

Obtención y Caracterización de Revestimientos Zn-Al-Cu sobre Acero 1045, mediante un Proceso de Empaquetamiento

Characterization of Zn-Al-Cu coatings deposited on AISI 1045 carbon steel by pack cementation

Arturo Barba P.¹, Patricio Sixtos C.², Rafael González P.¹, Alba Covelo V.¹, Raúl Valdez N.¹,
 Javier Cervantes C.³, Miguel A. Hernández G.¹, Gabriel Torres V.⁴

¹Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Facultad de Ingeniería. UNAM

²Posgrado de Ingeniería. UNAM.

³Centro de Ingeniería Avanzada (CIA). Facultad de Ingeniería. UNAM

⁴Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos. Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM

Abstract

Carbon steels have been coated with Zn from long ago using various techniques and in recent dates have been developing alternatives in order to confer improvements in their characteristics and properties, especially in its corrosion resistance. One of those alternatives has been to incorporate aluminum into the composition of the coating. From this idea, in this work, coatings of Zn-Al alloys were obtained by using Zn-Al-Cu alloy powders on AISI steel 1045, employing a thermochemical treatment using times of 6 and 8 hours at 400 ° C. The coated samples were characterized using optical and scanning electron microscopy, chemical microanalysis, microhardness and corrosion tests. The results obtained allowed to find conditions in which it has been possible to generate coatings of improved corrosion resistance in saline media.

Resumen

Los aceros al carbono se han recubierto con Zn desde mucho tiempo atrás usando diversas técnicas y en fechas recientes se han venido desarrollando alternativas con el fin de conferirles mejoras en sus características y propiedades, particularmente en lo referente a su resistencia a la corrosión. Una de dichas alternativas ha sido la de incorporar aluminio a la composición del recubrimiento. A partir de esta idea, en este trabajo se han obtenido revestimientos de aleaciones Zn-Al mediante la utilización de polvos de aleaciones Zn-Al-Cu sobre un acero AISI 1045 mediante un procesamiento de empaquetamiento en caja, empleando tiempos de proceso de 6 y 8 horas, a una temperatura de 400°C. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, microanálisis químico, microdureza y ensayos de corrosión. Los resultados obtenidos permitieron encontrar condiciones en las cuales ha sido posible generar recubrimientos de mejorada resistencia a la corrosión ante medios salinos.

Keywords:

Zn-Al-Cu layers, Thermochemical Treatment, Corrosion Resistance, Microhardness, Carbon Steels

Palabras clave:

Revestimientos Zn-Al-Cu, Tratamiento Termoquímico, Resistencia a la Corrosión, Microdureza, Acero 1045

Introducción

Los procesos para obtener recubrimientos mediante tecnologías de inmersión en caliente y en particular el galvanizado, se vienen usando como una estrategia fundamentalmente de protección contra la corrosión ante diferentes ambientes, especialmente urbanos, en los que su comportamiento resulta muy satisfactorio. Sin embargo, en ambientes costeros, en los que la humedad y la concentración de cloruros suelen ser elevados, la resistencia a la corrosión de los aceros galvanizados puede disminuir sensiblemente. Algunas propuestas de solución a esta limitación incluyen la generación de recubrimientos con altos contenidos de aluminio (aluminizado por inmersión en caliente, aluminizado mediante empaquetamiento), o la elaboración de recubrimientos de aleaciones Zn-Al con diversos porcentajes de Al: 5 % Al (Galfan, nombre comercial) o Zn-55 % Al (Galvalume, Zinalume, ZintroAlum, nombres comerciales) y otras variantes con diferentes proporciones de aluminio, por medio de procesos por inmersión en caliente [1,2].

Las aleaciones Zn-Al constituyen un grupo de materiales metálicos extensamente utilizados. Son aleaciones que presentan una buena combinación de propiedades mecánicas, con una densidad intermedia entre aceros y aleaciones de aluminio [3,4]. En relación con el comportamiento frente a diferentes medios corrosivos de recubrimientos de Zn [5] y de aleaciones Zn-Al obtenidas por procesos de inmersión en caliente, se han publicado una serie de trabajos en donde se destacan las relaciones entre la microestructura y el comportamiento de estas aleaciones. Así, Li [6], Tsopani *et al.* [7], González *et al.* [8], Ares *et al.* [9], Rico *et al.* [10, 11], Dobrzanski [12], reportan una mejora en el comportamiento del recubrimiento asociada a la adición de Al, respecto al comportamiento de revestimientos de Zn. Con un baño de Zn-25Al, la velocidad de corrosión reportada es del orden de 2 a 3 veces más baja que la de Zn-55Al-Si. Se señala que las capas de Zn-25Al sobre aceros al carbono presentan productos de corrosión ligados a la formación de óxidos o hidróxidos

de zinc, lo que no ocurre con el recubrimiento de Zn-55Al, en donde también aparecen productos de corrosión tales como óxidos o hidróxidos de hierro, menos protectores. [6]

