

## PARÁMETROS DE SOLIDIFICACIÓN VERSUS RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES ZA4 Y ZA27

**A.E. Ares**<sup>1,2</sup>, **L.M. Gassa**<sup>1,3</sup>, **S.F. Gueijman**<sup>2</sup> y **C.E. Schvezov**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CONICET.

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

<sup>3</sup> CONICET - INIFTA (Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas). Universidad Nacional de la Plata. Diagonal 113 y 64, La Plata. Argentina.

[aares@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:aares@fceqyn.unam.edu.ar)

La presente investigación se realiza en aleaciones zinc – aluminio (Zn-4%Al y Zn-27%Al, % en peso) en sus diferentes estructuras (columnar, equiaxial y con transición, TCE), a fin de estudiar la vinculación entre los parámetros de solidificación, estructurales y de resistencia a la corrosión de las mismas. Los parámetros de solidificación que se tuvieron en cuenta son las velocidades de enfriamiento, las velocidades de las interfases líquida y sólida y los gradientes de temperatura. Los parámetros estructurales tenidos en cuenta son el tamaño de grano columnar y equiaxial y los tamaños de los espaciamentos dendríticos primarios y secundarios. Para encontrar los parámetros electroquímicos se emplearon diferentes técnicas electroquímicas DC y AC complementadas con diferentes microscopías para analizar el efecto que tienen la composición y la estructura de las aleaciones en su respuesta electroquímica. Los resultados son fuertemente dependientes de la concentración de aluminio en la aleación, como así también del tipo de estructura que las mismas presentan.

The present study was realized in zinc-aluminum alloys (Zn-4%Al and Zn-27%Al, weight percent) with different structures (columnar, equiaxial and with CET), in order to study the relation between solidification parameters, structural parameters and corrosion resistance of the samples. The solidification thermal parameters utilized are cooling rate, growth rate, thermal gradient and recalescence which were determined from the temperature versus time curves. The structural parameters utilized are the columnar and equiaxed grain size and the primary and secondary dendritic spacings. In order to find the electrochemical parameters, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy technique, EIS, supplemented with different microscopes were employees to analyze the effect of composition and structure of the alloys in their electrochemical answer. The results are strongly dependent of both, the aluminum concentration and the type of structure present in the alloy.

## I. INTRODUCCIÓN

El control de la estructura de solidificación constituye un objetivo primordial en diferentes procesos de obtención de aleaciones metálicas. Entre los parámetros estructurales resulta de mayor importancia el tamaño y la dirección de los granos. Uno de los fenómenos que dificulta la obtención de granos uniformes es la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE), que puede ocurrir durante la solidificación. El problema consiste en la incapacidad de entender completamente por qué la estructura cambia abruptamente de columnar a equiaxial a lo largo de un plano paralelo a la pared del molde [1].

En la producción industrial resulta muy importante aumentar la cantidad de productos de calidad y sin defectos en donde la morfología estructural también puede jugar un papel importante en el comportamiento a la corrosión de las aleaciones metálicas.

Aunque es conocido que, tanto la cantidad como la homogeneidad en la distribución de segundas fases son parámetros importantes que definen el nivel de resistencia mecánica de las aleaciones, es necesario estudiar en forma sistemática la vinculación entre los parámetros de solidificación, los estructurales y la resistencia a la corrosión de las estructuras de solidificación obtenidas. En este sentido, Song et al. [2] y Osório et al. [3-4] han reportado recientemente que existe una correlación directa entre la máxima tensión de fluencia y la resistencia a la corrosión de aleaciones AZ91D, de aleaciones ZA, de aleaciones Al-9%Si y de aleaciones Al-20%Sn. En el presente trabajo se realizaron experiencias de solidificación direccional de aleaciones zinc-aluminio (ZA) con tres concentraciones diferentes (Zn-4%Al y Zn-27%Al, % en peso) y se correlacionaron los parámetros obtenidos de los ensayos de corrosión con los parámetros térmicos y estructurales.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Las probetas de aleaciones Zn-Al (Zn-4%Al, Zn-16%Al y Zn-27%Al, % en peso) fueron solidificadas unidireccionalmente.

