

INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y ORIENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE GRANO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL ZINC Y EL ALUMINIO

INFLUENCE OF THE MORPHOLOGY, SIZE AND ORIENTATION OF THE GRAIN STRUCTURE ON THE CORROSION RESISTANCE OF PURES ZINC AND ALUMINUM.

A.E. Ares^{1,2*}, **C. M. Méndez**², **L. M. Gassa**^{1,3}, **C. E. Schvezov**^{1,2}

¹ CONICET.

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

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

Recibido 01/12/2011; aprobado 16/05/2012

Las diferentes morfologías, tamaños y orientaciones de las estructuras de granos influyen en las propiedades de los productos de solidificación obtenidos. El objetivo del presente trabajo consiste en investigar la influencia del tipo de estructura (columnar, equiaxial o con transición de estructura columnar a equiaxial, TCE), y de la orientación (longitudinal ó transversal) en el comportamiento electroquímico del Zn y el Al de grado comercial. A fin de obtener las diferentes estructuras y orientaciones de granos, se solidificaron direccionalmente las probetas. La resistencia a la corrosión se analizó utilizando las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y las curvas potenciodinámicas. Los ensayos se realizaron en solución de ClNa al 3 % en volumen a temperatura ambiente. Se encontró que las estructuras de granos columnares tienen los menores valores de velocidad de corrosión.

Palabras Claves: Zinc, Aluminio, estructuras de grano, resistencia a la corrosión.

The different morphologies, sizes and orientations of the grain structures influence the properties of the obtained solidified products. The aim of this study is to investigate the influence of the type of structure (columnar, equiaxed or columnar to equiaxed transition structure, TCE), and orientation (longitudinal or transverse) in the electrochemical behavior of Zn and Al-grade commercial. In order to obtain the different structures and orientations of grains, the samples were directionally solidified. The corrosion resistance was analyzed using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique and potentiodynamic curves. The experiments were conducted in 3% NaCl solution at room temperature. It was found that columnar grain structures have the lowest values of corrosion rate.

Key words: Zinc, Aluminum, grain structures, corrosion resistance.

* Autores a quién debe dirigirse la correspondencia.

I. INTRODUCCIÓN

El comportamiento frente a la corrosión del Zinc y el Aluminio con grados de pureza comercial no ha sido ampliamente estudiado. Los mismos se utilizan en la fabricación de las aleaciones Zn-Al de diferentes concentraciones y se utilizan principalmente para aplicaciones automotrices, aeronáuticas y marinas. Su resistencia a la corrosión es un factor importante para las aplicaciones. La corrosión se ha consolidado como un factor importante en el daño y la falla de los materiales metálicos⁽¹⁻⁵⁾.

Osorio et al.⁽³⁻⁵⁾ investigaron el efecto de la microestructura sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones Zn-Al. Estos investigadores estudiaron la influencia del espaciamiento dendrítico en la resistencia a la corrosión de la aleación. Ellos también han investigado el mecanismo y la cinética de la redistribución de soluto y el tamaño del brazo dendrítico a fin de comprender las velocidades de reacción catódica y anódica.

La superficie de una aleación juega un papel importante en su resistencia a la corrosión y en el crecimiento de buena calidad películas delgadas anticorrosivas. Es necesario antes de cualquier experimento preparar la superficie de la muestra con cuidado a fin de generar una superficie limpia y libre de partículas y pobre en la formación de óxidos superficiales.

A fin de comprender el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones Zn-Al es importante comprender también el comportamiento de los dos elementos (Zn y Al) que la componen, para ello en el presente trabajo se investiga la influencia del tipo de estructura (columnar, equiaxial o con transición de estructura columnar a equiaxial, TCE), y de la orientación del electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia (longitudinal ó transversal) en el comportamiento electroquímico del Zn y el Al de grado comercial.

II. MÉTODOS

Las probetas de aleaciones Zn y Al, de grado comercial, fueron solidificadas unidireccionalmente en un dispositivo experimental descrito previamente⁽¹⁾. A fin de obtener la transición de estructura columnar a equiaxial en las probetas (Ver Figura 1), el Zn y el Al fueron fundidos y solidificados direccionalmente en moldes de vidrio Pyrex® en un horno de solidificación direccional vertical. Luego de la solidificación direccional, las probetas fueron cortadas longitudinalmente y lijadas utilizando papeles de diferentes granulometrías, desde grado 60 hasta grado 1200. El ataque químico para revelar la macroestructura fue realizado con ácido clorhídrico al 70%, durante aproximadamente 10 a 30 segundos, a temperatura ambiente (25°C), seguido de la remoción y limpieza de los depósitos negros.

