUNDIALES DE ZINC METALICO



GRAFICA 1
 PRODUCCIONES MUNDIALES: ZINC CONTENIDO EN CONCENTRADOS
 Y ZINC METALICO



2.4.- DIFUSION

2.4.1.- Generalidades sobre la difusión.

Difusión es el mecanismo de transporte de materia a través de ella misma. A causa de que el movimiento de los átomos individuales o partículas se ve obstruido siempre por sus vecinos, resulta una serie sin fin de recorridos y colisiones, pero el resultado de un gran número de acontecimientos de esta naturaleza es el desplazamiento de materia, cuyas fuerzas responsables pueden analizarse termodinámicamente. Un aspecto importante del proceso difusivo es su irreversibilidad y de ahí el incremento entrópico.

El movimiento molecular libre en los flúidos (líquidos y gases) origina la desaparición rápida de las diferencias en la concentración. En los sólidos, y en particular los cristalinos, los átomos se hallan ligados más fuertemente entre sí a sus posiciones de equilibrio. Pero aún en este caso existe un elemento de incertidumbre debido a las vibraciones térmicas que tienen lugar en el sólido y que permiten desplazar algunos átomos a través de la red. Un número grande de tales movimientos conduce a un transporte de la materia significativo y conocido como difusión en estado sólido detectable experimentalmente por trazadores radiactivos. En una mezcla, tal como una aleación binaria, tiene lugar el proceso de interdifusión, esto es, la difusión de un componente por la red del otro.

2.4.2.- Mecanismos y leyes de la difusión

Se distinguen los siguientes mecanismos de difusión: puntuales, lineales y superficiales.

Los defectos puntuales son pequeños en sus tres dimensiones.

La formación de defectos puntuales está relacionada con el movimiento de difusión (térmico) de los átomos y la existencia de impurezas en el metal, que deforman su red cristalina.

El proceso de difusión en el cuerpo cristalino se puede explicar por el hecho de que, bajo la influencia de las fluctuaciones térmicas, algunos átomos, la energía cinética de los cuales sobrepasa considerablemente sus valores medios, pueden salir de la posición normal que ocupan en los nudos, a la superficie del cristal, o bien, a la dislocación

vecina.

El átomo que sale de su posición de equilibrio al espacio entre los nudos se llama átomo dislocado o intersticial, y al lugar libre que se forma en el nudo de la red se le llama hueco o vacancia. La formación de átomos intersticiales y vacancias provoca una deformación de la red cristalina que se extiende a 5 - 6 periodos.

Las vacancias en forma ininterrumpida se desplazan por la red. El átomo vecino a la vacancia, que posee una energía elevada, puede ocupar su lugar. El hueco o vacancia surge en el lugar de este átomo. La vacancia se desplazará hasta que aflore a la superficie del cristal. Cuanto más alta es la temperatura, tanto mayor es la cantidad de huecos y menor es el tiempo en que una vacancia se encuentre en un nudo de la red. La cantidad de vacancias a una temperatura próxima a la de fusión alcanza 1.0% con relación al número de átomos de la red. La formación de vacancias no está relacionada con el paso del átomo precisamente al espacio entre los nudos. Por eso la cantidad de huecos y de átomos dislocados es distinta. En el cobre, a una temperatura de 20 °C, el número de vacancias es 10^{50} veces mayor que el número de átomos dislocados. La formación de huecos, con más frecuencia, tiene lugar debido a la evaporación de los átomos de la superficie al medio ambiente. Al evaporarse un átomo de la superficie, a su lugar llega un átomo del interior del cristal. En el lugar de este último se forma un hueco sin que aparezca un átomo en el espacio entre los nudos.

Semejante mecanismo de formación de vacancias se puede observar en las redes cristalinas de los metales con empaquetamiento compacto de los átomos, donde la formación de átomos dislocados prácticamente es imposible a causa de la deformación brusca de la red. Los defectos puntuales de la red cristalina aparecen como resultado de la introducción de átomos extraños de impurezas que, por lo general, están presentes incluso en los metales más puros.

Las imperfecciones lineales tienen magnitudes pequeñas en dos dimensiones y una gran extensión en la tercera dimensión. Estas imperfecciones se llaman dislocaciones.

La dislocación de borde es una deformación localizada de la red cristalina motivada por la existencia de un semiplano atómico "extra".

El plano extra puede encontrarse sobre el plano de deslizamiento PQ (línea AC) y por debajo de ella como se aprecia en la figura a continuación.

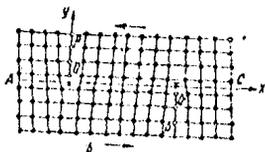


Fig. 1

En el primer caso la dislocación PQ es llamada dislocación positiva y en el segundo caso, negativa P'Q'.

El extremo del plano extra es una línea de la dislocación de borde, cuya extensión puede alcanzar varios miles de distancias interatómicas. Alrededor de la dislocación en la extensión de varias dimensiones atómicas, la red cristalina está fuertemente deformada. A distancias mayores, las deformaciones rápidamente desaparecen.

Las dislocaciones se forman en el proceso de cristalización y fundamentalmente al deformarse el metal.

Los defectos superficiales o planos, que son pequeños en una sola dimensión, representan en sí una superficie de separación entre los distintos granos (bloques) de un metal policristalino.

Se ha demostrado que cada grano del metal está dividido en fragmentos cuyas dimensiones son decenas de veces menores que el grano, y los fragmentos, a su vez están formados por bloques separados que generalmente, se les denomina bloques de estructura en mosaico.

Las razones por las cuales se forma la estructura en mosaico no están completamente claras, pero indudablemente, están relacionadas con un carácter especial del proceso de cristalización. El estudio de la estructura en mosaico (en bloque) tiene un gran significado, por cuanto las dimensiones de los bloques ejercen influencia en las propiedades.

El movimiento atómico en la difusión ocurre en forma general, de una concentración mayor a otra menor, lo cual conduce a una igualdad de concentración dentro de una fase particular.

Para una difusión unidimensional, en un estado constante, se aplica la ley lineal simple conocida como la primera ley de Fick.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

J = flujo de la difusión, es la cantidad de material (el número neto de átomos) que se difunde por unidad de tiempo y de área, perpendicular al eje x .

La constante de proporcionalidad D es el coeficiente de difusión, C es la concentración volumétrica de los átomos y x es la distancia en la dirección en la cual ocurre la difusión. En la ecuación anterior se muestra que J y dc/dx poseen signos opuestos; esto significa que la corriente de difusión J fluye en dirección opuesta al gradiente de concentración, fig 2.

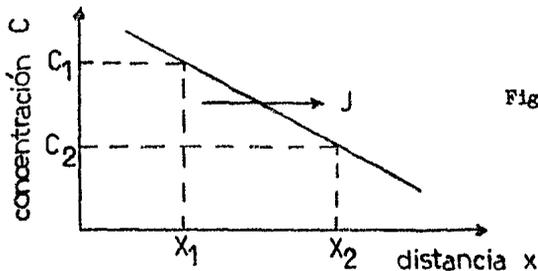


Fig. 2

2a. Ley de Fick (Difusión en estado inestable)

En las circunstancias que privan en un estado inestable, existirá una acumulación de materia difusible en una unidad de volumen, y la concentración en cualquier punto dentro del sólido variará con el tiempo; por lo tanto

$$\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$$

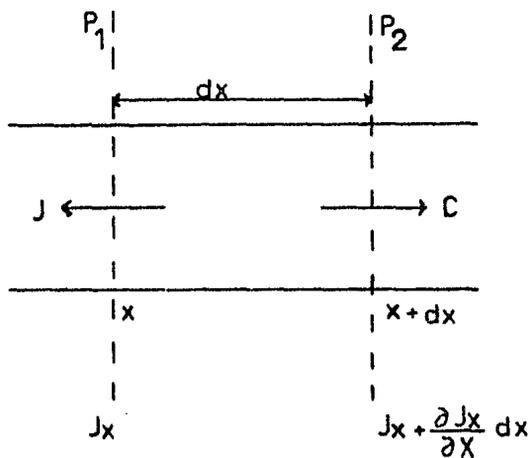


Fig. 3

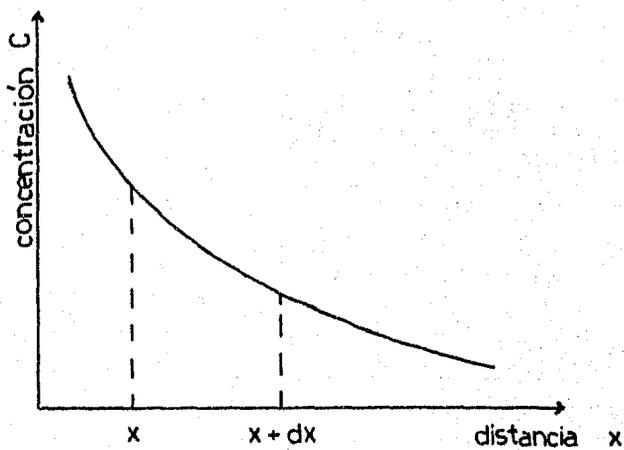


Fig. 4

El incremento en la cantidad de substancia dentro de un elemento de volumen limitado por los dos planos paralelos P_1 y P_2 (fig. 3) que poseen una área unitaria y se localizan a las distancias x y $x + dx$, será igual a la diferencia en el flujo J en x y en $x + dx$ (fig. 4) de este modo el flujo en $x - dx$ es:

$$J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \quad (2)$$

y en x es

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

restando 3 de 2

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} dx = - \frac{\partial}{\partial x} D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) dx$$

Pero $\frac{\partial J_x}{\partial x}$ es igual a la razón negativa del cambio de la concentración con el tiempo.

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t}$$

por lo tanto

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

D es constante a una temperatura constante e independiente de la concentración

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

Ecuación conocida como la 2a ley de Fick para la difusión. En términos físicos esta ley establece que la rapidez de cambio en composición es proporcional a la rapidez de cambio del gradiente de concentración.

