

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACIONES Zn-Sn

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Zn-Sn ALLOYS

V. L. Scheiber¹, C.M. Mendez¹, A.E. Ares^{1,2}

¹ CONICET

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) - Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - Universidad Nacional de Misiones (UNaM) - Félix de Azara 1552. 3300 Posadas, Misiones, Argentina.

aares@fceqyn.unam.edu.ar

Recibido: 23/11/2013; Aceptado: 18/07/2014

En el presente trabajo se analizó el comportamiento electroquímico de probetas de Zn y Sn puros y de aleaciones Zn-Sn con concentraciones en peso de Sn, esto es, Zn3%Sn, Zn10%Sn y Zn50%Sn. Las aleaciones preparadas fueron solidificadas direccionalmente en forma horizontal con extracción calórica en dos sentidos opuestos, obteniéndose así en cada una de las probetas la transición de estructura columnar a equiaxial. Los diferentes tipos de estructuras obtenidas, columnar y equiaxial, fueron utilizadas como electrodos de trabajo. El análisis a la resistencia a la corrosión se realizó mediante ensayos de polarización potenciodinámica cíclica y mediante la técnica de espectroscopía de impedancia (EIS), empleando una celda convencional de tres electrodos, un electrodo de referencia de calomel saturado, un electrodo de platino como contraelectrodo y una solución deareada de NaCl al 3%, a temperatura ambiente. A partir de las medidas potenciodinámicas cíclicas obtenidas se observó que los potenciales de corrosión de los materiales son ligeramente más nobles conforme el contenido de Sn aumenta en la aleación. La observación microscópica de las probetas luego de los ensayos denotó una mayor tendencia a la corrosión por picado con el aumento del porcentaje en peso de Sn y la disminución de la corrosión generalizada frente al Zn puro. Los espectros de EIS obtenidos fueron ajustados de acuerdo a dos modelos de circuitos eléctricos equivalentes. Los parámetros hallados describen el comportamiento de la capa de óxido formada. Para la estructura columnar, la muestra de Zn puro es la menos resistente a la corrosión generalizada, aumentando su resistencia con el agregado de Sn en las probetas.

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

In the present work was analyzed the electrochemical behavior of Zn 3 % Sn , Zn10 %Sn and Zn50 % Sn alloys (weight percentage), and Zn and Sn pures. The samples were obtained by the horizontally unidirectional solidification method, with extraction of heat in two opposite directions. From each of the samples were obtained the three zones: columnar, equiaxed and columnar-to-equiaxed transition (CET). The different types of structures obtained were cut longitudinally and used like work electrodes. The analysis to the corrosion resistance was realized through potentiodynamic cyclic polarization essays and the EIS technique. For the tests was used a conventional three-electrode cell, a reference electrode saturated calomel, was used platinum as a counter electrode and a 3% NaCl solution, deareated, at room temperature. From the potentiodynamic measures obtained was observed that the corrosion potential is slightly more noble when in the alloy increases the Sn content. After the tests, the microscopic observation of the samples showed that whit the increase of Sn content, increases the susceptibility of pitting corrosion and decreases the generalized corrosion versus pure Zn. The EIS obtained spectrums were adjusted according two equivalent circuit models. The found parameters described the behavior of the oxide formed film on the top of the material. For the columnar structure, the pure Zn sample is the most susceptible to the corrosion, the resistance increases with the amount of Sn.

Keywords: Zinc, Tin, corrosion resistance, horizontal directional solidification.

I. INTRODUCCIÓN

Tanto el zinc como el estaño son metales muy utilizados industrialmente como recubrimientos que protegen al acero frente a la corrosión [1,2]. En condiciones normales, el acero actúa como ánodo frente al estaño mientras que frente al zinc se comporta como cátodo. Los recubrimientos compuestos únicamente por estaño, obtenidos por inmersión en caliente o por electrogalvanización, poseen poros a través de los cuales,