A fin de obtener la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) en las probetas (ver Figura 1), las aleaciones fueron fundidas y solidificadas direccionalmente en moldes de alumina en un horno que se esquematiza en la Figura 2.

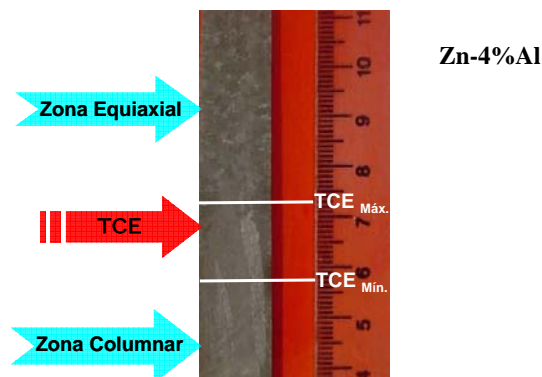


Figura 1. Macrografía de la sección longitudinal.

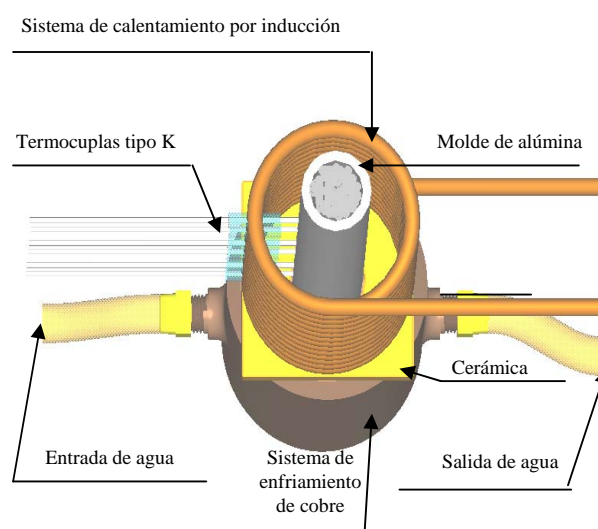


Figura 2. Esquema del dispositivo de solidificación direccional.

Luego de la solidificación direccional, las probetas fueron cortadas longitudinalmente y lijadas utilizando papeles de lija de diferentes granulometrías, hasta grado 1200, y luego pulidas con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . El ataque químico fue realizado con ácido clorhídrico concentrado durante aproximadamente 2 a 3 segundos a temperatura ambiente (25°C) seguido de la remoción y limpieza de los depósitos negros; lo que resultó adecuado para revelar la macroestructura. La posición de la TCE fue localizada mediante observación visual y microscopía óptica, y la distancia desde la base de las muestras fue medida con una regla. El tamaño de grano en las regiones columnar, equiaxial y con TCE fue determinado a partir de las macrografías, utilizando una técnica estándar [5]. Las mediciones de espaciamiento dendrítico fueron realizadas mediante la técnica de intercepción lineal, preferentemente en regiones cercanas a las posiciones de las termocuplas.

Para los ensayos electroquímicos (curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE), 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, a partir de las secciones de las probetas cortadas longitudinalmente; se lijaron hasta granulometría de CSi #1200, se lavaron en agua desmineralizada y se secaron por flujo natural de aire.

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® electric 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 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 DISCUSION

#### 3.1. Determinación de los Parámetros Térmicos

Los valores de temperaturas liquidus, TL, y solidus, TS, para cada aleación fueron determinados mediante análisis térmico diferencial (DTA) utilizando el sistema NETZSCH STA 449 C con celda calibrada en forma estándar con elementos puros.