En el caso de recubrimientos de Zn y de ZnAl generados mediante procesos por empaquetamiento, empleando polvos como medio de aporte, se presentan en fechas más recientes y en menor cantidad que los que se encuentran en la literatura, asociados a procesos por inmersión en caliente [13-16], en razón de que este tipo de tecnología con base en fenómenos de difusión (del tipo de tratamiento termoquímico), por muchos años, ha sido predominantemente aplicada a aceros con el propósito de dotarlos de resistencia al desgaste, mediante procesos tales como carburización, nitruración, carbonitruración y más recientemente, borurado y poco se han explorado otras opciones como la que se describe en este trabajo. G. Vourlias *et al* [13], estudiaron la estructura de recubrimientos de Zn formados por el método de empaquetamiento a temperaturas de proceso de 250, 350, 380, 400 y 450°C, evaluándolos mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y microdureza. Se enfatiza que los recubrimientos generados constan de dos capas diferentes Γ -Fe₁₁Zn₄₀ y δ -FeZn₁₀, en concordancia con lo descrito en el diagrama de fases Fe-Zn. El espesor de la capa de recubrimiento a 400°C y 450°C es una función de $t^{1/2}$, donde t es el tiempo de calentamiento, la microestructura es similar, para el método de empaquetamiento y el de galvanizado por inmersión en caliente, pero la microdureza para el método por empaquetamiento es más elevada que la que se obtiene por el método de galvanizado por inmersión en caliente, en virtud de que la zona más externa de la capa obtenida por inmersión en caliente es fundamentalmente la fase ϵ (Zn puro) que es más blanda que la fase delta que se genera en el proceso por empaquetamiento. De ello puede derivarse que se espera un mejor comportamiento, bajo condiciones de desgaste, de las capas producidas por empaquetamiento respecto a las generadas por inmersión en caliente.

En otros trabajos del mismo grupo [14-17], se plantea la propuesta de un mecanismo de formación de recubrimientos de Zn, producidos mediante empaquetamiento, usando polvo de zinc, empleando NH₄Cl como activador, que se apoya en estudios de calorimetría diferencial de barrido y en los que se propone un mecanismo constituido de una serie de 3 etapas: Una primera etapa, de carácter endotérmico, a 193 °C en la cual, se plantea que una transformación de fase de α NH₄Cl a β NH₄Cl y, a una temperatura ligeramente mayor, la descomposición de NH₄Cl en NH₃ y HCl. Un segundo momento, (248.6°C), de tipo exotérmico, en el que se forma ZnCl₂, y una etapa final a 264.1°C, endotérmica, en la que el Zn se deposita a través de la descomposición de ZnCl₂, lo que conlleva la difusión del Zn y la consecuente formación de las fases gamma Γ (Fe₁₁Zn₄₀) y delta δ (FeZn₁₀). Por su parte Vourlias, Pistofidis *et al* [14], proponen que la velocidad de deposición parece controlada por la difusión del Zn. Michos *et al* [22] reiteran que la adición de aluminio puede mejorar la resistencia a la corrosión respecto a los revestimientos por

empaquetamiento que sólo presentan Zn.

Las aleaciones Zn-Al-Cu, (Zinalco^{MR}) que se han desarrollado en la UNAM, presentan porcentajes de aluminio de alrededor de 20 %, y pequeños contenidos de cobre.

Las propiedades de las aleaciones Zinalco dependen de su microestructura la cual consiste en una mezcla de dos fases, una fase alfa (α), rica en aluminio y otra β , rica en zinc. Un tratamiento térmico de enfriamiento lento arriba desde los 275 ° C, da por resultado una microestructura de tipo perlítica. El enfriamiento rápido desde la misma temperatura produce una estructura de granos finos equiaxiales. La formación bifásica, tiene una energía de cohesión relativamente baja, lo cual provoca que el mecanismo de deformación sea por deslizamiento de una fase sobre otra sin sufrir deformación plástica alguna de las fases y eventualmente puede producir un comportamiento superplástico que incluso ahora se reporta como posible a temperatura ambiente, cuando se procesa mediante tecnologías de Severa Deformación Plástica (SPD, por sus siglas en inglés), tales como Extrusión en Canal Angular (ECAP; por sus siglas en inglés), que pueden provocar la formación de materiales de tamaño de grano ultrafino e incluso nanométrico y con ello posibilitar la deformación superplástica a temperatura ambiente. [23]

En lo relativo al comportamiento de las aleaciones Zn-Al-Cu, trabajos de Genescá y Uruchurtu [24], Grovas, Pérez y Genescá[25], Cota *et al* [26], Hernández *et al.*[27], reportan, después de evaluar la resistencia a la corrosión de estas aleaciones en una solución NaCl 0,5 M, la formación de una película pasiva de Al₂O₃, que parece formarse espontáneamente. Adicionalmente, mencionan que los resultados provenientes de valorar mediante la técnica de ruido electroquímico, mostraron un comportamiento típico de materiales que forman un óxido protector.

