

IMPERFECCIONES EN ESTAÑO

**OTTO BLASINI,
GONZALO CASTRO
y GUSTAVO ARNSTEIN**

Facultad de Ciencias, Universidad
Central de Venezuela.

El estaño es un metal con innumerables aplicaciones, probablemente con más uso que cualquier otro metal. Por eso extraña que la bibliografía del estaño, en lo referente a las técnicas de detección de imperfecciones cristalinas, sea tan escasa. En el presente trabajo se aportan algunas experiencias y observaciones que tratan de subsanar esa deficiencia; en él se reportan una serie de técnicas que nos permiten observar dislocaciones y bordes de grano, por medio de figuras de corrosión.

PARTE EXPERIMENTAL

A. *Preparación de las Probetas*

El estaño empleado en la preparación de las probetas era de 99,9918% de pureza; contenía además 0,0031% de antimonio; 0,0025% de plomo; 0,004% de bismuto; 0,0004% de cobre; 0,0016% de hierro y 0,0002% de azufre, según certificado de pureza de la casa vendedora.

Con el fin de uniformar el diámetro de los lingotes, se hizo necesario fundir el material en crisoles de alúmina (Al_2O_3) 50°C. por encima de su punto de fusión y colocarlo en una lingotera de hierro especialmente diseñada. Los redondos de estaño así obtenidos fueron laminados hasta introducirles una deformación de 70,5%.

Para observar al microscopio las probetas de estaño, se empleó la técnica del pulido electrolítico con el fin de obtener una super-

ficie completamente especular. Consultada la bibliografía, nos encontramos con que Perryman (1) da un baño para el pulido electrolítico, de la siguiente composición:

63 ml. de HClO_4
300 ml. de CH_3COOH glacial
13 ml. de H_2O destilada

al cual, se le aplica un voltaje de 20 a 30 voltios y una densidad de

corriente de $15 \frac{\text{amp}}{\text{dm}^2}$ a 25°C .

Las experiencias realizadas siguiendo estos datos, no permitieron obtener un pulido óptimo, por lo que, se hizo necesario estudiar las curvas de polarización del estaño con este reactivo. La gráfica N^o 1 nos muestra la variación de voltaje frente a la densidad de corriente, donde se observa que el pulido óptimo se logró a 8 vol-

tios y $0,49 \frac{\text{amp}}{\text{dm}^2}$; el tiempo empleado fue de 1,5 minutos y la

temperatura óptima de pulido 16°C . El circuito era en serie.

B. *Ataque Químico*

El baño usado para pulido, bajo otras condiciones de voltaje y densidad de corriente, se empleó también para obtener figuras de corrosión; sin embargo, éstas no poseen características geométricas bien definidas, por lo que fue desechada.

Ateniéndonos a las propiedades químicas del estaño, lo atacamos con los ácidos halogenhídricos, encontrándose que cuando se trataba al estaño con ácido bromhídrico (HBr) por vía electrolítica, se obtenían figuras de corrosión bastante definidas, pero no perfectas. Se observó también, que cuando la concentración de HBr era alta, se obtenían figuras de corrosión por simple inmersión de la probeta del metal en el reactivo. Después de muchas experiencias, se

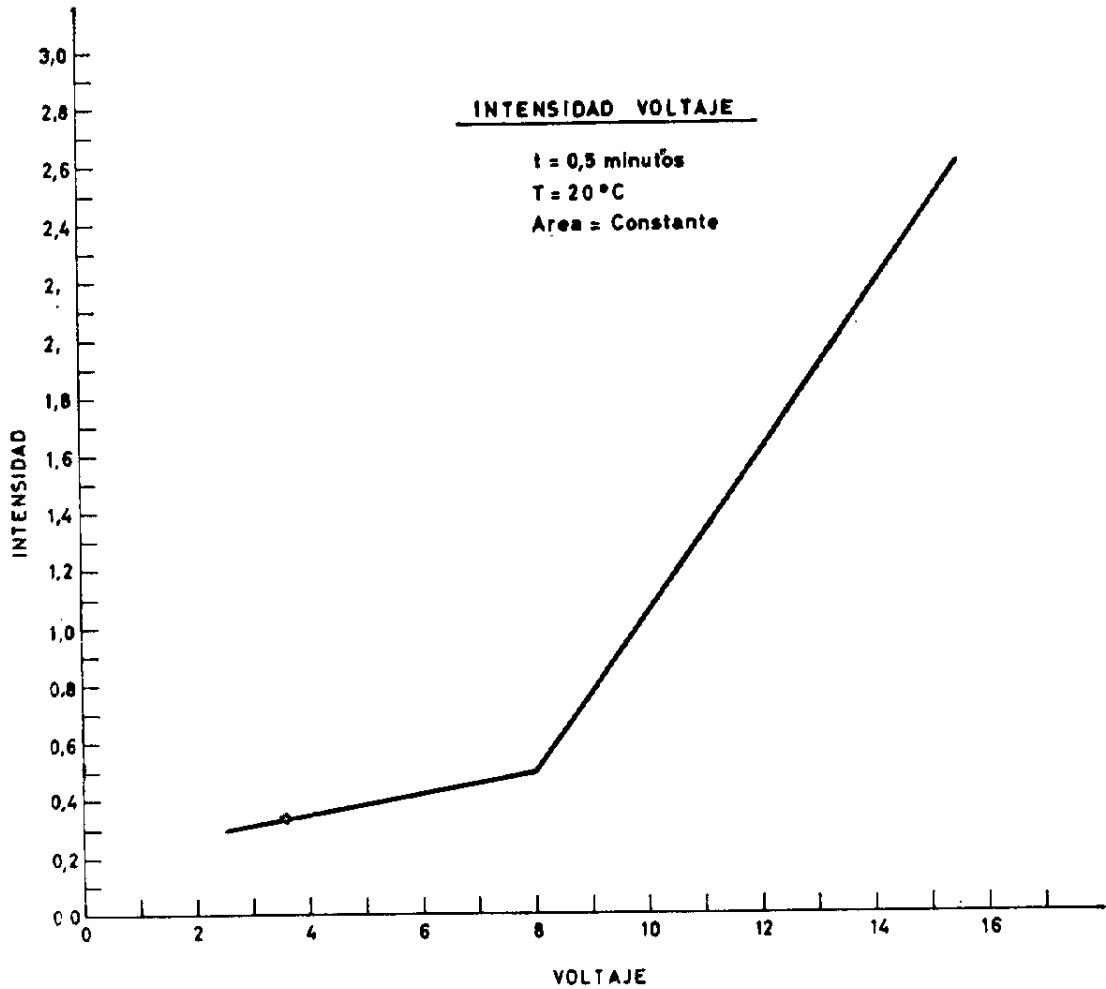
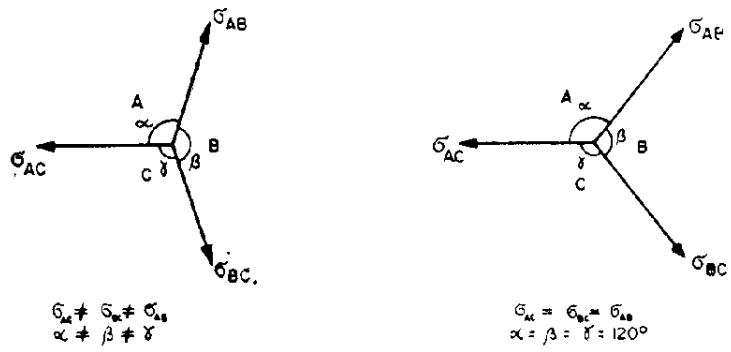


GRAFICO N°1

encontró, que la mejor condición como atacante, la cumple el HBr en soluciones acuosas al 1% por vía electrolítica, cuando se aplica

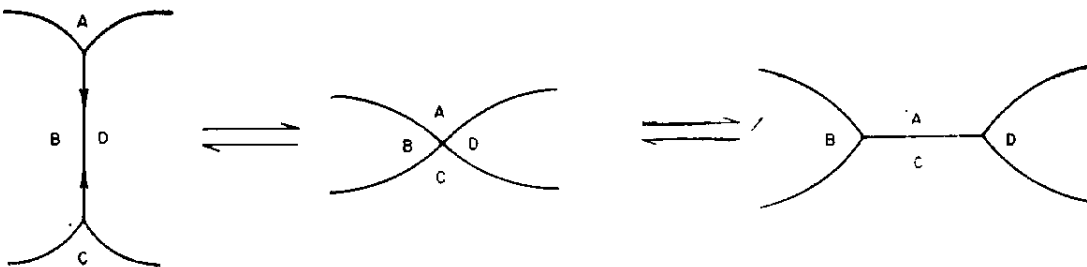
una corriente de 1,5 $\frac{\text{am}}{\text{dm}^2}$ y un voltaje de 0,3 voltios, durante 5

segundos a 25°C. Bajo estas condiciones experimentales se obtuvieron repetidamente figuras de corrosión bien delineadas y con características geométricas casi perfectas, como se nota en las fotomicrografías 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7.



RELACION ENTRE LA ENERGIA INTERFACIAL σ DE TRES GRANOS A, B y C y LOS ANGULOS α , β y γ DE LOS BORDES DE GRANO

Fig. 1



MECANISMO DEL CAMBIO DE NUMERO DE LADOS DURANTE EL CRECIMIENTO DE UN GRANO

Fig 2

TETRAEDRO

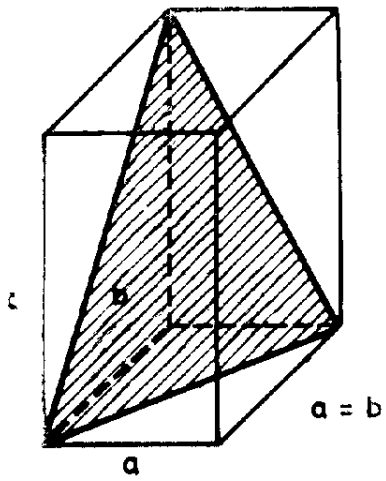


FIGURA DE CORROSION

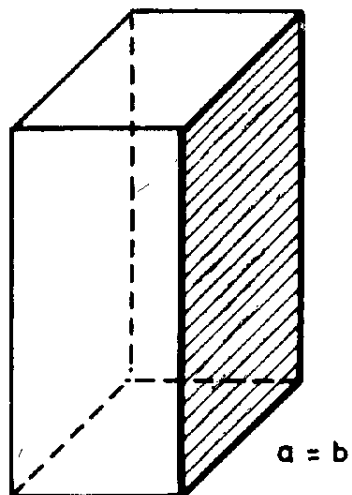
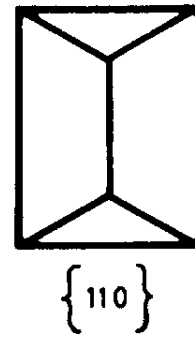
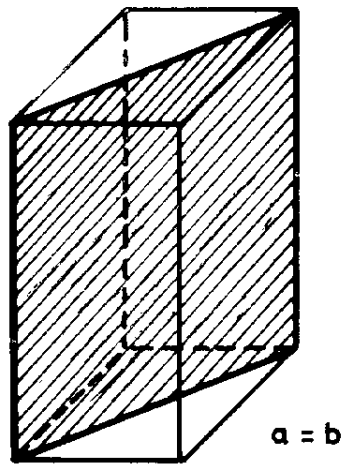
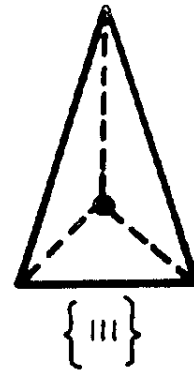