Estas mediciones involucraron la pre-fundición de 200 miligramos de cada muestra en crisoles de alúmina. Para el análisis, las muestras se calentaron y enfriaron a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de argón. Los valores obtenidos de TL y TS para cada aleación se indican en la Tabla 1.

Las velocidades de enfriamiento en estado líquido de las aleaciones se determinaron tomando los valores promedios de las pendientes de las gráficas de temperatura versus tiempo para cada posición de termocupla.

En las curvas de temperatura versus tiempo determinadas en cada experiencia fue posible identificar un período correspondiente al enfriamiento del líquido, un segundo período de solidificación y el período final de enfriamiento del sólido hasta la temperatura ambiente.

Las velocidades de los frentes de solidificación se calcularon como la relación entre la distancia entre termocuplas y el tiempo tomado por alguna de las temperaturas liquidus o solidus para pasar de la termocupla inferior a la superior. Estas velocidades se denominan velocidad del frente o interfase liquidus, VL, y velocidad del frente o interfase solidus, VS, respectivamente.

Los gradientes de temperatura en el líquido, GC, para cada par de termocuplas contiguas se calculan como el cociente entre la diferencia de temperaturas a la diferencia de distancias entre termocuplas.

A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestran las gráficas de variación de la temperatura en función del tiempo, registrada por cada termocupla en una experiencia con aleación Zn-16%Al. Un resumen de las velocidades de enfriamiento calculadas en las distintas experiencias, las longitudes promedio de las zonas columnares medidas a partir de la base de las probetas para cada una de las experiencias, los gradientes de temperatura y las velocidades de las interfases críticas (al momento de la TCE), se pueden observar en la Tabla 1.

#### 3.2. Determinación de los Parámetros Estructurales

##### 3.2.1. Tamaño de Grano

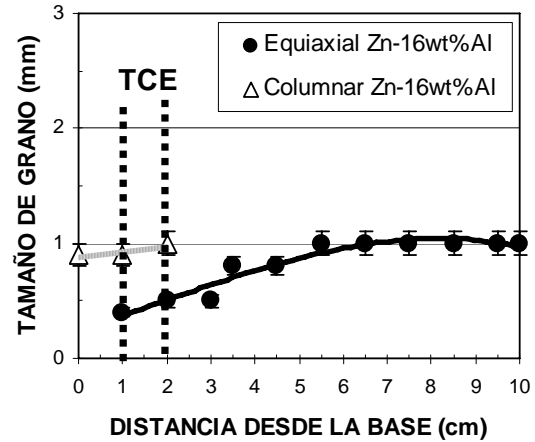
Se realizó un histograma típico de frecuencias para cada uno de los intervalos en los que fueron divididas cada una de las probetas solidificadas direccionalmente. A partir de estos histogramas se determinó el tamaño de grano. Los resultados, que también incluyen el ancho de grano columnar, se representaron como una función de la posición en la probeta solidificada (Figura 4).

En la Figura 4 (a), el tamaño de los granos equiaxiales es de 0.4 mm en la región de transición y luego comienza a aumentar su valor hasta 1.5 mm al final de la probeta, que es la última región en solidificar. En el caso del ancho de los granos columnares se observa que el tamaño se encuentra entre 1 y 1.2 mm en la región de transición.

En el caso de la Figura 4 (b) el tamaño de los granos equiaxiales es alrededor de 0.5 mm en la región de la TCE y aumenta a 1 mm en la zona equiaxial. En la zona de la TCE, el ancho de los granos columnares crece desde 0.8 mm a 1 mm. Un análisis similar fue realizado en las otras probetas. Los puntos en las figuras han sido ajustados mediante una función polinómica de tercer grado.

Tabla 1. Tipo de aleación ZA, temperatura de liquidus,  $T_L$ , temperatura de solidus,  $T_S$ , velocidad de enfriamiento del líquido,  $V_L$ , longitud columnar,  $L_C$ , gradiente de temperatura en el líquido crítico,  $G_C$ , velocidad de la interfase crítica,  $V_I$ . (Los valores críticos corresponden al instante en que ocurre la TCE).

