

# CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PROBETAS DE ALEACIONES Zn-Sn SOLIDIFICADAS DIRECCIONALMENTE EN FORMA HORIZONTAL

## ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Zn-Sn ALLOYS HORIZONTALLY DIRECTIONALLY SOLIDIFIED

C. M. Méndez<sup>2</sup>, V. Scheiber<sup>2</sup>, M. Parra<sup>2</sup>, A. Roman<sup>2</sup>, R. Rozicki<sup>2</sup>, A.E. Ares<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> CONICET.

<sup>2</sup> Instituto de Materiales de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.

Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

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

*Recibido: 15/12/12 – Aprobado: 04/08/13*

En el presente trabajo se realizó el análisis de la resistencia a la corrosión de probetas de aleaciones Zn-1%Sn, Zn-2%Sn y Zn-3%Sn (porcentajes en peso) y de los metales puros Zn y Sn. Las mismas fueron obtenidas mediante el método de solidificación horizontal unidireccional, con extracción calórica en ambos sentidos. De cada una de las probetas se obtuvieron electrodos de trabajo de las zonas equiaxial, columnar y con transición columnar a equiaxial (TCE), correspondientes tanto a los cortes longitudinales como transversales. Las probetas así obtenidas, fueron sometidas a desbaste mecánico hasta granulometría # 1200, con papeles de CSi, y luego se realizaron los ensayos de polarización en solución 0,5 M de ClNa, a temperatura ambiente. Para los ensayos se utilizó una celda convencional de tres electrodos, un electrodo de referencia de Calomel saturado, y como contraelectrodo se utilizó un electrodo de platino, en una celda electroquímica de vidrio Pyrex. Una vez finalizados los ensayos, se procedió al análisis superficial de las probetas. Se observó presencia de corrosión por picado, siendo más afectadas aquellas probetas que contienen un mayor porcentaje de Sn, en las cuales se presentaron pits de mayor tamaño y profundidad. Los bordes de las probetas fueron las regiones más afectadas a la corrosión por picado.

*Palabras Claves: Zinc, Estaño, resistencia a la corrosión, solidificación direccional horizontal.*

The present work was performed analyzing the corrosion resistance of Zn-1%Sn, Zn-2%Sn, Zn-3%Sn alloys (weight percentage) and Zn and Sn pures. The samples were obtained by the horizontally unidirectional solidification method, with extraction of heat in both directions. From each of the samples were obtained working electrodes in the three zones: columnar, equiaxed and columnar-to-equiaxed transition (CET), on longitudinal and transverse sections. Samples thus obtained were subjected to mechanical grinding up to 1200 granulometry with CSi paper and then subjected to polarization technique in 0.5 M NaCl solution at room temperature. For the tests was used a conventional three-electrode cell, a reference electrode saturated calomel, and was used platinum as a counter electrode, in an electrochemical cell of Pyrex glass. After the tests, an analysis of the samples surface was made. It was observed the presence of pitting corrosion, being those most affected samples containing higher percentage of tin, in which pits are larger in size and depth. The edges of the samples were the most affected regions to pitting corrosion.

*Keywords: Zinc, Tin, Corrosion Resistance, horizontal directional solidification.*

## I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones Zinc – Estaño son ampliamente utilizadas en aplicaciones automotrices y marinas, en reemplazo de aquellas fabricadas por aleaciones de Al-Zn, también son prometedoras en reemplazo a soldaduras libres de Pb. <sup>(1)</sup> Por ello es importante el estudio de su susceptibilidad a la corrosión en ambientes agresivos tales como soluciones de cloruros, similares a los que encuentran expuestos.

En la obtención de las aleaciones, los parámetros involucrados en la solidificación, además del tipo y concentración de los componentes, presentan una gran influencia en las propiedades resultantes de las mismas.

La predicción de las estructuras formadas durante la solidificación es de gran interés para la evaluación y el diseño de las propiedades mecánicas de las fundiciones y su resistencia a los daños por corrosión <sup>(1-2)</sup>.

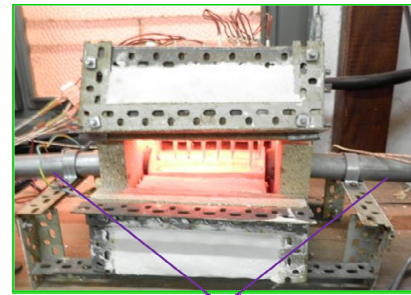
K. Pietrzak *et al* <sup>(1)</sup> han estudiado las aleaciones base Estaño con 4,5 % (p/p), 9% (p/p) y 13,5 % (p/p) de Zinc, y el efecto de agregado de este soluto en la resistencia a la corrosión de las mismas, y las han comparado con aleaciones de Pb-Sn y aleaciones ternarias de Al-Cu-Sn.

