

ESTRUCTURA VERSUS RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES Zn-1%Al Y Zn-4%Al

STRUCTURE VERSUS CORROSION AND TENSILE RESISTANCE OF Zn-1WT%Al AND Zn-4WT%Al ALLOYS

A.E. Ares^{1,2,*}, **S.F. Gueijman**², **L.M. Gassa**^{1,3}, y **C.E. Schvezov**^{1,2}

¹ CONICET.

² Programa de Materiales, Molización y Metrología, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

³ CONICET - INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas). Universidad Nacional de la Plata. Diagonal 113 y 64, La Plata. Argentina.

aares@fceqyn.unam.edu.ar

El objetivo del presente trabajo consiste en estudiar la influencia de los parámetros térmicos de solidificación sobre el tipo de estructura (columnar, equiaxial o con transición de estructura columnar a equiaxial, TCE) y sobre el espaciamiento dendrítico secundario en aleaciones Zn-Al (Zn-1%Al and Zn-4wt%Al, porcentaje en peso). También, correlacionar los parámetros térmicos y estructurales de estas aleaciones con el comportamiento frente a la corrosión y a la tracción. Los resultados muestran que las aleaciones Zn-4wt%Al son más resistentes a la corrosión que las aleaciones Zn-1wt%Al, independientemente de la estructura. También, en ambas aleaciones las estructuras equiaxiales presentan una mejor resistencia a la tracción que las zonas columnar y de TCE.

Palabras claves: Aleaciones Zn-Al, estructura, resistencia a la tracción, resistencia a la corrosión

The objective of the present research consist on studying the influence of solidification thermal parameters on the type of structure (columnar, equiaxial or with the CET) and on the secondary dendritic spacing in Zn-Al alloys (Zn-1%Al and Zn-4wt%Al, weight percent). Also, correlate the thermal and structural parameters of these alloys with tensile and corrosion behavior. The results show that Zn-4wt%Al alloys are more resistant to the corrosion that Zn-1wt%Al, independently of the structure. Also, in both alloys the equiaxed structures present a better tensile resistance than the columnar and CET zones.

Keywords: Zn-Al alloys, structure, tensile resistance, corrosion resistance

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

I. INTRODUCCIÓN

Recientemente ha cobrado mucha importancia el desarrollo de aleaciones de la familia Zn-Al. Las propiedades mecánicas de estas aleaciones las convierten en materiales sustitutos del hierro fundido y las aleaciones de cobre en muchas aplicaciones estructurales y bajo presión [1]. Debido a que el Zinc es menos costoso que el cobre, las aleaciones base Zinc tienen la ventaja económica respecto de las aleaciones base Cobre. El fácil maquinado del Zn y su inherente resistencia a la corrosión le proporciona ventajas respecto del hierro fundido. Los parámetros estructurales, tales como el tipo de grano (columnar, equiaxial o con transición columnar a equiaxial, TCE), el tamaño de grano y el espaciamiento dendrítico son influenciados por el comportamiento térmico del sistema metal/molde durante la solidificación [2,6].

El objetivo de la presente investigación consiste en estudiar la influencia de los parámetros térmicos de solidificación sobre el tipo de estructura (columnar, equiaxial o con TCE); y en el espaciamiento dendrítico secundario en aleaciones Zn-Al (ZA) (Zn-1%Al a Zn-4wt%Al, porcentaje en peso). También, correlacionar los parámetros térmicos y estructurales de estas aleaciones con la resistencia a la tracción y a la corrosión. Los resultados muestran que la zona de TCE y la equiaxial presentan una mejor resistencia a la corrosión que la zona columnar.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Las probetas de aleaciones Zn-Al (Zn-1%Al, y Zn-4%Al (% en peso)) fueron solidificadas unidireccionalmente. A fin de obtener la transición de estructura columnar a equiaxial (Ver Figura 1), las aleaciones fueron fundidas y solidificadas direccionalmente en moldes de vidrio Pyrex, en un horno de solidificación direccional que consta de una unidad de calentamiento y sistemas de control y de adquisición de temperaturas, al que se le añadió un sistema de extracción calórica direccional.