	Aleación	$V_L$ (°C/S)	$L_C$ (cm)	$G_C$ (°C/cm)	$V_I$ (cm/S)
1	Zn-4%Al	1.77	2.2	-0.49	0.16
2	$T_L = 390.5^\circ\text{C}$	2.21	5.0	-0.31	0.28
3	$T_S = 382.0^\circ\text{C}$	2.63	7.2	-0.09	0.10
4	Zn-16%Al	2.18	1.7	1.67	0.16
5	$T_L = 462.0^\circ\text{C}$	3.78	3.3	-0.46	0.17
6	$T_S = 382.0^\circ\text{C}$	2.84	2.5	-2.1	0.18
7	Zn-27%Al	2.43	3.3	-1.25	0.15
8	$T_L = 505.0^\circ\text{C}$	2.15	2.3	0.55	0.21
9	$T_S = 275.0^\circ\text{C}$	3.5	5.2	-0.68	0.19



(b)  
Figura 4. Tamaño de grano versus distancia desde la base de la muestra. (a) ZA4. (b) ZA16.

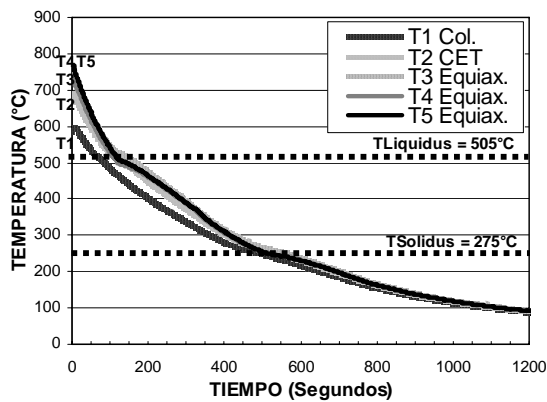


Figura 3. Curva de temperatura versus tiempo. Zn-16%Al.

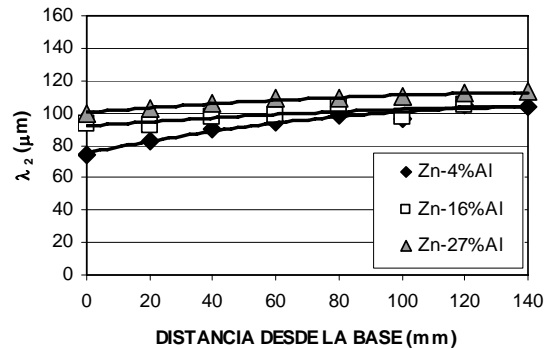
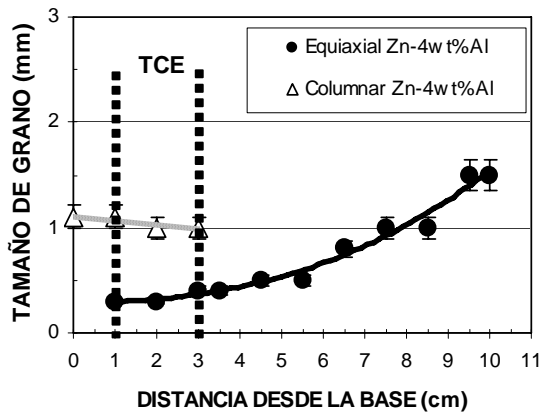


Figura 5. Datos experimentales de  $\lambda_2$  en función de la distancia desde la base de la probeta.