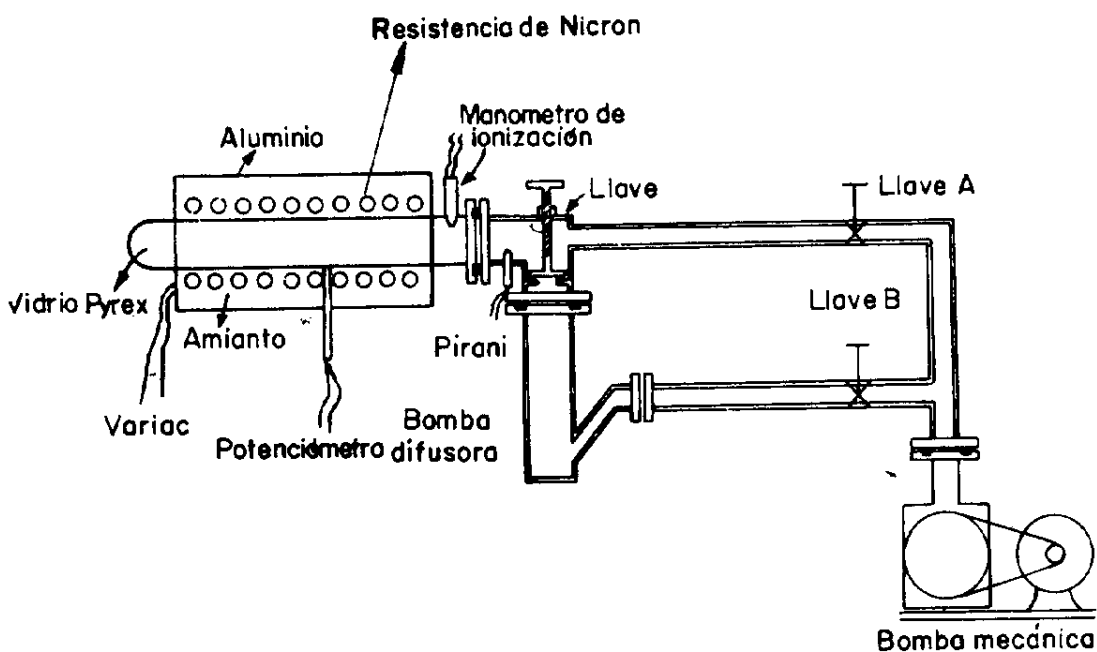
FIGURA 3

Las fotomicrografías 8, 9, 10, 11, 12 y 13 nos ponen en evidencia, que los tipos de figuras de corrosión que se detectan con la disolución de HBr al 1%, corresponden a los planos (111), (110) y (100).

C. Ataque Térmico

El tratamiento térmico del estaño se llevó a cabo por dos técnicas diferentes:

- a. en atmósfera
- b. en alto vacío



ESQUEMA DEL SISTEMA DEL HORNO ADAPTADO AL ALTO VACIO
(10^{-5} m.m.de Hg)

FIGURA 4

La figura N° 4 nos muestra un esquema del horno, adosado al equipo de alto vacío, el cual nos permitirá un vacío de 10^{-5} mmHg. Este equipo fue construido por la casa Edwards. Cuando se quería trabajar con atmósfera, se desconectaba el equipo de alto vacío.

Conviene destacar, que la temperatura de recristalización del estaño, es de -4°C . y que, por ello, a la temperatura ambiente, la energía de activación es lo suficientemente grande como para que el grano empiece a crecer; y como, por otro lado, a $13,2^{\circ}\text{C}$. el estaño alfa se transforma en beta, no se pudo detener la cinética de crecimiento del grano, por lo que nos vimos obligados a, que de cada redondo laminado, solamente se pudiera obtener una probeta para tratarla térmicamente.

La fotomicrografía 14 nos muestra una probeta calentada en atmósfera a 200°C ., durante 20 horas, encontrándose la formación de óxido en ciertos puntos de la superficie. Con el fin de poder dar una indicación adecuada del porqué el óxido se forma solamente en algunos puntos de la probeta y no en la superficie de la misma, una probeta se atacó electrolíticamente hasta obtener figuras de corrosión; luego se calentó a 200°C . durante 20 horas en atmósfera; examinada la probeta microscópicamente, se encontró con que en los puntos donde existía óxido, estaban presentes figuras de corrosión. Esto se puede justificar, si admitimos que los lugares donde existen figuras de corrosión, están reactivados energéticamente y, por lo tanto, la formación de óxido en ese punto se ve favorecida.

La fotomicrografía 15 nos muestra el crecimiento de varios granos (A, B, C, D, E, F, G) hasta que sus lados (bordes) forman ángulo de 120° ; en esta fotomicrografía se observa con detalle la desaparición de antiguos granos. Los nuevos límites de grano poseen mayor profundidad que los antiguos, debido al corrimiento de las dislocaciones hacia ellos. La fotomicrografía 16 nos muestra un límite de grano (AA') siguiendo la dirección de la flecha. También se puede observar como en el grano N los vértices H, J y K se mueven hasta llegar a una posición AA', encontrando también que otro límite A'CD avanza hasta formar ángulo de 120° .

La fotomicrografía 17 nos muestra como un grano K comienza a moverse a expensas de otro M hasta que sus límites de grano forman ángulos de 120° .

La fotomicrografía 18 nos pone en evidencia la desaparición de un grano, favoreciendo el crecimiento de otros dos; este proceso parece no haber llegado a su etapa final.

Las fotomicrografías 15, 16, 17 y 18 fueron obtenidas de una misma probeta, tratada térmicamente en alto vacío (10^{-3} mmHg) a 146°C . durante 20 horas.

RESULTADOS

La fotomicrografía 19 nos muestra figuras de corrosión alineadas siguiendo las líneas de deslizamiento del estaño.

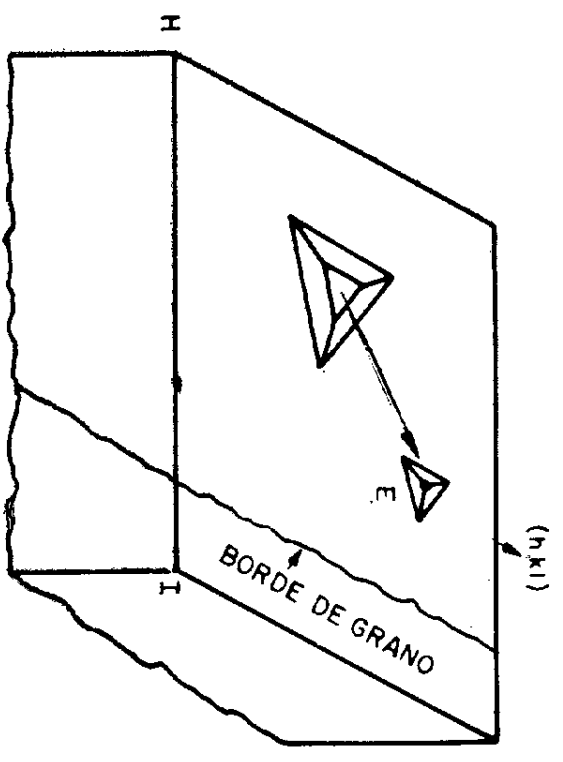
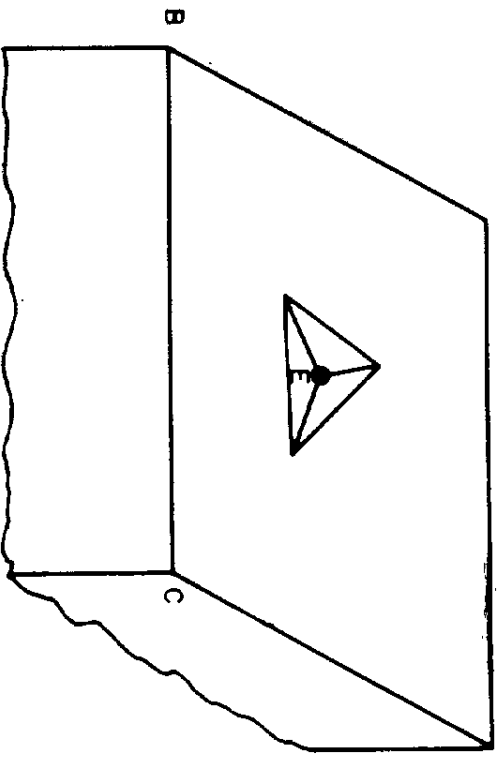
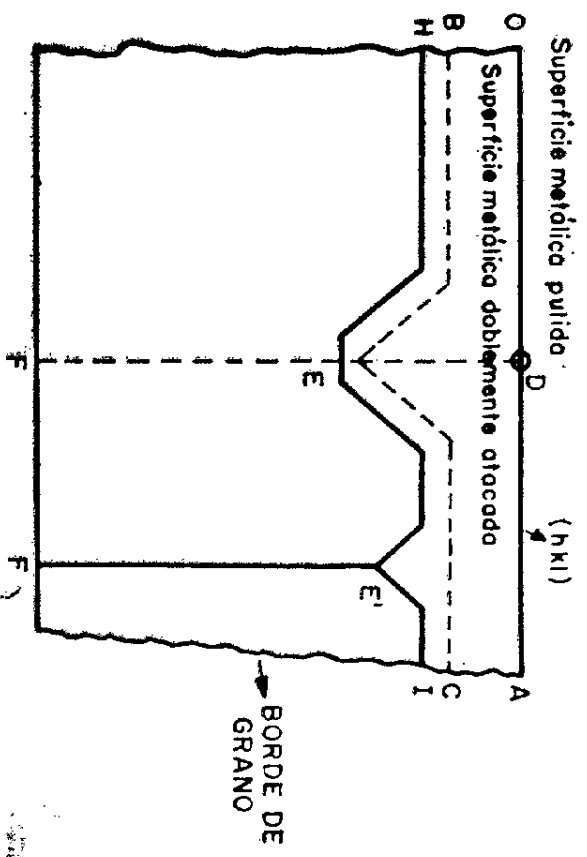
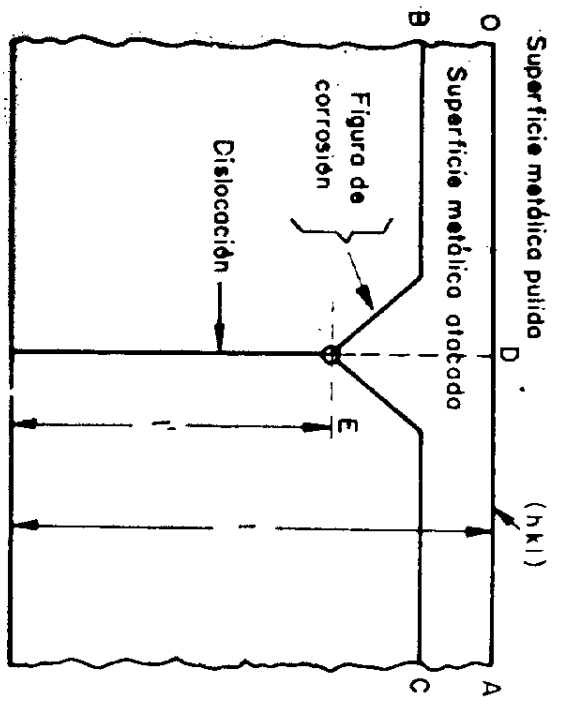
Las fotomicrografías 20 y 21 nos muestran respectivamente, figuras de corrosión, dentro de un grano y en el borde del mismo. Este fenómeno nos hace concluir, que las figuras de corrosión detectadas por este medio, representan dislocaciones.

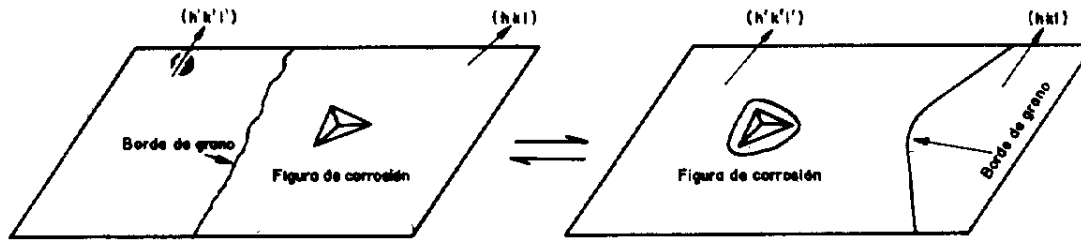
Para ver si el fenómeno de crecimiento de grano podía ser puesto en evidencia por medio de figuras de corrosión, una probeta fue tratada térmicamente en alto vacío, con el fin de que se revelaran los bordes por termoataque; luego fue nuevamente atacada en alto vacío, durante media hora y seguidamente, se atacó electrolíticamente en HBr diluído. La fotomicrografía 22 nos muestra cómo un límite de grano A avanza hasta una nueva posición B. Es interesante hacer notar que durante el ataque electrolítico, las figuras de corrosión fueron detectadas solamente en la posición B.