En las diferentes posiciones de las termocupas se determinaron los perfiles de temperatura versus tiempo durante la solidificación. En la Figura 1 se presenta la curva de temperatura versus tiempo para una experiencia con aleación Zn-1wt%Al. La termocupla T_1 está en la posición más baja y es la primera que alcanza el frente de solidificación y T_3 está en la posición más elevada. Del gráfico de temperatura versus tiempo es posible calcular la velocidad de enfriamiento en el líquido, $C.R._{LIQ.}$

La velocidad asociada con cada experiencia es el valor promedio de las pendientes determinadas a partir de los gráficos. El inicio y el fin de la solidificación en cada termocupla determinan las posiciones de los frentes de solidificación versus tiempo, que corresponde a las temperaturas de liquidus y solidus, respectivamente. Ambos puntos se detectan por los cambios en las pendientes de la curva de enfriamiento en el inicio y el fin de la solidificación. Este criterio fue seleccionado a fin de determinar el sobreenfriamiento necesario para que ocurra la solidificación y la posible recalescencia durante la solidificación de los granos equiaxiales, mientras que el proceso es caracterizado por la nucleación y solidificación de los granos equiaxiales en el líquido, comparado con lo que ocurre en un proceso normal de solidificación donde las puntas de las dendritas avanzan en el líquido. El tiempo local de solidificación está determinado por el período de tiempo que toma a la temperatura ir desde la temperatura liquidus a la solidus. La velocidad del frente liquidus se calcula como la distancia entre termocupas dividido por el tiempo que toma a la temperatura de liquidus ir desde la termocupla de abajo a la de arriba. Estas velocidades se denominan como V_L y V_S para el frente liquidus y el solidus, respectivamente. El gradiente térmico en el líquido, G_L , en todos los instantes es calculado dividiendo la diferencia de temperatura entre dos termocupas por la distancia de separación entre ellas. Los principales parámetros térmicos medidos se presentan en la Tabla I.

Luego de la solidificación unidireccional, las probetas fueron cortadas longitudinalmente y desbastadas utilizando papeles de diferentes granulometrías, desde grado 80 hasta grado 1200, y luego pulidas con pasta de diamante de 1 μ m. El ataque químico fue realizado con ácido clorhídrico concentrado durante aproximadamente 120 segundos a temperatura ambiente (25°C) seguido de la remoción y limpieza de los depósitos negros, a fin de revelar la macroestructura (Ver Figura 2). Para revelar la microestructura se utilizó el reactivo de Palmerston (5 g CrO_3 , 0.5 g Na_2SO_4 y 100 ml H_2O). El tiempo de ataque varió entre 5 y 15 s, dependiendo del contenido de soluto de la aleación. Luego, las muestras fueron sumergidas en una solución conteniendo 20 g CrO_3 y 100 ml H_2O antes del análisis mediante microscopía óptica utilizando MEB y microscopía óptica a fin de medir el espaciamiento dendrítico promedio en cada zona de las probetas (se realizaron 15 mediciones en cada posición de la probeta). El espaciamiento dendrítico secundario fue medido mediante el método de intercepción lineal, esto es, contabilizando el número de intercepciones sobre una línea recta. A modo de ejemplo, en la Figura 3 se grafican los valores de los espaciamientos dendríticos secundarios en función de la distancia desde la base de la probeta de aleación ZA1.