La solución de esta ecuación depende de las condiciones de frontera y las condiciones de frontera son:

1.- Pieza semilinfinita (grandes dimensiones comparadas con la distancia de difusión) de composición inicial C_0 para todo tiempo t mayor que cero.

2.- La concentración en la interfase (superficie) $x = 0$ es mantenida a un valor C_s .

3.- La concentración en la superficie es más grande que la composición uniforme inicial de la pieza y consecuentemente la difusión ocurre de la superficie hacia la pieza (en la dirección x).

La concentración en el punto x y en el tiempo t mayor que cero es dado por:

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_0} = \text{ferr} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

ferr = Es la función error gaussiana que es encontrada en tablas matemáticas.

Equación que es la solución a la 2a ley de Fick y cuyas condiciones de frontera impuestas para la obtención son análogas a las a las condiciones para un recubrimiento metálico por difusión. Por lo tanto este modelo puede servir aproximadamente para controlar tales procesos de difusión.

RECUBRIMIENTOS POR DIFUSION.

Los recubrimientos por difusión pueden definirse como aquellos recubrimientos que se obtienen a altas temperaturas o se tratan posteriormente para que haya una interdifusión entre el metal base y el recubrimiento. Este fenómeno puede ser accesorio, como en la inmersión en caliente, o puede ser intencionado, como en los revestimientos por chapeado, dónde la interdifusión proporciona la adhesión necesaria al revestimiento. En algunos casos puede realizarse un recocido prolongado si se requiere un verdadero recubrimiento aleado o capa superficial. En general, para la resistencia a la oxidación a alta temperatura, el acero galvanizado puede someterse a un posttratamiento de "galvarrecocido".

La formación de un recubrimiento por difusión depende del proceso difusional de dos maneras: en primer lugar, el aporte de metal a la superficie del metal base implica un gradiente difusional en la fase gaseosa; en segundo lugar, el metal depositado tiene que interdifundir posteriormente con el metal base.

Los metales más extensamente empleados en los recubrimientos de difusión son cromo, aluminio y zinc, aunque otros metales, en particular el estaño, pueden someterse a tratamientos de este tipo. Los ejemplos de recubrimiento más clásicos de difusión son los de carbono y nitrógeno, pero debido a que se aplican para mejorar las propiedades mecánicas superficiales, antes que para resistir a la corrosión, con frecuencia no son tenidos en cuenta como tales.

Los diferentes métodos para recubrir son:

- a) Cementación, esencialmente difusión sólido/sólido, pero corrientemente hay una fase gaseosa intermedia de transporte.
- b) Chapeado-difusión sólido/sólido estimulada para que aumente la adhesión entre laminados metálicos o compuestos.
- c) Depósito en vacío, en el cual el metal a depositar se evapora en vacío y se deposita selectivamente sobre el metal base.

d) Depósito por vapor, en el cual un compuesto metálico pirolítico, que se forma a una determinada temperatura, puede descomponerse en el sustrato mantenido a otra temperatura.

e) Proyección metálica, dónde el recubrimiento es pulverizado como fase líquida y la difusión hace que se produzca una unión adhesiva.

Cementaciones.

La cementación puede realizarse por uno de estos tres métodos.

a) Método de la caja, en el cual el artículo metálico que va a recubrirse se mezcla con un compuesto en polvo - el metal del recubrimiento está en forma de haluro - y se somete a un tratamiento de alta temperatura en un recipiente hermético; por ejemplo, la cementación del acero en carbón vegetal y carbonato sódico, o el cromizado con polvo de ferrocromo y cloruro de amonio.

b) Método semigaseoso, en el cual el artículo metálico se tapa con el polvo sólido del metal del recubrimiento y se calienta en una retorta con el vapor de haluros; por ejemplo, el cromizado con polvo de cromo y cloruro cromoso.

c) Método gaseoso, en el cual el calentamiento en la retorta se hace con el haluro gaseoso; por ejemplo, cromizado con el cloruro cromoso a 900 - 1200 °C.

Los procesos más empleados utilizan los haluros metálicos, y los fundamentos termodinámicos se pueden comprender usando los diagramas de los cloruros metálicos. La función energía libre/temperatura para la formación de cloruros se representa gráficamente en el diagrama de Ellingham que se encuentra a continuación, en la figura (5).

En el cual vemos que la energía libre estándar para la formación de los cloruros a temperaturas muy altas es grande y negativa. Esto hace que la descomposición térmica no sea posible y haya de usarse un reductor. Supongamos que el cloruro pueda reducirse en la superficie del metal base:



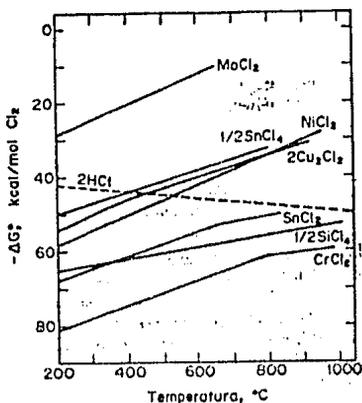
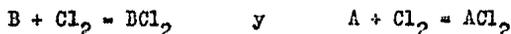


Fig. (5). Diagrama de temperatura/energía libre para la formación de cloruros metálicos a partir de 1 mol de cloro.

Entonces la constante de equilibrio

$$K = \frac{a_A a_{Cl_2}}{a_A p_{Cl_2}}$$

En dónde a es la actividad y p las presiones parciales. Sin embargo, esto puede expresarse como el cociente de dos constantes de equilibrio para las reacciones individuales de formación de los cloruros:



$$K = \frac{K_A}{K_B} \quad \text{o} \quad \log K = \log K_A - \log K_B$$

Sin embargo, la energía libre esta relacionada con K por:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -4.575 \log K$$

Por tanto puede emplearse una gráfica de $\log K$ frente a la temperatura para examinar la posibilidad de una reacción en la gráfica siguiente se ven las curvas correspondientes para una serie de cloruros metálicos. Si suponemos que $a_A = a_B$ (y ambos metales se encuentran en estado puro), un valor de $\log K = -2$ indica que un 1% del cloruro gaseoso se ha convertido en recubrimiento, $\log K = -1$ corresponde a un 10% de conversión. La comparación de las curvas a temperaturas de 800 - 1000 °C indica que el cromizado de níquel o de molibdeno resulta prácticamente imposible (para el Cr - Mo a 800 °C, $\log K = -10.5$)

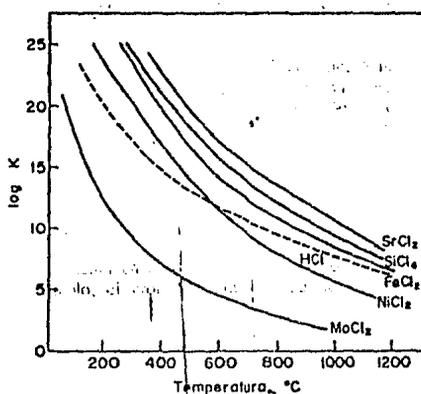


Fig. (6) Diagrama de log K/temperatura
para $M + Cl_2 \rightarrow MCl_2$

El cromizado se realiza normalmente en el intervalo de 800 - 1300 °C, en dónde la austenita es estable para el sistema Fe-Cr, pero la capa superficial (Cromo mayor de 12%) será ferrítica. El cloruro cromoso es frecuentemente el portador y puede ser que proceda del cementante sólido o se forme en la caja de cementación a partir de compuestos tales como el cloruro de amonio.

Recubrimientos con espesor de 0.01 cm aproximadamente pueden obtenerse con un tratamiento a 1000 °C durante veinte horas.

2.4.3.- Aplicaciones de la difusión.

Cementación del acero.

Se llama cementación al proceso de saturación de la capa superficial del acero al carbono. Se distinguen dos tipos fundamentales de cementación: 1) cementación sólida; 2) cementación gaseosa.

El objetivo principal de la cementación es la obtención de una superficie de alta dureza, que tenga alta resistencia al desgaste. Esto se logra por el enriquecimiento de la capa superficial con carbono hasta una concentración de 0.8 - 1.0% y su temple posterior. La cementación aumenta también el límite de fatiga.

A cementación son sometidos los aceros al carbono y aleados, con un contenido de 0.1 - 0.18% de C. Para piezas de gran tamaño se emplean aceros con mayor contenido de carbono (0.2 - 0.3%). La elección de estos aceros es necesario para que las capas inferiores y el núcleo de la pieza, que no se saturan con carbono durante la cementación con sirven una alta tenacidad después del temple, mientras que las capas superficiales obtienen alta dureza.

A la cementación las piezas ingresan después del tratamiento mecánico con un sobreespesor para el rectificado de 0.05 - 0.1 mm. En muchos casos a cementación es sometida solamente una parte de la pieza; en este caso, las partes que no están sujetas a endurecimiento se protegen con una capa fina de cobre (0.02 - 0.04 mm), aplicada por el método electrolítico, o con otros baños especiales, compuestos de una mezcla de arcilla refractaria, arena y asbesto, mezclados con vidrio líquido y otros.

Mecanismo de formación y estructura de la capa cementada.

La difusión del carbono en el acero es posible si el carbono se encuentra en estado elemental, obtenido por ejemplo, por disociación de los gases que contienen carbono (CO, CH₄ y otros). El carbono elemental es adsorbido por la superficie del acero y se difunde hacia las profundidades del metal.

La cementación se realiza a temperaturas superiores a (900 - 950 °C). En este caso el carbono al principio se difunde en la red cristalina

del hierro gama.

La capa cementada tiene una concentración variable de carbono en su espesor, que decrece de la superficie al núcleo de la pieza. En relación a esto, después del enfriamiento lento, en la estructura de la capa cementada se pueden distinguir tres zonas (de la superficie al núcleo): zona hipereutectoide, compuesta de perlita y cementita secundaria; zona eutectoide, compuesta de perlita; zona hipoeutectoide, compuesta de perlita y ferrita. La cantidad de ferrita en esta zona crece ininterrumpidamente a medida que se acerca al núcleo.

