



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA DE UNA
ALEACIÓN BASE COBRE PARA APLICACIONES ARTESANALES
(CABALLITO)**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

PRESENTA

JIMENA RICO LARA

DIRECTOR DE TESIS

JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA



Ciudad Universitaria, Cd.Mx, 2019



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA
VOCAL: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
SECRETARIO: ADRIÁN MANUEL AMARO VILLEDA
1er. SUPLENTE: AGUSTÍN GERARDO RUIZ TAMAYO
2° SUPLENTE: VÍCTOR ANTONIO ARANDA VILLEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE FUNDICIÓN, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA

SUSTENTANTE:

JIMENA RICO LARA

DEDICATORIA

A mis padres con cariño y gran aprecio, por ser un pilar elemental en mi vida, que sin su, apoyo, esfuerzo, consejos y esos regaños en los momentos indicados, nada de esto hubiera sucedido. Por enseñarme a volar, a soñar y a vivir siguiendo mis propios ideales. Todo este trabajo y todo lo que soy es gracias a ellos. Muchísimas gracias, los amo.

A mis abuelos quienes a pesar de ya no estar conmigo, fueron y siempre serán un gran ejemplo en todo momento de mi vida.

A mi familia por estar siempre a mi lado brindándome su apoyo en todo momento. Los quiero.

AGRADECIMIENTOS



Esta tesis de Licenciatura fue realizada gracias a los recursos otorgados por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología con la referencia: Proyecto Ciencia Básica 239938.

Al Dr. José Alejandro García Hinojosa por su apoyo, tiempo y conocimiento que me ha brindado en esta etapa de mi vida. Muchas gracias.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez por darme la oportunidad de participar en este gran proyecto, por su apoyo y confianza. Muchas gracias.

Al IQM Leopoldo Alzarte por apoyarme en la obtención de resultados y por compartir su conocimiento. Gracias.

Al IQM Antonio de Jesús y a Brandon Robledo por su apoyo en la obtención de resultados, por la amistad que hemos formado y por esos momentos que hemos vivido lado a lado. Muchas gracias los quiero chicos.

A la M en M Balbina Ojeda por el tiempo consejos y conocimiento compartido, por convertirse en más que una simple profesora, por brindarme su apoyo y guía. Muchísimas gracias.

A Miriam gracias por ese millón de pequeñas grandes cosas, por estar a mi lado durante tantos años y por todos esos momentos inigualables, por ser más que una amiga. Te quiero.

A mis amigos IQM Josué Guerrero, IQM José Arturo de Jesús, IQM Yamilett García, por todos esos momentos inolvidables e inimaginables, por su apoyo y cariño. Muchas gracias.

A mis niñas Vania Marielle y Denise Valentina, por ser más que mis primas, por las lecciones de vida que he vivido junto a ustedes, por su cariño y esos fantásticos momentos a su lado. Las amo mis niñas.

Contenido

DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTOS	3
INTRODUCCIÓN	1
RESUMEN	1
HIPÓTESIS	2
OBJETIVO	2
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	5
1.1 EL COBRE	5
1.1.1 CLASIFICACIÓN DEL COBRE	7
1.1.1.1 APLICACIONES ARTISTICAS	7
1.1.1.2 USO COMERCIAL	7
1.2 EL BRONCE	11
1.3 FUNDICIÓN	12
1.3.1 PROCESO DE CERA PERDIDA	13
1.3.2 MOLDE PERMANENTE	15
1.4 TOLSA Y LA ESCULTURA ECUESTRE DE CARLOS IV "EL CABALLITO"	16
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.1 METODOLOGÍA	24
2.2 TÉCNICA DE FUSIÓN	26
2.3 PREPARACIÓN METALOGRAFICA	27
2.4 EQUIPO	29
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y TÉCNICA DE FUSIÓN	31
3.2 MICROESTRUCTURAS DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS	34
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	41
REFERENCIAS	42
ANEXOS	44

ANEXO 1.....	45
CÁLCULOS DE BALANCE DE CARGA.....	45
ANEXO 2.....	48
DIAGRAMA DE ELLINGHAM	48
ANEXO 3.....	49
DIAGRAMA DE FASES Cu-Pb.....	49

INTRODUCCIÓN

RESUMEN

Las aleaciones base cobre en especial los bronce son utilizadas para piezas artesanales en esculturas, bustos, barandales, etc. La composición de la cual están hechas es muy variada y cuando se requiere la restauración de alguna escultura, especialmente con muchas décadas de antigüedad, es necesario realizar estudios químicos y metalográficos para reproducirla.

Para reproducirla esta debe fabricarse por un proceso de fundición en el que se controle la técnica de fusión para obtener la composición química y las características microestructurales más cercanas al material original. En este trabajo con base en la composición química de la aleación original base cobre con el que está hecha la escultura ecuestre de Carlos IV "Caballito" de Manuel Tolsá, ubicada en la Plaza Manuel Tolsá, frente al Palacio de Minería, se aplicó la técnica de fusión para obtener material similar al original.

En la escultura del "Caballito" se encontró que el metal base es cobre (Cu) y contiene tres elementos aleantes: plomo (Pb), estaño (Sn) y zinc (Zn). Para la fabricación de esta aleación es importante considerar los bajos puntos de fusión de los aleantes, debido a que estos se pueden volatilizar

al momento de incorporarlos en la fusión y no obtener la composición deseada.

Para esto se diseñó una técnica de fusión adecuada para producir dicha aleación y que pueda ser reproducible, se determinó la eficiencia de los aleantes en la fusión y se compararon las características microestructurales de la aleación obtenida con la original, mediante metalografía óptica y microscopía electrónica de barrido.

HIPÓTESIS

Es posible obtener una aleación base cobre para ser usada como material de restauración para LA ESCULTURA ECUESTRE DE Carlos IV, el "Caballito" de Manuel Tolsá, aplicando una correcta técnica de fusión.

OBJETIVO

- ✚ Diseñar una técnica de fusión reproducible para obtener una aleación base cobre similar a la que se usó para fabricar el "Caballito".
- ✚ Determinar el rendimiento de los elementos aleantes (Zn, Sn, Pb) en el proceso de fusión.

- ✚ Determinar las características microestructurales de la aleación obtenida y comparar con la original.

- ✚ Obtener una composición química semejante a la composición química de la escultura ecuestre de Carlos IV, el "Caballito", proporcionada por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH).

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 EL COBRE

Para entender mejor la fabricación de una aleación base cobre, es necesario aclarar algunos conceptos como el cobre y sus aleaciones. Se comenzará con un breve resumen sobre el cobre, su procedencia, su historia y usos más frecuentes.

Cobre: Elemento simple perteneciente al grupo 1B de la tabla periódica, de símbolo Cu, número atómico 29 y masa atómica 63.54.

El cobre se encuentra en su estado natural (cobre nativo) o bien formando parte de diversos óxidos, sulfuros y carbonatos (calcopirita, cuprita, malaquita). Es un metal pesado, blando, dúctil y maleable, de color rojo parduzco y excelente conductor del calor y de la electricidad, del que se conocen dos isótopos estables y seis radiactivos. Químicamente presenta tres estados de oxidación: +1,+2 y +3. A temperaturas elevadas reacciona con el oxígeno, con el fósforo y con el azufre. Conocido desde el período neolítico en Egipto, el cobre se utilizó en la antigüedad en aleación con el estaño, para fabricar utensilios diversos así como armas. Los alquimistas primitivos lo consideraron como un derivado del hierro.

[1]

Entre sus compuestos destacan el nitrato de cobre, utilizado como insecticida y el sulfato de cobre, empleado en pintura. Ambos tienen aplicaciones artísticas, tanto en la pintura, para la fabricación de pigmentos, como en la escultura para la aplicación de pátinas artificiales.

[1]

En el arte, el cobre se usa para esculturas, repujado (debido a su ductilidad y maleabilidad) y se suele incrustar en otros metales u otros materiales como madera, piedra, entre otros.