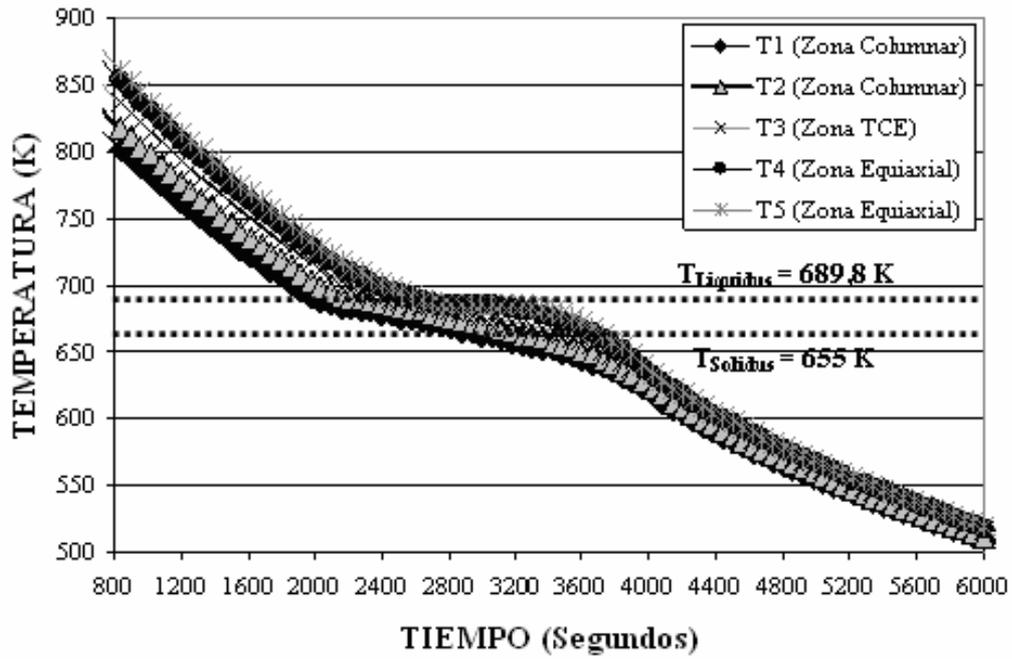
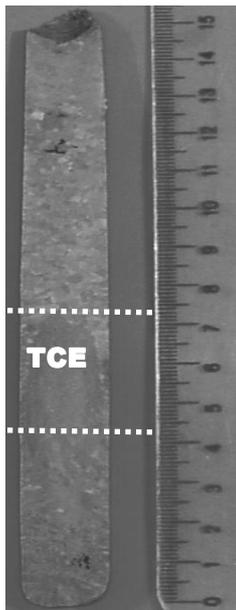


Figura 1. Curva de temperatura versus tiempo. Zn-1wt%Al.



Escala 0.5:1

Tabla I. Principales parámetros obtenidos a partir de las curvas de temperatura versus tiempo.

#	Aleación (wt%)	C.R. LIQ. (K.s ⁻¹)	TCE Promedio (mm)	V _{LC} (mm.s ⁻¹)	G _{LC} (K.mm ⁻¹)
1	Zn-1%Al (ZA1)	2.2	32	1.1	-0.13
2	T _L = 689.8 K	2.5	40	1.4	-0.06
3	T _S = 655.0 K	2.7	52	1.9	-0.025
4	T _E = 655.0 K	1.8	27	1.2	-0.08
5		2.1	31	1.0	-0.014
6	Zn-4%Al (ZA4)	1.7	22	1.6	-0.05
7	T _L = 663.5 K	1.9	34	0.8	-0.03
8	T _S = 655.0 K	2.2	42	1.0	0.01
9	T _E = 655.0 K	1.5	22.5	1.2	-0.16
10		2.0	38.5	1.1	0.09

Figura 2. Macrografía indicando la TCE.

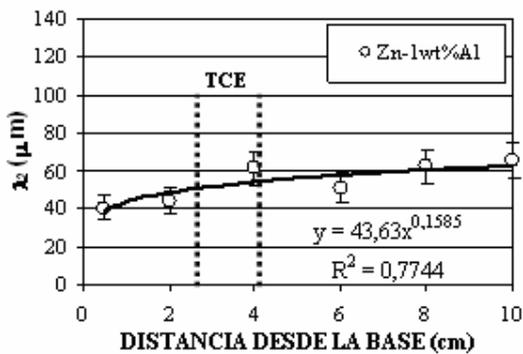


Figura 3. λ_2 versus distancia.



Figura 4. Máquina para ensayos de tracción marca SHIMADZU.

Para los ensayos de tracción las probetas fueron torneadas a fin de darles la forma y dimensiones requeridas según la norma específica. Los ensayos de tracción se realizaron de acuerdo a la normas NBR 6152 y ASTM /E-8M y utilizando la máquina para ensayos de tracción marca SHIMADZU DE 100 KN de capacidad máxima con extensómetro, lectura digital de carga y graficador, ver Figura 4. En la Figura 5 se presenta, a modo de ejemplo, la curva de tracción de una probeta de aleación Zn-1%Al (ZA1). Luego, cada sección longitudinal de las probetas traccionadas (Figura 6) fue cortada transversalmente, desbastada con lijas de diferentes granulometrías y atacada químicamente a temperatura ambiente, con HCl (aprox. 70%) durante un tiempo aproximado de 120 segundos [7] a fin de ver qué tipo de estructura (columnar, TCE o equiaxial) presentó cada probeta en la zona de la fractura, y correlacionar el tipo de estructura con los principales parámetros del ensayo de tracción. En la Tabla II se presentan los valores de los parámetros obtenidos en los ensayos.