Teniendo en cuenta lo mencionado, el presente trabajo de investigación se realizó con el objetivo de evaluar el efecto del tipo de estructura obtenida durante la solidificación de aleaciones Zn-Sn, la composición de las mismas y la orientación del electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia (longitudinal ó transversal) en su susceptibilidad a la corrosión y en comparación al comportamiento electroquímico de los respectivos metales puros.

## II. METODOLOGÍA

Para el análisis de la resistencia a la corrosión, se solidificaron probetas de Zn-3%Sn, Zn-2%Sn y Zn 1%Sn; así como los metales puros, Zn y Sn. Para ello, los metales mencionados se fundieron en moldes de grafito en una mufla, y luego se solidificaron unidireccionalmente en moldes de arcilla en un horno horizontal con extracción calórica en dos sentidos opuestos simultáneamente como el mostrado en la Figura 1. Posteriormente, las probetas obtenidas se desbastaron utilizando papeles de CSi de granulometría desde #60 a #1500.

La macroestructura de las probetas fue revelada por exposición de las mismas a solución de HCl 36.5 % durante 10 a 30 segundos, a temperatura ambiente (25 °C). De esta manera fue posible identificar en cada una de ellas, a través de observación visual y microscopía óptica, una zona columnar, con granos de mayor tamaño y alargado, una zona de TCE (con la presencia de granos columnares y equiaxiales) y una zona equiaxial, con granos redondos y de tamaño pequeño como se muestra en la figura 2.



**Sistemas de Extracción Calórica en dos Direcciones**

Figura 1. Sistema de solidificación direccional horizontal

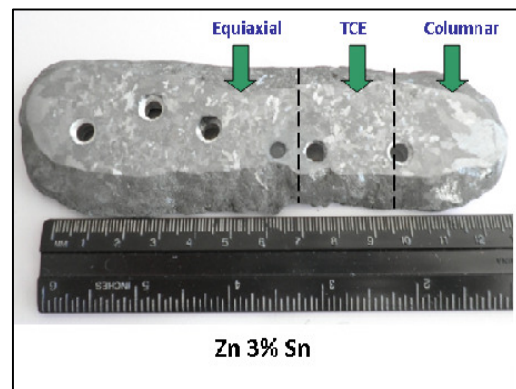


Figura 2. Probeta Obtenida en la que se pueden observar los tres tipos de estructuras de granos.

De cada una de las probetas se obtuvieron muestras de las zonas equiaxial, columnar y con transición columnar-equiaxial, seccionándolas en sentido longitudinal y transversal como se muestra en la figura 3, las cuales fueron desbastadas utilizando papeles de CSi de granulometría desde 240 hasta 1500 para obtener los electrodos de trabajo.

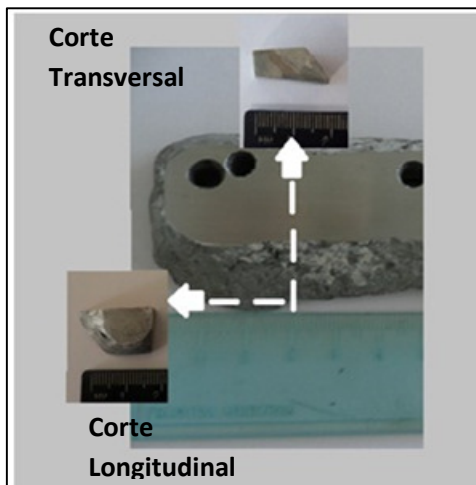


Figura 3. Obtención de electrodos de trabajo a partir de seccionamiento longitudinal y transversal de la probeta.

Para la realización de las curvas potenciodinámicas cíclicas, se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos<sup>(3)</sup> de vidrio Pyrex® (ASTM G-5), con un electrodo de referencia de Calomel saturado, y como contra electrodo se utilizó una lámina de platino (Figura 4). Los ensayos se realizaron en solución deareada de ClNa al 3%, pH 5, a temperatura ambiente (25°C). Se utilizó un potenciostato modelo M7 L.Y.P. Electrónica Argentina®.

Los ensayos se realizaron posicionando los electrodos de trabajo se longitudinalmente y transversalmente como se indica en la figura 4.