La fotomicrografía 23 nos muestra un grano A, cuyo centro está libre de dislocaciones; en los bordes marcados con las flechas se encuentran apilamientos de dislocaciones. En ella se observan también las antiguas posiciones de los bordes de grano libres de figuras de corrosión.

La figura 5 nos muestra un corte transversal de una figura de corrosión, la cual, por ataques sucesivos, después de un tratamiento térmico previo, se ha movido hasta llegar a una distancia determinada del borde de grano; esto es debido a que el campo de tensiones creado por esta dislocación, interacciona con el campo de tensiones creado por el borde de grano, no permitiendo que ésta continúe moviéndose. La fotomicrografía 23 nos muestra este fenómeno.

Durante el movimiento del borde de grano puede ocurrir que éste se encuentre con dislocaciones decoradas, es decir, que no se





MOVIMIENTO DE UN BORDE DE GRANO DURANTE EL CRECIMIENTO DEL MISMO POR EFECTO TÉRMICO Y SU INTERACCIÓN CON UNA FIGURA DE CORROSIÓN

FIGURA 6

ueden mover. La figura 6 nos muestra un borde de grano, cuyo grano posee un plano cristalográfico $(h k l)$ moviéndose e interaccionando con una figura de corrosión. Durante la interacción del borde con la figura de corrosión, las áreas de tensiones creadas por el borde del grano y la figura de corrosión quedan prácticamente neutralizadas, por lo que la figura de corrosión queda rodeada por parte del borde de grano.

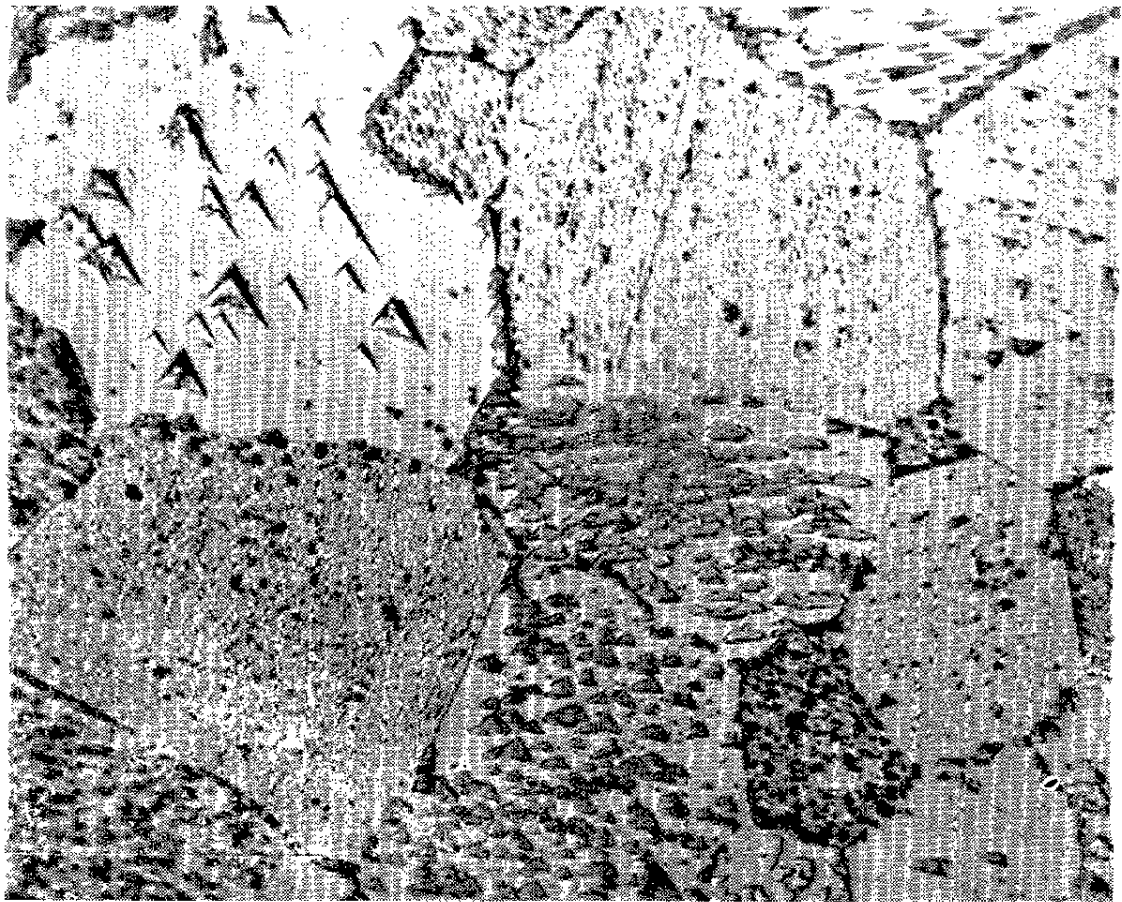
La fotomicrografía 25 nos muestra una probeta atacada electroquímicamente hasta observar figuras de corrosión, que luego fue atacada térmicamente en alto vacío hasta detectar el borde de grano. En ella se puede observar claramente el movimiento del borde de grano y su interacción con la figura de corrosión.

CONCLUSIONES

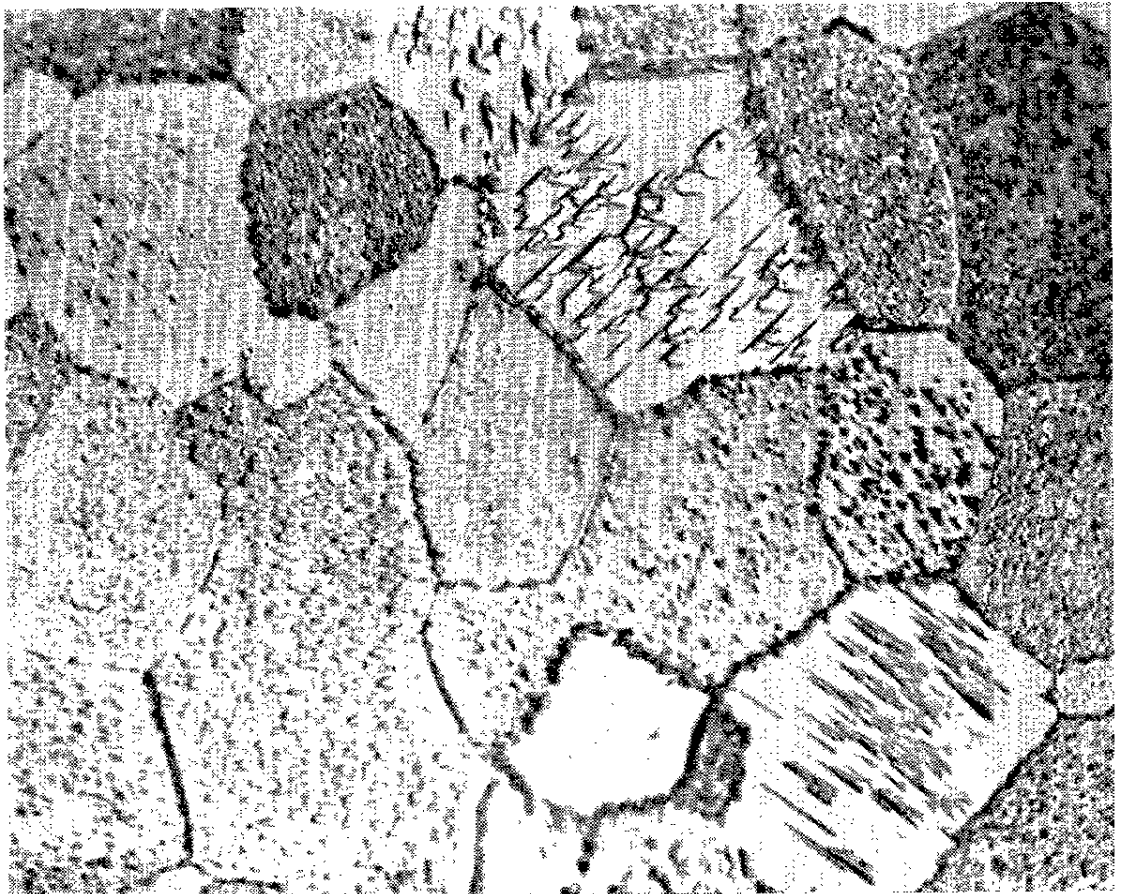
1. Se ha desarrollado y estudiado una nueva técnica para pulir el estaño, con resultados bastantes satisfactorios.
2. Se ha desarrollado una técnica que nos permite detectar dislocaciones en estaño.
3. Se han aplicado las figuras de corrosión a los fenómenos de crecimiento de grano.
4. Se ha estudiado la interacción entre bordes de grano y dislocaciones decoradas.
5. Se ha encontrado que la presencia de dislocaciones en estaño son centros de nucleación en la formación de óxidos.

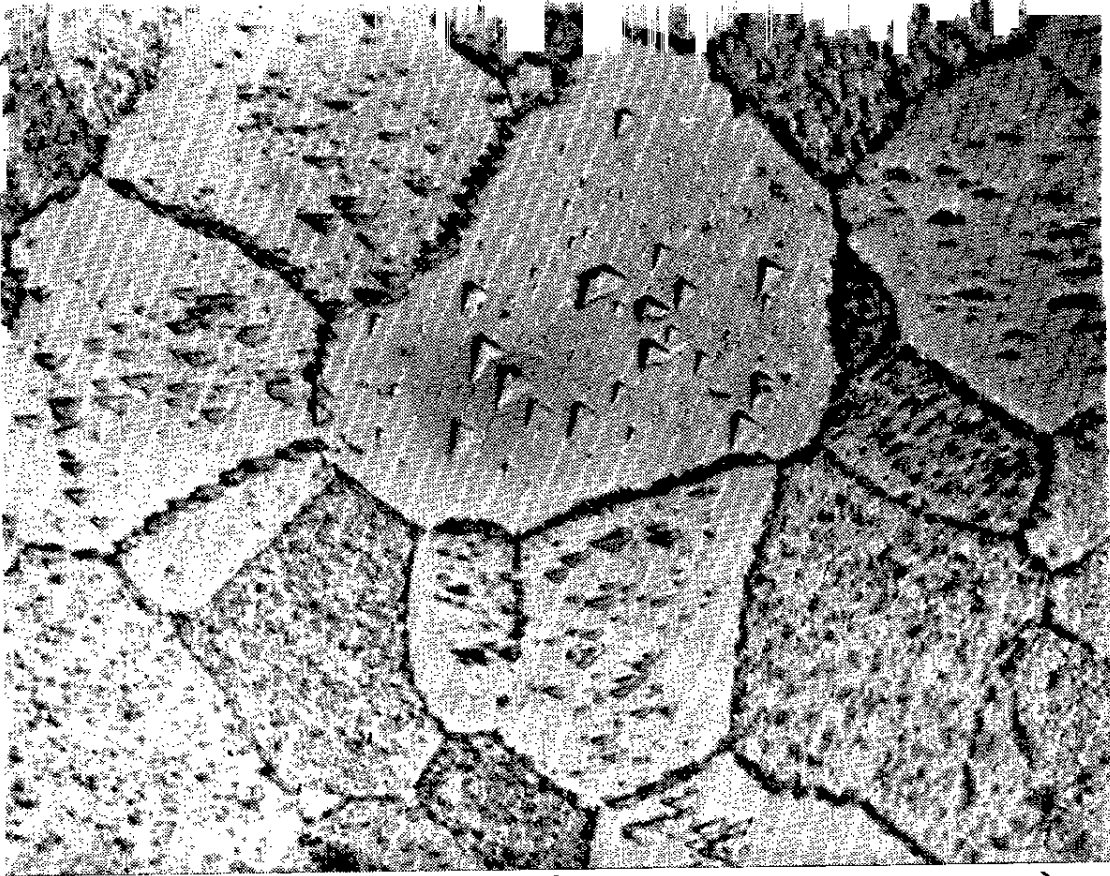
R E F E R E N C I A S

- (1) Mer. Ind. 79 (2) (1951) 23.