con el pasar del tiempo, se disipa la corrosión y el acero termina siendo afectado. El zinc, en cambio, actúa como ánodo de sacrificio, siendo el mismo el que se consume durante el proceso, lo cual hace que se torne inevitable que el acero sea corroído luego de que cierta cantidad de zinc haya sido consumida. Con la finalidad de disminuir la porosidad de los recubrimientos de estaño y la tasa de ataque del zinc, y así asegurar una protección más duradera del acero, se recurrió al uso de aleaciones

compuestas por ambos metales. La aleación entre ambos metales permitiría obtener un refinamiento de la estructura, modificar las propiedades electroquímicas de los revestimientos y proporcionar un medio de ajuste de la reactividad de la cubierta protectora en relación al metal base. Por este motivo, las aleaciones de Zn-S son muy empleadas en operaciones de galvanizado por inmersión en caliente [3].

Considerando lo mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es analizar la susceptibilidad a la corrosión que presentan las aleaciones Zn3%Sn, Zn10%Sn y Zn50%Sn en comparación al comportamiento electroquímico que presentan los metales puros en una solución salina de NaCl al 3% de pH \cong 5, a temperatura ambiente.

II. METODOLOGÍA

Primeramente, para poder analizar la resistencia frente a la corrosión que presentan tanto las aleaciones como los metales puros se procedió a la preparación de las probetas. Para ello, se fundieron los metales y las aleaciones en molde de grafito en una mufla y, posteriormente, se solidificaron unidireccionalmente en moldes de arcilla en un horno horizontal con extracción calórica simultánea en dos sentidos. Luego, las probetas fueron desbastadas con papel abrasivo de CSi, con granulometría desde #60 hasta #1500

Para la apreciación de la macroestructura, las probetas fueron inmersas en una solución de HCl 36,5% a temperatura ambiente, durante 5 a 30 segundos, dependiendo de la aleación o metal. Esto permitió definir tres zonas a lo largo de las mismas: una zona columnar, con granos grandes y alargados; una zona de transición columnar-equiaxial (TCE) y una zona equiaxial, con granos más pequeños, Fig. 1. De cada una de las estructuras obtenidas en las diferentes probetas se tomaron muestras, mediante un corte longitudinal y, seguidamente, fueron pulidas con papel abrasivo de CSi de granulometría variada, entre #100 y #1500, para luego ser empleadas como electrodos de trabajo.

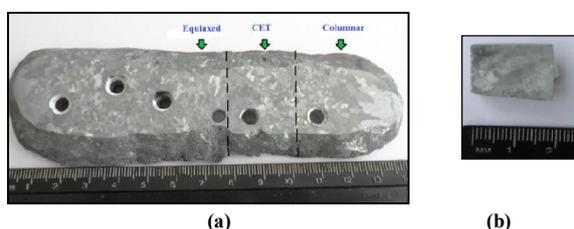


Figura 1: (a) Probeta de Zn-3%Sn en la cual se indica la posición de las estructuras columnar, TCE y equiaxial. (b) Electrodo de trabajo de la zona equiaxial de Zn-3%Sn.

Para apreciar la microestructura, las diferentes probetas fueron atacadas químicamente mediante una solución

compuesta por 5% HNO₃, 3% HCl y 92% Etanol (en volumen) a temperatura ambiente, por un período de tiempo de 2 a 5 segundos, dependiendo de la aleación. Previo al ataque químico, las probetas fueron pulidas a paño con alúmina durante 30 a 50 minutos.

Como ensayos electroquímicos, se efectuaron medidas potenciodinámicas cíclicas en una celda electroquímica convencional de tres electrodos (ASTM G-5) en conjunto con un electrodo de referencia de Calomel saturado y una lámina de platino como contraelectrodo, Fig.2. Las mismas se realizaron en una solución deaereada NaCl al 3%, de pH \cong 5, a temperatura ambiente. Se empleó un potencióstato modelo M7 L.Y.P. Electrónica Argentina®. El barrido del potencial eléctrico que inició a 100 mV por debajo del potencial de circuito abierto hacia potenciales más anódicos, a una velocidad de 0,1666 mV/s. Cuando la corriente alcanzó los 3,5 mA/cm², se invirtió el sentido de la polarización potenciodinámica, continuando hasta que la línea corte la curva de ida, cerrando el ciclo de histéresis, o hasta que se alcance el potencial de corrosión. Dicho ensayo fue realizado para cada muestra obtenida anteriormente. El análisis de las probetas, antes y luego de cada ensayo, se realizó mediante Microscopía Óptica.