En otra serie de trabajos previos a éste [28-29], se obtuvieron revestimientos de aleaciones Zn-Al-Cu a través de procesos por inmersión en caliente, que mostraron una mejora en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos en medios salinos.

Tomando en cuenta los resultados previamente descritos, en relación a la resistencia a la corrosión de estas aleaciones y el comportamiento insatisfactorio de los revestimientos obtenidos mediante procesos de galvanizado por inmersión en caliente, en medios con altos contenidos de cloruros [5-6], esta investigación se planteó como objetivo el desarrollar una metodología, mediante un procesamiento de tratamiento termoquímico (empaquetamiento), que permitiera generar recubrimientos de aleaciones Zn-Al-Cu y caracterizarlos mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido, ensayos de microdureza y ensayos electroquímicos de corrosión, a fin de evaluar sus posibilidades de aplicación

Experimentación

Para la obtención de las capas se cortaron probetas de acero AISI 1045 recocido de 2×2 cm, cuya superficie se preparó con lijas de carburo de silicio de números de la 180 a la 1000 y se pulieron con alúmina de 1.0 y 0.3 μm .

Por otro lado, se utilizó polvo de la aleación 78 Zn-20Al-2Cu (porcentajes en peso), de malla 325, que se colocó en contenedores de acero inoxidable austenítico AISI 304, de dimensiones 5 cm de largo \times 5 cm de ancho \times 5 cm de profundidad, contruidos exprofeso. En cada contenedor se ubicaron dos muestras. Las muestras fueron colocadas en una mezcla de polvo de la aleación 78Zn-20Al-2Cu combinado con dos diferentes cantidades de cloruro de amonio NH_4Cl (10 y 15%, en peso) como activador. La selección de los porcentajes de activador está asociada a un trabajo previo en la que se empleó polvo de zinc para tratar aleaciones de cobre [30]. Los contenedores se sellaron y secaron mediante cemento refractario y se colocaron en una mufla Marca. CAISA, Modelo. 489, cuya temperatura máxima de trabajo es 1000°C . Los tratamientos se llevaron a cabo a $400 \pm 10^\circ\text{C}$, empleando tiempos de proceso de 6 y 8 horas. Al cabo de ese tiempo, las probetas fueron sacadas del horno y enfriadas al aire.

Las muestras revestidas se prepararon metalográficamente, luego de colocarlas en baquelita y someterlas a procesos de lijado y pulido, como se ha descrito previamente. Posteriormente, se atacaron con nital al 3% y se realizaron observaciones en un microscopio electrónico de barrido Philips XL20 y se obtuvo el análisis elemental respectivo de los revestimientos, mediante la microsonda asociada a dicho microscopio.

Adicionalmente, se determinó la microdureza de las capas usando un microdurómetro marca Shimadzu modelo HMV empleando una carga de 50 g, con un tiempo de carga de 15 segundos y llevando a cabo 10 mediciones en diversas zonas de los revestimientos para cada una de las muestras tratadas. La microdureza inicial del acero AISI 1045 fue 212HV.

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los revestimientos se realizaron pruebas electroquímicas, empleándose un potenciostato GILL 802 ACM Instruments, con interface electrónica a una computadora personal, para el registro y procesamiento de datos por medio del software ACM Instruments (Serial 1290), utilizando como electrodo auxiliar grafito de alta pureza y un electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl sat.) como electrodo de referencia. El electrodo de trabajo lo constituyeron las muestras tratadas mediante el proceso de empaquetamiento en caja, que fueron expuestas a un medio salino (solución al 3.5 % en volumen de NaCl), con el fin de obtener el potencial de corrosión (E_{corr}), la resistencia a la polarización y las curvas de Tafel. La configuración de la celda para realizar las pruebas se muestra en la siguiente figura:

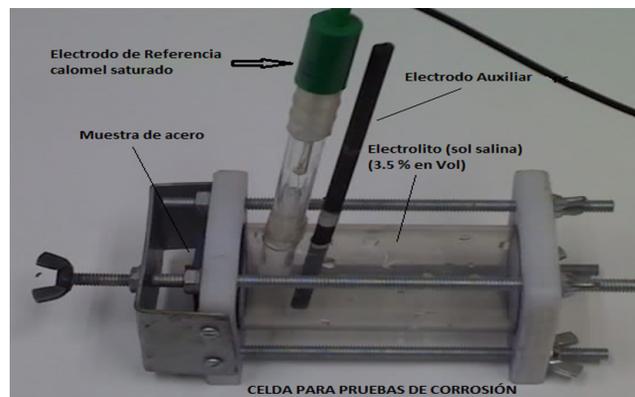


Figura 1.- Configuración de la celda electroquímica empleada para realizar ensayos de corrosión

De acuerdo a la norma ASTM G102-89, se permitió el tiempo necesario para conseguir la estabilización del potencial de corrosión (E_{corr}) mediante su monitoreo durante 60 min. La programación del equipo se efectuó con la ayuda del software ACM Instruments (Serial 1290). Para el monitoreo de E_{corr} , se usó la utilería current and voltage / time, registrando y almacenando el potencial hasta completar 600 lecturas. El tiempo de estabilización del E_{corr} fue de 10 minutos. La velocidad de barrido aplicada a la celda electroquímica fue de 30 mV/min, con un barrido de -20 mV catódicos a 20mV anódicos con respecto al E_{corr} obtenido en la estabilización.