Las aplicaciones del cobre se deben a su alta conductibilidad térmica y eléctrica, como por ejemplo, cables e hilos eléctricos para conducciones o para el devanado de motores eléctricos, calderas y otros utensilios. Por su resistencia a la corrosión se emplea también en forma de láminas para la construcción de cubiertas. El cobre se emplea también en la confección de canalizaciones de distribución interior de agua. [2]

Las aleaciones de cobre con otros materiales merman su alta conductibilidad aunque, por otra parte, lo hace apto para la fabricación de piezas por vaciado. Una de las aleaciones más frecuentes y usada a lo largo de la historia del cobre es el bronce, especialmente en la escultura que se ha hecho un gran uso de esta aleación del cobre, sobre todo en el apartado de la fundición. [3]

1.1.1 CLASIFICACIÓN DEL COBRE

1.1.1.1 APLICACIONES ARTISTICAS

Desde hace mucho el uso de artefactos ornamentales es un empleo muy cotidiano, y por ello se han fabricado de distintos materiales dentro de ellos ha destacado el cobre en su mayoría los latones y bronces.

Estos se escogen para ser empleados en usos artesanales por su apariencia física y fluidez, para permitir un correcto llenado de las cavidades.

Las aleaciones comúnmente usadas para este tipo de aplicaciones son:

- ✚ Bronces: con una composición de hasta el 10% de estaño.
- ✚ Latones de alto zinc.
- ✚ Latones de bajo zinc

1.1.1.2 USO COMERCIAL

En el pasado, las aleaciones de cobre se clasificaban de distintas formas; ASTM basada en la composición nominal, por nombres comerciales, entre otros. Pero estos eran inadecuados y confusos, debido a esto se desarrolló un sistema de cinco dígitos anteponiendo una "C",

dicho sistema forma parte de *Unified Numbering System for Metals and Alloys (UNS)*. [4]

El sistema de designación es administrado por la *Copper Development Association, Inc.* Las nuevas designaciones se asignan a medida que los nuevos cobres y aleaciones de cobre entran en uso comercial, y las designaciones se interrumpen cuando una aleación deja de utilizarse comercialmente. [4]

Con este sistema, las aleaciones de cobre se numeran de C80000 a C99999, como se muestra en la Tabla 1.1. Las composiciones se agrupan en las siguientes familias de cobre y aleaciones de cobre:

Cobres: Metales que tienen un contenido mínimo de cobre de 99.3%.

Alto contenido de cobre: Su contenido de cobre es superior al 94%. Los principales aleantes a estas son: cadmio, berilio y cromo.

Cobre-Zinc (latones): Estas aleaciones contienen zinc como aleante principal, con o sin otros elementos de aleación como hierro, aluminio, níquel y silicio. Las aleaciones fundidas comprenden cuatro familias principales de latón: aleaciones de cobre-estaño-zinc (rojo, semi-rojo y amarillo); aleaciones de bronce manganeso (latones amarillos de alta resistencia); aleaciones de bronce manganeso con plomo (latones

amarillos de alta resistencia); y aleaciones de cobre-zinc-silicio (latones y bronces de silicio).

Bronces: En términos generales, los bronces son aleaciones de cobre en las que el principal elemento aleante es el estaño. Los bronces incluyen cuatro familias principales: aleaciones de cobre-estaño; aleaciones de cobre-estaño-plomo; aleaciones cobre-estaño-níquel; y aleaciones de cobre y aluminio.

Cobre-Níquel: Estas son aleaciones con níquel como el elemento aleante principal, con o sin otros elementos de aleación designados presentes. Aleaciones de cobre y níquel-zinc. Conocidas comúnmente como platas de níquel, estas son aleaciones que contienen zinc y níquel como los principales y secundarios elementos de aleación con o sin la presencia de otros elementos designados

Cobres al plomo: Estos comprenden una serie de aleaciones fundidas de cobre con un 20% o más de plomo, generalmente con una pequeña cantidad de plata presente pero sin estaño o zinc.

Aleaciones especiales: Las aleaciones cuyas composiciones químicas no entran en ninguna de las categorías anteriores se clasifican como aleaciones especiales. El uso de estas designaciones estándar es opcional.

Tabla 1.1. Clasificación general de las aleaciones de cobre [4]

Nombre general	UNS No.	Composición
Cobre (a)	C80100-C81200	>99% Cu
Alto contenido de cobre (b)	C81400-C82800	>94% Cu
Latones rojos	C83300-C83810	Cu-Sn-Zn-Pb (82%-94% Cu)
Latones semirojos	C84200-C84800	Cu-Sn-Zn-Pb (75%-82% Cu)
Latones amarillos	C85200-C85800	Cu-Zn-Pb
Bronces al manganeso (c)	C86100-C86800	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb
Latones y bronce al silicio	C87300-C87800	Cu-Zn-Si
Cobres al bismuto	C89320-C89940	Cu-Sn-Zn-Bi-Se
Bronces al estaño	C90200-C91700	Cu-Sn-Zn
Bronces al plomo	C92200-C94500	Cu-Sn-Zn-Pb
Bronces al níquel	C94700-C94900	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb
Bronces al aluminio	C95200-C95900	Cu-Al-Fe-Ni
Cobre al níquel	C96200-C96950	Cu-Ni-Fe
Platas de níquel	C97300-C97800	Cu-Ni-Zn-Pb-Sn
Cobres al plomo	C98200-C98840	Cu-Pb
Aleaciones especiales	C99300-C99750	Cu-Zn-Mn-Al-Fe-Co-Sn-Pb

1.2 EL BRONCE

Su uso en el arte se inició con el desarrollo de la técnica cire-perdu (cera perdida) en el 3600 a.C., en la Prehistoria, en Mesopotamia y en Egipto que permitió modelar objetos de bronce. La tecnología metalúrgica de la fabricación de bronce es uno de los hitos más importantes de la historia de la humanidad pues dio origen a la llamada Edad de Bronce. El bronce fue la primera aleación fabricada voluntariamente por el ser humano: se realizaba mezclando el mineral de cobre (calcopirita, malaquita, etc.) y el de estaño (casiterita) en un horno alimentado con carbón vegetal. El resultante de la combustión del carbón, que se oxidaba formando dióxido de carbono que producía la consecuente reducción de los minerales de cobre y estaño a metales.

Aunque se desarrolló en piezas de pequeñas dimensiones porque las técnicas eran muy rudimentarias. En Oriente, el arte del bronce tuvo un extraordinario desarrollo. En China, los vasos de bronce alcanzaron durante la dinastía Chang una elaborada perfección técnica en una tradición que se ha prolongado hasta la actualidad. En Japón, la elaboración del bronce fue instruida en el siglo VI, utilizándose de forma notable en vasos, espejos y estatuas colosales. [5]

La civilización griega perfeccionó los métodos de la fundición a la cera perdida y a la arena en el siglo VI A.C., esta última técnica que facilitaría

a partir de entonces la elaboración de piezas de mayores dimensiones. La tradición de la escultura en bronce, continuó con el arte etrusco y el romano, que heredó las técnicas de los bronceístas griegos. [5]

Con el Renacimiento y el Manierismo hay un gran auge del vaciado de esculturas en bronce sobre modelos de cera (técnica de la cera perdida), con estatuas de tamaño natural, estatuillas, placas y medallas. [5]

El bronce y el mármol fueron durante el Barroco, el Neoclasicismo y el Romanticismo los materiales más utilizados, sobre todo, en artistas de influencia italiana.