Además, se realizaron medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) desarrolladas en la misma celda descrita anteriormente. Se trabajó con un potencióstato LYP M7 (asistido por un multímetro Brymen Mobile-Logger DMM) y un EIE 300 GamryInstrument. La amplitud de la señal sinusoidal del potencial aplicada, sobre el potencial de corrosión, fue de 10 mV en un rango de frecuencias de 1×10^{-3} a 1×10^5 Hz. Para el ajuste de los datos obtenidos y la simulación en circuitos eléctricos equivalentes se utilizó el software Equivalent circuit version 3.97.



Figura 2. Celda electroquímica convencional de tres electrodos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medidas de Polarización Potenciodinámica Cíclica

En la Fig. 3, se muestran las curvas obtenidas de las medidas potenciodinámicas cíclicas realizadas a las probetas correspondientes a la zona equiaxial de cada una

de las muestras. A partir de ellas se puede observar que el estaño presenta un potencial de corrosión muy anódico igual a -491 mV vs. ECS (Electrodo de Calomel Saturado), sin embargo, el potencial de corrosión del zinc es -1146 mV. Los potenciales de las aleaciones variaron según el contenido de estaño en la aleación con excepción del Zn10%Sn que presentó un valor de -1085 mV, tomando valores más anódicos conforme aumenta el porcentaje de Sn en la aleación. Las aleaciones Zn3%Sn y Zn50%Sn poseen potenciales con valores que rodean al potencial de corrosión del zinc puro, en torno a -1140 mV.

Tanto los metales puros como cada una de las aleaciones no presentaron una zona de pasivación definida en las condiciones ensayadas, lo cual puede atribuirse a composición y a la estructura de la capa de óxido formada sobre la superficie de las probetas. En el caso del zinc puro, al igual que M. Mouanga y col. [4], se puede enunciar que la capa que se forma sobre la superficie de la probeta al ser expuesta en una solución de NaCl 0.5 M es poroso, por lo que no es pasiva, sino pseudopasiva.

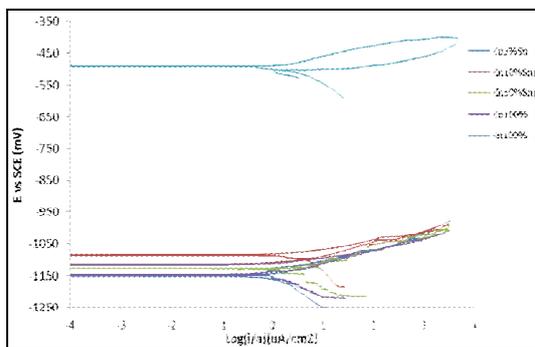


Figura 3. Curvas potenciodinámicas cíclicas superpuestas de las aleaciones y metales puros, zona equiaxial, corte longitudinal.

Una vez realizadas las medidas de polarización potenciodinámica cíclica, se procedió a la observación de cada una de las probetas a través de un microscopio óptico. En las observaciones hechas se pudo notar que el estaño presentó mayor susceptibilidad a la corrosión por picado debido a la cantidad de picaduras presentes en la superficie ensayada, de profundidad del orden de los 10 micrómetros. Sin embargo, las probetas correspondientes al zinc puro y a cada una de las aleaciones presentaron corrosión generalizada con algunas picaduras de menor tamaño y de profundidad aproximada a los 4 o 5 micrones. También, se pudo notar que la zona de las probetas más afectada fue aquella donde estas sufrieron tensión por el corte que se realizó para poder efectuar los ensayos electroquímicos, Fig.4.

En las superficies de las probetas de Zn10%Sn y Zn50%Sn se reveló la microestructura, lo cual podría atribuirse a que a medida que aumenta el porcentaje en peso de estaño en las aleaciones aumenta la corrosión preferencial del zinc.

