

15  
20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RELACION ENTRE LA DEFORMACION,  
MICROESTRUCTURA Y RESISTENCIA  
A LA CORROSION DEL ZINALCO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A :  
BLANCA ESTELA HERNANDEZ GOMEZ



MEXICO, D. F.

SE  
VENDIÓ CON  
FALLA DE ORIGEN

1991



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# INDICE

## CAPITULOS

I.-	INTRODUCCION .....	2
II.-	GENERALIDADES .....	5
2.1.-	REVISION PREVIA DE TRABAJOS DE ALEACIONES Zn-AL .....	5
2.2.-	TRATAMIENTOS TERMICOS .....	8
2.3.-	CORROSION .....	11
2.4.-	CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE CORROSION ..	12
2.4.-	MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DEL ZINALCO .....	17
2.5.1.-	MICROESTRUCTURA .....	18
2.5.2.-	DEFORMACION DE LAS ALEACIONES Zn-AL .....	19
2.5.3.-	MICROESTRUCTURA Y SUPERPLASTICIDAD .....	24
2.5.4.-	EFFECTO DEL Cu EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DEL ZINALCO .....	24
III.-	TRABAJO EXPERIMENTAL .....	29
3.1.-	COMPOSICION QUIMICA DE LA ALEACION .....	29
3.2.-	MUESTRAS METALICAS .....	50
3.3.-	PULIDO MECANICO .....	31

3.4.-	DESENGRASE QUIMICO .....	32
3.5.-	TECNICA EXPERIMENTAL .....	35
3.6.-	TECNICAS DE ESTUDIO .....	37
3.6.1.-	OBSERVACION VISUAL .....	37
3.6.2.-	DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION ..	37
3.6.3.-	TECNICA DE ABSORCION ATOMICA .....	38
3.6.4.-	DIFRACCION DE RAYOS X .....	38
3.6.5.-	ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y MICROSONDA .....	39
3.6.6.-	ANALISIS METALOGRAFICO .....	39
IV.-	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	44
4.1.-	OBSERVACION VISUAL .....	44
4.2.-	VELOCIDAD DE CORROSION .....	56
4.3.-	ANALISIS QUIMICOS .....	65
4.4.-	DIFRACCION DE RAYOS X .....	68
4.5.-	ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y MICROSONDA .....	95
4.6.-	ANALISIS METALOGRAFICO .....	97
V.-	DISCUSION DE RESULTADOS.....	115
VI.-	CONCLUSIONES .....	126
7.-	BIBLIOGRAFIA.....	129

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

## INTRODUCCION

El Zinalco es una aleación Zn-Al-Cu, que ha sido propuesta como una alternativa de las aleaciones base Al, para algunas de sus aplicaciones industriales. Las características físicas y mecánicas del Zinalco se han estudiado intensamente en los últimos años, principalmente por el grupo de trabajo del Dr. Gabriel Torres en el Instituto de Investigación de Materiales UNAM, y actualmente en el Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química, el grupo de Corrosión se encuentra caracterizando el comportamiento del Zinalco en diferentes medios agresivos.

Se ha determinado el mecanismo de corrosión en medios ácidos ( $H_2SO_4$ )<sup>(1,2)</sup>, medios neutros (NaCl)<sup>(3,4)</sup>, y medios alcalinos (NaOH)<sup>(5,6)</sup>. En estos medios, el Zinalco presenta un comportamiento más activo que el propio Zinc. Aún cuando genera espontáneamente la formación de una película delgada de  $Al_2O_3$ , en soluciones de  $H_2SO_4$ , el Zinalco presenta el problema de la descincificación lo cual hace problemática su utilización en medios ácidos oxidantes.

En medios neutros (basicamente NaCl (0.5M)) y agua de mar artificial, el Zinalco en las primeras etapas del proceso sufre un fenómeno de corrosión localizada por picaduras, semejante en su naturaleza al que sufre el Al y sus aleaciones. Sin embargo a medida que transcurre el proceso, la corrosión parece volverse uniforme, ya que se ha

podido identificar como producto de corrosión, el hidroxiclорuro de Zn ( $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ )<sup>(7)</sup>.

Hasta el momento no se han hecho estudios del comportamiento del Zinalco en medios ácidos no oxidantes.

El Zinalco utilizado en todos los estudios realizados hasta la fecha tiene la característica común de ser un material fundido y laminado.

El objetivo del presente trabajo es determinar la resistencia a la corrosión del Zinalco en función del tratamiento térmico y la microestructura resultante de este.

## **CAPITULO II**

### **GENERALIDADES**



## 2.- GENERALIDADES

### ZINALCO

En el Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM, con el apoyo de la Organización de Estados Americanos, se planteó la necesidad de reemplazar al Al por otro material que tuviera las mismas propiedades que éste, empleando para esto materias primas que el propio país suministrara, evitándose así los altos costos que el Al ocasiona, debido a las grandes cantidades que se importan. Para esto se estableció el proyecto denominado Zinalco, determinándose que una aleación base Zn-Al, tiene propiedades excelentes como aleación para fundición, superplasticidad y en aplicaciones estructurales.

#### 2.1. - REVISIÓN PREVIA DE TRABAJOS DE ALEACIONES Zn-Al

Es importante mencionar los trabajos que hasta la fecha se han realizado sobre corrosión en atmósferas húmedas de la aleación Zn-Al, por lo que a continuación se mencionan algunos de los artículos reportados.

Willians y col.<sup>(8)</sup> comparan el comportamiento de un lote de láminas recocidas Zn-Al, después de ser deformadas comparandola con la aleación 380, encontrando un mejor comportamiento a la corrosión para las láminas recocidas trabajadas en la composición eutectoide que para la 380, aún cuando reportan ataque intergranular y picado para la aleación eutectoide. Concluyendo que el ataque intergranular se debe a la presencia de una fase en límite de grano rica en Zn.

Melton y Edington<sup>(9)</sup> comparan la resistencia a la corrosión de aleaciones superplásticas Zn-Al y concluyen que se consigue disminuir la susceptibilidad a la corrosión con composiciones de Al más ricas en Al que la eutectoide.

Ferran<sup>(10)</sup> estudia la resistencia a la corrosión de las aleaciones Zn-30% Al y Zn-20% Al, y de estas mismas aleaciones con adiciones de Cu y Mg, concluyendo que estas últimas mejoran notablemente su resistencia a la corrosión. Además afirma que la corrosión ocurre preferencialmente en la fase rica en Al.

Dollar y col.<sup>(11)</sup> también determinan el efecto de adiciones de elementos ternarios como Cu, Mg, Ti, Si, Cd, y Ag en la susceptibilidad a la corrosión intergranular, encontrando que la adición de Mg y Ag reducen marcadamente

este tipo de corrosión y enfatizan que la más conveniente es la que tiene 1% atómico de Cu.

Benough<sup>(13)</sup> determina el efecto nocivo que bajo condiciones estáticas presenta un disco de Zinc y reporta que al girar este disco expuesto a un flujo de agua, prácticamente no es atacado, mientras que cuando se encuentra quieto aparece un ataque por picaduras.

Hoar<sup>(13)</sup> indica que el producto de corrosión que origina la resistencia a la corrosión se debe a la formación de mecanismos que dan origen al óxido compacto de disolución-precipitación, que causa un intermetálico Zn-Al.

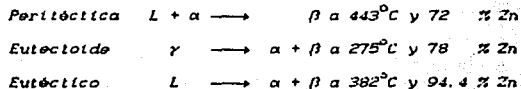
Zilberfarb<sup>(14)</sup> estudia la resistencia a la corrosión con recubrimientos de Zn-Al, bajo condiciones atmosféricas y medios alcalinos, reportando que este recubrimiento presenta una buena resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl, mientras que en soluciones saturadas de carbonato e hidróxido de calcio, la resistencia a la corrosión disminuye por lo que los compuestos de Al son más solubles en medios alcalinos.

## 2.2. - TRATAMIENTOS TERMICOS

Los tratamientos térmicos tienen por objeto mejorar las propiedades y características de un material, consisten en calentar y mantener la pieza a las temperaturas adecuadas, durante un cierto tiempo, enfriandola a las condiciones necesarias. De esta forma, se modifica la estructura microscópica de la aleación y cambios en la composición del metal<sup>(15)</sup>.

Con la metalografía y con la ayuda del diagrama de equilibrio de la aleación, podemos determinar los tratamientos térmicos aplicables a la misma para lograr las propiedades requeridas.

El diagrama de equilibrio Al-Zn más conocido es el establecido por *PRESNIAKOV* y col.<sup>(16)</sup>, que se muestra en la *fig. 1*. En este diagrama aparecen tres reacciones invariantes en donde el número de grados de libertad es cero. La peritética y eutéctica, ocurridas durante la solidificación y la eutectoide en estado sólido.



En base a estas condiciones establecidas de antemano es como se lleva a cabo el tratamiento térmico. Aunque en este caso se trabaja la zona con composición eutectoide.

# DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Al - Zn

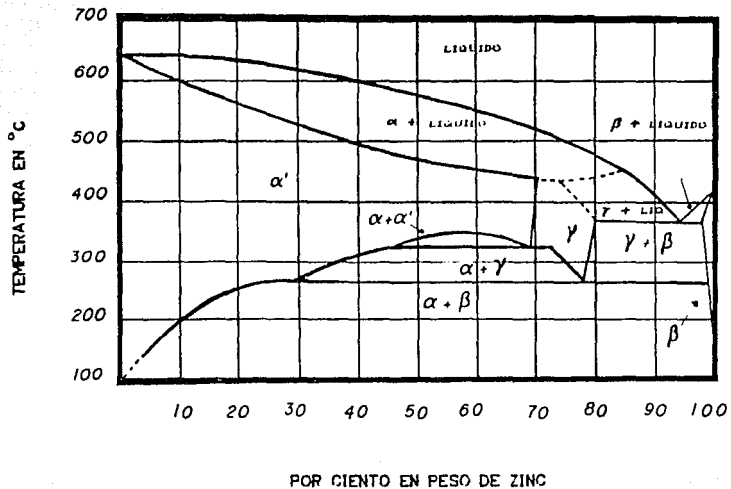


FIGURA 1

### 2.3. CORROSION

La corrosión metálica es el deterioro que presentan los metales cuando se someten a ambientes agresivos<sup>(47)</sup>. El desgaste de un material va a depender de las propiedades de conducción iónica del producto de corrosión, en el caso de que este se presente como una capa sólida, y por su resistencia mecánica y adherencia al metal subyacente. A elevadas temperaturas la corrosión depende principalmente de las propiedades semiconductoras de óxidos, sulfuros, y de la influencia de la temperatura, presión y los contaminantes iónicos sobre la coherencia mecánica, estabilidad y permeabilidad de éstas.

Quando la corrosión es por disolución el proceso que se presenta es electroquímico, o sea que el desgaste metálico ocurre por disolución anódica. Cualquiera que sea el origen del electrólito, ya sea una capa condensada (hidratación) o un producto de reacción, los mecanismos de corrosión son similares. El metal se disuelve primero formando iones y los productos sólidos como el mocho, pueden o no formarse mediante una reacción subsecuente. A la temperatura ambiente, el avance de la corrosión depende de ciertos factores entre los cuales tiene primordial importancia la naturaleza (agresividad, concentración, etc.) del medio. La corrosión electroquímica no solo depende de las propiedades conductoras de las capas superficiales en el proceso sino

también de factores cinéticos, tales como difusión volumétrica y las reacciones de transferencia de electrones, las cuales ocurren más lentamente a temperaturas bajas, por lo que el estudio de la corrosión electroquímica a temperaturas bajas depende de la cinética heterogénea del electrodo, y de la influencia de la temperatura, el pH, la concentración del producto de reacción sobre la disolución metálica y sobre la formación y propiedades de las capas superficiales.

#### 2.4. CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE CORROSION

El Al y sus aleaciones presentan una gran diversidad de formas de ataque. Por lo que a continuación se presenta una clasificación de los probables fenómenos de corrosión que se pueden presentar en estas aleaciones.

a).- Oxidación directa. El metal se combina con el medio de reacción de forma directa, los átomos metálicos reaccionan químicamente con el medio agresivo, y el ataque se realiza sobre toda la superficie metálica.

b).- Corrosión electroquímica. Implica un transporte de iones a través de un electrólito. A temperatura ambiente la velocidad de oxidación de los metales es muy baja. Sin embargo a esta temperatura la velocidad de corrosión puede



ser muy elevada, esto se debe principalmente a la acción de un mecanismo de ataque en el cual se supone que durante la corrosión actúan micropilas en el metal. A este grupo pertenecen la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, la corrosión en suelos, etc.<sup>18)</sup>.

c).- Corrosión general. Es debida a la solubilidad de los productos de corrosión a una velocidad determinada por el potencial de electrodo del metal en el medio empleado y a la cinética de reacción.

Cuando ocurre la formación de una barrera aislante pasivadora, disminuye el ataque posterior. La velocidad de corrosión disminuye y el metal adquiere cierta inmunidad al ataque en medio corrosivo.

d).- Corrosión uniforme. El ataque se presenta en forma homogénea sobre toda la superficie metálica, y su penetración media es igual en todos los puntos. Se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del componente metálico. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales expuestos a él.

e).- Corrosión por exfoliación. Abarca los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. En este caso el ataque se extiende más en algunas zonas, pero se presenta aún como ataque general. La

corrosión general se presenta cuando el metal es atacado uniformemente sobre toda la superficie y usualmente se encuentra en soluciones corrosivas muy fuertes que disuelven el óxido.

f).- Corrosión por picado. Este tipo de ataque, así como el intergranular y bajo tensión, son las formas más peligrosas en que puede presentarse la corrosión. Durante el picado, el ataque se localiza en puntos aislados de la superficie metálica pasiva, y se propaga hacia el interior del metal, en ocasiones formando cavidades microscópicas. Es el tipo de corrosión que resulta de la presencia dentro del metal de heterogeneidades que causan diferencias de potencial electroquímico. Por ejemplo; fases dispersas en la matriz metálica o diferente composición química, segregaciones, bordes de grano, dislocaciones etc. Una variación es la corrosión en hendiduras ("crevice corrosion"). Se presenta en uniones e intersticios, donde la renovación del medio corrosivo puede producirse por difusión.

g).- Corrosión intergranular. El ataque intergranular es otra forma de ataque altamente localizado, que se presenta como una línea estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano, sin afectar al propio grano (o cristal metálico), y que se origina, por el

funcionamiento de micropilas galvánicas entre el material del mismo borde y el del interior del grano. La cantidad de metal corroído suele ser extremadamente pequeña, y en cambio la pérdida de resistencia mecánica es considerable a consecuencia de las múltiples grietas que dañan el metal. La susceptibilidad del ataque intergranular depende mucho de las aleaciones y del tratamiento térmico a que han estado sometidas, siendo de temer en aleaciones donde se produce una precipitación de segundas fases en los bordes de grano.

h).- Corrosión bajo tensión. Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a esfuerzos mecánicos de tensión. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares (a través de los granos) o intergranulares (sigue los bordes de grano) y que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se liberan o el metal se fractura. Sin embargo en muchos casos, en una misma grieta se propaga de ambas formas.

i).- Corrosión bimetalica. Cuando dos metales, o 2 fases microestructurales se encuentran en contacto electrolítico entre si, el metal más reactivo se corroe preferencialmente, debido a que la superficie expuesta al ambiente es heterogénea, la rapidez de corrosión puede incrementarse de la misma manera en que las áreas

anaeróbicas se corroen más rápidamente en una celda de aireación diferencial.

Un efecto de un par galvanico ocasiona que: 1) fases microestructurales diferentes puedan atacarse, 2) las estructuras ingenieriles complejas muestran ataque localizado en las porciones más reactivas de metal, y 3) la corrosión de metales tales como el Fe puede reducirse acoplando estas con los metales más reactivos, los cuales se corroen por sacrificio <sup>(14)</sup>.

## 2.5 MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DEL ZINALCO

El Zinalco es una aleación de composición variable Zn-Al-Cu. Sus propiedades físicas se presentan en la tabla 1.