Para la obtención de las curvas de Tafel, se empleó un potencial inicial de -300 mV y un potencial final de 1000 mV, respecto al electrodo de calomel y una velocidad de barrido de 100 mV/min, utilizando una rutina Cyclic Swip para la programación del ensayo.

Presentación y Discusión de Resultados

La Tabla I presenta los resultados de la variación de la microdureza y el espesor de los recubrimientos obtenidos. Se percibe un ligero aumento en el espesor de los revestimientos a medida que se aumenta el porcentaje de activador y se incrementa el tiempo de proceso, lo cual es esperable en función de que ello estimula los mecanismos de difusión, pese a que la propia temperatura de proceso no es muy elevada. El bajo espesor de las capas logradas con el tiempo de 6 horas es indicativo de un proceso de difusión muy limitado y evidencia, asimismo, que la posibilidad de obtener resultados dignos de alguna aplicación, requiere de, al menos, 8 horas de tratamiento. En lo referente a la microdureza, los valores reportados muestran un ligero aumento de la dureza en el caso de las muestras tratadas durante 8 horas, (los espesores de las piezas tratadas durante 6 horas son muy reducidos para obtener un resultado confiable en ensayos de microdureza), lo cual se puede asociar a la posible presencia de algunos intermetálicos (posiblemente del tipo Zn-Al-Fe) en las capas. (Tabla I y Figura 2). [31, 33]

Tabla I.- Espesor y microdureza de capas Zn-Al-Cu, obtenidas por empaquetamiento, en función del % de activador.

Tiempo de tratamiento a 400°C (horas)	Porcentaje de activador	Microdureza Vickers	Espesor Promedio (µm)
0	0	212	0
6	10%	—	7.5
8	10%	221	61.8
6	15%	—	10.3
8	15%	245	75

En la figura 2 puede observarse que los revestimientos (8 horas, 10% activador), están constituidos de dos zonas: la zona externa es una capa porosa de aproximadamente 20 micrómetros de espesor que, acorde al microanálisis, es rica en Al y una segunda zona, de alrededor de 35 micrómetros, más compacta, rica en Zn. Como se abundará más adelante ello está asociado a la mayor difusión del Al hacia el exterior y la formación de poros, ligados al proceso de evaporación del Zn, [32].

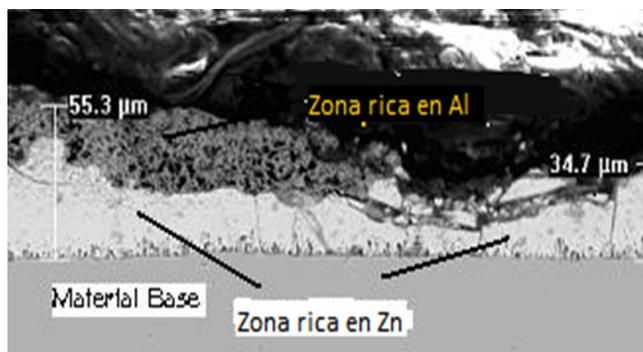


Figura 2.- Imagen de microscopia electrónica de barrido de acero 1045, con una capa Zn-Al-Cu generada mediante empaquetamiento, 10% activador, 8 horas, 400°C. Zona externa porosa rica en Al de aproximadamente 20 µm de espesor (no se percibe continua), y zona aledaña al sustrato de aproximadamente 35 µm de espesor rica en Zn, espesor aproximado 35 µm. Imagen de electrones retrodispersados.

Una explicación semejante se puede dar en lo referente a la figura 3 en la que se puede observar al acero 1045 también, sometido a las mismas condiciones de proceso. La capa rica en Al muestra un espesor aproximado de 20 µm en tanto el espesor de la zona rica en Zn, es del orden de 50 µm. El espesor obtenido no es homogéneo, lo cual resulta usual en este tipo de técnicas, regidas por procesos de difusión [34].

La figura 4 presenta el aspecto de un revestimiento con 8 horas de proceso y con mayor porcentaje de activador. De nueva cuenta se perciben la zona porosa, rica en Al y la zona inferior más compacta, rica en Zn y la inhomogeneidad del espesor del revestimiento, que es un poco mayor que en el caso de 10% de activador.

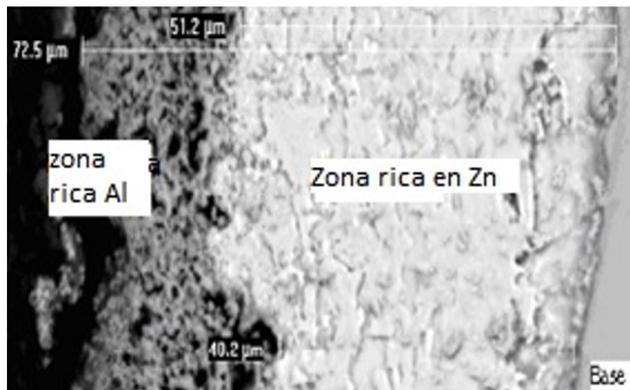


Figura 3.- Imagen de microscopia electrónica de barrido de un acero 1045 revestido con una capa de Zn-Al-Cu generada mediante empaquetamiento, 10% activador, 8 horas a 400°C. Zona cercana al sustrato rica en Zn de aproximadamente 40-50 µm de espesor y zona externa rica en aluminio de aproximadamente 20 µm de espesor y con evidencia de porosidad. Imagen de electrones retrodispersados

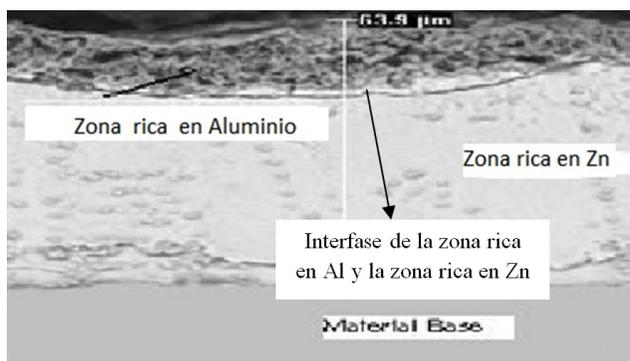


Figura 4.- Imagen de microscopia electrónica de barrido de un acero 1045 revestido con una capa Zn-Al-Cu generada mediante empaquetamiento, 8 horas a 400°C, 15% activador. Zona externa rica en aluminio, con evidencia de porosidad y zona aledaña al sustrato, rica en zinc, más compacta. Imagen de electrones retrodispersados.

El análisis químico presentado en la figura 5, corresponde a la región de la interfase entre la zona rica en Zn y la rica en Al. Se puede interpretar, en función de la difusión del Al hacia la superficie, que ello ha originado ese nivel de Al más alto y el Fe presente tendrá, como se verá más adelante, un papel importante como un mecanismo para regular la difusión del Al.

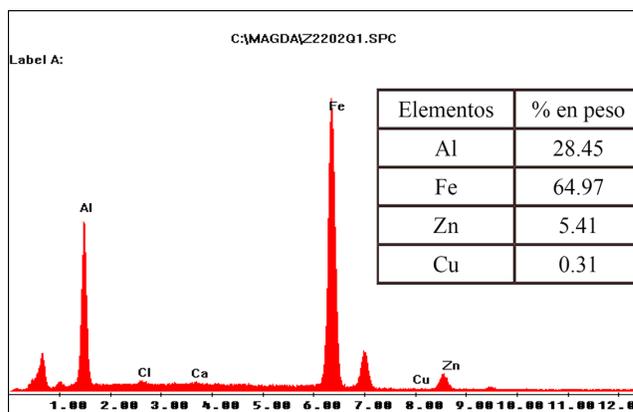


Figura 5.- Espectro de la capa Zn-Al-Cu de un acero 1045 generada por empaquetamiento, 10% activador, 8 horas a 400°C. Región de la interfase entre las zonas ricas en Zn y rica en Al, con presencia de contenido alto de hierro, medio de Al y bajo de Zn. Con ese tiempo de proceso originó una importante difusión del Al hacia la superficie.

Por su parte, la figura 6 refleja cómo, en la zona aledaña al sustrato, la presencia de Zn, al cabo de un proceso de 8 horas a 400°C, es mayoritaria y es también relevante la de Fe, característica que fue la que se detectó en los espectros obtenidos en esa zona de las muestras tratadas, en tanto el porcentaje de Al es menor, en razón de la difusión que ha ocurrido del Al hacia el exterior, de manera predominante y que ha originado una disminución de su presencia en la zona cercana al material base

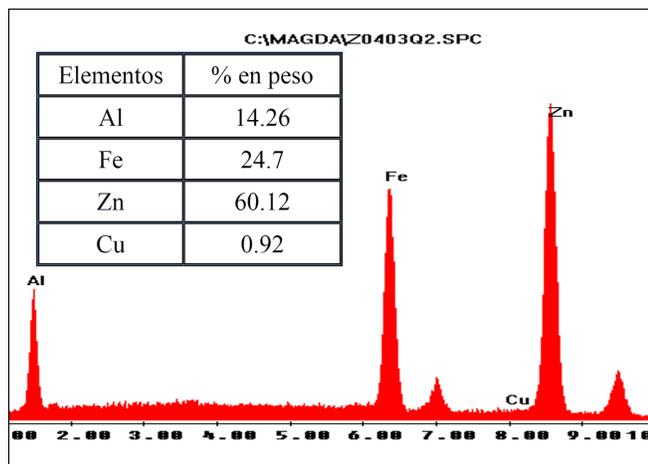


Figura 6.- Espectro del recubrimiento Zn-Al-Cu sobre acero 1045, generado por empaquetamiento en, 8 horas a 400°C, 15% activador. Zona del revestimiento, aledaña al metal base, con presencia de contenidos mayores de zinc, hierro y menor de aluminio

La velocidad de corrosión se determinó por medio de la ecuación 1 [35], los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2 y la figura 7.

$$C = \left(\frac{I_{CORR} * E}{A * D} \right) * 128.67 \tag{Ecuación 1}$$

En donde:

C = Tasa de corrosión (MPY)

I_{corr} = Corriente de corrosión

E = Peso equivalente del metal en corrosión

A = Área del electrodo que se corroe

D = Densidad del metal que se corroe

La velocidad de corrosión calculada muestra que se ha reducido, en términos generales, el valor respecto a la velocidad de corrosión del acero 1045 desnudo. En particular, esta reducción aparece más pronunciada en el caso de los revestimientos obtenidos con tiempos de proceso más largos y con 10% de activador. Una propuesta respecto a este comportamiento es que estaría ligado a un proceso de difusión del aluminio hacia la superficie del revestimiento que puede provocar una capa externa con una aparente capacidad

de generar un óxido protector, probablemente de óxido de aluminio, al que estaría acompañando una capa, cercana al sustrato, rica en Zn (como lo muestran los resultados de los espectros obtenidos), que puede proporcionar una respuesta de tipo protección catódica al sustrato. [32]

Tabla 2.- Resultados de los ensayos de corrosión, en una solución de NaCl, de acero AISI 1045 revestido con aleaciones Zn-Al-Cu mediante empaquetamiento.

Muestras	Activador	Tiempo de Proceso (horas)	Rp ($\Omega\text{-cm}^2$)	I_{corr} mA/cm ²	V_{corr} mpulg/año
M0	SIN	0	182	7.31E-06	2.36E-06
M1	10%	6	152.04	4.70E-06	1.52E-06
M2		8	254.8	2.53E-06	8.16E-07
M3	15%	6	238	3.19E-06	1.03E-06
M4		8	240.8	3.27E-06	1.05E-06

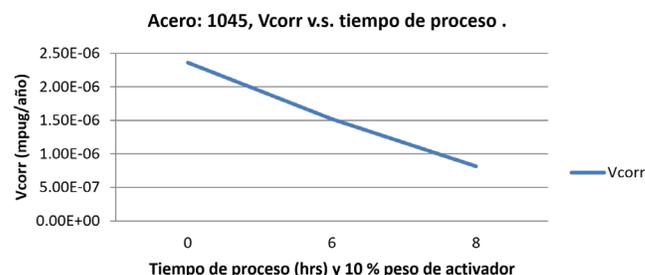


Figura 7.- Gráfica que muestra la velocidad de corrosión de acero AISI 1045 revestido con capa de Zn-Al-Cu generada por empaquetamiento, en función del tiempo de proceso (6 y 8 horas respectivamente), (activador 10% en peso).

Como se plantea en [32], la condición porosa de la zona más externa, está asociada con el contenido de Al del material de aporte. Incluso, se encontró que las regiones con características porosas se incrementan con el porcentaje de Al. Por su lado, la difusión de Zn preferencialmente se da, de acuerdo a los resultados presentados en este trabajo, hacia el interior (lo que concuerda con los resultados mostrados por Xue *et al* [32]).

Se considera que, a medida que la reacción continúa, la difusión de aluminio se va volviendo predominante. La interdifusión de Al y de Zn, en la zona rica en Zn y la difusión de Fe, de la zona rica en Zn hacia la zona rica en Al, puede llevar a la formación de las fases Fe-Al, que son altamente exotérmicas [30, 32], (y quizá Fe-Zn-Al), lo que se propone, a su vez, que puede llevar a una suficiente elevación de la temperatura que, como consecuencia, puede generar procesos de evaporación de Zn que provocarían, eventualmente, la formación de poros en la región rica en Al.

Así pues, la zona externa, que es una región rica en Al y con poco Zn y la interna, que es rica en Zn y con presencia de Fe, probablemente serían la causa de la presencia de fases intermetálicas Fe-Zn y Fe-Zn-Al, aspecto que requiere estudios adicionales.

Pese a la condición porosa del recubrimiento, en la zona más externa, la mejora en la resistencia a la corrosión se considera asociada a algún doble mecanismo: la posible formación de un óxido protector, dada la mayor presencia de Al en el exterior, (posiblemente Al_2O_3), sumado a la acción de protección catódica que puede proporcionar la región rica en Zn, propuesta que ya se ha planteado en otros trabajos [22, 32]

Conclusiones

1.- Se han generado revestimientos, mediante una metodología de empaquetamiento, empleando polvos de aleaciones Zn-Al-Cu sobre un acero de medio carbono AISI 1045, alcanzándose espesores, del orden de 60 a 70 micrómetros, cuando se emplean 8 horas de tratamiento a 400°C de temperatura de tratamiento y 15 % (en peso), de activador.

2.- Los revestimientos están constituidos, fundamentalmente, de dos capas: Una zona externa rica en Al y de consistencia porosa (asociada a la evaporación de Zn incentivada por la elevación de temperatura proveniente de la formación exotérmica de fases Fe-Al) y una interna, rica en Zn, más compacta y con presencia de Fe. Se plantea, a partir de ello, la posible formación, adicionalmente, de fases intermetálicas Fe-Al y Fe-Zn-Al.

3.- Los revestimientos logrados presentaron una mejora en su resistencia a la corrosión en un medio salino, lo que se atribuye a un posible mecanismo doble de la formación de un óxido protector en la zona rica en Al y a la acción de protección catódica que puede brindar la zona rica en Zn [32].

4.- En un futuro trabajo será conveniente evaluar otros parámetros de proceso, especialmente ligados a mayores tiempos y con presencia de otras cantidades de activador, además de efectuar estudios adicionales de difracción de rayos X, amén de complementar la valoración de estos revestimientos, a través de la aplicación de otras técnicas electroquímicas.

Agradecimientos

Los autores (RGP, ACV, RVN, MAHG y ABP), desean agradecer el apoyo recibido por parte de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, a través del Proyecto PAPIME100218 "Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de Temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies a estudiantes de Ingeniería" y del Proyecto PAPIIT IT101318 "Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas".

Asimismo, los autores desean agradecer las facilidades brindadas por el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM para el uso de sus instalaciones y al M. en I. Jorge Luis Romero, de la UDIATEM de la Facultad de Ingeniería por su apoyo en lo concerniente

a la caracterización realizada mediante microscopía electrónica de barrido.

Referencias

- [1] A. Ramus, Z. Panossian, P.L. Camargo, M. Ferreira Moreira, I.C. da Silva, J.E. Ribeiro de Carvalho. *Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism*. Corrosion Science 48 (2006), 564–576.
- [2] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Peña, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon, G. Pridybailo, J. Simancas. *Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere*. Surface and Coatings Technology 190 (2005), 244–248.
- [3] M.T. Abou El-khaira, A. Daouda, A. Ismail. *Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy*. Materials Letters 58 (2004) 1754–1760.
- [4] M. Babic, R. Ninkovic. *Zinc-Aluminum Alloys as Tribomaterials*. in Tribology in industry, Volume 26, No. 1 and 2, (2004), 3 – 7.
- [5] G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, E. Pavlidou, P. Patsalas, G. Stergioudis, D. Tsiapas, E.K. Polychroniadis. *A comparative study of the structure and the corrosion behavior of zinc coatings deposited with various methods*. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 22-23, 6594-6600.
- [6] Li Y. *Corrosion behavior of hot dip zinc and zinc-aluminum coatings on steel in seawater*. Bull. Mater. Sci. 24, 4, (2001), 355-360.
- [7] C. N. Panagopoulos and A. G. Tsopani. *Corrosion Behavior of Zn-10Al-1.5Cu Alloy*. International Journal of Corrosion. (2011), Article ID 540196.
- [8] G. González, A. Pacheco. "Evaluación Microestructural de Zn4Al, Zn6Al y Zn10Al sobre un acero AISI 1020 sometido a ensayos de tracción". Acta Microscópica. Vol. 19, No. 1, (2010). 78 – 83.
- [9] A. Ares, L. Gassa, S. Gueijman y C. Schvezov. *Parámetros de solidificación versus Resistencia a la corrosión de aleaciones ZA4, ZA 16, ZA 27*. Anales AEA. 19, (2007). 160- 166.
- [10] I. Rico. J. Hernández. *Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura y el comportamiento a la corrosión de recubrimientos Zn-7Al por inmersión en caliente sobre aceros*. Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 35,2 (2015) 269-275.

- [11] G. González, Y. Rico, *Cambios microestructurales y químicos de la aleación Zn-10Al depositadas por inmersión en caliente sobre acero SAE 1020*. Acta Microscópica 22, 1 (2013), 118-125.
- [12] B. Krupinska, L.A. Dobrzanski, Z.M. Rdzawski, K. Labisz. *Cooling rate influence on microstructure of the Zn-Al cast alloy*. Archives of Materials Science and Engineering. 43, 1 (2010). 13-20.
- [13] G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, E. Pavlidou, G. Stergioudis, E. K. Polychroniadis, D. Tspas. *Zinc deposition with pack cementation on low carbon steel substrates*. Journal of Alloys and Compounds 416 (2006), 125-130.
- [14] D. Chaliampalias, N. Pistofidis and G. Vourlias. *Effect of temperature and zinc concentration on zinc coating deposited with pack cementation*. Surface Engineering, 24, 4 (2008), 259-263
- [15] G. Vourlias, N. Pistofidis, K. Chryssafis, E. Pavlidou and G. Stergioudis. *Mechanism and Kinetics of the Formation of Zinc Pack Coating*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 91, 2 (2008), 497-501. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8237-3>
- [16] N. Pistofidis, G. Vourlias, D. Chaliampalias, K. Chryssafis, G. Stergioudis, E. K. Polychroniadis, *On the mechanism of formation of zinc pack coating*. Journal of Alloys and Compounds 407 (2006), 221-225.
- [17] M. Olzak. *On the thermal stability of some ammonium salts*. Thermochimica Acta 378 (2001), 107-112.
- [18] G. Torres, J. Negrete y L. Valdés. *Propiedades y Usos del Zinalco*. Revista Mexicana de Física 31, 3 (1985), 489-501.
- [19] G. Torres, *Microestructura y propiedades mecánicas del Zinalco*, Ciencia 39 (1988), 103-111.
- [20] J. Hallen, J.L. González, A. Mosqueda, J. García J. and E. Orozco. *Microstructure and temperature influence on the mechanical properties of a Zn-Al-Cu alloy, in Recent Advances in Science, Technology and Applications of Zn-Al alloys*. G. Torres Villaseñor, Y. H. Zhu and C. Piña (Eds). Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México. 1994, 51-55
- [21] A. Flores, H. Dorantes, V. López. F. Hernández., J. González, A. Torres. D. Rivas. *Transformaciones de fase en aleaciones Zn-22Al-2Cu y Zn-22Al-2Cu(X) envejecidas isotérmicamente*. Revista de Metalurgia 50, 4 (2014), e026. ISSN-L: 0034-8570 doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.026>
- [22] N. Michos, D. Chaliampalias, G. Vourlias, N. Pistofidis and G. Stergioudis. *The influence of Aluminum Addition on the Microstructure of Zinc Pack Coatings*. Solid State Phenomena 130, (2007), 193-198
- [23] M. Demirtas, G. Purcek, H. Yanar, Z.J. Zhang, Z.F. Zhang. *Effect of Chemical Composition and Grain Size on RT Superplasticity of Zn-Al alloys processed by ECAP*. Letters on Materials 5, 3 (2015), 328-334
- [24] J. Genesca y J.Uruchurtu. *Corrosion resistance of zinalco alloy in NaCl solutions, in Recent Advances in Science, Technology and Applications of Zn-Al Alloys*. G. Torres Villaseñor, Y. H. Zhu and C. Piña (Eds). Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México. 1994, 215-218
- [25] T. Grovas, T. Pérez y J. Genesca. *Alternating current corrosion of Zinalco wire in synthetic sea water in Recent Advances in Science, Technology and Applications of Zn-Al Alloys*. G. Torres Villaseñor, Y. H. Zhu and C. Piña (Eds). Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México. 1994, 225-229.
- [26] J. Genesca y L. Cota-Araiza. *Auger study of corrosion products formed on zinalco alloy in marine simulated atmosphere in Recent Advances in Science, Technology and Applications of Zn-Al Alloys*. G. Torres Villaseñor, Y. H. Zhu and C. Piña (Eds). Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México. 1994, 237-242.
- [27] L. Hernández. *Corrosión en un medio vapor-agua de la aleación eutectoide Zn - Al con diferentes microestructuras*. Folleto Técnico No 71. Instituto de Geología y Metalurgia. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, 1981.
- [28] J. Salas, C. Dénova, A. Barba, J. Cervantes. M. Trujillo, J. Roviroza, E. Garduño. *Resistencia al desgaste de Aceros Zinalquizados por inmersión en caliente*. Memorias del 14 Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica. 2008, .958-965.
- [29] J. Cervantes, A. Barba, M.A. Hernández, J. Salas, J.L. Espinoza, C. Dénova, G. Torres-Villaseñor, A. Conde, A. Covelo y R. Valdez. *Obtención y caracterización de recubrimientos Zn-Al-Cu por inmersión en caliente sobre aceros de bajo carbono*. Revista de Metalurgia 49, 5 (2013) 161-169. 2013.
- [30] C. Valdés. *Galvanizado por Difusión de Aleaciones de Cobre y Caracterización de los Recubrimientos*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. 2010.

- [31] K. Bai, P. Wu. *Assessment of the Zn-Fe-Al system for kinetic study of galvanizing* Journal of Alloys and Compounds 347, (2002), 156-164.
- [32] Q. Xue, C. Sun, J. Yan, L. Huang, J. Wei, J. Zhang. *Microstructure evolution of a Zn-Al coating co-deposited on low carbon steel by pack cementation*. Journal of Alloys and Compounds 699, (2017), 1012-1021.
- [33] P. Novak, A. Michalcova, I. Marek, M. Mudrova, K. Saksal, J. Bednarcik, P. Zikmund, D. Vojtech. *On the formation of Intermetallics in Fe-Al System*. An in situ XRD study. Intermetallics 32 (2013), 127-136.
- [34] F. Natrup, W. Graf. *Sherardizing: corrosion protection of steels by zinc diffusion coatings* in E.J. Mittemeijer and M. A. J. Somers (Eds). Thermochemical Surface Engineering of Steels. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: Number 62. (2015). pp. 737-750
- [35] ASTM G 102-89 (2004). *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, 2006, 7 pp.