La posición de la TCE fue localizada mediante observación visual y microscopía óptica. 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⁽²⁾.



Figura 1. Probeta de Zn indicando la posición donde se produce la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE.

Para los ensayos electroquímicos (curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE), se prepararon probetas (electrodos de trabajo) de aproximadamente 2 cm de largo, de cada una de las tres zonas (columnar, equiaxial y con TCE), ver Figura 2, a partir de las secciones de las probetas cortadas longitudinal y transversalmente; se lijaron hasta granulometría de CSi #1200, se lavaron en agua desmineralizada y se secaron por flujo natural de aire.

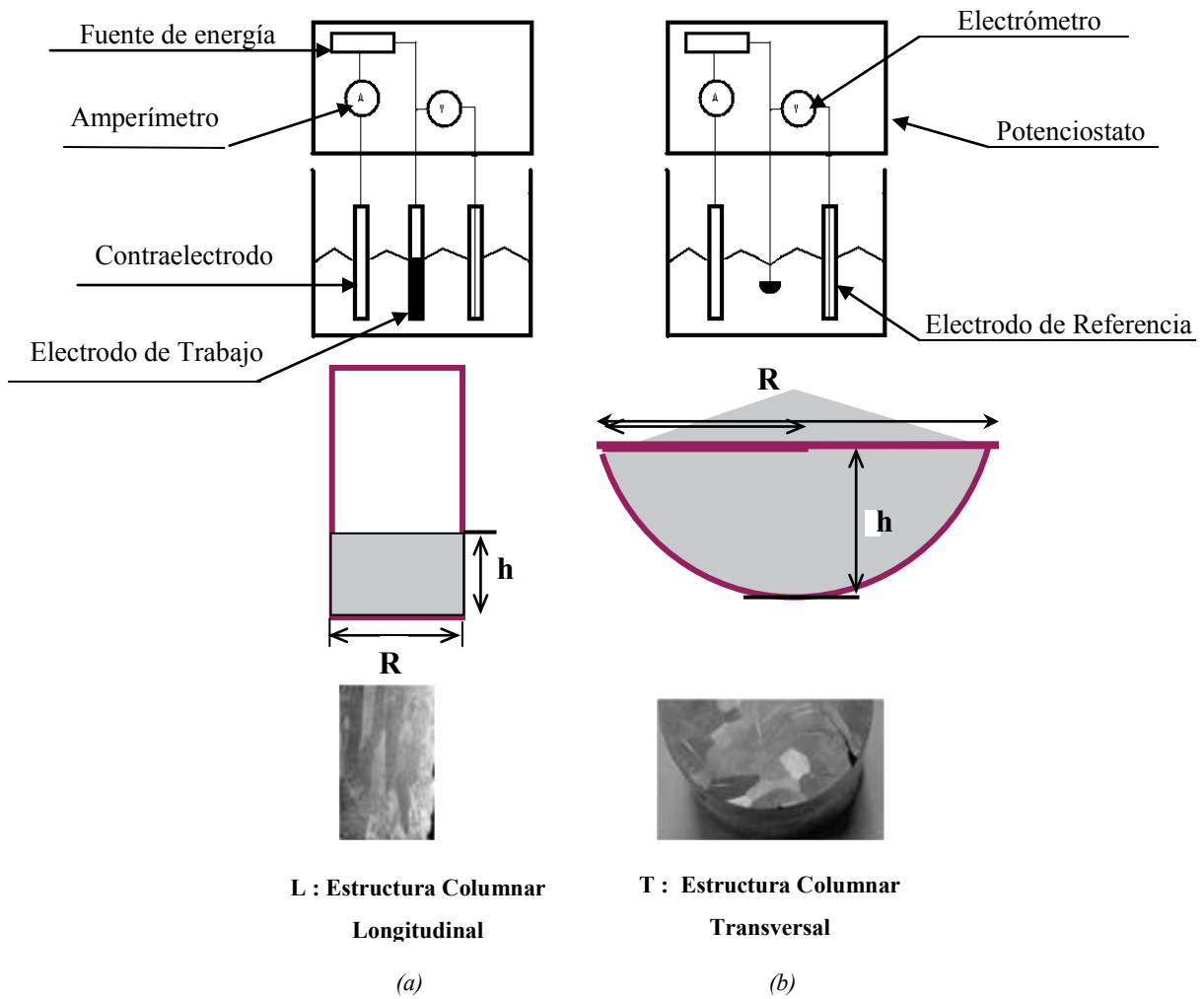


Figura 2. Electrodo de Trabajo Columnar indicando el posicionamiento (a) Longitudinal y (b) Transversal respecto del electrodo de referencia.