Temperatura de fusión	694-754 °K
Densidad	5.4810 <sup>-3</sup> Kg m <sup>-3</sup>
Módulo elástico	100 GPa
Conductividad eléctrica	0.0000059 ohm <sup>-1</sup>
Conductividad térmica	125.5 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficiente de expansión térmica (270-548°K)	25810 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

TABLA. 1 PROPIEDADES FISICAS DEL ZINALCO

### 2.5.1. MICROESTRUCTURA

El Zinalco tiene una microestructura compuesta de dos fases; la fase  $\alpha$ , es Aluminio con menos del 1% de Zinc disuelto y la fase  $\beta$ , es Zinc con menos del 0.5% de Aluminio disuelto y en ambas fases hay una cierta cantidad de Cobre, que se encuentra en solución. La forma geométrica que toman estas fases depende de la trayectoria seguida durante el enfriamiento a partir de una temperatura superior a  $275^{\circ}\text{C}$ , pero inferior a  $420^{\circ}\text{C}$ , que es la región donde el Zinalco adquiere una estructura atómica idéntica a la del Aluminio (FCC). Si se enfría rápidamente, la estructura resultante está formada por granos muy finos de fase  $\alpha$  y  $\beta$ , mientras que si se enfría lentamente las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se arreglan en forma de láminas alternadas dando una estructura perlítica similar a la que se observa en los aceros. En ambos casos los granos o las láminas son finos observándose con técnicas de microscopía electrónica y microscopía óptica.

Las observaciones hechas por Negrete<sup>(20)</sup> por medio de microscopía electrónica, muestran que el número de dislocaciones dentro de los microcristales fases  $\alpha$  o  $\beta$  es tan pequeño (una por grano), que casi se puede considerar a estas fases cristales perfectos.

## 2.5.2. DEFORMACION DE LAS ALEACIONES Zn-Al

La aleación binaria Zn-Al con composición eutectoide es superplástica a temperaturas elevadas ( $200^{\circ}\text{C}$ ) y frágil a temperatura ambiente. Al adicionar Cu se observa un incremento en la ductilidad a temperatura ambiente de (10 a 180%). Las cantidades de Cu añadidas para originar este efecto se encuentran dentro de la región de solubilidad sólida ( $<$  a 2.5%), y prácticamente no afectan las temperaturas de transición mostradas en el diagrama binario Zn-Al, de acuerdo a estudios dilatométricos y calorimétricos<sup>(21)</sup>.

La superplasticidad en un material es la propiedad que tienen algunas aleaciones metálicas de poderse deformar a bajos esfuerzos aplicados a excepción de esfuerzos grandes<sup>(22)</sup>. Estas deformaciones pueden ser hasta de un 80% si se llevan a cabo a altas temperaturas. Esta deformación es permanente, al quitar la carga del metal no recupera su forma original. Un ejemplo de comportamiento superplástico se muestra en la fig. 2., para una aleación Zn + 22% Al. La probeta fue estirada, a una temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ , con un alargamiento del 2900%. La deformación fue uniforme a lo largo de la región de prueba. La propiedad de algunas aleaciones para deformarse en esta forma semejante a los plásticos, fue referida por primera vez por Rosenhain<sup>(23)</sup>.

Para que el material se comporte superplásticamente es

necesario que la microestructura presente granos muy finos, cuyo tamaño sea menor a  $10\mu\text{m}$ . Las teorías clásicas de Ashby y Mc Lean<sup>(24)</sup> suponen que la deformación ocurre por deslizamientos de unos granos sobre otros.

El diagrama de fase de las aleaciones superplásticas tiene semejanza con el de las aleaciones superelásticas para la composición donde ocurre el fenómeno. Es decir a altas temperaturas tienen una sola fase y al enfriarlas lentamente se descomponen en dos fases. La diferencia se basa en la respuesta al templado. Las aleaciones superelásticas se transforman martensíticamente, mientras que las superplásticas se descomponen en precipitados muy finos de las fases estables.

Un material superelástico retorna a su forma original al quitar la carga a la que se encuentra sujeto, este fenómeno se encuentra asociado con una transformación inversa de fase llamada martensita. Un ejemplo de este tipo de aleaciones es el sistema Cu-Al en el rango de 19 a 31% de Al, como se muestra en la fig. 3. En donde la aleación con 24.2% de Al tiene una temperatura eutécticoide de  $563^{\circ}\text{C}$ , por arriba de esta temperatura solo se tiene la fase  $\beta$ , presentando una estructura cúbica centrada en el interior (cI). A altas temperaturas cualquiera de los sitios permitidos en la celda contiene átomos con tamaños diferentes de Cu y Al, al enfriarse la aleación se contraen por lo que es difícil mantener la estructura (cI), debido a



la diferencia de tamaños de los átomos, provocando deformaciones en las estructuras, estas deformaciones originan energía elástica, lo que induce a una inestabilidad en la estructura. Estabilidad que se alcanza al descomponerse la fase monofásica en dos fases una rica en Cobre ( $\alpha$ ) y la otra en Zinc ( $\beta$ ), la formación de estas fases requiere de difusión. Por lo que al enfriar lentamente esta aleación se obtiene una estructura perlítica y al enfriar rápidamente una martensita. El mecanismo de formación de la  $\alpha'$ , se debe al corto tiempo de difusión de los átomos que se acomodan en posiciones definidas dentro de la red, por lo que se tiene un cambio de estructura *cI* desordenada ( $\beta$ ) a una *cI* ordenada ( $\beta_1$ ). La temperatura  $T_0$  a la cual ocurre este cambio se muestra en la fig.3., con líneas punteadas. La estabilidad de esta estructura permite la liberación de la energía elástica almacenada, manteniendo al sólido estable hasta la temperatura  $M_s$ , en donde nuevamente hay un incremento, a causa de que la celda se contrajo. En este punto la temperatura es más baja por lo que la difusión es más difícil que se realice, y en el sólido por consiguiente ocurren pequeños deslizamientos de planos que le permiten pasar de su estructura a otra con mayor volumen, originando la disminución de energía elástica. En este tipo de sistemas la martensita reblandece el material, las propiedades que la martensita confiere a la aleación son la memoria de forma y la superelasticidad. La deformación

aumenta la energía elástica almacenada en el sólido y provoca que la transformación martensítica ocurra arriba de  $M_s$ . Esta transformación puede ser reversible provocando que la martensita regrese a su forma original  $\beta_1$ .

El efecto de memoria presenta el mismo mecanismo que la superelasticidad, consistiendo en templar la aleación hasta una temperatura en la que se forme la martensita. Bajo estas condiciones la aleación se deforma plásticamente, solo ocurrirá una destransformación si se calienta la aleación hasta una temperatura  $M_s$ , por lo que el material regresa a su forma original. Una aleación para el estudio de la superplasticidad es Zn + 22% Al, cuyo diagrama de fase se presenta en la fig. 1. La fase de alta temperatura es  $\gamma$  y las fases de baja temperatura  $\alpha$  y  $\beta$ . La microestructura de la aleación al ser enfriada lentamente es perlita. El mecanismo por el cual al templar no ocurre la transformación martensítica no se conoce. Por lo tanto G.T. Villaseñor<sup>(25)</sup> supone que esto se debe a la gran movilidad de los átomos de Zn y Al a temperatura ambiente. Entonces mientras más rápido ocurra el enfriamiento los átomos se difunden y se forman pequeños cristales de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Es necesaria la transformación martensítica para estabilizar la aleación a temperatura ambiente.

La superplasticidad del Zn-Al sólo se presenta a temperaturas superiores a los 200°C y a la temperatura ambiente la aleación no se puede deformar más de un 15%, al

adicionar pequeñas cantidades de Cu, la ductilidad de la aleación aumenta al mismo tiempo que su resistencia mecánica. Existe una concentración de Cu con la cual se logra la máxima ductilidad (~ 200%), después la resistencia mecánica sigue un aumento pero la ductilidad se reduce.

Un análisis, por microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de las aleaciones con máxima ductilidad, muestra que la microestructura es la misma para las aleaciones con cobre y sin cobre, con esta cantidad el cobre no produce fases nuevas, ni precipitados en las fronteras de grano. Las pequeñas cantidades de cobre adicionadas entran en solución con las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Por medio de difracción de electrones se ha determinado que existe una orientación preferencial en los granos (textura) y por medio de dilatometría<sup>(26)</sup>, se ha encontrado que la presencia de cobre retarda la descomposición de la fase de alta temperatura ( $\gamma$ ). Las muestras deformadas muestran que los granos tienen el mismo tamaño y distribución que antes de la deformación. Un metal normal, al ser deformado tan solo un 5% tiene una densidad de dislocaciones/cm<sup>2</sup>, estas aleaciones, deformadas en un 200%, no presentan más de 10<sup>2</sup> dislocaciones/cm<sup>2</sup>; este valor es típico de los materiales superplásticos. Un modelo preliminar para explicar la gran ductilidad de las aleaciones Zn-Al-Cu a la temperatura ambiente, es que la presencia del cobre provoca que los granos crezcan en una dirección preferencial, como

lo demuestra la textura observada, y que esta orientación preferencial facilite el deslizamiento de un grano sobre otro.

### 2.5.3. MICROESTRUCTURA Y SUPERPLASTICIDAD

Los mecanismos de deformación en el Zinalco, indican que la teoría esta basada en el deslizamiento de granos combinado con el acomodamiento por difusión<sup>(27)</sup>. La superplasticidad solo se presenta en estructuras granulares finisimas menores a  $1 \mu$ <sup>(28)</sup>.

### 2.5.4. EFECTO DEL Cu EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DEL ZINALCO

Las propiedades mecánicas de la aleación se incrementan con la adición de Cu, ya que tanto la dureza como su esfuerzo de cedencia en compresión aumentan. Las curvas dilatómetricas y las metalografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido indican que el Cu entra en solución sólida en las aleaciones con menos del 2% de Cu.

Los cambios en la microestructura al añadir 2% de Cu a la aleación superplástica, presenta las siguientes microestructuras, en enfriamiento lento de perlitas, en aire y agua produce una estructura de granos muy finos equiaxiales. Por lo que a mayores velocidades de

enfriamiento con el temple se obtiene un menor tamaño de grano. Estas microestructuras son las que dan lugar a las altas deformaciones observadas a temperatura ambiente. La dureza en este tipo de aleaciones solo se ve incrementada después de un temple<sup>(2p)</sup>.

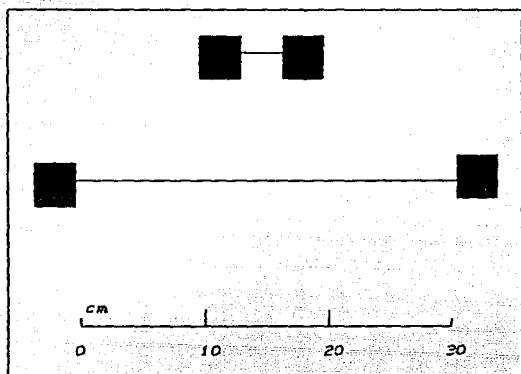


Fig.2. Aleación Zn- Al, a) antes de deformarse y b) deformada 2600% a 200°C. La deformación ocurre homogéneamente a lo largo de la probeta

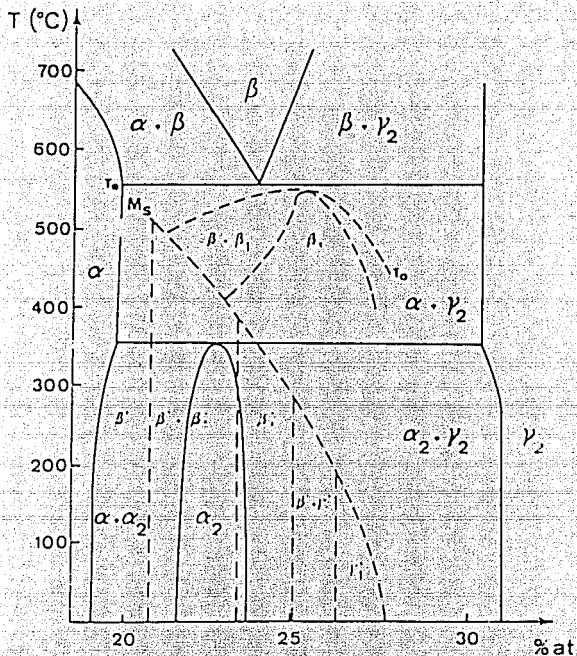


Figura 3. Diagrama de Fases del sistema Cu-Al en la región donde se producen transformaciones martensíticas. Las líneas punteadas presentan las fases que aparecen si se templean las aleaciones. Líneas continuas fases en equilibrio.  $M_s$  indica la transformación martensítica.

## **CAPITULO III**

### **TRABAJO EXPERIMENTAL**



### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ALEACIÓN

El análisis químico fue realizado por vía húmeda, empleando la técnica de espectrofotometría de Absorción Atómica. La composición química de la aleación se presenta en la tabla 2.

ELEMENTO	% PESO
Zn	78.92
Al	19.20
Cu	1.90

TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ZINALCO

### 3.2. MUESTRAS METÁLICAS

La obtención de las muestras metálicas se hace a partir de una barra de Zinalco (maquinado de fundición), previamente homogeneizado, el material se corta en forma de placas rectangulares. Las dimensiones de las muestras se presentan en la tabla 3.

Posteriormente el material (Zinalco) fue sometido a un tratamiento de homogeneización a una temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  y un tiempo de permanencia de 48 hrs, asegurando así una completa transformación a la solución sólida estable a temperatura alta. El tipo de enfriamiento posterior al tratamiento de homogeneización para muestras que no presentan ningún trabajado mecánico fue el siguiente: enfriamiento rápido (agua), intermedio (aire), y lento (horno). El tipo de tratamiento aplicado se presenta en la tabla 3.

Las muestras empleadas para los ensayos de corrosión, se deformaron a una temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ .

La finalidad de realizar la laminación en caliente es evitar que las mismas se fracturen y a su vez facilitar el % de alargamiento. La reducción aplicada al área de las muestras es de 5 y 40%. La velocidad de laminación que se suministro en los rodillos es de 30 ft/ min.

Después se realizó un tratamiento térmico a  $350^{\circ}\text{C}$ , con un tiempo de permanencia de 2 hrs, sobre las muestras

deformadas. Los tratamientos térmicos aplicados son los mismos que en las muestras que no sufren ninguna deformación, estos se muestran en la tabla 4.

### 3.3. PULIDO MECANICO

Una vez cortadas las probetas, se procedió a estandarizarlas, para lo que fue necesario esmerilar, para que las superficies estuviesen por completo planas, después se desbastaron por las aristas, filos y caras para lo que se empleo lijas del número 240 a 600, hasta que las muestras presentaron una superficie limpia de grietas y marcas en sus caras laterales resultado del trabajo mecánico a que se sometieron en esa zona. La finalidad de realizar todo esta secuencia, es eliminar las posibles capas superficiales de óxidos que se encuentren presentes, y dejar las superficies lisas y planas. Las muestras de acuerdo al tratamiento térmico empleado se realizaron por duplicado, esto es con el fin de tener una mayor confiabilidad en los resultados.

#### 3.4. DESENGRASE QUÍMICO.

Finalmente las muestras fueron perfectamente lavadas con agua bidestilada, y posteriormente con un limpiador ultrasónico con acetona para eliminar las probables capas de grasa u otro material químico que se adhiriera y a su vez evite el contacto de la superficie metálica con la solución.

NUMERO PROBETA	TRATAMIENTO TERMICO	DIMENSIONES ■ ■
1	TEMPLE	85.6*21.0*3.0
2	TEMPLE	85.6*21.0*3.0
3	HORNO	85.6*21.5*2.8
4	HORNO	85.6*21.5*2.8
5	AIRE	85.6*21.5*3.3
6	AIRE	85.6*21.5*3.3

**TABLA 3. TRATAMIENTOS TERMICOS A PROBETAS  
SIN DEFORMACION**

NÚMERO PROBETA	TRATAMIENTO TÉRMICO	DEFORMACION %	DIMENSIONES mm
1	TEMPLE	5	28.8*17.6*2.6
2	TEMPLE	5	30.2*13.8*2.7
3	TEMPLE	40	21.0*13.8*1.8
4	TEMPLE	40	19.9*13.8*1.8
5	HORNO	5	29.7*14.6*2.8
6	HORNO	5	30.0*16.7*2.9
7	HORNO	40	18.2*15.4*1.7
8	HORNO	40	18.7*15.2*1.6
9	AIRE	5	28.8*14.8*2.7
10	AIRE	5	29.0*15.9*2.8
11	AIRE	40	20.7*14.7*1.8
12	AIRE	40	23.0*12.9*1.7

**TABLA 4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS A PROBETAS  
 CON DEFORMACION**

### 3.5. TECNICA EXPERIMENTAL

Los ensayos de corrosión se efectuaron por medio de pruebas aceleradas de inmersión. Para el ensayo se utilizó una solución 0.5 M NaCl. Las pruebas se realizaron en 18 probetas tratadas como se indicó en las tablas 3, y 4., por periodos de 36 días, para muestras sin deformar y 31 días para muestras deformadas. Antes de efectuar el tratamiento de inmersión, los especímenes fueron pesados en una balanza analítica y se hicieron las observaciones respectivas de como se encontraba la superficie metálica de las mismas. Las muestras se desengrasaron antes de colocarlas en los vasos de precipitado. Durante el tiempo de prueba, se cuidó que la solución cubriera por completo la superficie de las mismas para asegurar que la corrosión no fuera solamente sobre determinadas áreas, sino que el fenómeno que se presenta sea homogéneo a lo largo de toda la superficie. La forma vertical en que se colocan la muestras es determinante, dado que esta posición origina que los productos de corrosión se desplacen a lo largo de la misma superficie debido a la acción de la gravedad. Los productos insolubles que se forman debido a la reacción, causan por su acumulación la inhibición de la corrosión en las superficies de las muestras.

Al término del tiempo de exposición, las muestras se sacaron de la solución para hacer el análisis de las mismas.

Los análisis que se realizaron para caracterizar el material en su comportamiento ante el fenómeno de corrosión fueron los siguientes:

1. OBSERVACION VISUAL
2. DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION MEDIANTE LA TECNICA GRAVIMETRICA.
3. DETERMINACION DE LA DISOLUCION DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LA ALEACION MEDIANTE LA TECNICA DE ABSORCION ATOMICA
4. DIFRACCION DE RAYOS X
5. ANALISIS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MICROSONDA)
6. ANALISIS METALOGRAFICO



### 3.8. TECNICAS DE ESTUDIO

#### 3.8.1. OBSEVACION VISUAL

Se hizo una caracterización general de la apariencia superficial que presentan las probetas antes y después de ser sometidas a los ensayos de inmersión, con la finalidad de que terminado el ensayo se pueda identificar el deterioro de las mismas.

#### 3.8.2. DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

Una vez terminadas las pruebas, las muestras fueron lavadas con una solución de HCl 20% y agua bidestilada (alternándose la operación), para remover los productos de corrosión. Posteriormente se filtró la solución restante de NaCl 0.5 M, recibiendo el precipitado en un papel filtro y el líquido en un vaso de precipitado. Las muestras limpias se pesaron para determinar la velocidad de corrosión por el método gravimétrico, determinándose los parámetros involucrados los cuales son los siguientes: peso ( $gr$ ), área total de la muestra ( $cm^2$ ), densidad del material (zincalco  $gr/cm^3$ ), tiempo de duración de la prueba (días).

### 3.8.3. TÉCNICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Este método se utilizó para determinar la velocidad de corrosión, mediante el análisis del líquido resultante de las pruebas de inmersión, determinándose la disolución de los elementos metálicos que componen dicha aleación, estos resultados se reportan en ppm.

### 3.8.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Mediante esta técnica se realizó el análisis de los productos de corrosión que se encontraron en la solución y que se obtuvieron mediante la filtración de la misma (residuo), así como el análisis de los productos que se encontraban adheridos a la superficie metálica. El equipo utilizado para estos análisis fue un DIFRACTOMETRO, MARCA SIEMENS, MODELO D 200.

Por esta técnica se determina el espaciado y densidad de las líneas que reportan información sobre las estructuras cristalinas de la muestra, la cual se compara con datos publicados por el JCPDA.

### *3.6.5. ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y MICROSONDA*

La observación por microscopía electrónica de barrido de las muestras corroídas se empleó como un análisis complementario, en la corroboración metalográfica de los productos de corrosión formados.

Con esta técnica se obtienen análisis semicuantitativos de los productos formados sobre la superficie metálica de las muestras, además del análisis sobre las superficies libres de productos de corrosión.

### *3.6.6. ANALISIS METALOGRAFICO*

#### *1. PREPARACION METALOGRAFICA*

Dadas las necesidades del trabajo experimental, después de que las muestras fueron limpiadas de los productos de corrosión y pesadas, se procedió a cortar a las mismas en forma de plaquitas cuadradas de 1 cm. Para facilidad de su manejo posterior, las placas cortadas fueron montadas en baquelita. El número de muestras utilizadas para su análisis en el microscopio óptico fue de 24, de las cuales se utilizaron 8 muestras por cada estado microestructural que se estudio. Después de montadas se procedió a hacer un pulido mecánico que consistió en el desbaste en lija de agua

del grado 240 al 600. Para el pulido final se empleo paño de microcloth y como abrasivo alúmina de 1.0, 0.3 y 0.05  $\mu$  . El pulido finalizo cuando la muestra metálica presento una superficie a espejo. Terminando esta operación las muestras se lavaron con agua destilada y se colocaron en el limpiador ultrasónico en un vaso de precipitado que contenia alcohol durante 3 minutos. Por último se procedió a lavar con agua destilada, nuevamente colocando en el limpiador ultrasónico las muestras pero con acetona para eliminar por completo todas las impurezas presentes en la superficie metálica, secando posteriormente con alcohol y aire caliente.

## *2. ATAQUE QUIMICO*

Las muestras fueron atacadas con ácido ortofósforico al 10% durante un tiempo de 6 a 8 minutos. Después del ataque la muestra se lavo perfectamente con agua, alcohol y se seco con aire caliente.

### 3. MICROSCOPIA OPTICA

El análisis obtenido por la técnica de microscopía óptica se limita a una observación cualitativa de las muestras corroídas.

Para observar las microestructuras obtenidas por los diferentes tratamientos térmicos, se utilizó un microscopio óptico marca OLYMPUS TOKIO con sistema fotográfico integrado, empleándose una película plux x pan 125.

La impresión fotográfica se realizó de acuerdo a los requerimientos que nos suministraron una mejor resolución de las fases existentes, que se presentaron tanto en las superficies de las muestras expuestas a inmersión como de las que no sufrieron ningún deterioro por que no fueron sujetas a ensayos de corrosión acelerada. En este caso la impresión se realizó a 100 y 400 X, con un tiempo de exposición de 1 segundo. Posteriormente se reveló la película y se hizo la impresión de los negativos en papel KODABROME F-3.

## **CAPITULO IV**

### **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1. OBSERVACION VISUAL

Al inicio del ensayo las probetas mostraban una superficie limpia de óxidos, por lo que presentaban una superficie metálica con brillo. Sin embargo la superficie metálica no es homogénea en cuanto a su apariencia superficial, ya que presentan pequeñísimos poros, este hecho se corrobora en el microscopio óptico. De la observación superficial que se hizo de cada una de las probetas sujetas a ensayos de inmersión se vió que conforme transcurre el experimento sobre las muestras metálicas se forma una película, haciendo que las probetas pierdan su brillo característico y se tornen opacas. Aproximadamente a la mitad del ensayo las probetas presentan una capa blanca a lo largo de la superficie, con la aparición de manchas cafés en puntos determinados (bordes y caras laterales de la probeta), al finalizar el ensayo no se apreció un volumen grande de los productos de corrosión (capa blanca y zonas con óxidos parduzcos), solo se observa la formación de grumos blancos sobre toda la superficie con un ligero burbujeo sobre la misma. Durante todo el ensayo la película formada no sufre fracturas y es adherente.

Al limpiar las probetas se visualizó que el ataque producido sobre toda la superficie metálica no es uniforme,

se aprecia una corrosión de tipo localizada, ya que la superficie presenta picaduras profundas, para el espesor de las muestras.

La observación cualitativa que se realizó en todas las probetas, indico que las que presentan más deterioro superficial fueron las de temple.

También se tiene que las probetas que fueron sujetas a un trabajo mecánico (laminadas), al someterse a los ensayos de corrosión, antes de cumplirse las 24 horas de exposición presentaban por completo una superficie oxidada (cafe con manchas negras). La velocidad con la que se oxidan es muy rápida, en comparación con las probetas que no fueron deformadas. Pero conforme transcurre el ensayo la aceleración con la que se atacan fue disminuyendo.

Por otro lado en las probetas de temple, que son las que presentan más picaduras por unidad de área, se detecto la formación de una sal azul, más adelante se da la composición semicuantitativa del producto formado.

La película superficial de óxido que se forma es fundamental ya que dependiendo de las características que presenta el comportamiento del material en ensayo presentara una buena o reducirá la efectividad de la resistencia a la corrosión.

La duración de la prueba fué corta, ya que se requería establecer los puntos de ataque donde se inicia la corrosión y la evidencia microestructural, para determinarse que



cambios se realizaron en la misma antes y después del ensayo.

El comportamiento ante el fenómeno de corrosión o el deterioro que aparece en las muestras tratadas antes y después de someterse a medios agresivos, se presenta en las tablas, 5,6, y 7.

Se incluye una serie de fotografías del deterioro que presentan las probetas, así como de la morfología del producto de corrosión que se presenta en las mismas.

En la tabla 8, se presentan los valores de pH antes y después del ensayo de inmersión.

TRATAMIENTO TERMICO MUESTRA	PROBETA AL INICIO DEL ENSAYO	PROBETA EN EL ENSAYO	PROBETA AL FINAL DEL ENSAYO
TEMPL S/L	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES. NO PRESENTA OXIDOS. SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LOS 10 DIAS PRESENTA OXIDOS. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA CON GEL PRECIPITADO Y ADHERENCIA A LAS PAREDES DEL VASO. ( Sal de NaCl)	SUPERFICIE POR COMPLETO OPACA PRESENTA OXIDOS EN ZONAS LOCALIZADAS PRODUCTOS DE CORROSION EN FORMA DE GRUPOS. SUPERFICIE CON UNA LIGERA CAPA AZUL. SE PRESENTAN FOCOS DE INICIO DE PICADURAS. SOLUCION TURBIA CON LIGERO BURBUJEO.
TEMPL 5%	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES. NO PRESENTA OXIDOS. SOLUCION CRISTALINA.	SUPERFICIE ATACADA A LAS 15 HS, PRESENTA MANCHAS DE OXIDOS. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA.	SUPERFICIE GRICACEA. CAPA SUPERFICIAL DE PRODUCTOS DE CORROSION UNIFORMES Y VOLUMINOSOS. PROBETA SIN PRODUCTOS DE CORROSION PRESENTA ATAQUE PROFUNDO, AL IGUAL QUE EN CARAS LATERALES, PRESENCIA DE UNA SAL AZUL EN PICADURAS.
TEMPL 40%	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES. NO PRESENTA OXIDOS. SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LAS 15 HS, PRESENTA MANCHAS DE OXIDOS. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA.	SUPERFICIE TOTALMENTE OPACA (GRIS). PRODUCTOS DE CORROSION BLANCOS EN LA SUPERFICIE Y CARAS LATERALES, NO ES UNIFORME YA QUE ESTA COMO AGLOMERADO Y EN OTRAS ZONAS COMO CAPA TENUE OXIDOS EN TODA LA SUPERFICIE. SOLUCION TURBIA CON UN GEL PRECIPITADO.

Tabla 5.

CARACTERIZACION VISUAL DE LAS PROBETAS DE TEMPLE ANTES Y DESPUES DEL ENSAYO DE CORROSION.

TRATAMIENTO TERMICO MUESTRA	PROBETA AL INICIO DEL ENSAYO	PROBETA EN EL ENSAYO	PROBETA AL FINAL DEL ENSAYO
RECOCIDO S/L	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES NO PRESENTA OXIDOS SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LOS 15 DIAS PRESENTA SUPERFICIE CON MANCHAS DE OXIDO QUE CUBREN POR COMPLETO LA MUESTRA. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA CON GEL PRECIPITADO Y ADHERENCIA EN LAS PAREDES DEL VASO. ( Sal de NaCl)	SUPERFICIE TOTALMENTE OPACA. OXIDO SUPERFICIAL NEGRO. PRODUCTO DE CORROSION ADHERIDO A LA SUPERFICIE COLOR BLANCO. SOLUCION TOTALMENTE TURBIA.
RECOCIDO 5%	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES NO PRESENTA OXIDOS SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LAS 15 HS, PRESENTA MANCHAS DE OXIDO QUE CUBRE POR COMPLETO TODA LA MUESTRA. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA, CON GEL PRECIPITADO.	SUPERFICIE GRIS OPACA. OXIDO SUPERFICIAL AMARILLENTO. CAPA PARCIAL DE PRODUCTOS DE CORROSION EN FORMA DE GRUPOS PRESENTA MAS PRODUCTOS DE CORROSION QUE EN HORNO 40% PRESENCIA DE PICADURAS.
RECOCIDO 40%	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES NO PRESENTA OXIDOS SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LAS 15 HS, PRESENTA MANCHAS DE OXIDO. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA.	SUPERFICIE GRIS OPACA. OXIDO SUPERFICIAL AMARILLENTO. CAPA DE PRODUCTOS DE CORROSION ADHERIDO A TODAS LAS CARAS. PRESENCIA DE PICADURAS.

Tabla 6.

CARACTERIZACION DE LAS PROBETAS DE RECOCIDO ANTES Y DESPUES DEL ENSAYO DE CORRUSION.

TRATAMIENTO TERMICO MUESTRA	PROBETA AL INICIO DEL ENSAYO	PROBETA EN EL ENSAYO	PROBETA AL FINAL DEL ENSAYO
NORMALIZADO S/L	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES NO PRESENTA OXIDOS SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LOS 10 DIAS, PRESENTA OXIDOS. SOLUCION TURBIA CON GEL PRECIPITADO Y ADHERENCIA A LAS PAREDES DEL VASO. ( Sal de NaCl )	SUPERFICIE OPACA. CAPA SUPERFICIAL AZUL. PRODUCTOS DE CORROSION EN FORMA DE GRUMOS ADHERIDOS A LA SUPERFICIE. PICADURAS PEQUENISIMAS. SOLUCION TOTALMENTE TURBIA.
NORMALIZADO 5%	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES NO PRESENTA OXIDOS SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LAS 15 HS, PRESENTA MANCHAS DE OXIDO. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA CON GEL PRECIPITADO.	SUPERFICIE GRIS OSCURA CON OXIDOS. PRODUCTOS DE CORROSION AGLOMERADOS. PICADURAS PEQUENISIMAS. SOLUCION TOTALMENTE TURBIA.
NORMALIZADO 40%	SUPERFICIE BRILLANTE PRESENTA POROSIDADES NO PRESENTA OXIDOS SOLUCION CRISTALINA	SUPERFICIE ATACADA A LAS 15 HS, PRESENTA MANCHAS DE OXIDOS. SOLUCION LIGERAMENTE TURBIA CON GEL PRECIPITADO.	SUPERFICIE GRIS OSCURA CON OXIDOS. PRODUCTOS DE CORROSION AGLOMERADOS. PICADURAS PEQUENISIMAS. SOLUCION TOTALMENTE TURBIA.

Tabla 7.

CARACTERIZACION VISUAL DE LAS PROBETAS DE NORMALIZADO ANTES Y DESPUES DEL ENSAYO DE CORROSION.

Las siguientes figuras, muestran el deterioro que presentan las probetas al finalizar el ensayo de inmersión.

En probetas donde se observa la morfología del producto de corrosión. Y también donde se visualizo el tipo de ataque que ocurre sobre la superficie metálica.

**FIGURA 1** Muestra la morfología del producto de corrosión, en la cual se puede ver una capa compacta con aglomerados que cubren por completo la superficie metálica.

**FIGURA 2** Muestra la morfología del producto de corrosión, en donde se aprecia que la capa es tenue, pero adherente, con zonas de óxidos, además en la superficie metálica se observan picaduras.

**FIGURA 3** Muestra la cara lateral, en donde se tiene un producto de corrosión compacto y uniforme.

**FIGURA 4** Muestra la cara lateral, apreciándose una capa de corrosión compacta y adherente, presentando picaduras en áreas determinadas.

**FIGURA 5** Muestra el tipo de ataque en una probeta de temple, sin productos de corrosión.

**FIGURA 6** Muestra el tipo de ataque con productos de corrosión en una probeta de aire.

**FIGURA 7** Muestra el tipo de ataque (picaduras) con productos de corrosión en una probeta de aire.

**FIGURA 8** Muestra el tipo de ataque en una probeta de horno con productos de corrosión.



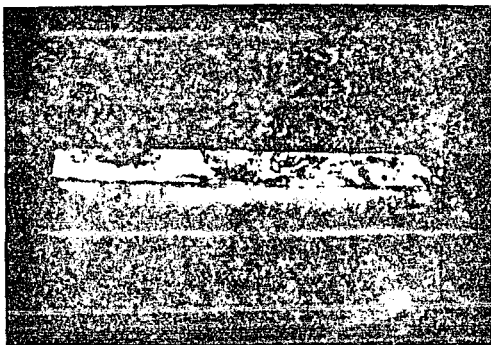
FIGURA 1 MORFOLOGIA DEL PRODUCTO DE CORROSION



FIGURA 2 MORFOLOGIA DEL PRODUCTO DE CORROSION



*FIGURA 3* MORFOLOGIA DEL PRODUCTO DE CORROSION



*FIGURA 4* MORFOLOGIA DEL PRODUCTO DE CORROSION





FIGURA 5 TIPO DE ATAQUE QUE SE PRESENTA  
EN UNA PROBETA DE TEMPLE



FIGURA 6 ATAQUE QUE SE PRESENTA CON PRODUCTOS  
DE CORROSION EN UNA PROBETA DE AIRE



FIGURA 7 ATAQUE QUE SE PRESENTA CON PRODUCTOS  
DE CORROSION EN UNA PROBETA DE AIRE



FIGURA 8 ATAQUE QUE SE PRESENTA CON PRODUCTOS  
DE CORROSION EN UNA PROBETA DE HORNO

MUESTRA		p H	p H
DISOLUCION		INICIAL	FINAL
TEMPLE	S/D	6.3	7.4
TEMPLE	S/D	6.3	7.6
TEMPLE	5%	6.3	7.8
TEMPLE	5%	6.3	7.7
TEMPLE	40%	6.3	7.8
TEMPLE	40%	6.3	7.9
RECOCIDO	S/D	6.3	7.4
RECOCIDO	S/D	6.3	7.5
RECOCIDO	5%	6.3	7.9
RECOCIDO	5%	6.3	7.9
RECOCIDO	40%	6.3	7.6
RECOCIDO	40%	6.3	7.8
NORMALIZADO	S/D	6.3	7.6
NORMALIZADO	S/D	6.3	7.7
NORMALIZADO	5%	6.3	7.9
NORMALIZADO	5%	6.3	7.9
NORMALIZADO	40%	6.3	7.8
NORMALIZADO	40%	6.3	7.8

*TABLA B VALORES DE pH ANTES Y DESPUES  
DEL ENSAYO DE INHERSION*

#### 4.2. VELOCIDAD DE CORROSION

Las velocidades de corrosión obtenidas por el método gravimétrico y por la disolución del Zinc se presentan en las tablas 9, 10 y 11. Incluyendo de las gráficas 1 a 4, en las cuales se presentan los valores reportados en las diferentes muestras empleadas durante el ensayo de corrosión.

TRATAMIENTO TERMICO	$\gamma_c$ $\mu/año$	$\gamma_c$ $mg/dm^2 día$
TEMPLE S/L	64.88	$1.57 \times 10^{-2}$
TEMPLE S/L	51.60	$1.32 \times 10^{-2}$
TEMPLE 5%	110.42	$2.64 \times 10^{-2}$
TEMPLE 5%	121.80	$2.91 \times 10^{-2}$
TEMPLE 40%	75.10	$1.80 \times 10^{-2}$
TEMPLE 40%	69.91	$1.67 \times 10^{-2}$
HORNO S/L	48.51	$1.16 \times 10^{-2}$
HORNO S/L	50.84	$1.21 \times 10^{-2}$
HORNO 5%	134.67	$3.22 \times 10^{-2}$
HORNO 5%	147.11	$3.52 \times 10^{-2}$
HORNO 40%	59.29	$1.42 \times 10^{-2}$
HORNO 40%	61.32	$1.46 \times 10^{-2}$
AIRE S/L	80.29	$1.92 \times 10^{-2}$
AIRE S/L	77.06	$1.81 \times 10^{-2}$
AIRE 5%	170.03	$4.07 \times 10^{-2}$
AIRE 5%	165.39	$3.96 \times 10^{-2}$
AIRE 40%	63.69	$1.52 \times 10^{-2}$
AIRE 40%	68.72	$1.64 \times 10^{-2}$

**TABLA 9 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA VELOCIDAD DE  
 DE CORROSION POR EL METODO GRAVIMETRICO**

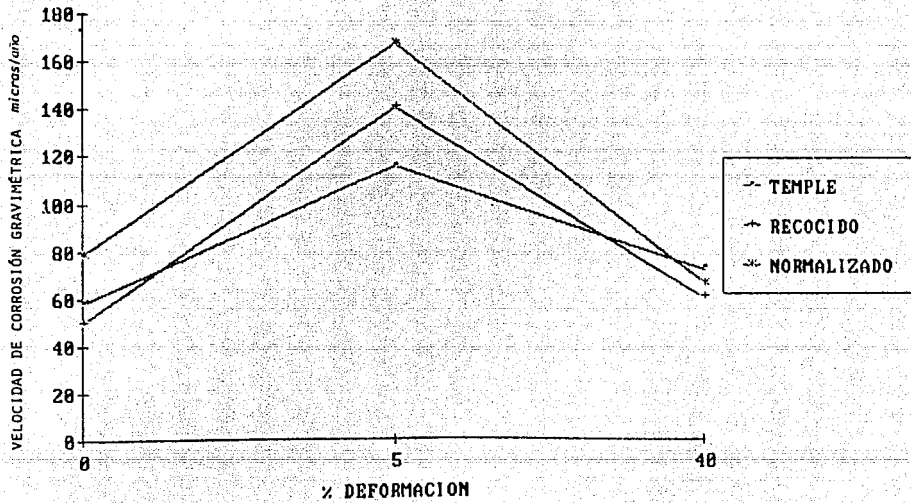
TRATAMIENTO TERMICO	$\gamma_{c_D}$ $\mu/año$	$\gamma_{c_D}$ $mg/dm^2 día$
TEMPLE S/L	0.39	$5.17 \times 10^{-1}$
TEMPLE S/L	0.38	$4.96 \times 10^{-1}$
TEMPLE 5%	5.87	1.43
TEMPLE 5%	6.14	1.49
TEMPLE 40%	3.74	$9.15 \times 10^{-1}$
TEMPLE 40%	6.30	1.53
HORNO S/L	0.13	$1.71 \times 10^{-1}$
HORNO S/L	0.15	$1.99 \times 10^{-1}$
HORNO 5%	6.39	1.56
HORNO 5%	4.77	1.16
HORNO 40%	4.69	1.14
HORNO 40%	4.26	1.04
AIRE S/L	0.19	$2.54 \times 10^{-1}$
AIRE S/L	0.11	$1.44 \times 10^{-1}$
AIRE 5%	1.94	$4.74 \times 10^{-1}$
AIRE 5%	2.23	$5.46 \times 10^{-1}$
AIRE 40%	4.30	1.05
AIRE 40%	4.06	1.04

TABLA 10 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA VELOCIDAD DE  
CORROSION POR DISOLUCION DEL ZINC

TRATAMIENTO TERMICO	% GRAVIMETRICA			% DISOLUCION		% D + D
		$\mu$ /año	mg/dm <sup>2</sup> día	$\mu$ /año	mg/dm <sup>2</sup> día	$\mu$ /año
AIRE 5%		170.03	4.07*10 <sup>-2</sup>	1.94	0.47	171.98
AIRE 5%		165.39	3.96*10 <sup>-2</sup>	2.23	0.54	167.63
HORNO 5%		134.67	3.22*10 <sup>-2</sup>	6.39	1.56	141.07
HORNO 5%		147.11	3.52*10 <sup>-2</sup>	4.77	1.16	151.88
TEMPLE 5%		121.80	2.91*10 <sup>-2</sup>	6.14	1.49	127.95
TEMPLE 5%		110.42	2.64*10 <sup>-2</sup>	5.87	1.43	116.30
AIRE s/L		80.29	1.96*10 <sup>-2</sup>	0.19	0.25	82.05
AIRE s/L		77.06	1.84*10 <sup>-2</sup>	0.11	0.14	77.17
TEMPLE 40%		75.10	1.80*10 <sup>-2</sup>	3.74	0.95	78.85
TEMPLE 40%		69.91	1.67*10 <sup>-2</sup>	6.30	1.53	76.21
AIRE 40%		68.72	1.64*10 <sup>-2</sup>	4.06	0.99	72.78
AIRE 40%		63.69	1.52*10 <sup>-2</sup>	4.30	1.05	68.00
TEMPLE s/L		65.93	1.57*10 <sup>-2</sup>	0.39	0.51	66.32
HORNO 40%		61.32	1.46*10 <sup>-2</sup>	4.26	1.04	65.59
HORNO 40%		59.29	1.42*10 <sup>-2</sup>	4.69	1.14	63.99
TEMPLE s/L		55.19	1.32*10 <sup>-2</sup>	0.38	0.49	55.57
HORNO s/L		50.84	1.21*10 <sup>-2</sup>	0.13	0.17	50.97
HORNO s/L		48.51	1.16*10 <sup>-2</sup>	0.15	0.20	48.66

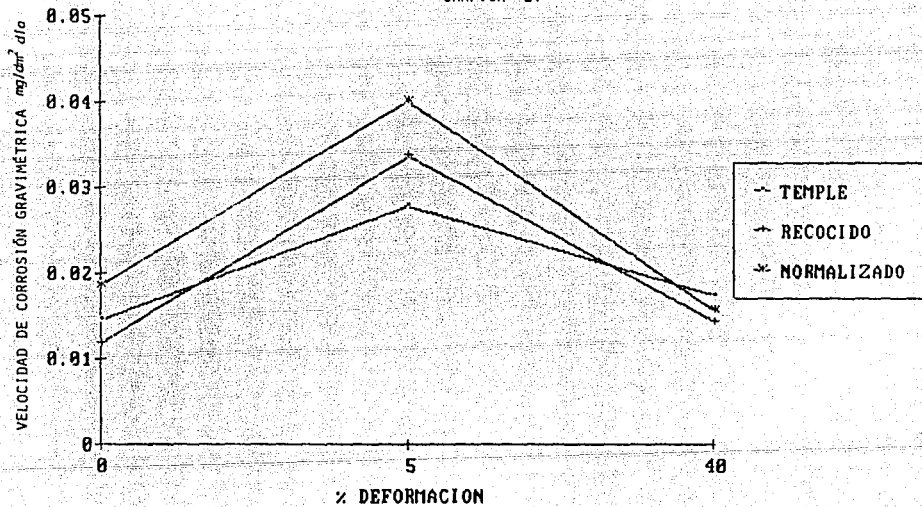
TABLA 11 RESULTADOS COMPARATIVOS DE LA  
VELOCIDAD DE CORROSION

GRAFICA 1.

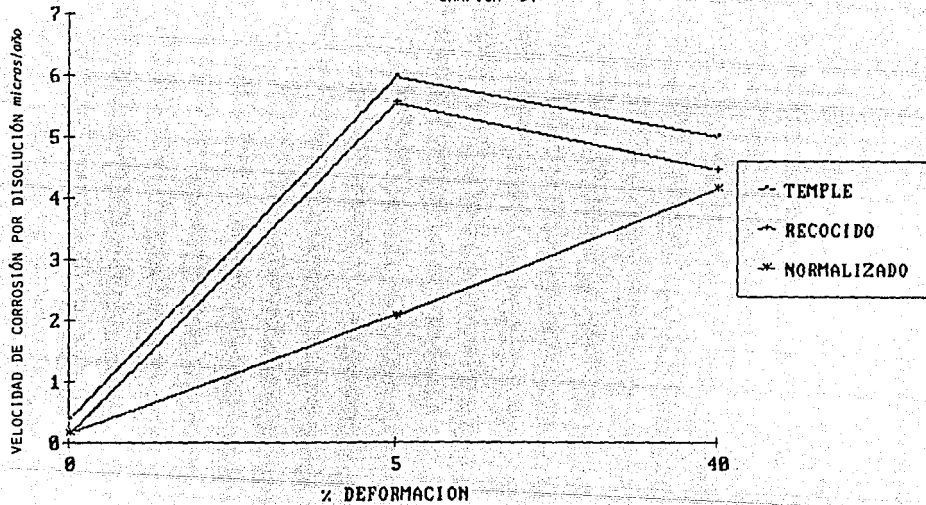




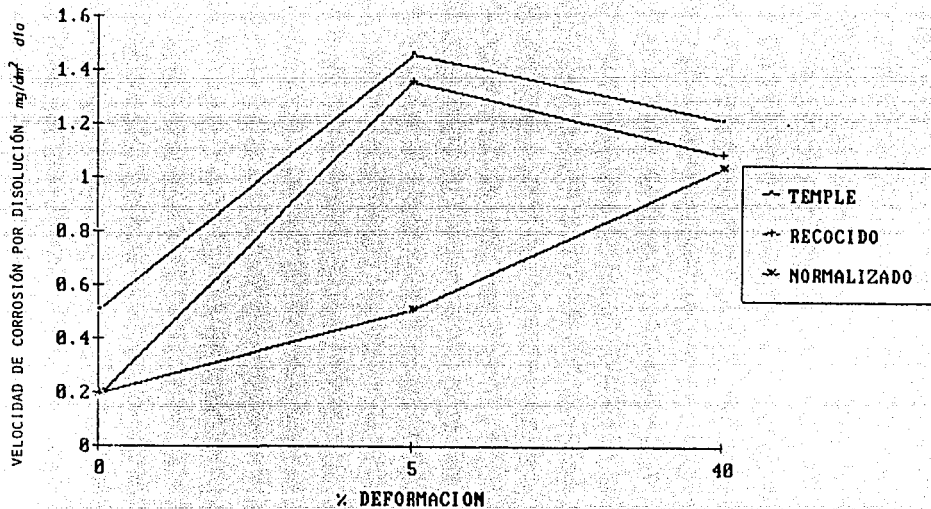
GRAFICA 2.



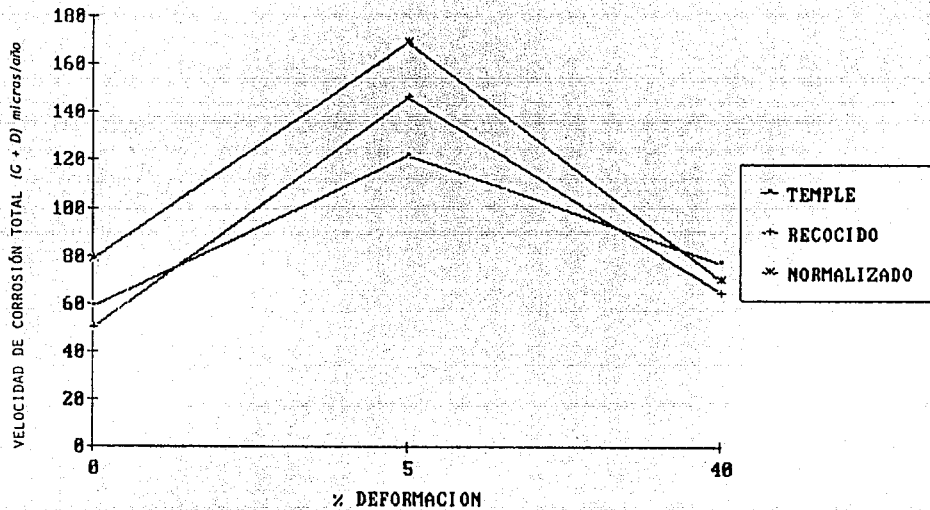
GRAFICA 3.



GRAFICA 4.



GRAFICA 5.



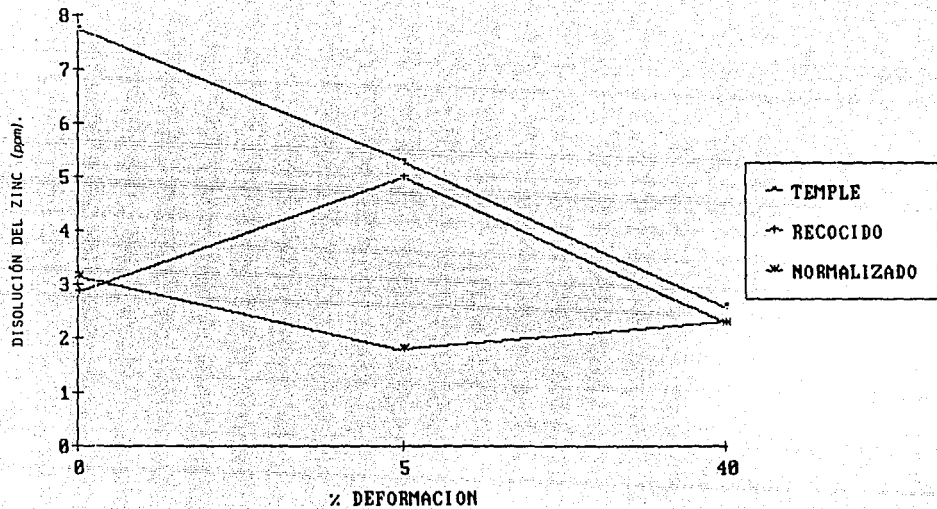
#### 4.3 ANALISIS QUIMICOS

En la tabla 12 se presentan los resultados obtenidos de absorción atómica, reportando en PPM la cantidad de los elementos, que se disuelven al sujetar las probetas a los ensayos de inmersión. En la tabla 10 se reportan las velocidades de corrosión obtenidas de la disolución del Zinc.

TRATAMIENTO TERMICO	ANALISIS DE MUESTRAS POR ABSORCION ATOMICA		
	Zn	Al	Cu
	ppm	ppm	ppm
TEMPLE S/L	7.89	<0.3	0.06
TEMPLE S/L	7.57	0.3	0.03
TEMPLE 5%	5.60	-	0.02
TEMPLE 5%	5.00	-	-
TEMPLE 40%	2.00	-	-
TEMPLE 40%	3.20	-	-
HORNO S/L	2.65	0.3	0.06
HORNO S/L	3.08	0.3	0.06
HORNO 5%	5.40	-	-
HORNO 5%	4.60	-	-
HORNO 40%	2.40	-	-
HORNO 40%	2.20	-	-
AIRE S/L	4.02	<0.3	0.06
AIRE S/L	2.29	<0.3	0.10
AIRE 5%	1.60	-	-
AIRE 5%	2.00	-	-
AIRE 40%	2.40	-	-
AIRE 40%	2.20	-	-

TABLA 12 RESULTADOS DEL ANALISIS DE LA  
DISOLUCION DE LOS ELEMENTOS METALICOS  
DE LA ALEACION POR ABSORCION ATOMICA

GRAFICA 6.



#### 4.4. DIFRACCION DE RAYOS X

De las figuras 1 a 9 se muestran los difractogramas que se obtuvieron tanto de los residuos (productos de corrosión) como de las muestras metálicas empleadas.

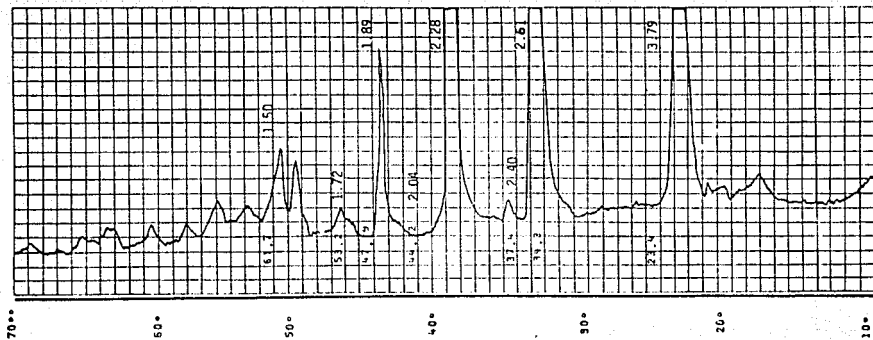
También se incluye con el difractograma, de la tabla 13 a 21, el reporte de resultados de los parámetros involucrados ( $2\theta$ ,  $d$ ,  $I$ ,  $h,k,l$ ), para tratar de identificar el posible producto de corrosión que se forma sobre cada muestra. Se anexa la tarjeta del posible producto de cada difractograma.

No se presenta toda la serie de difractogramas que corresponden al producto de corrosión de cada tratamiento térmico aplicado, debido que al analizar las muestras en Rayos X, se presentan valores en los picos energéticos reproducibles.

Las muestras empleadas mediante esta técnica, en los difractogramas se identifican con la siguiente clave, para las del residuo de la probeta de horno (RH), residuo de la probeta de temple (RT), probeta metálica de horno (PH) y probeta metálica de temple (PT).



35 KV 25mA      L30.0°      Z = 4S       $\lambda / 0.018^\circ$   
 cps  $4 \times 10^2$   $\text{Cu K}_\alpha + \text{Ni K}_\beta$       Muestra RH - I      9. 12. 86  
 2°/min ;    2cm/min



2θ	dA	I	hkl
23.4	3.79	100	
34.7	2.61	100	100
37.4	2.40	19	100
39.3	2.28	100	100
44.2	2.04	8	40
47.9	1.89	96	100
53.2	1.72	21	20
56.7	1.62	13	20
60.4	1.53	49	80
61.7	1.50	49	40
64.0	1.45	9	40
65.8	1.41	17	100

TABLA 13  
 VALORES DE LOS PARAMETROS  
 DEL RESIDUO DE HORNO (RH<sub>1</sub>)

d	2.67	2.40	2.30	6.68	Zn <sub>3</sub> Al <sub>94</sub> O <sub>144</sub>	94Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6ZnO					
I/I <sub>1</sub>	100	100	100	40	Zinc Aluminum Oxide						
Rad Cut off Ref.	λ	I/I <sub>1</sub>	Filter	Dia.	d A	I/I	hkl	d A		hkl	
					2.024	40	322, 417 <sup>h</sup>	1.504	40	407	
					1.902	100	321	1.490	20	505	
					1.956	100	206	1.482	20	135	
					1.855	20	031	1.472	20	127	
					1.791	40	032	1.467	20	613	
					1.776	40	225, 132	1.458	20	226	
					1.734	20	125	1.454	40	234, 227	
					1.728	40	107	1.450	40	430, 432	
					1.724	20	305	1.431	60	522	
					1.697	40	232, 207 <sup>h</sup>	1.408	100	605, 040	
					1.658	20	406	1.401	100	127, 318	
					1.645	20	133	1.391	100	140, 335	
					1.631	40	233, 514 <sup>h</sup>	1.376	20	141, 307 <sup>h</sup>	
					1.620	20	026				
					1.600	40	226, 331 <sup>h</sup>				
					1.586	20	134, 034 <sup>h</sup>				
					1.553	20	317, 126 <sup>h</sup>				
					1.544	20	233, 607				
					1.530	80	326				
					1.519	20	603				
See preceding card											

TARJETA 1 DEL PRODUCTO DE CORROSION RH<sub>1</sub>, Zn<sub>3</sub>Al<sub>94</sub>O<sub>144</sub>

# Muestra RH - I

40KV 30mA

12. 11. 86

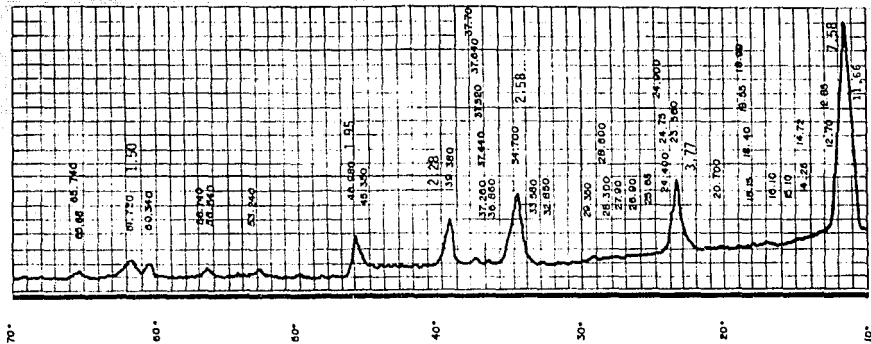
2° / min ; 2 cm/min

cps = 4 X 10

Z = 25

Cu K<sub>α</sub> + Ni K<sub>β</sub>

1.0° / 0.018°



2θ	dA	I	hkl
11.6	7.58	100	100
23.56	3.77	33	40
34.7	2.58	34	10
39.38	2.28	24	10
46.48	1.95	19	20
61.72	1.50		40

**TABLA 14**  
**VALORES DE LOS PARAMETROS**  
**DEL RESIDUO DE HORNO (RH<sub>1</sub>)**

d	7.51	8.91	8.20	8.91	AL <sub>29</sub> (OH) <sub>78</sub> CL <sub>9</sub> ALUMINUM HYDROXIDE CHLORIDE					
I/I <sub>1</sub>	100	80	80	80						
Rad. CuK <sub>α</sub> λ 1.542 Filter Ni Dia.					d A	I/I <sub>1</sub>	hkl	d A	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off I/I <sub>1</sub> Visual					8.91	80		2.42		
Ref. WALTER-LEVY AND BREHUIL, COMPT. PEND. (FRANCE) 253					8.20	80		2.35		
262 (1961)					7.51	100		2.28		
Sys. S.G.					6.84	10		2.15		
a <sub>0</sub>	b <sub>D</sub>	c <sub>D</sub>	A	C	5.31	60		2.10		
a	β <sub>D</sub>	γ <sub>D</sub>	Z	Dx	4.85	40		2.08		
Ref.					4.55	40		2.07		
					4.43	10		1.97		
					4.10	10		1.96		
ea	n <sub>WB</sub>	ε <sub>Y</sub>	Sign		3.75	40		1.91		
2V	D	mp	Color		3.66	20		1.86		
Ref.					3.45	40		1.81		
					3.35	20		1.78		
					3.23	20		1.76		
					3.11	40		1.72		
					2.94	60		1.67		
					2.93	60		1.65		
					2.66	10		1.56		
					2.56	10		1.50		
					2.49	10		1.50		
					PLUS 4 LINES TO 1.30					

TARJETA 2 DEL PRODUCTO DE CORROSION RH<sub>1</sub>, AL<sub>29</sub>(OH)<sub>78</sub>CL<sub>9</sub> (13-320)

Muestra RH-1 (40%)

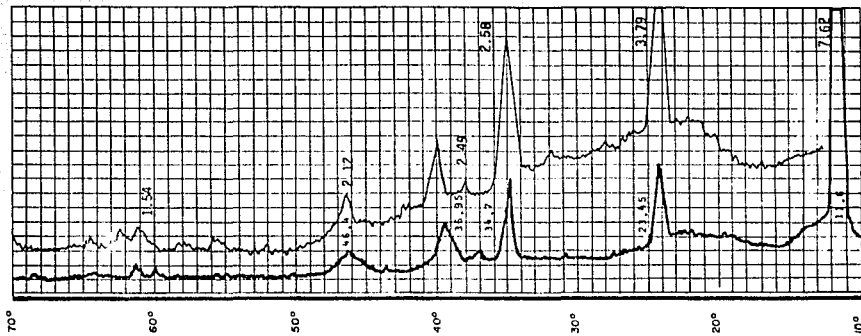
35KV / 25mA

12. 01. 87

2° 20min : 2cm / min cps =  $1 \times 10^3$  ;

CuK<sub>α</sub> + NiK<sub>β</sub>

1° / 0.018°



2θ	dA	I	hkl
11.60	7.62	100	
23.45	3.79	30	40
34.7	2.58	25	10
39.2	2.29	14	10
46.4	2.12	7	10

**TABLA 15**  
**VALORES DE LOS PARAMETROS**  
**DEL RESIDUO DE HORNO (CRH)**  
**DEFORMADA 40%**

**NOTA. PRESENTA LOS MISMOS VALORES QUE LA TABLA 13. LA TARJETA DEL PRODUCTO DE CORROSION CON LA QUE SE CHECARON LOS VALORES DE LOS PARAMETROS ES LA 13-320.**



### Muestra

RH1 3h a 500 °C (O<sub>2</sub>)

11. 12. 86

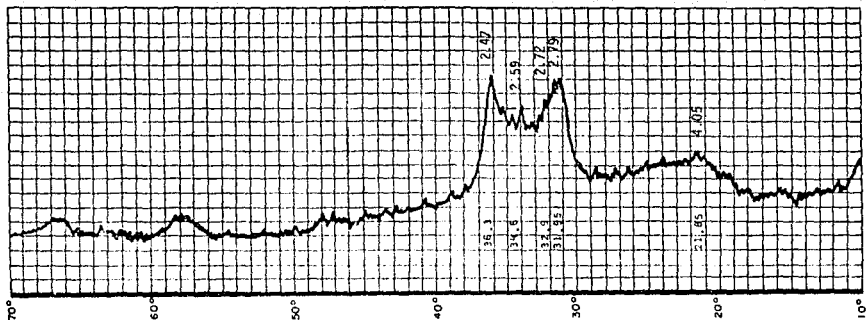
35KV 25mA cps 4X10<sup>2</sup>

Z = 4S

1° / 0.018°

2° / min : 2cm / min

( muestra calcinada )



2θ	dA	I	hkl
36.30	2.47	100	
31.95	2.79	20	40
32.90	2.72	15	
34.60	2.59	35	10
35.40	2.53	20	20
35.70	2.51	17	20
21.85	4.06	26	100

**TABLA 16**

**VALORES DE LOS PARAMETROS**

**DEL RESIDUO DE HORNO (RH<sub>1</sub>)**

**CALCINADO**

d	5.14	3.27	3.06	6.15	B-ZnCl <sub>2</sub>				
l/l <sub>1</sub>	100	100	80	10	beta Zinc Chloride				
Rad. CuK $\alpha$	$\lambda$ 1.5418	Filter Ni	Dia.mm	d A	l/l <sub>1</sub>	hkl	d A	l/l <sub>1</sub>	hkl
Cut off	l/l <sub>1</sub> Visual			6.15	10	002	1.886	80	330,060
Ref. Brehler, Z. Krist.	215 373-402 (1961)			5.79	10	101	1.735	60	206,136
Sys. Monoclinic	S.G. P2 <sub>1</sub> /n (14)			5.14	100	111,021	1.682	10	324,117 <sup>A</sup>
a <sub>0</sub> 6.54	b <sub>0</sub> 11.31	c <sub>0</sub> 12.33	A 0.578 C 1.090	4.17	20	112,022	1.635	20	260
	B 90	Y	Z 12 Dx	4.03	50	121	1.609	40	334
Ref. Ibid.				3.86	50	013	1.564	10	325,412 <sup>A</sup>
ca	ms08	cy	Sign	3.60	10	031			
2V	D	mp	Color	3.52	20	122			
Ref.				3.27	100	200,130			
				3.06	80	004,123			
				2.906	40	014,123			
				2.873	20	302,132 <sup>A</sup>			
				2.794	40	212,033 <sup>A</sup>			
				2.562	10	042			
				2.520	20	140,174 <sup>A</sup>			
				2.409	20	013,142			
				2.241	20	204,134			
				2.194	10	214,143			
				2.125	50	125,052 <sup>A</sup>			
				1.984	20	053			

TARJETA 3 DEL PRODUCTO DE CORRÓSION B-ZnCl<sub>2</sub>

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

C / 35 Ku 25 mA 8

cps =  $1 \times 10^3$

Z = 2 S

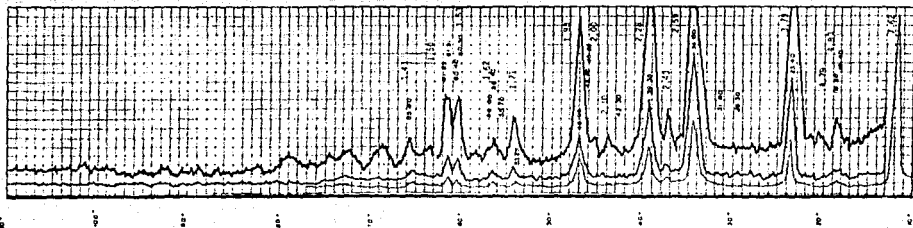
2° / min / 2 cm / m

1° / 0.018°

B. 12.86.

CuK $\alpha$  + Ni filter K $\alpha$

Muestra RH $_2$



$2 \theta$	dA	I
11.60	7.62	100
18.50	4.79	15
23.40	3.79	28
34.60	2.59	37
37.40	2.40	26
39.35	2.28	22
45.25	2.00	60
46.95	1.93	14
60.30	1.53	17

**TABLA 17**  
**VALORES DE LOS PARAMETROS**  
**DEL RESIDUO DE HORNO (RH<sub>1</sub>)**  
**MUESTRA POR DUPLICADO**

d	4.69	2.35	1.77	4.69	β-Zn(OH) <sub>2</sub>						
l/l <sub>1</sub>	100	60	50	100	Zinc Hydroxide (at 110-120K bars and 400°C)						
Rad. CuKα λ	1.5418	Filter	Ni	Dia	114.6mm	d A	l/l <sub>1</sub>	hkl	d A	l/l <sub>1</sub>	hkl
Cut off	l/l <sub>1</sub>					4.69	100	001			
Ref. Saneveva and Popova, Geochemistry International, 6						2.73	25	100			
807 (1969)						2.35	60	101			
Sys. Hexagonal		S.G.	P301 (164)			2.31	14	002			
a <sub>0</sub> 3.194	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub> 4.714	A	C	1.45	1.77	50	102			
a	β	γ	Z	1	Dx	1.59	14	110			
Ref. Ibid.						1.50	16	111			
						1.38	6	200			
						1.32	8	201			
ca	MWB		CY		Sign	1.18	10	202			
2V	D 4.0	mp			Color	1.07	6	004			
Ref. Ibid.						1.03	4	203			
						1.01	8	121			
						0.951	6	122			
High pressure and temperature polymorph of α-Zinc Hydroxide.											
Cdl. type structure.											
Note: c <sub>0</sub> ranges 4.28-4.71. (Ed.)											