Figura.4. Celda Electroquímica de tres electrodos. Detalle del posicionamiento del electrodo de trabajo: (a) posición longitudinal. (b) posición transversal

### III. RESULTADOS Y DISCUSION

#### Curvas Potenciodinámicas

Los ensayos se realizaron con un barrido del potencial eléctrico que inició a 100 mV por debajo del potencial de circuito abierto determinado con anterioridad para cada electrodo de trabajo, a una velocidad de 0,16mV/s, iniciando la curva con un barrido en el sentido anódico y luego invirtiéndolo hacia el sentido catódico.

Los potenciales de corrosión para las diferentes probetas se observan en las graficas obtenidas, así, para el Estaño (Figuras 5 (a) y (b)), la estructura TCE presentó en ambos cortes potenciales mas catódicos. Se observaron además diferencias en cuanto a los potenciales de corrosión de la estructura equiaxial en cada corte. Así, para el corte longitudinal se midió un potencial de corrosión de -494 mV y para el corte transversal un valor de -518 mV. Lo cual indica que para esta estructura, el corte transversal presenta características más desfavorables frente a la corrosión.

Para el Zinc puro (Figuras 6 (a) y (b)), no se obtuvo correlación alguna entre las estructuras y la orientación de los electrodos de trabajo estudiados.

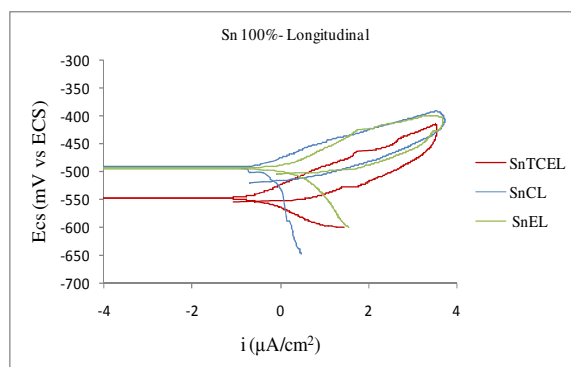


Figura. 5. a. Curvas potenciodinámicas cíclicas correspondientes a Sn 100%, corte longitudinal.

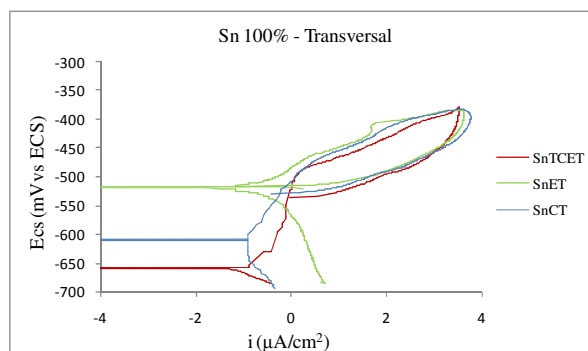


Figura. 5. b. Curvas potenciodinámicas cíclicas correspondientes a Sn 100%, corte transversal.

Se analizaron las curvas correspondientes a las aleaciones de Zinc con 1, 2 y 3 % de Estaño. De acuerdo a las Figuras 7 (a) y (b) los potenciales de corrosión comparados para cada estructura (columnar, equiaxial y TCE), en una misma aleación, se mantuvieron valores similares en ambos cortes. Las variaciones observadas en este sentido se encontraron dentro del error experimental ( $\pm 30$  mV). Por lo que, para las aleaciones, la orientación del electrodo de trabajo no influyó sobre su susceptibilidad a la corrosión

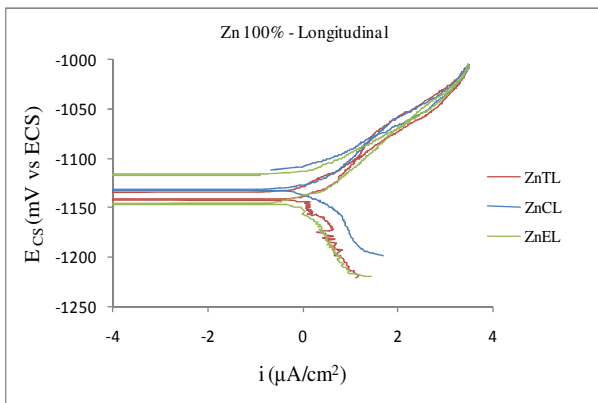


Figura. 6. a. Curvas potenciodinámicas cíclicas Zn 100%, corte longitudinal.