Para los ensayos electroquímicos (curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE), a partir de las secciones de las probetas cortadas longitudinalmente se prepararon muestras (electrodos de trabajo) de aproximadamente 2 cm de largo, de cada una de las tres zonas (columnar, equiaxial y con TCE) y para cada concentración; se lijaron hasta granulometría de CSI #1200, se lavaron en agua desmineralizada y se secaron por flujo natural de aire. Los resultados obtenidos en los ensayos se resumen en la Tabla II.

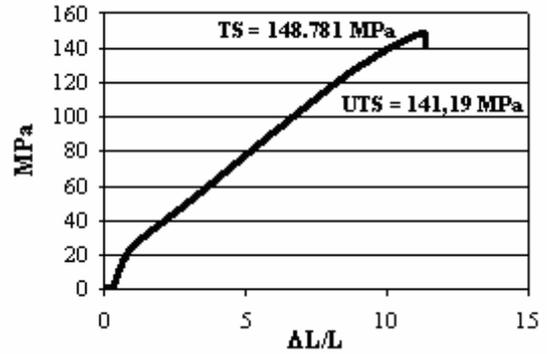


Figura 5. Curva de tracción de la aleación Zn-1wt%Al.

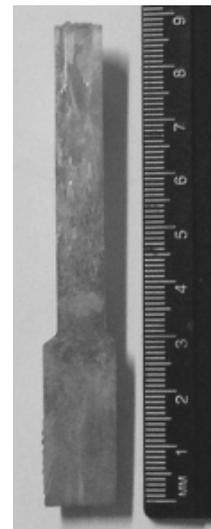


Figura 6. Macroestructura de una probeta traccionada.

Tabla II. Valores de los parámetros de tracción para cada zona y concentración de aleación.

Aleación	Tensión Máxima (MPa)	Tensión de Fluencia (MPa)	Tensión de Rotura (MPa)	Tipo de Estructura	λ_2 Promedio (μm)
Zn-1wt%Al	148.78	85.28	141.19	TCE	33.51
Zn-1wt%Al	169.91	79.12	128.41	Equiaxial	41.23
Zn-1wt%Al	161.27	76.53	131.12	Equiaxial	40.52
Zn-1wt%Al	153.49	55.67	135.67	Equiaxial	32.90
Zn-1wt%Al	148.21	61.28	119.60	Equiaxial	32.50
Zn-4wt%Al	135.78	71.34	109.28	Equiaxial	33.79
Zn-4wt%Al	146.92	72.48	105.46	Columnar	42.90
Zn-4wt%Al	152.39	81.26	104.29	Equiaxial	42.50
Zn-4wt%Al	158.71	83.61	99.36	TCE	51.90
Zn-4wt%Al	160.41	88.29	112.45	Equiaxial	51.76

Todos los ensayos electroquímicos (EIE y polarización) se realizaron en solución acuosa al 3% NaCl (pH 5-5,5), a temperatura ambiente. Se utilizó un potenciostato modelo IM6d ZAHNER® elektrik con analizador de frecuencia, celda electroquímica de vidrio conteniendo el electrodo de trabajo, una lámina de platino como contraelectrodo y un SCE, como electrodo de referencia. Se obtuvieron curvas de polarización a velocidades de barrido en el alcance $0,002 \text{ V/s} \leq v \leq 0,250 \text{ V/s}$ desde el potencial de circuito abierto hasta un potencial igual a $0,250 \text{ V}$. Se registraron los espectros de impedancia en el alcance de frecuencias $10\text{-}3\text{Hz} \leq f \leq 105 \text{ Hz}$, al potencial de circuito abierto.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