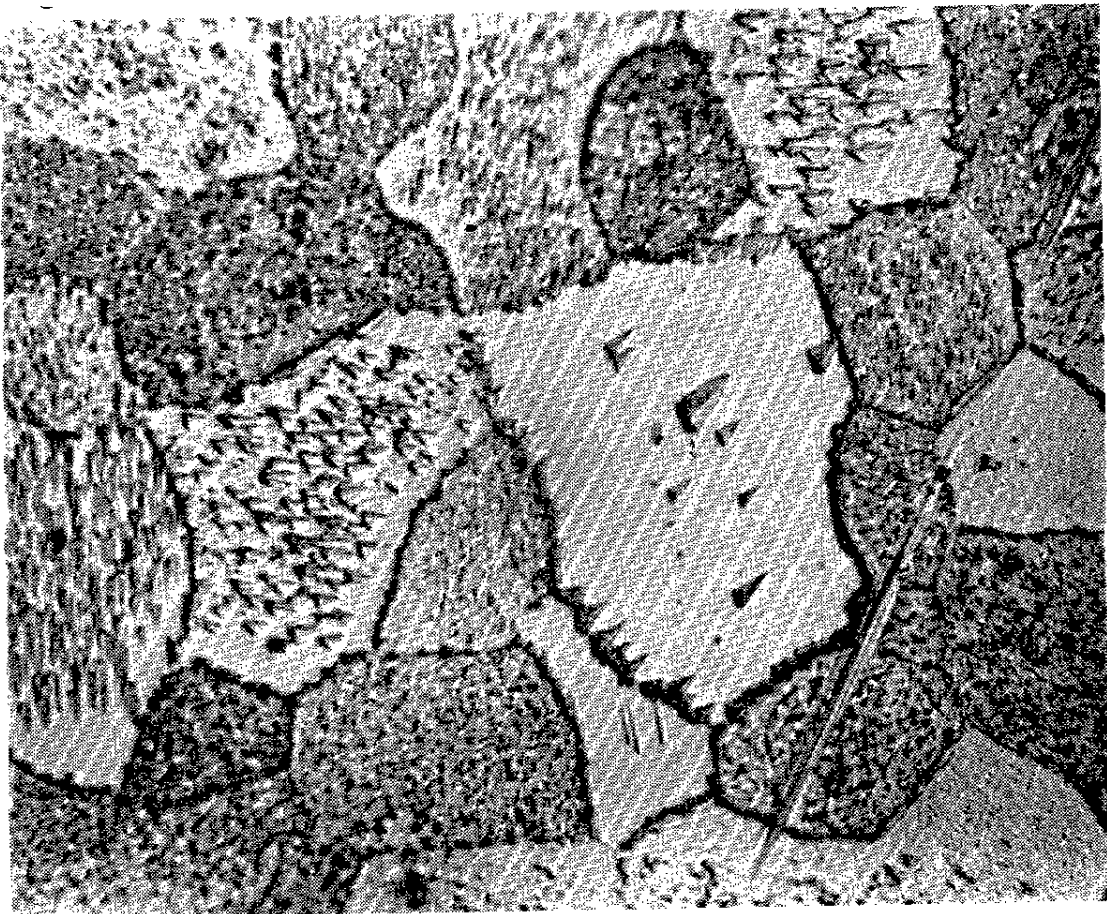


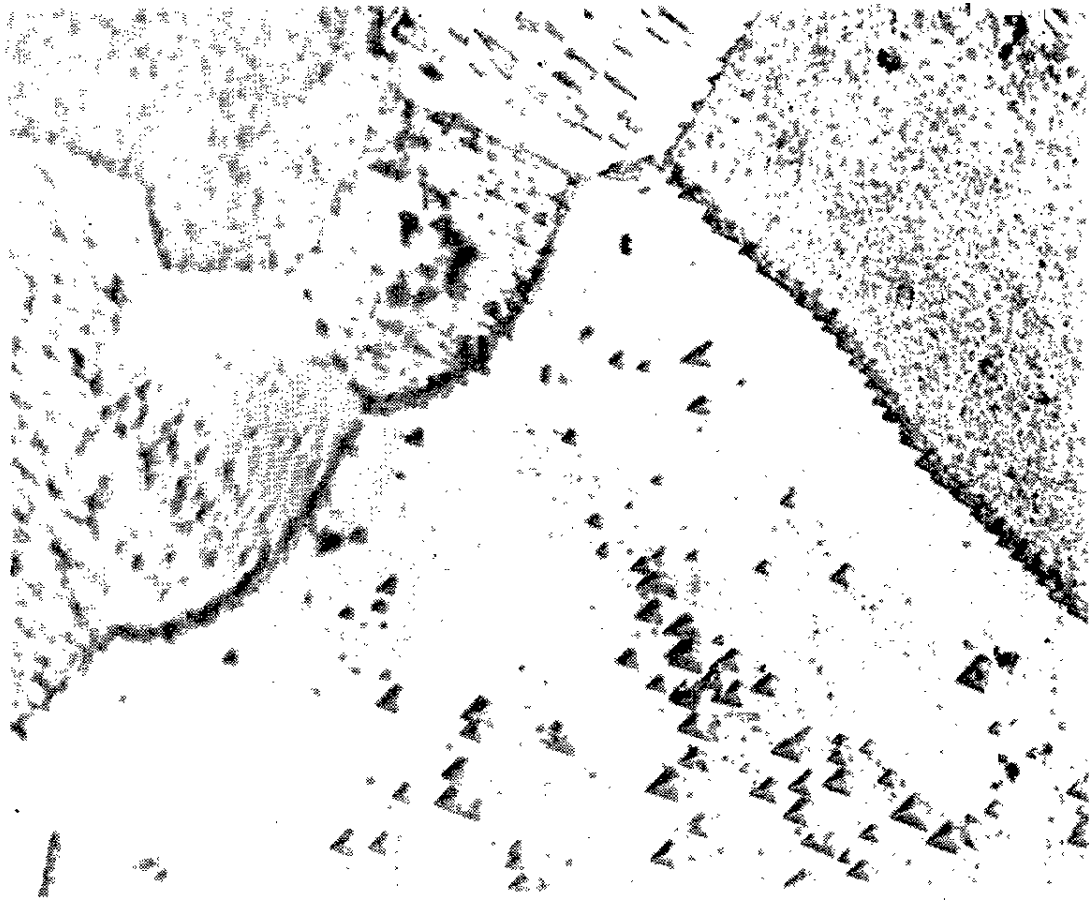
FOTOMICROGRAFIAS 1 y 2.—Figuras de corrosión en Sn puestas en evidencia por ataque electroquímico. Obsérvese los detalles del borde de grano, formado por figuras de corrosión. (150X).



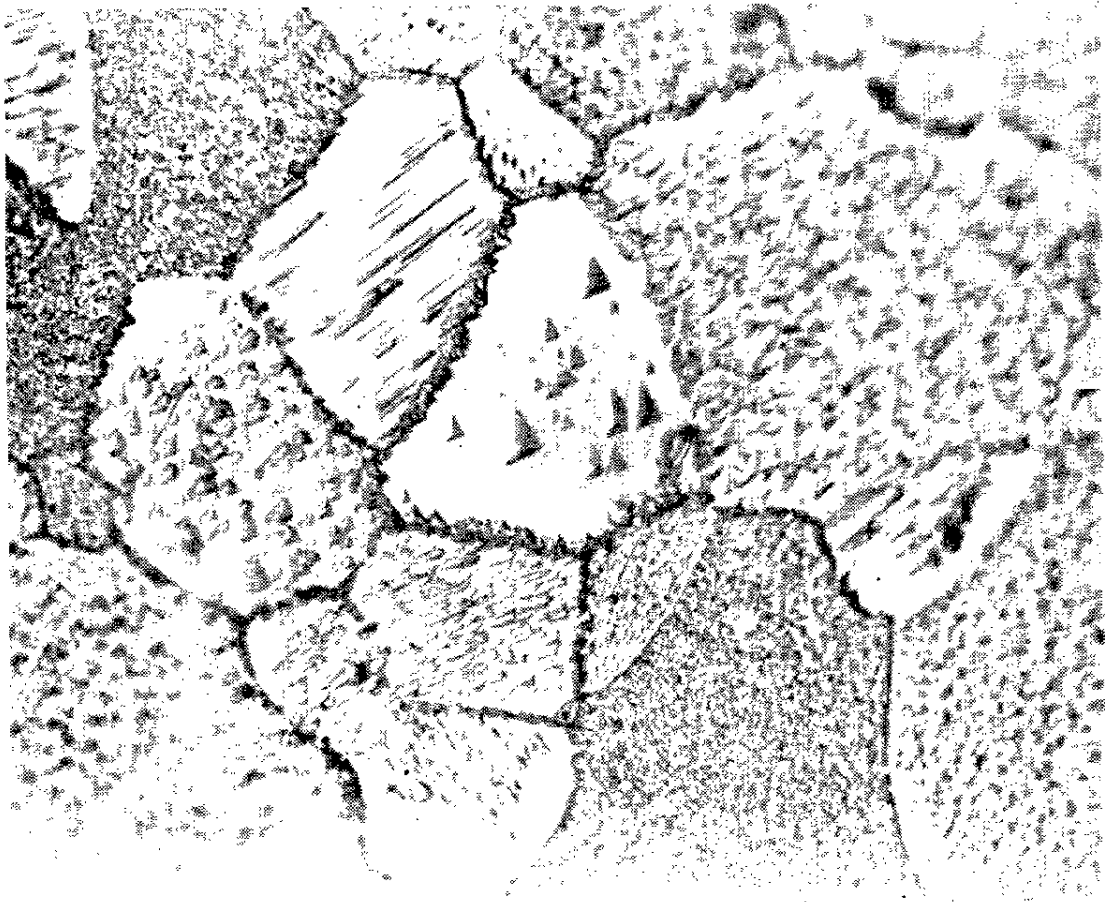


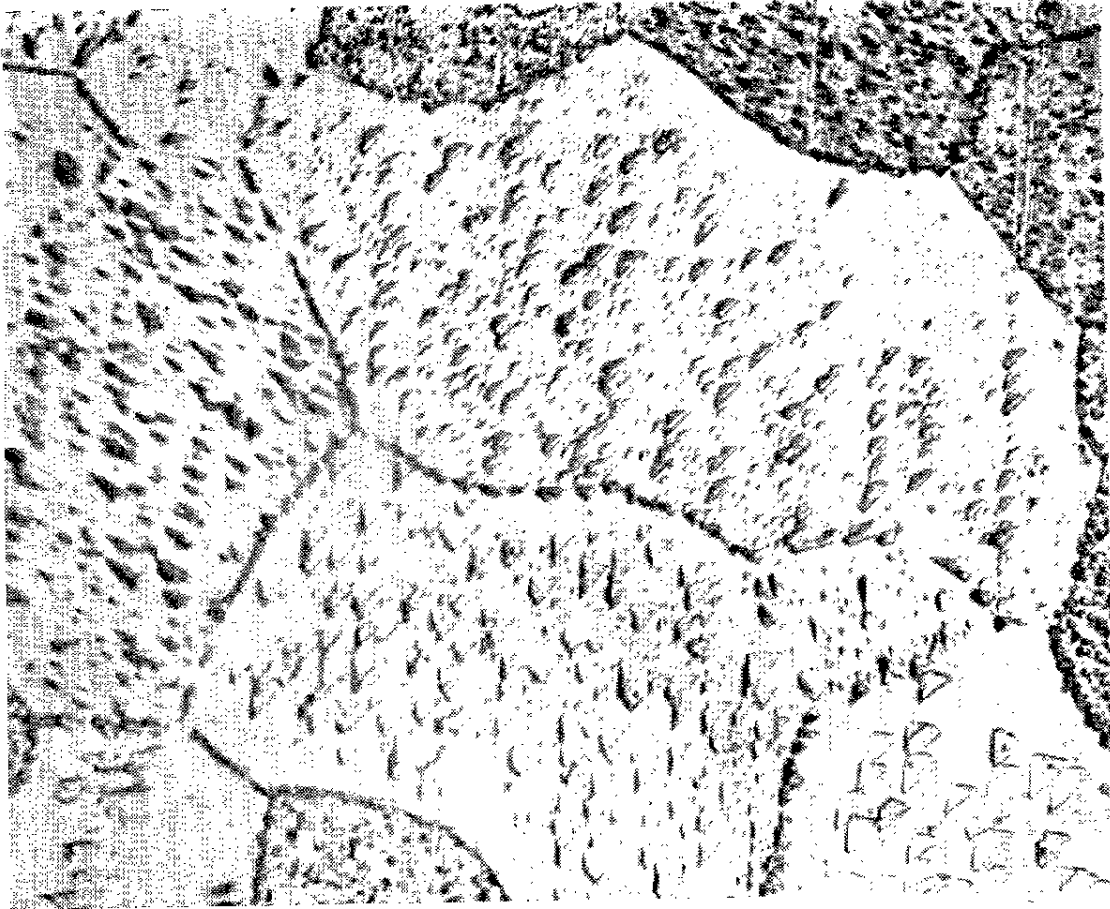
FOTOMICROGRAFIAS 3 y 4.—Figuras de corrosión en Sn puestas en evidencia por ataque electroquímico. Obsérvese los detalles del borde de grano, formado por figuras de corrosión. (150X).