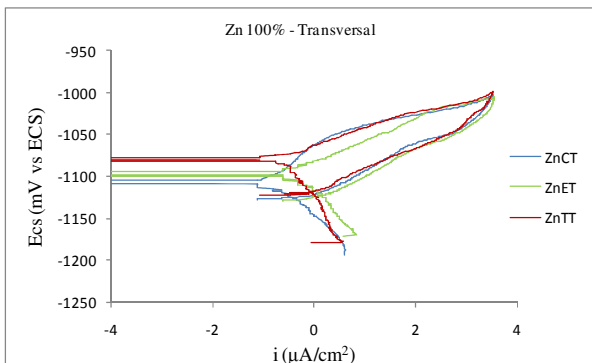


Figura. 6. b. Curvas potenciodinámicas cíclicas Zn 100%, corte transversal.

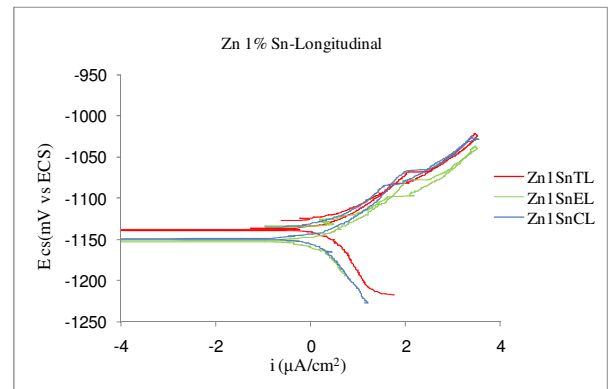


Figura. 7. a. Curvas potenciodinámicas cíclicas correspondientes a Zn 1% Sn, corte longitudinal.

La Figura 8 corresponde a la superposición de curvas potenciodinámicas cíclicas obtenidas para las probetas de las aleaciones y de los metales puros. Como era de esperar, se observó que la curva correspondiente al Sn presenta un potencial de corrosión más noble, de -454 mV vs. ECS mientras que el Zinc, presentó un potencial de corrosión de -1130 mV.

El potencial de corrosión de las aleaciones base Zinc analizadas sólo presentó un cambio significativo hacia valores más nobles para 3%Sn, presentando en este caso, potenciales de corrosión de: -1055 mV, -1140 mV y -1150mV para Zn-3%Sn, Zn-2%Sn y Zn 1%Sn, respectivamente. Este comportamiento puede deberse a la baja concentración de Estaño en las aleaciones, por lo cual el potencial de corrosión prácticamente no se ve afectado. Los potenciales para el Zn puro y las aleaciones de 1% y 2% se encuentran dentro del error experimental de medida ( $\pm 30$  mV).

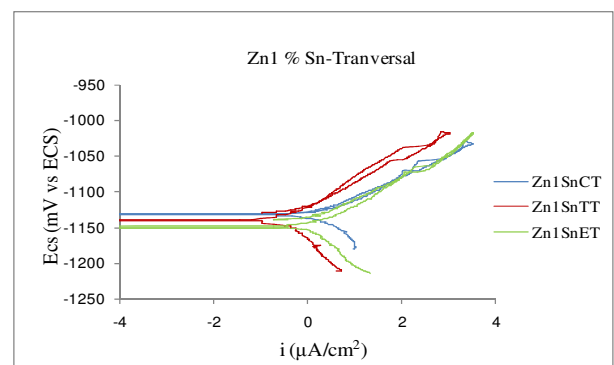


Figura. 7. b. Curvas potenciodinámicas cíclicas Zn 100% corte transversal.

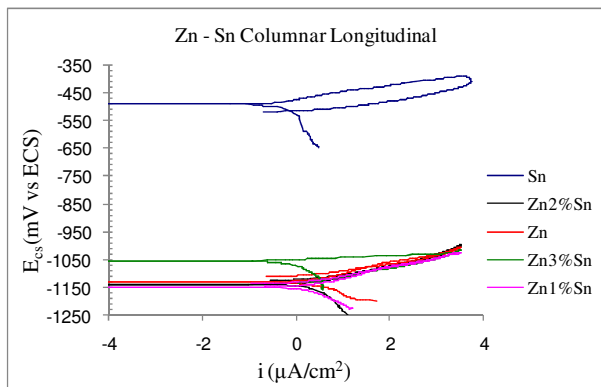


Figura. 8 Curvas potenciodinámicas cíclicas Superposición de curvas de aleaciones y metales puros, estructura columnar corte longitudinal.

