

00378



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“LA INFLUENCIA DEL MEDIO SALINO EN LA
DEFORMACIÓN SUPERPLÁSTICA DEL ZINALCO®”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES

P R E S E N T A :
ING. JORGE ANTONIO LLANES BRICEÑO

TUTOR: DR. GABRIEL TORRES VILLASEÑOR



MÉXICO, D.F..

2005

m344678



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

A mi familia

**Ana Rosa, Ceci y Omar, por el apoyo moral
brindado en la vida;**

**Lorena y Alan, por ayudarme a descubrir un nuevo sentido
de esta vida y estar contentos de compartirla conmigo;**

**Don Abraham, Laurita, Victor, Arturo y Tatis, por compartir
con nosotros las alegrías de esta nueva etapa;**

**Abuelita y Titita, por habernos dado la oportunidad de llevar
una vida tranquila.**

AGRADECIMIENTOS

Especialmente al **Dr. Gabriel Torres Villaseñor** por el apoyo otorgado a lo largo de los estudios de la maestría, le agradezco su amistad y la confianza brindada pero sobre todo la paciencia tenida para con su servidor en el desarrollo y dirección del presente trabajo.

A mi comité tutorial **Dr. Gabriel Torres Villaseñor, Dr. Jorge Antonio Montemayor Aldrete y Dr. Arturo Barba Pingarrón** por los consejos y apoyos brindados a lo largo de los estudios de maestría así como por su amistad.

A los Honorables Miembros del Jurado **Dr. Gabriel Torres Villaseñor, Dr. Julio Juárez Islas, Dr. Juan Genescá Llongueras, Dr. José Reyes Gasga y M.I. José Javier Cervantes Cabello** quienes tuvieron a bien revisar el presente y a quienes les agradezco las observaciones, el tiempo y las atenciones brindadas.

A todos los **miembros académicos y administrativos del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM)** por haberme permitido el llevar a cabo la presente investigación y muy en especial a:

A mis compañeros: **Alejandra, Nelly, Adriana, Ariel, Alberto, Jacinto, Hector** y todos aquellos con los que formamos grupos de trabajo, por su compañía consejos y asesorías; particularmente a **Said** por sus comentarios y apoyos incondicionales.

A los Doctores **Cristina Piña, Mirna Estrada, Ma. Elena Villafuerte, Raúl Reyes, Raúl Valenzuela, Ricardo Vera, Enrique Sansores, Gonzalo González, Julio Juárez, Guillermo Pulos** y todos aquellos que se escapan a mi memoria, por todo el apoyo recibido a lo largo de mis estudios e investigaciones.

A la **M. en C. Leticia Baños, Dr. Alfredo Maciel, Dr. José Mendoza, Sr. Carlos Flores y Sr. Caballero** por sus asesorías, tiempo y servicios prestados.

A los compañeros de pruebas mecánicas de la Facultad de Ingeniería particularmente a **M. en I. Armando Ortiz, Ing. Ubaldo Márquez e Ing. Adolfo Altamirano** por las facilidades prestadas en dicho laboratorio.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al Sistema Nacional de Investigadores y a la Dirección General de Estudios de Posgrado (UNAM)** por el **apoyo económico** recibido para los estudios de maestría.

Por último quiero agradecer al **Comité Académico** que tuvo a bien el autorizar la extensión de beca así como la presentación de examen y a Todas aquellas personas que apoyaron moral y físicamente mi rehabilitación, **MUCHAS GRACIAS.**

PRÓLOGO

De acuerdo a nuestro punto de vista en cuanto a desarrollos científicos y tecnológicos del país se refiere los trabajos deberían de estar enfocados a los requerimientos de la industria nacional para que los resultados puedan ser comercializados o al menos sean lucrativos. Desafortunadamente en México los centros de investigación apenas se empiezan a vincular con los medios productivos por lo que muchos desarrollos tecnológicos no han sido transferidos a la industria y peor aún, algunos han sido saboteados por la misma. Debido a que el Zinalco® ha tenido esta historia es que me permito dedicarle unas cuartillas a la historia del mismo (apéndice 3), su desarrollo, las vicisitudes que ha pasado al quererse comercializar, las empresas e instituciones involucradas y las posibilidades con las que se cuenta hasta el día de hoy para sacarlo adelante. Si bien el presente es un trabajo de investigación científica consideramos importante el contar lo que ha sucedido con el material ya que se puede tomar de experiencia para futuros desarrollos.

INDICE

Introducción	1
Capitulo 1 EL ZINALCO	
1.1 Sus Propiedades	3
1.2 Corrosión	5
1.2.1 Generalidades	5
1.2.2 Antecedentes específicos	10
Capítulo 2 SUPERPLASTICIDAD	
2.1 Introducción	14
2.2 Generalidades	14
2.3 Fenomenología	16
2.4 Los Nuevos Conceptos	17
2.5 Breve Análisis de los Modelos Superplásticos	19
2.6 Los Nuevos Métodos Experimentales	21
2.6.1 Medidas de Cavitación Local y Global	21
2.6.2 Mapeo del Flujo Granular	22
Capítulo 3 Desarrollo Experimental	
3.1 La Aleación	24
3.2 El Laminado	24
3.2.1 Preparado del Lingote	24
3.2.2 La Temperatura de laminado	25

3.2.3 La Velocidad de Laminado	25
3.2.4 La Obtención de Lámina Superplástica	25
3.3 Las Pruebas de Tensión	27
3.3.1 Diseño y Fabricación de Aditamentos	27
3.3.2 Parámetros de las Prueba	29
3.3.3 Realización de Pruebas	30
3.3.4 Resultados de las Pruebas	30
3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido	
3.3.5.1 Las Pruebas a Rapidez Alta ($\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-1} \text{ seg}^{-1}$)	36
3.3.5.2 Las Pruebas a Rapidez Media ($\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$)	42
3.3.5.3 Las Pruebas a Rapidez Baja ($\dot{\epsilon}=1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$)	48
3.3.6 Microanálisis	56
3.3.7 Rayos X	61
Capítulo 4 Análisis	64
Conclusiones	71
Apéndice 1 Comparación de Propiedades Mecánicas	72
Apéndice 2 Composición del Agua de Mar	73
Apéndice 3 El Zinalco y Su Historia	74
Citas y Referencias	79

INTRODUCCION

El presente trabajo forma parte de un proyecto más general que pretende determinar las posibles aplicaciones del Zinalco® mar adentro (proyecto CONACyT NC 204) y tiene como **objetivo** *el analizar la respuesta del material en pruebas de tracción al estar dentro de agua de mar para determinar sus oportunidades de aplicación en piezas estructurales, arquitectónicas, herramientas antichispa, etc...*, partiendo de la **hipótesis** de que la corrosión sufrida por el material en medio salino favorece la deformación superplástica.

Para el desarrollo experimental se utilizó lámina superplástica obtenida a partir de elementos de grado comercial, de hecho se trabajó con una aleación proporcionada por industriales del interior de la República interesados en la comercialización de la aleación. El proceso termomecánico se realizó en el laboratorio para tener la certeza de que se obtuvo una estructura de grano fino apropiada para superplasticidad. Se trabajó con agua de mar natural obtenida en la costa pues se consideró que se acerca más a las condiciones reales a las que se sometería el material en el proyecto antes mencionado.

Se presenta una novedad en cuanto a los estudios de superplasticidad se refiere ya que al realizar la investigación documental se comprobó que el realizar pruebas de tensión en donde las probetas estuvieran sumergidas en agua de mar es una idea novedosa y no hay antecedente alguno al respecto, por lo que la presente investigación será la base para escribir una publicación primaria aceptable en revistas internacionales.

A lo largo del desarrollo de este proyecto se pudo comprobar que el acercar lo más posible a la realidad los experimentos que se realizan permite obtener resultados aplicables en la industria directamente, por otro lado el simplificar los experimentos con diferentes idealizaciones facilita el trabajo experimental al tiempo que homologa los trabajos científicos en todo el mundo pero dando resultados demasiado ideales. Se aprendió entonces que el definir la orientación y el objetivo de la investigación es lo más importante, ¿se quiere investigar algo para una aplicación real inmediata? se deben aproximar lo más posible las condiciones reales; ¿se hace investigación para averiguar la verdad última de un fenómeno específico que permita hacer ciencia básica? hay que

idealizar lo mas posible los experimentos; como se ve a lo largo del presente las diferencias son considerables e incluso pueden orillar a tener errores en cuanto a las aplicaciones reales de un producto o proceso se refiere.

Por último, los resultados de otras investigaciones [1] difieren de los resultados obtenidos en cuanto a propiedades superplásticas del zinalco a temperatura ambiente se refiere, debido a que las condiciones de ensayo fueron diferentes.

1 EL ZINALCO®

1.1 Sus Propiedades

“El Zinalco es básicamente el eutectoide zinc-aluminio modificado con cobre y con adiciones de magnesio o cadmio, que permiten graduar sus propiedades dependiendo de la aplicación a la que se le destine. [2]

Las propiedades físicas de las aleaciones Zinalco® con la estructura de fundición se presentan en la tabla 1, *(las mecánicas se resumen en el apéndice 1 - página 74- en donde además se comparan con las de otros materiales)* .

Tabla 1. Propiedades del Zinalco

Propiedades Físicas

Densidad	5.4 gr/cm³
Intervalo de fusión	421-482 °C
Conductividad eléctrica y térmica	38% de la del Cu
Coefficiente de expansión térmica	26 µm/m, grado K
Color	blanco grisáceo

Los tratamientos térmicos cambian las fases que se forman durante la solidificación, ya que éstas no son las fases estables. Un revenido, por debajo de la temperatura eutectoide seguido de un enfriamiento rápido en agua aumenta la

resistencia a la tracción hasta los 500 MPa. Un tratamiento de homogeneización arriba de la temperatura eutectoide seguido de un enfriamiento lento nos proporciona mayor ductilidad y mayor resistencia a la fluencia lenta...

Las propiedades del Zinalco lo hacen susceptible a sustituir algunos usos del latón, del fierro, del bronce y aún del aluminio. El bajo punto de fusión de la aleación resulta en un ahorro de energía, el Zinalco puede ser fundido dos veces más rápido que el aluminio y tres más que el bronce. La densidad es 22% menor que la del zamak y 37 % menor que la del fierro, por lo cual el rendimiento en piezas por kilogramo obtenido es mayor. Aunque pesa el doble que el aluminio su resistencia mecánica es también cercana al doble, por lo que, utilizando diseños con pared más delgada, podríamos obtener resistencias y peso semejantes a las piezas fundidas en aluminio y por supuesto a un menor costo. Las propiedades mecánicas del Zinalco I son muy sensibles a la temperatura, por lo que no se recomienda para usos arriba de los 90 °C, en cambio las propiedades del Zinalco II son más estables y permiten el uso de la aleación hasta los 130 °C. Su dureza es superior a la de las aleaciones de aluminio y de cobre y es ligeramente menor a las de fierro maleable de fundición.” [2]

De acuerdo con Torres, Negrete y Valdez [3] “Las propiedades mecánicas del Zinalco, están íntimamente ligadas a su microestructura, esto es, al arreglo microscópico que pueden tomar las fases que componen la aleación; estas fases son primordialmente una solución sólida de (Al-Zn) denominada fase α y una solución sólida de (Zn-Al) llamada fase β . Cuando la aleación es enfriada lentamente desde arriba de la temperatura eutectoide (275 °C), las fases α y β se arreglan en una estructura laminar semejante a la estructura de perlita en los aceros; si por el contrario el enfriamiento es rápido, como es el caso de un enfriamiento rápido en agua, la estructura resultante está compuesta por granos ultra finos de aproximadamente 1 μm de diámetro. Esta estructura se origina por una descomposición espinodal de la fase de alta temperatura (fase γ)”.

Una propiedad interesante del Zinalco® (ver sección 1.2) es su resistencia a la corrosión ya que ésta es mayor que la de los productos galvanizados, además se puede pintar y acepta recubrimientos protectores desde el anodizado e inmersión en baños de

cromato hasta el electrodepósito de cobre, níquel o cromo, así como el niquelado químico. En este sentido el Zinalco II presenta mayor resistencia a la corrosión que el Zinalco I. La dureza y la resistencia a la corrosión son mejores que el aluminio 380.

Otra propiedad de este material es su facilidad para el soldeo, ya sea por el proceso de punteo eléctrico, soldadura por aporte o por fusión [4], es decir que se puede unir con él mismo, o con otras aleaciones base zinc mediante métodos similares a los utilizados al usar la soldadura plomo-estaño (en este caso la soldadura es Cd-Zn). Una ventaja de esta soldadura es que se difunde a la aleación con lo que se obtiene una unión de alta resistencia aunque la soldadura sea blanda [5], al respecto otro estudio plantea que “incluso existe la posibilidad de diseñar equipos manuales que sustituyan a las remachadoras pues se requiere una potencia relativamente baja,” [6].

En cuanto a pruebas de maquinado rápido se sabe que su respuesta es excelente, muy parecida a la del latón (Cu-33Zn-3.2Pb)[7].

1.2 Corrosión

Los estudios sobre corrosión del Zinalco® son relativamente escasos, en un inicio la resistencia a la corrosión de este material se extrapoló de los resultados de la aleación base que le dio origen, a saber la Zn-22%Al, por lo que se presenta una síntesis de dichos estudios, también se presenta lo que se a llevado a cabo en Zinalco®.

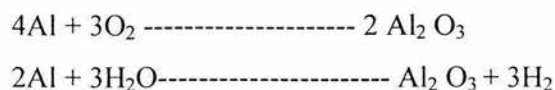
1.2.1 Generalidades

En (1976) Dollar, Clum y Miller presentaron un artículo, en donde se estudiaba el efecto de la resistencia a la corrosión en agua hirviendo, de las aleaciones superplásticas Zn-Al adicionadas con aleantes ternarios [8]. De estos resultados se puede inferir que el Zinalco® tendrá una resistencia a la corrosión intergranular (provocada por agua hirviendo y/o vapor de agua) considerable.

De acuerdo con estudios de Hernandez, Ugalde y Torres las aleaciones con composición eutectoide (Zn-Al) presentan una buena resistencia a la corrosión de vapor de agua [9]; Otros estudios de Hernández y Torres [10] determinaron que ocurre corrosión preferencial en la fase rica en Zn (fase β) y describen la distribución y morfología de los productos de corrosión, concluyendo que: Los productos de corrosión de la aleación eutectoide Zn-22% Al, expuesta a un medio ambiente vapor/agua, son de dos tipos: un óxido de crecimiento continuo que se desarrolla preferencialmente sobre la fase rica en Zn; y un óxido compacto derivado de un proceso de disolución – precipitación que puede afectar ambas fases. Estos productos de corrosión son opacos. La estructura superplástica fue la que mostró la mayor susceptibilidad a la corrosión, por presentar la mayor área de exposición de ambas fases. No se encontraron indicios de corrosión intergranular en ninguna de las microestructuras [11].

Estudios más completos, debidos a Ugalde y Torres-Villaseñor presentan un estudio de la resistencia a la corrosión acuosa e influencia de la microestructura en cuatro aleaciones Zn-Al, concluyen que para estas aleaciones la deformación aumenta la rapidez de corrosión, además dejan en claro que la microestructura perlítica es la que menor corrosión presenta seguida de la de grano fino y después la de fundición [12]. Otra investigación (1984) corrobora lo anterior y además con la realización de estudios de la capa de productos de la corrosión mediante espectrometría Auger en combinación con espectroscopia fotoeléctrica de rayos-X se determina que tanto el aluminio como el zinc se oxidaron y que en la superficie del óxido hay una concentración de Al y oxígeno mayor que de Zn [13].

Se sabe que el aluminio tiene un potencial electroquímico de -1.67 v respecto al electrodo de hidrógeno, y debido a que la película de óxido que se forma es impermeable y sumamente protectora es resistente al ataque de agentes atmosféricos y muchos medios químicos. Este óxido, mejor conocido como alúmina ($Al_2 O_3$) se puede producir por contacto con oxígeno o con agua (en donde se libera hidrógeno) según las reacciones:



En medios oxidantes esta película permanece intacta y es debido a la presencia de la misma que muchas reacciones termodinámicamente posibles se presentan en mínimo grado; en soluciones no oxidantes (ácido clorhídrico p.ej.) reacciona libremente. También está reportado que tanto el ácido clorhídrico (HCl) como el ácido sulfúrico (H₂SO₄) reaccionan con el aluminio y que esto se incrementa con la temperatura, por su parte los hidróxidos de sodio (NaOH) y de potasio (KOH) reaccionan fácilmente con el aluminio formando aluminatos debido a su carácter anfótero [14].

Por su parte el zinc tiene un potencial normal de oxidación de -0.76 v, y protege al aluminio en medios ácidos y neutros o cuando la capa de óxido está bien formada; mientras que en medios con pH mayor a 7 se invierten sus características y el zinc acelera la corrosión del aluminio. Al respecto se ha reportado que: En la mayoría de las aguas naturales, en soluciones diluidas y neutras de sal y en soluciones débilmente ácidas, se advierte que el zinc es anódico respecto al aluminio pero en soluciones fuertemente alcalinas ocurre lo contrario[15].

Los dos elementos son anfóteros y altamente reactivos tanto hacia el lado ácido como alcalino; el máximo de vida ocurre cuando las soluciones a las que están expuestos se acercan a la neutralidad y disminuye considerablemente cuando se aumenta o disminuye el pH.

Otro parámetro a considerar es el tamaño de grano, pues la corrosión localizada entre ellos provoca agrietamiento, esto se debe a que en las fases ricas en aluminio, el zinc funde en los límites de grano haciéndolos anódicos con respecto al grano interior; si el tamaño de grano se incrementa, el área para deslizamiento se reduce y la susceptibilidad al ataque también se reduce; así el ataque corrosivo se debe a la presencia en el límite de grano de regiones ricas en zinc. Se debe tener en cuenta que esto se reduce considerablemente con la adición de cobre en la aleación, tal como se mencionó al principio del presente capítulo, y que por su naturaleza los límites de grano son regiones activas debido a que los átomos desordenados deben ser atacados más fácilmente que aquellos dispuestos regularmente en la red (como en otros defectos o sublímites de grano, planos de macla, etc..).

Para 1984 se presenta el primer estudio sobre corrosión con la aleación Zn-21%Al-2%Cu, este fue un estudio sobre la oxidación térmica de dicha aleación (que más adelante tomaría el nombre de Zinalco), se estudiaron muestras deformadas un 90% en oxidación térmica a 300 °C con diferentes tiempos (de 5 minutos a 70 hrs.) y dos de ellas (2 y 4 hrs.) se expusieron a la atmósfera del sur de la ciudad de México, de este estudio dos conclusiones interesan, a saber : a)“El manchado que se presenta en la superficie oxidada, en su posterior exposición atmosférica, parece ser debido a la formación de hidróxidos” y b)“Los hidróxidos formados son solubles, en precipitaciones atmosféricas ácidas” [16].

En enero de 1990 J.Lara y J.Genescá presentan un estudio del mecanismo y de la cinética de corrosión de la aleación Zn -22Al-1Cu en soluciones de NaCl, en el cual concluyen que los iones Cl⁻ no influyen en el proceso de corrosión del Zn [17]. Para finales de ese mismo año J. Genescá y J. Uruchurtu [18,19] concluyen a partir de los resultados electroquímicos del comportamiento corrosivo de la aleación Zn -Al-Cu en soluciones de cloruro de sodio, que aunque la capa superficial de oxido de aluminio formada al aire es una barrera más eficiente para la difusión de oxígeno es tan delgada que desaparece al incrementarse el tiempo de exposición por lo que “la resistencia a la corrosión de la aleación parece depender de los efectos de barrera de la capa de productos de la corrosión” [18,19]. En 1994 J. Genescá y L. Cota-Araiza [20] realizan un estudio Auger de los productos de la corrosión formados en la aleación Zinalco® en una atmósfera marina simulada, los estudios fueron consistentes con los anteriores y concluyen que en cuanto se forma la capa de Al₂ O₃, pueden formarse óxidos de zinc (ZnO) si se dispone de mayores potenciales anódicos y que los iones de cloro son los responsables del ataque localizado de la capa de Al₂ O₃ la cual induce la precipitación de un hidróxido clorado básico [20].

También se llevaron a cabo estudios comparativos de la resistencia a la corrosión entre el Zinalco® y acero galvanizado; Los estudios de Grovas, Pérez y Genescá [21] indican que la rapidez de corrosión (en agua de mar) del Zinalco® es menor (casi 1/2) de la del acero galvanizado; los de Hernández, Hernández y Anguiano [22] concluyen que la resistencia a la corrosión atmosférica del Zinalco® es menor que la del acero galvanizado.

Hernández, Hernández y Anguiano [22] estudiaron el comportamiento del Zinalco® pintado tanto en pruebas de campo como en pruebas de corrosión acelerada. De dichos estudios se concluye que: a) el pintado de Zinalco® se lleva a cabo sin problemas mediante sistemas recomendados para acero galvanizado y aún aquellos utilizados para pintar acero al carbón, b) no es necesario el uso de cubiertas químicas ni limpieza abrasiva antes de pintarlo, c) en general el material protegido con la pintura base poliuretano es la que mejores propiedades exhibe (exceptuando cuando la aplicación se realiza en atmósferas húmedas con dióxido de sulfuro)[23].

En 1999 se estudia la resistencia de una aleación superplástica Zn-21Al-2Cu deformada en medio salino [24], se obtienen resultados que indican que el ambiente salino incrementa la deformación máxima obtenida de 38 % a 59 % al tiempo que reduce su resistencia de 370 MPa a 248 MPa, y se plantea que: Es posible que algún cloruro se introduzca en las fronteras de grano y produzca el debilitamiento de las mismas y facilite a la vez el resbalamiento de las fronteras de grano [25]. Estos resultados son los que motivan el presente estudio.

Es sabido que la corrosión de aleaciones puede clasificarse en:

- a) cambios en la cinética de disolución anódica .
- b) efectos sobre la formación de pilas de acción local.
- c) cambios en el ataque del límite de grano y causa de fenómenos de segregación y tratamientos térmicos.

En aleaciones el componente de mayor actividad tenderá a disolverse más rápidamente que el menos activo; sin embargo deben tenerse en cuenta condiciones de potencial de hidrógeno, o medio de exposición y si alguno de ellos al ser constituyente de una de las fases presentes, forma óxido u óxidos altamente protectores. Para aleaciones muy heterogéneas, el efecto corrosivo dependerá en gran parte de las áreas relativas de las fases expuestas. Una fase activa al encontrarse finamente dispersa en una matriz menos activa, se disolverá y el ataque generalizado estará determinado por la matriz menos activa. [26]

1.2.2 Antecedentes específicos

1) Se sabe que en la aleación Zn-21Al la estructura superplástica (de grano fino) se corroe más rápido que la perlítica, “la fase brillante rica en Zn se corroe de manera preferencial después de 60 minutos de exposición al vapor de agua,... la muestra de grano fino alcanza a formar una capa que cubre uniformemente la fase oscura rica en Al a los 240 minutos de exposición al vapor de agua.”[27].