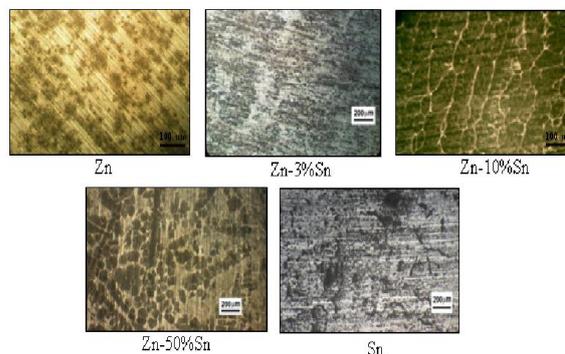


Figura 4: Micrografías de las probetas después de realizarse las medidas de polarización potenciodinámica cíclica.

A partir de la Fig. 5, se puede apreciar que el comportamiento del potencial de corrosión es muy similar para las tres estructuras de grano presentes en cada una de las probetas ensayadas, este tiende a valores más nobles conforme aumenta el contenido de estaño en las aleaciones.

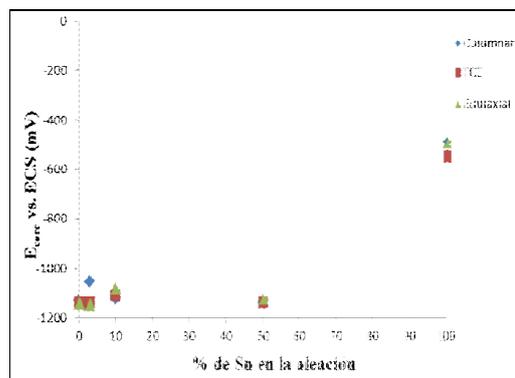


Figura 5. Variación del E_{corr} (mV) con respecto al porcentaje de Sn en las aleaciones.

Medición del espaciamiento dendrítico secundario

A partir del revelado de la microestructura de las probetas fue posible medir el espaciamiento dendrítico secundario. En la Fig. 6, se puede apreciar que a medida que aumenta el contenido de estaño en la aleación, se incrementa el distanciamiento entre las fases formadas durante la solidificación de las probetas.

A partir del conteo del espaciamiento dendrítico secundario de las probetas se puede indicar que el espaciamiento interdendrítico de las aleaciones Zn10%Sn y Zn50%Sn permanece constante para las tres zonas de

estructura de granos diferentes (columnar - TCE - equiaxial) presentes a lo largo de las probetas. En cambio, la aleación Zn3%Sn presenta una disminución del espaciamiento interdendrítico en la zona TCE.

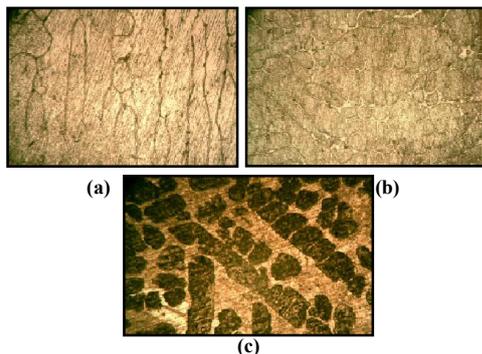


Figura 6. Fotografías de las microestructuras de las aleaciones: (a) Zn3%Sn (b) Zn10%Sn (c) Zn50%Sn

Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los espectros obtenidos a partir de las medidas de espectroscopia de Impedancia Electroquímica realizadas fueron simulados por medio de dos modelos de circuitos eléctricos equivalentes conformados por un conjunto de componentes que describen el comportamiento electroquímico de la interfaz electrodo-solución. Los modelos empleados se muestran en la Fig. 7.

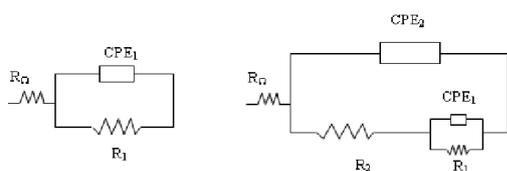


Figura 7. Modelos de los circuitos equivalentes utilizados para ajustar los diagramas de EIS.