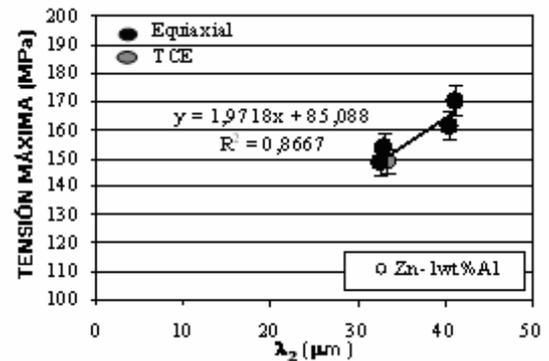
Se realizaron un total de 10 experiencias de solidificación direccional, 10 de ensayos de tracción y 6 de ensayos electroquímicos. Los parámetros calculados para cada experiencia se listan en las Tablas I, II y III. En el caso de la solidificación direccional, los parámetros son las velocidades de enfriamiento del líquido (C.R._{LIQ.}), la posición promedio de la TCE (TCE_{Promedio}), la velocidad de la interfase liquidus en el instante de la transición (V_{LC}), y el gradiente de temperatura en el instante de la transición (gradientes críticos (G_{LC})).

El valor negativo de los gradientes críticos fue analizado en trabajos previos [3,5] y este es una indicación de la inversión en los perfiles de temperatura adelante de la interfase, que puede ser asociado con la recalescencia debido a la nucleación masiva de los granos equiaxiales, y previamente, reportado y discutido para otras aleaciones [4,5]. La dispersión en los valores de los gradientes está asociada con el hecho de que la transición no siempre ocurre justamente en la posición de la termocupla, y por lo tanto, el valor calculado es un promedio sobre la región que incluye la zona pastosa y el líquido. El error en los gradientes calculados es del 45%. Por lo tanto, tomando en cuenta estas consideraciones se puede concluir que, dentro del error, la composición de la aleación no tiene un efecto en el gradiente de temperatura durante la transición.

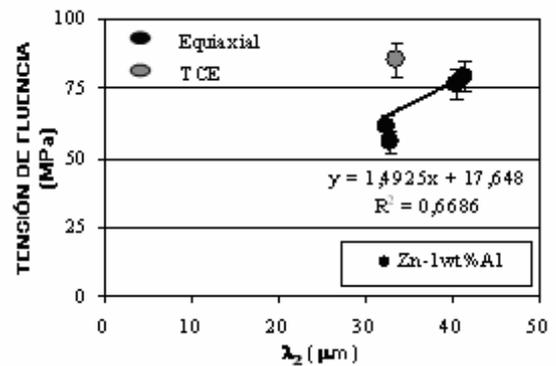
El espaciamiento dendrítico secundario (λ_2) versus la distancia desde la base de la muestra para una aleación Zn-1wt%Al se grafica en la Figura 3. Es posible apreciar que la estructura cambia desde columnar hasta equiaxial, en la parte superior de la muestra. El espaciamiento dendrítico secundario se incrementa en tamaño desde la zona columnar a la zona equiaxial. El valor promedio de λ_2 en la zona de rotura de cada probeta se lista en la Tabla II. Con respecto a los ensayos mecánicos, en la Figura 5 se muestra un ensayo de tensión típico de una aleación Zn-1wt%Al.

Del tipo de curva mostrada en la Figura 5 se pueden extraer los siguientes datos, tensión máxima (TS), tensión de ruptura (UTS) y tensión de fluencia (YS), con valores de 148.8 MPa, 141.2 MPa y 85.3 MPa, respectivamente. El proceso fue realizado para todas las probetas de ambas concentraciones y los valores obtenidos se correlacionaron con las mediciones de λ_2 como parámetro estructural. Las Figuras 7 (a) y (b) muestran los resultados para la aleación Zn-1wt%Al.

Se observa que ambos esfuerzos (TS y UTS) se incrementan con el λ_2 , sin embargo, el efecto es más pronunciado en el caso de TS.



(a)



(b)

Figura 7. (a) Tensión máxima y (b) Tensión de fluencia como una función de λ_2 .