(a)

### 3.2.2. Espaciamientos dendríticos secundarios ( $\lambda_2$ )

La medición de los espaciamientos dendríticos secundarios se realizó a ambos lados de la posición de cada termocupla, considerando todos los brazos dendríticos (activos e inactivos). En la Figura 5 se muestran los valores de las medidas de los espaciamientos dendríticos secundarios en función de la distancia desde la base de la probeta para tres concentraciones diferentes de aleaciones ZA. En dicha Figura se puede apreciar que los tamaños de los espaciamientos dendríticos secundarios aumentan conforme aumenta la concentración de la aleación.

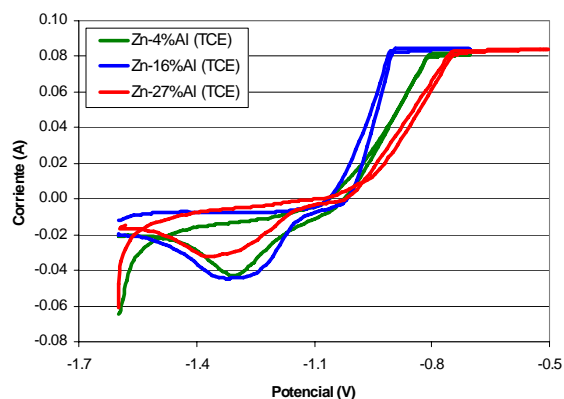
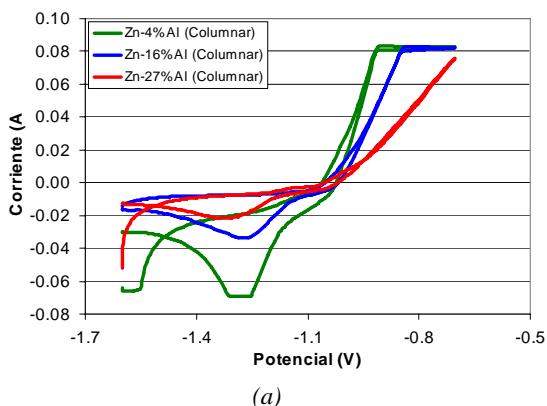
### 3.3. Determinación de los Parámetros Electroquímicos

A partir del análisis de las corrientes de picos en las curvas de polarización obtenidas, se vio que la estructura columnar resultó ser la más susceptible a la corrosión, fundamentalmente en el caso de la aleación con sólo 4% de Al. El resto de las estructuras presentaron valores de corrientes de pico en el mismo orden, independientemente a la concentración de Al presente en la aleación. En la Figura 6 se presentan, a modo de ejemplo, los voltamperogramas correspondientes a las zonas columnar y de TCE de las probetas de Zn-4%Al, Zn-16%Al y Zn-27%Al.

Los diagramas de impedancia presentaron una única constante de tiempo capacitiva y los mismos fueron ajustados con la siguiente función de transferencia:

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

donde  $Z = R_{ct} + (1/j\omega C_{dl})$ ,  $w = 2 \pi f$ ;  $R_w$  corresponde a la caída óhmica, y  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa eléctrica. En la Tabla 2 se presentan los valores de los parámetros de ajuste para cada zona y concentración de aleación. La susceptibilidad a la corrosión depende de la estructura de la aleación en aquellas que contienen 4%Al y 27% Al. La aleación con 16%Al resulta ser la menos resistente a la corrosión de las tres aleaciones y su susceptibilidad a la corrosión es independiente de la estructura. La aleación con 27%Al y estructura TCE es la más resistente de todas. En la Figura 7 se presentan los diagramas de Bode experimentales y ajustados en las zonas de TCE de las probetas de aleación Zn-4%Al.



(b)  
Figura 6. Voltamperograma de las zonas (a) columnar y (b) de TCE.