Se determinaron las velocidades de corrosión de cada una de las probetas en las distintas estructuras y en ambos cortes, mediante el método de las pendientes de Tafel. Los resultados que se recogen en la tabla 1 muestran que las velocidades de corrosión para el Estaño son siempre menores a las de Zinc puro y las aleaciones. Estas últimas, presentaron un comportamiento similar al Zinc, ya que las mayores velocidades de corrosión fueron obtenidas en la estructura TCE para el corte longitudinal, y para la estructura equiaxial en el corte transversal; en todos los casos.

Además, se encontró para el corte longitudinal columnar y longitudinal equiaxial:  $\text{Sn}100\% < \text{Zn}3\%\text{Sn} < \text{Zn}1\%\text{Sn} \cong \text{Zn}100\% \cong \text{Zn}2\%\text{Sn}$ . En las muestras restantes no se puede encontrar el mismo orden.

Tabla 1. Velocidades de corrosión para las diferentes estructuras en ambos cortes, determinadas según el método de las pendientes de Tafel

Estructura	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$									
	Zn		Zn 1%Sn		Zn 2%Sn		Zn 3%Sn		Sn	
	Long	Trans	Long	Trans	Long	Trans	Long	Trans	Long	Trans
Columnar	1,12	0,45	1,11	1,13	1,12	0,86	0,70	0,87	0,39	0,37
TCE	1,16	0,55	1,65	1,25	2,25	1,00	1,20	0,56	0,25	0,50
Equiaxial	1,11	1,49	1,09	1,58	1,54	1,20	0,86	0,90	0,91	0,29

La observación microscópica de las probetas ensayadas (Figuras 9 a 12), denotó una mayor susceptibilidad a la corrosión por picado por parte del Sn, con gran cantidad de picaduras profundas y localizadas; del orden de 10 micrómetros. Mientras que en las aleaciones y en Zinc puro, se observó que ocurre una disolución más generalizada. La aleación Zn-3%Sn presentó además, picaduras pequeñas y aisladas, las cuales se deben a la presencia de Estaño en mayor proporción que en las demás.

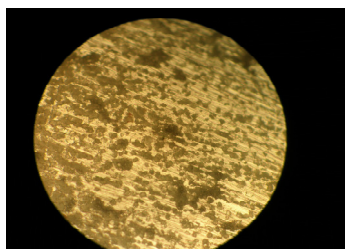


Figura. 9 Micrografía de Estaño 100% Transición Columnar Equiaxial, corte Transversal (400x)



Figura. 10 Micrografía de Zn 2% Sn Columnar, corte Transversal (400x)

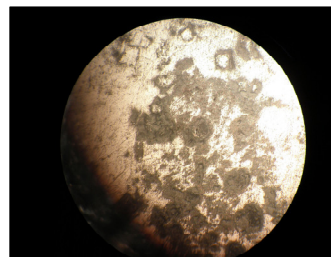
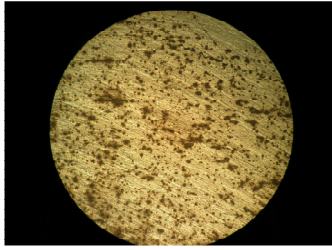


Figura.11. Micrografía de Zn3%Sn Columnar Longitudinal (400x)



*Figura. 12 Micrografía de Zinc  
100% Columnar Transversal  
(400x)*

#### **IV. CONCLUSIONES**

De las experiencias realizadas hasta el momento se concluye que el porcentaje de Estaño en las Aleaciones con Zinc, afecta al potencial de corrosión, llevándolo hacia valores más nobles. Sin embargo, las velocidades de corrosión de las mismas mantuvieron tendencias similares a las determinadas para el Zinc, permaneciendo los valores hallados para el Estaño, menores en todos los casos. En el mismo sentido, la susceptibilidad a la corrosión por picado se ve afectada, aumentando esta a mayor porcentaje de Estaño en la aleación.

Los bordes de las probetas resultaron las zonas más afectadas a la corrosión en todos los casos.

En general, no se encontraron tendencias marcadas acerca del posicionamiento del electrodo de trabajo con respecto al de referencia y los potenciales de corrosión.

#### **VI. REFERENCIAS**

1. K. Pietrzak, M. Grobelny, K. Makowska, N. Sobczak, D. Rudnik, A. Wojciechowski, and E. Sienicki. Structural Aspects of the Behavior of Lead-Free Solder in the Corrosive Solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Volume 21(5) May 2012—651
2. . W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, Switzerland (1984).
3. Galvele J.R, Duffo G.S; *Degradación de materiales I: Corrosión*. Jorge Baudino Ediciones, Instituto Sábito. Buenos Aires. 2003. p: 41- 115.