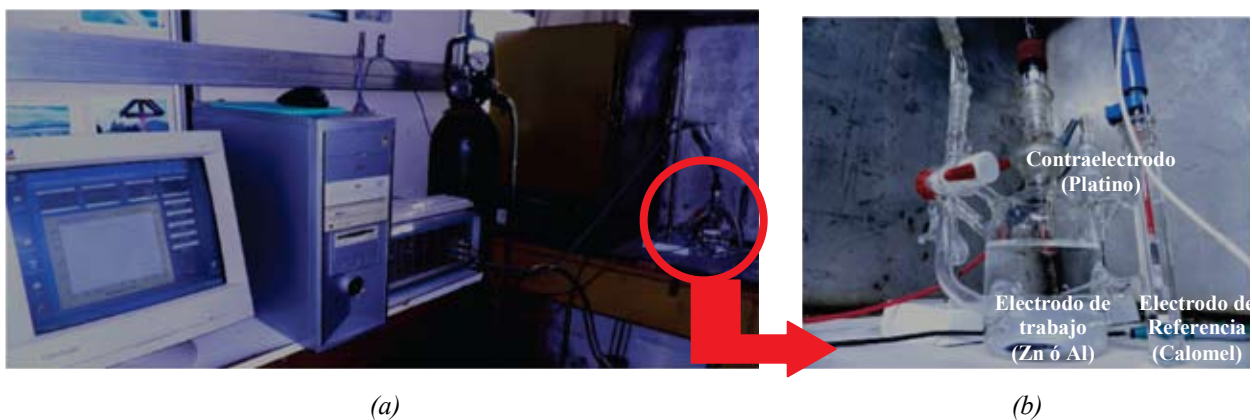


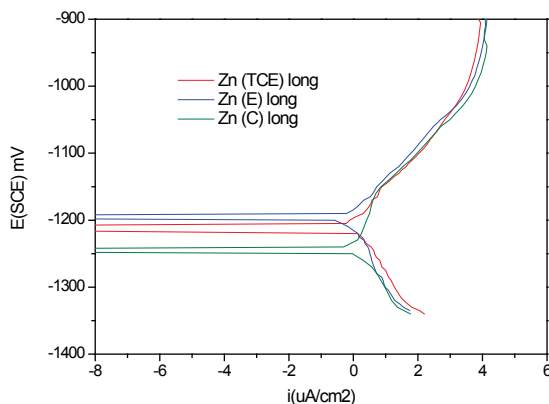
Figure 3. (a) Detalles del dispositivo experimental utilizado para los ensayos electroquímicos. (b) Celda electroquímica conteniendo los electrodos de trabajo, de referencia y el contraelectrodo.

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 electrodo de calomel saturado (SCE), como electrodo de referencia, ver Figura 3. Los resultados obtenidos en los ensayos se detallan a continuación.

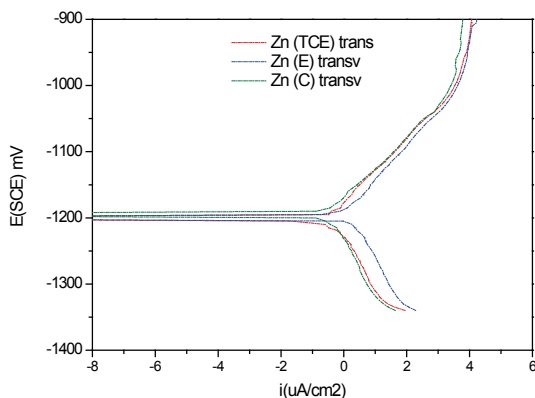
III. RESULTADOS Y DISCUSION

Curvas Potenciodinámicas

Se realizaron curvas potenciodinámicas a una velocidad de barrido de 0,2 mV/s. En los electrodos de Zinc el barrido se inició a un potencial de -1340 mV (vs ESC) hasta 900 mV (Figura 4 y Figura 5), en cambio los electrodos de trabajo de Aluminio se iniciaron desde -1200 mV hasta 520 mV para los electrodos de trabajo de Aluminio (Figura 6 y Figura 7).