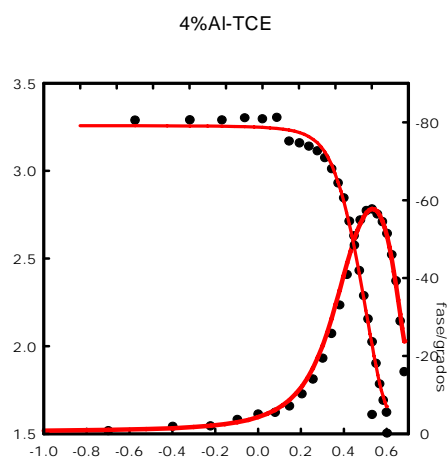


Figura 7. Diagrama de Bode.

Tabla 2. Principales parámetros obtenidos de los análisis de EIE.

Aleación	$R_{\Omega}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F.cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )
Zn-4%Al <sub>(C)</sub>	32	$2,6 \cdot 10^{-4}$	23
Zn-4%Al <sub>(E)</sub>	35,4	$1,6 \cdot 10^{-6}$	1785,68
Zn-4%Al <sub>(TCE)</sub>	816,2	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,727 \cdot 10^5$
Zn-16%Al <sub>(C)</sub>	20,88	$3,2 \cdot 10^{-4}$	124,33
Zn-16%Al <sub>(E)</sub>	60,36	$1,2 \cdot 10^{-4}$	34,17
Zn-16%Al <sub>(TCE)</sub>	30,58	$1,57 \cdot 10^{-4}$	28,16
Zn-27%Al <sub>(C)</sub>	21,65	$5,83 \cdot 10^{-4}$	179,91
Zn-27%Al <sub>(E)</sub>	509,71	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^6$

Como se puede apreciar en la Tabla 2, en el caso de la aleación Zn-27%Al Equiaxial, y debido a la alta susceptibilidad a la corrosión de esa aleación Zn-27%Al no se alcanzó el estado estacionario para aplicar la técnica de impedancia.

### 3.4. Correlación entre los Diferentes Parámetros

Se correlacionaron los valores obtenidos de resistencia de transferencia de carga con los valores de los gradientes de temperatura en el líquido al momento de la TCE (valores críticos), para cada concentración (ver Figura 8) y se obtuvo que conforme el  $G_L$  se vuelve más negativo, la  $R_{ct}$  aumenta.

En el caso de la correlación de los valores de la resistencia de transferencia de carga con los parámetros estructurales, esto es tamaño de grano y espaciamiento dendrítico secundario, se obtuvo que conforme aumentan, tanto el tamaño de grano como los valores de  $\lambda_2$ , la resistencia de transferencia de carga también aumenta (ver Figuras 9 y 10, respectivamente).

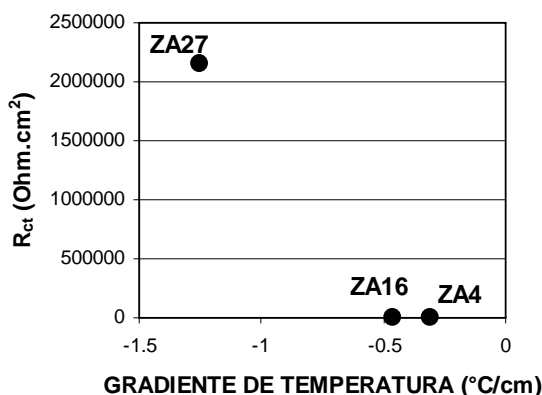


Figura 8. Correlación de la  $R_{ct}$  con el  $G_L$ .

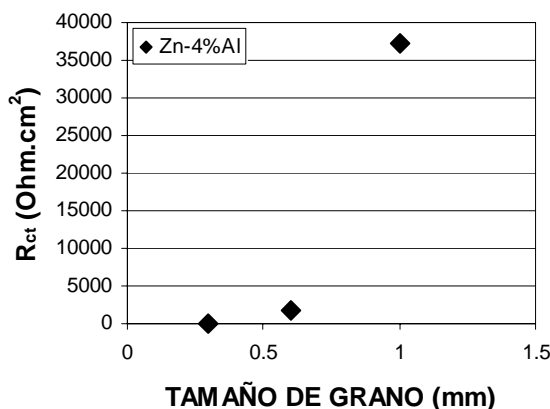


Figura 9. Correlación de la  $R_{ct}$  con el tamaño de grano.