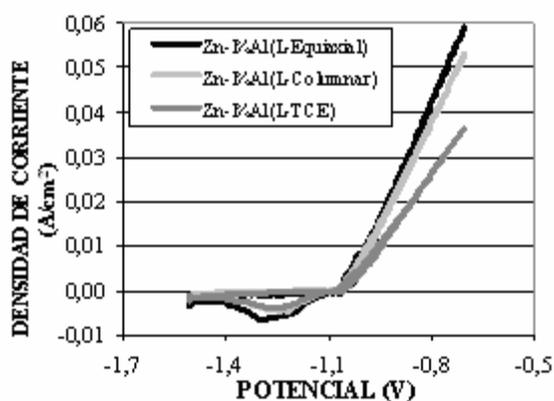
De los análisis de las corrientes de pico en las curvas de polarización obtenidas, es posible apreciar que en el caso de la aleación Zn-1%Al la estructura equiaxial es la más susceptible a la corrosión (ver la Figura 8(a)), y en el caso de la aleación con 4wt%Al, la estructura de TCE es la más susceptible. El resto de las estructuras presentan corrientes de pico en el mismo orden, independientemente de la concentración de Al presente en la aleación. Los diagramas de impedancia muestran solamente una constante capacitiva de tiempo mostrando un loop capacitivo a frecuencias elevadas e intermedias y una constante de tiempo no muy bien definida a bajas frecuencias. En la Figura 8 (b) se presentan los diagramas experimentales de Nyquist en las diferentes zonas (columnar, TCE y equiaxial) de las muestras de aleación Zn-1wt%Al.

Los datos experimentales fueron ajustados con la siguiente función de transferencia:

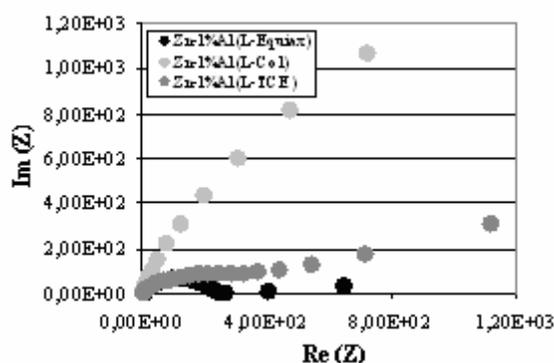
$$Z_c(j\omega) = R_{\Omega} + Z \quad (1)$$

donde $Z = R_{ct} + (1/j\omega C_{dl})$, $w = 2$ pf; R_{Ω} es la resistencia óhmica de la solución y C_{dl} es la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica.

En la Tabla III se presentan los valores de los parámetros de ajuste para cada zona y concentración de aleación. En ambas concentraciones la susceptibilidad a la corrosión depende de la estructura de la aleación. La aleación con solo un 1%Al es la menos resistente a la corrosión y sus susceptibilidad a la corrosión es independiente de la estructura. La aleación con 4%Al y estructura equiaxial es la más resistente de todas. Del análisis es posible apreciar que las aleaciones Zn-1wt%Al son menos resistentes a la corrosión que las aleaciones Zn-4wt%Al, independientemente de la estructura.



(a)



(b)

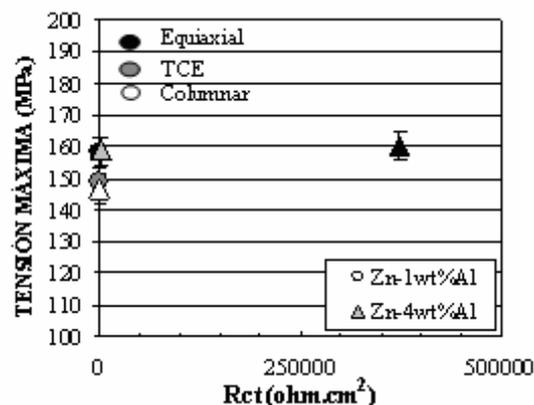
Figura 8. (a) Voltagramas y (b) Nyquist de las aleaciones Zn-1wt%Al.

Tabla III. Valores de los parámetros de ajuste de EIS, para cada zona y concentración de aleación.

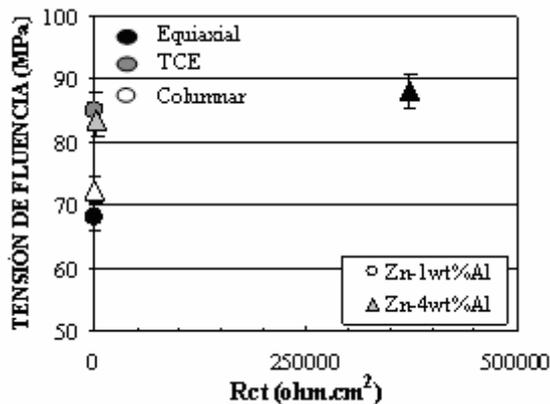
Tipo de estructura y aleación	R_{ct} (ohm.cm ²)	C_{dl} (F.cm ⁻²)
Zn-1%Al _{Columnar}	22	2,91.10 ⁻⁵
Zn-1%Al _{TCE}	400	1,76.10 ⁻⁴
Zn-1%Al _{Equiaxial}	220	4,33.10 ⁻⁴
Zn-4%Al _{Columnar}	23	2,6.10 ⁻⁴
Zn-4%Al _{TCE}	1786	1,6.10 ⁻⁶
Zn-4%Al _{Equiaxial}	3,727.10 ⁵	2,1.10 ⁻⁶