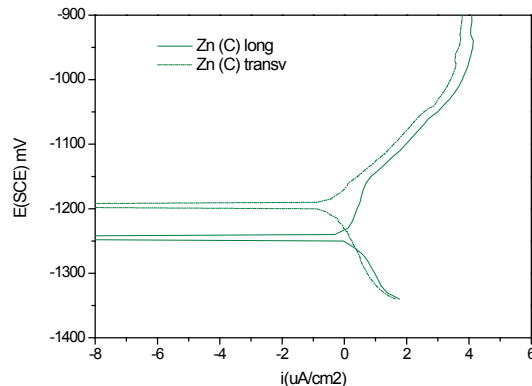


(a)

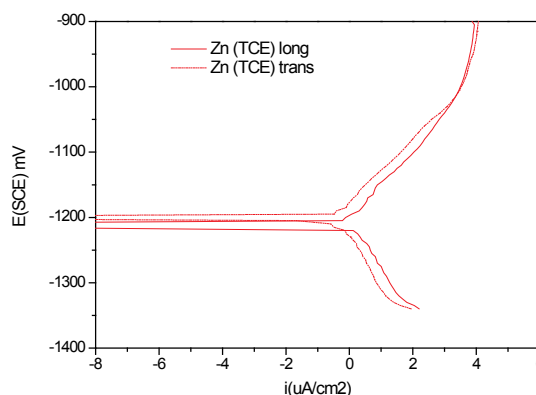


(b)

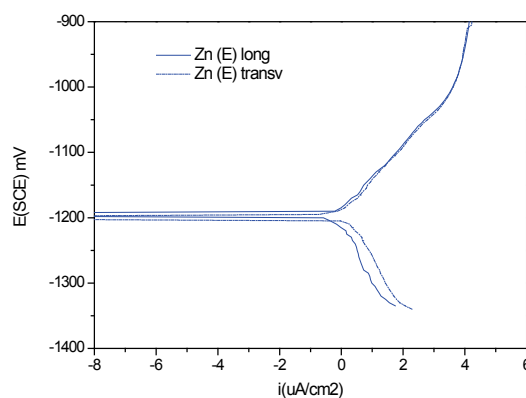
Figura 4. Curvas potenciodinámicas del Zn grado comercial con diferentes estructuras de granos. (a) longitudinal, (b) transversal, respecto del electrodo de referencia.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Curvas potenciodinámicas del Zinc para cada estructura. (a) Columnar, (b) TCE y (c) Equiaxial.

En general para el Zn los potenciales de corrosión entre estructuras son prácticamente iguales, pero podría decirse que el potencial para la estructura TCE se encuentra, en medio de las otras dos estructuras, columnar y equiaxial para ambos casos, esto es, el electrodo de trabajo posicionado en forma longitudinal (Figura 2 (a)) y en forma transversal (Figura 2 (b)) respecto del electrodo de referencia.

Las velocidades de corrosión halladas por pendiente de Tafel indican que los valores para la estructura de transición se encuentran nuevamente entre los valores de las otras dos estructuras, ver Tabla 1.

TABLA I. PRINCIPALES PARÁMETROS OBTENIDOS DE LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS PARA EL ZINC.

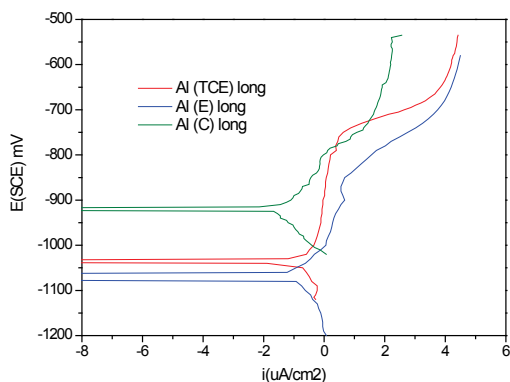
Zinc	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
TCE Transversal	-1200	0,71
TCE Longitudinal	-1211	1,5
E Transversal	-1200	2,23
E Longitudinal	-1195	0,79
C Transversal	-1195	0,34
C Longitudinal	-1245	2

Para las estructuras TCE y columnar las velocidades de corrosión son menores para las áreas transversales, estos resultados coinciden con lo reportado previamente por Osorio et al⁽³⁻⁵⁾, salvo en el caso de la estructura equiaxial en donde se invierte la relación.