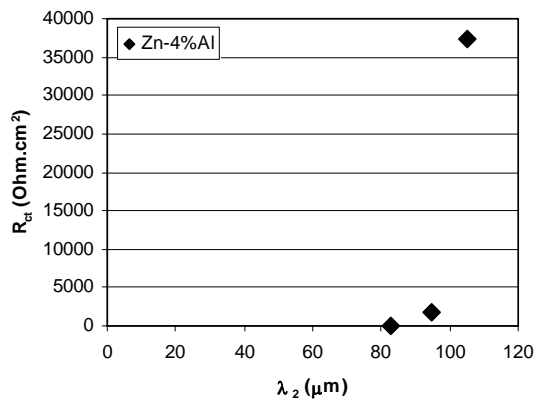


Figura 10. Correlación de la  $R_{ct}$  con el  $\lambda_2$ .

## IV. CONCLUSIONES

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

- 1) Se obtuvieron probetas de aleaciones Zn-4%Al, Zn-16%Al y Zn-27%Al con los tres tipos de estructuras, columnar, equiaxial y con TCE y se midieron los parámetros térmicos.
- 2) De la determinación de los parámetros estructurales se obtuvo que: a) el tamaño de grano equiaxial es más pequeño en la región de la TCE y luego aumenta o se mantiene constante en la parte superior de las probetas. b) El espaciamiento dendrítico secundario aumenta con el aumento del contenido de Al en la aleación.
- 3) Las curvas de polarización mostraron (en función de las corrientes de picos) que la estructura columnar es la más susceptible a la corrosión, fundamentalmente, aquella aleación con sólo 4% de Al. El resto de las estructuras presentan valores de corrientes de pico en el mismo orden, independientemente a la concentración de Al presente en la aleación.
- 4) La mayor susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones con estructura columnar también se pone de manifiesto analizando los valores de  $R_{ct}$  obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. La susceptibilidad a la corrosión depende de la estructura de la aleación en aquellas que contienen 4%Al y 27% Al. La aleación con 16%Al resulta ser la menos resistente a la corrosión de las 3 aleaciones y su susceptibilidad a la corrosión es independiente de la estructura. La aleación con 27%Al y estructura TCE es la más resistente de todas.
- 5) Al correlacionar los valores de  $R_{ct}$  con los valores de  $G_L$  críticos, se obtuvo que conforme el  $G_L$  se vuelve más negativo, la  $R_{ct}$  aumenta.
- 6) Al correlacionar los valores de  $R_{ct}$  con los tamaños de grano y de  $\lambda_2$ , se obtuvo que conforme aumenta la  $R_{ct}$  también aumentan el tamaño de grano y los  $\lambda_2$ .

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el CONICET.

## Referencias

1. Flood, S.C and Hunt, J. D. Metals Handbook, 9<sup>o</sup> Edition, Chapter 15, Casting, 1988, 130.
2. Song, G., Atrens, A., Dargusch, M., Corrosion Science, 41, 1999, p.p. 249-273.
3. Osório, W.R., Freire, C.M., Garcia, A., Journal of Alloys and Compounds, 397, 2005, p.p. 179-191.
4. Osório, W.R., Spinelli, J.E., Cheoung, N., Garcia, A., Materials Science and Engineering A, 420, 2006, p.p. 179-166.
5. Osório, W.R., Goulart, P.R., Santos, G.A., Neto, C.M., Garcia, A., Metallurgical and Materials Transactions A, 37, 2006, p.p. 2525-2538.
6. ASTM, *Annual Book of American Society for Testing and Materials*, E562-02, 1989, p. 3.