1.3 FUNDICIÓN

Existen distintos métodos de fundición, las piezas producidas en molde de arena comprenden alrededor del 85% del tonelaje anual de fundiciones de aleaciones de cobre. Existe un menor porcentaje de fabricación de aleaciones de cobre en moldes permanentes, utilizando fuerzas mecánicas o de gravedad para vaciar el metal fundido en el molde. Estos métodos incluyen die casting, molde permanente, fundición centrífuga y colada continua. La elección del método de fabricación dependen de factores como: el tamaño de la pieza, la forma, la cantidad de piezas, el acabado superficial y la precisión dimensional. [6]

Para piezas ornamentales solo se usan algunos de estos tipos de fundición, los cuales son:

- ✚ Cera perdida
- ✚ Molde de arena
- ✚ Molde permanente

1.3.1 PROCESO DE CERA PERDIDA

Es un proceso muy antiguo y fundamental para la fabricación de piezas artísticas. Esta técnica consiste en que el escultor trabaja sobre una base de cera, en la que moldea su obra y posteriormente, se procede a la colocación de respiradores, para evitar la concentración de gases durante el vertido del metal fundido. En esta fase también se añaden los bebederos, por donde se verterá el metal. Finalizando este proceso, se recubre el modelo en cera con material refractario y se procede a hornear el conjunto para así eliminar la cera (debido a esto, esta técnica es conocida como fundición a la cera perdida). Una vez hecho esto se tapa el canal de evacuación de la cera, obteniendo el molde, en él se vacía el metal fundido, obteniendo así la pieza deseada [7], el proceso se muestra en la Figura 1.1.

Características generales de la función de aleaciones base cobre obtenidas por el proceso de cera perdida:

- ✚ Capacidad para fundir piezas complejas e intrincadas.
- ✚ Buen acabado superficial.
- ✚ Recuperación de la cera para reutilización.

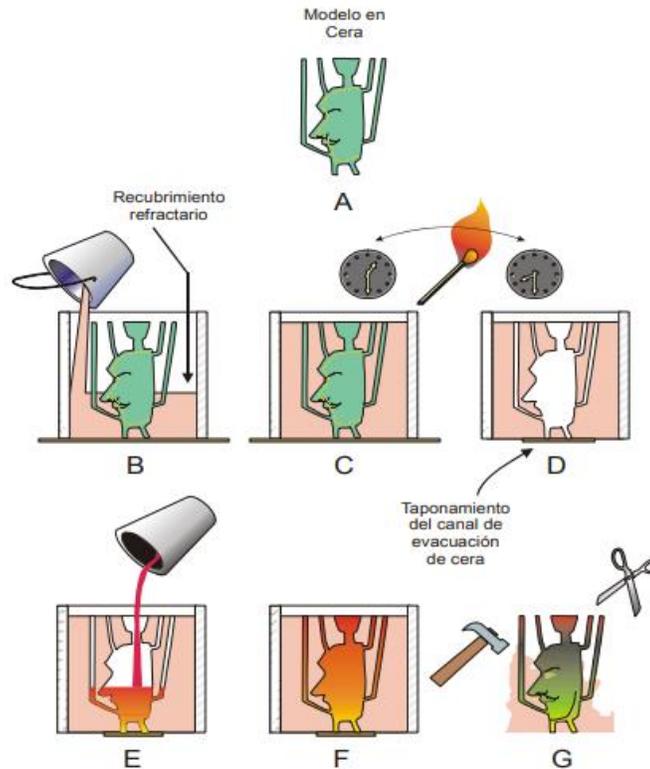


Figura 1.1. Esquema gráfico para la obtención de escultura en metal, mediante el proceso de fundición a la cera perdida. A) Modelo en cera; B) Aplicación del recubrimiento refractario; C) Endurecimiento; D) Horneado del molde refractario; E) Colada del metal líquido; F) Enfriamiento del metal; G) Eliminación del recubrimiento refractario y extracción de la pieza solidificada. [9]

Éste es un proceso relativamente costoso. Las piezas obtenidas por este método son normalmente de tamaño pequeño, aunque se han fundido satisfactoriamente parte de formas complejas de gran dimensión. [7]

1.3.2 MOLDE PERMANENTE

Este término se refiere a la aplicación de un molde reutilizable. Éste se lleva a cabo en condiciones atmosféricas normales, utilizando la fuerza de gravedad para verter el metal líquido en el molde.

El proceso de molde permanente se remonta a 5,000 años atrás, cuando se utilizaron moldes de piedra para fundir cabezas de hacha y puntas de flecha de cobre (y más tarde, de bronce). Sin embargo, en los tiempos modernos, debido a las dificultades y limitaciones inherentes, la fundición por medio de molde permanente de aleaciones base cobre no se ha explotado completamente. Esto es particularmente cierto en América del Norte, donde el proceso representa solo alrededor del 0.5% de la producción de fundición base cobre. Las piezas producidas por molde permanente pueden ser tan pequeñas como 30 gramos o tan grandes como 25 kg. [6]

Características generales de la función de aleaciones base cobre obtenidas por molde permanente:

- ✚ Las tolerancias dimensionales son más cercanas que las obtenidas por arena en verde y la uniformidad es mejor.
- ✚ Proporciona un buen acabado superficial.

- ✚ Poseen propiedades mecánicas más altas que las fundiciones de arena debido al espaciamiento interdendrítico.
- ✚ Cuenta con una velocidad de enfriamiento rápida y el diseño de moldes permanentes son favorables para la solidificación direccional.
- ✚ Se pueden incorporar núcleos de arena convencionales para producir cavidades internas complejas.

1.4 TOLSA Y LA ESCULTURA ECUESTRE DE CARLOS IV

“EL CABALLITO”

Manuel Tolsá nace el 4 de mayo de 1757 en la villa de Enguera, trasladándose a Valencia para formarse en el taller de escultura de José Puchol, autor de las Escuelas Pías de Valencia. [10]

En 1789, Tolsá fue nombrado académico de mérito de San Fernando, y unos meses más tarde de San Carlos. En septiembre del año 1790 se le nombro Director de escultura de la Academia de San Carlos de México, se le encomendaron grandes misiones. La primera, apenas aceptó el cargo: transportar setenta y seis cajones desde el puerto de Cádiz hasta Nueva España. [10]

El 4 de noviembre de 1781, bajo el nombre de “Academia de las tres nobles artes de San Carlos: arquitectura, pintura y escultura de la Nueva

España”, se fundó la primera escuela de arte para “naturales”. Tres años después, el 18 de noviembre de 1784, se constituyó como “Real Academia de San Carlos de la Nueva España”. [10]

En 1785, con el virrey Bernardo de Gálvez y Madrid como intermediario, Gil solicitó maestros españoles que impartieran las tres disciplinas y una serie de materiales como: modelos de yeso de estatuas griegas y romanas, necesarias para enseñar figura humana y proporción; pinceles, papel, colores, entre otros. Carlos III recibió el encargo hasta 1786 y ordenó a Ignacio Hermosilla, y este a su vez, dio instrucciones a José Panicci que cumpliera la solicitud. [10]

Mientras se complementaban los modelos, dos muertes marcaron el destino de Manuel Tolsá: José Arias falleció repentinamente en Nueva España en 1788, dejando vacante el puesto de director de escultura de San Carlos, y Carlos III se despidió de su reino el 14 de diciembre de ese mismo año. [10]

Mediante la cédula real del 16 de septiembre de 1790, Manuel Tolsá fue designado director de escultura de San Carlos. Además de sus nuevas actividades Manuel Tolsá tenía la encomienda de llevar sanos y salvos los cajones que habían llegado a Cádiz el 18 de septiembre de 1790. El 24 de diciembre de 1790 viajó desde Valencia a Nueva España, llegando el 22 de julio de 1791. [10]

Su fama como escultor le permitió realizar trabajos fuera de la academia: en 1792 se le comisionó para esculpir unas estatuas colosales para la Catedral que el arquitecto José Damián Oryiz terminaría en poco tiempo. En septiembre de ese mismo año, se le encarga el proyecto del Palacio de Minería, Tolsá unificó los diversos estilos y modas que desde 1571 dejaron huella en el edificio. Concluyendo el Palacio de Minería en 1813, la cual fue su primera obra arquitectónica en Nueva España. [10]

Manuel Tolsá sería recordado por una de las estatuas más famosas de la Ciudad de México el "Caballito", nombre popular de la Estatua ecuestre de Carlos IV. Esta fue idea de Miguel de la Grúa Talamanca, marqués de Branciforte, que honró a Carlos IV. El 5 de marzo de 1796, Carlos IV autorizó que se construyera la estatua se colocaría en la plaza principal. A Tolsá se le encargó el fundido de la estatua y el pedestal. [10]

El 9 de diciembre de 1796, fecha de cumpleaños de la reina María Luisa, se develó una estatua de madera. Entre las fiestas organizadas para reunir fondos y hacer la estatua de bronce. [10]

Branciforte no puede ver la estatua concluida pues dejó el cargo el 31 de mayo de 1798. Debido a un asalto en 1799 se retrasó aún más la fundición que se inició tres años después, el 2 de agosto de 1802. A la mañana del día 4, los hornos continuaban encendidos: el metal ya era líquido ardiente, dando inicio el vaciado.