Los valores obtenidos de la resistencia de transferencia de carga, R_{ct} , fueron correlacionados con los valores de TS y YS para cada concentración. Esto puede verse en las Figuras 9 (a) y (b), respectivamente.

En el caso de tensión máxima, TS versus la resistencia de transferencia de carga, R_{ct} , no se encontró correlación entre ambos parámetros para las aleaciones Zn-4%Al, cuando la YS se incrementa desde la región columnar a la región equiaxial, la R_{ct} también se incrementa (Figura 9 (b)).



(a)



(b)

Figura 9. (a) Tensión máxima y (b) tensión de fluencia como una función de R_{ct} .

En el caso de la capacidad diferencial de la doble capa, C_{dl} , se encontró una relación con la tensión máxima, TS y la tensión de fluencia, YS.

En el caso de las zonas columnar y equiaxial para las aleaciones Zn-4wt%Al, cuando C_{dl} se incrementa, ambos parámetros disminuyen. En el caso de Zn-1wt%Al, no se encontró correlación entre la tensión máxima, TS y la tensión de fluencia, YS con la capacidad diferencial de la doble capa, C_{dl} . Esto se muestra en las Figuras 9 (a) y (b), respectivamente.

IV. CONCLUSIONES

Los principales resultados obtenidos en la presente investigación son los siguientes:

- 1) Se obtuvieron probetas de aleaciones Zn-1wt%Al y Zn-4wt%Al de diferentes concentraciones y con los tres tipos de estructuras, columnar, equiaxial y con transición de estructura columnar a equiaxial.
- 2) El gradiente de temperatura en el líquido y la velocidad de la interfase liquidus alcanzan valores críticos después de la transición.
- 3) El espaciamiento dendrítico secundario se incrementa desde la zona columnar a la zona Equiaxial en las probetas.
- 4) Las tensiones máximas y de fluencia se incrementan con el incremento del espaciamiento dendrítico secundario.
- 5) La mayor susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones con estructura columnar es posible analizar en función de los valores de resistencia de transferencia de carga, Rct. Las aleaciones Zn-1wt%Al con diferentes estructuras son menos resistentes a la corrosión y sus susceptibilidad es independiente de la estructura. En el caso de las aleaciones Zn-4wt%Al, la susceptibilidad a la corrosión depende de la estructura; la aleación con 4wt%Al y estructura equiaxial es la más resistente de todas.

- 6) Cuando la capacidad diferencial de la doble capa, C_{dl} , se incrementa; ambos parámetros, la tensión máxima, TS, y la tensión de fluencia, YS, disminuyen de la zona equiaxial a la zona columnar de las probetas de aleación Zn-4wt%Al.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el CONICET.

Referencias

- 1 - Birch, J. New Alloys for Zinc Castings, *Material & Design*, **11**, 83-87 (1990).
- 2 - Sieniawski, J., Filip, R., Ziaja, W. *Mater. Des.*, **18**, 361-363 (1997).
- 3 - Gandin, Ch.A. *ISIJ International*, **40**, 971-979 (2000).
- 4- Quaresma, J.M.V., Santos, C.A., Garcia, A. *Metall. Mater. Trans. A*, **31**, 3167-3178 (2000).
- 5 - Ares, A.E., Schvezov, C.E. *Metall. Trans.A*, **38**, 1485-1499 (2000).
- 6 - Ares, A.E., Gassa, L.M., Gueijman, S.F., Schvezov, C.E. *Journal of Crystal Growth*, **310**, 1355-1361 (2008).
- 7 - Kehl, G., in "Fundamentos de la Práctica Metalográfica", Editorial Aguilar, Madrid (1963).