FOTOMICROGRAFIAS 5 y 6.—Figuras de corrosión en Sn puestas en evidencia por ataque electroquímico. Obsérvese los detalles del borde de grano, formado por figuras de corrosión. (150X).

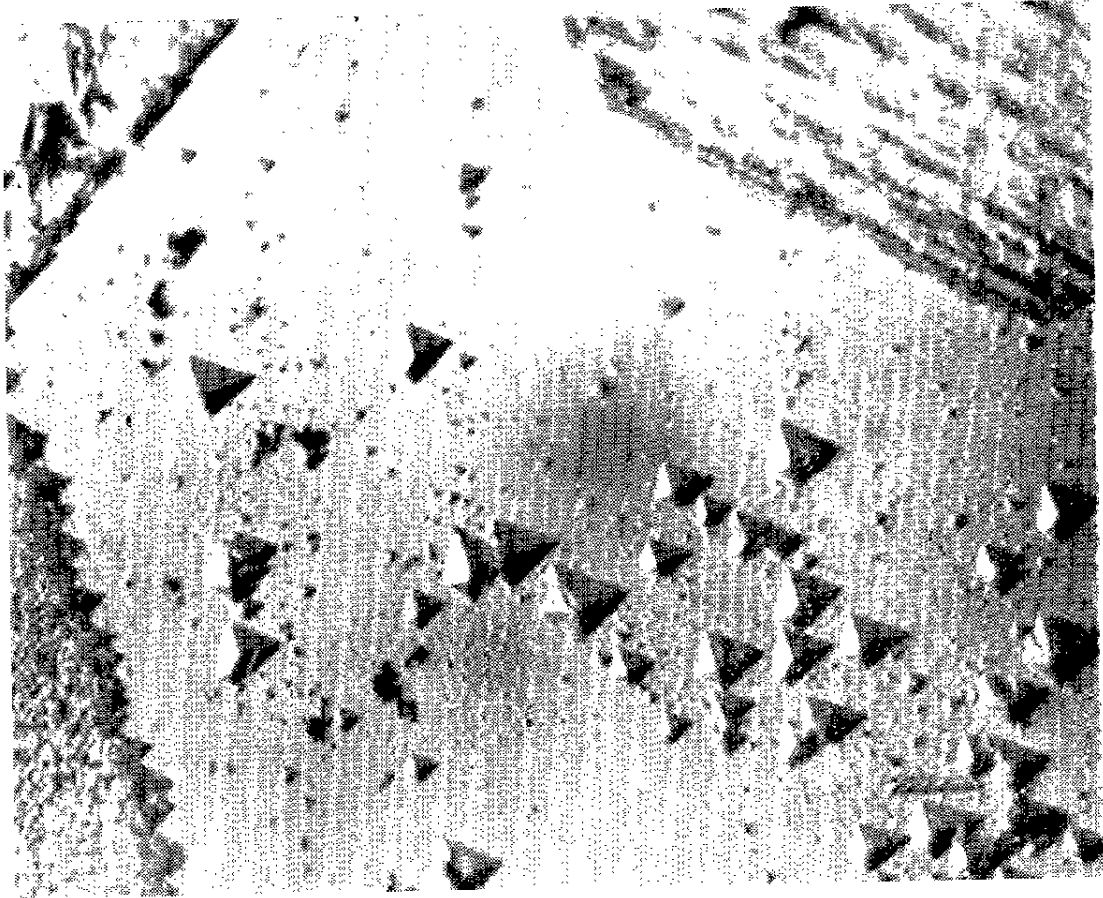




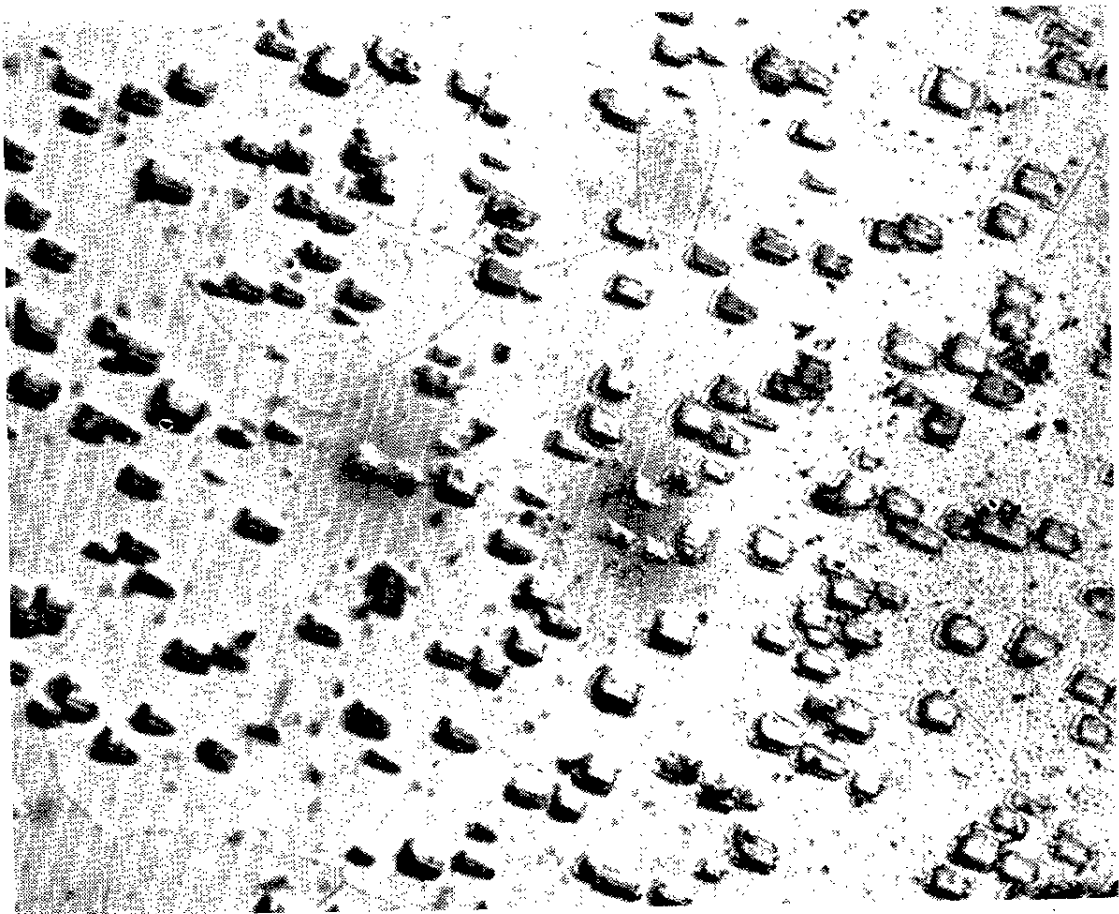
FOTOMICROGRAFIA 7.—Figuras de corrosión en Sn puestas en evidencia por ataque electroquímico. Obsérvese los detalles del borde de grano, formado por figuras de corrosión. (150X).



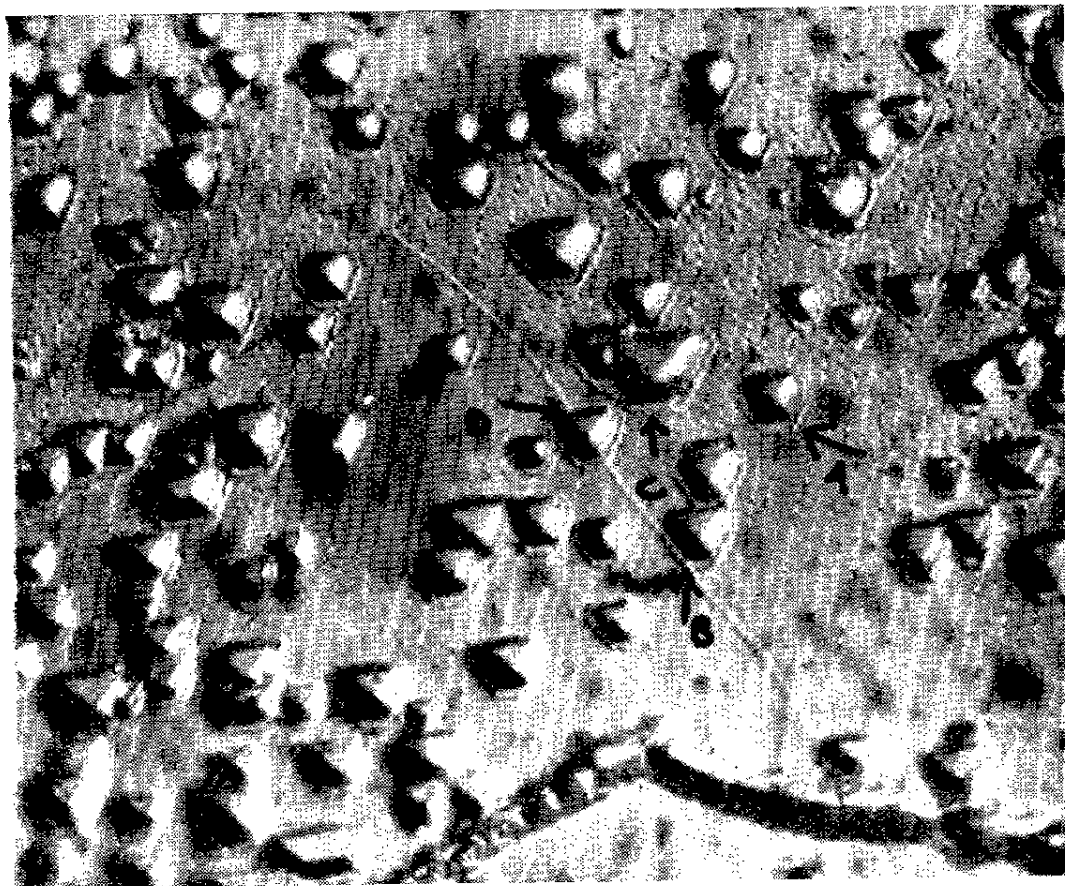
FOTOMICROGRAFIA 8.—Figuras de corrosión en un grano, cuyo plano cristalográfico es el (001). (150X).