Figura 1.2. Caballito de Tolsá en la plaza mayor 1803. [11]

Quando la pieza se enfrió y fue retirado el molde, Tolsá tardó catorce meses más en pulirla y detallarla, hasta que el 19 de noviembre de 1803 fue montada en un carro especial que por sus veinte toneladas de peso tardó cuatro días en llegar a la plaza principal. En presencia del virrey José de Iturrigaray, la estatua se elevó por los aires mediante una grúa, diseñada por Tolsá, fue colocada en su pedestal el 9 de diciembre de 1803 (Figura 1.2). [10]

Manuel Tolsá murió el 24 de diciembre de 1816 en su casa de la calle Mariscal y fue enterrado en la iglesia de la Santa Veracruz.



Figura 1.3. Caballito de Tolsá en 1880 en cruce de Reforma y Bucareli. [12]

Hacia 1824 el "Caballito" fue depositado en el claustro de la antigua universidad hasta el 3 de septiembre de 1851, cuando fue enviada a la glorieta de Bucareli y Reforma (Figura 1.3). Su marcha, terminó el 27 de mayo de 1978 cuando fue colocada en la Plaza Manuel Tolsá, frente al Palacio de Minería (Figura1.4). [10]



Figura 1.4. Caballito de Tolsá en el 2009. [13]

En el 2013 la escultura del “Caballito” (Figura 1.5) fue sometida a una limpieza inadecuada utilizando ácidos sobre este, ocasionando un daño en la estatua de aproximadamente 50%. Estos daños fueron irreversibles, por lo cual un equipo interdisciplinario e interinstitucional encabezado por la Secretaria de Cultura Federal a través del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), se encargaron de la restauración del “Caballito” [14], en colaboración con la Facultad de Química de la UNAM.



Figura 1.5. Caballito de Tolsá en el 2013. [15]

CAPÍTULO 2
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA

En la primera fusión se utilizó la composición química que se muestra en la Tabla 2.1, proporcionada por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) obtenida por fluorescencia de rayos X (FRX), para fabricar 2kg de aleación realizando el balance de carga y utilizando un horno de crisol calentado por gas, se determinó la secuencia de carga para la fabricación de la aleación y el control de la temperatura de trabajo (Técnica de fusión), obteniendo una muestra para análisis químicos.

Tabla 2.1. Primer composición química proporcionada.

Pb %wt	Sn %wt	Zn %wt	Cu %wt
5-6.2	4.7-5.7	1-2.4	85.7-89.3

Considerando los resultados de la primera fusión (la composición química se presenta en el capítulo 3, Tabla 3.1), se realizaron los ajustes correspondientes en la técnica de fusión en base al rendimiento de los elementos aleantes, realizando los balances de carga para las siguientes fusiones experimentales.

Se realizó la segunda fusión para una carga de 2.7 Kg obteniendo una muestra para análisis químico y evaluando la eficiencia de los elementos aleantes utilizados.

Por último se realizó la tercera fusión con la composición química adicional proporcionada por el INAH obtenida por Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), mostrada en la Tabla 2.2 para una carga de 5 Kg, para asegurar la reproductibilidad. Así mismo se realizó con los rendimientos obtenidos en la fusión anterior (Capítulo 3, Tabla 3.2) y la técnica de fusión establecida en la primera fusión.

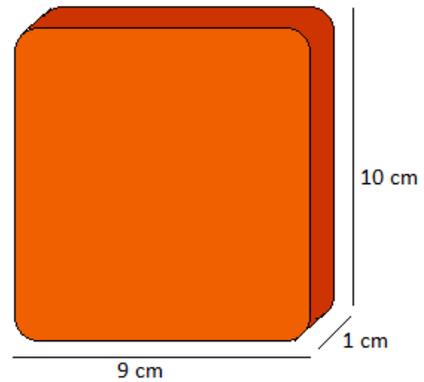
Tabla 2.2. Composición química del "Caballito" obtenida por EDS.

Pb %wt	Sn %wt	Zn %wt	Ni %wt	Fe %wt	Cu %wt
3.5-3.9	0.7-0.85	0.35-0.55	Máximo 0.016	Máximo 0.012	94.6-95.5

Utilizando un molde metálico (Figura 2.1) y obteniendo una pieza de dimensiones 9x10x1cm (Figura 2.2) para todas las fusiones, se cortaron las piezas obtenidas para analizar la parte transversal de la pieza. Estudiando las características generales de la microestructura de la aleación obtenida mediante metalografía óptica y MEB, complementando con estudios de microanálisis de fases.



2.1. Molde metálico utilizado



2.2. Dimensiones y forma de la pieza

2.2 TÉCNICA DE FUSIÓN

Para realizar la fusión se siguieron los siguientes pasos generales:

- ✚ Se precalentó el horno y la carga.
- ✚ Se cargó el crisol con un kilogramo de cobre y se calentó el horno hasta llegar a una temperatura de 1200°C, se verificó que el cobre se encontrara fundido.
- ✚ Se precalentó la carga faltante de cobre.
- ✚ Se ingresó la carga faltante de cobre, se dio un tiempo de aproximadamente 45 min. para verificar que el cobre se encontrara fundido.
- ✚ Se incorporó el estaño y se homogenizó.

- ✚ Se adicionó el plomo y se homogenizó.
- ✚ Por último se incorporó el zinc.
- ✚ Se obtuvo una muestra para obtener la composición química de las coladas por medio de espectrometría de emisión atómica.
- ✚ Se coló el material en un molde metálico para obtener una placa de 9x10x1 cm.

En el capítulo 3 se presentan los detalles de las coladas realizadas.

2.3 PREPARACIÓN METALGRÁFICA

Para realizar la preparación metalográfica de las piezas se segmentaron de acuerdo como se muestra en la Figura 2.3.

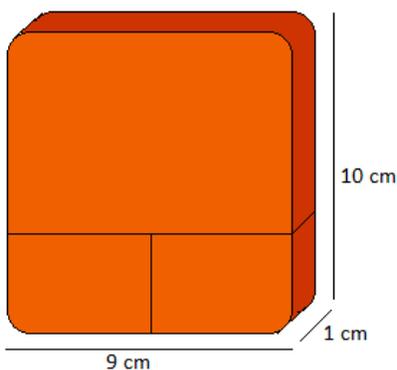


Figura 2.3. Forma del corte realizado

Aplicando los siguientes pasos:

- ✚ Desbaste fino: Se realizó con lijas 240, 320, 400, 600, 1000 y 1500 granos/cm² en el corte transversal a la pieza. Se comenzó con la lija 240 y se giró 90° cambiando el número de lija cuando se percibieron las líneas del desbaste homogéneas y sin planos. Para el cambio de las siguientes lijas se realizó cuando las líneas del anterior desbaste se dejaron de ver.
- ✚ Pulido: Se realizó con paño fino en una pulidora giratoria, con adición de agua y alúmina (Al₃O₂), secando las piezas con la adición de alcohol a la superficie pulida y acercándola a una toma de aire con filtro.
- ✚ Ataque: Se realizó con una mezcla de reactivos de ácido sulfúrico y dicromato potásico diluida con agua destilada, colocando las muestras directamente del lado de la cara que se va a atacar hasta observar una disminución de brillo en la superficie, enseguida se colocó la cara atacada en un flujo de agua constante para que la reacción se detuviera, secando las piezas con la adición de alcohol a la cara atacada y acercándola a una toma de aire con filtro.