2) Respecto la aleación Zn-22Al expuestas al vapor de agua: “la fase β rica en Zn presentó una costra de oxidación más gruesa que la fase α rica en aluminio. En todos los casos se observó la tendencia a formar una capa homogénea en la superficie a través de la “soldadura” del óxido mas grueso”, además, todas las curvas de oxidación tienen un comportamiento parabólico, “ lo que implica que el material desarrolle una protección que impide la continua oxidación del material”[28].

3) Después se concluyó que: “Los productos de corrosión de la aleación eutectoide Zn-22%Al expuesta a un medio de vapor de agua, son de dos tipos: un óxido de crecimiento continuo que se desarrolla preferencialmente sobre la fase rica en Zn y un óxido compacto derivado de un proceso de disolución-precipitación que puede afectar a ambas fases” [29]. Este es un punto de mucho interés para el presente trabajo y se tratará con mas detalle el concepto de formación de óxidos compactos.

4) Para aleaciones Zn-Al en soluciones acuosas se ha reportado: “Debido a que se forman por enfriamiento una mezcla de soluciones sólidas α y β , no se puede suponer un ataque que involucre a solo una solución sólida, sino que son de esperarse ataques localizados de la mezcla debido a la formación de pares galvánicos” [30].

5) Se tiene claro que el agregar cobre en el sistema Zn-Al aumenta la resistencia de la aleación a la corrosión intergranular por vapor de agua [31] y por otro lado “la adición de cobre en pequeñas cantidades entra en solución sólida en ambas fases (β y α)” [32]

6) “El manchado que se presenta en la superficie oxidada al ser expuesta al agua (de lluvia del D.F.) parece ser debido a la formación de hidróxidos, los cuales son solubles

en precipitaciones atmosféricas ácidas.” [33], se considera entonces que dichos hidróxidos son solubles en el agua de mar.

7) La caracterización de los productos de corrosión formados sobre una aleación Zn-22Al-1Cu en soluciones acuosas de cloruro de sodio fueron estudiados anteriormente, poniéndose de manifiesto la formación de una película superficial delgada de Al_2O_3 y de productos de corrosión voluminosos de Zn, fundamentalmente óxidos, hidróxidos e hidroxidocloruros“, [34].

8) Pero se va más allá, estudios posteriores mostraron que “Inmediatamente después del pulido se forma una capa de $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ formada al aire. La presencia de O_2 lleva al metal a un potencial más anódico y ZnO puede ser formado en la superficie. Cuando el Zinalco es inmerso en una solución acuosa de NaCl, la disolución de la superficie toma lugar en algunas partes localizadas, en ellas el zinc se disuelve y compuestos coloidales primarios de zinc pueden precipitar por etapas. Es posible que los coloides primarios cambien a otros compuestos de zinc con el tiempo de exposición,” [35], (esos tiempos de exposición son de días por lo que se puede aplicar a las pruebas a rapidez media - $\times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ - y lenta - $\times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ - del presente trabajo). Es evidente entonces que esos “otros” compuestos deben de formarse a lo largo de las pruebas e incluso se sabe que en “el correspondiente análisis de los productos de la disolución anódica señalan la presencia de una especie que absorbe aproximadamente a 200 nm, que podría corresponder al ion $HZnO_2$, formado a partir del $Zn(OH)_2$ disuelto”[36].

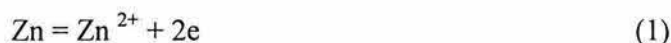
9) Respecto del efecto de los iones de cloro presentes en la solución acuosa de NaCl: “Los iones cloruro son los responsables de un ataque localizado en la película de Al_2O_3 , lo cual induce la precipitación de hidróxidos de cloro básicos, de éstos el $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ ha sido identificado y parece juega un papel muy importante en la corrosión de las aleaciones Zn-Al en ambientes que contienen cloro, además el aluminio solo se ha encontrado en las capas mas internas de los productos de corrosión”[37]

10) Por último es importante señalar que en soluciones acuosas de NaCl hay reportes en el sentido de “es posible que algo de cloro se introduzca en las fronteras de grano, produciendo debilidad en ellas y facilitando el deslizamiento por frontera de grano, reduciendo el esfuerzo e incrementando la ductilidad.....”[38].

Para terminar de presentar las bases que se están considerando se debe plantear tanto la formación del óxido compacto mencionado como aquellas reacciones que se han reportado que tienen lugar al corroerse Zinalco® en soluciones tanto de NaCl como de agua de mar sintética, al respecto del óxido compacto desde los 80's se tiene en claro que:

“La formación del óxido compacto se debe a la precipitación conjunta de plaquitas de ZnO ó Zn(OH)₂, paralelas a la superficie anódica sobre el óxido en forma de red subyacente. Las condiciones estáticas de la gota de agua favorecen esta precipitación. Una vez que los cationes metálicos han pasado al líquido, el paso de precipitación depende del grado de saturación de esos iones en la capa de electrolito inmediatamente sobre el área anódica. Si hay un gran número de iones disueltos puede incluso desarrollarse una red tridimensional. [39].

El proceso electroquímico de disolución metálica, anterior al de precipitación, consta de dos reacciones que se desarrollan paralelamente. La reacción anódica de disolución:



Y la reacción catódica de reducción de oxígeno:



Los productos de ambas reacciones seguramente se unirán para formar una capa compacta de Zn(OH)₂, de acuerdo con:



Este óxido compacto no se extiende ampliamente sobre la superficie, sino que lo encontramos solo en ciertas regiones que debemos asociar a lugares de mayor

disolución, como inclusiones ó poros. Asimismo, el ataque por disolución metálica puede también presentarse para la fase rica en aluminio” [40].

Esto resulta de mucho interés para el presente estudio pues si bien no se trabaja con gotas de agua si se tienen sumergidas en agua de mar las probetas por lo que los conceptos descritos en los párrafos inmediatos anteriores son aplicables al presente estudio; otras reacciones se han publicado [41], son de interés la formación de óxidos, de productos de corrosión y los productos de la combinación de óxidos e hidróxidos:

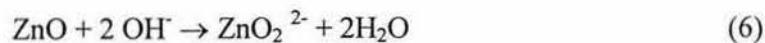
La reacción de oxidación de Zn :



Productos de corrosión :



Óxidos e hidróxidos :



Por último es importante considerar que un óxido al crecer está sometido a esfuerzo debido a que no son iguales los volúmenes del óxido y del metal a partir del cual se forma, esto puede presentar esfuerzos de tensión y/o compresión y si son lo suficientemente altos como para producir un agrietamiento la protección bajará considerablemente, dicho crecimiento dependerá entonces de la estructura defectuosa que resulte. Hay que mencionar que el óxido de zinc (ZnO) normalmente está constituido por un exceso de cationes intersticiales (mayor que el estequiométrico) y al igual que la alúmina (Al_2O_3) viene siendo un semiconductor tipo n, la alúmina por su parte presenta déficit de oxígeno, vacantes aniónicas y resulta sumamente impermeable a los cationes de zinc [42]

2 Superplasticidad

2.1 Introducción

La superplasticidad es un fenómeno reportado desde 1912 y estudiado internacionalmente de forma consistente desde 1962, la historia y los requerimientos básicos han sido tratados por numerosos autores [43,44,45,46,47] un buen resumen en español fue presentado por J.A. Llanes [48]. En el presente capítulo se plantea un breve análisis de los estudios, teorías y modelos desarrollados a lo largo del siglo XX con el fin de brindar una imagen global del fenómeno.

2.2 Generalidades

Hoy en día la superplasticidad se define como *la habilidad de ciertos materiales policristalinos de presentar, de manera isotrópica, deformaciones en tensión muy grandes antes de ocurrir su fractura*[49], si bien en un inicio los únicos materiales superplásticos eran metales hoy en día el fenómeno se presenta en cerámicos, compuestos, materiales nanocristalinos e incluso compuestos intermetálicos. Es regla general que el tamaño de grano oscile entre 1 y 10 micrómetros en los metales e inferiores para el resto. Este fenómeno es controlado por procesos difusivos por lo que se requiere una temperatura del orden del 0.5 de la temperatura de fusión en escala absoluta y es altamente dependiente de la rapidez de deformación, normalmente esta rapidez varía entre $\times 10^{-5}$ y $\times 10^{-1}$ seg.^{-1} y para el caso de los metales presenta una relación sinusoidal con respecto al esfuerzo de flujo lo cual para facilitar su estudio permite dividir dicha relación en tres regiones como se ilustra en la figura 1.

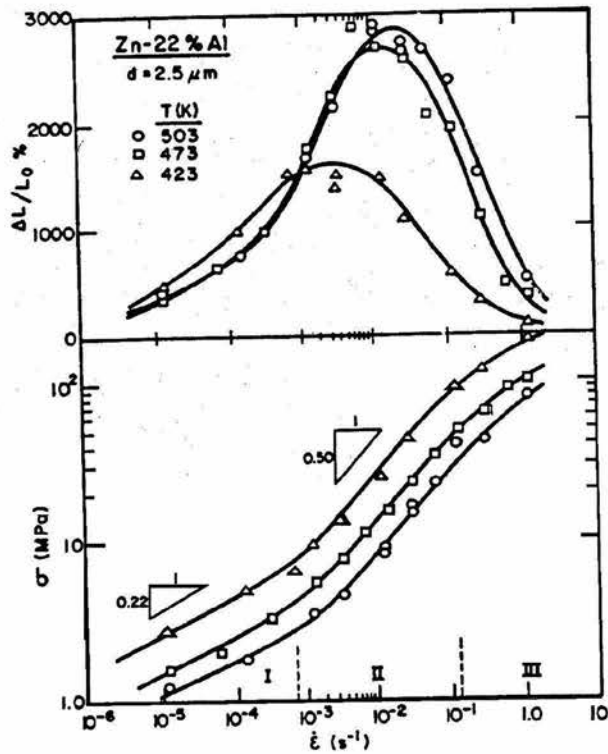


Figura 1.- Gráfica de $\dot{\epsilon}$ vs. σ en escala logarítmica y dividida en tres

Partes (I,II,III), arriba $\dot{\epsilon}$ vs. ϵ ($\dot{\epsilon}$ mantiene la escala logarítmica)

Por conveniencia la gráfica $\dot{\epsilon}$ vs σ se divide en tres partes, a las regiones I y III les corresponde valores muy pequeños (< 0.3) del índice de sensibilidad a la rapidez de deformación (“m”) lo cual indica que a velocidades muy bajas o muy altas el material no va a presentar las propiedades buscadas. Por otro lado la región II presenta unos valores de m mayores o iguales a 0.3 y corresponde a la región superplástica, las rapidezces de deformación correspondientes permiten obtener altos porcentajes de deformación tal como se ilustra en la gráfica superior de la misma figura ($\dot{\epsilon}$ vs. ϵ). Obviamente entre mayor sea el valor de m mayor será la deformación máxima y menor el esfuerzo máximo. En la figura también se aprecia la influencia de la temperatura sobre el esfuerzo de flujo y sobre la rapidez de deformación, cabe mencionar que una influencia similar se tiene cuando reducimos el tamaño de grano [50].

2.3 Fenomenología

La ecuación que normalmente se utiliza para describir este comportamiento es:

$$\sigma = k * \dot{\epsilon}^m$$

Donde:

σ = esfuerzo de flujo

k = cte., que depende del tamaño de grano, de la temperatura y de los defectos de la estructura de la muestra.

$\dot{\epsilon}$ = rapidez de deformación

m = índice de sensibilidad a la rapidez de deformación.

El valor de m describe la capacidad del material a no formar un cuello y es un criterio para medir la superplasticidad del material, tiene varias formas de medirse [51] pero es común que se obtenga geoméricamente de la pendiente de la gráfica experimental $\log \sigma$ vs $\log \dot{\epsilon}$. La rapidez de deformación ($\dot{\epsilon}$) se representa, bajo condiciones de flujo en estado estacionario, por la siguiente relación semi fenomenológica [52]:

$$\dot{\epsilon} = (ADGb/kT) * (b/d)^p * (\sigma/G)^n$$

Donde:

$\dot{\epsilon}$ = rapidez de deformación

A = constante adimensional; D = coeficiente de difusión apropiado

G = módulo de corte; b = módulo del vector de Burgers

k = constante de Boltzman; T = temperatura absoluta

d = tamaño de grano; σ = esfuerzo

p y n son constantes

La ecuación anterior es muy importante para superplasticidad debido a que relaciona de una manera directa características microscópicas (como el vector de Burgers y el tamaño de grano) con características macroscópicas (rapidez de

deformación, esfuerzo y módulo de corte) del material en cuestión. Entre otros usos, su aplicación permite apoyar o refutar ciertos modelos y teorías planteadas para superplasticidad [52].

2.4 Los Nuevos Conceptos

Con las condiciones apropiadas en este tipo de materiales, la deformación no ocurre por movimiento de dislocaciones; el mecanismo principal parece ser el deslizamiento de grano (o de grupos de granos) a través de sus fronteras, de hecho, los granos no cambian mucho su geometría al llevarse a cabo la deformación. Desde los 70's se observó esta característica del fenómeno, y al respecto Padmanabhan [53] menciona "la observación mas sorprendente de la superplasticidad es la retención de una forma aparentemente equiaxial de los granos después de grandes deformaciones"; es claro entonces que el deslizamiento por la frontera de los granos (o grupos de granos) es el mecanismo de deformación mas importante en la denominada deformación superplástica. [54-61]

Por otro lado es fácil comprender que un proceso de formación de cavidades debe estar involucrado al irse presentando la deformación ya que ésta va aumentando la superficie del material, ese incremento de área debe requerir forzosamente que dos granos se separen y den lugar a la llegada de otro que originalmente estaba en una zona inferior, esto se puede entender como que los granos inferiores van emergiendo a la superficie en aquellos lugares en donde previamente se separaron los superficiales (en donde se creó una cavidad) y / o que los granos superficiales se separan y se dirigen hacia el interior del material en aquellos lugares en donde el movimiento hacia la superficie de los granos inferiores sea facilitado por algunos otros factores (geometría, tamaño, rigidez, etc..). Una combinación de estos fenómenos ya sea por deslizamiento de granos individuales o en grupos de éstos parece ser lo correcto, y de hecho ha sido reportado en varios artículos [58,59,60], hasta donde se sabe los resultados de Edington et.al. [58] fueron tomados en cuenta para plantear el primer modelo de este tipo [61]. Se tiene entonces que la cavitación es provocada por el deslizamiento de las fronteras de grano [62,63] y que las características estructurales de las fronteras de grano tienen

injerencia en la cavitación, el deslizamiento y otros fenómenos intergranulares [64]. Muchos estudios se han realizado al respecto tanto experimentales como teóricos [65,66,67 p.ej.] sin embargo, determinar el mecanismo exacto de la cinética de nucleación de cavidades no ha sido nada fácil y se sigue investigando [68], lo que si queda claro es que existe mucha evidencia de que el crecimiento de estas cavidades se debe a la deformación plástica de la matriz[69].

Lo que se debe resaltar es que, en la deformación superplástica estas cavidades son intrínsecas al proceso, y que en realidad son ellas las que permiten el flujo superplástico ya que serían estos espacios los que permiten que nuevos granos emerjan a la superficie evitando se propague la fractura con lo que se logra que ocurra la deformación superplástica. Por lo tanto para garantizar la ausencia de defectos internos en el producto terminado se deben hacer más estudios encaminados a lograr un equilibrio dinámico entre la velocidad de creación y la velocidad de llenado de las cavidades a través de deformación plástica.

En fechas recientes se ha propuesto otro proceso que complementa muy bien al anterior, el llamado deslizamiento cooperativo de fronteras de grano, en el, grupos de granos se “mueven” como una entidad. Nuevos resultados experimentales [56,57,70,71] le dieron origen y muestran que este mecanismo juega un papel importante en la deformación superplástica, al día de hoy no se tiene claro si es un mecanismo fundamental para la deformación plástica en las condiciones superplásticas óptimas pero los resultados experimentales sugieren ciertas condiciones en donde posiblemente si tenga un papel preponderante, a saber [72]:

- 1) Cuando se usa una temperatura inferior a la óptima superplástica.
- 2) Al aplicar esfuerzos inferiores al esfuerzo óptimo superplástico.
- 3) Para deformaciones muy grandes (dentro del rango superplástico) cuando el material que se va deformando alcance la posibilidad de tener una proporción creciente de granos con fronteras de grano coincidentes.

4) Para materiales cerámicos que contienen grandes proporciones de micro granos aglomerados.

Algunos de los autores citados en esta sección han desarrollado modelos a partir de los resultados experimentales obtenidos, si bien dichos modelos han tenido muchas aplicaciones prácticas éstas se limitan a ciertos aspectos y /o condiciones específicas, pero ninguno engloba al fenómeno de una manera general por lo que se presenta un análisis general en la siguiente sección.

2.4 Breve análisis de los modelos superplásticos [73]

“La siguiente sección cubre una lista de características generales y limitaciones con el objetivo de dar elementos que permitan definir el tipo de trabajo teórico y experimental que necesita desarrollarse en superplasticidad en el futuro próximo.

1) La escala más apropiada para describir la superplasticidad no ha sido aún claramente identificada [74]. Modelos han sido desarrollados a la escala del grano (modelo de core&mantle [75]), a la escala de pocos granos [76] o a escala mesoscópica (modelos de deslizamiento por frontera de granos colectivos [54,77,78]). Usualmente tales descripciones asumen que el grupo de granos descrito es representativo de toda la muestra. Esta última suposición parece ser una hipótesis muy fuerte si tomamos en cuenta que en la escala mesoscópica la deformación tiene características sumamente inhomogéneas [56, 57, 67, 74].

2) La mayoría de los modelos no consideran la relación que existe entre el arreglo de los granos y la deformación de la muestra como un todo [79,80]

3) Esencialmente todos los modelos son acercamientos en dos dimensiones y no tienen expresiones para deformaciones locales como una función de las coordenadas en la superficie externa de la muestra bajo deformación plástica.

4) Muchas de las teorías son sumamente especulativas o hacen uso de ideas desarrolladas originalmente para situaciones completamente diferentes [43].

5) Hay poco énfasis para el desarrollo de algunos resultados analíticos y experimentales críticos que ayuden a hacer observaciones no ambiguas, y que permitan discriminar entre modelos y mecanismos.

6) Muchos de los modelos numéricos de los mecanismos de deformación superplástica permiten describir algunos tipos de datos experimentales de una forma sintetizada, lo cual es una herramienta útil para algunas aplicaciones prácticas [81,82]. Pero debido al gran número de parámetros libres que ajustar, este tipo de acercamiento es inútil para ganar entendimiento acerca de las características básicas del fenómeno superplástico [43].

7) Aún existe controversia en los detalles del proceso microscópico de la deformación [83]. También hay algunos mecanismos microscópicos específicos para los cuales no se han desarrollado estudios experimentales cuidadosos, por ejemplo: el estudio de esfuerzos de corte desbalanceados que causan rotación del grano durante la deformación [84].

Las limitaciones (descritas en los puntos anteriores) de los modelos, dan la idea de que el desarrollar una teoría general rigurosa para superplasticidad que sea capaz de describir toda la información experimental, entender el fenómeno e incluso permitir el diseño de nuevos materiales es un sueño lejano. Por lo tanto, desde nuestro punto de vista, el siguiente paso en la investigación de la superplasticidad requiere que se haga énfasis en desarrollar nuevas técnicas experimentales o que se mejoren las ya existentes.

Este tipo de trabajo tal vez nos permita desarrollar un nuevo tipo de conceptos teóricos capaces de solventar algunas de las limitaciones listadas previamente, e incluso aplicar los modelos teóricos, previamente publicados, los cuales requieren información experimental que no se tiene completamente disponible en el tiempo presente” [73]. Un ejemplo de ello, en 1974 Padmanabhan y Davis [85] postularon un modelo mecánico en el cual se considera que la deformación superplástica macroscópica puede ser descrita

en términos de un proceso en el cual se generan fuerzas de fricción en las fronteras de grano debido a la discontinuidad de las velocidades que ahí existen.

2.6 Los Nuevos Métodos Experimentales.

Siguiendo este nuevo enfoque en fechas recientes se han diseñado pruebas experimentales que siguen esta línea, en particular han sido propuestos dos métodos experimentales que conviene mencionar, éstos se centran en el estudio y determinación de cavidades y en el seguimiento de los granos en el curso de la deformación, se tocarán brevemente dichos métodos.

2.6.1 Medidas de Cavitación Local y Global [86].

Existen dos técnicas generales para medir la cavitación en muestras deformadas, una manera (la manera global) se basa en el uso del principio de Arquímedes y la otra se basa en el uso de técnicas locales (generalmente con el uso de microscopía electrónica de barrido –MEB-). Existen procedimientos estandarizados para evaluar las cavidades usando metalografía cuantitativa (técnica local) en muestras deformadas [87,88], sin embargo el uso extensivo de estas técnicas se ha ido retrasando por la gran cantidad de dificultades que producen la variación de la morfología de las cavidades [89] y la distribución inhomogénea de la morfología y tamaño de las cavidades dentro del espacio de prueba de las muestras deformadas [89,90]. Sin embargo, se han podido obtener resultados importantes, dentro de los que destacan el desarrollo de histogramas que muestran el número de cavidades en escala logarítmica como función del área de la cavidad, si bien dicha información sirvió para obtener conclusiones importantes [89,90,91,92] lo interesante es la nueva forma de aprovechar dichos datos por parte de Montemayor et.al. [93] ya que a partir de la información contenida en dichos histogramas obtienen gráficas de la frecuencia relativa de cavidades, $f(dc)$, en función

del tamaño de grano (d_g) y /o en función del cociente del tamaño de cavidades entre el tamaño de grano (d_c/d_g), haciendo un pequeño análisis con los ejemplos en cuestión llegan a la conclusión de que cada cavidad de tamaño d_c ha sido creada por el deslizamiento de un conjunto de granos de tamaño similar. Incluso van mas allá al plantear que el tamaño promedio de los bloques de granos, $d(bog)$, el cual es responsable del deslizamiento macroscópico, está dado por :

$$d(bog) = \frac{\sum f(d_c) * d_c}{\sum f(d_c)}$$

Donde $f(d_c)$ es la frecuencia relativa de cavidades de tamaño d_c .

Usando esta ecuación y las gráficas mencionadas es posible calcular el tamaño promedio de los bloques de granos los cuales son responsables del deslizamiento macroscópico durante la deformación, cada bloque está formado por granos aglomerados los cuales se comportan como entidades rígidas para efectos del deslizamiento. Como vemos el aplicar ésta técnica es bastante ventajoso.

Por el lado de las técnicas globales sabemos que cualquier medida de densidad por el método de flotación de objetos de formas irregulares está sujeto a muchas fuentes de error [94] por lo que un dispositivo que reduce drásticamente dichas fuentes ha sido presentado, el método en su conjunto requiere cinco minutos por muestra y su precisión es funcional para aplicaciones superplásticas [95].

2.6.2 Mapeo del Flujo Granular [96]

Este desarrollo es realmente novedoso y es una de las contribuciones más grandes e importantes con las que ha participado México en cuanto al desarrollo de nuevas técnicas que ayuden a comprender el fenómeno superplástico de manera global. Es una nueva técnica para microscopio electrónico de barrido (MEB), la cual provee un sistema coordinado mesoscópico inscrito en el centro de la superficie de una muestra sometida a una prueba de tensión, y que permite establecer de una manera repetible

cualquier ángulo relativo a cualquier eje o a cualquier sistema coordenado, o distancias entre granos, o medir deformación verdadera local o global en direcciones relativas ya sean paralelas o perpendiculares al eje de tensión.

Esta técnica fue aplicada al Zinalco® mediante una mini probeta con distancia entre hombros de $412\mu\text{m}$ y una distancia de prueba de $371\mu\text{m}$, el artículo vale la pena estudiarlo con detenimiento por lo que aparte de la referencia [96] solo se mencionan las conclusiones:

-La técnica permite localizar cualquier grano en la superficie de la muestra durante la deformación por lo que se puede hacer un mapeo del flujo granular.

-Permite medir la rotación, traslación, deformación y velocidad de cada grano en la superficie de la muestra, siendo todas estas medidas relativas a un sistema coordenado fijo en el centro de la muestra o relativas a un sistema coordenado fijo en el laboratorio. Algo interesante es que en un principio permite el estudio del proceso de formación de nueva superficie externa durante la deformación de la muestra.

-Mediante la creación del mapa del flujo granular es posible obtener nuevos datos, los cuales, en principio, permiten el desarrollo de modelos mas realistas para la deformación superplástica.

-Esta técnica puede ser usada para estudiar el deslizamiento por frontera de grano cooperativo en forma complementaria a la manera usual de realizarse.

Es evidente que también abre la posibilidad de estudios futuros acerca de los aspectos inhomogéneos de la deformación superplástica a un nivel mesoscópico.

3 Desarrollo Experimental

3.1 La Aleación

Se utilizó una aleación proporcionada por la industria que hoy en día se encuentra interesada en producir y comercializar las aleaciones “Zinalco®” por lo que se usaron lingotes de los que actualmente están a la venta por la industria “Conformados Metálicos del Centro S.A. de C.V.” los cuales se nos entregaron según la composición Zn-21Al-2Cu, % en peso, al llevar a cabo los análisis en el laboratorio se obtuvo la composición Zn -20Al -1.4Cu que aunque no coincide con la composición planteada sigue siendo Zinalco®.

3.2 El Laminado

Para obtener lámina superplástica se partió del lingote proporcionado, el cual se obtuvo por vaciado en molde permanente.

3.2.1 Preparado del lingote

El lingote se maquinó para dejarlo libre de rugosidades superficiales (rechupes) y/o burbujas así como para tener un espesor constante a lo largo de toda la pieza, esto se realizó dentro de los talleres del IIM con cepillos y fresadoras convencionales dando como resultado una pieza de ± 2.5 cm de espesor, se tuvo en cuenta que al ser un producto obtenido por vaciado en molde permanente su microestructura era de dendritas gruesas por lo que los primeros pasos de laminación debían ser con reducciones pequeñas y bajas velocidades de deformación [97].

3.2.2 La Temperatura de laminado

Se sabe que arriba de los 300 °C el material se desmorona con la presión y que por debajo de los 120°C se pueden presentar agrietamientos que pueden dar lugar al patrón conocido como “Panza de Cocodrilo” [98], si bien la recomendación es laminar entre 250 y 280 °C esto se puede modificar al ir avanzando en el proceso pues no es una regla fija.

Para poder calentar el lingote se utilizó una parrilla eléctrica mientras las dimensiones lo permitían, al exceder éstas se utilizó un horno grande de recocido en donde se dejaba el tiempo justo para llevar la lámina a 250 °C ± 10°C (no mas de 3 minutos). La temperatura se monitoreó a la salida del segundo y tercer paso de laminado.

3.2.3 La Velocidad de Laminado

Se debe tener en cuenta que las propiedades mecánicas del “Zinalco®” (ductilidad y resistencia mecánica) dependen de la rapidez con que se aplique la carga; éste aumenta su resistencia a altas velocidades y se vuelve quebradizo; con velocidades bajas (10^{-3} seg^{-1}) es blando y dúctil; y con velocidades extremadamente lentas es frágil. Todo esto se modifica con la temperatura. El dato más importante para el presente estudio es que “Con velocidades de laminación entre 1 y 3 metros por minuto (mpm) y pasos de 0.5% es posible llegar a laminar el material a temperatura ambiente hasta un 50%. La lámina resultante de este proceso tiene granos muy finos y se comporta superplástica a la temperatura de 250 °C” [99], que es lo buscado: lámina superplástica de “Zinalco®”.

3.2.4 La Obtención de Lámina Superplástica

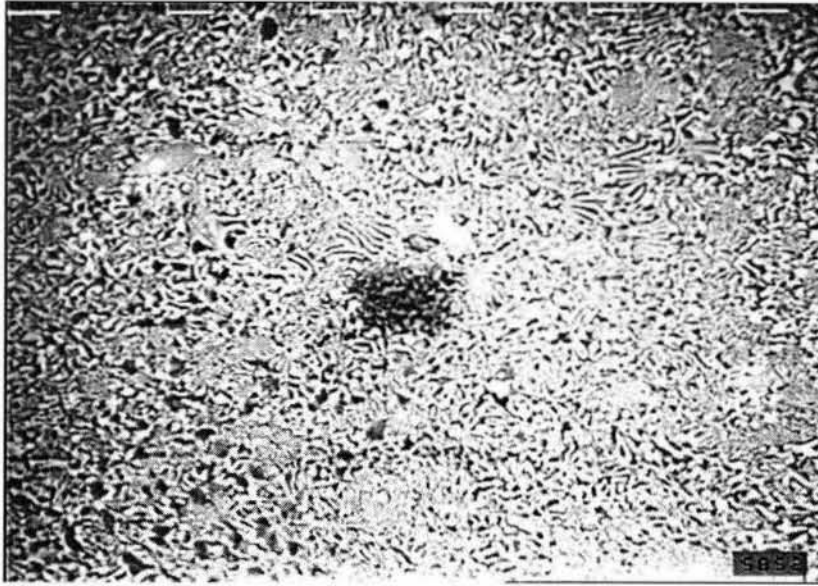
Como el lingote con el que se trabajó fue obtenido por vaciado en lingoteras y al ser maquinado quedó de ± 2.5 cm; se comenzó con laminado en caliente (250 °C ± 10°C), velocidad de laminación de 25 mpm y pasos de deformación de ± 4 %; esta

velocidad y pasos de deformación se mantuvieron mientras la temperatura no bajara de 140 °C, cuando se llegaba a dicha temperatura se volvía a calentar en el horno de recocido. En todos los casos la temperatura era monitoreada con un termómetro termopar de superficie.

Este proceso se continuó hasta que el lingote comenzó a curvarse a la salida de los rodillos de laminación conforme se iba enfriando, por lo que se tuvieron que dar menos pasos para mantener una temperatura de 200 °C a una menor velocidad de laminado, fijándose ésta en 15 mpm; con estas condiciones se continuó hasta que el “curvado” dejó de presentarse, cabe aclarar que al irse incrementando la longitud de la lámina el curvado se podía contrarrestar enderezando la lámina a la salida de los rodillos de forma manual y que al ser más delgada, el tiempo de calentamiento en el horno de recocido era menor y la curvatura se perdía por pura acción de la gravedad dentro del horno.

Con lo anterior se llegó a una lámina de ± 1.8 mm de espesor, en este punto ya no se curvaba la lámina lo que indicaba que estaba lista para el proceso final, el cual consistió en bajar la velocidad de laminado a 2 mpm con pasos de 0.5% de deformación y a temperatura ambiente hasta tener una lámina de 1 mm (± 45 % de deformación), con lo anterior se obtuvo la lámina superplástica buscada. En la fotografía 1, se puede observar la micro estructura obtenida de la lámina en cuestión.

La muestra de aleación sin deformar expuesta al medio salino no presentó nada en particular, como en trabajos anteriores se pudo observar el grano fino manchado y algunas zonas con manchas mas pronunciadas lo que indica una oxidación no homogénea, estas capas de óxido son no conductoras (semiconductoras tipo n cubiertas por NaCl [42]), al estar, aparte, cubiertas con sal se dificulta mucho la resolución en MEB, lo obtenido es muy similar a lo reportado en otros trabajos [100,101].



Fotografía 1.-tomada a 2000x, la distancia entre las marcas superiores es 10 μm ; se aprecia el grano fino.

3.3 Las Pruebas de Tensión

Con la lámina obtenida se troquelaron las probetas correspondientes, el troquel con el que se cuenta deja un claro de prueba de 10 mm y para que estas fueran deformadas en un medio salino se desarrollaron ciertos accesorios.

3.3.1 Diseño y fabricación de aditamentos

Para determinar la influencia del medio salino en la deformación superplástica del “Zinalco®” se diseñó un recipiente que se pudiera montar en la máquina Instron 1125 (del IIM) para así tener las probetas en tensión sumergidas en el agua de mar del océano pacífico, la cual fue tomada en costa de mar abierto en el estado de Guerrero. Un diagrama esquemático se presenta en la figura 1.

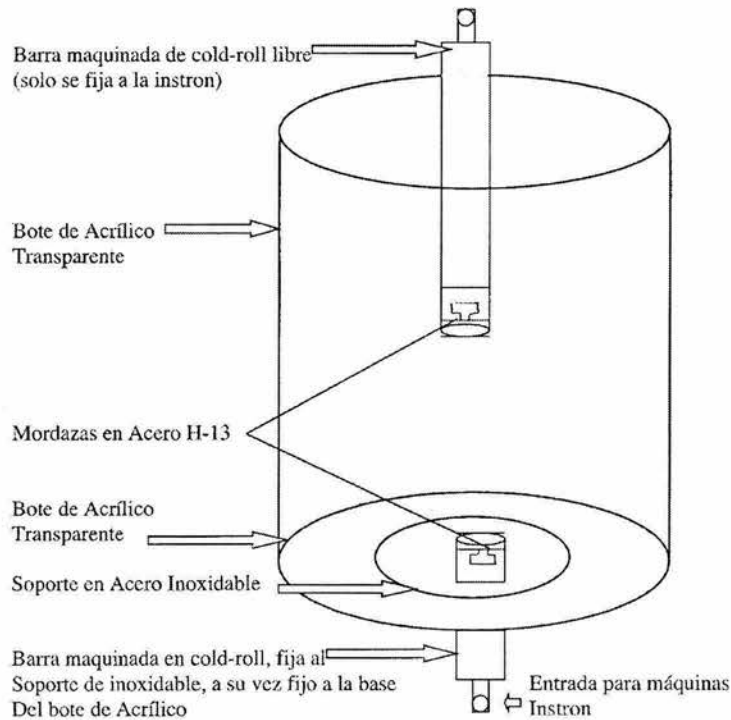


Figura 1.-Diagrama esquemático del recipiente diseñado para pruebas de tensión en máquinas Instron a realizar dentro de un líquido a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

El recipiente fue fabricado en acrílico y lo suficientemente ancho para poder trabajar dentro de él. A dicho recipiente se le integró la mordaza inferior la cual fue diseñada específicamente para el tipo de probetas obtenidas con el troquel mencionado, por separado se fabricó la mordaza superior. Los cuerpos de ambas mordazas fueron fabricadas a partir de barras circulares de cold-roll y las mordazas en acero H-13, templadas y revenidas (estas consisten de dos cuadros, uno con la silueta de la probeta en 0.5 mm de profundidad y la contraparte moleteada para mayor agarre), el equipo montado en la instron del IIM se puede apreciar en la foto2.

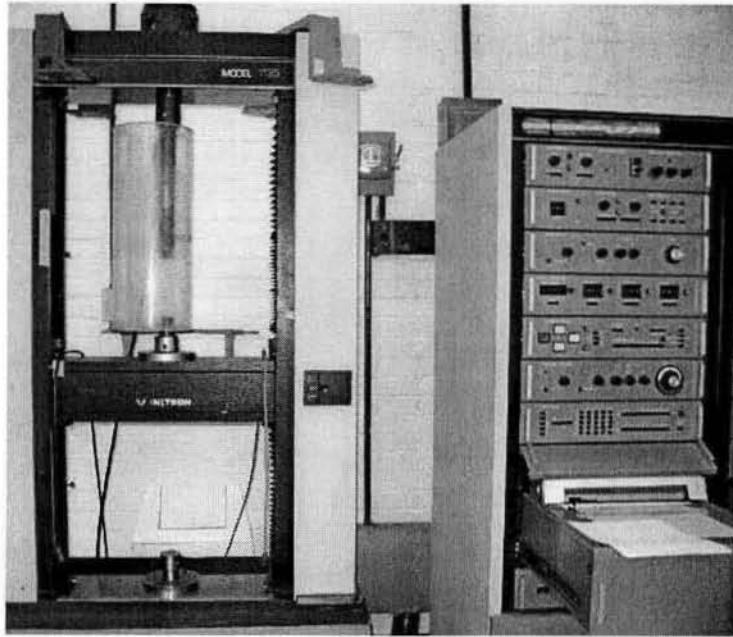


Foto2 equipo para pruebas en algún líquido montado en la Instron del IIM.

3.3.2 Parámetros de las Pruebas

Se decidió hacer las pruebas de tensión con 6 velocidades de cabezal (V_c) distintas, a saber 60, 6, 0.6, 0.06, 0.006 y 0.0006 mm/min, de la rapidez de deformación inicial ($\dot{\epsilon}$ en adelante) se obtienen éstas.

Se sabe que:

$$\dot{\epsilon} = (\Delta L / L_0) / dt \quad \text{y que} \quad V_c = dL / dt \quad \therefore \quad \text{se obtiene} \quad \dot{\epsilon} = V_c / L_0$$

donde L_0 es la longitud original de las probetas.

Al definir una longitud inicial $L_0=10$ mm las rapidezces de deformación iniciales utilizadas ($\dot{\epsilon}$) son $\times 10^{-1}$, $\times 10^{-2}$, $\times 10^{-3}$, $\times 10^{-4}$, $\times 10^{-5}$ y $\times 10^{-6}$ seg^{-1} respectivamente.

3.3.3 Realización de Pruebas

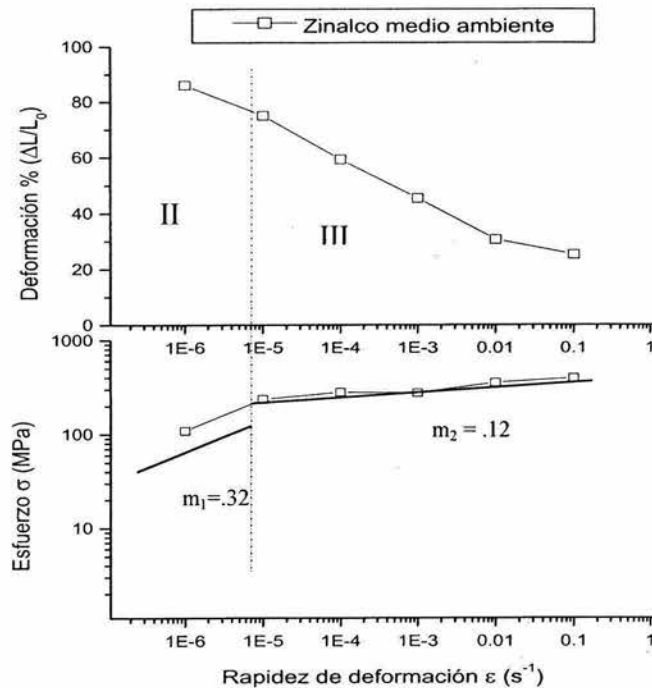
Se decidió realizar tres pruebas de tensión para cada velocidad y para cada medio (medio salino y medio ambiente), los resultados de dichas pruebas se resumen en la Tabla 1.

V_c en mm/min	$\dot{\epsilon}$ en seg^{-1}	Ambiente		Salino	
		ϵ en %	σ en MPa	ϵ en %	σ en MPa
60.0	$\times 10^{-1}$	25.27	394.0	19.77	436.2
6.0	$\times 10^{-2}$	30.65	353.5	32.22	402.3
0.6	$\times 10^{-3}$	45.45	274.6	40.55	308.2
0.06	$\times 10^{-4}$	59.30	279.4	45.16	276.0
0.006	$\times 10^{-5}$	75.00	236.1	39.33	209.5
0.0006	$\times 10^{-6}$	86.00	109.0	25.00	127.1

Tabla 1

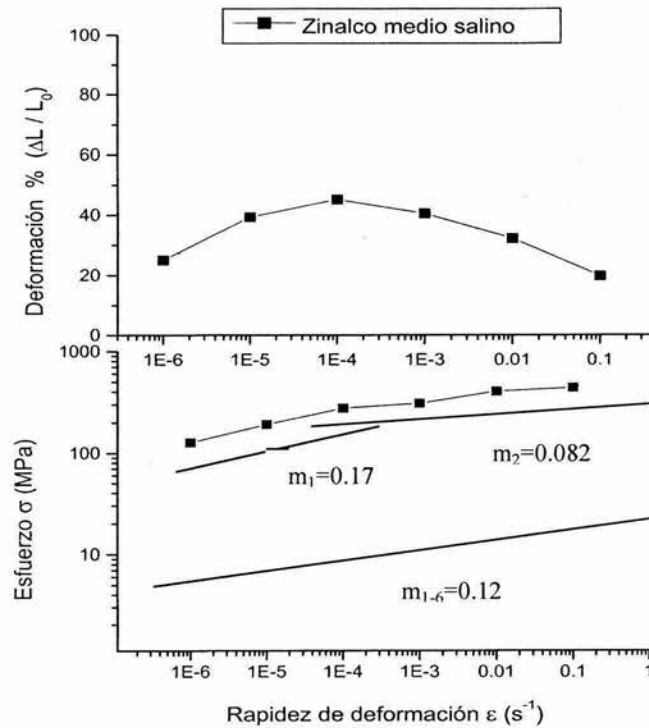
3.3.4 Resultados de las Pruebas

Los resultados de las pruebas se presentan no solo en forma de Tabla sino como gráficas, de hecho gráficas comparativas entre las deformaciones en medio ambiente y en medio salino. Como es costumbre en los estudios de superplasticidad se presentan las gráficas tanto de esfuerzo (σ) como de deformación (ϵ) contra rapidez de deformación ($\dot{\epsilon}$), σ vs $\dot{\epsilon}$ en escala logarítmica, ambas gráficas se presentan como gráficas 1 y 2 respectivamente.



Gráfica 1.- Zinalco® deformado en tensión en medio ambiente, debido al cambio de “m” se infiere que se tienen las regiones II y III.

Al analizar la gráfica 1 se comprueba que el Zinalco® al ser deformado en tensión a temperatura ambiente exhibe un comportamiento superplástico. La gráfica de deformación (parte superior) es la pared derecha de la campana que normalmente se obtiene en estas pruebas (ver figura 1 página 16). Analizando el comportamiento de los esfuerzos (parte inferior) y realizando el cálculo del índice de sensibilidad a la rapidez de deformación (m) por el método geométrico se obtuvo un cambio significativo en “ m ” el cual pasa de 0.32 a 0.12, lo que induce a pensar que las gráficas obtenidas corresponden a la transición de las regiones superplásticas II y III como se indica en la gráfica 1. Cabe recordar que para definir un metal o una aleación metálica como superplástica debe exhibir valores de “ m ” mayores a 0.3 [43] mostrando con ello la sensibilidad a la rapidez de deformación que presenta.

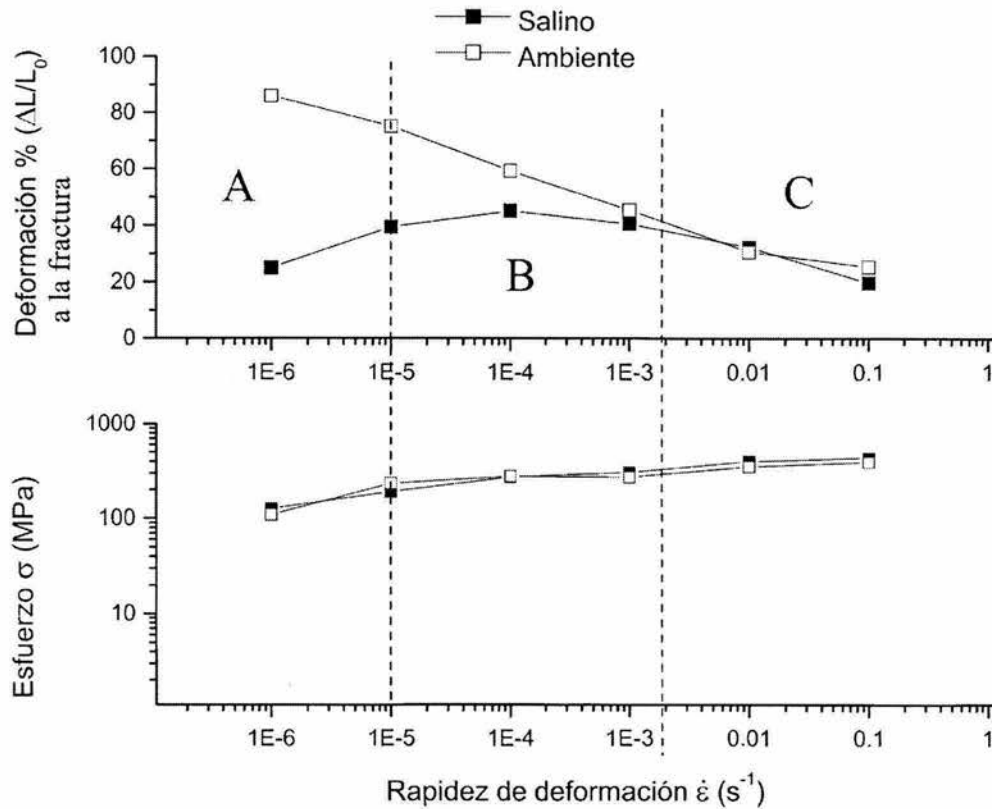


Gráfica 2.- Zinalco® deformado en tensión en medio salino, debido al inexistente cambio de pendiente en la gráfica σ vs $\dot{\epsilon}$, se infiere que el material pierde sus características superplásticas al deformarse en agua de mar.

Al analizar la gráfica 2 en la parte superior (ϵ vs $\dot{\epsilon}$) da la impresión que el material en cuestión tiene un comportamiento superplástico debido a que se presentó una sensibilidad a la $\dot{\epsilon}$ muy clara. Sin embargo, al analizar la gráfica correspondiente a los esfuerzos -parte inferior- y calcular el índice a la rapidez de deformación “m” obtenido por el método geométrico ($m_1=0.177$; $m_2=0.082$; $m_{1-6}=0.1205$) no se observa ningún cambio significativo y aún el valor más alto ($m = .17$) permite aseverar que NO se puede definir como un material superplástico bajo las condiciones de prueba utilizadas. A una rapidez de deformación ($\dot{\epsilon}$) del orden de $\times 10^{-4}$ se logra una deformación máxima de 45 % con un esfuerzo aplicado de 308 MPa. La deformación presentó una sensibilidad a la rapidez de deformación muy marcada pero hasta ahí, por lo que se debe de pensar en un fenómeno de *“Tensocorrosión¹ sensible a la $\dot{\epsilon}$ ”*.

¹Fenómeno de corrosión que se ve favorecido por la presencia de esfuerzos residuales y / o de cualquier otro tipo.

Para analizar más fácilmente la influencia del medio salino en la deformación superplástica del “Zinalco®” se presenta la gráfica 3 en donde se empalman las dos gráficas anteriores



Gráfica 3.- Gráficas 1 y 2 empalmadas, para facilitar el análisis se dividen en tres zonas: A, B, y C correspondientes a rapidezces de deformación bajas, intermedias y altas respectivamente.

A simple vista se ve que hay una reducción considerable en la deformación obtenida al deformar en medio salino y que las diferencias se pueden agrupar en las tres zonas señaladas (para las pruebas en ambiente la zona A corresponde a la región superplástica II y las zonas B y C a la región III).

-Zona A ($\dot{\epsilon}$ bajas) la deformación obtenida es considerablemente menor en medio salino que en ambiente. Y respecto de los esfuerzos se observa que dentro de la barra de

error los comportamientos de muestras deformadas en medio salino y en medio ambiente son indistinguibles.

-Zona B ($\dot{\epsilon}$ intermedias) la deformación obtenida en medio salino sigue siendo inferior a la obtenida en medio ambiente pero las diferencias son menores; las curvas de esfuerzo para ambos casos son indistinguibles. Verificando en la tabla correspondiente se ve que se necesita un esfuerzo mayor al deformar en medio salino que en ambiente logrando menor deformación.

-Zona C ($\dot{\epsilon}$ altas) el comportamiento de la deformación es muy similar en ambos casos y las curvas de esfuerzo en ambos casos son iguales aunque se requiere +/- un 10% de mayor carga para mantener las rapidezces de deformación cuando se deforma en medio salino.

Es evidente que hay un efecto corrosivo del agua de mar en el material, si bien en las pruebas rápidas parece ser que no hay diferencias considerables en las lentas si se presentan. Macroscópicamente es muy visible la corrosión que se presenta, en ese sentido cabe aclarar que las pruebas mas lentas (las del orden de $\times 10^{-6}$) se llevan días en terminarse mientras que las rápidas no pasan de minutos, es evidente que la corrosión que provoca el agua de mar debe ser la responsable de las diferencias presentadas.

En este punto cabe recordar el objetivo buscado: determinar la influencia de la corrosión provocada por el agua de mar en el material al momento de deformarlo bajo condiciones de rapidez de deformación variable, en términos generales se ha encontrado que al deformar en medio salino se reduce la cantidad de deformación produciendo un máximo a cierta rapidez de deformación, efecto que no está relacionado con superplasticidad sino con algún efecto de la influencia del medio salino con la rapidez de deformación (*Tensocorrosión sensible a la $\dot{\epsilon}$*), efecto que no ha sido reportado con anterioridad ya que no hay experimentos de rapidez de deformación ($\dot{\epsilon}$) contra deformación (ϵ) y contra esfuerzo (σ) realizados en medio salino.

Por otro lado, si se observa la gráfica 3 la media campana de deformación grande pasa a ser una campana pequeña y delimitada dentro de los rangos de rapidez; las gráficas de los esfuerzos son iguales pero las de las deformaciones no, ese es un

efecto directo del deformar en medio salino la aleación al ir variando la rapidez de deformación, conviene entonces analizar las posibles razones de dicho efecto.

Se procedió al estudio de la microestructura de las probetas mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido. Se estudiaron las probetas utilizadas a rapidezces altas ($\times 10^{-1}$), intermedias ($\times 10^{-4}$), y bajas ($\times 10^{-6}$). El análisis se presenta mas adelante junto con las fotografías que lo sustenta pero es prudente resumir los resultados respecto a los efectos que provoca el medio salino en los ensayos.

-A $\dot{\epsilon}$ altas ($\times 10^{-1}$) parece que el medio salino dificulta el deslizamiento de las fronteras de grano (o grupos de granos) ya que con un esfuerzo ligeramente mayor (10%) se logra menor deformación (22% menor).

-A $\dot{\epsilon}$ medias ($\times 10^{-4}$) con el mismo esfuerzo se logra una deformación 24% menor en salino comparado con ambiente.

-A $\dot{\epsilon}$ muy bajas ($\times 10^{-6}$) se incrementa el esfuerzo requerido (en 16.6%) para lograr una deformación 71% menor en salino comparado con medio ambiente.

Como indican los resultados en las pruebas superplásticas el agua de mar tiene un efecto muy marcado, destruye la superplasticidad, es decir el Zinalco® pierde su característica superplástica al ser deformado en medio salino a temperatura y presión ambiente en la ciudad de México, además, la deformación presenta una dependencia con la rapidez de deformación.

En cuanto a mecanismos de deslizamiento de grano se refiere, un posible trabamiento en las fronteras de grano que dificulte el flujo de los mismos o sea precursor de la fractura es algo que se plantea y que supera por mucho los objetivos del presente trabajo pero se deja abierto, hay que recordar que al día de hoy hay muchos modelos pero ninguno que englobe al fenómeno de deslizamiento de granos o de grupos de ellos de una forma general.

3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido

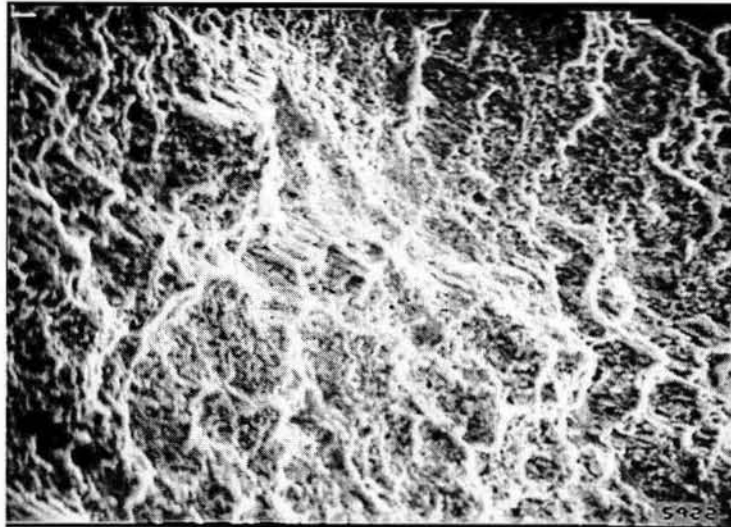
Como el efecto de la corrosión es muy marcado en las pruebas más lentas es que se enfocó la atención en dichas probetas para estudiar el efecto corrosivo del agua de mar en el material deformado en tensión. Para esta parte del trabajo se utilizó un MEB modelo JSM-T20 de la marca JEOL.

3.3.5.1 Las Pruebas a Rapidez Alta ($\dot{\epsilon} = \times 10^{-1} \text{ seg}^{-1}$).

En un principio no se esperaba que hubiera diferencia entre los ensayos en ambiente y en medio salino cuando la prueba es de corta duración, sin embargo si las hubo. En medio salino se requiere un esfuerzo 11% mayor para lograr una deformación 22% menor con respecto a las pruebas realizadas en medio ambiente. A continuación se presentan varias fotografías de estas pruebas, todas tomadas a 1000x lo que implica una distancia entre marcas $D = 100 \mu\text{m}$, se dividen en dos grupos, pulidas y sin pulir y se presentan las comparativas de medio ambiente y salino:

FRACTURAS

Ambiente



Fotografía 3.-Fractura de la probeta deformada en **medio ambiente**; distancia entre marcas superiores = 100 μm ; se observa una fractura dúctil con oquedades equiaxiadas de estructura fina.

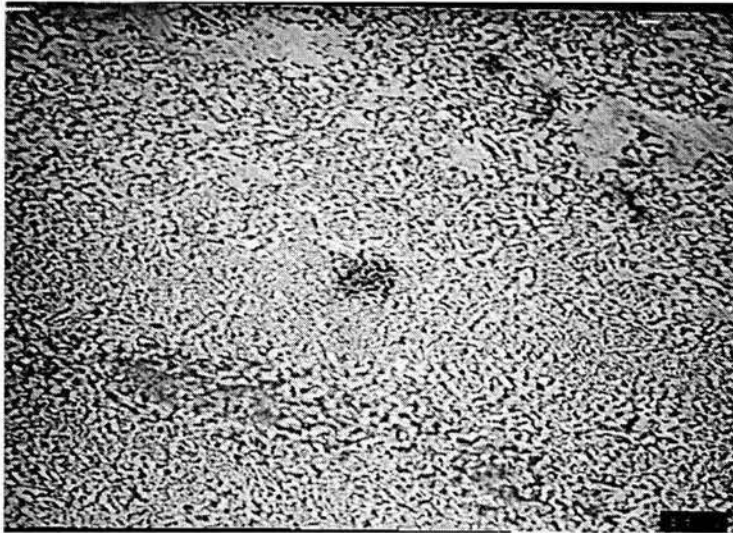
Salino



Fotografía 4.-Fractura de la probeta deformada en **medio salino**; distancia entre marcas superiores = 100 μm ; se observa una fractura dúctil con oquedades de estructura gruesa que resalta como "gusanitos".

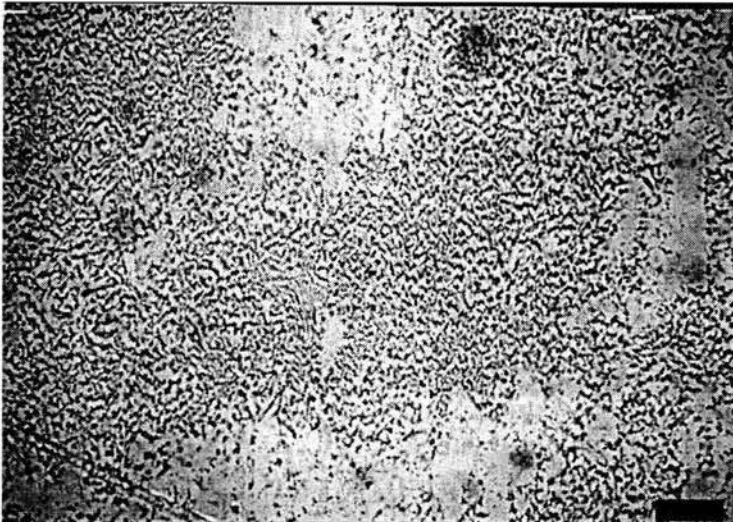
PULIDAS

Ambiente



Fotografía 5.- (5918) Microestructura de una zona cercana a la fractura de una probeta deformada en **medio ambiente**; distancia entre marcas superiores = 100 μm ; misma rapidez que las anteriores ($\dot{\mathcal{E}} = \text{x}10^{-1} \text{seg}^{-1}$).

Salino

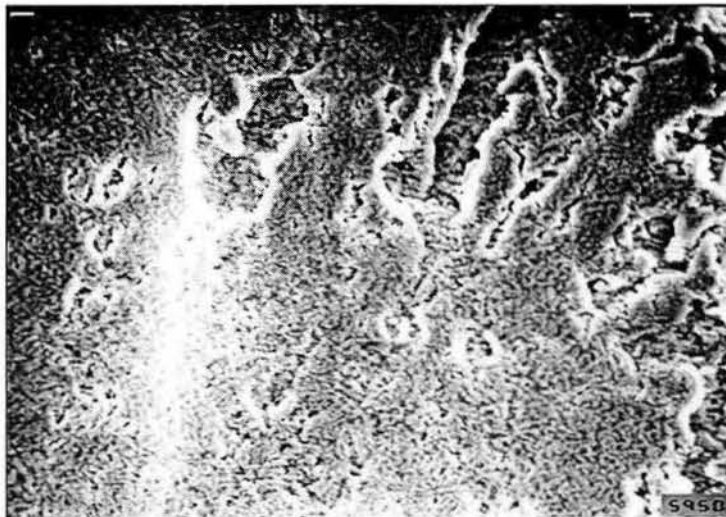


Fotografía 6.- (5987) Microestructura de una zona cercana a la fractura de una probeta deformada en **medio salino**, distancia entre marcas superiores = 100 μm , misma rapidez que las anteriores ($\dot{\mathcal{E}} = \text{x}10^{-1} \text{seg}^{-1}$).

Como se puede observar en las fotografías 5 y 6 la microestructura no presenta cambios significativos, pero no sucede lo mismo en la fractura, la deformada en medio ambiente exhibe una fractura superplástica clásica (fractura dúctil) igual que la de medio salino, pero si se tiene en cuenta que estas fotografías se tomaron a la misma ampliación se ve que en la fractura de medio salino la estructura de oquedades equiaxiales no es tan homogénea como en la de medio ambiente y por otro lado los bordes de dichos hoyuelos son mucho más gruesos y están mucho más juntos, en la fractura en medio ambiente se mantiene el tamaño de los granos equiaxiales y los bordes de las oquedades (gusanitos) son mucho más finos y éstas están uniformemente distribuidas. En conclusión, aunque sea corto el tiempo en que está en contacto el material con el agua de mar éste sufre un efecto suficientemente rápido como para modificar el mecanismo de deslizamiento de grano que produce el comportamiento superplástico. Cabe aclarar que esta igualdad en la microestructura del material era lo esperado por que al ser pulidas las muestras la capa superficial que sufrió el ataque fue devastada, las fotos anteriores (5 y 6) muestran la microestructura por debajo de dicha capa con lo que se puede concluir que fue solo un fenómeno superficial. A continuación se muestran las fotografías de las mismas muestras pero sin pulir:

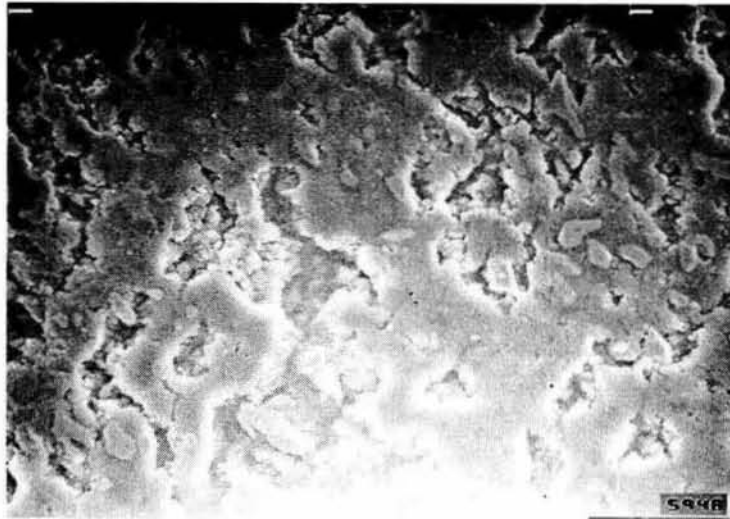
SIN PULIR (las mas rápidas)

Ambiente



Fotografía 7.- (5950) Microestructura de una zona cercana a la fractura de una probeta deformada en medio ambiente y sin pulir; distancia entre marcas superiores = 100 μm ; ($\dot{\epsilon} = \times 10^{-1} \text{ seg}^{-1}$).

Salino



Fotografía 8.-(5948)Microestructura de una zona cercana a la fractura de una probeta deformada en **medio salino y sin pulir**; distancia entre marcas superiores = 100 μm . ($\dot{\epsilon} = \times 10^{-1} \text{seg}^{-1}$).

Como se aprecia en las fotografías 7 y 8, la diferencia entre las muestras deformadas en medio salino y en ambiente a una alta $\dot{\epsilon}$ son las grietas formadas en la superficie de las muestras deformadas en medio salino (foto 8). En las de medio ambiente (foto 7) se presentan solo junto a la fractura, por otro lado la cantidad de grietas que se presentan en las muestras deformadas en medio salino es considerable, el tamaño de éstas se va reduciendo conforme nos alejamos de la fractura pero siempre se presentan, además se pueden ver los productos de corrosión superficiales (foto 8) que no se alcanzan a resolver por ser no conductores.

Entonces se tiene que el agua de mar alcanza a corroer el material en el corto tiempo y da como resultados: por un lado la formación de grietas, las cuales justifican el decremento del 22 % en la deformación obtenida (una de las grietas se propaga y da lugar a la fractura) y por el otro incrementar (en un 11%)el esfuerzo requerido para mantener la velocidad del cabezal constante, el que se incremente el esfuerzo hace pensar que se endureció el material y / o sus fronteras de grano con lo que se dificulta el deslizamiento de éstos o que ha sido retirado material con lo que se pierde la estructura bifásica de granos finos equiaxiales necesaria para tener deformaciones superplásticas, o alguna combinación de dichos fenómenos.

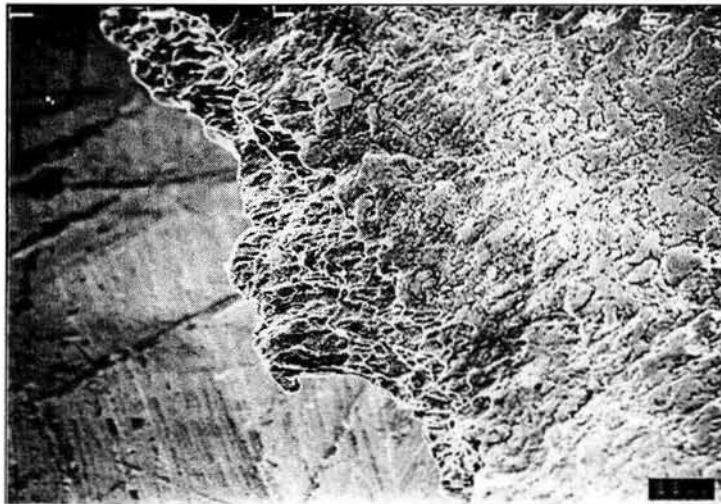
Lo que se debe recalcar aquí es que en las pruebas de medio salino se alcanzan a ver los productos de la corrosión así como cambios en la microestructura solo de manera superficial (ver fotos 5 a 8), es decir, la influencia del medio salino a una alta rapidez de deformación tiene un efecto en la superficie pero no debajo de ella, así estos cambios, si bien superficiales, tienen una injerencia en la respuesta macroscópica del material como ya se mencionó.

3.3.5.2 Las Pruebas a Rapidez Intermedia ($\dot{\epsilon} = \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$).

En estas pruebas la corrosión en las probetas era reconocible a simple vista, con un tiempo de prueba real de aproximadamente 75 hrs., las probetas se deterioran por efecto del agua de mar, es evidente que la corrosión es mucho mayor al tener mas tiempo de ataque, en este caso las diferencias fueron un decremento del 1.3% en el esfuerzo requerido para lograr una deformación del 24% menor respecto a las pruebas en medio ambiente a la misma rapidez de deformación. Enseguida se presentan las fotografías correspondientes, se comienza con la comparación de microestructuras en muestras pulidas a rapidez intermedia en salino y ambiente y se continúa con las muestras sin pulir.

FRACTURAS

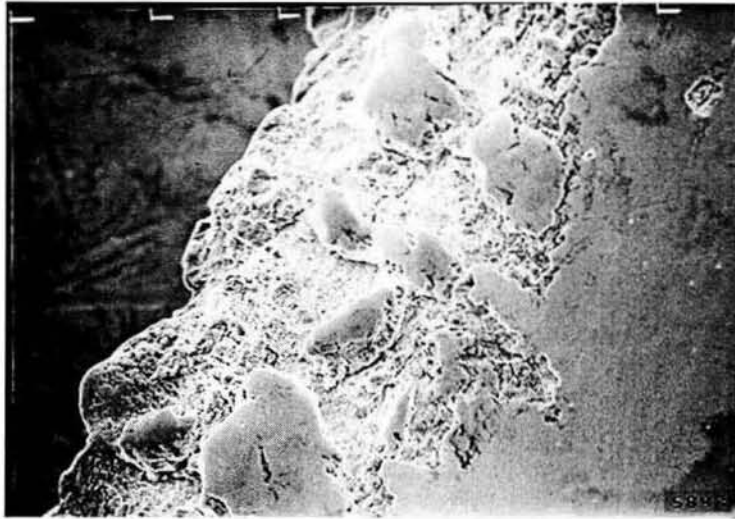
Ambiente



Fotografía 9.-(5846)Fractura dúctil de una probeta deformada en **medio ambiente**;

200x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$.

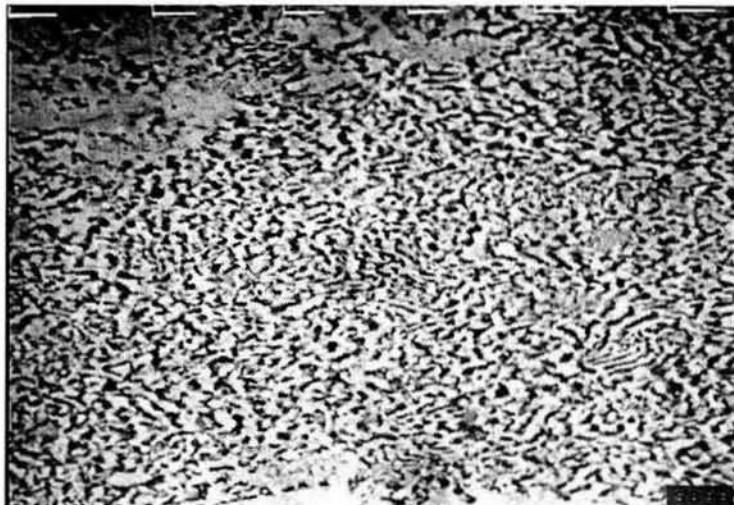
Salino



Fotografía 10.- (5847) Fractura frágil de una probeta deformada en **medio salino**; 200x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; $\dot{\mathcal{E}} = \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$.

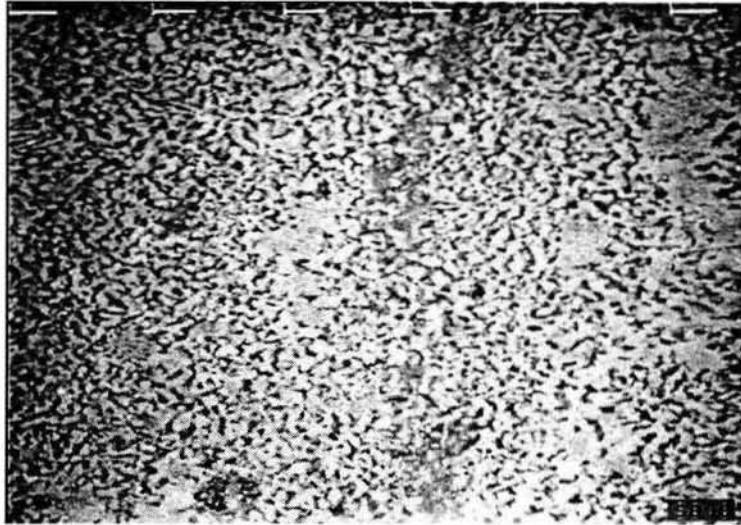
PULIDAS

Ambiente



Fotografía 11.- (5843) Microestructura de una zona cercana a la fractura de una probeta deformada en **medio ambiente**; 2000x, distancia entre marcas superiores = 10 μm ; $\dot{\mathcal{E}} = \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$.

Salino



Fotografía 12.- (5848) Microestructura de una zona cercana a la fractura de una probeta deformada en **medio salino**; 2000x, distancia entre marcas superiores = 10 μm ;
 $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$.

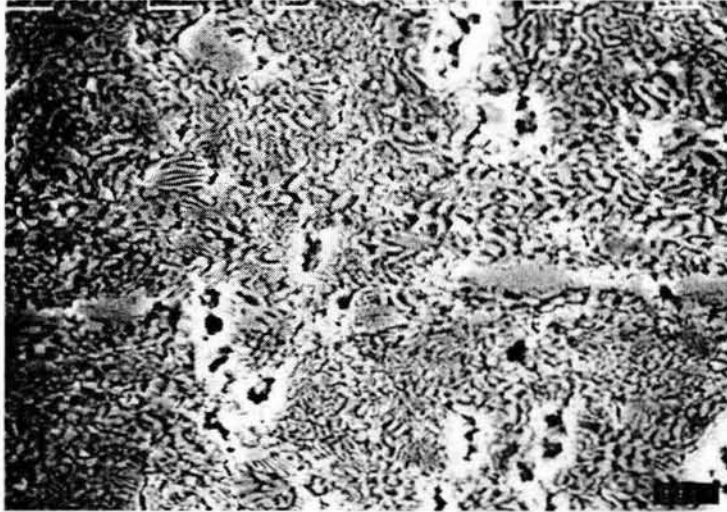
La fractura en medio ambiente (foto 9) es una fractura dúctil mientras que la de medio salino es una fractura frágil (foto10), aunque se ven las oquedades equiaxiadas típicas de las fracturas dúctiles en tensión la fractura se dio a 90 grados con respecto al eje de tracción por lo que se debe calificar de frágil, este cambio en el mecanismo de la fractura explica las variaciones en las deformaciones y los esfuerzos.

Las fotografías 11 y 12 muestran que la microestructura interna no presenta cambios significativos, como en el caso de alta rapidez de deformación las diferencias superficiales fueron devastadas.

Para analizar éstas diferencias se presentan a continuación las fotografías de las muestras deformadas bajo las mismas condiciones pero sin pulir (fotos 13 a 17), se muestran las comparativas (salino y ambiente) de la zona cerca de la fractura para ver la diferencia en las microestructuras, dado que la igualdad en la amplificación no permitía un análisis homogéneo es que se decidió hacer la comparación entre dos muestras (fotos 14 y 15) y presentar el análisis de las pruebas en medio salino que son las de interés (fotos 15 a 17), empezamos por las de ambiente:

SIN PULIR

Ambiente

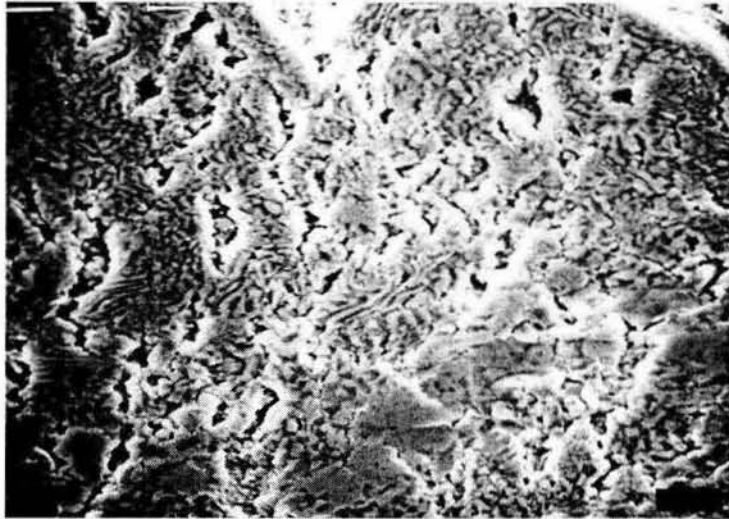


Fotografía 13.- (5855) Microestructura de una zona lejana a la fractura (orilla opuesta de la fractura dentro de la zona de prueba) de una probeta deformada en **medio ambiente**; 2000x, distancia entre marcas superiores = 10 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$.

Como se puede apreciar la microestructura no presenta cambios significativos al variar la rapidez de deformación de $\times 10^{-1}$ (foto 7) a $\times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$ (foto 13); en las muestras deformadas en medio ambiente, las grietas son muy pequeñas y son comunes en la deformación superplástica del material cuando no se tienen las condiciones superplásticas óptimas al deformar en tensión.

Enseguida se presenta el comparativo entre ambiente y salino (fotos 14 y 15) en donde se puede apreciar que en lo que a medio ambiente se refiere aún cerca de la fractura la microestructura se conserva

Ambiente



Fotografía 14.- (5854) Microestructura de una zona cercana a la fractura (junto a la fractura de la misma muestra de la foto anterior -#13-) de una probeta deformada en **medio ambiente**; 2000x, distancia entre marcas superiores = 10 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$.

Salino



Fotografía 15.- (5861) Microestructura de una grieta cercana a la fractura (junto a la fractura) de una probeta deformada en **medio salino**; 2000x, distancia entre marcas superiores = 10 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$.

Al ver las fotos 14 y 15 es evidente que la comparación no ayudan gran cosa debido a las diferencias tan grandes que se presentan por efecto del agua de mar, si bien las ampliaciones son las mismas tenemos grietas muy grandes en la muestra de medio salino (la foto 15 de medio salino es el interior de una grieta), mientras que en la de

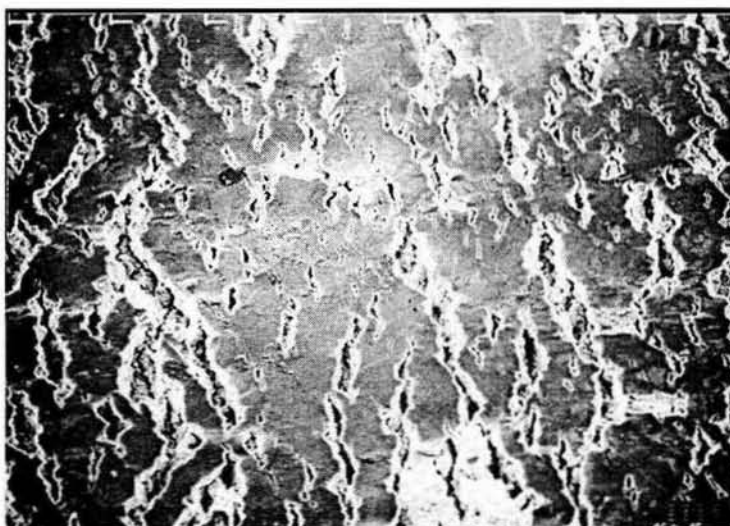
ambiente las grietas “normales” (foto 14) no rebasan las $15\mu\text{m}$. El análisis y las vistas generales de las de medio salino se presentan a continuación:

Salino



Fotografía 16.- (5862) Vista general de la orilla de una probeta deformada en medio salino; 350x, distancia entre marcas superiores = $100\mu\text{m}$; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$.

Salino



Fotografía 17.- (5859) Vista general, superficie de una probeta deformada en medio salino (en la zona opuesta a la fractura); 150x, distancia entre marcas superiores = $100\mu\text{m}$; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$.

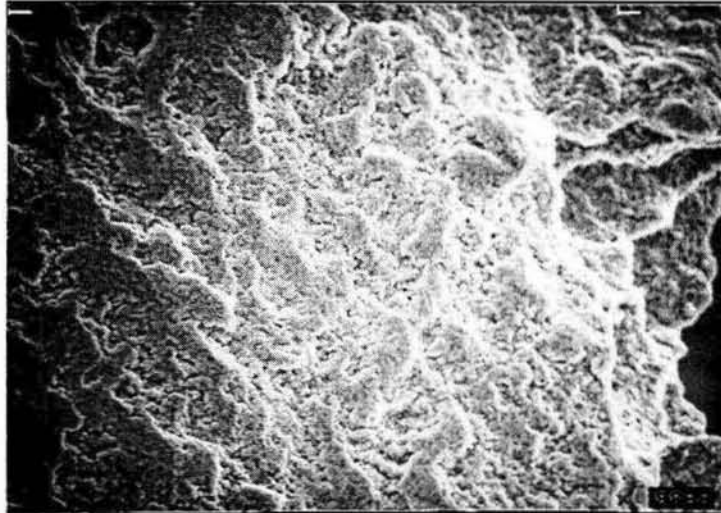
En las fotos 15 a 17 se aprecia muy bien el efecto del agua de mar sobre la superficie del material, pareciera que la corrosión que se presenta va provocando que bloques de granos permanezcan juntos, se puede decir que se presenta un “desgarramiento” de la superficie acompañado por un flujo superplástico en su interior, esto se analizará con detalle más adelante (capítulo 4); también se observa que la corrosión avanza en aquellos lugares en donde hay “nuevo” material, hay que recordar que conforme avanza la deformación capas interiores del material deformado van saliendo y entrando en contacto con el medio en que esté, por otro lado se deben considerar los diferentes procesos de corrosión que se presentan, corrosión intergranular, celda galvánica y celda de reducción de oxígeno.

3.3.5.3 Las Pruebas a Rapidez Baja ($\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$).

Esta serie de pruebas son las que más interés provocaron y es pertinente hacer una serie de comentarios al respecto, el tiempo de prueba es alrededor de 70 hrs. para las pruebas en medio salino y de aproximadamente 240 hrs. para las de ambiente, sin embargo la corrosión sufrida por las probetas fue considerablemente mayor que en los casos anteriores, el análisis detallado se presenta mas adelante (cap.4) pero lo básico es que se tiene una celda de corrosión galvánica en donde el electrolito es el agua de mar y los electrodos la aleación (micro corrosión), al no tener movimiento en el electrolito (nunca se agitó) se esperaría una pasivación del material y eso solo se presentó en zonas localizadas, lo interesante radica en que las probetas se van deformando (alargando) por lo que nuevas superficies van apareciendo de manera continua, las cuales son susceptibles al ataque corrosivo del medio. Las diferencias fueron un incremento del 16.6% en los esfuerzos y una reducción del 71% en la deformación con respecto a la de medio ambiente con las mismas condiciones de rapidez y temperatura. Se presentan las comparativas ambiente- salino (fotos 18 a 21) y después el análisis de las salinas (fotos 29 a 34).

FRACTURAS

Ambiente



Fotografía 18.- (5932) Fractura dúctil (45°) de una probeta deformada en **medio ambiente**; 1000x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; ($\dot{\mathcal{E}} = \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$).

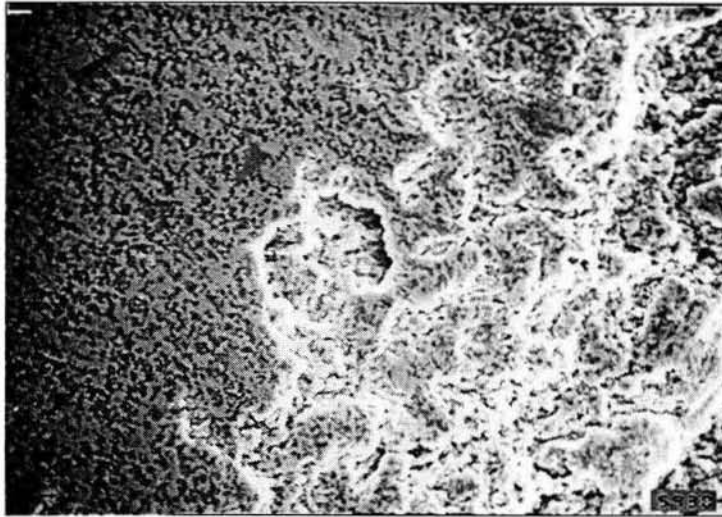
Salino



Fotografía 19.- (5929) Fractura frágil (90°) de una probeta deformada en **medio salino**; 1000x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; ($\dot{\mathcal{E}} = \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$).

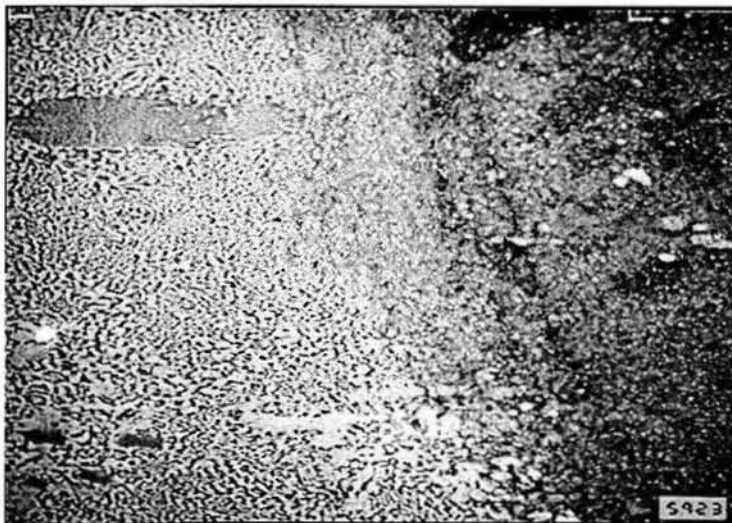
PULIDAS

Ambiente



Fotografía 20.- (5930) Interfase microestructura-fractura de una probeta deformada en **medio ambiente** y pulida; 1000x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; ($\dot{\mathcal{E}} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$).

Salino

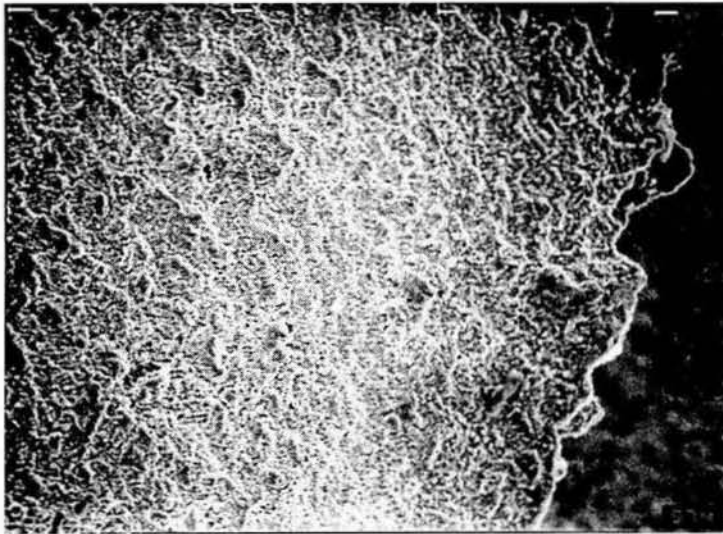


Fotografía 21.- (5923) Interfase microestructura-fractura de una probeta deformada en **medio salino** y pulida; 1000x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; ($\dot{\mathcal{E}} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$).

Es interesante notar que la corrosión provocada en las probetas por el agua de mar penetra a las capas internas, se presentan unas zonas con tonalidad diferente alrededor de las grietas, las cuales al estudiarse con detenimiento resultaron ser zonas internas atacadas por la corrosión. En las últimas dos fotografías (20 y 21) se aprecia el efecto mencionado, al pulir las muestras deformadas en el ambiente sale a relucir la microestructura (lado izquierdo) y las oquedades de la fractura (lado derecho) mientras que la deformada en medio salino presenta una zona interna corroída (extremo derecho de la foto) entre la microestructura (lado izquierdo) y las oquedades y / o productos de la corrosión de la punta de la fractura (que no se ven). Parece ser que el efecto corrosivo no solo se presenta en la superficie, en el interior la corrosión va avanzando alrededor de las grietas que empiezan en la superficie, dicha corrosión remueve el Al en un inicio aunque al final hace lo mismo con el Zn. A continuación se presentan las mismas probetas pero sin pulir.

FRACTURA

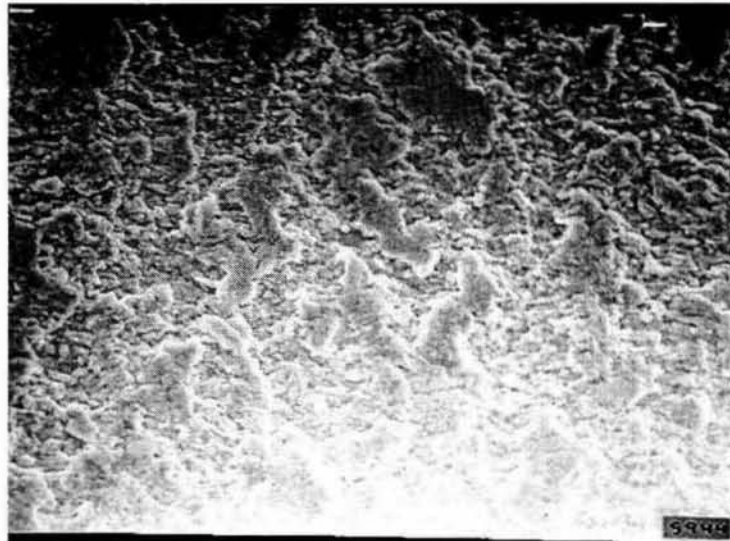
Ambiente



Fotografía 22.- (5741) Fractura dúctil de una probeta deformada en **medio ambiente**; 350x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$.

SIN PULIR

Ambiente



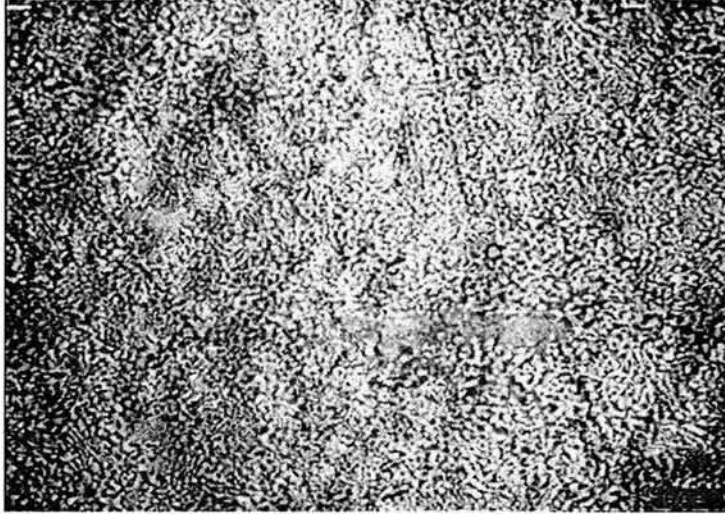
Fotografía 23.- (5944) Microestructura de la zona junto a la fractura de una probeta deformada en **medio ambiente** y sin pulir; 1000x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Ambiente



Fotografía 24.- (5945) Microestructura de la zona intermedia entre la fractura y el extremo opuesto (base de la zona de prueba) de una probeta deformada en **medio ambiente** y sin pulir; 1000x, distancia entre marcas superiores=100 μm $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Ambiente

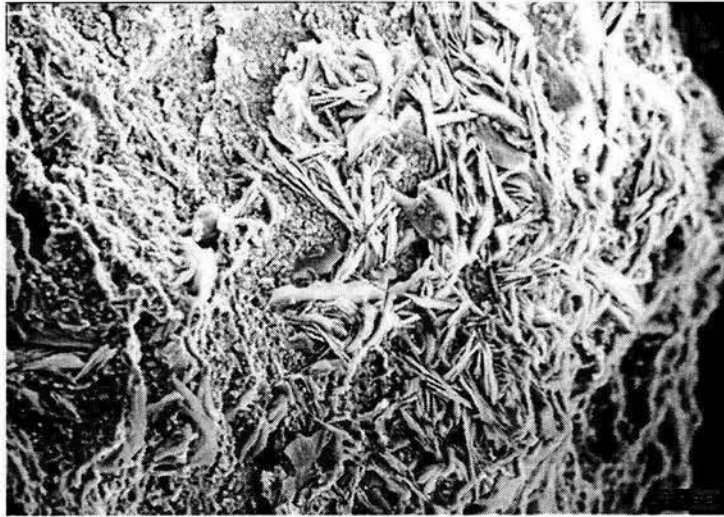


Fotografía 25.- (6027)Microestructura de la zona opuesta a la fractura (base de la zona de prueba) de una probeta deformada en **medio ambiente** y sin pulir; 1000x; distancia entre marcas superiores = 100 μm ; $\dot{\epsilon} = \mathbf{x10^{-6} \text{ seg}^{-1}}$.

En las fotografías 22 a 25 es decir, las deformadas en medio ambiente, llama la atención la ausencia de grietas, analizando las fotos de medio ambiente rápidas (foto 7) e intermedias (fotos 13 y 14) se ve que éstas presentan grietas tanto cerca como lejos de la fractura, lo que indica que esta última rapidez de deformación utilizada (la mas lenta) es la óptima para la deformación superplástica del Zinalco® a temperatura ambiente ya que además de una ausencia total de grietas se tiene una superficie rugosa clásica de las muestras deformadas en tensión bajo condiciones superplásticas óptimas. Esto se comprueba al analizar los resultados obtenidos pues es bajo estas condiciones que se obtiene la deformación máxima (86%).

Además a esta rapidez de deformación las cavidades creadas se van llenando con granos que van emergiendo de las capas inferiores de tal manera que no se alcanzan a formar las grietas encontradas anteriormente, teniendo esto presente es que se puede considerar que esta rapidez de deformación es la mas favorable de las probadas en el presente estudio para deformar superplásticamente el material

Salino



Fotografía 26.- (5933) Fractura frágil de una probeta deformada en **medio salino**; 350x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$; sin pulir. Se puede apreciar que la fractura se presentó por mecanismos combinados de exfoliación y coalescencia de microquedades.

Salino



Fotografía 27.- (5732) Grieta cercana a la fractura, probeta deformada en **medio salino**; 1000x, distancia entre marcas superiores = 100 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$; sin pulir. Se puede apreciar algunos compuestos depositados en la pared interna de la grieta.

Salino



Fotografía 28.- (5940) Grietas en el extremo opuesto a la fractura, probeta deformada en **medio salino** sin pulir; 50x, distancia entre marcas superiores = 1000 μm ; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Contrariamente a lo que sucede en medio ambiente, en medio salino bajo esta rapidez de deformación se tiene poca deformación (25%) y un deterioro considerable de la superficie por el efecto corrosivo del agua de mar. En la última foto de medio salino presentada (foto 28) se pueden observar las grietas formadas en una zona retirada de la fractura, en ella se puede apreciar que la acumulación de sal se presenta en donde se van formando las grietas pues es ahí en donde se cuenta con material no atacado, las superficies entre las grietas son las que han sido atacadas desde un inicio y las cuales ya están pasivadas teniendo una capa de óxido de Zn. En el interior de dichas grietas el fenómeno corrosivo continúa avanzando debido a que en esas zonas va emergiendo nuevo material (mecanismo superplástico normal), además este proceso de corrosión galvánica localizada da como consecuencia el que se presente una falta de oxígeno por lo que una celda de oxidación debe ser considerada. Ya no se presentó la misma amplificación pues a 1000x veríamos el interior de la grieta (como en la foto 15) y esto es lo que se analizará a continuación.

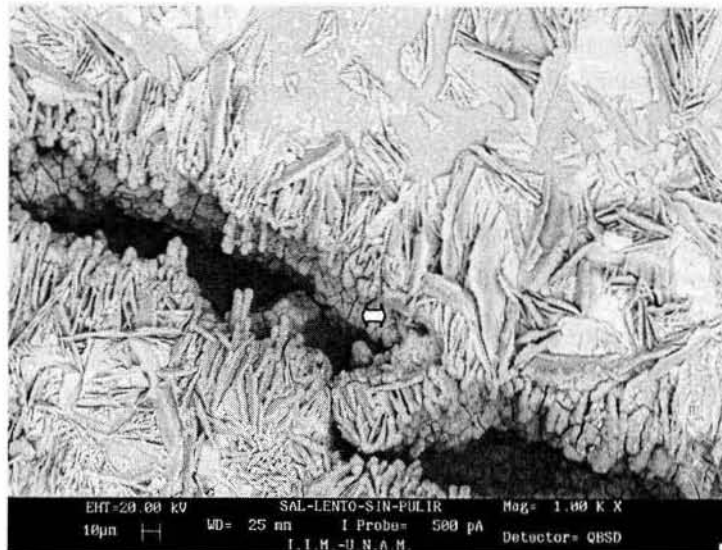
3.3.6 MICROANÁLISIS

Aquí se presentan las fotos de probetas deformadas en medio salino a una $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ (la mas lenta) haciendo hincapié en las grietas producto de las condiciones de prueba y en la fractura. En la sección inmediata anterior se pudo observar una microestructura que se debe analizar, en la fotografía 27 se alcanzan a ver en la pared interna derecha de la grieta una microestructura diferente, esta estructura se encontró en varias áreas y en las muestras de medio salino exclusivamente, la mayor cantidad de estos poliedros se pueden observar en las pruebas mas lentas y se presentan de forma regular (ver fotos 29 a 34).

Por parte de la fractura la foto 26 deja en claro que se tienen elementos superficiales en ella que deben de estudiarse, a simple vista parece una combinación de granos con patrones de río (river patterns) con oquedades producto de la coalescencia de microvacíos, pero al aumentar la amplificación se distinguen tres geometrías diferentes, una especie de granos planos que llamaremos “Polígonos” (fotos 30 y 33), los que se creía eran patrones de río no lo fueron ya que no son el mismo grano, y se les denominará “gusanitos” (fotos 32 y 33) y por último los amorfos que definitivamente no son oquedades (foto 33).

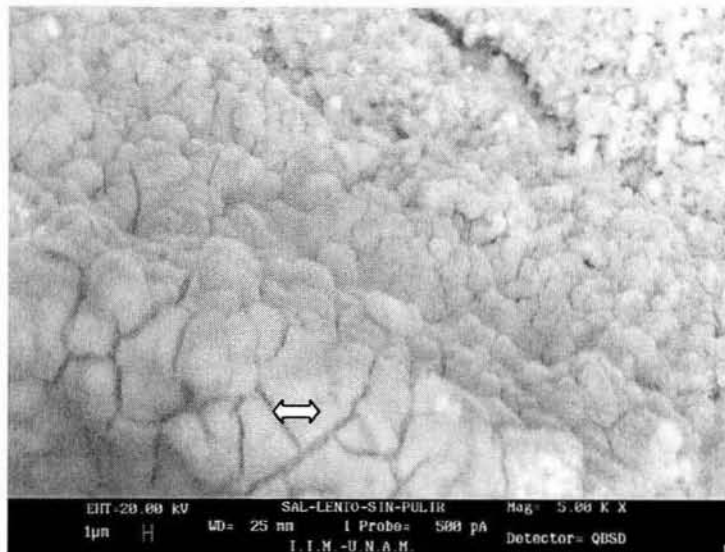
Para poder analizarlos se requirió el uso de otro equipo, un microscopio electrónico de barrido (LEICA ESTEREOSCAN 440) el cual tiene acoplado un sistema para microanálisis (SISTEMA EDS OXFORD), a continuación se presentan las fotos en donde se señalan los puntos analizados seguidas de los resultados obtenidos.

Salino



Fotografía 29.- (SLSP012)Microanálisis (se llevó a cabo en donde marca la flecha), probeta deformada en **medio salino** y sin pulir; 1000x; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Salino

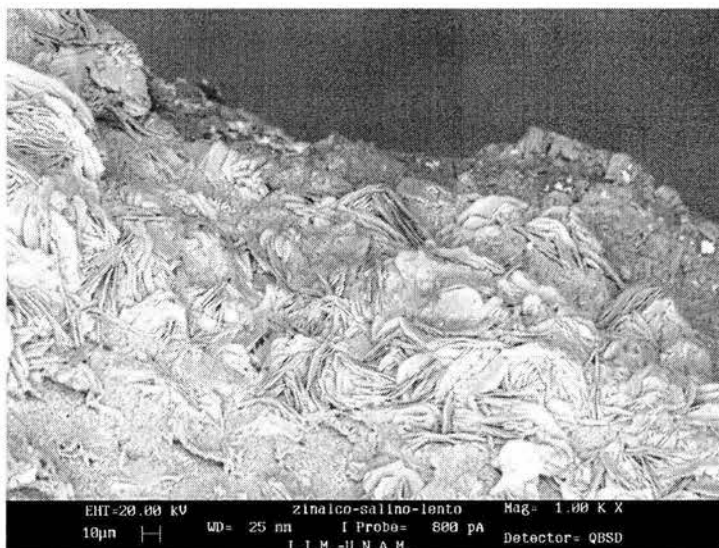


Fotografía 30.- (SLSP014)Acercamiento al interior e una grieta en donde se observan los poliedros de interés, el microanálisis se llevó a cabo en donde marcan las flechas; 5000x; probeta deformada en **medio salino** y sin pulir; $\dot{\epsilon} = \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

	SLSOP012	Foto 29	SLSP013		SLSP014	Foto 30
ELEMENTO	% peso	%atómico	% peso	%atómico	% peso	%atómico
O	36.52	64.36	31.8	54.67	45.95	66.29
Al	09.33	09.72	24.88	25.36	27.19	23.26
S	03.39	02.97	01.51	01.29	02.08	01.50
Cl	03.04	02.41	02.18	01.69	00.46	00.30
Cu	01.82	00.80	03.84	01.66	01.11	00.40
Zn	45.73	19.67	35.47	14.92	23.09	08.15

Al analizar los resultados obtenidos es claro que los “poliedros” son óxidos de Zn y Al principalmente, estos óxidos se fueron depositando a lo largo de la prueba y se localizaron en el interior de algunas grietas, se debe mencionar que no todas las grietas presentaron estos compuestos, se formaron preferencialmente en las grietas más internas de la probeta, no en las de las orillas. Veamos ahora la microestructura de la fractura:

Salino



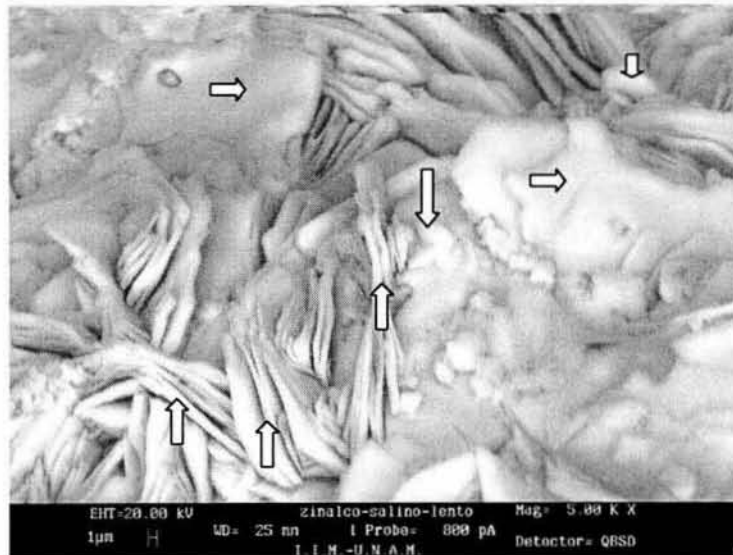
Fotografía 31.- (SLSP008) Vista general de la fractura, se distinguen vagamente las tres geometrías de interés, “polígonos”, “gusanitos” y “amorfos”, tomada a 1000x de una probeta deformada en **medio salino**.

Salino



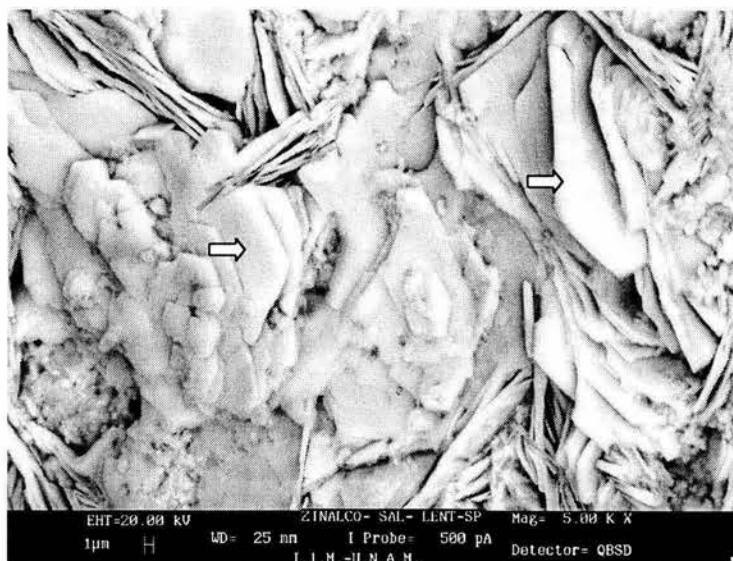
Fotografía 32.- (SLSP007) Vista general de la fractura, primer acercamiento misma probeta y zona de la foto 31 pero a una amplificación 2000x.

Salino



Fotografía 33.- (SLSP005) Vista general de la fractura, segundo acercamiento misma probeta y zona de la foto 31 pero a una amplificación 5000x., los microanálisis se tomaron en donde marcan las flechas, las horizontales -“poligonos”; verticales hacia arriba -“gusanitos”; hacia abajo -“amorfos”.

Salino



Fotografía 34.- (SLSP004) Misma muestra, otra zona cercana a la anterior, los microanálisis puntuales se tomaron en los puntos señalados por las flechas, tomada a 5000x

Los microanálisis tomados fueron puntuales y se realizaron en donde indican las flechas, las fotografías 31 y 32 son presentadas para mostrar que las microestructuras son en realidad granos de Zn. Se realizaron tantos microanálisis como flechas se tienen, es decir 4 para los “polígonos” (flechas derechas), tres para los “gusanitos” (flechas hacia arriba) y dos para los “amorfos” (flechas hacia abajo), de los resultados obtenidos se presentan solo los promedios pues todos los resultados son muy semejantes:

“Polígonos”		“Gusanitos”		“Amorfos”	
elemento	% atómico	elemento	% atómico	elemento	% atómico
O	0.8175	O	0.6766	O	0.890
Al	0.0625	Al	0.1566	Al	1.215
S	0.0725	S	0.1233	S	0.025
Cl	0.0600	Cl	0.1066	Cl	0.015
Cu	0.0000	Cu	0.0333	Cu	0.015
Zn	98.98	Zn	98.8966	Zn	97.83

Al ver los resultados es evidente que son tres diferentes ángulos desde los que se ven los granos de Zn, al ver de donde se tomaron las fotos se puede corroborar lo

mencionado anteriormente, la corrosión se lleva primero al aluminio, si bien se espera que termine atacando también al Zn lo que está provocando el agua de mar es una especie de lavado del Zn retirando todos los demás compuestos y elementos.

3.3.7 Rayos X

Entonces es claro que por un lado se está retirando material y por el otro se están depositando compuestos, para poder identificar que tipos de compuestos se depositaron se procedió a realizar estudios de rayos X. Estos análisis son generales e indican que compuestos se encuentran en la muestra, el identificarlos en la muestra es difícil, ya que la mayoría de ellos se encuentran en el interior de las grietas, por lo que relacionar zonas específicas con los resultados de rayos X es muy complicado, el objetivo de llevar a cabo estas pruebas fue el determinar que tipos de compuestos se forman y no más.

Los resultados se presentan en el Diagrama RX el cual fue obtenido con un equipo "Burke axs" modelo "D18 advance" con un software "Diffrac Plus Release 2000" utilizando una base de datos "PCDFWIN". Dicho equipo cuenta con tubo de cobre trabajando con una longitud de onda de 1.5406 correspondiente al Cu $K\alpha$, se trabajó a una velocidad de barrido $1^\circ (2\theta)$ por minuto a 35 kVa y 30 mA.

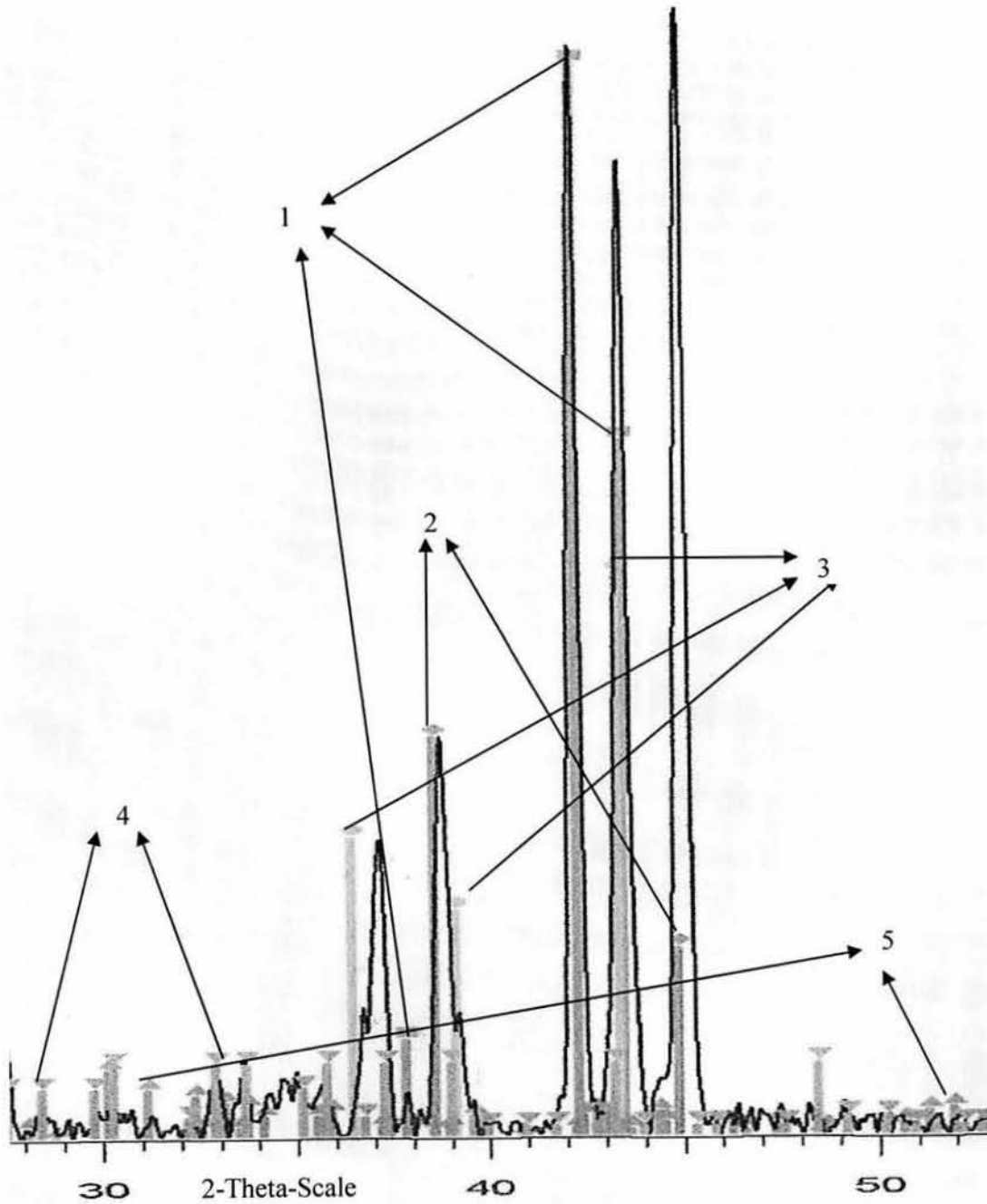


Diagrama RX.-En el diagrama se señalaron los 3 picos correspondientes al intermetálico CuZn_5 con el #1; los 2 picos correspondientes a la fase α del Al con el #2; los 3 picos de la fase β del Zn con el #3 ; para el caso del hidroxilclorosulfato de Zn pentahidratado solo se señalan 2 picos como ejemplo con el #4 ; y para la parahopetita solo se señalan dos picos como ejemplo con el # 5. Se toma la parte mas representativa del diagrama y se presenta muy ampliado para identificar los picos en cuestión.

Para tomar el espectro de difracción se utilizó la misma muestra de donde se tomaron las fotos y microanálisis presentados anteriormente. Como es una muestra metálica se trabajó como estaba, al no ser pulverizado el material (en metales no se hace debido a que esto modifica las características de la muestra con el trabajo mecánico) los datos obtenidos no son exactos, considerando que es una buena aproximación, se tiene:

71.6% del intermetálico CuZn_5 ;

7.4% de Al (fase α);

9.9% de Zn (fase β);

6.5% de hidroxiclorsulfato de Zn pentahidratado $[\text{Zn}_{12}(\text{OH})_{15}\text{Cl}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$

4.6% de fosfato de zinc tetrahidratado, "parahopetita". $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

Es importante señalar que aunque se sabe que el aluminio reacciona con el cloro no se encontraron depósitos de cloruros de Al ni de hidróxidos, esta situación hace pensar que los compuestos de Al siempre fueron diluidos en el medio. Algo interesante es el hecho de tener 70% del intermetálico CuZn_5 ya que esto indica que es resistente a la corrosión provocada por agua de mar, por su parte las fases ricas en Zn y en Al no lo son y parece se van diluyendo en las pruebas.

4 ANÁLISIS

Una vez presentados los resultados experimentales es momento de plantear lo que indican.

En un principio se tienen los correspondientes productos de la corrosión ambiental formados inmediatamente después del pulido de las probetas (Al_2O_3 y ZnO), al empezar la prueba de tracción dichas capas se “desgarran” en la superficie, el flujo granular de material no atacado empieza a presentarse y al no poder seguir dicha deformación la capa de óxidos mencionada se van presentando grietas superficiales en ésta (fenómeno observado en las tres series de pruebas), poniendo al descubierto el material que originalmente protegía. Cuando es en medio ambiente las grietas son el inicio de la cavitación localizada que parece ser la base de la deformación superplástica, por otra parte cuando la prueba se realiza en agua de mar el proceso es muy diferente, también se presentan grietas pero en mucho mayor cantidad, mucho más grandes y mucho más rápido, si bien en ambiente al salir nuevo material éste se cubre con la capa de alúmina de forma inmediata y la deformación sigue normalmente, en las de agua de mar no, parece ser que el cloro ataca de forma localizada la alúmina, al tener una microestructura de grano fino se tienen muchos granos superficiales con óxidos de Zn sobre ellos y con otros tantos de aluminio entre ellos, en los cuales se forma la capa superficial de alúmina (Al_2O_3), ésta es atacada rápidamente por el cloro con lo que en el corto tiempo se presenta una especie de “coladera” que permite el paso de más agentes corrosivos, además (para el caso de las pruebas a rapidez media y baja) el ZnO es diluido por el agua de mar con lo que los diferentes compuestos que contiene ésta pueden atacar a la aleación.

Estando desprotegida la aleación tienen lugar otros fenómenos, al estar en contacto los granos ricos en Zn y aquellos ricos en Al y ambos a su vez inmersos en un electrolito se crea de forma automática un par galvánico lo que da como resultado una celda de composición [103] que provoca el desprendimiento de iones metálicos de aluminio (el Al es anódico respecto al Zn) que quedan suspendidos en los alrededores, por su parte los óxidos de Zn siguen diluyéndose formando hidróxidos y otros compuestos. Al avanzar las grietas (debido al efecto combinado de la deformación y corrosión) empieza a faltar oxígeno en la zona por lo que los efectos de una celda de

concentración del tipo de oxidación deben ser considerados ya que ésta acelera la corrosión[104]. Por último debemos considerar que por estar en agua de mar que funciona como electrolito y sin las capas pasivadoras originales se tiene una corrosión en la frontera de grano, ésta sirve como ánodo debido a que los átomos de dichas fronteras tienen un potencial más alto[105].

El razonamiento anterior corresponde muy bien con las evidencias experimentales encontradas, la prueba a δ muy baja permitió comprobar dicho razonamiento; al analizar la muestra con microscopía electrónica de barrido se pudo observar que las orillas de las muestras deformadas al igual que la fractura tienen entes combinados (en el análisis se les llamó polígonos, gusanitos y amorfos), al incrementar la amplificación se presentaron tres geometrías diferentes que dieron lugar a los nombres coloquiales que se les asignó, lo interesante del caso es que estos tres entes son en realidad uno solo, y es prácticamente zinc puro (99.7 mínimo), al estar en diferentes ángulos los granos hexagonales de Zn parecen “gusanitos” (ver fotos 32 y 33 punto 3.3.6), esto fue confirmado por microanálisis y al estar esto en las orillas y / o fractura la medida es confiable, con ello se corroboró la idea original, el aluminio está siendo retirado de la muestra (nada indica que la celda de corrosión galvánica propuesta no sea la responsable) y los cloruros, óxidos e hidróxidos tanto de zinc como de aluminio son diluidos en el agua de mar y no alcanzan a depositarse, caso contrario cuando la grieta se presenta en el interior de la superficie (no en la orilla sino en el centro de la muestra), ahí sí tenemos depósitos de óxidos diversos, además, al no tener movimiento en nuestra agua de mar en estas grietas no hay posibilidad de que el agua se cambie con lo que la concentración de los iones removidos y mezclados con los diferentes iones inherentes al agua de mar reaccionan para formar otros compuestos, pero sigue sin cambiarse el agua por lo que empieza a faltar oxígeno, esto acentúa la corrosión debido a la facilidad que tiene el oxígeno de formar hidróxidos al estar en contacto con agua ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4(\text{OH}^-)$) como la reacción requiere presencia de oxígeno saca los electrones del metal, las áreas adyacentes que no tienen tanto oxígeno deberán donar más electrones, por ello las áreas con menos oxígeno sirven como ánodos, estos ánodos entonces van desprendiendo iones que al momento de llegar a cierta concentración empiezan a depositarse. Este último razonamiento fue provocado por los resultados experimentales ya que al ser observadas al microscopio estas grietas mostraron unos como “lodos” que sin lugar a dudas fueron depositados en el transcurso de la prueba, al tomar los

microanálisis correspondientes se puede inferir que son óxidos de Zn y de Al, sólo se cuenta con los microanálisis hechos con el microscopio y al estar dentro de las grietas (ver sección 3.3.6.) los análisis no son 100% confiables pero si lo suficiente para apoyar la teoría mencionada.

De las imperfecciones del óxido de zinc se desprenden los iones de zinc (Zn^{2+}) entrando en la solución, estos iones de Zn no regresan como iones metálicos sino que se combinan con el agua, los sulfuros, el cloro y demás iones presentes (apéndice 2 pag. 78 [106]) para producir el hidroxiclorosulfato de Zn pentahidratado así como el fosfato de Zn tetra hidratado reportados en los resultados de RX. Por otro lado y para mantener el balance de cargas los iones Cl^- y OH^- deben apilarse en la superficie del óxido y / o combinarse con otros de los elementos del agua de mar, en particular el cloro ataca al aluminio por lo que se espera que una vez que se forme una grieta y los mecanismos de corrosión se presenten, el ataque seguirá preferencialmente en esas grietas, esto no impide que iones e incluso compuestos iónicos se sigan diluyendo en el agua que rodea a la probeta (recordemos que no hay agitación) hasta llegar al punto de tener una concentración lo suficientemente alta como para precipitarse. El depósito de estos compuestos de Zn y óxidos de Al corresponden a lo observado por microscopía, al estar dichos compuestos dentro de las grietas los microanálisis correspondientes no nos dan una información precisa pero es suficiente como para creer en este mecanismo, a fin de cuentas lo importante es que en realidad están siendo atacadas las fronteras de grano y esto se deduce de los cambios en la deformación, parece que el cloro va entrando por las grietas y difundiéndose a los alrededores (las observaciones por MEB lo sugieren). Los resultados de RX indican que el intermetálico $CuZn_5$ resiste muy bien la corrosión por agua de mar al tener una concentración mayoritaria después de realizada la prueba. Ahora bien, la influencia del medio salino en la deformación superplástica debe plantearse en términos de la deformación superplástica misma. A continuación se presenta dicha discusión.

Al aplicar una $\dot{\epsilon}$ del orden de $\times 10^{-1} \text{ seg}^{-1}$ se logró determinar que en poco tiempo (segundos/minutos) el agua de mar ataca y alcanza a endurecer las fronteras de grano que están en la superficie exterior expuesta al agua con lo que sube el esfuerzo local requerido para que ocurra deformación y facilita el inicio de una micro fisura que al ir creciendo produce la fractura antes de aprovechar toda la capacidad de deformación

del material. Este endurecimiento se debe al ataque corrosivo el cual desprende material de la probeta que está en contacto con el medio, los efectos localizados de los diferentes tipos de corrosión que se presentan en conjunto con los hechos experimentales hacen pensar que el tipo de corrosión con más influencia es la corrosión intergranular presentada debido a la alta energía que tienen los átomos ahí localizados, con este mecanismo, elementos, compuestos intermetálicos y fases presentes en dichas fronteras deben ser extraídos generando cavidades, al no tener un equilibrio entre la generación de éstas y el llenado de las mismas se presenta una microfisura que crece y termina en fractura. Se considera que el aluminio es lo primero que se degrada debido a las altas concentraciones de cloro presente en el agua de mar por lo que además del efecto de la corrosión intergranular, la fase rica en aluminio debe ir perdiendo materia lo que ayuda a reforzar el efecto señalado de propagación de grietas. En esta prueba el tiempo es corto y por los estudios anteriores no se espera una participación importante de parte del Zn. Por último en las dos pruebas (ambiente y salino) se presentó una fractura dúctil por lo que la influencia del medio salino no tiene mayor consecuencia que las descritas.

Al usar una $\dot{\epsilon}$ del orden de $\times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ parece que la influencia del medio salino es ayudar a tener un mejor flujo granular por deslizamiento de las fronteras de grano (a pesar de que la característica superplástica desaparece) esto se logra por el debilitamiento de las mismas, y se justifica con los resultados de éstas pruebas ya que se tiene un máximo de deformación con un esfuerzo menor que en medio ambiente, entonces ayuda a la deformación pero nuevamente también genera un número de cavidades mayor a las que pueden ser llenadas por el mismo movimiento de los granos (y/o grupos de granos), además los productos de la corrosión y lo que se retira del material para formarlos deben generar obstáculos que no endurecen pero si generan defectos que terminan en la fractura, esto es respaldado al tener una fractura frágil en estas pruebas.

En las pruebas a una $\dot{\epsilon}$ del orden de $\times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ se evidenció el endurecimiento de las fronteras de grano, es decir se presenta un trabamiento entre ellas (ésta es la influencia) el cual incrementa el esfuerzo requerido en un 16.6 % respecto a la prueba de medio ambiente para mantener la rapidez señalada, la fractura se presenta por el mismo mecanismo planteado en los otros grupos de pruebas (fractura frágil). Lo que llama la atención aquí es que se encontró evidencia física del depósito de óxidos tanto

de aluminio como de zinc en las grietas formadas, cosa que en todas las anteriores sólo eran depósitos superficiales que normalmente eran diluidas al enjuagar las probetas con agua destilada y / o acetona en ultrasonido. Como muestran las fotografías aquí es en donde mayor corrosión se presentó e incluso es posible que la superplasticidad se haya perdido al ser retirado el aluminio de la probeta por efectos corrosivos del cloro, al pasar el aluminio al electrolito es posible que la estructura bifásica de granos finos equiaxiales necesaria para tener deformaciones superplásticas haya desaparecido, este efecto queda prácticamente comprobado con los microanálisis que nos muestran que en las orillas de la probeta como en la fractura tenemos puro zinc (sec.3.3.6.).

Algo importante al determinar la influencia del medio salino en la deformación superplástica del Zinalco® es considerar que tenemos muchos minerales tanto anódicos como catódicos por lo que es bastante complejo el determinar las reacciones que se pueden presentar, las más significativas dan como resultado los compuestos encontrados en los análisis de rayos X, algunos de éstos no han sido estudiadas y si bien el efecto del cloro parece que es debilitar las fronteras de grano, facilitando el deslizamiento de los mismos, produciendo un incremento en la cantidad de deformación y una reducción del esfuerzo [25] al estar en combinación con otros minerales (apéndice 2) el ataque produce un incremento en el esfuerzo reduciendo la deformación.

Considerando lo anterior y analizando en su conjunto los resultados experimentales podemos llegar a la conclusión de que efectivamente la corrosión provocada por el agua de mar tiene una combinación de factores que destruyen la característica superplástica del material. Es importante señalar que las pruebas más lentas estuvieron menos tiempo en contacto con el agua de mar que las de rapidez intermedia pero presentaron una mayor corrosión que ellas. Esto nos indica que la corrosión provocada depende de la rapidez de deformación y no del tiempo de inmersión en dicha agua (las pruebas lentas estuvieron un promedio de 69.4 hrs. mientras que las intermedias un promedio de 75.26 hrs.), este dato tan peculiar y todo el desarrollo experimental en general permiten llegar a proponer que la combinación de rapidez de deformación y tipo de agente corrosivo tienen una combinación óptima para ayudar a un fenómeno de "*Tensocorrosión sensible a la $\dot{\epsilon}$* ", si bien el efecto del cloro ha dado datos que incitan a pensar que la superplasticidad aumenta [25] en este caso tenemos un agente corrosivo natural (no los idealizados de laboratorio) lo que nos

imposibilita a plantear cuantitativamente un análisis pero al mismo tiempo permite realizar uno cualitativo.

En las pruebas con $\dot{\epsilon}$ del orden de $\times 10^{-1} \text{ seg}^{-1}$ tenemos que la fractura no cambió lo que indica que no hubo cambio en el mecanismo de deslizamiento al momento de la falla, pero los esfuerzos nos indican un endurecimiento en el material el cual atribuimos al endurecimiento de las fronteras de los granos superficiales, si bien se presentan decenas de grietas que permiten al agua de mar atacar la superficie desde muchos lugares la prueba dura sólo unos segundos por lo que la fractura se presenta antes de que el ataque tenga otras consecuencias. A rapidez intermedia ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$) resulta que el mecanismo si cambia, se tiene una fractura frágil y la deformación es ligeramente menor que en la prueba de medio ambiente pero con un esfuerzo también menor, es decir, por un lado se están generando mayor número de cavidades de las que pueden ser llenadas pero por el otro debilita las fronteras con lo que se facilita la deformación por deslizamiento de fronteras de granos, la corrosión se presenta simultáneamente en todas las grietas de forma inmediata cuando dichas grietas se forman, se tiene tiempo suficiente para que los óxidos protectores sean diluidos y /o atacados con lo que el efecto corrosivo debe ser en toda la muestra, se sabe que en capas internas se ha atacado aluminio por el cloro y que esto facilita el deslizamiento, en este caso la rapidez de deformación va permitiendo que nuevo material sea atacado, los elementos corrosivos penetran y favorecen la deformación (pero solo a esta $\dot{\epsilon}$), no se alcanzan a depositar productos corrosivos en la superficie por lo que parece que la corrosión es más uniforme, no localizada (al ir abriéndose las grietas no permite la creación de una celda del tipo oxidación). A la rapidez más baja ($\dot{\epsilon}$ del orden de $\times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$) se presenta el mismo mecanismo con la diferencia de que las grietas se van abriendo muy lentamente con lo que los efectos corrosivos se presentan en conjunto dando como consecuencia el endurecimiento señalado. Una forma de corroborar lo planteado es analizando las pruebas a una $\dot{\epsilon}$ del orden de $\times 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$, en ellas las fronteras fueron endurecidas al tiempo que se facilita el flujo granular, ya que contamos con resultados que indican un incremento en el esfuerzo al tiempo que logramos una mayor deformación que en ambiente.

Con esto queda determinada la influencia del medio salino en la deformación superplástica del Zinalco®, esto en cuanto al estudio del fenómeno pero es evidente que

el uso en aplicaciones submarinas queda prácticamente descartado pues el agua de mar tiene un efecto nocivo de forma inmediata sobre el material cuando está sometido a esfuerzos.

CONCLUSIONES

En particular acerca del Zinalco®:

-El medio salino natural anula las propiedades superplásticas del Zinalco® al ser deformado a temperatura ambiente.

-El medio salino natural provoca el fenómeno de tensocorrosión que exhibe el Zinalco® en dicho medio, el cual es dependiente de la rapidez de deformación.

-El agua de mar anula el mecanismo de deformación superplástica, limitando la cantidad de deformación que se puede obtener al tiempo que reduce drásticamente el valor del índice de sensibilidad a la rapidez de deformación (“m”).

-El Zinalco® es muy susceptible a la corrosión intergranular cuando se encuentra sumergido en agua de mar y con carga, por lo que no debe usarse en aplicaciones submarinas que involucren esfuerzos.

En general:

-Un control sobre la formación de cavidades es indispensable para avanzar en la comprensión del fenómeno superplástico.

-Estudios de deformación superplástica en medios corrosivos controlados que ataquen preferencialmente las fronteras de grano pueden aportar datos importantes que nos ayuden a entender el fenómeno de deslizamiento de grano o grupos de granos.

-Se requieren más estudios para identificar los mecanismos de corrosión en agua de mar natural, los experimentos reportados internacionalmente son muy ideales al utilizar agua de mar sintética y/o soluciones de cloruro de sodio.

TABLA COMPARATIVA DE CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DEL ZINALCO Y DIVERSOS MATERIALES

MATERIAL	ZINALCO I				ZINALCO II		ALUMINIO		LATON		BRONCE	FIERRO GRIS	ACERO SAE 1010	ACERO INOX 304-304L	ZAMAK		ALEACIONES ZA								
	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION A PRESION	EXTRUIDO	LAMINADO	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION A PRESION	FUNDICION A PRESION	EXTRUIDO	FUNDICION EN ARENA	EXTRUIDO	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION EN ARENA	CRS	LAMINADO	FUNDICION A PRESION	FUNDICION A PRESION	MOLDE PERMANENTE	FUNDICION A PRESION	FUNDICION EN ARENA	MOLDE PERMANENTE	FUNDICION A PRESION	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION A PRESION	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION A PRESION
DENSIDAD (g/cm ³) (lb/pulg ³)	5.4 (0.194)				5.4 (0.194)		2.74 (0.098)	2.74 (0.098)	8.5 (0.306)	8.5 (0.306)	8.5 (0.321)	7.4 (0.267)	7.8 (0.281)	7.9 (0.285)	6.6 (0.238)	6.7 (0.241)	6.3 (0.227)			6.03 (0.218)			5 (0.181)		
TEMPERATURA DE FUSION °C (°F)	421-481 (790-898)				421-481 (790-898)		540-595 (1004-1103)	615-654 (1140-1210)	902-940 (1655-1724)	800-890 (1616-1643)	820-900 (1508-1614)	1232 (2242)	1400 (2552)	1399-1454 (2550-2649)	381-387 (718-728)	380-386 (717-727)	375-404 (707-759)			377-432 (710-810)			375-484 (707-903)		
COEF. EXPANSION TERMICA μm m ⁻¹ K ⁻¹ (μ pulg ⁻¹ °F ⁻¹)	26 (14.4)				26 (14.4)		21.8 (12.1)	21.8 (12.1)	19 (10.5)	20 (11)	18.3 (10.2)	11.9 (6.6)	15.3 (8.4)	20.2 (11.2)	27.4 (15.2)	27.4 (15.2)	23.2 (12.9)			24.1 (13.4)			26.0 (14.4)		
CONDUCTIVIDAD TERMICA W m ⁻¹ K ⁻¹ (BTU/pe h ⁻¹ °F ⁻¹)	126 (72.8)				126 (72.8)		96 (55.5)	96 (55.5)	121 (70)	117 (67.7)	59 (33.8)	54.2 (31.4)	47 (27.2)	16.3 (9.4)	113 (65.3)	109 (62.9)	115 (66.3)			116 (67.1)			125.5 (72.5)		
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (% I.A.C.S.)	38				38		27	55	28	27	10	6	12		27.0	26.0	27.7			28.3			29.7		
RESISTENCIA A LA TENSION MPa (Ksi)	290-300 (42-43)	310-320 (45-47)	380-410 (55-59)	300-310 (43-45)	350-390 (51-57)	400-420 (58-61)	317 (46)	150 (22)	353 (51)	358 (52)	242 (35)	214 (31)	462 (67)	587 (85.1)	283 (41)	331 (48)	221-255 (32-37)	365-386 (53-56)	276-317 (40-46)	310-345 (45-50)	393-414 (57-60)	400-441 (58-64)	407-441 (59-64)		
ESFUERZO DE CEDENCIA 0.2 % MPa (Ksi)	280-300 (41-44)	290-310 (42-45)	280-320 (41-46)	270-290 (39-42)	260-270 (37-39)	340-370 (49-54)	158 (23)	110 (16)	117 (17)	234 (42)	124 (18)	124 (18)	379 (55)	242 (35)			207 (30)	283-296 (41-43)	270 (30)	248-276 (36-40)	310-331 (45-48)	365 (53)	359-379 (52-55)		
MODULO DE ELASTICIDAD GPa (lb pulg ⁻² x 10 ⁸)	110-130 (15.9-18.8)				110-130 (15.9-18.8)		71 (10.2)	71 (8)	111 (16)	96 (14)	96 (14)	172 (25)	200 (30)	205 (29.7)	103 (15)	102 (15)	85.5 (12.4)			85.5 (12.4)	83 (12)	83 (12)	83 (12)	75 (10.9)	75 (10.9)
% DE DEFORMACION EN TENSION	3-5	8-10	30-35	80-100	5-8	6-10	3-5	2-5	15	12	12	2	25	55	10	7	1-2	6-10	1-3	1.5-2.5	4-7	3-6	2.0-3.5		
DUREZA Rb (BRINELL 500-10-306)	50-56 (83-90)	60-65 (107-116)	40-55 (74-88)	25-30 (64-67)	65-80 (116-150)	55-70 (89-125)	47-52 (80-85)	17 (60)	60 (107)	68 (120)	62 (110)	80 (160)	75 (137)	95 (210)	40 (82)	57 (91)	52-56 (85-90)	58-60 (93-107)	58-50 (92-96)	52-58 (85-96)	58-59 (99-105)	62-67 (110-120)	65-68 (116-122)		
RESISTENCIA AL IMPACTO J (pue lb)	2-3 (1.5-2.2)	2-3 (1.5-2.2)	50-55 (37-40.5)	8-9 (6-6.6)	2-3 (1.5-2.2)	2-3 (1.5-2.2)	2-3 (1.5-2.2)		13 (11)	15 (11)	15 (11)	54-88 (40-65)	176 (130)	81 (60)	58 (43)	65 (48)		32-48 (24-35)	23-27 (17-20)		20-37 (15-27)	31-54 (26-40)	9-16 (7-12)		

1- Probeta de 10 mm sin entalla con dos puntos de apoyo.
 2- Probetas de 10 mm con entalla con dos puntos de apoyo.
 3- Dureza Binell con carga de 3000 kg.

APENDICE 1

APÉNDICE 2 [106]

COMPOSICIÓN DEL AGUA DE MAR

CATIONES	%	ANIONES	%
Na^+	30.4	Cl^-	55.2
Mg^{2+}	3.7	So_4^{2-}	7.7
Ca^{2+}	1.16	Br^-	0.19
K^+	1.1	Co_3^{2-}	
Sr^{2+}	0.04	HCO_3^-	0.35

RESISTIVIDAD DIFERENTES TIPOS DE AGUA

Tipo de Agua	Resistividad Ω / cm
Agua Pura	20,000,000
Agua Destilada	500,000
Agua de Lluvia	20,000
Agua Potable	1 – 5,000
Agua de Mar Costa	30
Agua de Mar Abierto	20 - 25

APÉNDICE 3

EL ZINALCO y Su Historia

La aleación Zinalco® toma su nombre de los elementos que la componen, zinc, aluminio y cobre, y fue desarrollada en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) a partir de estudios básicos realizados sobre las propiedades del zinc y del cobre, materias primas nacionales de gran abundancia en el país.

Dichos estudios dieron inicio en 1973 con fondos del IIM. En 1977 se hace una propuesta para obtener recursos por parte de la Organización de Estados Americanos (OEA) la cual es aprobada en 1978 y para 1979 dicho organismo destina recursos para investigaciones en aleaciones base zinc que fueran susceptibles de sustituir parcialmente al aluminio que el país importa. Con dichos fondos se aceleraron las investigaciones y en 1980 se presentaron los primeros resultados en un congreso internacional en Reston, Virginia E.U., en donde se comprobó la novedad de la idea y la ausencia de competidores, para 1983 “ya se contaba con un diseño de material con las propiedades adecuadas para competir con el aluminio. El diseño se basó en lograr un material que tuviese una relación de peso a resistencia mecánica igual a la de las aleaciones de aluminio de la serie 6000, las cuales son las más usadas en México. La densidad fue disminuida con el aluminio y las propiedades mecánicas se ajustaron con la adición de cobre” [107]. Para estos momentos las pruebas de laboratorio estaban concluidas y todo parecía indicar que se podía llevar a escala industrial para extrusión, forja y laminado con lo que se abrió la posibilidad de ampliar el uso del zinc en estos procesos por medio de tecnología nacional.

En ese mismo año en la UNAM se crea la Dirección General de Desarrollo Tecnológico para servir de vínculo entre la industria y la UNAM y para febrero de 1984 se firma un contrato con la compañía “Falmex” la cual tenía la capacidad para producir la aleación a nivel industrial. Esta empresa decidió fabricar perfiles extrudidos para ventanas para lo cual buscó el apoyo de la compañía “Cuprum” de Monterrey, entre abril y mayo de ese año se realizaron varias pruebas de extrusión, mejorando la calidad

en cada una de ellas. Al tener resultados positivos, “Cuprum” intentó obtener un convenio con la UNAM haciendo a un lado a la compañía “Falmex”, esta situación no fue aceptada por la UNAM lo que dio como resultado que “Falmex” firmara un convenio de desarrollo para extrudir Zinalco® con “Cuprum” (junio 1985) en donde se especificaba que se realizarían pruebas intensivas para comercializar la aleación en 6 meses, sin embargo, para septiembre de ese año las pruebas no habían comenzado (y parecía no lo harían) por lo que “Falmex” entabló pláticas con otra empresa: Compañía Nacional de Extrusiones “CONESA” en Guadalajara.

Por otro lado “Falmex” seguía haciendo diferentes pruebas y para finales del 85 se utilizó el Zinalco® en el moldeo por inyección dando muy buenos resultados. Esto abrió un nuevo campo de aplicación y aunque desplaza al zamak (aleación de uso común en México) mejora las propiedades mecánicas de dichas aleaciones en un 300%, desafortunadamente a los productores no les interesó sustituir el zamak por Zinalco® ya que la duración de las piezas se incrementaría considerablemente y consideraron que sería desfavorable, además no se puede conseguir chatarra de Zinalco® lo que obligaría a utilizar puro material nuevo, incrementándose el costo de materia prima (cerca del 40 % del zamak utilizado es reciclado). Conjuntamente al desarrollo de la inyección se fue desarrollando tecnología para la laminación la cual estuvo lista para finales de ese mismo 1985.

En enero de 1986 la empresa “Nacobre” se interesó en producir monedas a partir de lámina de Zinalco® y la UNAM decidió que se llevaran a cabo mediante un sub licenciamiento con “Falmex”, se realizan las pruebas y se paró el proyecto al identificar, por un lado, la necesidad de un horno de precalentamiento para los últimos pasos de laminación (no tenían dinero para inversión), y por otro el hecho de que se habían realizado pruebas de acuñación de monedas en la “Compañía Productora de Cospeles” en San Luis Potosí, las monedas eran muy brillantes recién acuñadas pero se tornaban grises al corto tiempo por lo que decidieron no utilizar el Zinalco® en ellas, finalmente “Nacobre” abandonó el proyecto.

Por su parte “Falmex” seguía adelante en el desarrollo de nuevas tecnologías aplicables al Zinalco®, como lo es el proceso de forja; para ello se contactó a la compañía “Helvex” quien estuvo de acuerdo en hacer las pruebas en una de sus

compañías asociadas: “Funditec” en el estado de Querétaro, las pruebas tuvieron éxito, se lograron ahorros considerables en energía y en materia prima, desafortunadamente esta segunda ventaja se volvió una barrera insalvable, “Helvex” no aceptó hacer uso del Zinalco® pues su bajo peso podría hacer pensar a sus clientes que se trataba de un producto de mala calidad.

Para octubre de ese mismo año las pláticas con “CONESA” habían dado buenos resultados y “Falmex” había firmado un convenio con ellos; aprovechando la experiencia adquirida en “Cuprum” se pudieron producir y comercializar perfiles sólidos de Zinalco® de donde se idearon muchas aplicaciones por su buen maquinado, sin embargo la empresa tenía problemas económicos fuertes y fue vendida (junto con “Nacobre”) al “Gpo. Carso”, al momento de reestructurar deudas y hacer los planes de desarrollo el área Zinalco® quedó fuera de presupuesto.

En 1987 “Falmex” idea otra estrategia para comercializar el Zinalco® no como materia prima si no como producto terminado para lo cual adquiere maquinaria propia y establece una empresa dedicada a la creación de clientes y aplicaciones denominada “Zinalco S.A.”, al mismo tiempo se establecen pláticas con “Alcomex” para el área de extrusiones. Esto tuvo buenos resultados, se lograron producir y comercializar un número importante de productos, de hecho “Zinalco S.A.” tiene buenos resultados en la inyección y empiezan a trabajar como proveedores para “Liberty” (agosto 89) empresa dedicada a la fabricación de máquinas de coser y a la que se le surtían todas las tapas que empleaban en Zinalco®, se presentaron prototipos para la industria automotriz (manivelas principalmente) y arrancaron un proyecto con el Sistema de Transporte Colectivo Metro de la ciudad de México para aplicar el Zinalco® a consumibles (se alcanzan a homologar y a utilizar tanto tirafondos como contactos eléctricos –punteras-). Por su parte Alcomex había puesto a punto el proceso de extrusión y comercializaba tanto barra maciza para maquina, con lo que se empezaron a crear varios productos maquinados que normalmente se fabricaban en latón (conexiones para gas principalmente), como tubo extrudido el cual se vendía como sustituto del acero inoxidable que se utilizaba en los barandales del metro (actualmente dichos barandales están en uso en las estaciones Pantitlán y Zaragoza del metro).

En esta etapa parecía que el futuro era promisorio para esta aleación y para las empresas que lo habían adoptado, los conectores para gas tuvieron un buen resultado en las pruebas por lo que se diseñó un modelo de válvulas para tanques de gas el cual podía obtenerse casi terminado por inyección, ya que el maquinado y armado final requerían de un mínimo tiempo y esfuerzo. Para inicios de los 90's el proceso estaba listo y empezaron los trámites para obtener la norma mexicana (NOM), los resultados fueron satisfactorios con lo que tenían un producto de gran demanda, con el proceso de producción definido y la línea de producción instalada, desafortunadamente esto llamó la atención de un grupo fuerte (Industrias Unidas S.A.-IUSA-) que veía en dichas válvulas un peligro inminente para sus intereses, y para 1992 los ataques a "Zinalco S.A." de parte de "IUSA" empezaron a ser visibles, de hecho lograron que la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial realizara cambios a la norma con lo que dejaron fuera del mercado a las válvulas de Zinalco®. Al no poder comercializar este producto "Falmex" entró en problemas económicos que le impedían seguir avanzando debido a lo descapitalizada que había quedado la empresa al financiar los desarrollos tecnológicos realizados desde el 87, para entonces "IUSA" ya había detectado que no solo las válvulas eran una amenaza si no el material en si (es importante mencionar que todas las válvulas que se venden en México son de latón y fabricadas por IUSA, y que el 50% (+/-) de las industrias del latón en México o son de IUSA o son de alguien relacionado con esta empresa), entonces en 1993 IUSA entra en pláticas con la UNAM y se toma la decisión de comprarle a "Falmex" el 51% de "Zinalco S.A." y pagarle a la universidad las regalías correspondientes para ser ellos quiénes fabriquen y comercialicen el Zinalco®, la universidad ve con muy buenos ojos esta situación y se arranca un nuevo proyecto, al respecto se publica "...IUSA y Falmex entraron en sociedad después de un periodo de competencia cuando ambas empresas con diferentes materiales fabricaban válvulas para tanques de gas" [108]. Así, IUSA puso el dinero y las instalaciones necesarias y se retomaron todos los proyectos que en algún momento se plantearon, buscan y logran el monopolio de la aleación dejando fuera a "Alcomex" que ya vendía extrusiones.

El problema se presentó cuando empiezan las ventas a los clientes que ya tenían como proveedor a "Zinalco S.A.", los productos que "IUSA" les entregaba no cumplían con las características de calidad que requerían (como ejemplo se puede mencionar a "Liberty" quien durante dos años estuvo comprando producto a "Zinalco S.A." sin

ningún problema y deja de hacerlo cuando IUSA no puede igualar la calidad), obviamente las válvulas nunca se comercializan y el área de extrusión se queda en la parte de pruebas (IUSA nunca vende extrusiones) lo que resultó en la pérdida de los clientes que se tenían de barra para maquinado, por otro lado el metro deja de comprar los productos que ya habían sido homologados, probados y que se encontraban en uso. Con todo esto la idea de explotar las materias primas nacionales mediante el uso de la patente del Zinalco® se veía cada vez más lejana. La empresa "Falmex" al darse cuenta de la situación demanda a IUSA, pero su principal accionista pierde la vida a principios del 95 con lo que el proyecto en conjunto queda en manos de IUSA, la cual termina con sus compromisos contraídos con la universidad quedándose con la exclusividad de explotación de las patentes del Zinalco® hasta el 2000. Como era de esperarse no salió al mercado nada de Zinalco® y las pruebas que realizaron fueron dirigidas para desprestigiar al material.

Pero no todo se perdió, en la UNAM a finales de los 90's se seguía promoviendo este material, en varios foros tecnológicos organizados por la SECOFI el IIM lo tenía en exposición y se demostraba (con pruebas en vivo) la propiedad superplástica de la aleación, muchos industriales tuvieron acercamientos a la universidad pero no fue sino hasta el 2000 (cuando ya se había vencido la patente) que industriales del interior de la República tomaron interés y nuevamente se comenzaron las pláticas para poder comercializar esta aleación, hoy por hoy ya se puede comprar el material en lingote.

Citas y Referencias

- 1.- Torres Villaseñor G. y Negrete J., *Superplastic Behavior of Zn-20Al-2Cu at Room Temperature*, en *Superplasticity and Superplastic Forming*, editado por C.H. Hamilton y N.E. Paton, The Minerals Metals and Materials Society, USA 1988, pp.51-55.
- 2.- Torres-Villaseñor G. e Hinojosa J., *Zinalco en la fundición. Moldeo y Fundición México* 1987 pp. 33-39.
- 3.- Torres-Villaseñor G., Negrete J. y Valdez L., *Propiedades y Usos del Zinalco*, Revista Mexicana de Física 31 No 3 (1985) p. 496 .
- 4.- Torres-Villaseñor G., *Soldadura del Zinalco*, en las memorias del IX Inter.-American Conference on Materials Technology, Santiago (1987), pp. 813-816.
- 5.- Op.Cit. Torres et al. (ref #3) pp. 481-501.
- 6.- González-Oropeza R. y Torres-Villaseñor G., *Soldadura Eléctrica por Resistencia en Aleaciones Base Zinc*, en las memorias del XV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería A.C. (ANIAC) 1989, pp. 285-289,p.289.
- 7.- Op.Cit. Torres et al. (ref #3) p.500.
- 8.- Dollar D.L., Clum J.A. and Miller R.E., *Boiling Water Corrosion Resistance of Superplastic Al-Zn Alloys with Selected Ternary Additions*, Corrosion NACE, 32 (1976) pp296-297.
- 9.- Hernández L., Ugalde A. y Torres G., *Influencia de la Microestructura en la resistencia a la corrosión de la aleación Zn-22%p Al* , Memorias del VII Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, Oaxaca México 1981 pp. 239-243.
- 10.- Hernández L. y Torres G., *Existencia de un Doble Mecanismo de Corrosión en la Aleación Eutectoide Zn-22Al*, en las Memorias del III Encuentro de Investigación Metalúrgica , Instituto Tecnológico de Saltillo, Centro de Graduados, México nov.1981, pp. 322-335.
- 11.- Ibidem p.329.
- 12.- Ugalde A. y Torres-Villaseñor G., *Resistencia a la Corrosión Acuosa e Influencia de la Microestructura en Cuatro Aleaciones Zn-Al* , en las Memorias del IV Encuentro de Investigación Metalúrgica, Instituto Tecnológico de Saltillo, Centro de Graduados e Investigación, México nov.1982, pp. 339-347.
- 13.- Torres-Villaseñor G., Ugalde A., Hernández L. y Singer I.L., *Water Vapour Corrosion of Lamellar, Superplastic and Cast Dendritic Zn-21Al Alloy* , Corrosion Science , vol. 24, No 3, Great Britain 1984, pp. 159-166
- 14.- Ugalde Zepeda José Antonio, *Corrosión Acuosa de Aleaciones Zn-Al*, tesis de maestría, Facultad de Ciencias, UNAM 1984, p.193,pp. 10-11.

15.- Ibidem., p.44.

16.- Valdez L., Negrete J. y Torres G., *Oxidación Térmica de Zn-Al-Cu*, en las memorias del VI Encuentro de Investigación Metalúrgica, Instituto Tecnológico de Saltillo, México nov.1984, pp.74-83.

17.- Lara L. y Genescá J., *Estudio del Mecanismo y de la cinética de corrosión de la aleación Zn-22Al-1Cu en soluciones de NaCl*, Revista Metalurgia CENIM 26 (4), Madrid España 1990, pp. 254-257.

18.- Genescá J. y Uruchurtu J , *Corrosion Behavior of Zn-Al-Cu alloy in sodium chloride solution. Electrochemical results*. Revista AFINIDAD 48 (No 432), 1990, pp.115-118.

19.- Genescá J. y Uruchurtu J.,*Corrosion Resistance of Zinalco Alloy in Chloride Solution*, en las memorias del 3er congreso internacional en aleaciones Zn-Al “Recent Advances in Science, Technology and Applications” editado por G.Torres-Villaseñor, C.Piña-Barba y Yao Hua Zhu, México 1994 pp. 215-218.

20.- Genescá J. y Cota-Araiza L., *Auger Study of Corrosion Products Formed on Zinalco™ Alloy in Marine Simulated Atmosphere* en las memorias del 3er congreso internacional en aleaciones Zn-Al “Recent Advances in Science, Technology and Applications” editado por G.Torres-Villaseñor, C.Piña-Barba y Yao Hua Zhu, México 1994 pp.237-242.

21.- Grovas T.J., Pérez T. y Genescá J., *Alternating Current Corrosion of Zinalco Wire in Synthetic Sea Water*, en las memorias del 3er congreso internacional en aleaciones Zn-Al “Recent Advances in Science, Technology and Applications” editado por G.Torres-Villaseñor, C.Piña-Barba y Yao Hua Zhu, México 1994 pp.225 – 229.

22.- Hernández L.S., Hernández C. y Anguiano N., *Zinalco Painted Behavior in Accelerated Corrosion Tests and Field Tests* en las memorias del 3er congreso internacional en aleaciones Zn-Al “Recent Advances in Science, Technology and Applications” editado por G.Torres-Villaseñor, C.Piña-Barba y Yao Hua Zhu, México 1994, pp.219-224.

23.- Ibidem., p.223.

24.- Elizalde-Torres Josefina, Sandoval-Jimenez A. y Torres-Villaseñor G., *Influence of Fluoridation on the Strenght of Superplastic Zn-21Al-2Cu Alloy Deformed in a Saline Medium*, Scripta Materialia, Vol. 40, No 9, USA 1999, pp. 1053-1056

25.- Ibidem. p. 1055

26.- Op.Cit., Ugalde Zepeda, pp. 143-144.

27.- Op.Cit. Torres-Villaseñor et. al. (ref. # 13) pág. 160.

- 28.- Hernández L., Ugalde A. y Torres G., *Influencia de la Microestructura en la Resistencia a la corrosión de la Aleación Zn-22%p Al*, en las memorias del VII Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, Oaxaca, México 1981, p.240
- 29.- Op.Cit. Hernández y Torres (ref.#10) pág. 329.
- 30.- Op.Cit. Ugalde Zepeda, p. 149.
- 31.- Op. Cit. Dollar et.al. (ref.# 8) pág. 297.
- 32.- Valdez L., Estrada I., Negrete J y Torres-Villaseñor G., *Efectos del Cu en la Estructura y Propiedades Mecánicas de la Aleación Superplástica Zn-22%p Al*, en las memorias del VII Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, Oaxaca, México 1981.
- 33.- Op.Cit. Valdez et.al. (ref. # 16) pág. 79.
- 34.- Op.Cit. Genescá y Uruchurtu (ref #18) pág. 116.
- 35.- Op.Cit. Genescá y Uruchurtu (ref # 19) pág. 216.
- 36.- Op.Cit. Lara y Genescá, (ref # 17) pág. 256.
- 37.- Op.Cit. Genescá y Cota, (ref # 20) págs. 238 y 239.
- 38.- Op.Cit. Elizalde-Torres et.al. (ref # 24) pág 1055.
- 39.- Perkins J., Luebke W.H., Graham K.J., and Todd J.M., *Jour. Electrochem. Soc.*, 1977.vol.124, No 6, p.819-826.
- 40.- Op.Cit. Hernández y Torres (ref.#10) pág. 328 .
- 41.- Op.Cit. Grovas et. al. (ref # 21) págs. 227 y 228.
- 42.- Op.Cit., Ugalde Zepeda, pp. 13-14.
- 43.- PADMANABHAN K.A. y DAVIS G.J. *Superplasticity: Mechanical and Structural Aspects, Environmental Effects, Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Alemania 1980, 312 pp.
- 44.-PILLING, John y RIDLEY, Norman: *Superplasticity in Crystalline Solids*, The Institute of Metals, Inglaterra1989, 214pp..
- 45.- NIEH, T.G., WADSWORTH,J., SHERBY,O.D. : *Superplasticity in Metals and Ceramics*, Cambridge University Press, United Kingdom 1997, 273pp..
- 46.- PADMANABHAN K.A., VASIN R.A., ENIKEEV F.V. : *Superplastic Flow: Phenomenology and Mechanics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2001, 363pp.

- 47.- Sherby, O.D. y Wadsworth, J., *Observations on historical and Contemporary Developments in Superplasticity*, Materials Research Society, vol.196, pp.3-14.
- 48.- Llanes Briceño J.A., *Conformado Superplástico de la aleación Cd-Zn*, tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM 1998, 103 p.
- 49.- Op.Cit. Padmanabhan (ref.#43).
- 50.- Op.Cit. Llanes (ref.#48) pág. 12 a 16.
- 51.- Padmanabhan K.A. y Davis G.J. *Superplasticity: Mechanical and Structural Aspects, Environmental Effects, Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Alemania 1980, 312 pp. Capítulo II, punto 2.7, pp. 29 – 37.
- 52.- Mohamed F.A., Shei S.A. and Langdon T.G. in *The Activation Energies Associated With Superplastic Flow*, Acta Metallurgica, Vol.23, december 1975, pp. 1443- 1450.
- 53.- Op.Cit. Padmanabhan (ref.#43).
- 54.- Padmanabhan K.A., *Towards a Theory of Cooperative Deformation Processes: The case of Flow in optimal Superplastic and Nanostructured Materials*, en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-97, editado por Atul H. Chokshi, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. 243-245, India 1997 pp.1-10.
- 55.- Astanin V.V., Kaibyshev O.A. and Pshenichnyuk A.I., *Cooperative Processes During Superplastic Deformation*, en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-97, editado por Atul H. Chokshi, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. 243-245, India 1997 pp.41-46
- 56.- Muñoz-Andrade J.D., Mendoza-Allende A., Torres-Villaseñor G. y Montemayor-Aldrete J.A., *Cooperative Grain Boundary Sliding at Room Temperature of a Zn-20.2%Al-1.8%Cu Superplastic Alloy*, en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-2000 (Florida USA), editado por Namas Chandra. Trans Tech Publication, Materials Science Forum Vols. 357-359, (2001) pp.551-558
- 57.- Zelin M.G., Dunlap M.R., Rosen R. and Mukherjee A.K., *The Direct Observation of Cooperative Grain-Boundary sliding and migration during superplastic deformation of lead-tin eutectic in shear*, J. Appl. Phys. 74 (8), 15 october 1993, pp.4972-4982.
- 58.- Edington J.W., Melton K.N. and Cutler C.P. (1976) Progress in Mater. Sci. 21, 61.
- 59.- Torres Villaseñor G. y Negrete J., *Superplastic Behavior of Zn-20Al-2Cu at Room Temperature*, en Superplasticity and Superplastic Forming, editado por C.H. Hamilton y N.E. Paton, The Minerals Metals and Materials Society, USA 1988, pp.51-55.
- 60.-Zelin M.G., Yang H.S.,Valiev R.Z.and Mukherjee A.K. (1992) Metall. Trans. 24A,417.
- 61.- Gifkins R.C., *Grain Rearrangements during superplastic deformation*, Journal of Materials Science, 13. (1978) pp.1926-1936, p.1929.

- 62.- Van Riet C. y De Meester P. (1985) *Scripta Metall.* **19**, p.795
- 63.- Blandin J.J. y Suéry M., *Evolution of cavitation During Superplastic Deformation*, en *Superplasticity and Superplastic Forming*, editado por C.H. Hamilton y N.E. Paton, The Minerals Metals and Materials Society, USA 1988, pp.191-195.
- 64.- Watanabe T., *Key Issues of Grain Boundary Engineering for Superplasticity*, en *Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-97*, editado por Atul H. Chokshi, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. **243-245**, India 1997 pp.21-30.
- 65.- Chokshi A.H. and Mukherjee K., *The Role of Cavitation in the Failure of Superplastic Alloys*, , en *Superplasticity and Superplastic Forming*, editado por C.H. Hamilton y N.E. Paton, The Minerals Metals and Materials Society, USA 1988, pp 149-159.
- 66.- Ma Y. and Langdon T.G., *An Investigation of the Characteristics of Cavitation in Superplastic Materials*, en *Superplasticity and Superplastic Forming*, editado por C.H. Hamilton y N.E. Paton, The Minerals Metals and Materials Society, USA 1988, pp173-178.
- 67.- Ridley N. and Wang Z.C., *Cavitation in Superplastic Metals*, en *Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-94*, editado por Terence G. Langdon, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. **170-172**, Rusia 1994 pp177-186.
- 68.- Gosh A.K. and Bae D.H., *Microstructural Effects on Cavitation, Flow Localization and Fracture in superplastic Metals*, en *Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-97*, editado por Atul H. Chokshi, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. **243-245**, India 1997 pp.89-98.
- 69.- Op.Cit. Ridley N. And Wang Z.C., (ref.#67) pág. 185
- 70.- Astanin V.V., Kaibyshev O.A. and Faizova S.N.,(1991) *Scripta Metall & Mater* **25**, pág.2663
- 71.- Zelin M.G. and Mukherjee (1996) *Mater.Sci.Eng.* **A208**, p.210
- 72.- Montemayor-Aldrete J.A., Muñoz-Andrade J.D., Torres-Villaseñor G. y Mendoza-Allende A., *Superplasticity: Fundamental Problems to be Solved*, *Recent Res. Devel. Metallurg. & Materials Sci.*, **5** (2001) pp.11-31,p.14.
- 73.- Ibidem. p 14 y 15.
- 74.- Blandin J.J., Baudalet B y Dendievel R., *A Superplasticity Approach Based on Shearing Bands*, en *Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-97*, editado por Atul H. Chokshi, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. **243-245**, India 1997 pp47-52.
- 75.- Gifkins R.C., *Grain-Boundary Sliding and its Accommodation During Creep and Superplasticity*, en *Metallurgical Transactions A* vol. **7A**, agosto 1976 pp.1225-1232.

- 76.- Ashby M.F. and Verrall R.A., *Difusión-Accommodated Flow and Superplasticity*, en Acta Metallurgica, Vol. 21, febrero 1973, pp. 149-163.
- 77.- Zelin M.G. and Mukherjee A.K. (1993) Philos.Mag. 68, 1183.
- 78.- Cannon W.R. and Nix W.D. (1973) Philos. Mag. 27 ,9.
- 79.- Pilling John. And Ridley Norman, *Superplasticity in Cristalline Solids*, Inglaterra, The Institute of metals, 1989, 214p.
- 80.- Valiev R.Z. and Zelin M.G. *Microstructure Dynamics in Superplastic Deformation*, en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM- 91, editado por S. Hori, M. Tokizane and N. Furushiro, The Japan Society for Research on Superplasticity, Osaka Japón 1991, pp. 95-104.
- 81.- Chandra N. and Dang P., *Numerical Modeling of superplastic Deformation Mechanisms*, en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-97, editado por Atul H. Chokshi, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. 243-245, India 1997 pp. 53-58
- 82.- Battacharya S.S. and Padmanabhan K.A. *On the Numerical Verification of a Mecanistic Model for Optimal Superplastic Flow*, en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-97, editado por Atul H. Chokshi, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. 243-245, India 1997 pp.59-64
- 83.- Gosh A.K., *A New Physical Model for Superplastic Flow* en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-94, editado por Terence G. Langdon, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. 170-172, Rusia 1994, pp. 39-46.
- 84.- Padmanabhan K.A., *On The Physical Nature of Optimal Superplastic Flow*, en Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-94, editado por Terence G. Langdon, Trans Tech Publications , Materials Science Forum Vols. 170-172, Rusia 1994 pp. 59-64.
- 85.- Padmanabhan K.A. and Davis G.J. (1974) Rheol. Acta 13, 434.
- 86.- Op.Cit. Montemayor et. al. (ref.#72), p.20.
- 87.- De Hoff R.T. and Rhines F.N., *Quantitative Microscopy*, Mc Graw-Hill, New York, 1967.
- 88.- Beucher S., *Segmentation d'images et Morphologie Mathematic*, Tesis, Escuela Nacional Superior de Minas, Paris Francia 1990.
- 89.- Ayensu A. and Langdon T.G., (1996) Metall. & Mater. Trans., vol 27A ,p. 901.
- 90.-Ma Y. and Langdon T.G.(1996) Metall. & Mater. Trans., vol.27A , p. 873.
- 91.-Stowell M.J., Livesey D.W. and Ridley N., (1984) Acta Metall., vol 32, p.35.

- 92.-Kashyap B.P. and Tangri K., (1989) Metall. Trans., vol 20A , p.453.
- 93.- Op.Cit. Montemayor-Aldrete et.al. (ref # 72) pp. 20-22
- 94.- Vidal-Notario I., Muñoz-Andrade J.D., Mendoza-Allende A., y Montemayor-Aldrete J.A., (2000), Revista Mexicana de Física, vol 46, p. 373
- 95.- Op. Cit. Montemayor-Aldrete et.al. (ref # 72) pp.22-23
- 96.- Muñoz-Andrade J.D., Mendoza-Allende A., Torres-Villaseñor G. y Montemayor-Aldrete J.A., *Mapping of the Granular Flow During Superplastic Deformation of Microsample of Zn-20.2%Al-1.8%Cu Alloy at Room Temperature*, Journal of Materials Science, Vol. 36, (2001) pp. 795-799.
- 97.- Torres-Villaseñor Gabriel, *Proceso de Laminación del Zinalco*, en :”Aleaciones Zinalco, Especificaciones de Ingeniería”, desarrollado por la división de ingeniería de la industria “Zinalco Industrial”, México D.F. 1992.
- 98.- Ibidem p. 2
- 99.- Ibidem p.3
- 100.-Op.Cit., Ugalde Zepeda, p.76 (figura 28 p.100).
- 101.-Hernández Hernández Luis Salvador, *Corrosion en un Medio Vapor-Agua de la Aleación Eutectoide Zn-Al con Diferntes Microestructuras*, Tesis de Maestría, Escuela Superior de Física y Materiales IPN, México 1981, p.51.
- 102.-Mendoza A. y Montemayor Aldrete J., *On the fine-grained-lamellar microstructure transformation in Zn-20.2%Al-1.8% Cu alloy*, Journal of Materials Science Letters 11 (1992), 1285-1287.
- 103.-Van Vlack, *Materiales para Ingeniería*, ed. C.E.C.S.A.,1985 México, pp.559, p. 470
- 104.-Ibidem p. 474
- 105.-Ibidem p. 473
- 106.-Tomado de internet www.http./ucm.es/corrosion/cursos
- 107.-Torres Villaseñor Gabriel ,*El desarrollo industrial del Zinalco*, Cuadernos del seminario de Problemas Científicos y Filosóficos Nueva Época No 4 UNAM 1988, pp.5-10, p. 6 .
- 108.-Tecno Industria, Num.13, México dic.93-enero94, p.38