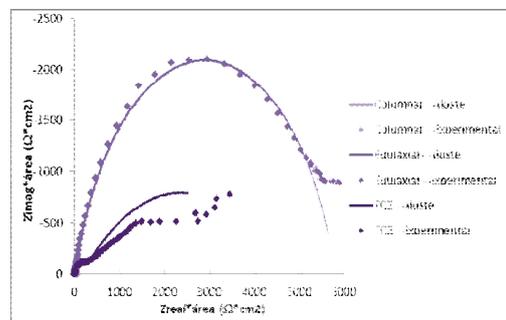
El modelo (a) está compuesto por R_{Ω} , que corresponde a la resistencia del electrolito, R_1 que es la resistencia a la transferencia de carga que se produce en la doble capa y el elemento de fase constante CPE_1 que corresponde a la capacitancia atribuida a la doble capa. Mientras que el modelo (b) además de estar constituido por los componentes mencionados anteriormente, está conformado por R_2 , que corresponde a la resistencia a la transferencia de carga asociada a la interfase metal-óxido y CPE_2 que se relaciona con el proceso de difusión a través de la película de óxido formada sobre el metal.

A partir de los valores obtenidos del ajuste de los espectros de EIS correspondientes a cada una de las probetas se puede señalar que, para la estructura columnar conforme aumenta el porcentaje en peso de estaño en las aleaciones, aumenta la resistencia asociada a la transferencia de carga que se produce en la interfase

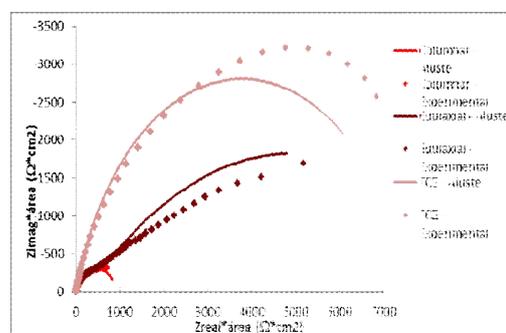
metal-electrolito, lo cual denota una disminución de la susceptibilidad a la corrosión generalizada. Un comportamiento similar presenta la zona equiaxial de las probetas, no así la zona TCE. Además, la estructura equiaxial correspondiente al zinc puro presenta una elevada resistencia a la transferencia de carga, lo cual indica que es susceptible a la corrosión generalizada pero no así a la corrosión por picado.

En la Fig. 8 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para cada una de las probetas ensayadas; en ellos se puede observar la relación entre los datos experimentales y sus correspondientes ajustes. En la gráfica perteneciente al estaño se observa una impedancia total que podría decirse que es puramente resistiva, ya que presenta un semicírculo definido. En cambio las aleaciones y el zinc, tienden a formar dos semicírculos, razón por la cual se podría suponer que a bajas frecuencias, existe además una contribución capacitiva a la impedancia total.

La corrosión del Zinc en medios que contienen cloruros implica un proceso de transferencia de carga-disolución del metal, con la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del metal, por lo cual, en los espectros de EIS la formación de un semicírculo definido en la zona de las altas frecuencias se atribuye a un proceso de transferencias de carga, mientras que a bajas frecuencias se presenta un semicírculo poco definido, el cual se le debe a esta capa de óxidos formada y a los fenómenos de difusión que ocurren a través de ella [5].



(a) Zn 100%



(b) Zn3%Sn

de una capa de óxido sobre la superficie de la probeta y a los procesos de difusión que se producen a través de ella.

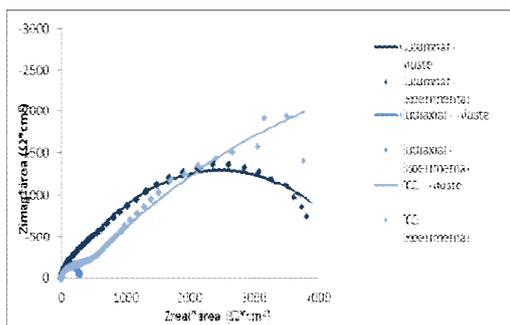
IV. CONCLUSIÓN

A partir de los ensayos electroquímicos desarrollados para analizar la susceptibilidad a la corrosión que presentan las aleaciones Zn3%Sn, Zn10%Sn y Zn50%Sn con respecto al comportamiento electroquímico de los metales puros zinc y estaño en las condiciones estudiadas, se pudo concluir que:

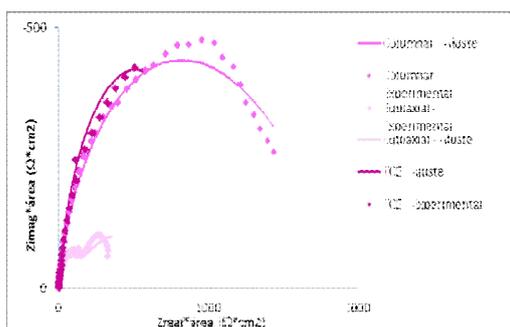
- El estaño puro presenta mayor susceptibilidad a la corrosión por picado debido a la gran cantidad de picaduras localizadas y profundas, mientras que el zinc presenta corrosión generalizada.
- Los bordes de las probetas fueron las zonas más afectadas.
- A medida se incrementa el porcentaje de estaño en las aleaciones, aumenta la susceptibilidad de corrosión por picado.
- En cuanto al potencial de corrosión, este tiende a valores más nobles con el aumento de estaño en las aleaciones para los tres tipos de estructura de grano.
- No se encontró relación alguna entre el espaciamiento inter dendrítico secundario y la susceptibilidad a la corrosión.
- No se pudo determinar una correlación directa entre las zonas columnar, de transición columnar-equiaxial y equiaxial y la susceptibilidad a la corrosión.
- Los ensayos de EIS indican un incremento de la resistencia a la transferencia de carga a medida aumenta el contenido de Sn en las aleaciones en sus estructuras columnar y con TCE, haciéndolas menos susceptible a la corrosión generalizada.

V. REFERENCIAS

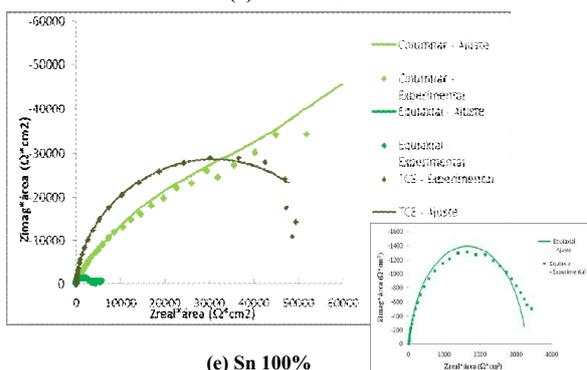
- 1- J. W. Cuthertson and R. M. Angles “The electrodeposition and Properties of tin zinc alloys”; Vol. 94, No. 2 (August 1948), p. 73-98.
- 2- ASM Handbook - volumen 9 - Metallography and Microstructures 2004 – ASM International – The Materials Information Company - page 2269,2270
- 3- M. Mouanga, P. Berçot , J.Y. Rauch; “Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization”; Corrosion Science, Vol. 52 (2010), p. 3984 –3992.
- 4- M. Mouanga, P. Berçot “Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions; Part II: Electrochemical analyses”; Corrosion Science, Vol. 52 (2010), p. 3993 – 4000.
- 5- Xiaoge Gregory Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc – 1996 Plenum Press, New York.



(c) Zn10%Sn



(d) Zn50%Sn



(e) Sn 100%

Figura 8. Diagramas de Nyquist correspondientes a los ensayos de EIE realizados a las probetas

Las aleaciones con menor contenido de estaño tienden a formar los dos semicírculos al igual que el zinc, con el semicírculo que se encuentra a bajas frecuencias con muy poca definición, lo cual podría deberse a la variación en la composición química de la película de óxido y a los diferentes procesos de difusión y/o disolución que se desarrollan a través de ella.

Sin embargo, el estaño presenta un sólo semicírculo el cual se le atribuye a la transferencia de carga que se produce entre el electrodo y la solución, para el caso de las estructuras de grano de transición columnar-equiaxial y equiaxial. Mientras que la zona columnar presenta un segundo semicírculo, el cual podría deberse a la presencia