2.4 EQUIPO

El equipo utilizado durante la realización experimental fue el siguiente:

- ✚ Horno de crisol calentado por gas.
- ✚ Espectrómetro de emisión atómica, modelo AMCR 5226 D, marca BRUKER.
- ✚ Microscopio metalúrgico invertido modelo XJL-17, marca Hinotek.
- ✚ Cámara fotográfica para microscopio anterior, marca Infinity.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS
Y
ANÁLISIS

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y TÉCNICA DE FUSIÓN

Los resultados del análisis químico de la primera colada con base en la composición química presentada en la Tabla 2.1 proporcionada por el INAH, se presentan en la Tabla 3.1, el balance de carga se muestra en el Anexo 1.

Tabla 3.1. Composición química de la primera fusión.

Pb %wt	Sn %wt	Zn %wt	Cu %wt
5.47	5.4	2.09	Balance

En la primera fusión al ingresar los elementos aleantes se observó que existía una pérdida de estos ya que se apreciaban cambios de color en la flama lo que indica que se estaban oxidando los aleantes debido al bajo punto de fusión y su reactividad de estos comparados con el del cobre (Anexo 2). Por lo que se decidió envolver los elementos aleantes en láminas de cobre, para poder ingresarlas y evitar la pérdida por volatilización y oxidación. Tomando en cuenta esto se planteó el proceso adecuado de fusión.

Técnica de fusión obtenida de la primera fusión.

- ✚ Se precalentó el horno y se precalentó una tercera parte de la carga de cobre.
- ✚ Se cargó el crisol con la tercera parte de la carga de cobre ya precalentada y se calentó el horno hasta llegar a una temperatura de 1200°C, verificando alrededor de 45 min. que el cobre se encontrara fundido, de no ser así se le dio más tiempo de permanencia.
- ✚ Se precalentó la carga faltante de cobre.
- ✚ Se ingresó la carga faltante de cobre, se dio un tiempo aproximadamente de 45 min. para verificar que el cobre se encontrara fundido.
- ✚ En una lámina de cobre de aproximadamente 10x15 cm se envolvió el plomo, repitiendo esto para el zinc y el estaño.
- ✚ Se precalentó e incorporó el estaño y se homogenizó.
- ✚ Se precalentó e incorporó el plomo y se homogenizó.
- ✚ Por último se precalentó e incorporó el zinc y se homogenizó.
- ✚ Se obtuvo una muestra para obtener la composición química de las fusiones a espectrometría de emisión atómica
- ✚ Se coló el material en un molde metálico para obtener una placa de 9x10x1 cm.

- ✚ Se mandó una muestra para obtener la composición química de las coladas a espectrometría de emisión atómica.

Como resultado de esta técnica de fusión en la segunda fusión la composición química (Tabla 3.2) obtenida es la deseada, comparando esto con la Tabla 2.1.

Tabla3.2. Composición química obtenidos en la segunda fusión.

Pb %wt	Sn %wt	Zn %wt	Cu %wt
6.06	5.635	2.235	86.02

Un factor importante para que la aleación sea aplicada en la restauración es que la composición química sea semejante a la composición química de la pieza que se va a restaurar. Se obtuvieron dos piezas con las composiciones químicas mostradas en la Tabla 3.3, en base a la composición química indicada por el INAH mostrada en la Tabla 2.2 lo que permite que la aleación sea usada como material para la restauración de la escultura ecuestre de Carlos IV. Utilizando la Ecuación 3.1 se tienen los porcentajes de rendimiento.

Tabla3.3. Composición química de las piezas finales.

Pb %wt	Sn %wt	Zn %wt	Cu %wt
3.858	0.810	0.379	94.83

$$\% \varepsilon = (CQ_{\text{exp}} - CQ_{\text{teo}} / CQ_{\text{teo}}) * 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Los rendimientos calculados se reportan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Porcentaje de rendimiento de la aleación por elemento.

Pb %wt	Sn %wt	Zn %wt
97.33	90.09	82.64

Al observar los rendimientos obtenidos en la Tabla 3.4 se aprecia que el proceso de fabricación de la aleación es adecuado, debido a que se obtienen rendimientos mayores al 80%, para el horno de crisol calentado por gas utilizado en este trabajo.

3.2 MICROESTRUCTURAS DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS

Comparando las microestructura de las piezas obtenidas con las del "*Estudio metalúrgico de la estatua ecuestre de Carlos IV*" obtenidas por el Ing. Ángel García Abajo. Mostradas en las Figuras 3.1, 3.2 y de las Figuras 3.4 a la 3.6, en la Figura 3.3 se muestra un mapeo elemental obtenido por MEB-EDS.

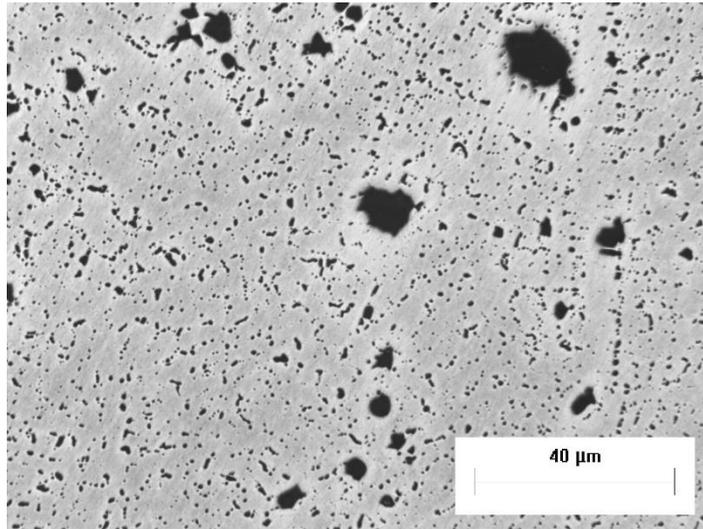


Figura3.1. Microestructura de la colada, sin ataque.

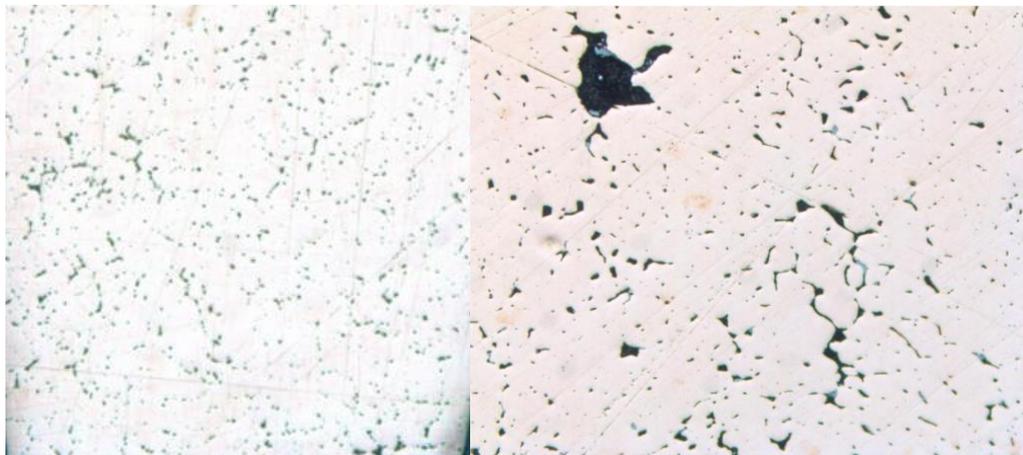


Figura 3.2. Microestructura de la aleación original de la estatua del caballito Carlos IV. [16]

En la Figura 3.1 se observa la precipitación de plomo, debido a la inmiscibilidad de éste en el cobre (Anexo 3), poros y microrechupes, los poros se deben a la solubilidad del oxígeno (Anexo 2), ya que en el proceso de fundición no se realizó una desgasificación. Comparando con

la Figura 3.2. Microestructura de la aleación original de la estatua del caballito Carlos IV. En ambas se aprecian precipitados de plomo lo que se observa ligeramente diferentes en el acomodo de este, en la Figura 3.1 se muestra más aleatorio, mientras que en la Figura 3.2 se observa más una tendencia interdendrítica.