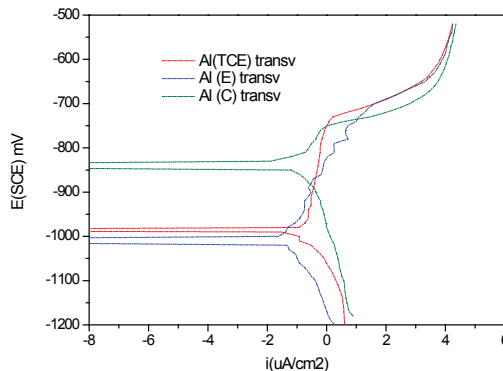
En el caso de las corrientes de corrosión, I_{corr} , se observa, dependiendo de si el posicionamiento del electrodo de trabajo es longitudinal o transversal, que:

Estructura Longitudinal: $I_{corr}(C) > I_{corr}(TCE) > I_{corr}(E)$

Estructura Transversal: $I_{corr}(E) > I_{corr}(TCE) > I_{corr}(C)$

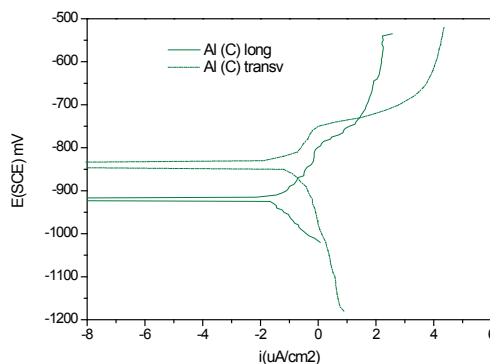


(a)

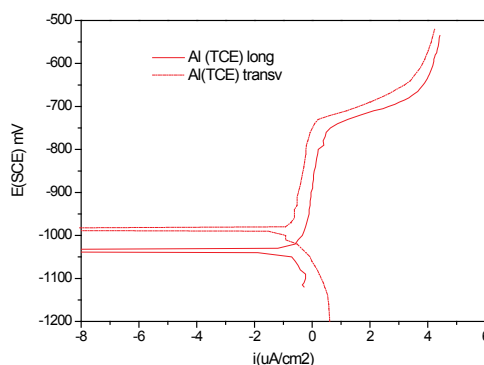


(b)

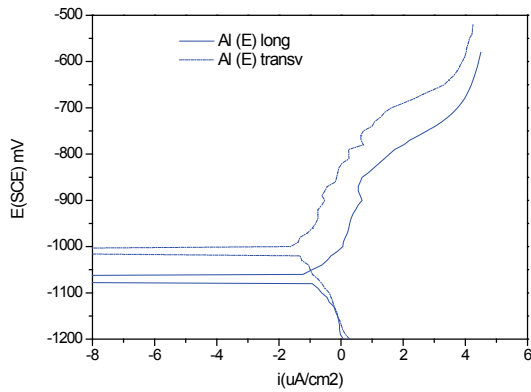
Figura 6. Curvas potenciodinámicas del Al grado comercial con diferentes estructuras de granos. (a) longitudinal y (b) transversal, respecto del electrodo de referencia.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Curvas potenciodinámicas del Aluminio para cada estructura. (a) Columnar, (b) TCE y (c) Equiaxial.

TABLA II. PRINCIPALES PARÁMETROS OBTENIDOS DE LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS PARA EL ALUMINIO.

Aluminio	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
TCE Transversal	-986	0,316
TCE Longitudinal	-1036	0,15
E Transversal	-1009	0,1
E Longitudinal	-1070	0,35
C Transversal	-840	0,316
C Longitudinal	-920	0,02

En el caso de las corrientes de corrosión, I_{corr} , se observa, dependiendo de si el posicionamiento del electrodo de trabajo es longitudinal o transversal, que:

Estructura Longitudinal: $I_{corr}(E) > I_{corr}(TCE) > I_{corr}(C)$

Estructura Transversal: $I_{corr}(E) = I_{corr}(TCE) > I_{corr}(C)$

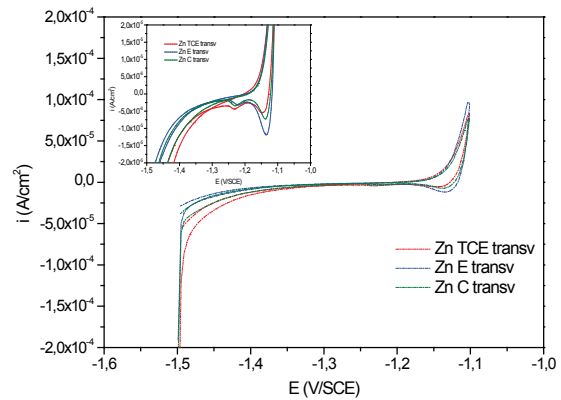
Se puede apreciar que los potenciales de las estructuras TCE se encuentran entre los valores de las estructuras equiaxial y columnar.

Para el electrodo de trabajo posicionado en forma transversal, la menor velocidad de corrosión es para la estructura equiaxial, en tanto que para el electrodo posicionado en forma longitudinal la menor velocidad de corrosión es para la estructura columnar.

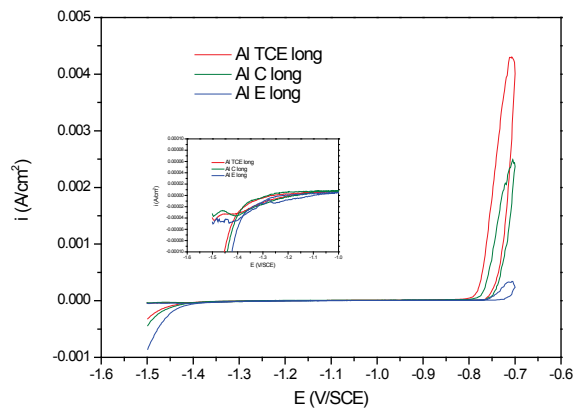
Para el Al los potenciales de corrosión para el electrodo de trabajo posicionado transversalmente respecto del electrodo de referencia son mayores que en el caso de los posicionados longitudinalmente. Las velocidades de corrosión obtenidas para el Al son valores más bajos en comparación con las obtenidas para el Zn. Nuevamente los valores para la estructura TCE se encuentra entre los valores de las dos estructuras columnar y equiaxial.

Voltametrías

En cuanto a la voltametría del Zinc posicionado transversalmente se observan dos picos de corriente tanto en las estructuras transversales como longitudinales, estos dos picos tienen a aproximadamente, -1,22 V y -1,135 V vs potencial de electrodo de calomel, y correspondería a la reducción del ZnO_2 o $\text{Zn}(\text{OH})_2$. En el caso del Aluminio posicionado longitudinalmente se observan picos muy pequeños a un potencial de -1,4 V, ver Figuras 8 (a) y (b).



(a)

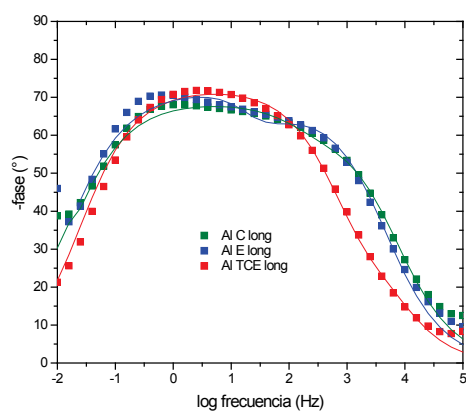


(b)

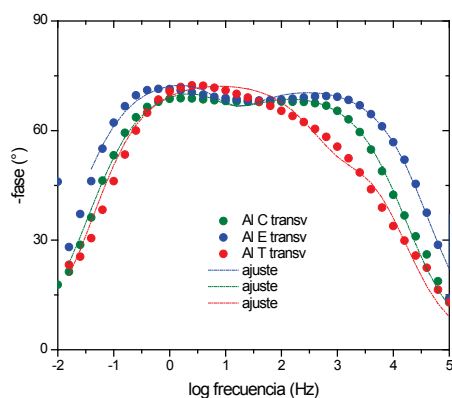
Figura 8. Voltametrías del (a) Zinc y (b) Aluminio, con sus diferentes estructuras.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la Figura 9 se presentan los diagramas de Nyquist para el Aluminio posicionado en forma longitudinal y transversalmente respecto al electrodo de referencia. Los parámetros de ajuste se indican en las Tablas III y IV.



(a)



(b)

Figura 9. Diagramas de Nyquist para el Aluminio (a) