

21  
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
QUIMICAS

**INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DENDRITICA  
EN LA CORROSION DE ALEACIONES  
NO - FERROSAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**  
**P R E S E N T A ,**  
**JOSE ANTONIO TORRES ORTIZ**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

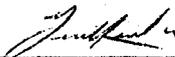
## JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

Presidente	Profa. María Eugenia Noguez Amaya.
Vocal	Prof. Guillermo Fausto Salas Banuet.
Secretario	Prof. Alberto Ingalls Cruz.
1er. suplente	Prof. Sergio García Galán.
2o. suplente	Prof. Tezozomoc Pérez López.

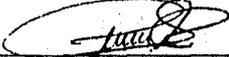
### SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

Laboratorios de Corrosión, Metalúrgia Física y Posgrado ( Edif. "D"  
Depto. de Ingeniería Química Metalúrgica ). Facultad de Química,  
UNAM.

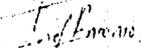
Asesor del Tema :

  
IQM. Guillermo Fausto Salas Banuet.

Supervisor Técnico :

  
IQM. Carlos Rodríguez Rivera.

Sustentante :

  
José Antonio Torres Ortiz.

**DEDICADA :**

**A mis padres :**

**José y Esperanza por el inmenso apoyo que me han brindado siempre .**

**A mis hermanos :**

**Roberto, Socorro, Manuela, Telma, Mariana, y Fatima .**

**A mi cuñado y mi sobrino :**

**Ivan Carrillo y Alejandro**

**Así como a toda mi Familia.**

Agradezco la ayuda proporcionada a los profesores que intervinieron directa o indirectamente para la realización y culminación de este trabajo.

IQM. Guillermo Salas Banuet.

M. en C. María Eugenia Noguez A.

M. en C. Alberto Ingalls C.

IQM. Carlos Rodríguez R.

IQM. José Guadalupe Ramírez V.

IQM. Sergio García G.

M. en C. Tezozomoc Pérez L.

Biologa. Guillermina González M.

Dra. Rosa Elva Rivera S.

IQM. Ignacio Beltrán P.

Q. María Luisa Flores G.

Así como a los amigos y compañeros :

**Ricardo Vilchis, Roberto Troncoso, Elias Gómez, Miguel A. Gasca, Manuel Manrique, Alejandro López S., Alejandro Segura, Arturo Cervantes, Adan Hernández, Alberto Flores, Rosa Icela V, Erick Oseguera, Adrian Amaro, David Ceres, Carlos Cuevas, Octavio Peralta, Víctor Vega, Daniel, Antonio Díaz, Balbina Ojeda, Cesar, Héctor, Kiau, y al resto de las personas con las que conviví a lo largo de la carrera en la Facultad de Química.**

# ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO 1</b>	
Resumen .....	1
<b>CAPÍTULO 2</b>	
Introducción .....	3
<b>CAPÍTULO 3</b>	
Antecedentes .....	8
<b>CAPÍTULO 4</b>	
Procedimiento Experimental .....	18
a ) Primera Parte. Medición de Parámetros Microestructurales	
b ) Segunda Parte. Prueba de Corrosión	
<b>CAPÍTULO 5</b>	
Resultados y Discusión .....	24
<b>CAPÍTULO 6</b>	
Conclusiones .....	29
<b>CAPÍTULO 7</b>	
Bibliografía .....	41
<b>CAPÍTULO 8</b>	
Apéndices .....	45

<b>Apéndice A</b> .....	<b>46</b>
- Material, Equipo y Sustancias Utilizadas	
<b>Apéndice B</b> .....	<b>47</b>
- Reactivos de Ataque Macroscópico y Microscópico	
- Reactivos de Decapado	
<b>Apéndice C</b> .....	<b>48</b>
-Análisis Químico	
<b>Apéndice D</b> .....	<b>49</b>
<b>Apéndice E</b> .....	<b>50</b>

## **GRÁFICOS**

<b>Gráfica 1.</b> Influencia del Espaciamento Dendrítico Secundario sobre la Rapidez de Corrosión. (Latón 70-30 Refinación Mecánica) .....	<b>34</b>
<b>Gráfica 2.</b> Influencia del Grosor del Brazo Dendrítico Secundario sobre la Rapidez de Corrosión. (Latón 70-30 Refinación Mecánica) .....	<b>35</b>
<b>Gráfica 3.</b> Influencia del Espaciamento Dendrítico Secundario sobre la Rapidez de Corrosión. (Latón 70-30 Refinado por Rapidez de Enfriamiento) .....	<b>36</b>
<b>Gráfica 4.</b> Influencia del Grosor del Brazo Dendrítico Secundario sobre la Rapidez de Corrosión. (Latón 70-30 Refinado por Rapidez de Enfriamiento) .....	<b>37</b>

<b>Gráfica 5.</b> Influencia del Espaciamiento Dendrítico Secundario sobre la Rapidez de Corrosión. (Aleación Al-6.0%Zn. Refinada por Rapidez de Enfriamiento) .....	<b>38</b>
<b>Gráfica 6.</b> Influencia del Grosor del Brazo Dendrítico Secundario sobre la Rapidez de Corrosión. (Aleación Al-6.0%Zn. Refinada por Rapidez de Enfriamiento) .....	<b>39</b>
<b>Gráfica 7.</b> Influencia del Espaciamiento Dendrítico Secundario sobre la Rapidez de Corrosión . (Latón 70-30% Zn Refinado con Bismuto) .....	<b>40</b>

**Fotomicrografías de algunas de las muestras en las páginas 32 y 33 .**

# **CAPÍTULO 1**

## **RESUMEN**

## RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo principal el determinar la influencia de diferentes estructuras dendríticas sobre la rapidez de corrosión en aleaciones no-ferrosas.

Se utilizaron aleaciones de latón comercial (70-30%Zn) y de Al-6% Zn, cuyas estructuras dendríticas fueron obtenidas de experimentos de refinación en otros trabajos paralelos a este usando el método de rotación, de rapidez de enfriamiento y químico. Los tres métodos utilizados produjeron diferentes estructuras dendríticas.

Los parámetros estructurales medidos para las probetas fabricadas por los tres diferentes métodos de refinación fueron los siguientes:

- 1.- Espaciamiento Dendrítico Secundario ( EDS ).
- 2.- Grosor del Brazo Dendrítico Secundario ( GBS ).
- 3.- Tamaño de Grano ( TG ).

Para relacionar estos parámetros con la rapidez de corrosión, se llevó a cabo una prueba de corrosión por pérdida de peso en medio salino (agua de mar simulada, pH 8.2). La rapidez de corrosión se vio influida por el espaciamiento dendrítico secundario y el grosor del brazo dendrítico secundario, donde, conforme disminuyen los valores de el EDS y el GBS los valores de rapidez de corrosión aumentan. Las aleaciones 70-30% Zn y de Al-6% Zn refinadas por los métodos mecánico y de rapidez de enfriamiento presentaron la tendencia anterior, mientras que para el refinado químicamente resultó constante.

Por último, para todas las muestras obtenidas por los tres métodos de refinación, el tamaño de grano no influyó sobre la rapidez de corrosión.

# **CAPÍTULO 2**

## **INTRODUCCIÓN**

## INTRODUCCIÓN

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los recursos naturales o fabricados por el hombre ( 1 ). Si bien, esta fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado la debida atención actualmente, como efecto de los avances de la civilización en general y de la técnica en particular. El desarrollo de los métodos de extracción y uso de los combustibles, muy especialmente del petróleo, así como la expansión de la industria química, han modificado la composición de la atmósfera de los centros industriales y de las aglomeraciones urbanas. Por lo que los ambientes son más agresivos que al inicio de la era moderna .

La producción de acero y la mejora de sus propiedades mecánicas han hecho posible su empleo en los dominios más variados ( 1 ). Sin embargo, el desarrollo en la utilización de los productos siderúrgicos va acompañado, paralelamente, de un aumento en el tributo que cada año se paga a la corrosión. Para tener una pequeña idea de lo que esto pueda suponer, sépase que aproximadamente un 25% de la producción anual de acero es destruida por la corrosión .

La corrosión de los metales constituye por lo tanto, y con un alto grado de probabilidad, el despilfarro más grande en que incurre la civilización moderna ( 1 ). Las roturas en los tubos de escape y silenciadores de los automóviles, la sustitución de los calentadores de agua domésticos ( cerca de 2.5 millones de unidades en los E.U.A. en 1976 ), explosiones por fugas de gas en los tanques de almacenamiento o tuberías de conducción, roturas en las conducciones de agua, incluso el derrumbe de un puente, son algunos de los problemas con los cuales se encuentra el hombre. Nada metálico parece ser inmune a este tipo de acontecimientos. A veces, los daños causados por un problema de corrosión, pueden ser muy amplios.

Cada productor de metal y consumidor se encuentran forzados a emprender el estudio de la corrosión ( 2 ). La cantidad de dinero utilizado en un país industrial para combatir la corrosión con medidas preventivas es extremadamente alto, por ejemplo, pintando o recubriendo, y remplazando partes corroidas, por el uso de aleaciones caras, etc. Tan solo Gran Bretaña, gastó en 1965, por lo menos 500 millones de libras por año. Por tanto , la corrosión de metales representa un desperdicio terrible de recursos naturales y de dinero .

Así que, es necesario hacer hincapie en la importancia que tiene el estudio de la corrosión y su control .

La corrosión y su control, son elementos importantes en la práctica de la ingeniería, pero frecuentemente son olvidados ( 3 ) . Todos los elementos de costo, directos e indirectos, se deben considerar. La solución a una situación de corrosión frecuentemente puede usar aleaciones de bajo costo, usando bajos rendimientos y reemplazandolas conforme sea necesario. La ingeniería de corrosión parece minimizar los costos de la corrosión para un propietario en particular u operador. Ambos, el costo del material y costos de mantenimiento e inspección deberán ser incluidas.

El nivel de funcionamiento de la ingeniería en lucha contra la corrosión, ha sido deficiente ( 3 ) .

Se han llevado a cabo suficientes estudios para demostrar que cada uno de los países desarrollados está utilizando el 4% de su Producto Nacional Bruto (PIB en México) en corrosión metálica, donde cerca del 25% de este total está siendo utilizado en medidas de prevención, y la aplicación de tecnología apropiada ( 3 ) .

El aluminio y la mayoría de sus aleaciones tienen buena resistencia a la corrosión en atmósferas naturales ( oxidantes ), agua dulce, agua de mar, diferentes tipos de suelo, varias sustancias químicas y sus soluciones, así como a la mayoría de los alimentos ( 4 ) . Esta resistencia a la corrosión es el resultado de la presencia de una película de óxido de aluminio muy delgada, compacta y adherente, sobre la superficie del metal. El espesor de la película aumenta , incrementando la temperatura y la presencia de agua del ambiente donde se encuentra . La película de óxido es soluble en soluciones alcalinas y en ácidos fuertes con algunas excepciones, pero es estable en un rango de pH entre 4-9 . Basado en el Diagrama de Pourbaix del Aluminio .

Las aleaciones aluminio-zinc fueron de las primeras aleaciones comerciales de aluminio ( 5 ) . En el siglo pasado; las aleaciones binarias fueron usadas tanto para productos de forja como de fundición pero, probablemente a causa de la presencia de pequeñas trazas de plomo y estaño (0.005-0.01%), tenían una tendencia a desintegrarse.

En 1984, el Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. ( 6 ) , realizó una transferencia tecnológica sobre una aleación basada en zinc denominada Zinalco (77% Zn, 21% Al, 2% Cu ), con propiedades tales que permite ser usada en sustitución de aleaciones de aluminio de la serie 6000 que son los de mayor consumo en México. Además en trabajos realizados posteriormente ( 7 ) , se encontró que la rapidez de corrosión para el Zinalco en un medio marino simulado permanece constante .

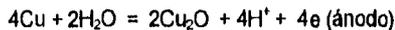
Las condiciones termodinámicas para la estabilidad para la película de óxido de aluminio se encuentran expresadas en el Diagrama de Pourbaix ( 4 ). El óxido de aluminio en medio alcalino entre un pH de 7 a 9, es alúmina trihidratada, la cual es de color blanco ( 8 ).

La reacción de oxidación del aluminio es la siguiente :

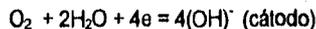


Por otro lado, no solo algunas aleaciones de aluminio son resistentes a la corrosión, también el cobre y las aleaciones de cobre son ampliamente usados en muchos ambientes . El cobre se corroe a velocidades despreciables en aire no contaminado, agua, y ácidos deaerados (sin presencia de oxígeno) . Se ha encontrado que el cobre en atmósferas rurales se corroe a velocidades menores que 0.4 mm en 200 años. Las aleaciones de cobre resisten muchas soluciones salinas, alcalinas, y químicos orgánicos. Quizás, el cobre es susceptible a un ataque mayor en ácidos oxidantes, sales de metales pesados oxidantes, azufre, amoníaco. La resistencia a las soluciones ácidas depende principalmente de la severidad de la condición oxidante en la solución ( 9 ).

El cobre y sus aleaciones son únicas entre las aleaciones resistentes a la corrosión en las que ellas no forman una verdadera película pasiva ( 9 ) . En ambientes acuosos a temperaturas ambientes, el producto de corrosión predominantemente responsables para la protección; es el óxido cuproso (  $\text{Cu}_2\text{O}$  ). Esta película de  $\text{Cu}_2\text{O}$  está adherida y sigue un crecimiento cinético parabólico. El óxido cuproso es un semiconductor formado por el proceso electroquímico:



y



con la reacción neta:  $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$ .

En la práctica, la adición de aleantes de aluminio, zinc, estaño, hierro, y níquel, son usados para evitar la caída de los productos de corrosión de las películas, y ellos reducen significativamente la rapidez de corrosión ( 9 ).

Los latones son básicamente aleaciones de cobre-zinc y más ampliamente usados. La resistencia de los latones a la corrosión por soluciones acuosas no cambia marcadamente cuando el contenido de zinc no excede arriba del 15%, arriba de este la dezincificación puede ocurrir. Las soluciones salinas con agitación media, y las soluciones medianamente ácidas son ambientes que frecuentemente llevan hacia la dezincificación de latones no modificados ( 9 ) .

Elementos tales como plomo, telurio, berilio, cromo, fósforo, y manganeso tienen poco efecto; incluso ninguno sobre la resistencia a la corrosión de cobres y aleaciones binarias de cobre-zinc ( 9 ) .

Los cobres y las aleaciones de cobre ; como la mayoría de otros metales y aleaciones, son susceptibles a varias formas de corrosión, dependiendo principalmente de las condiciones ambientales ( 4 ) .

El campo de la corrosión se encuentra descuidado ya que, en las investigaciones o publicaciones realizadas sobre corrosión, se habla sobre el tipo de corrosión que sufren las aleaciones, del medio en que se lleva a cabo, el tipo de productos que se forman, así como también de los mecanismos que la provocan, pero no se define el efecto de la microestructura.

Desde hace varios años, muchos investigadores ( 10 ), han estudiado el efecto del tiempo de solidificación sobre el espaciamiento dendrítico secundario, también lo han relacionado con las propiedades mecánicas de las aleaciones ( esfuerzo máximo, esfuerzo de cedencia, porcentaje de elongación ). Además en ( 11 ) concluyen que la geometría de varios defectos de aleaciones Al-Cu y Al-Si está relacionada con el espaciamiento dendrítico secundario pero no se ha correlacionado a este con la velocidad de corrosión . Augustsson y sus colaboradores ( 12 ) , observaron que en una atmósfera contaminada de  $SO_2$  , la resistencia a la corrosión disminuía para muestras con espaciamiento dendrítico secundario más fino. La muestra de ellos era una lámina de acero recubierta de una capa de Al-55% Zn que consiste de una fase primaria dendrítica rica en Aluminio y con una fase interdendrítica rica en Zinc.

Con el presente trabajo se pretende contribuir al conocimiento de la influencia de las estructuras dendríticas sobre la rapidez de corrosión

Por último, se desea que este trabajo de tesis pueda ayudar en algo a entender y proporcionar mayor información sobre la influencia que existe de las estructuras dendríticas sobre la rapidez de corrosión a la industria en general .

# **CAPÍTULO 3**

## **ANTECEDENTES**

## ANTECEDENTES

### CORROSIÓN DE ALEACIONES.

Los efectos de elementos aleantes sobre la corrosión de aleaciones puede ser dividida en tres grupos ( 2 ) :

- a) Cambios en la cinética de disolución anódica .
- b) El efecto de impurezas sobre la acción de celdas locales.
- c) Cambios en el ataque de bordes de grano causado por segregación y tratamiento térmico y aspectos metalúrgicos.

Los cambios en la cinética de disolución anódica deben ser considerados para las aleaciones simples y multi-fases. El componente más activo tiende a ser disuelto a una mayor rapidez que el menos activo. Por ejemplo, el latón es rápidamente dezincificado en muchas soluciones, tan rápido como es expuesto a la solución. La disolución de cobre llega a ser la etapa controlante, aunque, debe señalarse que existen varios pasos en esta reacción. Para latón 85/15, por ejemplo, la oxidación de iones cuproso a cúprico en la superficie de la aleación es el paso más lento. El resultado es una superficie enriquecida en el elemento menos activo y una disminución en la rapidez de disolución, teniendo en cuenta que la relación atómica de elementos noble/activo, se encuentra arriba de un valor el cual probablemente es específico para cada sistema, que la aleación no es cubierta con una película, y que la aleación es homogénea. Debe enfatizarse que el cálculo de rapidez de disolución de aleaciones no es una materia simple ( 2 ).

**Corrosión uniforme** . Es el ataque bien distribuido de una superficie entera, con poca o sin penetración localizada. Esta es la forma de ataque menos dañina . La corrosión uniforme es la única forma de corrosión, por la cual, la información por pérdida de peso puede ser usada para estimar las velocidades de penetración promedio ( 9 ) .

La corrosión uniforme para aleaciones de cobre es resultado de contactos prolongados con ambientes en los cuales, la corrosión es muy baja, tales como; agua dulce, salada, diferentes tipos de suelos; soluciones neutras, alcalinas, saladas y ácidas, ácidos orgánicos, y jugos de azúcar. En las aleaciones de Aluminio no sucede la corrosión uniforme ( 9 ) .

**Corrosión por Picadura** . Como en la mayoría de los metales comerciales, la corrosión de aleaciones de cobre por picadura ocurre bajo ciertas condiciones. En algunas ocasiones la picadura es general sobre toda la superficie. En otros casos, las picaduras están concentradas en áreas específicas y son de varias formas y tamaño ( 9 ) .

La **picadura localizada** es la forma de ataque corrosivo más dañina porque reduce la capacidad de carga e incrementa la concentración de esfuerzos creando depresiones u hoyos en el metal. La picadura es la forma común de ataque corrosivo en superficies sobre las cuales existen películas incompletas de protección, depósitos extraños de suciedad u otras sustancias ( 9 ) .

Las aleaciones binarias aluminio-zinc desaparecieron del mercado hace mucho tiempo. Estas aleaciones fueron las primeras aleaciones de aluminio desarrolladas comercialmente, pero han sido desplazadas por aleaciones aluminio-cobre y aluminio-silicio. Las aleaciones de aluminio-zinc fueron utilizadas primeramente para protección contra la corrosión ( 13 ) . El interés de estudiar la corrosión de estas aleaciones fue esencialmente académico ya que presentan solución sólida parcial .

## ASPECTOS METALÚRGICOS DE LA CORROSIÓN .

La mayoría de las celdas unitarias cristalográficas de los metales, existen en uno de los tres arreglos cristalográficos: hexagonal compacta ( ejem. Zn, Mn ); cúbica centrada en las caras ( ejem. Al, Cu ); y cúbica centrada en el cuerpo ( ejem.  $\alpha$ -Fe,  $\beta$ -Ti ) . Las que se designan respectivamente por las siglas en inglés cph, fcc y bcc. De estas tres estructuras, la cph y fcc ambas son más compactas, que la bcc . Los metales sólidos consisten de tres arreglos dimensionales de cristales un poco imperfectos, típicamente, los cristales son equiaxiales, al menos antes de algún proceso de deformación ( 3 ) .

En la práctica, la distribución de átomos de soluto en una solución sólida no es idealmente homogénea. Existe casi invariablemente un campo de esfuerzos alrededor de cualquier átomo de soluto en solución sólida, y hay por tanto una tendencia de los átomos, a emigrar hacia regiones de la red cristalina que se encuentran ya estructuralmente deformadas, en particular hacia bordes de grano y hacia dislocaciones. Entonces, en los metales y las aleaciones existe una tendencia inherente por la adición de impurezas y elementos aleantes para segregarse en los bordes de grano y alrededor del núcleo de las dislocaciones ( 14 ) .

**Dendritas.** La estructura dendrítica es característica de las aleaciones de colada. Los factores que afectan la estructura dendrítica de aleaciones de cobre y aluminio, incluyen composición, rapidez de enfriamiento, y agitación durante la solidificación. El incremento de la rapidez de enfriamiento produce un más fino espaciamiento del brazo dendrítico secundario. Para muchas aleaciones, incrementar el contenido del soluto produce un espaciamiento más fino ( 15 ).

El rompimiento de la estructura dendrítica es causado por el movimiento del metal líquido, en el caso menos extremo por una multiplicación de granos. Se requiere una fuerte agitación para producir las estructuras inusuales en solidificación no dendrítica. Las dendritas tienden a crecer en la dirección del flujo de calor. Debido a que la estructura dendrítica es el resultado de la redistribución del soluto durante la solidificación, las estructuras de segunda fase y homogeneización también son influenciadas por la estructura dendrítica, especialmente , por el espaciamiento del brazo dendrítico ( 15 ).

Para aleaciones solidificadas, los espaciamientos entre los brazos caracterizan el modelo de segregación del soluto y a menudo resulta en la formación de una segunda fase, precipitados y poros en la región interdendrítica, las cuales en gran medida controlan las propiedades del material ( 16 ).

#### **Porosidad en aleaciones de cobre .**

Uno de los principales problemas en las coladas de aleaciones de cobre es la porosidad. Según P.K. Trojan y sus colaboradores ( 17 ), las dos causas más probables de la aparición de porosidades son : contracción del metal al solidificar y atrapamiento de gases en la solución.

La primera se soluciona con un buen diseño de alimentación de metal líquido al molde, pero la segunda requiere un análisis más cuidadoso acerca del origen de los gases en la solución.

Existen dos tipos de gases que se pueden considerar en el cobre colado . (1) gases simples, como el hidrógeno; y (2) gases complejos, como el vapor de agua.

La presencia del gas tiende a desfigurar algunas formas de las dendritas, posiblemente debido a la presión del gas atrapado. Esto no significa que el gas esté siempre asociado a los agrietamientos ( 17 ).

### Porosidad de aleaciones de aluminio .

Muchos de los metales disuelven una gran cantidad de gas cuando son líquidos . El aluminio, por ejemplo, disuelve al hidrógeno. Sin embargo cuando solidifica el aluminio, el metal sólido retiene en su estructura sólo una pequeña porción del hidrógeno. El hidrógeno excedente forma burbujas que pueden quedar atrapadas en el metal sólido, produciendo una porosidad gaseosa. La porosidad gaseosa en fundiciones se minimiza manteniendo baja la temperatura del líquido, añadiendo materiales al líquido para que se combinen con el gas, colocando al metal fundido en un sistema de vacío u burbujeando un gas inerte a través del metal. El gas disuelto sale del metal, arrastrado hacia el vacío o por el gas inerte ( 18 ).

**Microsegregación .** Si una aleación es enfriada muy lentamente , la aleación y todos los granos en ella, serán homogéneos después de la solidificación. Si por otro lado, la aleación es enfriada mucho más rápidamente, los granos no serán homogéneos pues estará presente la microsegregación . Durante el enfriamiento, cambia la composición en la fase sólida, haciendo participar a la difusión en estado sólido, si la temperatura cae demasiado rápido, no habrá tiempo para la difusión ( 14 ).

En investigaciones realizadas por Murty y colaboradores ( 19 ); para las piezas de Aluminio-4.5% Cu obtenidas por fundición, existía un ataque preferencial de la porción del cobre enriquecido de la estructura dendrítica microsegregada, especialmente de la fase alfa que contenía aproximadamente 3.2% Cu . Las mediciones de potenciales se llevaron a cabo en un medio corrosivo ( 3.5% NaCl ) .

La solidificación rápida produce aleaciones de microgranos teniendo las siguientes ventajas: la dilución del soluto, ya que esparce las pequeñas cantidades de soluto de la solución sólida sobre una muy grande superficie de borde de grano, y el incremento de la solubilidad sólida de las especies, con lo cual se reduce la concentración del soluto en el borde de grano ( 20 ).

Las composiciones de los bordes de grano en un material son frecuentemente muy diferentes de la composición de la matriz. Esta diferencia ocurre ya que varios solutos difunden hacia el borde y llegan a ser atrapados allí. Este atrapamiento es favorable hablando energéticamente, porque es mejor para el soluto, permanecer en el borde de grano que regresar a la matriz. En particular, las impurezas llegan a ser muy ricas en los bordes de grano ( 20 ).

Zossi y colaboradores ( 21 ), realizaron microanálisis donde encontraron en aleaciones Al-Cu, que la más baja concentración de cobre estaba en el centro de los brazos dendríticos. Para un coeficiente de partición menor a uno, la concentración del soluto se incrementa hacia la periferia del brazo dendrítico y la más alta concentración aparece en los nodos formados en los espacios interdendríticos , donde fases intermetálicas se encuentran frecuentemente.

También observaron que en aleaciones Al-5% Zn las zonas dendríticas e interdendríticas fueron corroídas preferentemente. Así como, las regiones donde el zinc puede ser encontrado durante la solidificación, serán corroídas preferencialmente. Los métodos potencioestático y galvanostático sirvieron para determinar los potenciales de picadura. El medio corrosivo corresponde a una solución de NaCl 1M, ambos métodos y el medio de corrosión fueron usados para las dos aleaciones , Al-Zn y Al-Cu ( 21 ).

En el artículo realizado por Salinas y colaboradores ( 22 ), se observa el ataque preferencial en las zonas interdendríticas y en bordes de grano. Se sabe que cuando la rapidez de solidificación aumenta, el tamaño de grano y el espaciamiento interdendrítico decrecen, y el zinc y el estaño son rechazados a los bordes de grano. Por tanto, la presencia de zinc y estaño en este trabajo en específico, es responsable de la iniciación del ataque y de su propagación según los autores. En este trabajo se utilizaron aleaciones de Al-5% Zn-0.1%Sn , en un medio agresivo de NaCl 0.5M y pH 3. Todas las mediciones de potenciales se determinaron por las técnicas potencioestática, galvanostática y potenciodinámica.

Si algún elemento en una aleación segrega hacia el borde de grano, entonces la diferencia en concentración puede resultar como una caída de potencial entre los bordes de grano y los granos interiores, lo cual es suficiente para desarrollar corrientes de corrosión de determinada magnitud, o para producir regiones activas localmente . El efecto puede ser muy marcado aun cuando los elementos aleantes puedan estar presentes en cantidades muy pequeñas ( 2 ).

En la literatura mencionan que entre los principales elementos aleantes para las aleaciones de aluminio se encuentran el Mg, Si, Mn, y Zn, donde el cobre tiene el más grande efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión uniforme . El cobre reduce la resistencia porque se precipita como partículas metálicas diminutas, formando pares altamente activos en corrosión ( 4 ) . En general, la adición de aleantes provocan la introducción de fases de constituyentes que son catódicos con respecto a la matriz y decrece la resistencia a la corrosión en medio salino acuoso ( 9 ) .

Bond y colaboradores ( 23 ): han encontrado que la microsegregación de impurezas residuales en aluminio de alta pureza conduce a un ataque por picadura de fina escata en un medio oxidante con cloruros.

El ataque del borde de grano no está limitado a los metales y aleaciones que contienen impurezas o que tienen alguna forma de segregación. Los bordes de grano son regiones activas y no es sorprendente que la capas desarregladas de átomos sean más rápidamente atacadas que los átomos arreglados de los granos. Es también de esperarse que cualquier región desarreglada será un sitio de ataque preferencial. Las dislocaciones emergen, así como, los bordes de subgranos, bordes de maclas, etc., todas son sujetas a un ataque de corrosión. Mucho depende, quizás, de la película que cubre al metal. Un metal cuyo óxido es removido por la solución tendrá toda su superficie atacada. Un metal cuyo óxido no es removido por la solución sufrirá ataque donde el óxido cae debido a movimientos mecánicos y estos sitios no siempre corresponden a la superficie del metal base ( 2 ).

Cuando un cristal de metal puro es atacado por una solución la rapidez de disolución varía de acuerdo a la orientación cristalográfica, muy aparte de la influencia de las imperfecciones del cristal. Algunas mezclas de reactivos producen picaduras con facetas planas que corresponden a un plano cristalográfico específico ( 2 ). Las facetas expuestas por ataque químico, son planos en los cuales el arreglo cristalográfico provee un empaquetamiento atómico denso ( 24 ).

De manera general, la estructura cristalina incide sobre el mecanismo de corrosión de dos maneras ( 25 ) :

1. Donde los planos de los átomos cortan la superficie libre de un objeto metálico, el trabajo necesario para desalojar átomos de una capa incompleta es menor, que para iniciar el removimiento de una nueva capa, así que la corrosión produce facetas relacionadas a la orientación del cristal.

2. Un menor trabajo es necesario para desalojar un átomo en el borde de dos granos diferentemente orientados, que para sacar un átomo del interior de un cristal, teniendo a todos sus vecinos similarmente orientados, por tanto, la corrosión frecuentemente inicia en los bordes de grano.

En la literatura sobre la corrosión de aluminio puro y latón alfa, se hace hincapié de que no existe evidencia directa de la influencia del tamaño de grano sobre el comportamiento ante la corrosión (26). En trabajos por Salas y colaboradores ( 26 ), para el aluminio, se observa que la rapidez de corrosión no es sensible a la diferencia en el tamaño de grano. Además

Augustsson y colaboradores ( 12 ), encontraron que la velocidad de corrosión para aluminio no es sensible a diferencias de tamaño de grano. También, en estudios realizados con aluminio por Solis ( 27 ), se concluye que la resistencia a la corrosión fue causada por el mecanismo electroquímico del aluminio, y no se afectó por los cambios de estructura .

En relación a la refinación por agitación mecánica Mondolfo et al ( 28 ); establece que se obtiene desgasificación, aumento en la humectación y mezclado de partículas inmiscibles .

Y que en la refinación por adición de refinadores de grano existe una muy ligera influencia en la distribución de los microconstituyentes ( 28 ).

Además, estos dos últimos métodos no necesariamente afectan la dendrita y la microsegregación, se podría esperar que no influyan en las propiedades mecánicas o sólo ligeramente y quizás sean también de baja rapidez de corrosión ( 28 ).

Y por otra parte, él mismo parece establecer que la relación universal es entre propiedades mecánicas y las dimensiones del brazo dendrítico, lo cual no necesariamente afecta el tamaño de grano ( 28 ).

#### **Método Gravimétrico .**

Es el primer método para medir la velocidad de corrosión de los metales . Este consiste en medir el cambio de pérdida de peso causado por la formación de una capa de óxido o hidróxido sobre las probetas de corrosión fabricadas del mismo material que esta involucrado en el estudio ( 29 ) .

Allor en su libro ( 30 ), describe los parámetros que hay que tomar en cuenta para efectuar este método:

- a) composición del medio
- b) temperatura
- c) aeración
- d) volumen
- e) método de suspensión de las muestras
- f) duración de la prueba
- g) limpieza de las muestras después de la exposición .

Por medio de la siguiente fórmula se calcula la velocidad de corrosión para muestras ensayadas por pérdida de peso.

$$\text{Rapidez de corrosión} = \frac{K W}{A T D}$$

en donde :

K = constante

T = tiempo de exposición en horas, el más cercano a 0.01h .

A = área en cm<sup>2</sup>, la más cercana a 0.01 cm<sup>2</sup> .

W = masa perdida en g, la más cercana a 0.001mg .

D = densidad en g/cm<sup>3</sup> .

Según la norma ASTM G 1-88, deberán utilizarse las unidades que aparecen arriba y bajo las mismas condiciones . La constante K es un factor de conversión que depende de las unidades que se desean obtener para la rapidez de corrosión . En base a eso se utilizará la constante más conveniente .

#### **Método de Polarización Lineal .**

Las técnicas electroquímicas que existen en la actualidad para medir la rapidez de corrosión son muy variadas, pero entre las más usadas está el método de polarización lineal.

Este también se conoce con el nombre de Resistencia de Polarización ya que la relación que existe entre el potencial y la corriente ( E / I ) nos da unidades de resistencia.

Esta técnica electroquímica fue descrita por Wagner-Travel, Stern-Geary y colaboradores ( 31 ) , quienes fueron los primeros en usarla para determinar la rapidez de corrosión de los diferentes metales en medio acuoso .

### Método de Extrapolación de Tafel .

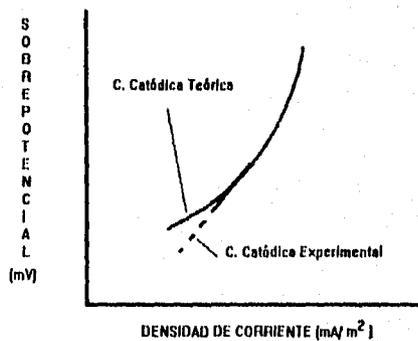
Este método fue utilizado por Wagner y Traud para verificar la teoría del potencial mixto .

Esta técnica usa los datos obtenidos de las medidas de polarización catódica para extrapolación de la recta y no los de la polarización anódica debido a que el metal se puede pasivar rápidamente en la reacción anódica .

### Método Gráfico.

Este método es propuesto por S.K. Roy y S.C. Sica ( 32 ) para obtener la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel anódica y catódica utilizando la parte lineal de las curvas de polarización .

Ellos hacen una modificación a la ecuación de Butler-Volmer para llegar a una expresión sencilla y trabajar con ella para obtener un nomograma compuesto de curvas teóricas de densidad de corriente contra sobrepotencial .



# **CAPÍTULO 4**

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo se utilizaron aleaciones no-ferrosas de Cobre-30% Zinc y Aluminio-6% Zinc, las cuales presentan una sola fase, y fueron fabricadas en trabajos paralelos a este, dentro del laboratorio de Fundición del Departamento de Metalurgia en la Facultad de Química.

La solidificación de estas aleaciones que provocó la obtención de diferentes estructuras dendríticas se llevó a cabo de tres maneras distintas.

Primero : Refinación Mecánica por Rotación.

Esta consiste en lo siguiente : la aleación en estado líquido se vierte en un molde de acero inoxidable de forma cilíndrica el cual fue calentado previamente. Inmediatamente, el molde que se encuentra conectado a un mecanismo de rotación se activa, y se detiene hasta que la aleación solidifica totalmente. La técnica anterior se realizó para diferentes revoluciones por minuto ( r p m ) con el fin de obtener diferentes efectos microestructurales (33) .

Este método se utilizó para muestras de Cu-30% Zn , con un diámetro de una pulgada (33) .

Segundo : Refinación por Rapidez de Enfriamiento .

Este consiste en la obtención de una microestructura por medio de una solidificación súbita , y esto se pudo lograr con la ayuda de diferentes temperaturas del molde ( molde metálico, precalentado, de arena seca y cierta húmeda, etc. ) .

Dicho método se usó para muestras circulares de Cu-30% Zn y muestras circulares y rectangulares de Al-6% Zn.

Tercero : Refinación por Agentes Químicos

Este consiste en la adición de un agente refinador , como es el Bismuto, a la aleación madre para que esta al solidificar presente un grano de menor tamaño . La técnica anterior fue aplicada a muestras de Cu-30% Zn.

**a ) Primera Parte . Medición de Parámetros Microestructurales .**

De cada una de las aleaciones se cortaron muestras para realizar las mediciones metalográficas y las pruebas de corrosión. Las muestras seleccionadas para la prueba de corrosión fueron perforadas con una broca de 1/8 pulgada .

Después todas las muestras fueron lijadas desde una lija 240 hasta una lija 600. Esta técnica fue llevada a cabo en el Laboratorio de Metalurgia Física y Posgrado del Departamento de Metalurgia.

Las muestras sin perforación se prepararon para llevar a cabo las mediciones microestructurales con microscopio óptico .

Para revelar las microestructuras de las muestras de Cu-30% Zn se utilizaron distintos reactivos químicos propuestos por Petzow ( 34 ) , que se encuentran en el Apéndice A .

1. Refinación Mecánica y por Agentes Químicos. Reactivo de Ataque m12 .
2. Refinación por Velocidad de Enfriamiento. Reactivo de Ataque m11 .

En el caso de la aleación de Al-6% Zn, los parámetros microestructurales se habían obtenido en trabajo previo ( 35 ) .

Las mediciones microestructurales a realizar fueron las siguientes:

- a) Espaciamiento dendrítico secundario (EDS).
- b) Espesor del brazo secundario dendrítico (GBS).
- c) Tamaño de grano (TG).

En la figura 1, se visualiza la forma en que se midieron dos de los parámetros microestructurales ( EDS, GBS ) . El método utilizado para la medición de los parámetros anteriores fue el Método de Intercepción de Heyn ( 36 ) .

Para llevar a cabo microanálisis en el Microscopio Electrónico de Barido y determinar la distribución de % de elementos de la aleación en las probetas, se escogieron las tres representativas de tres tamaños diferentes de dendrita por cada uno de los métodos (mecánico, rapidez de enfriamiento). El microanálisis se realizó a través del brazo dendrítico secundario, así como en la zonas interdendríticas ( figura 1 ).

En el caso del método de refinación con Bismuto únicamente se observó y determinó de que forma se encontraba distribuido el Bismuto en la solución sólida de Cu-30%Zn, con ayuda del Microscopio Electrónico de Barido. Para este caso el microanálisis se realizó en una zona de 1.7mm<sup>2</sup> en lugares donde se encontraban los poros, ya que en estos sitios se localizaron precipitados de Bismuto. Además de observar donde se encontraban, se determinó en que cantidad. Estas muestras contenían diferentes porcentajes de refinador químico( 0, 0.1, 2.0, y 2.5% Bi, teórico ).

#### **b) Segunda Parte. Prueba de Corrosión.**

Con el objeto de calcular el área total cada una de las muestras para el ensayo de corrosión, se procedió a medir las dimensiones de estas con la ayuda de un calibrador. Con las dimensiones y con el uso de la fórmula que se encuentra en el Apéndice E, se calculó el área total de una muestra circular.

Posteriormente, se procedió a iniciar los preparativos para llevar a cabo la prueba de corrosión, en el laboratorio de Corrosión del Departamento de Metalurgia.

El primer paso fue desengrasar las muestras (con acetona) y secarlos perfectamente. De principio a fin de la técnica, es importante hacer uso de guantes de hule y manipular los especímenes con pinzas de acero inoxidable. Antes de proceder a colocar los especímenes en el interior de los recipientes de vidrio; se tomaron los pesos iniciales de tres a cuatro veces, ello para minimizar cualquier tipo de error de medición. Concluida esta otra etapa se continuó con la colocación de las muestras dentro del recipiente. Para algunos de estos sus caras laterales se pintaron con barniz de uñas para evitar la corrosión lateral (resistente al medio salino).

El volumen de agua de mar simulada dentro de los recipientes es de 140 ml ( 37 ). Todos los recipientes fueron cubiertos con su respectiva tapa metálica, en cuya parte central se hizo una perforación para suspender cada uno de las muestras, para que quedaran a una profundidad determinada. Se anotó la fecha y hora de inicio de la prueba de corrosión.

El período de tiempo de exposición fue determinado llevando a cabo un pre-ensayo durante siete días ( 38 ) . Y por medio de la siguiente fórmula se determinó el tiempo necesario para la prueba de corrosión.

$$\text{Tiempo de exposición (h)} = \frac{2000}{(\text{Rapidez de Corrosión})}$$

donde:

mpy = millipulgadas por año

La fórmula para obtener los valores de la rapidez de corrosión para las muestras es la que a continuación se presenta :

$$\text{Rapidez de corrosión} = \frac{KW}{ATD}$$

donde:

K =  $3.45 \times 10^6$  mpy .

T = tiempo de exposición en horas la más cercana a 0.01 h.

A = área en  $\text{cm}^2$  la más cercana a  $0.01 \text{ cm}^2$  .

W = pérdida de peso en g, lo más cercano a 0.001 mg .

D = densidad en  $\text{g/cm}^3$ , (ver Apéndice de la Ref. 39) .

Durante el período de exposición se tuvo el cuidado para que no ingresara cualquier tipo de agente extraño (impurezas) a los recipientes, así como de manera simultánea se observaba el avance de la prueba. Llegado el tiempo de exposición establecido (30 días) se procedió a sacar las muestras haciendo uso de guantes de hule, y a observar el área superficial corroída al microscopio, realizado esto; los especímenes pintados en su cara lateral se colocaron en un recipiente con acetona para remover el barniz; enseguida las piezas se cepillaron para quitar parte de los productos de corrosión de la superficie e inmediatamente las piezas fueron lavadas a chorro de agua, después se sumergieron en una solución de ácido

sulfúrico diluido para decaparlas durante un lapso de 1-3 minutos y a una temperatura ambiente de 21-23°C, según la norma ASTM G 1-88 ( 39 ) .

Segun la Norma ASTM G 1-88 ( 39 ) la solución de ácido sulfúrico diluida, se uso para el latón 70-30, y para la aleación aluminio-zinc, se recomendó ácido nítrico concentrado, aunque la duración del decapado en este caso fue de 1 a 2 minutos menor al del latón. Concluido este periodo de tiempo se lavan ligeramente las muestras para inmediatamente colocarlos en acetona y secarlos.

Por último se pesaron en la balanza analítica. La técnica desde el cepillado hasta pesar las piezas se repite por lo menos en cuatro ocasiones, o cuando el peso final del espécimen se mantenga constante indicando que ya no existen productos de corrosión.

# **CAPÍTULO 5**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las gráficas 1 y 2 son representativas de la influencia de los parámetros EDS y GBS sobre la velocidad de corrosión para el latón 70-30% Zn refinado por el Método Mecánico de rotación ; la tendencia es la siguiente : al disminuir el EDS y el GBS la rapidez de corrosión se incrementa.

La gráfica 3 corresponde a los datos obtenidos de la rapidez de corrosión en función del EDS (espaciamiento dendrítico secundario ), para el latón 70-30% Zn refinado por el método de rapidez de enfriamiento en donde se observa lo mismo que para las gráficas 1 y 2, donde la rapidez de corrosión se incrementa conforme disminuye el EDS; en este caso existe una mayor dispersión de datos, notese que los valores del EDS son mayores que para el mecánico .

Al comparar las gráficas 1 y 3, dentro del rango de 10-30 micrómetros de el EDS observa que el latón refinado por el método de rapidez de enfriamiento, tiene mayores valores de rapidez de corrosión que los obtenidos por el método mecánico. Existe una gran diferencia entre estos valores y ello puede deberse a que el tamaño de las dendritas es mayor en las muestras refinadas por el método de rapidez de enfriamiento . Además, al observar al microscopio las muestras refinadas por este método , se detectó que conforme disminuía el tamaño de las dendritas , el tamaño de los poros también tendía a decrecer. Cabe decir, que la medición del tamaño de los poros fue de manera cualitativa. Al parecer la rapidez de corrosión se incrementa cuando disminuye el tamaño de los poros . La influencia del tamaño de los poros sobre la rapidez de corrosión es un factor adicional de menor magnitud que interviene en el incremento de su valor .

Los valores de la rapidez de corrosión en función del GBS para las muestras de latón 70-30% Zn refinadas por el método de rapidez de enfriamiento, se encuentran en la gráfica 4, donde se observa : un aumento de la rapidez de corrosión al disminuir el grosor del brazo dendrítico secundario.

Las gráficas 5 y 6 representan los valores obtenidos para la aleación Al-6% Zn refinada por el método de rapidez de enfriamiento donde se observa influencia del EDS y el GBS sobre la rapidez de corrosión. Esta aumenta al disminuir los valores del EDS y el GBS .

En la gráfica 7, los resultados de rapidez de corrosión para las muestras de latón 70-30% Zn refinadas con Bismuto se graficaron contra su correspondiente EDS, permaneciendo constante la rapidez de corrosión. En estas muestras se detectaron precipitados de Bismuto.

Además se graficaron los valores de rapidez de corrosión contra tamaño de grano para todas las muestras refinadas por los tres métodos no se encontró influencia alguna sobre la rapidez de corrosión, coincidiendo con otros trabajos ( 12, 26, 27 ).

A continuación se discuten los resultados para cada uno de los tres métodos de refinación utilizados.

#### Método Mecánico.

En todas las muestras de latón refinadas por este método se encontró corrosión uniforme. Este tipo de corrosión es común para las aleaciones de cobre ( 9 ).

Si observamos la gráfica 1, puede notarse que la rapidez de corrosión se incrementa al disminuir el EDS de las dendritas; esta tendencia puede deberse a la segregación del zinc, cuya cantidad de sitios aumenta al existir un mayor número de dendritas. Se detectó la diferencia de concentración del Zinc a lo largo de las dendritas, entre el centro y la periferia de los brazos dendríticos secundarios, corroborándose con el microanálisis ( Figura 1 ). A causa de esta segregación se produce una diferencia de potencial, la cual provoca que las muestras se corroan en mayor proporción al disminuir el EDS.

En este trabajo las muestras obtenidas por el método mecánico ( latón ) fueron las que obtuvieron valores de rapidez de corrosión diez veces menores que los obtenidos por el método de rapidez de enfriamiento, debiéndose posiblemente a que el tamaño de las dendritas era menor en el método mecánico que en el de rapidez de enfriamiento.

Ninguna de las muestras de latón obtenidas por refinación mecánica presentaron porosidad. Se piensa que la agitación rotacional desgasificó la aleación, esto concuerda con Mondoño ( 28 ) y varios autores.

Con la ayuda del Microscopio Electrónica de Barrido se detectaron impurezas tales como Silicio y Hierro, también se pudo corroborar que en el centro de las dendritas existe menor concentración de soluto ( zinc ) y una mayor en la periferia, esto último para todas las muestras tanto de latón como de aluminio-zinc. Estas impurezas tuvieron un efecto mínimo sobre la rapidez de corrosión.

Para el latón refinado por el método mecánico, el aumento de la rapidez de corrosión al disminuir el EDS y el GBS, es una característica de que existe una influencia de los parámetros microestructurales sobre la rapidez de corrosión.

#### **Método de Rapidez de Enfriamiento .**

En el caso del latón y del aluminio-6% Zn, refinados por el método de rapidez de enfriamiento, en todas las muestras resultó predominante la corrosión por picadura .

En la gráfica 3, que presenta información para el latón aumenta la tendencia de la rapidez de corrosión al disminuir el EDS se piensa que dicha tendencia es causada por la segregación del Zinc ( Figura 1 ) . Se cree que la rapidez de corrosión aumenta a causa de un incremento en la cantidad de sitios segregados de Zinc cuando disminuye el tamaño de dendrita ( EDS , GBS ) produciendo un valor mayor en la rapidez de corrosión.

En las muestras de latón 70-30% Zn, se observaron poros en la periferia y en el centro . Al relacionar el tamaño de dendritas con el tamaño de los poros de manera cualitativa, se concluyó que conforme disminuye el tamaño de las dendritas el tamaño de los poros también decrece .

Las muestras de latón refinadas por el método de rapidez de enfriamiento, tuvieron altos valores de rapidez de corrosión (comparados con el método mecánico), debido a la diferencia del tamaño de las dendritas ya que estos resultaron diez veces mayores que los correspondientes al método mecánico.

Por otro lado, la aleación de aluminio presentó porosidad en todas las muestras, lo cual se piensa que influyó sobre la rapidez de corrosión .

En la gráfica 5 y 6 se observa que los valores de rapidez de corrosión contra el EDS y el GBS presentaron aumento en la tendencia al disminuir estos. Esto coincide con el trabajo de Augustsson ( 12 ). Existe otro fenómeno que pudo haber intervenido y que puede explicarse por la capa pasiva de óxido de aluminio formada por la aleación de aluminio-6% Zn, la cual evita la oxidación de la aleación.

### **Método Químico .**

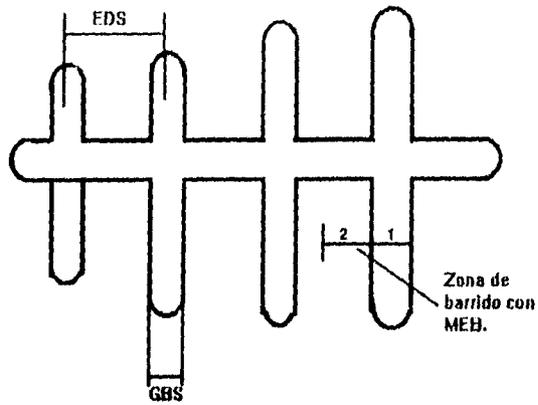
El tipo de ataque para todas las muestras del latón 70-30% Zn , refinado con Bismuto resultó por picadura localizada. La corrosión por picadura localizada es uno de los tipos de corrosión más dañinos que se puede encontrar .

En el presente trabajo todas las muestras de latón presentaron porosidades , así como también una concentración del refinador de grano ( Bismuto ) principalmente en los poros .

Debido a que la rapidez de corrosión resulto constante en relación con el EDS de las muestras refinadas con Bismuto con la rapidez de corrosión, se piensa que la corrosión se debió a una mala distribución del refinador en la aleación madre, ya que este elemento termodinámicamente ( 8 ) es mucho más noble respecto a ella, provocando que las partículas de Bismuto actuen como cátodo y el resto de la aleación como ánodo. En la fotomicrografía 2 se pueden observar partículas de Bismuto ( flechas ) en latón refinado con 0.1% Bi .

## CONCLUSIONES

1. En el caso del latón 70-30% Zn y Al-6% Zn, para los dos métodos de refinación (mecánico y por rapidez de enfriamiento), a menor espaciado dendrítico secundario la velocidad de corrosión tiende a incrementarse. Sin embargo, para las aleaciones de latón 70-30% Zn el método mecánico obtuvo valores de rapidez de corrosión menores, comparadas con el de rapidez de enfriamiento de la misma aleación .
2. El tamaño de grano para los tres diferentes métodos de refinación no tuvieron influencia alguna sobre la rapidez de corrosión para todas las muestras .
3. Los resultados de las muestras de latón refinados con Bismuto, indican que los precipitados de Bismuto intervinieron más que la estructura misma.



**Figura 1.** Visualización de la medición de los parámetros microestructurales EDS y GBS, así como también de la ruta del barrido en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), donde el (1), indica la zona centro y el (2) el espacio interdendrítico .

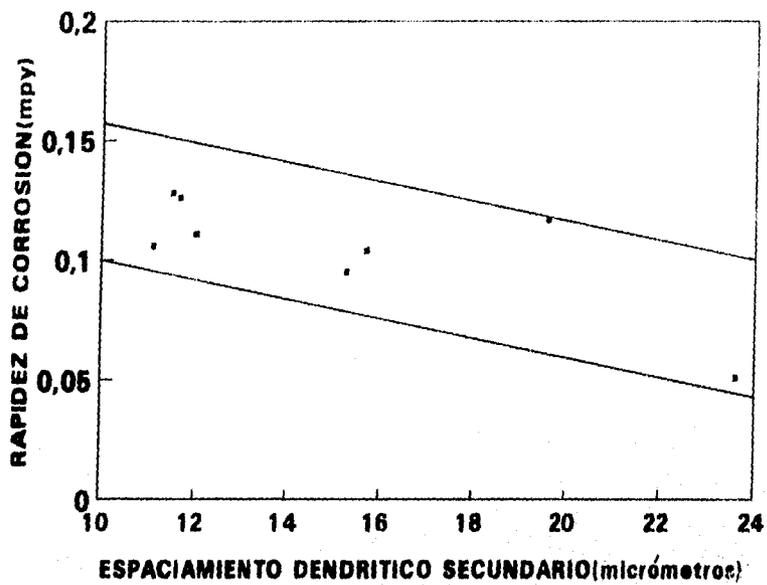


Fotomicrografía 1. Microestructura de llegada del latón 70-30% Zn refinada por el método de rotación a 130 RPM ( 150X ) . Se observa la dendrita típica de este tipo de aleación.



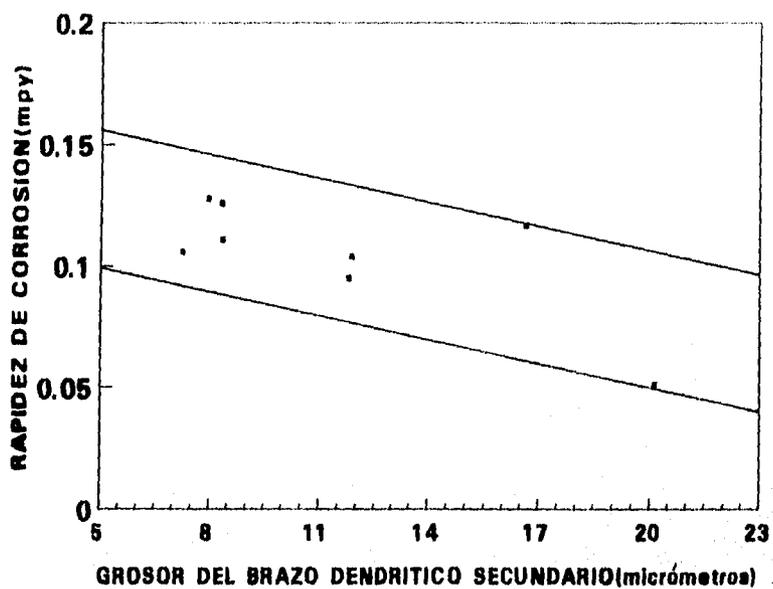
Fotomicrografía 2. Microestructura de llegada del latón 70-30% Zn refinado con 0.1% Bi (900X) . Donde se observan partículas de precipitados de Bismuto (flechas).

## INFLUENCIA DEL ESPACIAMIENTO DENDRITICO SECUNDARIO SOBRE LA RAPIDEZ DE CORROSION.



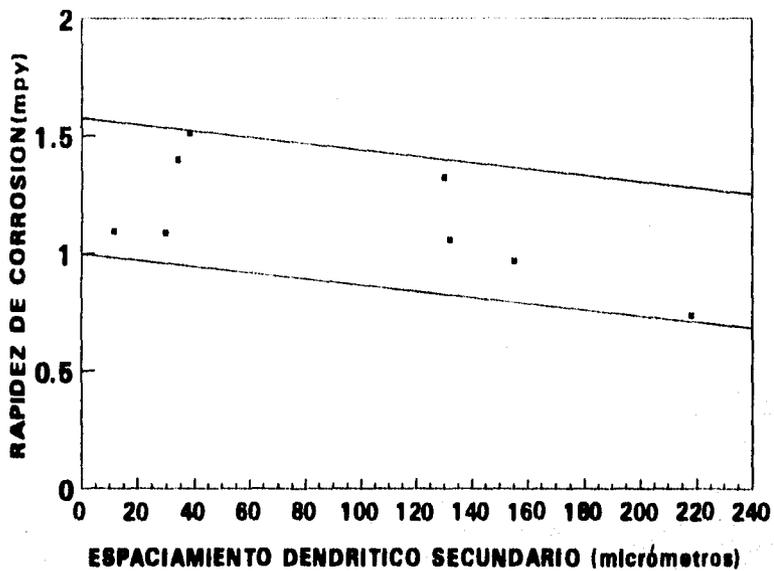
Gráfica 1. Latón 70-30% Zn. Refinado por el Método Mecánico.

## INFLUENCIA DEL GROSOR DEL BRAZO DENDRITICO SECUNDARIO SOBRE LA RAPIDEZ DE CORROSION



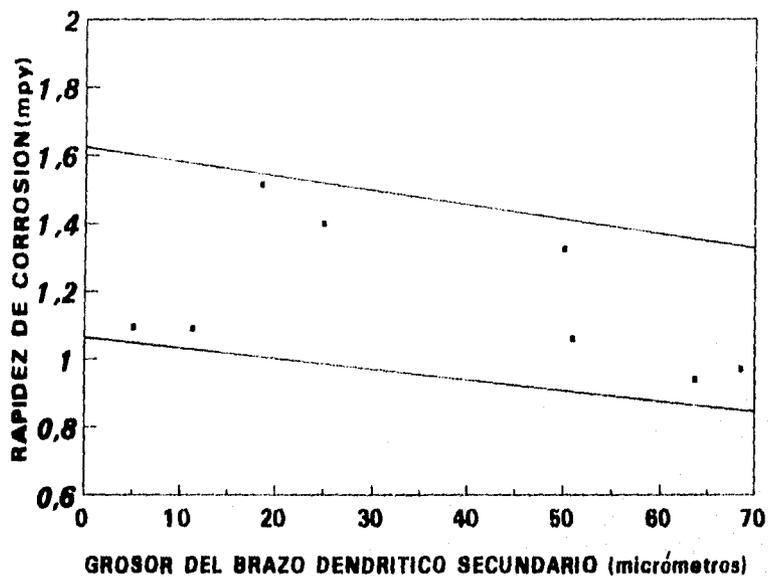
Gráfica 2. Latón 70-30% Zn. Refinado por el Método Mecánico.

## INFLUENCIA DEL ESPACIAMIENTO DENDRITICO SECUNDARIO SOBRE LA RAPIDEZ DE CORROSION



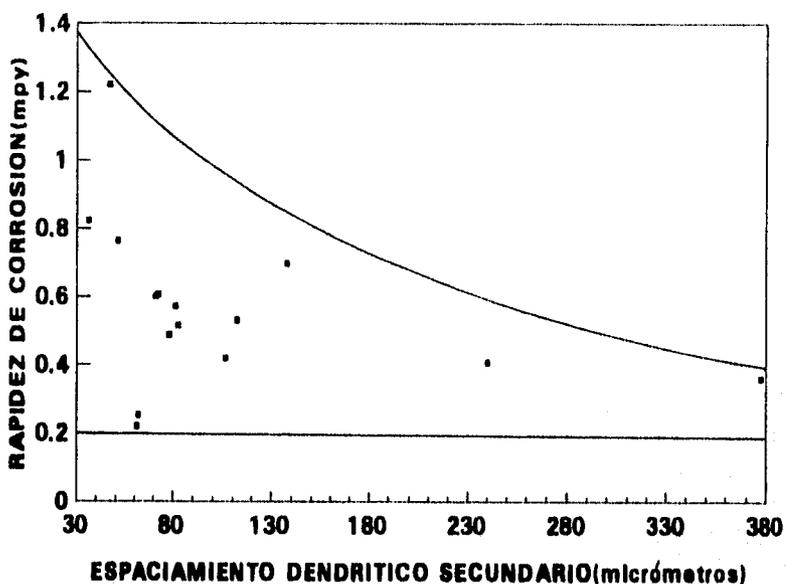
Gráfica 3. Latón 70-30% Zn. Refinado por el Método de Rapidez de Enfriamiento.

## INFLUENCIA DEL GROSOR DEL BRAZO DENDRITICO SECUNDARIO SOBRE LA RAPIDEZ DE CORROSION



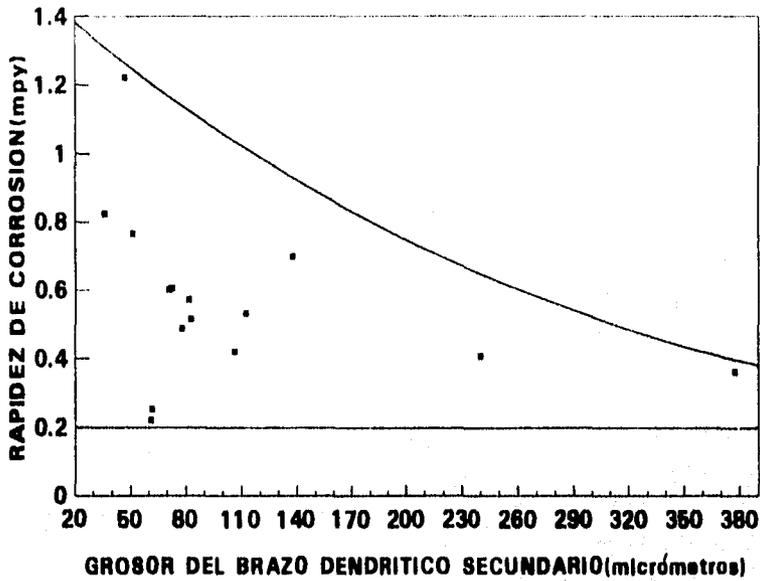
Gráfica 4. Latón 70-30% Zn. Refinado por el Método de Rapidez de Enfriamiento.

## INFLUENCIA DEL ESPACIAMIENTO DENDRITICO SECUNDARIO SOBRE LA RAPIDEZ DE CORROSION



Gráfica 5. Aleación Al-6% Zn. Refinado por el Método de Rapidez de Enfriamiento.

## INFLUENCIA DEL GROSOR DEL BRAZO DENDRITICO SECUNDARIO SOBRE LA RAPIDEZ DE CORROSION



Gráfica 6. Aleación Al-6% Zn. Refinada por el Método de Rapidez de Enfriamiento.

# **CAPÍTULO 7**

## **BIBLIOGRAFIA**

## BIBLIOGRAFIA

1. Joan Genésca/ Javier Ávila M. Más Allá de la Herrumbre. Editorial. Fondo de Cultura Económica. Primera edición, México, D.F. 1986.
2. Scully. J.C. Fundamentals of Corrosion . Pergamon Press. First Edition, 1966. pp 88-90
3. J.T.N. Atkinson and H. VanDroffelaar. Corrosion and Its Control. An Introduction to the Subject. National Association of Corrosion Engineers. Second Printing, March 1985. pp 25.
4. Metals Handbook . Desk edition .Edited by Howard E. Boyer and Tomothy L. Gall American Society for Metals
5. Mondolfo, L.F. Aluminum Alloys: Structure and Properties. BUTTERWORTHS LONDON-BOSTON , 1976. pp 842.
6. Domínguez Ríos, Carlos. " Influencia del Magnesio en las Propiedades Mecánicas de una Aleación Eutécticoide Zn-Al-Cu " . Tesis. México D.F. 1985. pp 5.
7. Vargas Martínez, Adolfo E. A. "Corrosión de una Aleación Zn-Al-Cu en Soluciones Neutras " . Tesis. México D.F. 1988.
8. Pourbaix, Marcel . Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions . First English Edition 1966. Pergamon Press Ltd.
9. Metals Handbook . Ninth Edition, Volume 13, Corrosion . ASM International Copyright, 1987. pp. 587,610,612.
10. M.C. Flemings, T.Z. Kattamis, B.P. Bardes. " Dendrite Arm Spacing in Aluminum Alloys " . AFS. Transactions. vol. 91: 176, 1991. pp 501-506.
11. T. Okamoto ; Bull. Jap. Inst. Met. vol. 17, pp 731-738 ( 1978 ) .
12. P.E. Augustsson, Proceedings of the 10th Scandinavian. Corrosion Congress NKM, 10 (1986).
13. Hatch , John E. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy . American Society for Metals. 1990.
14. Shreir, L.L. Corrosion .Vol. 1 , Metal / Environment Reactions . Second Edition, Reprinted 1979 .

15. Metals Handbook. Metallography and Microstructures, vol. 9. Ninth Edition . ASM International . Copyright 1987 , pp 637,638 .
16. B. Ojeda R., A. A. Díaz A. " Solidificación por Rotación de Aleaciones Al-Zn ".Tesis Mancomunada. México D.F. 1995 ( UNAM ) .
17. P.K. Trojan, T.R. Ostrom, R.A. Flinn, " Melt Control Variables in Copper Base Alloys ", AFS Transaction, Vol. 168, pp 729-744, 1982 .
18. Askeland, Donald R. La Ciencia e Ingeniería de los Materiales . Grupo Editorial iberoamérica. México D.F., 1987. pp. 188.
19. Y.V.V.R.S. Murty, T.Z. Kattamis, and O.F. Derereux." The Effect of Solidification Microstructure on the Corrosión Behaviour of a Grain-refined Aluminium-copper Alloy " . JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 9(1974) LETTERS.
20. Walter, J.L., King, A.A., Tangri, Kris . " Structure and Property Relationship for Interfaces" . ASM International . Printed USA 1991.
21. . A.M. Zossi, A.Morales Torres, S.M. de Micheli, and H.Biloni ." Effect of Solidification Microstructure on Corrosion Behaviour of the Chill Zone in Aluminum Binary Alloys " . Metallurgical Transaction A; vol. 7A, OCTOBER 1976.
22. D.R.Salinas; J.B.Bessone . " Electrochemical Behaviour of Al-5%Zn-0.1%Sn Sacrificial Anode in Aggressive Media " . NACE; Corrosion, Sep. 1991, Vol.47, No.9
23. . A.P. Bond, G.F. Bolling, H.A. Domian, and H. Biboll. Journal Electrochemistry Society. Vol. 113, pp. 773, 1966 .
24. Evans , Ulick R. The Corrosion and Oxidation of Metals. 1ª Edition, Reprinted 1977.
25. Evans, Ulick R. An Introduction to Metallic Corrosion. Third Edition, 1981.
26. G. Salas, M. E. Noguez, T. Robert, E. Ramirez, M. Solís, D.Garda. " Relationship Among the Cast Refining Method, the Microstructural Parameters and the Properties for Aluminum and Copper " . Light Metals 1993; 791-797.
27. Solís Arevalo María de la Luz . " Relación Estructura-Propiedades en un Aluminio A1 utilizando Diferentes Gradientes Térmicos " . TESIS. México D.F. 1994. UNAM.
28. Mondolfo, L.F. "Grain Refinement in the Casting of Non ferrous Alloys " . Ed. G.U. Abbschian C.S.A. David ,Gral.
29. R. Ruíz Vázquez. Corrosión. Centro de Asesorías Metalúrgicas, S.A., México 1981.

30. W.H. Ailor . Handbook on Corrosion Testing and Evaluation. J.Wiley . New York 1979 .
31. Florian Mansfeld. J. Electrochemical Soc. 120 ( 3 ) , pp 515-518.
32. S.K. Roy and S.C. Sicar. Br. Corros. J. 13 ( 4 ) , pp 193-194 , 1978 .
33. Varela Palacios, José E. y Jiménez Santos, Marcelino L. " Modificación de la Estructura de un Lingote de Latón Comercial por el Método de Rotación ". Tesis Mancomunada. México D.F, 1988, UNAM.
34. Petzow, Günter. Metallographic Etching . ASM(1978)
35. M.E.Noguez, G.Salas, T.Robert, E.Abad, R.Bouzas and J.Ramírez ." Functional Relationships Regarding Dendrite Arm Spacing and Mechanical Properties in an Al-6%Zn Alloy. Light Metals, 1994. Edited by Ulrich Mannweiler.
36. Kehi, George L. The Principles of Metallographic Laboratory Practice . McGraw-Hill Book Company. Copyright, 1949.
37. Anual Book of ASTM Standars. Water(II), Vol.11.02 Designation: D 1141-90 Standard Specificacion for Substitute Ocean Water . Año:1993
38. Anual Book of ASTM Standars. Wear and Erosion; Metal Corrosión,Vol.03.02. Designation: G 31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Año:1993
39. Anual Book of ASTM Standars . Wear and Erosion; Metal Corrosión,Vol.03.02. Designation: G 1-88. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens . Año:1993

# **CAPÍTULO 8**

## **APÉNDICES**

## APÉNDICE A

### ■ Material y Equipo

- Analizador de imágenes.
- Arco y cegueta.
- Balanza analítica.
- Barniz.
- Brocas y taladro.
- Cepillo de dientes.
- Campana extractora.
- Calibrador.
- Guantes de hule.
- Lijas 240, 320, 480, 600.
- Marcadores de metal de golpe.
- Microscópio Electrónico de Barrido.
- Máquina de desbaste.
- Microscopio Óptico.
- Micrómetro.
- pHmetro y agitador.
- Pinzas.
- Papel.
- Recipientes de vidrio .
- Regla .
- Secadora.

### ■ Sustancias

- Acetona.
- Agua Destilada.
- Cloruro de Sodio.
- Cloruro de Magnesio.
- Cloruro de Calcio.
- Cloruro de Potasio.
- Sulfato de Sodio.

## APÉNDICE B

Reactivos de ataque químico para cobre y aleaciones de cobre .

Número	Ataque	Condiciones	Observaciones
m12	H <sub>2</sub> O destilada 50ml, HNO <sub>3</sub> (1.4) 50ml	Pocos minutos	Cobre y sus aleaciones contraste de grano
m11	NH <sub>4</sub> OH cinco partes H <sub>2</sub> O cinco partes H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de dos a cinco partes	Frotamiento por casi dos minutos	Usar peróxido para obtener buenos resultados

Reactivos para remover productos de corrosión.

Número	Material	Solución	Tiempo	Temperatura	Notas
C.1.2	Aluminio y aleaciones de aluminio	Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> sp gr. 1.42)	1-5 min	20-25°C	Remueve depósitos extraños y productos de corrosión para evitar reacciones que remuevan metal base
C.2.3	Cobre y aleaciones de cobre	100ml de Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sp gr 1.84) para hacer en un litro de agua destilada	1-3 min.	20-25 °C	Remueve productos de corrosión y disminuye la red deposición del cobre.

## APÉNDICE C

### Análisis Químico

Elementos		% Cu	% Zn	% Al	%Bi	
◇Método Mecánico		69	31			
★Método Rapidez de Enfriamiento	★Latón	67	33			
★Método Rapidez de Enfriamiento	◇Aluminio		6	94		
★Método Químico		68.83 68.50 65.70 65.50	31 31 31 31		Teórico 0.1 0.5 2.0 2.5	Determinado 0.17 0.5 3.3 3.5

★ Análisis Químico realizado mediante la técnica de plasma.

◇ Análisis Químico realizado por vía húmeda.

## APÉNDICE D

**Tabla de datos correspondientes al espaciamento dendrítico secundario (E.D.S. ) y rapidez de corrosión ( R.C. ).**

Latón 70-30% Zn Refinado por Método Mecánico.

E.D.S.	11.11	11.52	11.67	12.00	15.27	15.70	19.60	23.60
R.C.	0.106	0.128	0.126	0.111	0.095	0.104	0.117	0.0509

Latón 70-30% Zn Refinado por el Método de Rapidez de Enfriamiento .

E.D.S.	11.5	29.5	34.0	38.1	130	132	155	218
R.C.	1.095	1.090	1.400	1.514	1.326	1.060	0.970	0.740

Latón 70-30% Zn Refinado con Agentes Químicos ( Bismuto ) .

E.D.S.	0.357	0.418	0.480	0.531
R.C.	0.6304	0.5394	0.5192	0.5681

Aleación Al-6% Zn Refinada por el Método de Rapidez de Enfriamiento .

EDS	36	46.7	51	61.2	61.7	70.9	72.4	78	81.3	82.5	112	137	240	377
R.C	0.82	1.22	0.76	0.22	0.25	0.60	0.60	0.48	0.57	0.51	0.53	0.69	0.40	0.36

**Nota : Las unidades del EDS y de la RC son  $\mu\text{m}$  y mpy, respectivamente.**

## APÉNDICE E

Fórmula para calcular el área total de una muestra circular.

$$A = \frac{\pi}{2}(D^2 - d^2) + e\pi D + e\pi d$$

donde :

**e = espesor**

**D = diámetro de la muestra**

**d = diámetro de la perforación**

**$\pi$  = 3.1416**