TARJETA 4 DEL PRODUCTO DE CORROSION RH<sub>2</sub>, β-Zn(OH)<sub>2</sub>

d	7.66	3.30	10.7	10.7	$Al_3Cl_6(OH)_{21} \cdot 22H_2O$	$2AlCl_3 \cdot 7Al(OH)_3 \cdot 22H_2O$				
1/1 <sub>1</sub>	100	100	80	80	Aluminum Chloride Hydroxide Hydrate					
Rad. $CuK_{\alpha 1}$	1.5405 Filter		Dia. Guinier		d A	1/1 <sub>1</sub>	d A	1/1 <sub>1</sub>	d A	1/1 <sub>1</sub>
Cut-off	1/1 <sub>1</sub> Visual				10.7	80				
Ref. Brehul. Ann Chim. (Paris), 10. 9. 4 10, 467-93 (1965)					8.13	40				
Sys.	S.G.				7.66	100				
a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	A	C	7.11	40				
a	B	Y	Z	Dx	3.83	60				
Ref.					3.30	100				
ca	nrB	cy	Sign		3.25	60				
2V	D	mp	Color		2.90	60				
Ref.					2.52	40				
					2.11	40				
					2.06	60				
					1.88	40				

TARJETA 5 DEL PRODUCTO DE CORROSION  $RH_2$ ,  $Al_3Cl_6(OH)_{21} \cdot 22H_2O$

MUESTRA RH<sub>2</sub>

40KV 30mA

2° (20 / min)

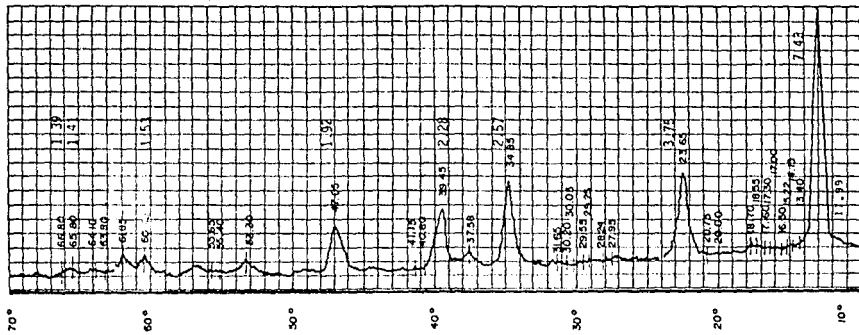
Z = 25

1° / 0018°

29.1186

cps  $4 \times 10^3$  CuK<sub>α</sub> + NiK<sub>β</sub>

x - y = 2 cm / min





$2 \theta$	dA	I
11.90	7.43	100
23.65	3.75	36
34.85	2.57	36
47.05	1.92	15
60.45	1.53	6
65.80	1.41	2

**TABLA 18**  
**VALORES DE LOS PARAMETROS**  
**DEL RESIDUO DE HORNO (RH<sub>2</sub>)**

**NOTA. PRESENTA VALORES SIMILARES A LAS TABLAS 13, 14, 15, 17, 19 Y 21, POR LO QUE EL PROBABLE PRODUCTO DE CORROSION FORMADO CORRESPONDE A LOS CITADOS EN LAS TARJETAS DE LAS TABLAS REFERIDAS.**

# Muestra PH-1

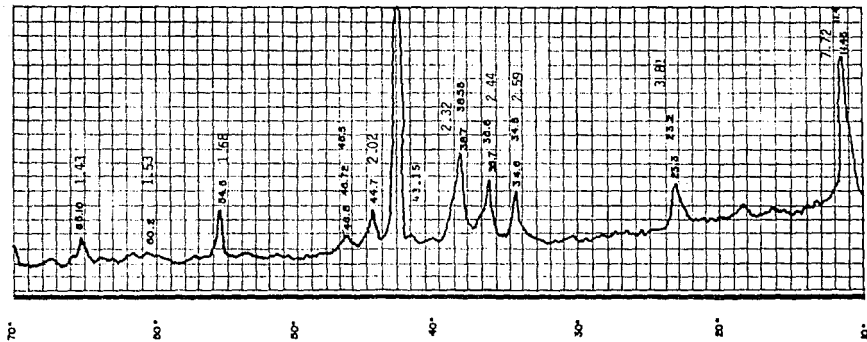
40 KV 30mp

2° /min ; 2 cm/min

Cu K<sub>α</sub> + NiK<sub>β</sub>

Z<sub>0</sub> = 2 segundos

cps 2 × 10<sup>3</sup>



2 9	dA	I
11.45	7.72	56
23.30	3.81	16
34.50	2.60	17
36.60	2.44	20
38.70	2.32	35
43.15	2.09	100
44.70	2.02	13
54.50	1.68	17
65.10	1.43	7
70.4	1.33	23
78.3	1.21	6
82.1	1.17	14
86.2	1.12	

*TABLA 19*  
*VALORES DE LOS PARAMETROS*  
*DEL PRODUCTO DE CORRSION DE*  
*LA PROBETA DE HORNO (PH)*

d	2.32	1.42	1.21	2.32	(Al <sub>0.71</sub> Zn <sub>0.29</sub> ) <sub>3R</sub>					
I/I <sub>1</sub>	100	90	90	100	Aluminum Zinc					
Rad. CuK <sub>α</sub>	λ 1.5418	Filter		Dia. 114.6 mm	d A	I/I <sub>1</sub>	hkl	d A	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off	1/I <sub>1</sub> Visual				2.32	100d	101			
Ref. Rao et al., Mater. Sci. Eng., 1 162 (1966)					2.26	40	003			
					1.992	50	012			
					1.423	90d	110			
					1.399	20	104			
Sys. Hexagonal (Rhomb)	S.G. R <sub>3</sub> (166)				1.214	90d	021			
a <sub>0</sub> 2.852	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub> 6.785	A	C 2.379	1.206	40	113			
a	B	Y	Z	1 Dx	1.189	10	015			
Ref. Ibid.					1.159	20	202			
ca	rsu <sup>8</sup>	cy	Sign		0.9985	10	074			
2V	D	mp	Color		0.9234	70	211			
Ref.					0.9123	5	205			
					0.9012	5	107			
					0.9003	70	122			
Metastable transition product formed during the decomposition of quenched Al-29 at. % Zinc Alloy.					0.8354	20	116			
					0.8230	10	300			
					0.8169	20d	214			

TARJETA 6 DEL PRODUCTO DE CORROSION DE PH, (Al<sub>0.71</sub>Zn<sub>0.29</sub>)<sub>3R</sub>

40 Ku 30 mA  
2°/min

cps =  $2 \times 10^3$   
1' / 0.018°

Z = 2S

PT2- 20. 10. 86.  
Zn, Al, Cu



$2 \theta$	dA	I
11.38	7.77	68
23.35	5.95	18
34.48	2.60	17
36.24	2.47	59
38.40	2.34	59
43.10	2.09	100
44.62	2.02	17
54.28	1.68	31
57.56	1.60	7
70.32	1.33	38

**TABLA 20**  
**VALORES DE LOS PARAMETROS**  
**DEL PRODUCTO DE CORROSION DE**  
**LA PROBETA DE TEMPLE (PT)**

d	7.24	2.73	4.00	7.24	AlCl <sub>3</sub> .4Al(OH) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O					
I/I <sub>1</sub>	100	80	60	100	Aluminum Chloride Hydroxide Hydrate					
Rad.	λ	Filter	Dia.	d A	I/I <sub>1</sub>	hkl	d A	I/I <sub>1</sub>	hkl	
Cut off	I/I <sub>1</sub> Visual			7.24	100		2.73	80		
Ref.	WALTER-LEVY AND BREHUIL, COMPT. PEND. (FRANCE) 256 6, 1286 9 (1963)			6.77	20		2.65	40		
				5.93	40		2.46	10		
				5.41	20		2.41	10		
				4.42	20		2.31	20		
Sys.		S.G.		4.27	10		2.21	60		
a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	A	4.09	60		2.10	20		
a	β	γ	Z	3.90	60		2.04	10		
Ref.			Dx	3.82	20		1.90	20		
				3.64	20		1.86	20		
ca	μAB	EY	Sign	3.50	40		1.81	20		
2V	D	mp	Color	3.41	10		1.78	10		
Ref.				3.33	10		1.75	10		
				3.26	10		1.59	20		
				3.08	40		1.54	10		
				2.97	20		1.53	10		
				2.93	20		1.49	10		
				2.88	20		1.46	10		
				2.81	10		1.39	20		
				2.77	10		1.35	20		

TARJETA 7 DEL PRODUCTO DE CORROSION PT, AlCl<sub>3</sub>.4Al(OH)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O

# Muestra RT-2

40KV/25mA

2° (20/min)

CuK<sub>α</sub> + NiK<sub>β</sub>

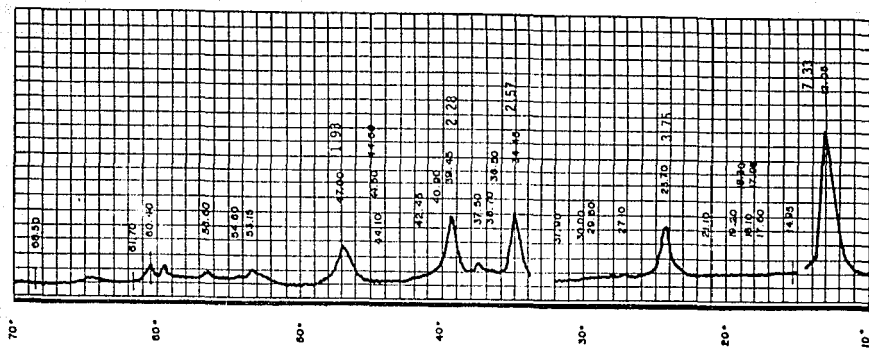
x-y = 2cm/min

cps = 4X10<sup>3</sup>

1.0° / 0.018°

29. 11. 80

Z = 25.





$2\theta$	$d\lambda$	I
12.05	7.33	100
23.7	3.75	45
34.85	2.57	60
34.45	2.28	39
47.00	1.93	25

**TABLA 21**

**VALORES DE LOS PARAMETROS  
DEL RESIDUO DE TEMPLE (RT)**

d	6.39	3.58	3.77	6.62	$AlCl_3 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 2H_2O$		$AlCl_3 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 6H_2O$			
I/I <sub>1</sub>	100	30	20	12	Aluminum Chloride Hydroxide Hydrate					
Rad. $CuK\alpha_1$ , $\lambda$ 1.5405 Filter Mono. Dia. Guinier Cut off 50°A I/I <sub>1</sub> Photometer I/I <sub>1</sub> cor. Ref. Technisch Physische Dienst, TNO-TH Delft, the Netherlands (1975)					d A	I/I <sub>1</sub>	hkl	d A	I/I <sub>1</sub>	hkl
Sys. Monoclinic S.G. 12/a (15)*					6.62	12	020	2.131	16	202
a <sub>0</sub> 7.300 b <sub>0</sub> 13.230 c <sub>0</sub> 5.133 A 0.5518 C 0.368					6.39	100	110	2.108	6	321
α β 91.89 γ z 4 Dx 1.775					4.78	2	011	2.064	2	321
Ref. Ibid V-495.5					3.774	20	130	2.028	2	222
ca $\mu$ WB cy Sign					3.648	8	200	1.991	<1	25T
2V D 1.78 mp Color					3.584	30	12T	1.964	18	251
Ref. Private Communication, Walter-Levy (1974)					3.505	18	121	1.947	2	161
*Authors indicate uncertainty of space group.					3.344	2	031	1.829	2	170
Sample prepared by Walter-Levy and Brehull, Compt. rend. To replace 19-44.					3.308	<1	040	1.814	2	341
					2.945	2	21T	1.790	2	350
					2.860	8	211	1.778	2	312
					2.614	12	14T	1.723	2	41T
					2.584	2	141	1.664	2	332
					2.565	2	002	1.652	2	080
					2.488	2	150	1.626	2	123
					2.440	8	231	1.616	2	43T
					2.404	<1	112	1.545	2	361
					2.393	4	310	1.534	2	181
					2.354	6	051	1.509	<1	262
					2.206	4	060	1.493	2	370
See following card.										

TARJETA 8 DEL PRODUCTO DE CORROSION DE RT,  $AlCl_3 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 2H_2O$

#### 4.5. ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y MICROSONDA

Mediante este método, se realizó un análisis químico semicuantitativo, el cual consiste en hacer un análisis puntual sobre varias áreas de la muestra para conocer la composición química de los productos de corrosión. La muestra que se empleó para esta prueba es la de temple sin deformación. Ya que como se mencionó anteriormente, en las picaduras presenta una sal azul.

La tabla 22, presenta los resultados de este análisis.

	ELEMENTO	N. E	ELEMENTO	ELEMENTO	N. E	ELEMENTO	ELEMENTO	N. E	ELEMENTO	ELEMENTO	N. E	ELEMENTO	ELEMENTO	N. E	ELEMENTO	ELEMENTO		
	% PESO		% ATOMICO	% PESO		% ATOMICO	% PESO		% ATOMICO	% PESO		% ATOMICO	% PESO		% ATOMICO	%		
	Z n		A l			C u			C u			C l			C l	N a	N a	F
	17.70	L	11.28	26.49	K	21.64	34.18	F	22.40	23.46	F	27.55	3.78	F	6.05		0	
	26.69	L	12.75	37.90	K	45.88	3.59	K	1.81	3.19	K	5.81	25.54	K	38.75			
	45.55	L	26.25	11.05	L	15.96	0.63	K	0.37	21.11	F	22.44	21.64	F	25.97			
	22.22	L	10.36	40.98	K	45.33				11.77	F	10.11	25.02	F	32.19			
	3.59	L	1.85	30.63	K	23.15	21.59	F	11.42	21.34	F	26.72	12.66	F	18.61			
	23.77	L	31.43	22.90	K	29.59				19.24	K	17.22	22.17	F	21.71			
	17.61	L	26.62	33.38	K	43.08	21.58	K	11.89	9.82	F	8.66	12.60	F	9.89			
	11.09	L	5.28	14.44	K	15.66	8.91	K	2.94	26.80	F	22.22	21.66	F	41.82			
	0.87	L	0.41	22.52	K	25.61	0.02	F	0.04	54.14	F	45.60	22.27	F	28.91			
	16.05	L	5.85	21.51	K	42.29	22.92	K	12.81	17.11	K	17.45	11.26	K	17.08			
	16.16	L	7.88	22.59	K	28.54	4.35	K	2.70	22.50	K	20.54	11.25	K	29.65			
	14.55	L	9.44	26.82	K	27.62	21.47	F	12.00	34.74	F	27.11	2.41	F	3.98			
	4.29	L	1.78	59.73	K	59.9	0.32	F	0.12	9.42	K	7.12	21.22	F	30.91			
AD	20.28	L	14.75	21.81	K	37.5	2.42	F	1.21	5.48	K	4.52	20.02	F	41.27			
OPROSION	45.55	L	26.26	11.05	K	15.46	0.63	K	0.27	21.11	F	22.44	21.64	F	25.97			

Tabla 22.

RESULTADOS OBTENIDOS DEL ANALISIS SEMICUANTITATIVO POR MICROSCOPIA  
ELECTRONICA DE BARRIDO Y MICROSONDA.

#### 4.6. ANALISIS METALOGRAFICO

De las fotos 1 a 22, se muestran las microestructuras obtenidas en la transformación eutectoide, del material estudiado, antes y después de someterse a una laminación y tratamiento térmico. En las que se realizaron ensayos de corrosión acelerada por inmersión.

Se observa el ataque superficial en las muestras cuando se someten a este tipo de ensayo. También se presentan las estructuras de las probetas que no se sometieron a los pruebas de inmersión.

#### TEMPLE

La estructura formada por la transformación metaestable en el punto eutectoide, presenta la dispersión finísima de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en forma de granos equiaxiales muy finos.

Con la presencia de una fase acicular o de agujas que presentan una reorientación en su estructura, que asemejan la martensita que se presenta en los aceros.

*FOTO 1* Presenta la estructura eutectoide enfriada en agua desde  $350^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ , sin deformar y sin corrosión. La microestructura formada consiste en una matriz de grano muy fino con una fase microestructural  $\alpha'$ .

**FOTO 2** Temple sin deformación y con corrosión , a bajos aumentos presenta una microestructura de grano muy fino con la presencia de  $\alpha'$ , observándose porosidades y un agrietamiento intergranular.

**FOTO 3** Temple deformada 5% sin corrosión, presenta una estructura de grano equiaxial muy fino a lo largo de toda la superficie analizada.

**FOTO 4** Temple deformada 5% con corrosión, estructura que presenta una matriz de grano muy fino, y mayores aumentos se visualiza como se inicia el ataque de corrosión.

**FOTO 5** Temple deformada 40% con corrosión, a bajos aumentos se presenta una estructura de grano fino con  $\alpha'$ , en la cual se observa el deterioro causado por la corrosión en la superficie y límites de grano.

**FOTO 6** Temple deformada 40% con corrosión, muestran la estructura de grano fino con la presencia de la fase  $\alpha'$ , en la cual se aprecia el grado de ataque.

## RECOCIDO

A causa de la transformación de la aleación eutectoide ocurrida en equilibrio, por la baja velocidad de enfriamiento. Y de acuerdo al diagrama de equilibrio Zn-Al, la estructura formada corresponde a una mezcla de dos fases  $\alpha$  (Al) y  $\beta$  (Zn) de tipo perlítico constituida por laminillas alternadas de ambas fases en las cuales se puede observar un mayor espaciado interlaminar, lo que causa una perlita gruesa.

FOTO 7 Recocida sin deformación sin corrosión, presenta una estructura de colonias perlíticas con laminillas alternadas.

FOTO 8 Recocida sin deformación con corrosión, presenta una perlita gruesa en forma de colonias, notese que en el límite de grano se propicia el ataque por corrosión.

FOTO 9 Recocida deformada 5% sin corrosión, presenta una estructura perlítica gruesa, en la cual se aprecia la orientación de las colonias perlíticas.

**FOTO 10** Recocida deformada 5% con corrosión, presenta una estructura perlítica en forma de colonias variando el tamaño de las laminillas, en el límite de grano se presentan segregados intergranulares. En los huecos producidos por la corrosión alrededor de estos se notan segregados finísimos, que no tienen buena resolución para poder determinarlos, mediante la técnica de microscopía óptica.

**FOTO 11** Recocida deformada 40% sin corrosión, presenta una microestructura perlítica observándose que las laminillas son más alargadas y delgadas, se nota el límite de grano.

**FOTO 12 a 14** Recocida deformada 40% con corrosión, presenta una estructura perlítica con laminillas alargadas y menos gruesas, se nota el límite intergranular en donde se inicia el efecto corrosivo y los huecos producidos por la corrosión.



## **NORMALIZADO**

De la transformación ocurrida en el punto eutectoide, cuando la velocidad de enfriamiento es intermedia, resulta una mezcla de dos estructuras la granular y laminar. En forma de esferulitas que es una mezcla de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . En la cual las laminillas presentan un crecimiento radial que hace que las esferulitas presenten una forma arborescente o de florecillas seccionadas.

**FOTO 15** Normalizada sin deformación sin corrosión, presenta una estructura en donde se observa el crecimiento radial de las laminillas, se visualiza en algunas regiones la fase granular.

**FOTO 16** Normalizada sin deformación con corrosión, presenta una estructura de esferulitas seccionadas, en la cual se nota una matriz granular, las zonas borrosas son los focos de ataque de corrosión, presenta en su superficie figuras geométricas.

**FOTO 17** Normalizada deformada 5% sin corrosión, presenta una estructura laminar en donde se aprecia el crecimiento radial de las mismas.

**FOTO 18** Normalizada deformada 5% con corrosión, presenta una estructura arborescente, se notan los huecos producidos por la corrosión, observándose que este ataque se propicia en el límite de grano, alrededor de los cuales se presentan segregados.

**FOTO 19** Normalizada deformada 5% con corrosión, presenta una estructura arborescente, en donde se aprecia la mezcla de la fase granular y laminar, se notan los huecos producidos por corrosión alrededor de los cuales se visualizan los segregados finísimos.

**FOTO 20 a 22** Normalizada 40% con corrosión, presentan una estructura arborescente a bajos aumentos notese el límite de grano y la propagación de las picaduras. A mayores aumentos se define la estructura laminar y granular que se encuentran presentes. Observándose el gran deterioro del material, alrededor de los huecos hay una precipitación de segregados.



FOTO 1 TEMPLE SIN DEFORMACION  
Y SIN CORROSION 400 X



FOTO 2 TEMPLE SIN DEFORMACION  
Y CON CORROSION 400 X

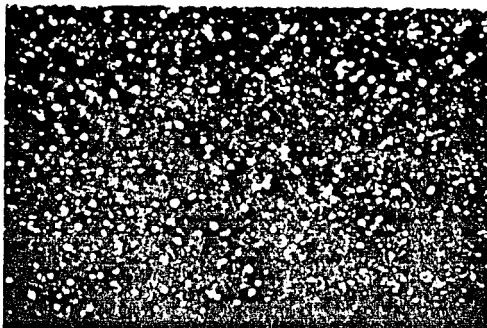


FOTO 3 TEMPLE DEFORMADA 5%

SIN CORROSION 100 X

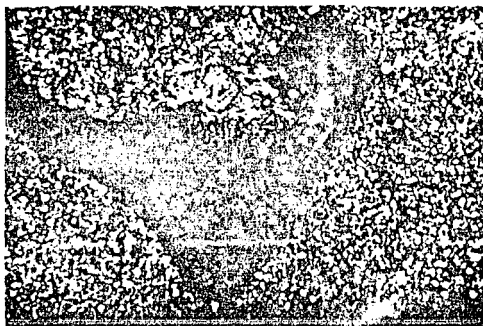


FOTO 4 TEMPLE DFFORMADA 5%

CON CORROSION 400 X



FOTO 5 TEMPLE DEFORMADA 40%  
CON CORROSION 100 X

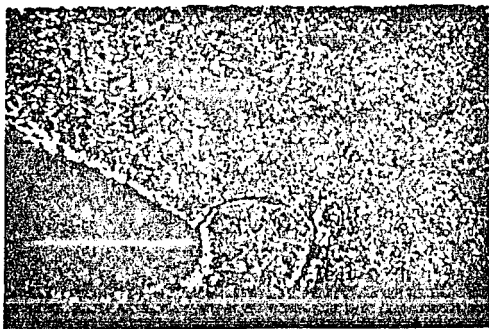


FOTO 6 TEMPLE DEFORMADA 5%  
CON CORROSION 400 X



FOTO 7 RECOCIDA SIN DEFORMACION

SIN CORROSION 100 X

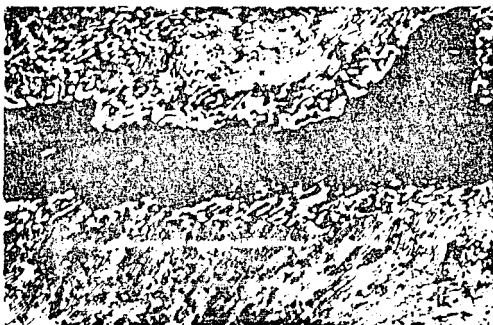


FOTO 8 RECOCIDA SIN DEFORMACION

CON CORROSION 400 X

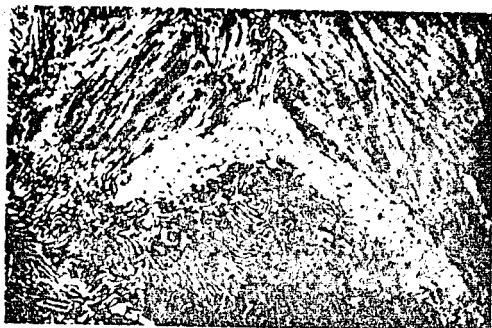


FOTO 9 RECOCIDA DEFORMADA 5%

SIN CORROSION 400 X



FOTO 10 RECOCIDA DEFORMADA 5%

CON CORROSION 400 X



FOTO 11 RECOCIDA DEFORMADA 40%

SIN CORROSION 400 X

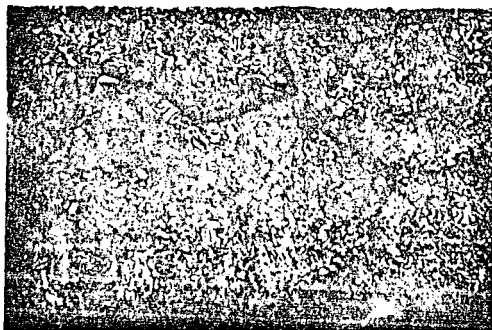


FOTO 12 RECOCIDA DEFORMADA 40%

CON CORROSION 400 X





FOTO 13 RECOCIDA DEFORMADA 40%  
CON CORROSION 400 X

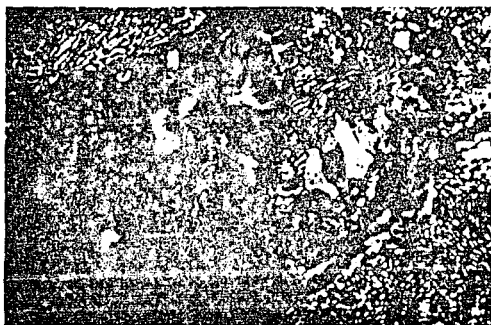


FOTO 14 RECOCIDA DEFORMADA 40%  
CON CORROSION 400 X

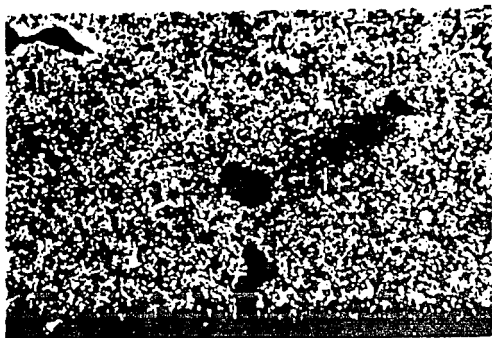


FOTO 15 NORMALIZADA SIN DEFORMACION  
SIN CORROSION 100 X



FOTO 16 NORMALIZADA SIN DEFORMACION  
CON CORROSION 400 X



FOTO 17 NORMALIZADA DEFORMADA 5%

SIN CORROSION 400 X

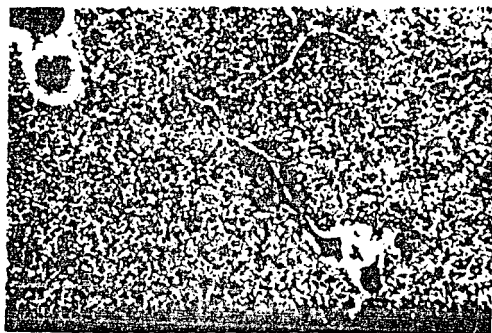


FOTO 18 NORMALIZADA DEFORMADA 5%

CON CORROSION 100 X



FOTO 19 NORMALIZADA DEFORMADA 5%  
CON CORROSION 400 X



FOTO 20 NORMALIZADA DEFORMADA 40%  
CON CORROSION 400 X

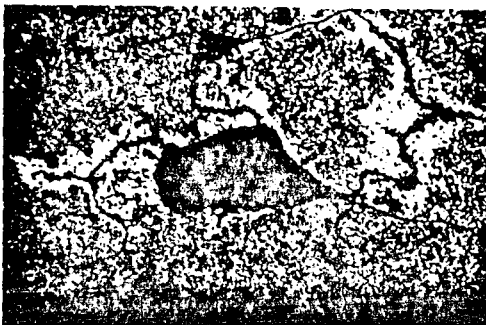


FOTO 21 NORMALIZADA DEFORMADA 40%  
CON CORROSION 400 X



FOTO 22 NORMALIZADA DEFORMADA 40%  
CON CORROSION 400 X

## **CAPITULO V**

### **DISCUSION DE RESULTADOS**

## 5. DISCUSION DE RESULTADOS

De los datos experimentales reportados se observa que las muestras que al inicio del ensayo presentan una superficie limpia de óxidos, pero con porosidades macróscopicas, al poco tiempo de encontrarse sujetas al medio corrosivo, se cubren de manchas negras y pardas que son características de la formación de óxidos. Este óxido al formarse sobre una superficie rugosa y con gran número de porosidades no es homogéneo y adherente como se reporta en la literatura<sup>(2)</sup>, lo cual permite la filtración del electrolito con la subsecuente formación de celdas de aireación diferencial, las cuales se corroboran, ya que al eliminar del material los productos de corrosión, por inspección visual se ve evidencias de corrosión por picaduras. En las fotos 1 a 4 y 8, se muestra la evidencia de la morfología de estos productos. Y de la 5 a la 7 se presentan las probetas sin productos de corrosión, en donde se aprecia el tipo de ataque que se propicia. De la observación visual las probetas que presentan más deterioro superficial son las templadas.

Los productos de corrosión formados se presentan en forma de granulos adheridos a la superficie y fueron identificados por medio de difracción de Rayos "X" como hidróxicloruros, óxidos, y la presencia de un producto que presenta la fase rica en Zn, figs. 1 a 9, tablas de la 13 a

Z1 y tarjetas de la 1 a 8, que de acuerdo a los resultados de disolución indican que el ataque ocurre de forma preferencial en la fase rica en Zn, lo cual concuerda además con los datos obtenidos del análisis por microscopía electrónica de barrido y microsonda como se muestra en la tabla 22, que se realizó en toda la superficie obteniendo diferentes composiciones químicas de los productos de reacción, lo que ocasiona la diversidad de los productos de corrosión tanto en la superficie metálica, como en el residuo obtenido. La formación de estos compuestos modifica el pH de la solución. La solución inicial se encontraba ligeramente ácida y al finalizar el ensayo la solución es alcalina. Esto se debe a que la aleación reacciona con el electrolito, lo que provoca la formación de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  en disolución que neutralizan la solución. El gel formado mediante esta reacción se acumula en la superficie metálica y precipita en la solución tornandola opaca, causando que sea menos agresiva que al iniciar el ataque.

El análisis químico realizado al material que se utilizo en esta tesis, corresponde de acuerdo al diagrama de equilibrio Zn-Al a la zona eutectoide por lo que al realizar los tratamientos térmicos y establecer las diferentes velocidades de enfriamiento, las fases microestructurales resultantes, para un enfriamiento rápido (agua), es una estructura de grano finísimo equiaxial que se encuentra disperso en la matriz presentando además una fase  $\alpha'$ , esto



se muestra en las fotos 1,2,5, y 6. Exceptuando a las deformadas 5%, fotos 3 y 4, que presentan una matriz de grano muy fino pero no la fase  $\alpha'$ . En las fases que presentan un enfriamiento intermedio (aire) se presentan las fases  $\alpha$  y  $\beta$  que es una mezcla de estructura granular y laminar, que tiene la forma de esferulitas como se muestra en las fotos 15 a 22. Las que sufren una transformación en equilibrio (horno) tienen una estructura perlítica como se muestra en las fotos 7 a 14.

A continuación se presenta la tendencia general de las  $\gamma_c$ , resultantes.

De la tabla 9 y gráficas 1 y 2 la tendencia de la velocidad de corrosión es la siguiente en orden decreciente.

Aire 5% > Horno 5% > Temple 5% > Aire s/L > Temple 40%

Aire 40% > Horno 40% > Temple s./L > Horno s/L

Lo cual indica que las muestras que presentan mayor  $\gamma_c$  son las que se laminaron al 5%. Las probetas que presentan las más bajas  $\gamma_c$  son las que no se laminaron.

De la tabla 10 y gráficas 3 y 4 la tendencia de la velocidad de disolución del Zinc es la siguiente en orden decreciente.

Horno 5% > Temple 5% > Horno 40% > Aire 40% > Temple 40%  
Aire 5% > Temple s/L > Aire s/L > Horno s/L

De donde se observa que la  $\gamma_c$  es mayor para las probetas deformadas 5%, disolviéndose después las probetas deformadas 40% y por último las probetas no deformadas.

De la tabla 11 y gráfica 5, la tendencia de la  $\gamma_c$  total es la siguiente en orden decreciente.

Aire 5% > Horno 5% > Temple 5% > Aire s/L > Temple 40%  
Aire 40% > Horno 40% > Temple s/L > Horno s/L

Esta serie de datos muestran que las tabla 9 y 11, las gráficas 1, 3, y 5, presentan un comportamiento similar.

En la tabla 10 y gráficas 3 y 4, hay diferencias en el orden de los valores de disolución del Zinc, con respecto a las velocidades de corrosión.

En general las  $\gamma_c$  determinadas mediante la técnica gravimétrica y por disolución de los elementos, indican que en ambos casos se tienen los valores más grandes en los materiales deformados 5%. En las probetas deformadas 40%, analizadas por las dos técnicas se obtuvieron valores intermedios. Determinándose que las  $\gamma_c$  más bajas, se tienen

en las probetas que no se sujetaron a ninguna deformación, excepto la probeta de Aire s/L, que presenta una mayor  $\gamma_c$  que las restantes.

El fenómeno que probablemente se presenta en las muestras deformadas (5% y 40%), esta asociado con la cinética de disolución de los elementos, con los esfuerzos residuales a los que se sujeto el material, debido a la deformación plástica y cambios de fase y a la consiguiente formación de pilas de acción local.

Esta aleación presenta el fenómeno de superplasticidad, por lo que dependiendo del grado de deformación que se le aplique al mismo, este va a estar sometido a diferentes grados de esfuerzo y será más susceptible de corroerse. Sin embargo esto no es fácil de confirmar puesto que las probetas deformadas 40%, presentan  $\gamma_c$  intermedias, esto se puede deber a que el material ha sido deformado de tal grado que las fases ricas en Zinc y Al pierden definición por lo que decrecen las  $\gamma_c$ . La deformación aplicada favorece la formación de compuestos pasivadores.

Estos esfuerzos aplicados son determinantes como se pudo observar en el estudio realizado, ya que al efectuarse una deformación mínima (5%), debido a la poca energía que se suministra para este propósito, el tamaño de grano recristalizado es pequeño lo que ocasiona una mayor definición de las fases estructurales presentes y a su vez las microporosidades que se encuentran presentes en la

superficie y a lo largo de el límite de grano no pueden cerrarse. Los límites de grano tienen una elevada energía, y por su misma inestabilidad son sitios activos que promueven las picaduras. Este límite también ocasiona una diferencia de potencial entre el mismo límite y el grano. Este fenómeno origina la corrosión intergranular y posiblemente bajo tensión en donde se forman fisuras que son transgranulares o intergranulares, causando que el material sea el más corroído. Este tipo de ataque se puede observar en la serie de fotografías 2,5,6,12,18,21 y 22.

En las piezas que no sufren ninguna deformación, no se tienen esfuerzos adicionales y aunque no se pueden eliminar las posibles tensiones originadas por el diferente tipo de enfriamiento al que se sometieron y otros defectos macroscópicos que pueden atacar al material, el total será menor al de las muestras deformadas decreciendo la  $\%C$ .

Las probetas normalizadas 5% y 40% son las que presentan las más altas  $\%C$ , esto probablemente se debe a que al hacer ensayos de tracción con una aleación eutectoide Zn-Al, se ha encontrado<sup>(5)</sup> que el material enfriado en aire es el que presenta la menor capacidad para poderse deformar, incluyendo probetas que presentan la composición química que se estudia en este trabajo. Aunado a los defectos superficiales (porosidades) que presenta el material por la menor capacidad de deformación se crean mayores esfuerzos internos que al entrar en contacto con un medio reactivo,

provocan que el material sea más susceptible de corroerse. En las probetas que no son deformadas, las normalizadas también presentan los valores más altos de %.

En la disolución el fenómeno que se presenta es una corrosión electroquímica, dado que hay un intercambio iónico entre las especies que se encuentran en la solución. A temperatura ambiente la velocidad de corrosión puede ser muy alta debido a los mecanismos de ataque y en el cual actúan micropilas en el metal. Este tipo de corrosión se presenta en el estudio realizado, este es un tipo de ataque común en soluciones salinas.

El potencial redox del Al es de  $-1.66$  V y el del Zn es  $-0.76$  V, lo que indicaría que el Al es el elemento más activo del Zinalco por tener el menor potencial de equilibrio, sin embargo aparentemente el Al forma compuestos oxidados (capa pasiva) lo cual hace que se comporte más noblemente que el Zinc. Además las especies presentes en el sistema estudiado cloruros,  $O_2$  y  $H^+$ , poseen gran afinidad con el Zn, facilitando su mayor disolución. Se puede determinar de la tabla 12 y gráfica 6, que el Zn es el elemento que presenta la más alta disolución, confirmando lo arriba mencionado. Este sería el caso de un fenómeno de descincificación localizada en donde se puede pensar que el Zn se disuelve para ofrecer protección catódica a las zonas enriquecidas de Al y Cu.

Al hacer la comparación de los datos obtenidos por

absorción atómica de la disolución de los elementos que componen la aleación eutectoide, y el método gravimétrico se observa que estos no concuerdan.

Esta incongruencia de valores se debe a que el material presenta porosidades, por lo que es probable que la capa de óxido superficial que se forma sea más adherente y no permita una mayor disolución del metal con el electrolito. Pero a su vez la gran resistencia de la capa superficial causa que el ataque sea más perjudicial, ya que las picaduras existentes y las posibles picaduras que se forman se propagan hacia el interior del material. El método gravimétrico no es el más adecuado para cuantificar corrosión localizada.

Las probetas templadas presentan los valores más altos en disolución, debido a la poca adherencia de la capa de óxido. El material que presenta en la mayoría de los casos los más bajos valores es el recocido, esto se debe a la buena adherencia de la capa superficial y a que el material no presenta tantas imperfecciones superficiales.

Desde el punto de vista metalográfico las muestras normalizadas además de tener una estructura intermedia consistente en granular-laminar que no es la más factible para poderse deformar y en conjunto con las imperfecciones superficiales existentes en la misma, presentan segregados alrededor de los límites de grano, provocando que estas sean las más susceptibles de corroerse, por los mecanismos que

fueron reportados con anterioridad.

Las muestras templadas, debido a la rápida velocidad de enfriamiento son las que le confieren al material un tamaño de grano pequeñísimo, requerido para proporcionar la superplasticidad, a la aleación de zinalco. Estas presentan 7% intermedias, por lo que es conveniente establecer parámetros para abatir el deterioro ocasionado por la corrosión, ya que como se vio debido a la poca adherencia de la capa de óxido, al sujetarlas a periodos más largos de inmersión es probable que sean las más susceptibles de atacarse, por la disolución de los elementos metálicos, esto se confirmó por la técnica de absorción atómica en la que se presentan los valores más altos de disolución. Y al igual que en las probetas enfriadas en aire y horno presentan límites de grano y segregados, y por el enfriamiento tan brusco al que se sujetan se encuentran más tensionadas que las restantes.

Las muestras templadas presentan incongruencias en las fases microestructurales resultantes, ya que las probetas deformadas al 5% presentan diferencias en su estructura con respecto a las no deformadas y a las de 40%.

Según Villaseñor<sup>(24)</sup>, con este tipo de enfriamiento no se propicia una estructura martensítica, pero se contradice al indicar que es necesaria la formación de esta fase para estabilizar la aleación a temperatura ambiente. Y de acuerdo al diagrama de equilibrio Zn-Al, la transformación se

desplaza a la izquierda de tal punto, y la estructura resultante para este tipo de enfriamiento es una fase martensítica.

La estructura obtenida del enfriamiento en horno presenta las más bajas  $T_c$ , esto se debe a la transformación en equilibrio de las fases y a que se minimizan las tensiones internas provocadas por el tipo de enfriamiento aplicado.

Según Valdés, et. al, <sup>(20)</sup>, el adicionar Cu a la aleación es para suministrarle a la misma una mayor resistencia a la corrosión, evitando la corrosión intergranular, y también la precipitación de segundas fases y segregados alrededor de los límites de grano. Estas afirmaciones no concuerdan con las evidencias obtenidas, esto se confirma en la sección 4.6 de fotografías en donde se observan en todos los casos normalizado, templado y recocido límites de grano con segregados y en las probetas normalizadas hay precipitación de una fase que podría ser Zn, ya que la composición química de la aleación en el punto eutectoide se encuentra desplazado a la izquierda. Además de acuerdo al diagrama ternario <sup>(20)</sup> y al efecto que provoca el Cu en una aleación de Zn <sup>(21)</sup>, indican la presencia de una fase  $\epsilon$  que precipita en los límites de grano y que de acuerdo al tipo de enfriamiento aplicado pueden precipitar también dentro del límite de grano, corroborándose estos fenómenos en el trabajo realizado.



## **CAPITULO VI**

## **CONCLUSIONES**

## 6. CONCLUSIONES

- 1.- El tratamiento térmico y la deformación aplicada a la aleación influyen notablemente en la susceptibilidad de la misma a la corrosión.
- 2.- La resistencia a la corrosión en aleaciones de Zínico con composición eutécticoide se ve afectada por los esfuerzos generados durante los tratamientos térmicos más que por el tipo de estructura.
- 3.- Las velocidades de corrosión presentan un máximo en las probetas deformadas 5%, en los tres tipos de tratamientos térmicos.
- 4.- El tipo de ataque por corrosión encontrado en este estado es muy variado con un deterioro superficial grande, ya que se encontro corrosión general, localizado por picaduras y bajo tensión e intergranular.
- 5.- Se presenta un ataque preferencial sobre la fase rica en Zinc.

- 6.- La adición de Cu en esta aleación para evitar la corrosión intergranular, no soluciona este problema que como se observo aparece en todas las muestras.
- 7.- Los productos de corrosión son diversos y probablemente sean óxidos o hidróxicloruros, los cuales provocan cambios en el pH de valores ácidos a neutros.
- 8.- El temple de el material estudiado indica la formación de estructuras de tipo martensítico, no reportadas previamente en la literatura.

## **CAPITULO VII**

## **BIBLIOGRAFIA**

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Hernández B. Conducta de disolución anódica de una aleación Zn-Al (21)-Cu(2) en medios ácidos. México 1985.
- 2.- Guzmán Contreras J. Cinética de electrodisolución de una aleación Zn-Al-Cu en disoluciones ácidas. México 1986.
- 3.- Hernández L.S. Corrosión en un medio vapor-agua de la aleación eutécticoide Zn-Al con diferentes microestructuras. Folletos técnicos I.C.M. U.A.L.S.P. 1981.
- 4.- Vargas Martínez E. Corrosión de una aleación Zn-Al-Cu en soluciones neutras. México 1987.
- 5.- Ugalde Zepeda A. Corrosión Acuosa de Aleaciones Zn-Al. Tesis 1984.
- 6.- Negrete J. Propiedades Mecánicas de Aleaciones Zn-Al en la región rica en zinc. Tesis I.P.N. 1980
- 7.- Información privada Dr. Joan Genescá Llongueras.

- 8.- D.N. Willians, B.G. Koehl, W.E. Berry, E.S. Bartlett.  
The Corrosion Behavior of Zn-Al Alloy., Electrochem  
Technology, Vol. 118, No. 10, 1971, págs. 1684-1688.
- 9.- K.N. Melton and J.W. Edington. Effect of increasing  
aluminum content on the boiling corrosion resistance of  
superplastic Zn-Al alloys. Corrosion Nace Technical  
Note, 1974 pág. 146.
- 10.- Ferran E. M. Metallurgia, 1973 Vol. 29, No. 182. Rio de  
Janeiro, Brasil. págs. 25-29.
- 11.- Dollar L. David, Clum J.A. and Miller R.E. Boiling  
water corrosion of superplastic Al-Zn alloys with  
selected ternary additins, Corrosion Nace. 1972,  
pág-276.
- 12.- Ugalde A y Torres G. Resistencia a la corrosión acuosa  
e influencia de la microestructura en cuatro aleaciones  
Zn-Al, IV Encuentro de Investigación Metalúrgica, 1982,  
Saltillo, México.
- 13.- M.I. Zilbverfarb, S.N. Alekseev, A.G. Grishko, and  
Yu.N. Strugova. Corrosion Resistance of Zinc-Aluminum  
coatings, produced from a melt, Zashchita Metallov vol.  
6, No. 5 1970, págs. 621-622.

- 14.- Hoar T.P. J. Electrochem Soc. 1970. pag. 117.
- 15.- Keyser A. Carl. Ciencia de Materiales para Ingeniería. Limusa.
- 16.- Presnyakov, A.A.; Gorban, Yu. A.; Chervyakova, V.V. Zhur, Fiz. Khim., 1961, Vol 35, No. 6, pag. 1289.
- 17.- Galvella R. José, "Corrosión", Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, 1980.
- 18.- West M. Jhon, Corrosión y Oxidación Fundamentos. Departamento de metalurgia, Universidad de Sheffield.
- 19.- Gonzalez Fernández J.A. Teoría y práctica de la lucha contra la Corrosión. Consejo superior de Investigaciones Científicas. Centro de Investigaciones Metalúrgicas. 1984.
- 20.- Negrete J, L Valdés y G Torres-Villaseñor, Metall Trans (1983). 14a, 1931.
- 21.- Cid, O, Efectos del Cu y del Mg en la transformación eutectoide del sistema Al-Zn, Tesis De Maestría (ESF y M del IPN, Depto Ciencia de Materiales, 1986).

- 22.- Edington W. Jeff, Microstructural Aspects of Superplasticity, Metallurgical Transactions A. Vol 13A, Mayo 1982. pág. 703.
- 23.- Rosenhain, N, JL Hauhton y KE Bingham, J Inst of Metals (1920) 23, 261.
- 24.- Mc Lean, D, Met Sci J (1970) 4, 144
- 25.- Torres V.G, Superplasticidad y Superelasticidad en aleaciones metálicas, Ciencia (1982), págs. 33, 135-144.
- 26.- Valdez, L, I Estrada, J Negrete y G Torres Villaseñor, Memorias del VII Congreso ANIAC (1981) págs. 259-262.
- 27.- Ashby, M.F, y R Verrall, Acta Met (1973) 21,149.
- 28.- Fu-We Ling and David E. Laughlin, The Kinetics of Transformation in Zn-Al Superplastic alloys. Metallurgical Transactions A. Vol. 10A, July 1979-921.
- 29.- Valdez L, Estrada I, Negrete J, Torres G, Efectos del Cu en la Estructura y Propiedades Mecánicas de la Aleación Superplástica Zn-22% Al. VII Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, Oaxaca, México 1981.



- 30.- By L. A. Willey, Al-Cu-Zn (Aluminum-Copper-Zinc).  
Metals Handbook, Metallography, structures and phase  
diagrams. Vol. 8., 8th. edition. American Society for  
Metals. págs. 390-391.
- 31.- By W. Showak and S.R. Dunbar. Microstructure of Zinc  
and Zinc alloys. Metals Handbook, Atlas de  
Microstructure. Vol. 7., 8th. edition. American Society  
for Metals. pág. 335.
- 32.- Evans, Ulick R; Metallic Corrosion, Passivity and  
Protection, 2nd. Ed, E. Arnold and Son, 1946.  
pág. 660-680.
- 33.- Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic  
Phases. JCPDS, 1980. Vol I-IV.
- 34.- Powder Diffraction File Search Manual. Hanawalt Method  
Inorganic. JCPDS, 1981. Vol. I-IV.
- 35.- Powder Diffraction File Alphabetical Index (Chemical  
and mineral name). JCPDS, 1988 Y 1989.