El precipitado de plomo se puede verificar en la Figura 3.3, esto se sabe debido al mapeo realizado por medio del MEB-EDS. Donde el precipitado se muestra en gris y en verde respectivamente.

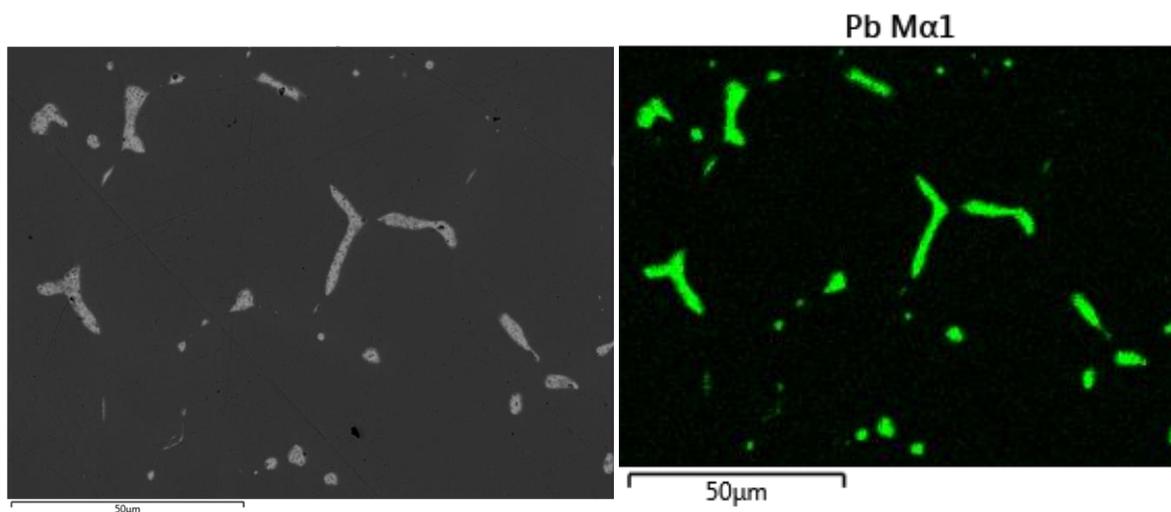


Figura 3.3. Mapeo elemental de plomo en la aleación experimental.

En la Figura 3.4 se observa que ambas imágenes presentan una estructura dendrítica típica de una pieza obtenida por fundición, en la Figura 3.4 B, se observan más gruesas y en la Figura 3.4 A, mucho más

finas, esto se observa mejor en la Figura 3.5 A al igual que en esta se observan microporos.

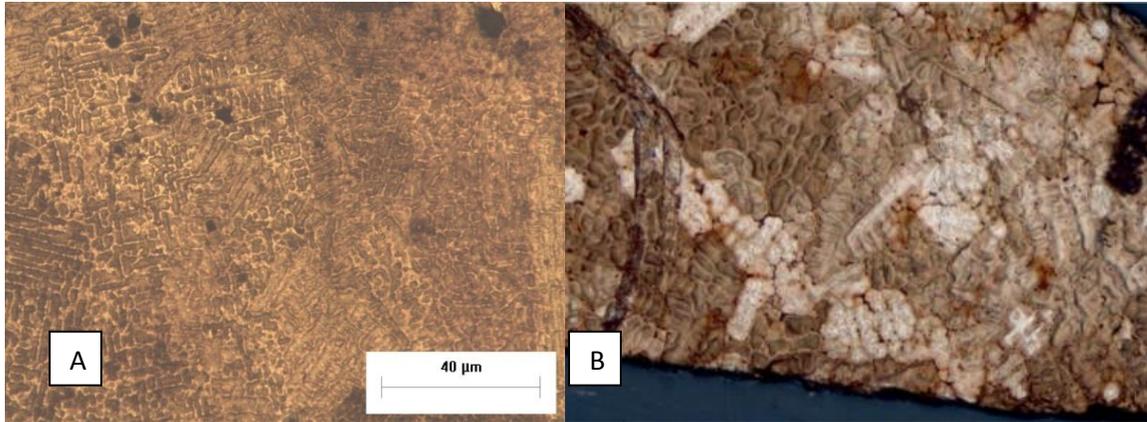


Figura 3.4. A) Microestructuras de aleación obtenida, B) Aleación original del caballito Carlos IV (50x). [16]

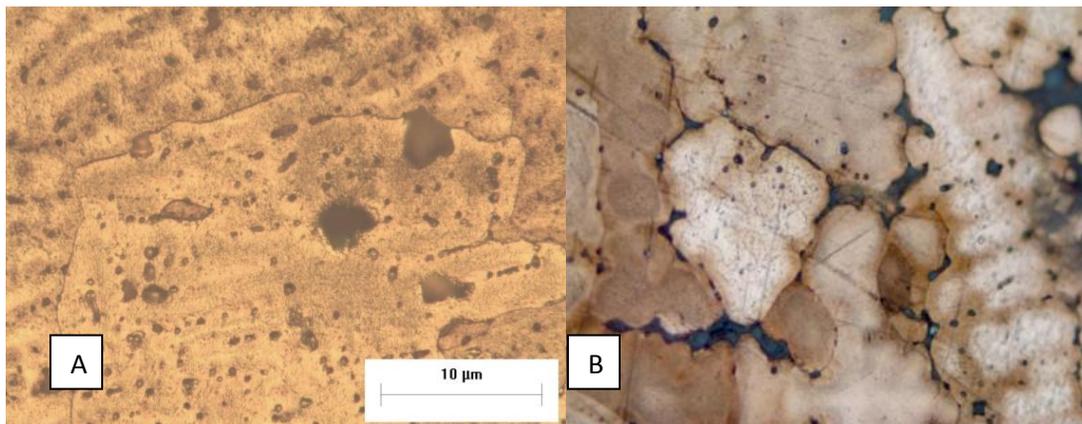


Figura 3.5. A) Microestructuras de aleación obtenida, B) Aleación original del caballito Carlos IV (50x). [16]

En la Figura 3.5 se observa la diferencia de tamaño y forma de grano, observando en la Figura 3.5 B dendritas.

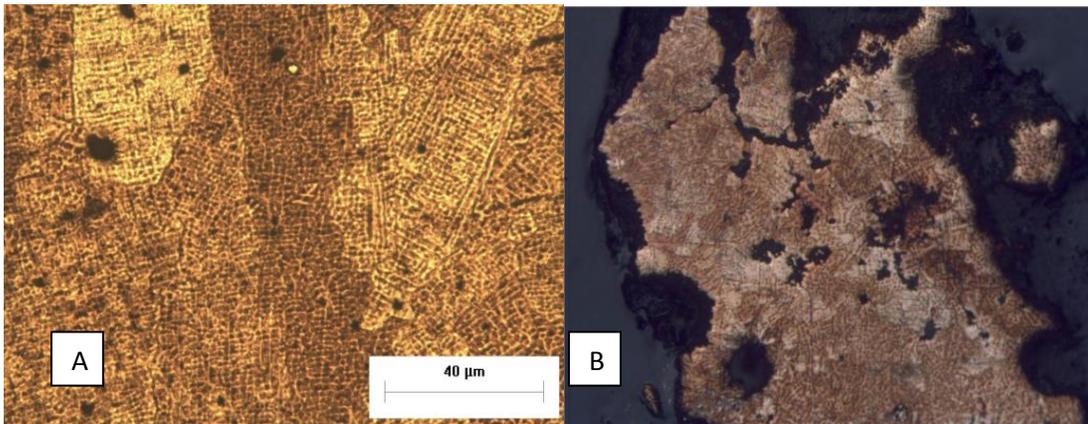


Figura 3.6. A) Microestructuras de aleación obtenida, B) Aleación original del caballito Carlos IV (50x). [16]

Se observa que en ambas piezas de la Figura 3.6 se tiene una estructura dendrítica lo que es característico de una pieza obtenida por fundición, en la Figura 3.6 A se tienen dendritas más finas que las obtenidas en la Figura 3.4 A, lo que habla sobre la velocidad de solidificación siendo más rápida en la Figura 3.6 A que en la Figura 3.4 A.