Como espesor de la capa cementada generalmente se toma la suma de las zonas hipereutectoides, eutectoide y la mitad de la zona de transición (hipoeutectoide).

La concentración de carbono en la capa superficial debe ser de 0.8 - 1.0%. Una concentración más alta de carbono produce una disminución de las propiedades mecánicas de la pieza cementada.

El espesor de la capa cementada para la mayoría de las piezas es de 0.8 - 1.4 mm.

Cementación con carburante sólido. En este proceso el medio saturante es el carbón vegetal activado (de roble o abedul), como también varios tipos de coque, es decir, carburantes sólidos.

Para acelerar el proceso de cementación al carbón vegetal se le agregan activadores: carbonato de bario (BaCO_3) y sosa calcinada (Na_2CO_3) en una cantidad de 10 - 40% de la masa de carbón.

La mezcla de trabajo, que se emplea para la cementación, está formada de 25 - 35% de carburantes nuevos y 65 - 75% del carburante utilizado. El contenido de BaCO_3 en esta mezcla es de 5 - 7%, lo que garantiza un espesor máximo de la capa.

Las piezas sometidas a cementación, después de una limpieza preliminar se colocan en cajas de acero soldadas o con menos frecuencia, de hierro colado, de forma rectangular o cilíndrica. La temperatura de co-

mentación es de 910 - 930 °C. El tiempo de calentamiento hasta esta temperatura se toma igual a 7 - 9 min por cada centímetro de la dimensión mínima de la caja.

Las cajas, después de la cementación, son enfriadas al aire hasta una temperatura de 400 - 500 °C, después de lo cual son abiertas.

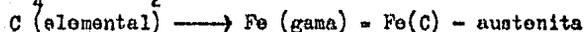
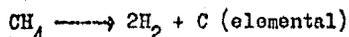
Como se indicó anteriormente, la cementación del acero se efectúa con carbono elemental. Durante la cementación con carburante sólido el carbono elemental se forma en las siguientes condiciones:

En la caja de cementación existe aire cuyo oxígeno a altas temperaturas interactúa con el carbono del carburante, formando monóxido carbónico. En este caso el monóxido carbónico en presencia del hierro se disocia por la siguiente ecuación $2CO \longrightarrow CO_2 + C$ (elemental)

Cementación con gas. La cementación con gas se realiza mediante el calentamiento de la pieza en un medio de gases que contienen carbono. En comparación con la cementación efectuada con carburante sólido, la cementación con gas tiene una serie de ventajas. Por esta razón, es ampliamente empleada en las fábricas que producen piezas cementadas en masa.

Durante la cementación con gas se puede obtener la concentración prefijada de carbono en la capa; reducir la duración del proceso, puesto que no hay la necesidad de calentar las cajas llenas de un carburante de mala conductividad térmica; asegurar la posibilidad de una automatización y mecanización total de los procesos y simplificar considerablemente el tratamiento térmico posterior de la pieza, puesto que puede realizar el temple directamente del horno.

La reacción principal que garantiza la carburación durante la cementación con gas, es la disociación del metano:



Se obtiene una buena capa cementada al emplear en calidad de carburante el gas natural (CH_4), como también mezclas propano-butánicas, some-

tidas a un tratamiento especial. La cementación con gas comúnmente se realiza en hornos de cuba de acción periódica o en hornos de mufla y sin mufla de acción continua.

Si el proceso se realiza en hornos de cuba, para la cementación se usa keroseno, gasolina sintética, alcoholes, etc. La alta estabilidad térmica y una excelente evaporación de los hidrocarburos líquidos (gasolina sintética, keroseno, etc.) permite en un solo espacio de trabajo simultanear la obtención de gas y la realización de la cementación. En los hornos de acción continua, comúnmente se emplean gases naturales. Para la obtención de la concentración dada de carbono en la capa cementada (generalmente 0.8%) se emplea la atmósfera endotérmica regulada.

En la industria para acelerar el proceso, se emplea ampliamente la cementación con gas, durante la cual el potencial carbónico de la atmósfera al principio se mantiene alto, que garantiza la obtención en la zona superficial de una capa, por ejemplo, con una concentración de 1.3- a 1.4%, y luego se reduce para obtener en esta zona el contenido óptimo de carbono (0.8%).

La cementación se efectúa a 930 - 950 °C. El tiempo de cementación para la obtención de una capa de un espesor de 0.7 - 1.5 mm a 930 °C en horno de mufla (sin mufla de acción continua) es de 6 - 12 horas y en los hornos de cuba de 3 - 10 horas.

Para acelerar el proceso, la temperatura de cementación con gas a veces se aumenta hasta 1000 - 1050 °C con la condición de que los aceros empleados en este caso son de grano fino hereditario, no propensos al recalentamiento.

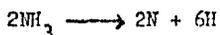
Nitruración del acero.

Se llama nitruración el proceso de saturación de la superficie del acero con nitrógeno con ayuda del calentamiento de éste en amoníaco a 480-700 °C. La nitruración aumenta la dureza de la capa superficial, su resistencia al desgaste, el límite de fatiga y la resistencia a la corrosión en tales medios como el aire, agua, vapor, etc. La dureza de la capa nitrurada se conserva durante el recalentamiento hasta altas temperaturas (600 - 650 °C), mientras que la dureza de la capa cementada

que tiene estructura martensítica, se conserva solamente hasta 200 - 225 °C.

La nitruración se usa ampliamente para tales piezas como engranes, cilindros de motores de alta potencia y muchas otras piezas de máquinas herramienta y otras.

La nitruración se realiza en una atmósfera de amoníaco que durante el calentamiento se disocia por la siguiente ecuación.



Durante esto, el nitrógeno elemental se difunde en el hierro.

Si la nitruración se realiza a una temperatura inferior a la eutéctica (591 °C), en el momento inicial de la saturación, en la superficie del acero se forma fase alfa. Al alcanzar el límite de saturación de la fase alfa comienza la formación de la siguiente fase, estable a la temperatura dada, que es precisamente la fase gama prima (Fe_4N).

Aceros para la nitruración. La dureza de la capa, obtenida durante la nitruración del hierro, no es muy alta, a pesar de las grandes transformaciones estructurales indicadas.

Por esta razón, a nitruración se someten los aceros aleados de contenido medio de carbono, que contienen Al, Cr, Mo y V, que adquieren una dureza y resistencia al desgaste especialmente alta.

Si las exigencias principales planteadas a la capa nitrurada son una alta dureza y resistencia al desgaste, entonces se emplea el acero que contiene 0.35 - 0.42% de C, 1.35 - 1.65% de Cr, 0.7 - 1.10% de Al y 0.15 - 0.25% de Mo. La presencia de aluminio, cromo y molibdeno permite aumentar considerablemente la dureza en la capa nitrurada hasta 1200 HV.

Si la nitruración se realiza para aumentar el límite de fatiga o se admite una dureza reducida, entonces se pueden usar aceros aleados de construcción de cualquier marca; para aumentar la resistencia a la corrosión se pueden nitrurar también los aceros al carbono.

Tecnología del proceso de nitruración. La tecnología del proceso de nitruración incluye las siguientes operaciones.

1. Tratamiento térmico preliminar, que consiste en el temple y revenido a alta temperatura del acero y que tiene como objetivo obtener adecuada resistencia y tenacidad en el núcleo de la pieza.
2. Tratamiento mecánico de las piezas, como también rectificado que da las dimensiones definitivas de la pieza.
3. Protección de las zonas no sometidas a nitruración por medio de la aplicación de una capa delgada de plomo (0.01 - 0.015 mm) por el método electrolítico, o de vidrio líquido. El plomo, a la temperatura de nitruración, se funde y gracias a la tensión superficial se mantiene en la superficie del acero en forma de una delgada película impermeable para el nitrógeno.
4. Nitrurado.
5. Rectificado final de la pieza.

La nitruración de piezas de paredes finas de compleja configuración se recomienda realizar a 500 - 520 °C. La duración del proceso depende del espesor necesario de la capa nitrurada.

Cuanto más alta es la temperatura de nitruración, tanto más baja es la dureza de la capa nitrurada y mayor es el espesor de esta. La disminución de la dureza de la capa nitrurada está relacionada con la coagulación de las partículas de los nitruros de los elementos de aleación.

Generalmente, durante la nitruración es conveniente tener una capa de un espesor de 0.3 - 0.6 mm. El proceso de nitruración, en este caso, a 500 - 520 °C es de una duración prolongada de 24 a 90 horas.

Para acelerar el proceso de nitruración se emplea el proceso de dos etapas; primeramente la nitruración se efectúa a 500 - 520 °C, y luego a 580 - 600 °C. Durante el proceso de dos etapas se reduce la duración del proceso conservando una alta dureza de la capa nitrurada. Las piezas nitruradas tienen color gris.

En el proceso de saturación con nitrógeno las dimensiones de la pieza sufren cierta modificación a causa del aumento del volumen de la capa superficial. La deformación crece al aumentar la temperatura de nitruración y el espesor de la capa.

Para aumentar la estabilidad contra la corrosión, la nitruración se efectúa a 600 - 700 °C. La duración del proceso es de 15 minutos, para las piezas pequeñas y 6 - 10 horas para las piezas de gran tamaño.

En la superficie, después de la nitruración se forma una capa delgada de fase epsilon (0.01 - 0.03 mm), que posee una alta resistencia a la corrosión.

3. CIANURACION Y NITROCEMENTACION DEL ACERO.

Se llama cianuración la saturación conjunta de la superficie del acero con carbono y nitrógeno.

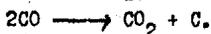
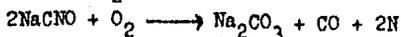
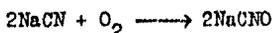
Para la cianuración comúnmente se emplean aceros que contienen 0.3 - 0.4% de C.

Se distinguen la cianuración líquida y gaseosa. La cianuración gaseosa se llama también nitro cementación.

Cianuración líquida. La pieza se calienta a 820 - 960 °C en sales fundidas que contienen cianuro sódico NaCN.

Para obtener una capa de pequeño espesor (0.15 - 0.35 mm) el proceso se realiza a 820 - 860 °C en baños que contienen un 20 - 25% de NaCN, 25 - 50% de NaCl y 25 - 50% de Na₂CO₃. La duración de este proceso se determina por el espesor requerido de la capa y es de 30 - 90 min.

El cianuro sódico en el proceso de cianuración se oxida con el oxígeno del aire; en las sales transcurren las siguientes reacciones:



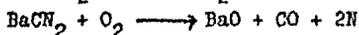
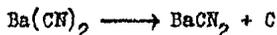
El carbono elemental y el nitrógeno formados se difunden en el acero. La capa cianurada obtenida a 840 - 860 °C, contiene menos carbono (0.6 - 0.7%) en comparación con las cementadas; el contenido de nitrógeno en la capa cianurada es de 0.8 - 1.2%.

La cianuración a bajas temperaturas permite ejecutar el temple directamente después del baño de cianuro. Después del temple se realiza el revenido a baja temperatura (180 - 200 °C). La dureza de la capa cianurada después del tratamiento térmico es igual a 58 - 62 HRC.

Este tipo de cianuración se emplea para piezas de pequeñas dimensiones, por ejemplo, en la construcción de automóviles para los engranes del accionamiento de la bomba de aceite, pasador de la ballesta trasera, tornillo sin fin del volante, ejes, tuercas, etc.

Para obtener una capa de mayor espesor (0.5 - 2.0 mm) la cianuración se realiza a 930 - 960 °C en un baño que contiene 8% de NaCN, 82% de BaCl y 10% de NaCl. El espejo del baño se reviste con una capa de grafito para evitar grandes pérdidas de calor. El tiempo de exposición de la pieza en el baño es de 1.5 - 6.0 horas.

Durante la cianuración en el baño tienen lugar las siguientes reacciones.



El carbono elemental y el nitrógeno formados se difunden en el hierro. A altas temperaturas la superficie del acero se satura en mayor grado con carbono (hasta un 0.8 - 1.2% de C) y en grado menor con nitrógeno (0.2 - 0.3% de N₂).

La estructura de la capa cianurada se diferencia de la cementada solamente en que su superficie frecuentemente se forma una capa delgada (0.02 - 0.03 mm) de fase epsilon de nitruro carbónico. La estructura de la capa cianurada después del temple es la misma que la de la cementada.

Después de la cianuración las piezas se enfrían al aire, luego se temple con un calentamiento en baño de sales o en horno y se someten a revenido a baja temperatura.

La cianuración profunda se emplea ampliamente en las fábricas en lugar de la cementación. Este proceso posee las siguientes ventajas en comparación con la cementación.

- 1) Un tiempo más reducido para la obtención de una capa del espesor profijado.
- 2) Considerablemente menores deformaciones y torceduras de las piezas de configuración compleja (engranes, ejes y otros).
- 3) Mayor resistencia al desgaste y a la corrosión.

A los defectos de la cianuración se puede referir su alto precio, la toxicidad de las sales de cianuro y el uso de medidas especiales de seguridad, en relación con esto.

NITROCEMENTACION.

Durante la nitrocementación la pieza es calentada a $850 - 870^{\circ}\text{C}$ en una mezcla gaseosa, compuesta de gas carburante y amoníaco. El tiempo de duración del proceso es de 2 - 10 horas para la obtención de una capa de 0.25 - 1.0 mm de espesor.

Para la nitrocementación se recomienda emplear una atmósfera endotérmica regulada, a la cual se le agrega 5 - 15% de gas natural en bruto y 3 - 10% de NH_3 .

Después de la nitrocementación viene el temple inmediatamente después del horno o bien después de un calentamiento secundario; frecuentemente se emplea temple escalonado. Después del temple se realiza el revenido a $160 - 180^{\circ}\text{C}$. La dureza de la capa después del tratamiento térmico es de 60 - 62 HRC.

A nitrocementación se someten las piezas de compleja configuración, por

ejemplo, los engranes, propensos a la torcedura.

La nitrocementación tiene una serie de ventajas en comparación con la cementación con gas:

- 1) El proceso se realiza a una temperatura más baja (850 - 870 °C).
- 2) La obtención de menor deformación y torcedura.
- 3) El aumento de la resistencia al desgaste y a la corrosión.
- 4) La ausencia de hollín en las piezas y en las paredes del horno.

Gracias a las ventajas señaladas la nitrocementación se usa cada vez más ampliamente en la industria.

Boración. La boración, es decir, el recubrimiento de la capa superficial con boro, proporciona alta dureza (1800 - 2000 HV), resistencia al desgaste y estabilidad a la corrosión en distintos medios.

La boración de las piezas de acero se realiza comúnmente por electrólisis de sales fundidas que contienen boro. La pieza desempeña el papel de cátodo en el baño con borax fundido ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$). El proceso puede ser realizado sin electrólisis en baños con cloruros fundidos NaCl, BaCl, a los cuales se les agrega ferrobore en estado de polvo o carburo de boro.

Se han obtenido excelentes resultados durante la boración gaseosa. En este caso el recubrimiento con boro se realiza en un medio de diborano (B_2H_6) en mezcla con hidrógeno a 850 - 900 °C.

En la superficie se forma boruro de hierro FeB , más abajo, el boruro Fe_2B y solución sólida alfa. El carbono y los elementos de aleación disminuyen el espesor de la capa borada.

A boración se someten piezas que se emplean en los equipos de la industria petrolera. Así, por ejemplo, se recubren con boro los casquillos de las bombas de lodos de petróleo para aumentar su resistencia al desgaste por abrasión. A boración se pueden someter todos los aceros y las fundiciones.

III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Proceso de galvanizado por difusión.

Para poder describir el proceso de galvanizado por difusión en latones es necesario realizar una comparación con el universalmente conocido proceso de cementación con el cual guarda cierta similitud, y dicho proceso tiene como objetivo principal el de incrementar la dureza de la superficie, normalmente de aceros bajos en carbono. Este proceso de cementación consiste en colocar la pieza de acero en presencia del medio donde existe carbono y una temperatura de alrededor de 925°C (temperatura normal de cementación). Al existir en la periferia una concentración de carbono más elevada que en el corazón, los átomos de carbono, de acuerdo con las leyes de la difusión y para reestablecer el equilibrio, se difunden en el acero para formar la capa de cementación (o carburizado).

Cuando se realiza el proceso de galvanizado por difusión las probetas de latón en contacto con una mezcla rica en polvo de zinc son calentadas a una temperatura por debajo del punto de fusión del zinc ($300-415^{\circ}\text{C}$), el zinc se difunde en la superficie de las probetas de latón para formar la capa de galvanización y de esta manera se puede obtener una mayor dureza, aumentando la resistencia al desgaste.

Las piezas a galvanizar primero son maquinadas con la forma y dimensiones requeridas, dándoles un acabado fino y desengrasándolas con alcohol industrial o tricloroetileno que es recomendable para piezas maquinadas.

Después de que las piezas han sido limpiadas de óxidos, grasas u otras impurezas, se colocan en una caja de galvanizado, elaborada con un material que no sufra ataque. Se agrega polvo de zinc en la cantidad adecuada según los requerimientos del recubrimiento y un activador.

También se agrega un polvo inerte que sirve para rellenar, esto se hace con el fin de prevenir daño a las piezas durante la operación del horno, disminuye la acción química del zinc con la humedad del aire, y hace más económica la mezcla ya que el polvo inerte es de bajo

precio. El polvo inerte además, desplaza el aire o los gases perjudiciales que pueden existir en el recipiente para obtener una atmósfera más apropiada para la difusión.

La caja se cierra y se sella, posteriormente es llevada a un horno, esta es diseñada y elaborada de acuerdo a las dimensiones de dicho horno dónde se va a llevar a cabo el galvanizado. La temperatura del horno se eleva hasta un nivel previamente determinado, se piensa que el zinc alcanza el estado atómico, en el cual se alcance un control exacto.

La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso, es la óptima para tener una mayor eficiencia en la difusión y no es suficientemente alta como para afectar las propiedades físicas del material base.

Cuando se ha terminado el tiempo de estancia en el horno, el necesario para obtener una capa deseada rica en zinc la caja es enfriada con aire a presión o con aire a temperatura ambiente. Luego es abierta y son sacadas las piezas para ser limpiadas y así evitar la presencia de polvo de zinc residual y del polvo de la sustancia inerte.

La mezola procesada puede ser reciclada de nuevo haciéndole un cuidadoso tamizado y agregando los porcentajes necesarios de polvo de zinc y el activador, perdidos durante el proceso.

Se empleó en la experimentación un latón maquinable con las siguientes características.

Se sabe que los latones presentan grandes ventajas sobre todo para la fabricación de piezas mecánicas por su fácil maquinado por su resistencia a la corrosión y por su buena resistencia mecánica. Sin embargo, estas necesitan frecuentemente un maquinado importante lo cual explica que se haya buscado mejorar la maquinabilidad de los latones. Este resultado se obtuvo gracias a la adición de reducidos porcentajes (1 a 3%) de plomo.

De hecho desde el punto de vista maquinabilidad, los latones con plomo están a la cabeza de todas las demás aleaciones, incluidos el

cobre con telurio, los aceros con azufre y con plomo, etc.

El plomo conserva pues, sus características propias, aislandose bajo forma de inclusiones esféricas que provocan la fragmentación de las virutas de torneado, interviene también como lubricante, debido a su bajo punto de fusión, y disminuye así el coeficiente de fricción entre la pieza y la herramienta.

La eficiencia de la adición de plomo es función de dos factores principales: a) La cantidad de plomo añadida; debe ser tal que de ella resulte la maquinabilidad óptima sin disminución excesiva de las características mecánicas; puede variar de 1 a 3% según la composición del latón base.

b) El reparto de partículas de plomo, que deben ser pequeñas y disminadas de forma homogénea.

Componentes y porcentajes del latón maquinable.

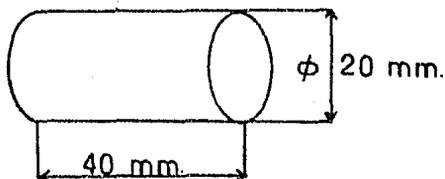
Cobre 61.5%

Zinc 35.4%

Plomo 3.1%

EXPERIMENTACION:

Los experimentos fueron llevados a cabo según la siguiente secuencia.
PASO 1.- Las probetas fueron maquinadas en forma de cilindro de la siguiente manera. Primero fueron maquinadas hasta un diámetro de 20 mm dándoles un acabado fino con lija del número 500, luego fueron cortadas y refrentadas para darles una longitud de 40 mm.



PASO 2.- La sustancia inerte se molio manualmente y se le hizo un cribado con un tamiz del número 50, con el fin de obtener un tamaño de partículas uniforme. Posteriormente, se puso a secar en el horno para evitar que quedara humedad ya que al mezclarlo con el zinc puede

reaccionar espontáneamente con el aire y la humedad. Una vez seca la sustancia inerte se procedió a efectuar la mezcla.

Primero se agregó el polvo inerte en cantidades similares a la del polvo de zinc. En seguida se agregó el polvo de zinc necesario y por último el cloruro de amonio que sirve como activador en un porcentaje de alrededor de 5%. Ya teniendo las 3 sustancias en el recipiente, se realizó una mezcla homogénea para cubrir las piezas de latón en la caja dónde se realizaría el proceso.

La caja de galvanizado fue construida con lámina de $1/8$ " de espesor y con las siguientes dimensiones: largo 18 cm., ancho 15 cm., y altura 10 cm. Estas dimensiones fueron dadas en relación al tamaño del horno dónde se hizo el galvanizado, y al número de piezas a galvanizar.

PASO 3.- Los cilindros fueron recocidos a 400°C en un horno de mufla durante media hora, para homogeneizar su microestructura ya que el material fue estirado en frío.

PASO 4.- Las piezas fueron limpiadas con alcohol industrial para quitar trazas de óxido, grasas o posibles costras por el tratamiento térmico. Teniendo limpias las piezas se colocaron en la caja construida para tal efecto junto con la mezcla previamente preparada, acomodando las piezas de modo que tengan una mezcla alrededor suficientemente rica en zinc y en seguida se selló la caja con barro refractario para que al elevar la temperatura no escapara el vapor de zinc y hubiera una mayor difusión.

PASO 5.- La caja sellada se introdujo en el horno (este tipo de horno es de mufla marca CAISA HUPPERT Modelo 12 BMPCHT monofásico), dónde fue elevada la temperatura hasta $400 \pm 5^{\circ}\text{C}$ y se mantuvieron las piezas durante 2 horas. Cuando se terminó el tiempo de estancia en el horno la caja fue sacada y enfriada a temperatura ambiente. Este mismo proceso se realizó variando tiempos en 6 y 8 horas.

PASO 6.- A los cilindros se les hace un estudio metalográfico para lo cual, al sacar los cilindros de la mezcla son limpiados de residuos

de polvo de zinc y polvo inerte para hacerles un corte transversal y observar la capa de difusión. Posteriormente se realiza un montaje en baquelita, para obtener un mejor manejo de las piezas y facilitar el pólido intermedio y final, así como para evitar un redondeo de las aristas durante la preparación que es donde se encuentra la capa de difusión y poder obtener así la medición de los espesores de la misma con un error mínimo.

El montaje en baquelita se hace de la siguiente forma.

- a) Se prepara la pieza en el cilindro de la prensa de montar.
- b) Se agrega la cantidad de baquelita correcta.
- c) Se pone en la prensa de montar y se eleva la presión hasta 3000 Psi.
- d) Se coloca el termómetro y se eleva la temperatura hasta 80 °C.
- e) Teniendo la temperatura de 80 °C se eleva la presión hasta 4200 Psi.
- f) A la presión de 4200 Psi se eleva la temperatura hasta 140 °C.
- g) Llegada la temperatura hasta 140 °C, se apaga la resistencia y se enfría hasta 80 °C.
- h) A 80 °C se quita la presión de 4200 Psi y se extrae la muestra del cilindro para que en la baquelita se realice un curado correcto.

Después de montada la muestra se procede al pólido intermedio, este se hizo con lijas de esmeril de los números 180, 240, 320, 400, 500 y 600. La primera lija utilizada fue la 180, después la 240 y así sucesivamente hasta la más fina que fue la 600. El pólido sobre una lija se hace en forma transversal a las líneas del pólido de la lija anterior, y este termina hasta que las líneas de pólido tienen la misma dirección sin que aparezcan las líneas transversales anteriores. Este pólido se hace sobre mesas especiales para que la superficie del cilindro quede plana. Para hacer más fácil el pólido se agrega a las lijas agua como refrigerante y lubricante, lo que evita el sobrecalentamiento de las piezas.

El pólido final se hizo sobre un disco giratorio plano, cubierto con un paño especial para pulir al que se le agrega una solución de agua destilada y alúmina marca BUEHLER MICROPOLISH de 0.3 micras que es la sustancia abrasiva y agua para evitar que se caliente la pieza. Estas sustancias se agregan cada determinado lapso según se requiera hasta obtener un acabado a espejo.

PASO 7.- Teniendo los cilindros con un acabado a espejo se les da un ataque químico por un tiempo aproximado a 2 minutos suficiente para distinguir las 2 zonas de la capa de difusión y el material base, para poder medir los espesores de la capa de difusión lo más exacto posible. El ataque químico se dio con una sustancia para atacar aleaciones de cobre cuya composición es: 100 ml., de agua destilada, 20 ml., de ácido clorhídrico y 5 ml., de cloruro de hierro. Teniendo la probeta atacada se protege la superficie para que no sufra rayaduras o se lo impregnan huellas de otras sustancias que dañen la superficie preparada.

PASO 8.- Las probetas preparadas son llevadas a un probador de microdureza marca LEITZ WETZLAR con marcador piramidal de diamante de base cuadrada y con una carga de 25 gramos. Se obtienen las microdurezas de las diferentes zonas de la capa de difusión así como del material base, en cada zona se obtuvieron como mínimo 5 identaciones para determinar el promedio de la dureza de la zona, y por último se midió el espesor de la capa de difusión con el mismo probador que cuenta con una escala graduada en micras.

PASO 9.- A otros cilindros galvanizados también a la misma temperatura y a diferentes tiempos fueron sometidos a un análisis químico, en un espectrofotómetro de chispa propiedad de la empresa Metalúrgica Alemana S. A., para saber los elementos que están contenidos en la capa de difusión y en el material base, estos cilindros únicamente se cortaron a la mitad y no se les dio ningún tipo de preparación para no alterar la composición química tanto de la capa de difusión como del material base.

PASO 10.- A estos mismos cilindros se les hizo un análisis químico cualitativo en una microsonda electrónica marca JEOL (Japan Electronic Optical Laboratory) de la Facultad de Química de la UNAM, para saber el orden de proporción en que están presentes los elementos.

PASO 11.- Por último se les hizo un análisis químico semicualitativo cobre-zinc, en una microsonda electrónica marca JEOL de los laboratorios de Ingeniería Metalúrgica de la ESIQUIE del IPN, para saber

los porcentajes de dichos elementos contenidos tanto en el material base, como en la capa de difusión. Para realizar esta prueba se tuvieron que presentar los cilindros con un acabado a espejo pero sin atacar y sin montar en baquelita ya que este es un aislante. En caso de que los cilindros vayan montados en baquelita se les tiene que evaporar sobre la superficie una capa delgada de carbono o tungsteno con el fin de proporcionar un medio más conductor. A los cilindros no se les atacó debido a que la sustancia contiene cloro y provoca una desincrustación.

Para tomarlos fotografías a las fases que están contenidas, así como las capas de difusión fue necesario sobretocarlas por espacio de 3 minutos.

También se hizo un análisis químico cobre-zinc puntual, para obtener el perfil de concentración de la capa de difusión. Este análisis se hizo desde la zona exterior de la capa de difusión hacia la zona interior.

IV.- DESCRIPCION E INTERPRETACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.

En ocasiones es necesario aumentar la dureza de ciertas partes de máquinas que están expuestas a desgaste y una de las posibles soluciones a este problema es el uso de un tratamiento termoquímico de endurecimiento de superficies mediante la producción de capas superficiales ricas en zinc sobre latones, cuya dureza es fuertemente aumentada cuando el contenido de zinc está entre 60 y 70% como se muestra en los resultados del análisis químico cualitativo hecho en la microsonda electrónica.

El galvanizado por difusión del latón ofrece los medios para producir capas de difusión ricas en zinc, cuya microdureza es hasta 6 veces más alta que la que dan los latones. La resistencia al desgaste superficial de las capas de difusión es más alta que la de los latones sin galvanizar.

La formación de superficies duras ricas en zinc de alta adherencia a nivel de enlace atómico sobre sustratos de latón resistentes y dúctiles, pueden emplearse para aumentar la resistencia al desgaste de partes de latón del mismo modo como se logra en la carburización, nitruración, cianuración y borizado de los aceros.

Independientemente de las condiciones de galvanizado y composición del latón, la capa difundida consiste principalmente de 2 zonas, la zona interior adyacente al sustrato de latón es usualmente un poco más delgada, en tanto la zona externa es mucho más gruesa.