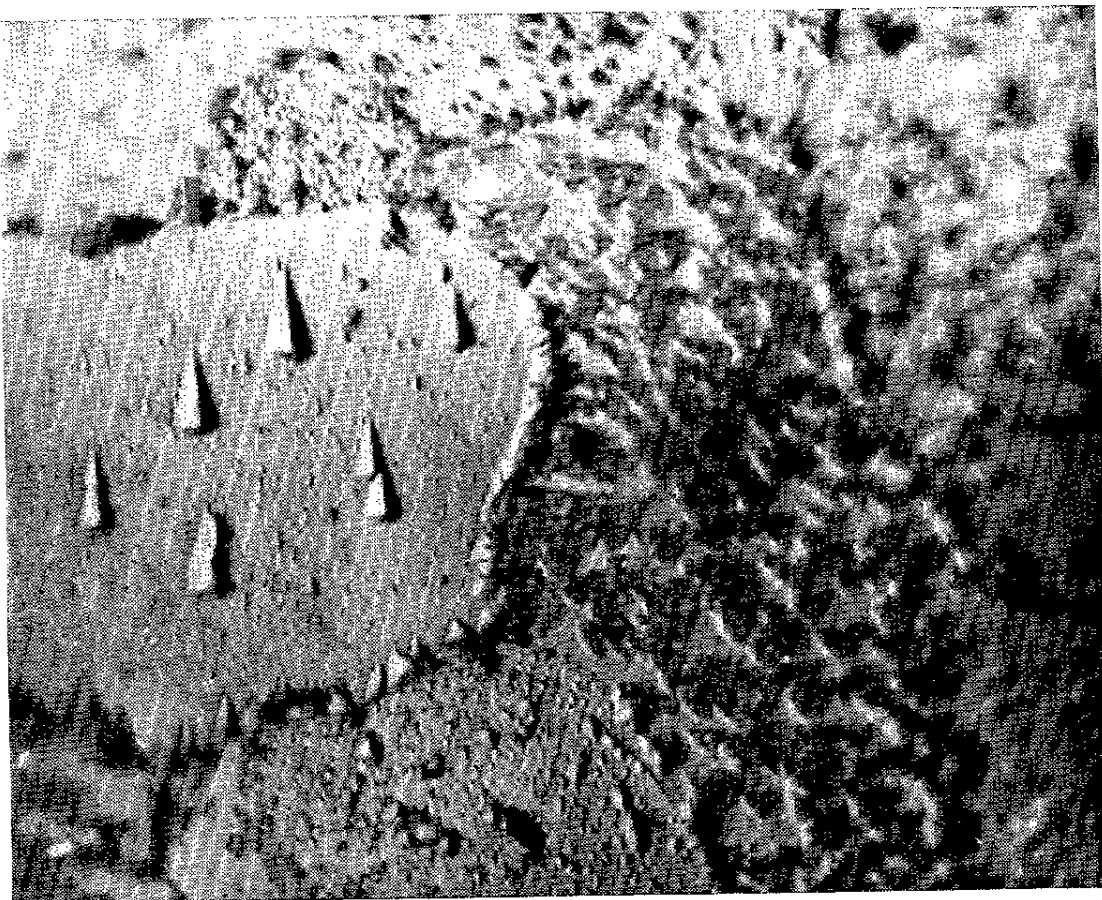
FOTOMICROGRAFIA 9.—Figuras de corrosión en un plano (110).



FOTOMICROGRAFIA 10.—Figuras de corrosión en un plano (100) ó (010).



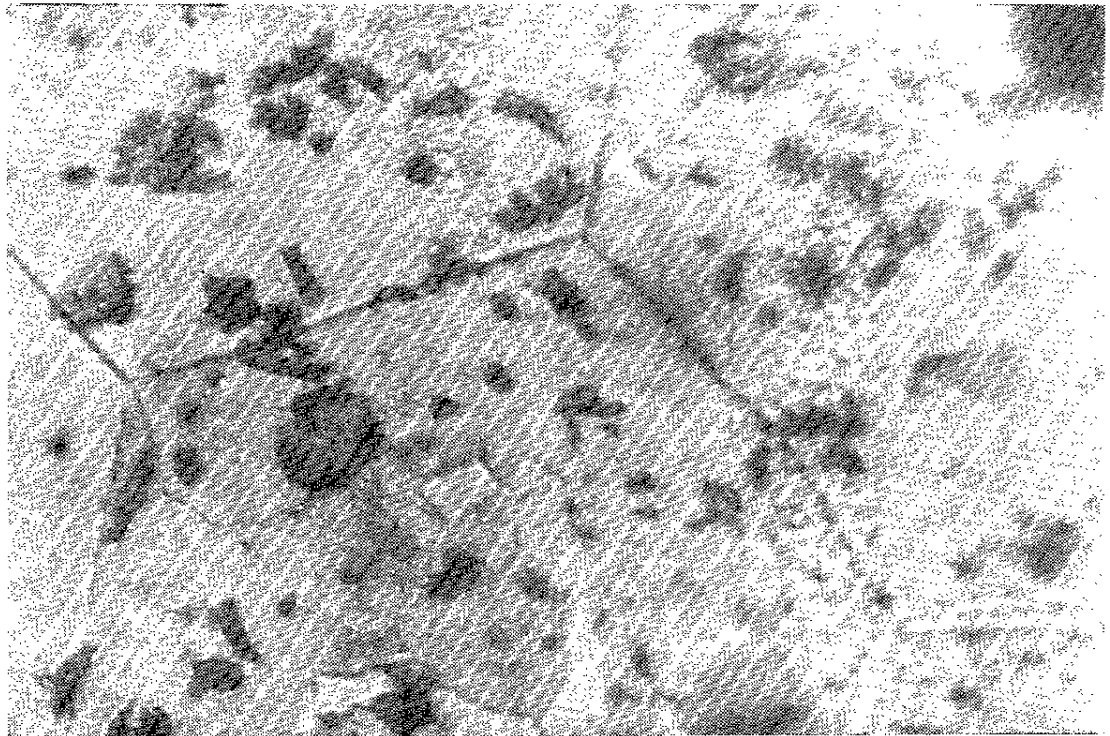
FOTOMICROGRAFIA 11.—Figuras de corrosión en un plano (112). (350X).



FOTOMICROGRAFIA 12.—Figuras de corrosión en un plano (111). (350X).

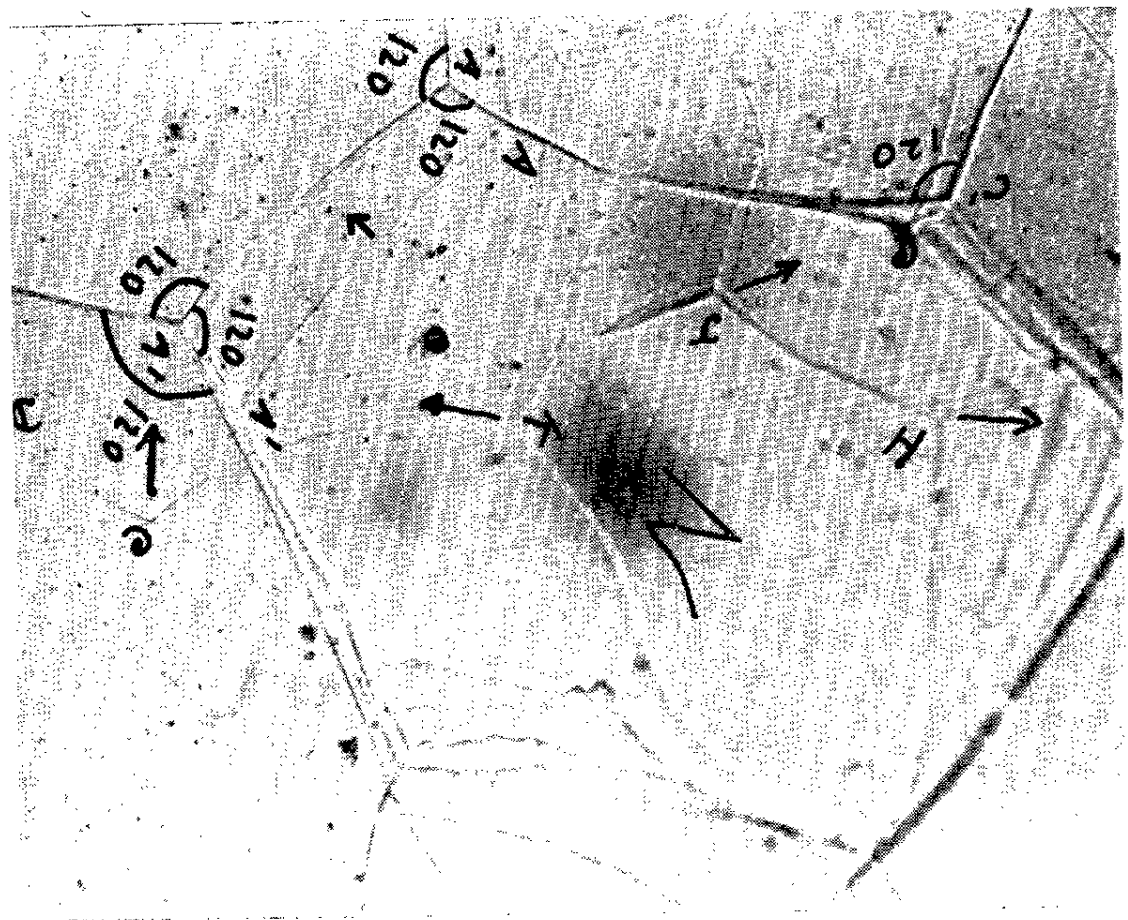


FOTOMICROGRAFIA 13.—Conjunción de tres granos con distinta orientación cristalográfica. (350X).

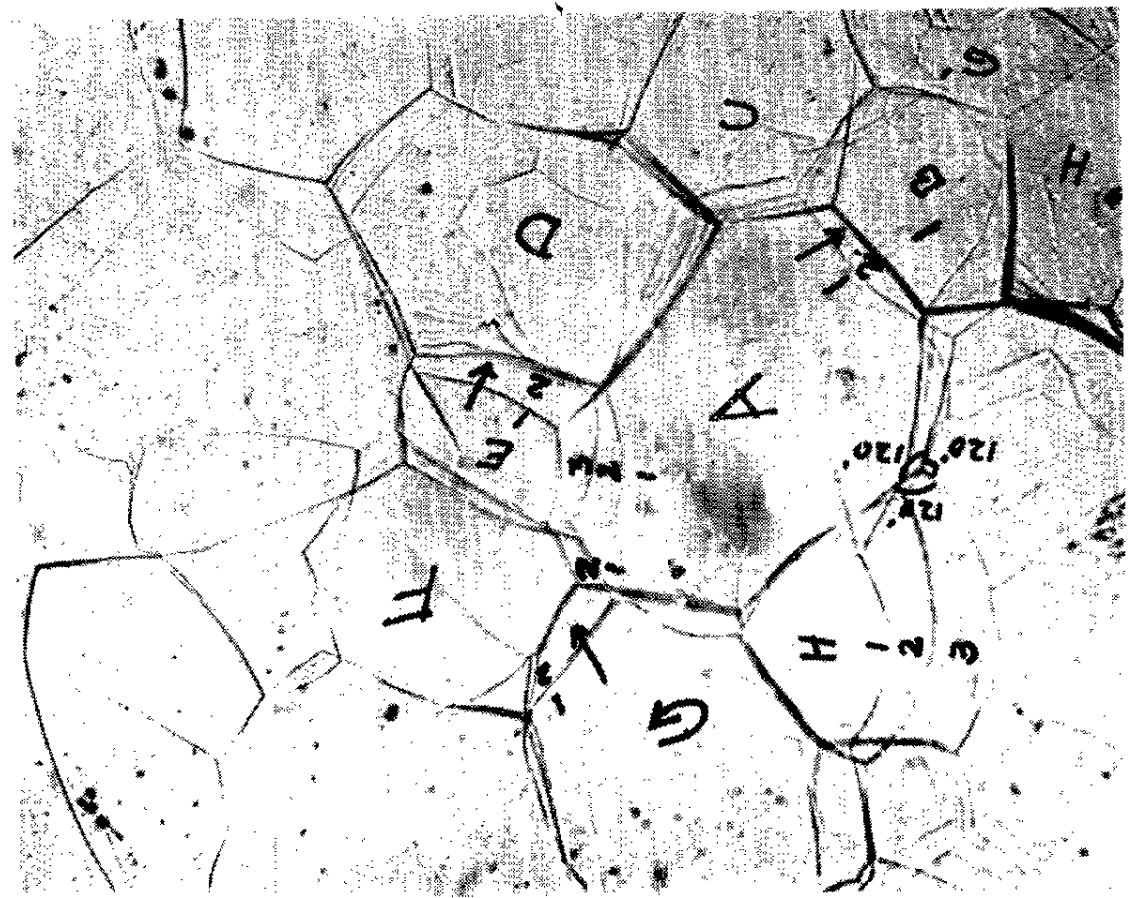


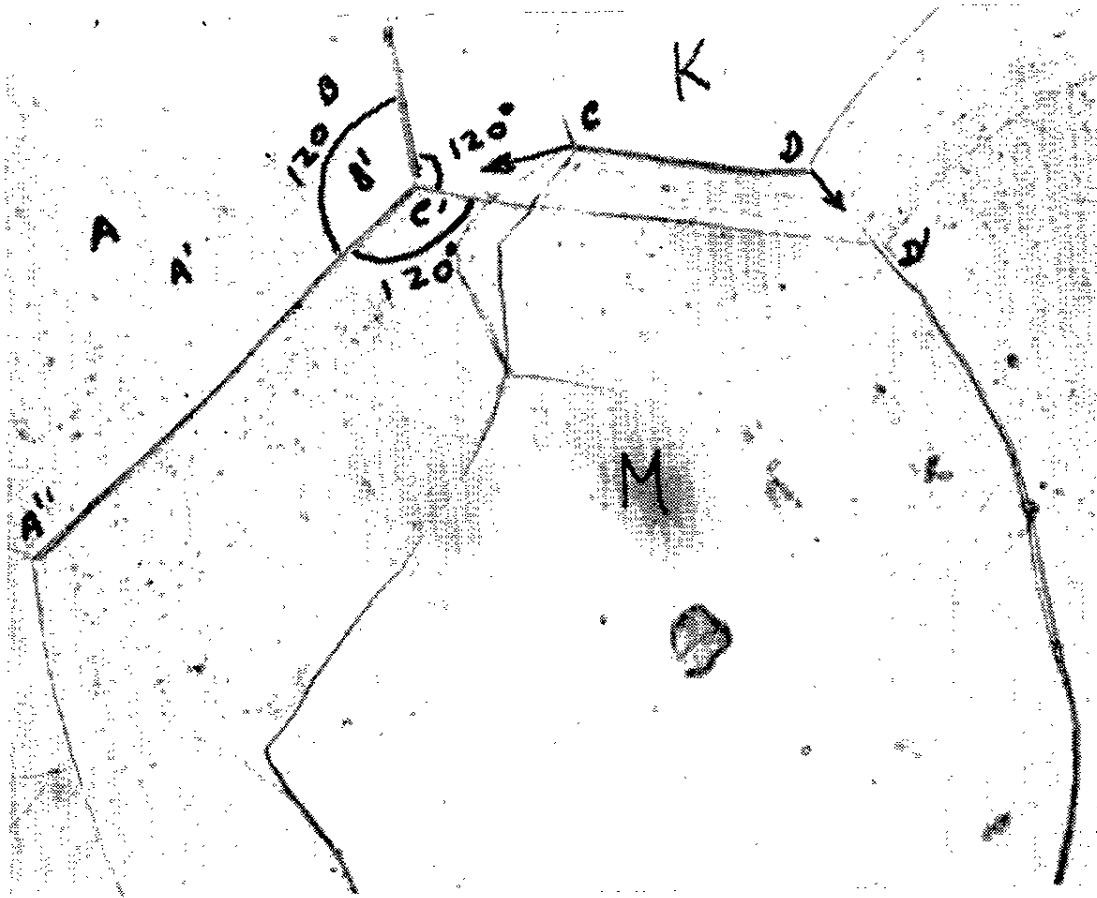
FOTOMICROGRAFIA 14.—Relación entre dislocaciones y formación de óxido.

FOTOMICROGRAFIA 16.—Crecimiento de grano, hasta que sus límites forman ángulos de 120° con los límites de sus granos vecinos.



FOTOMICROGRAFIA 15.—Crecimiento de grano, puesto en evidencia por ataque térmico.

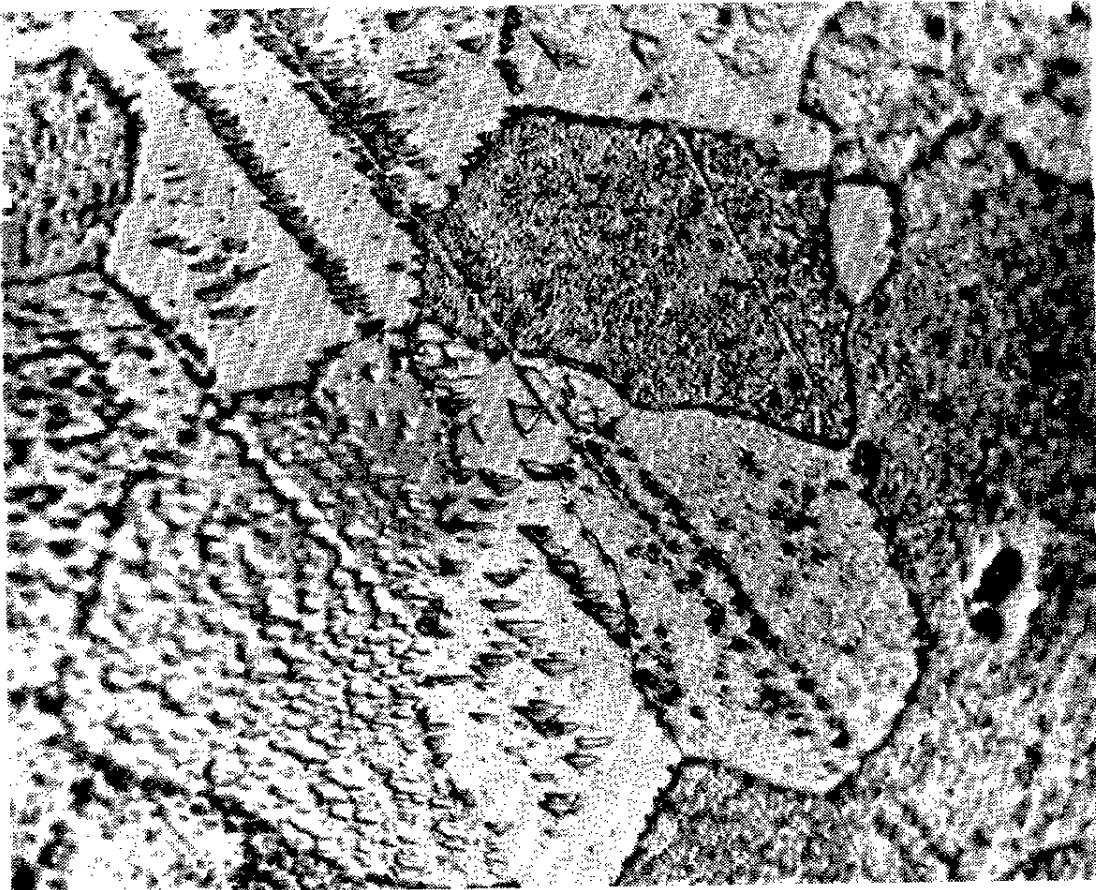




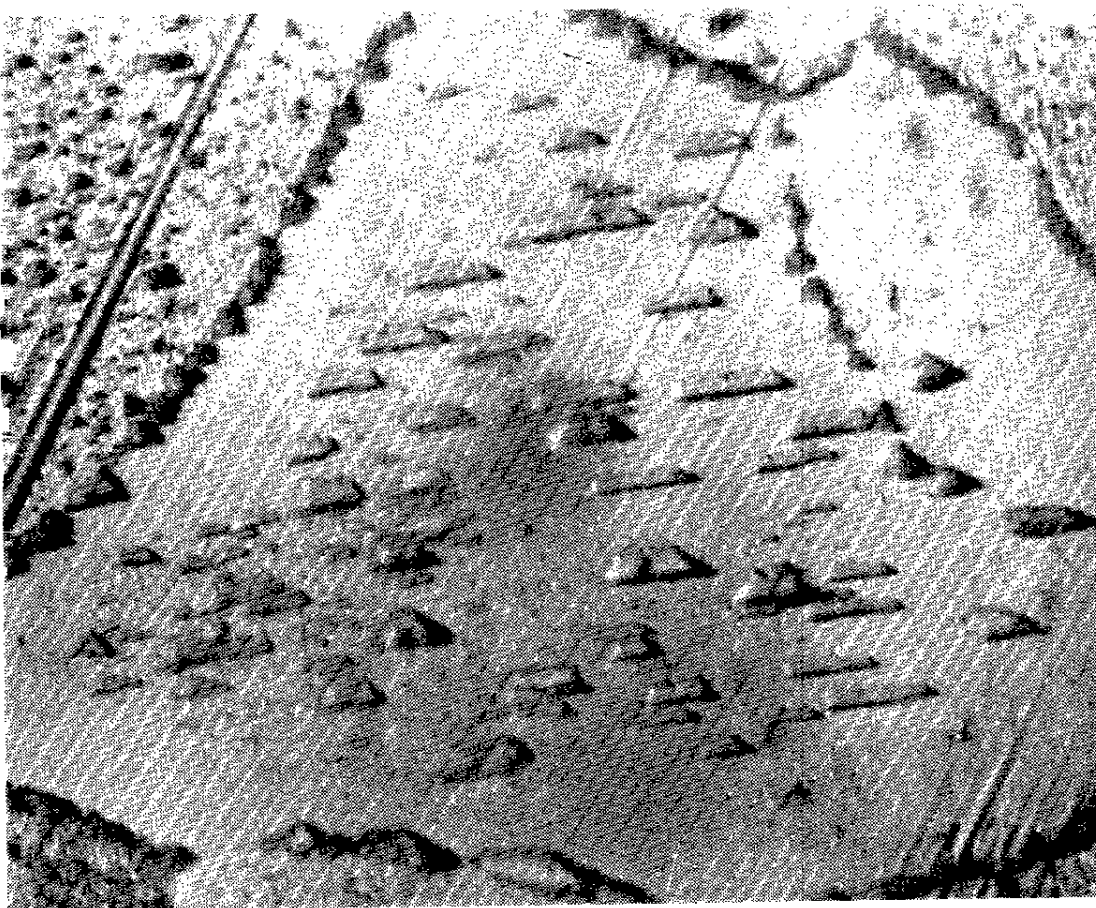
FOTOMICROGRAFIA 17.—Grano K, creciendo a expensas de otro M.



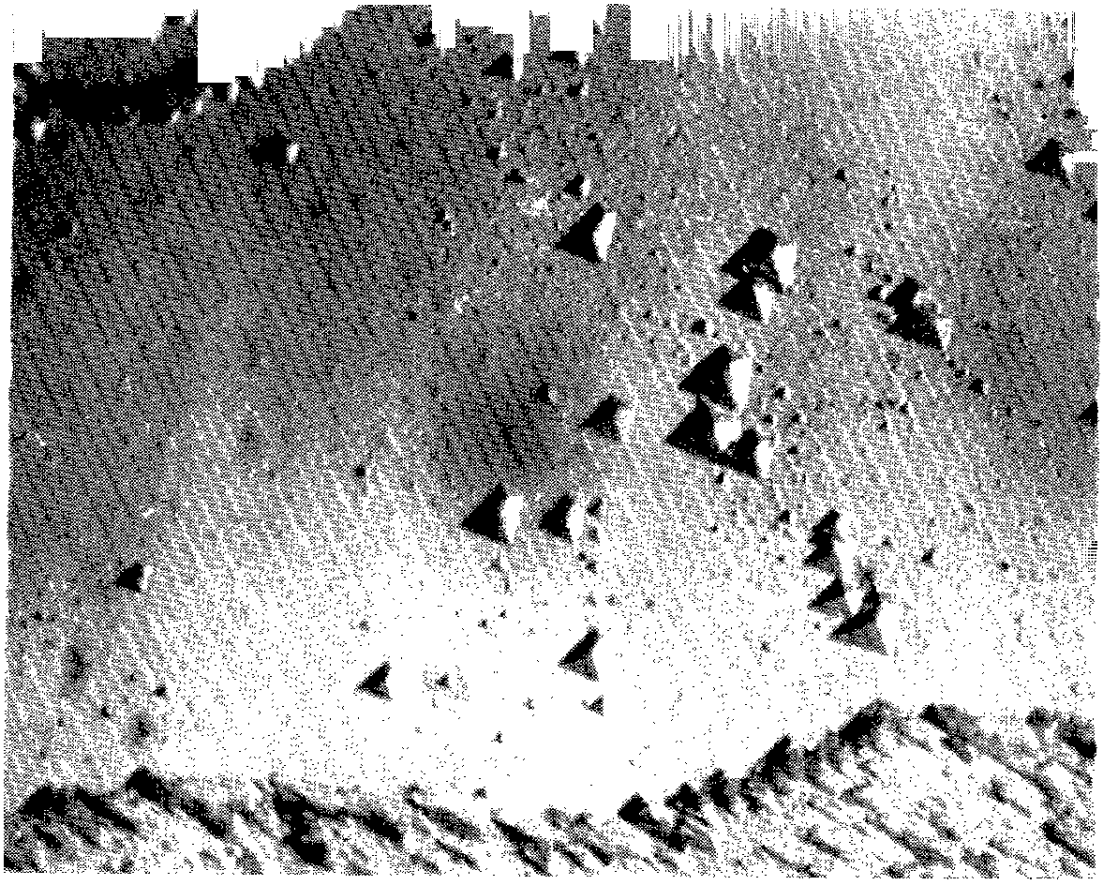
FOTOMICROGRAMIA 18.—Crecimiento de grano. Observe los antiguos límites de grano



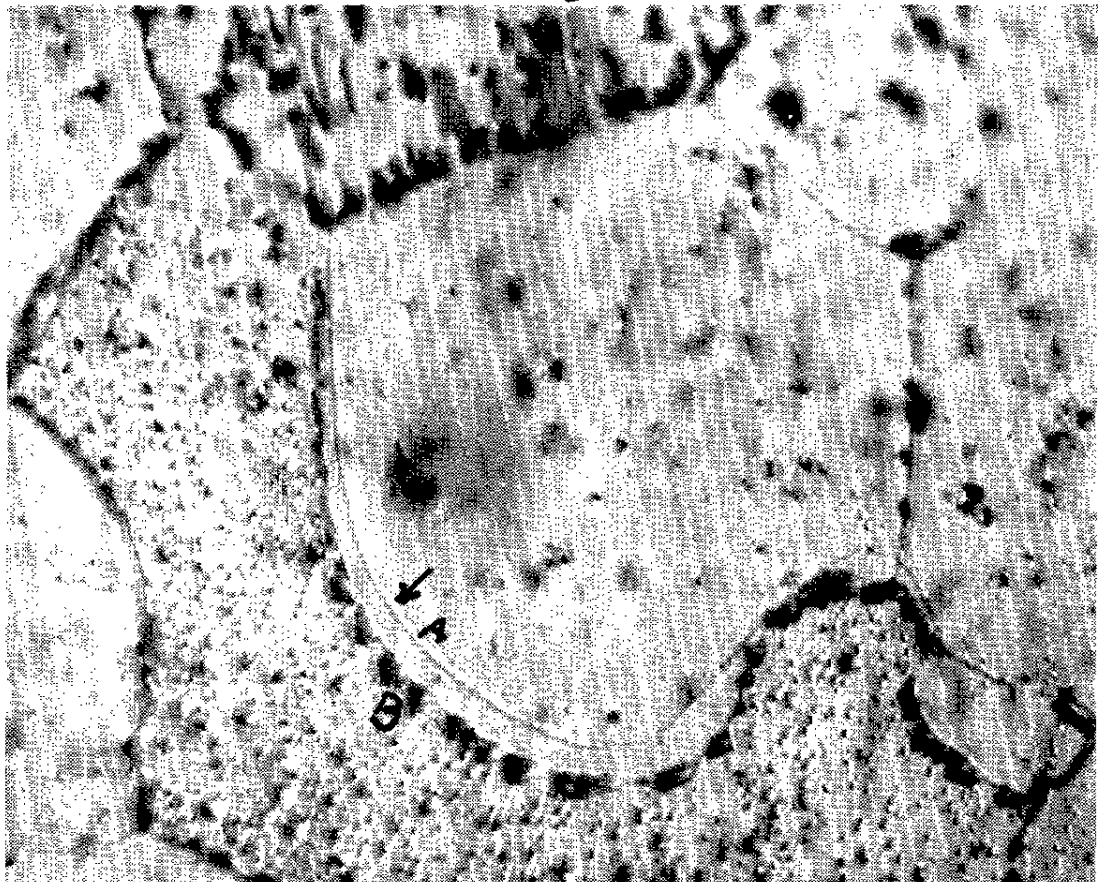
FOTOMICROGRAFIA. 19.—Figuras de corrosión alineadas, siguiendo las líneas de deslizamiento.



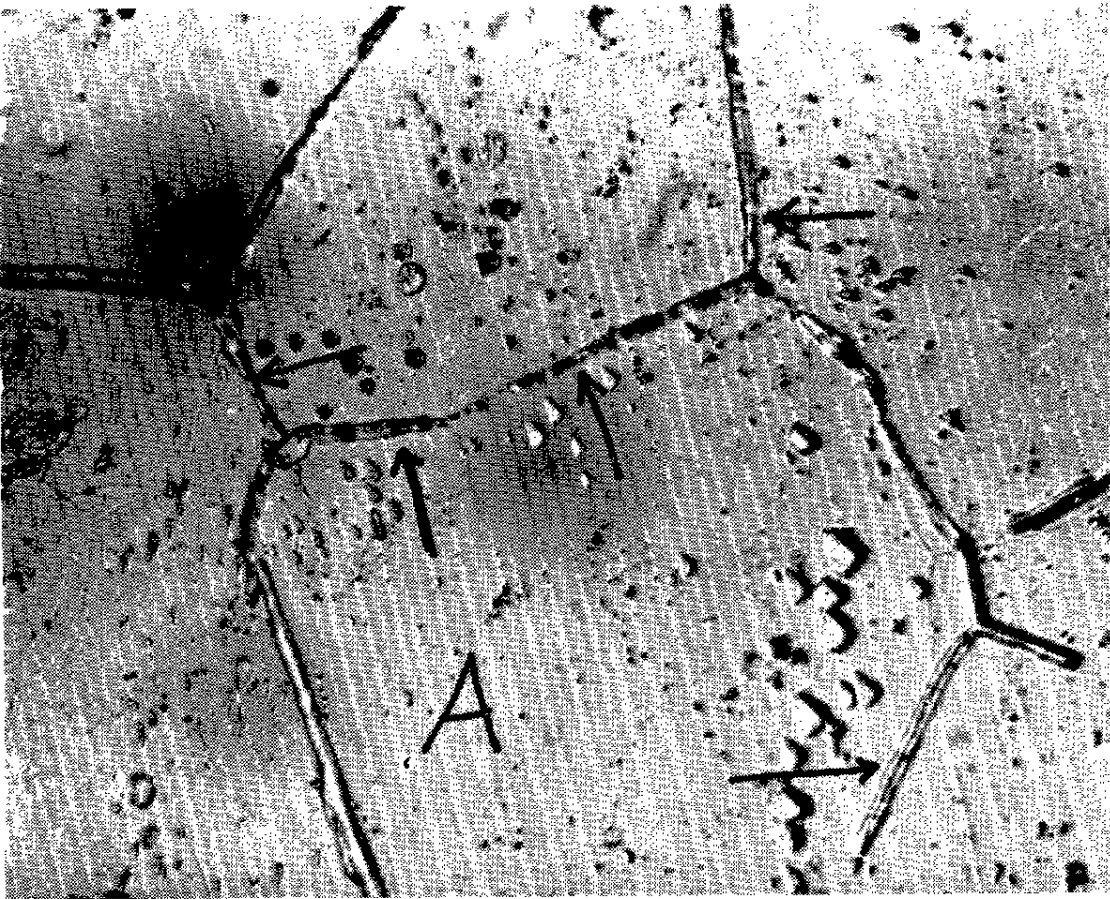
FOTOMICROGRAFIA 20.—Figuras de corrosión en borde de grano y en su interior.



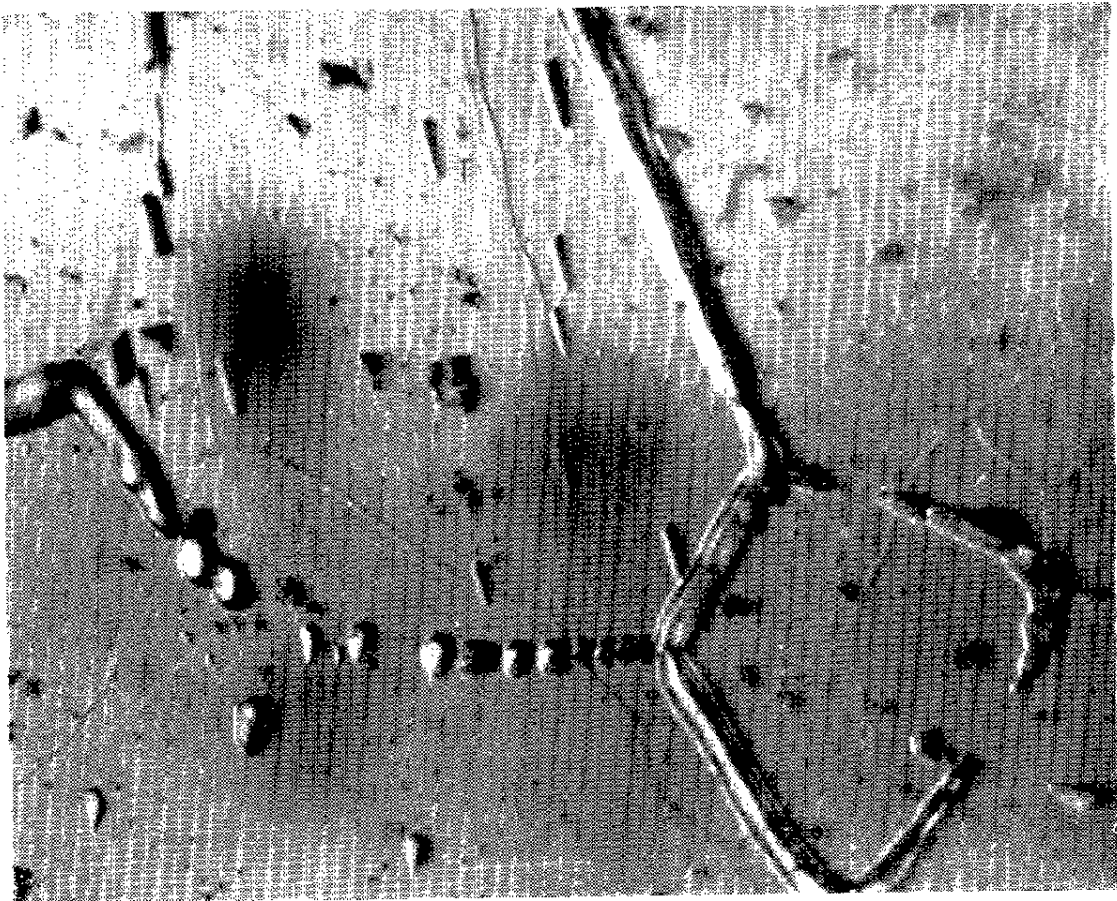
FOTOMICROGRAFIA 21.—Figuras de corrosión en borde de grano y su interior.



FOTOMICROGRAFIA 22.—Crecimiento de grano puesto en evidencia por medio de figuras de corrosión.



FOTOMICROGRAFIA 23.—Apilamiento de dislocaciones en el borde de grano.



FOTOMICROGRAFIA 24.—Crecimiento de un grano, puesto en evidencia por figuras de corrosión.



FOTOMICROGRAFIA 25. -Interacción entre dislocaciones decoradas y límites de grano.