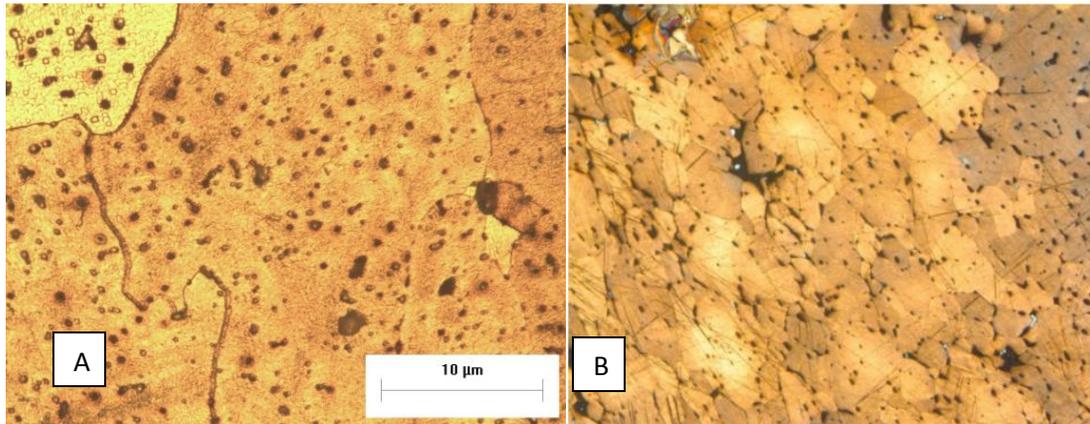


Figura 3.7.A) Microestructuras de aleación obtenida, B) Aleación original del caballito Carlos IV (50x). [16]

En la Figura 3.7 se aprecia que el tamaño de grano es más grande en A que en la B, y los precipitados de plomo se tienen en una distribución similar pero tamaño diferente.

El tamaño de grano y las dendritas son más grandes en las piezas originales debido a la diferencia de velocidades de enfriamiento, ya que la solidificación de la escultura ecuestre de Carlos IV fue más lenta, debido a el proceso de cera perdida realizado, mientras que en este trabajo el método empleado fue molde permanente.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

La técnica de fusión aplicada para la fabricación de la aleación es adecuada y reproducible, esto se puede observar en la Tabla 3.4, de donde se observan rendimientos mayores al 80%.

La composición química y la microestructura obtenida en este trabajo son semejante a la de la escultura ecuestre de Carlos IV, El "Caballito".

Con base a lo anterior se concluye que la aleación fabricada puede ser utilizada en la restauración de la escultura ecuestre de Carlos IV, El "Caballito".

REFERENCIAS

- [1] American Society for Metals, (1992), Specialty Handbook, U.S.A., ASM International.
- [2] George F. Vander, (2004), Copper Color Metal, Illinois, U.S.A., Microscopy Society of America.
- [3] American Society for Metals, (1938), Proceeding, Vol. 38, U.S.A., ASM International.
- [4] American Society for Metals, (2001), Specialty Handbook, Copper and Copper Alloys, U.S.A., ASM International.
- [5] Informações Tecnológicas, (2012), Fundição Artística, Sao Paulo, SENAI-SP.
- [6] Brass and Bronze Institute, (1984), Casting Copper-Base Alloys, U.S.A., AFS.
- [7] American Society for Metals, (1998), Metals Hndbook, Casting, Vol. 15, U.S.A., ASM International.
- [8] <http://dimetilsulfuro.es/2013/12/10/estatuas-bronce-historia/>
- [9] <http://materias.fcyt.umss.edu.bo/tecno-II/PDF/cap-222.pdf>
- [10] Jorge Vázquez Ángeles, (2017), Ménades y meninas, Casa del tiempo, UAM.

[11] http://www.elcaballito.inah.gob.mx/?linea_imagen (07/04/1018)

[12] http://www.revistaimagenes.esteticas.unam.mx/el_caballito_de_la_gloria_al_infortunii (07/04/18)

[13] <https://www.pacozea.com/resplandece-de-nuevo-el-caballito-de-manuel-tolsa> (07/04/18)

[14]

<http://www.eluniversal.com.mx/articulo/nacion/sociedad/2017/06/26/concluye-restauracion-de-el-caballito> (02/10/17)

[15] <http://elrescatedelcaballito.blogspot.mx/> (07/04/18)

[16] IM Ángel García Abajo, (2016), Estudio Metalúrgico de la estatua ecuestre de Carlos IV, Escuela de Conservación, Restauración y Museografía, INAH, CDMX, México.

[17] <https://sites.google.com/site/portafolio54037/diagramas-de-ellingham>

ANEXOS

ANEXO 1

CÁLCULOS DE BALANCE DE CARGA

Primera colada

Se realizó en base para 2.0 Kg de aleación con la composición química mostrada en la Tabla, considerando el rendimiento del cobre del 100%, para el plomo de 85%, para el estaño de 85% y para el zinc 80%, esto en base a reportes en la literatura.

Para cobre

$$2000g(88/100)=1760g \text{ de Cu}$$

Para plomo

$$2000g(5/100)(100/85)=117.65g \text{ de Pb}$$

Para estaño

$$2000g(5/100)(100/85)=117.65g \text{ de Sn}$$

Para zinc

$$2000g(2/100)(100/80)=50g \text{ de Zn}$$

Segunda colada

Se realizó en base para 2.73 Kg de aleación con la composición química mostrada en la Tabla:

Para cobre

$$2730g(88/100)=2400g \text{ de Cu}$$

Para plomo

$$2730g(5/100)(100/85)=160.43g \text{ de Pb}$$

Para estaño

$$2730g(5/100)(100/85)= 160.43g \text{ de Sn}$$

Para zinc

$$2000g(2/100)(100/80)=68.18g \text{ de Zn}$$

Con los datos obtenidos de la composición química de la segunda fusión (Tabla) y con la carga ingresada en la fusión, se realizó el cálculo de rendimientos (Tabla) de la siguiente manera:

Para cobre

$$\eta=2730g*86.02/2400g$$

$$\eta=97.75$$

Para plomo

$$\eta = 2730g * 6.06 / 161g$$

$$\eta = 97.33$$

Para estaño

$$\eta = 2730g * 5.64 / 170.5g$$

$$\eta = 90.09$$

Para zinc

$$\eta = 2730g * 2.24 / 66g$$

$$\eta = 92.36$$

Tercera colada

Para el balance de carga no se tomó en cuenta el níquel ni el hierro, debido a que estos son considerados impurezas en la aleación. El balance de carga se realizó para una fusión de 5 Kg de aleación, fue el siguiente:

Para cobre

$$5000g(94.91/100)(100/97.75) = 4854.73g \text{ de Cu}$$

Para plomo

$$5000g(3.75/100)(100/97.35) = 192.46g \text{ de Pb}$$

Para estaño

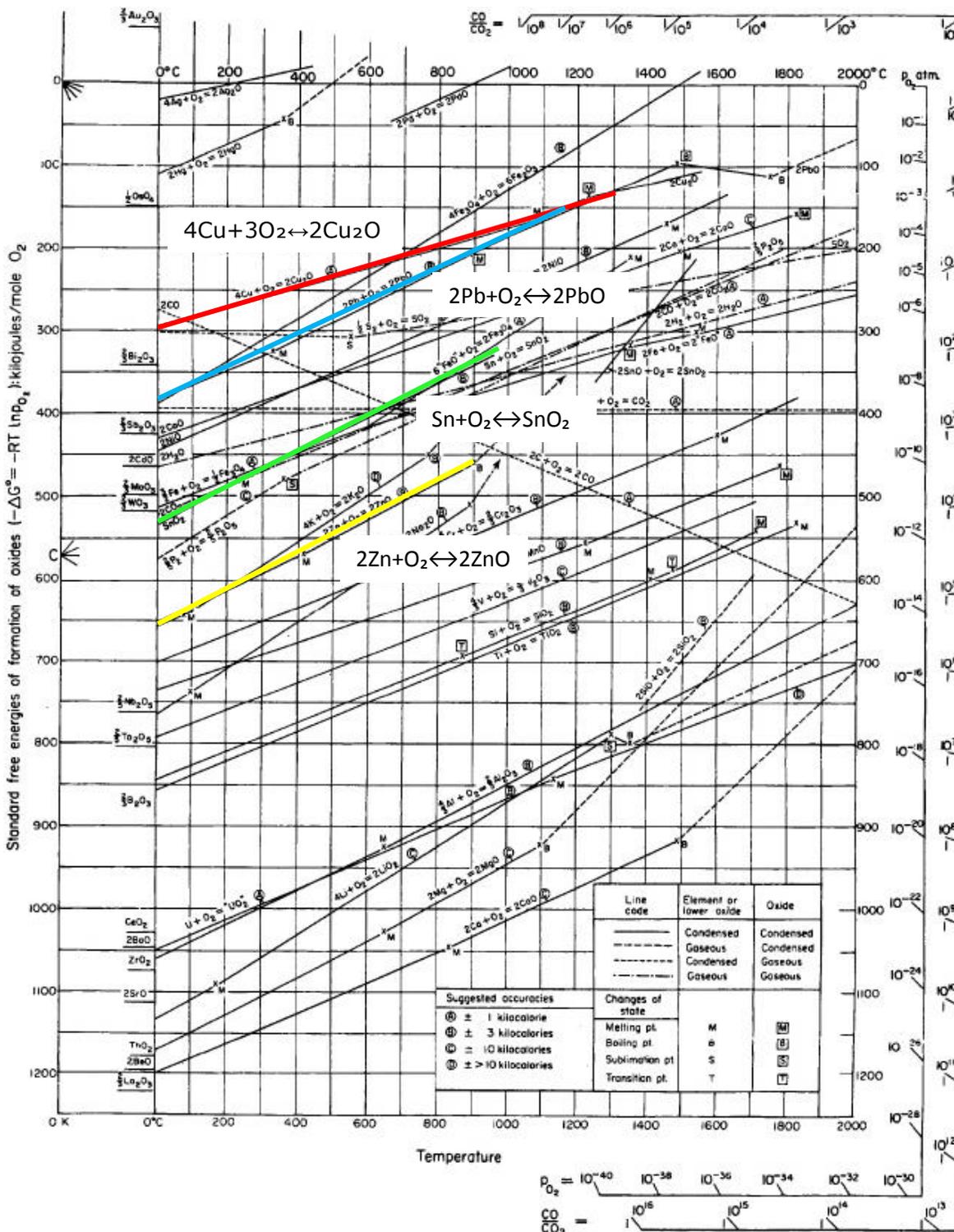
$$5000g(0.75/100)(100/90.09) = 160.43g \text{ de Sn}$$

Para zinc

$$5000g(0.50/100)(100/82.64) = 68.18g \text{ de Zn}$$

ANEXO 2

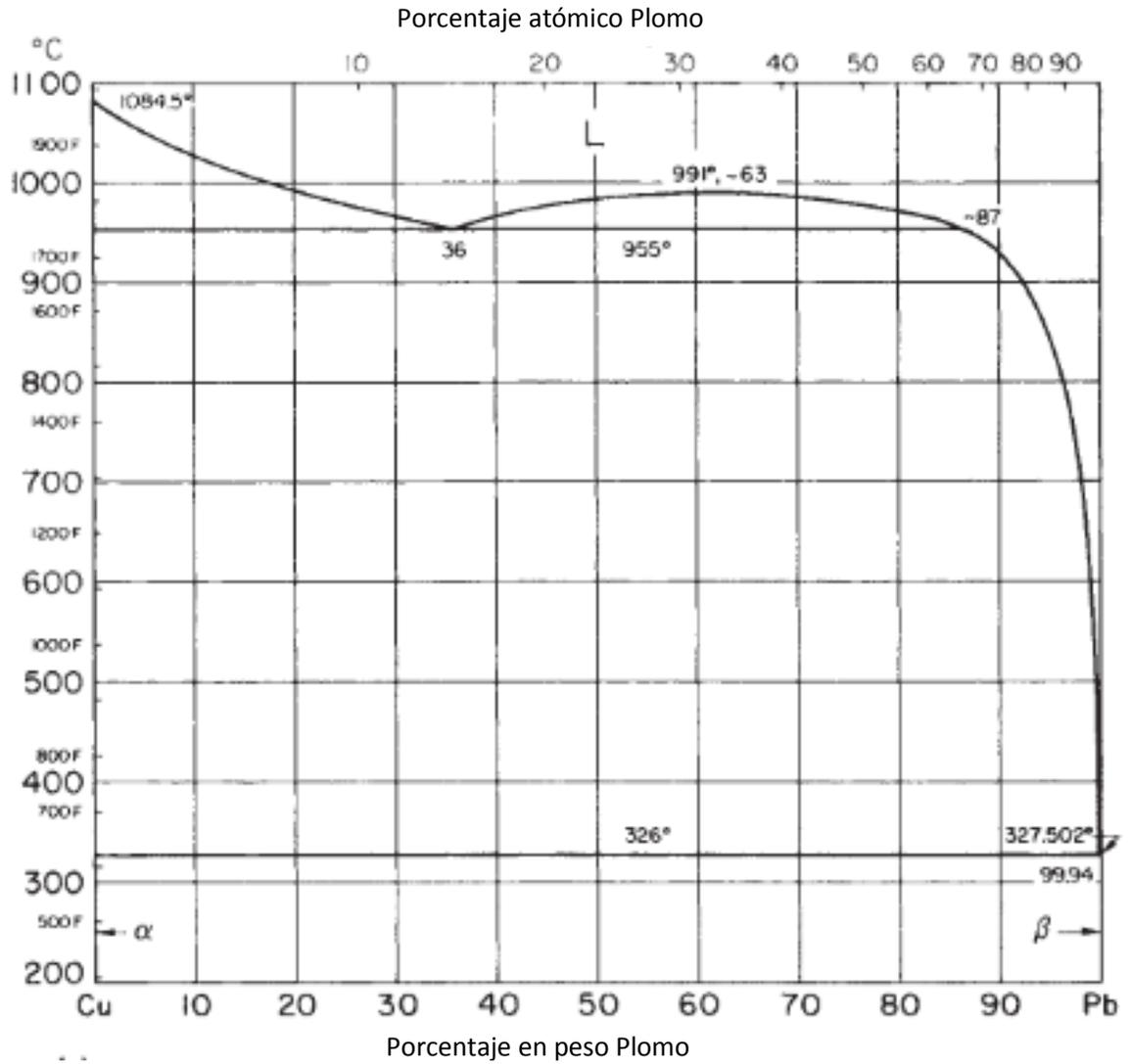
DIAGRAMA DE ELLINGHAM



[17]

ANEXO 3

DIAGRAMA DE FASES Cu-Pb



[2]