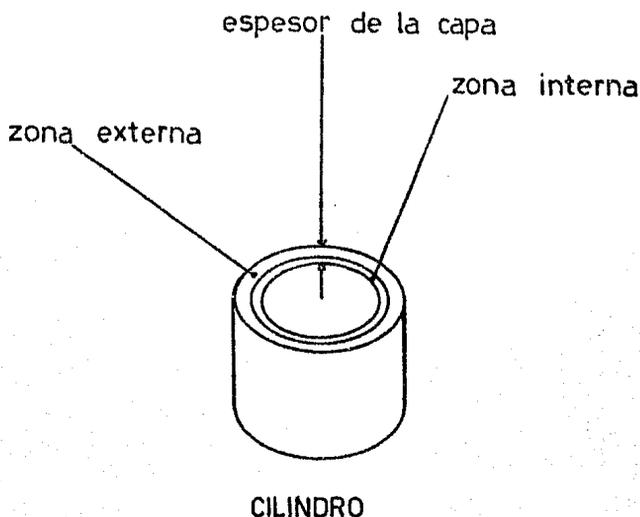
El aumento de temperatura de galvanizado y el tiempo produce un aumento de espesor de la capa difundida, especialmente como resultado de un aumento de espesor de la zona externa, la zona externa consiste de una solución sólida rica en zinc (probablemente de la fase γ). Las propiedades mecánicas de la capa de difusión y del material base fueron determinadas por mediciones de microdureza tomadas en un probador LEITZ WETZLAR con marcador piramidal de diamante de base cuadrada y usando una carga de 25 gramos, donde (d) es la longitud de la diagonal del cuadrado de la impresión.

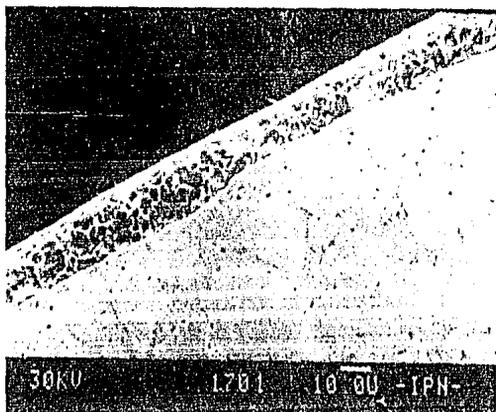
Para nuestro propósito de aumentar la resistencia al desgaste tene-

mos que el cilindro 19 galvanizado 2 horas con una temperatura de 400 °C es el que nos da la mayor microdureza, por lo tanto es el que nos da el tiempo óptimo de galvanizado.

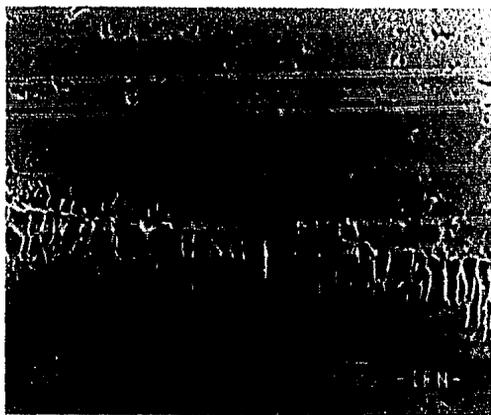
El espesor de la capa de difusión del cilindro 19 galvanizado a 2 horas que es el tiempo óptimo, puede aumentar variando las condiciones esto es, la pieza se puede girar o remover la mezcla durante el galvanizado ya que durante el experimento que se hizo se depositó la pieza en la mezcla de modo que quedara cubierta totalmente y se dejó estática durante todo el proceso.

De las mediciones de microdureza obtenidas en la tabla 4.1 se ve que la mayor microdureza obtenida en la capa de difusión fue en la zona interior y la menor microdureza en la zona exterior, estos mismos resultados se obtuvieron en las tablas 4.2 y 4.3 donde las piezas se galvanizaron a 6 y 8 horas respectivamente y a 400 °C, aquí se puede comprobar que a mayor tiempo de galvanizado mayor es el espesor de la capa de difusión, pero disminuye la microdureza.

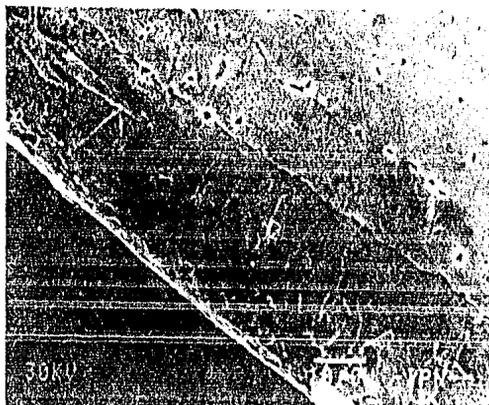




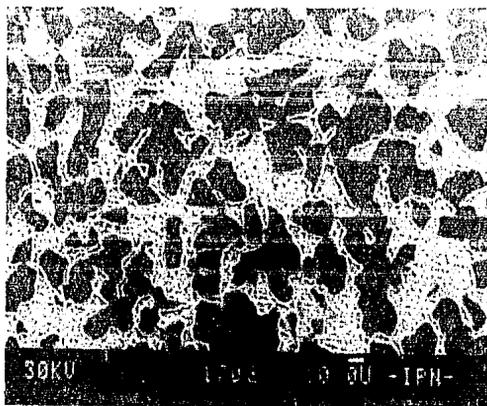
FOTOGRAFIA 1.- Tomada a un cilindro galvanizado 2 horas y 400 °C, el espesor de la capa de difusión es aproximadamente 20 micras.



FOTOGRAFIA 2.- Perteneciente a un cilindro galvanizado 6 horas y 400 °C, el espesor de la capa de difusión es aproximadamente 40 micras.



FOTOGRAFIA 3.- Tomada a un cilindro galvanizado 8 horas y 400 °C, el espesor de la capa de difusión es aproximadamente 45 micras.



FOTOGRAFIA 4.- Tomada sobre el material base de un cilindro galvanizado 2 horas, latón de dos fases (alfa y beta prima), alfa fase clara y beta prima fase oscura atacada con FeCl_3 .

FOTOGRAFÍAS.

En la fotografía 1 tomada a uno de los cilindros galvanizados por un tiempo de 2 horas y a una temperatura de 400 °C, se puede apreciar el espesor de la capa de difusión que aproximadamente en promedio es de 20 micras de espesor. Se aprecia en la zona exterior rica en zinc (probablemente formada de la solución sólida llamada fase gama, ver diagrama de equilibrio) y una zona interior de menor contenido de zinc, que probablemente esta compuesta de las fases β' y α cuyas composiciones químicas corresponden a las obtenidas en el análisis químico.

En la fotografía 2 tomada a uno de los cilindros galvanizados por un tiempo de 6 horas y a una temperatura de 400 °C, se aprecia un mayor espesor de la capa de difusión de aproximadamente el doble de la obtenida en 2 horas en la que se delinean las dos zonas descritas en la fotografía 1, además de una fina capa superficial que le da un color exterior gris mate formada en su mayoría de zinc.

La zona interior adyacente al sustrato de latón es de 10 micras en promedio, la zona intermedia con mayor contenido de zinc es de 26 micras en promedio seguida de la zona rica en zinc la cual tiene un espesor de 4 micras en promedio.

Fotografía 3 tomada a uno de los cilindros galvanizados por 8 horas y a una temperatura de 400 °C, se aprecian las 3 zonas de la capa de difusión. La zona adyacente al sustrato de latón en este caso tuvo un espesor promedio de 13 micras. La zona intermedia un espesor de 30 micras en promedio y la fina capa superficial de 2 micras de espesor.

Fotografía 4 tomada sobre el material base de latón donde se aprecian las fases que componen al latón 60-40 que consiste en la fase α que se caracteriza por ser una solución sólida con estructura cúbica a caras centradas (f. c. c.), en la que la resistencia a la tracción, el límite elástico y el alargamiento y la dureza aumentan con el contenido de zinc. Y por la fase β' formada por la interpenetración de dos

redes cubicas una de cobre y otra de zinc la cual es cúbica a cuerpo centrado (b. c. c.), pero con los atomos de cobre en las esquinas y los de zinc en los centros de los cubos unitarios es decir es una estructura ordenada. Esta estructura es dura y frágil a diferencia de la fase α .

TABLA 4.1

CILINDRO 19	d: diagonal en micras	HV: microdu- reza Vickers	OBSERVACIONES
TIEMPO DE GALVANI- ZACION: 2 HORAS	1) 9	572	ZONA EXTERIOR DE LA CAPA DE DIFUSION
	2) 8.5	642	CENTRO DE LA CAPA DE DIF.
	3) 7.8	768	ZONA INTERIOR DE LA CAPA DE DIFUSION
	4) 19	128	SOBRE EL MATERIAL BASE CERCA DE LA CAPA DE DIF.
	5) 20	116	SOBRE EL MATERIAL BASE EN EL CENTRO DEL CILINDRO

ESPESES DE LA CAPA DE DIFUSION.- 20 micras

CARGA.- 25 gramos

TABLA 4.2

CILINDRO 12	d: diagonal en micras	HV: microdu- reza Vickers	OBSERVACIONES
TIEMPO DE GALVANI- ZACION: 6 HORAS	1) 23	87.6	ZONA EXTERIOR DE LA CAPA DE DIFUSION
	2) 17.8	146	CENTRO DE LA CAPA DE DIF.
	3) 12	322	ZONA INTERIOR DE LA CAPA DE DIFUSION
	4) 16.5	170	SOBRE EL MATERIAL BASE CERCA DE LA CAPA DE DIF.
	5) 22.5	91.6	EN EL CENTRO DEL MATERIAL BASE.

ESPESES DE LA CAPA DE DIFUSION.- 32.5 micras

CARGA.- 25 gramos.

TABLA 4.3

CILINDRO 42	d: diagonal en micras	HV: microdureza Vickers	OBSERVACIONES
TIEMPO DE GALVANIZACION: 8 HORAS	1) 20	116	ZONA EXTERIOR DE LA CAPA DE DIFUSION
	2) 18	143	CENTRO DE LA CAPA DE DIF.
	3) 17.1	160	ZONA INTERIOR DE LA CAPA DE DIFUSION
	4) 20	116	SOBRE EL MATERIAL BASE CERCA DE LA CAPA DE DIF.
	5) 20	116	EN EL CENTRO DEL MATERIAL BASE.

ESPEJOR DE LA CAPA DE DIFUSION.- 53.5 micras

CARGA.- 25 gramos.

MICRODUREZAS.

En la tabla 4.1 se pueden ver los resultados obtenidos en el probador de microdureza de un cilindro galvanizado por un tiempo de 2 horas y una temperatura de 400°C , se puede apreciar que la dureza en la capa de difusión se incrementa hasta de un orden de 5 a 6 veces con respecto a la dureza del sustrato de latón, viéndose que las zonas más externas son de una dureza menor que la de las zonas inmediatas al sustrato.

Cilindro 19.

La zona externa que esta contenida en la capa de difusión de la fotografía 1 corresponde a la fase \mathcal{D}' , solución sólida que como se puede comprobar en la tabla 4.1 es la de menor dureza.

La zona interna contenida en la capa de difusión de la fotografía 1 corresponde a la fase \mathcal{S}' , que cristaliza en el sistema cúbico a cuerpo centrado y se caracteriza por ser una zona dura y frágil, como se puede comprobar en los resultados de la tabla 4.1.

La tabla 4.2 corresponde a los valores de microdureza obtenidos de uno de los cilindros galvanizados por un tiempo de 6 horas y una temperatura de 400°C , en esta tabla se puede apreciar que el valor del espesor de la capa de difusión aumentó con respecto al proceso de 2 horas pero su microdureza disminuyó obteniendo una microdureza de hasta 2.5 veces mayor a la del sustrato de latón, los valores de microdureza variaron en la misma forma que el proceso de 2 horas esto es, la zona externa de la capa de difusión es de menor dureza que la zona interna.

Cilindro 12

La zona externa que esta contenida en la capa de difusión y que se puede observar en la fotografía 2 corresponde a la fase \mathcal{D}' que tiene una estructura cúbica a caras centradas y se caracteriza por ser una zona de dureza relativamente baja, esto se puede comprobar en los resultados de la tabla 4.2.

La zona interna de la capa de difusión del cilindro se puede observar en la fotografía 2 esta zona corresponde a la fase β' que tiene una estructura cristalina cúbica a cuerpo centrado y se caracteriza por ser dura y frágil, estos resultados se comprueban en la tabla 4.2.

La tabla 4.3 corresponde a los valores de microdureza obtenidos de uno de los cilindros galvanizados por un tiempo de 8 horas y una temperatura de 400 °C, en esta tabla se puede apreciar que el espesor de la capa de difusión siguió aumentando con respecto a los procesos anteriores, pero su microdureza también fue disminuyendo en todas sus zonas. La mayor microdureza alcanzada en la capa de difusión fue aproximadamente de 0.5 veces mayor que el sustrato de latón. Los valores de microdureza variaron en la misma forma que los procesos anteriores esto es, la zona externa es de menor dureza que la zona interna.

Cilindro 42.

La zona externa de la capa de difusión se puede observar en la fotografía 3 y esta corresponde a la fase δ' que tiene una estructura cristalina cúbica a caras centradas y se caracteriza por ser de una dureza relativamente baja, como se puede ver en la tabla 4.3.

La zona interna de la capa de difusión del cilindro se puede observar en la fotografía 3, esta zona corresponde a la fase β' que tiene una estructura cristalina cúbica a cuerpo centrado y se caracteriza por ser dura y frágil, como se puede ver en la tabla 4.3.

ANÁLISIS QUÍMICO.

El análisis químico cualitativo que se llevo a cabo en la microsonda electrónica se hizo para saber la proporción de los elementos (cobre-zinc) contenidos en la capa de difusión y en que orden de proporción se encontraban en las diferentes zonas de la capa de difusión y en el material base, este análisis se hizo en una superficie de aproximadamente 3 micras cuadradas, el mapeo se llevo a cabo en 3 zonas de la capa de difusión (zona exterior, zona intermedia y zona interior), y en 2 zonas del material base (en el centro del material base y en una zona muy cercana a la capa de difusión).

El resultado de este análisis fué que la más alta concentración de zinc se encontraba en la zona externa de la capa de difusión, disminuyendo la concentración hacia la zona interna, en análisis químicos fuera de la capa de difusión hacia el material del sustrato se pudo observar un incremento en el contenido del zinc del material del sustrato, este análisis se llevo a cabo en diferentes zonas cercanas a la capa de difusión y en diferentes cilindros galvanizados con diferentes tiempos para comprobar el resultado y este fué el mismo.

El análisis químico hecho en el espectrofotometro de chispa, se realizó para conocer los elementos que contenia la capa de difusión y el material base y el porcentaje en que se encontraban, pero debido a que la capa de difusión era muy pequeña, los resultados obtenidos en porcentajes son poco confiables por lo que únicamente se determinó los elementos existentes tanto en la capa como en el material de sustrato.

Una de las condiciones necesarias para el correcto análisis de la capa es que se debe de contar con por lo menos un espesor mayor que el que tenían las piezas galvanizadas que era de 20 a 45 micras.

Se encontraron los siguientes elementos y en el siguiente orden de proporción, en la capa de difusión.

- 1.- Zinc
- 2.- Cobre
- 3.- Plomo

- 4.- Hierro
- 5.- Niquel
- 6.- Estaño

Del análisis químico cuantitativo cobre-zinc que se hizo en la microsonda electrónica se determinaron los porcentajes de dichos elementos en la capa de difusión y en el material base, este análisis se hizo en una superficie aproximada de 3 micras cuadradas.

En el análisis químico que se hizo sobre el material base del cilindro número 43 se observa que el porcentaje en peso del zinc es de 38.57, de esto resultado se determina por medio del diagrama de equilibrio Cu-Zn que se trata de un latón de dos fases ($\alpha + \beta'$).

En el análisis químico sobre la capa de difusión del cilindro número 17 galvanizado por un tiempo de 2 horas y una temperatura de 400 °C, se obtuvieron los siguientes resultados: 61.47% de zinc y 38.57% de cobre. Llevando estos resultados al diagrama de equilibrio cobre-zinc se determina que la zona consiste de una solución sólida rica en zinc perteneciente principalmente a la fase γ' .

Análisis químico sobre la capa de difusión del cilindro número 11 galvanizado por un tiempo de 6 horas y una temperatura de 400 °C, en este análisis se obtuvieron los siguientes resultados: 62.95% de zinc y 37.05% de cobre. Como se puede apreciar el contenido de zinc se encuentra entre el 60 y 70%, es en este intervalo dónde se alcanza la máxima dureza del galvanizado y llevando los resultados al diagrama de equilibrio cobre-zinc se ve que la zona consiste de una solución sólida rica en zinc perteneciente principalmente a la fase γ' .

Análisis químico sobre la capa de difusión del cilindro número 40 galvanizado por un tiempo de 8 horas y una temperatura de 400 °C. En este análisis se obtuvieron los siguientes resultados: 63.86% de zinc y 36.14% de cobre. En este proceso cae otra vez el porcentaje de zinc en el intervalo de mayor dureza y viendo el diagrama de equilibrio para este porcentaje de zinc la zona consiste de una solución sólida rica en zinc perteneciente principalmente a la fase γ' .

En el análisis químico cuantitativo puntual cobre-zinc de la capa de difusión, se observa que la capa es continua su contenido de zinc es- ta entre 60 y 65% y viendo el diagrama de equilibrio cobre-zinc para este porcentaje se determina que la zona pertenece a la fase β' .

La capa se hace continua debido a que, al cabo de cierto tiempo la con centración de zinc en la capa superficial alcanza su máxima saturación a la temperatura dada.

Al alcanzar la saturación límite (para esa temperatura) en la capa surgen centros de nucleación de la fase β' ; después de un tiempo determinado la fase β' forma una capa continua.

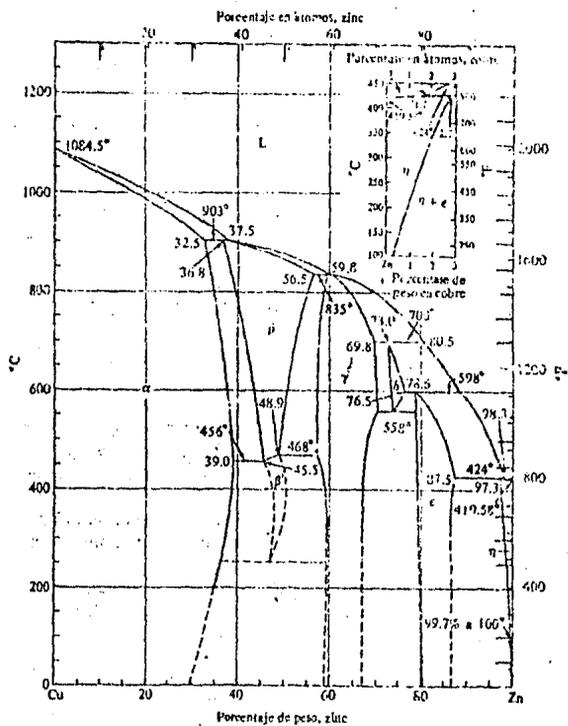


Diagrama de fase cobre - zinc.

SPECTRUM UNAM-43MAT

MAR. 26, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION ± SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	61.43	60.10	0.74	0.6203	
ZN KA	38.57	37.90	0.69	0.3079	1
TOTAL	100.00				

ANALISIS QUIMICO DEL CILINDRO NUM. 43 GALVANIZADO 8 HORAS
EL ANALISIS SE HIZO SOBRE EL MATERIAL BASE.

SPECTRUM K-17-SUP

MAR. 19, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION ± SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	38.53	39.21	0.39	0.3936	
ZN KA	61.47	60.79	0.49	0.6169	1
TOTAL	100.00				

ANALISIS QUIMICO SOBRE LA CAPA DE DIFUSION DEL CILINDRO NUM. 17
GALVANIZADO 2 HORAS.

SPECTRUM L-11

APR. 8, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	37.05	37.72	0.22	0.3788	
ZN KA	62.95	62.28	0.25	0.6316	1
TOTAL	100.00				

ANALISIS QUIMICO SOBRE LA CAPA DE DIFUSION DEL CILINDRO NUM. 11
GALVANIZADO 6 HORAS.

SPECTRUM L-40

APR. 8, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	36.14	36.80	0.22	0.3698	
ZN KA	63.86	63.20	0.26	0.6407	1
TOTAL	100.00				

ANALISIS QUIMICO SOBRE LA CAPA DE DIFUSION DEL CILINDRO NUM. 40
GALVANIZADO 8 HORAS.

RESULTADOS OBTENIDOS DEL ANALISIS QUIMICO PUFFUAL COBRE-ZINC.

SPEX-1000

APR 10, 1985

**STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)**

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION % SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	37.24	37.91	0.37	0.3078	
ZN KA	57.76	62.09	0.50	0.6927	
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-10U

APR. 10, 1985

**STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)**

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION % SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	35.76	36.35	0.39	0.3051	
ZN KA	64.24	63.65	0.39	0.6949	
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-20U

APR. 10, 1985

**STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)**

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION % SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	37.65	36.34	2.29	0.3051	
ZN KA	62.35	63.66	0.75	0.6952	
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-5A1

APR. 18, 1985

 STANDARDLESS EDS ANALYSIS
 (ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	35.77	36.42	0.29	0.3660	
ZN KA	64.23	63.58	0.39	0.6445	1
TOTAL	100.00				
SPECTRUM	SUP-5A1			APR. 18, 1985	

 STANDARDLESS EDS ANALYSIS
 (ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	34.39	35.23	0.20	0.3523	
ZN KA	65.61	64.97	0.39	0.6582	1
TOTAL	100.00				
SPECTRUM	SUP-5M1			APR. 18, 1985	

 STANDARDLESS EDS ANALYSIS
 (ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	36.03	36.69	0.29	0.3687	
ZN KA	63.97	63.31	0.38	0.6418	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-6AL

APR. 18, 1988

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	35.81	36.67	0.29	0.3685	
ZN KA	63.99	63.23	3.36	3.6420	14
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-7MU

APR. 18, 1988

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	36.07	36.93	0.29	0.3711	
ZN KA	63.73	63.07	0.38	0.6394	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-8MU

APR. 19, 1988

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	35.80	36.46	0.29	0.3684	
ZN KA	64.20	63.54	0.39	0.6441	1
TOTAL	100.00				

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	35.90	36.55	0.22	0.3673	
ZN KA	64.10	63.45	0.38	0.6431	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-10MU

APR. 18, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	36.41	37.07	0.36	0.3725	
ZN KA	63.59	62.93	0.51	0.6300	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-12MU

APR. 18, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	36.47	37.13	0.29	0.3731	
ZN KA	63.53	62.87	0.38	0.6374	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-14MU

APR. 18, 1985

89

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION		ITER
			2 SIGMA	K-RATIO	
CU KA	36.34	37.00	0.29	0.3717	
ZN KA	63.66	63.00	0.38	0.6388	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-16MU

APR. 18, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION		ITER
			2 SIGMA	K-RATIO	
CU KA	36.77	37.43	0.29	0.3760	
ZN KA	63.23	62.57	0.32	0.6345	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-18MU

APR. 18, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION		ITER
			2 SIGMA	K-RATIO	
CU KA	36.53	37.19	0.29	0.3736	
ZN KA	63.47	62.81	0.38	0.6369	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-20MU

APR. 18, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

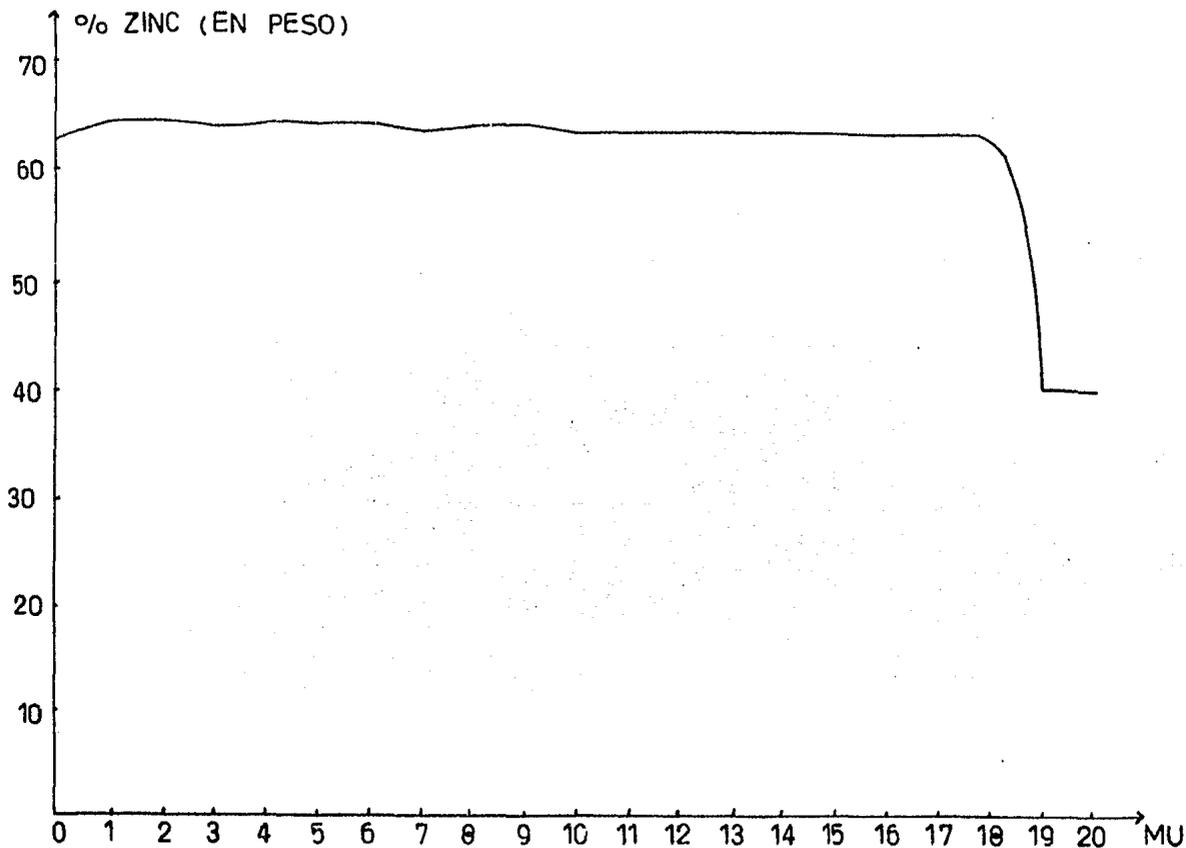
ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	59.85	60.53	0.36	0.6047	
ZN KA	40.15	39.47	0.32	0.4038	1
TOTAL	100.00				

SPECTRUM SUP-19MU

APR. 18, 1985

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PRECISION 2 SIGMA	K-RATIO	ITER
CU KA	59.75	60.43	0.36	0.6038	
ZN KA	40.25	39.57	0.32	0.4047	1
TOTAL	100.00				



Gráfica del análisis químico puntual cobre-zinc.

CONCLUSIONES.

- 1.- En los latones galvanizados por difusión se formaron capas de 20 a 45 micras de espesor que consisten de 2 zonas principalmente: La zona interior adyacente al sustrato de latón es usualmente un poco más delgada, pero de mayor dureza que la zona externa. La zona externa por su parte es mucho más gruesa.
- 2.- El aumento del tiempo de galvanizado produce un aumento de espesor de la capa difundida, especialmente como resultado de un aumento del espesor de la zona externa que en nuestro experimento fue de 10 a 30 micras.
- 3.- La mayor dureza se obtuvo en los cilindros galvanizados con un tiempo de 2 horas y una temperatura de 400 °C, pero esta dureza fue disminuyendo a medida que se incrementó el tiempo de galvanizado.
- 4.- La zona externa se piensa pertenece a la fase δ' principalmente, que es una solución sólida de menor dureza. La zona interna parece pertenecer a la fase β' solución sólida cuya estructura cristalina es cúbica a cuerpo centrado que se caracteriza por ser dura y frágil.
- 5.- En las fotografías se puede apreciar que se formó una capa muy delgada en la superficie de los cilindros. Esta capa posiblemente sea zinc puro por el color gris mate que tiene y por ser la zona que está más cerca a la mezcla, aunque es evidente que se requiere de experimentación adicional para confirmar esta idea.
- 6.- Debido a que este tratamiento termoquímico aumenta la microdureza en las superficies de las piezas manteniendo el núcleo dúctil se puede aplicar en piezas sometidas a desgaste, como engranes y bujes y en piezas donde sus tolerancias son cerradas y su forma es irregular en las que no se puede recubrir por otros métodos.
- 7.- Este proceso se puede hacer más económico debido a que México es uno de los principales productores de zinc y el proceso que se utilizó en los experimentos fue intermitente con zinc purificado.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Metalurgia física para ingenieros
Editorial: Fondo Educativo Interamericano, S. A. 1981
Autor: Albert G. Guy
- 2.- Metalografía y tratamiento térmico de los metales.
Editorial: Mir 1977
Autor: Yu M. Lajtin
- 3.- Enciclopedia de tecnología Química
Editorial: UTEHA 1963
Autor: Kirk-Othmer
- 4.- Boletín informativo, Enero-Diciembre 1983
Instituto Mexicano del Zinc, Plomo y Coproducos, A. C.
- 5.- Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas.
Editorial: ALHAMBRA, S. A. 1975
Autor: D. R. Gabe
- 6.- Introducción a la metalurgia física.
Editorial: Mc Graw Hill 1984
Autor: Sydney H. Avner.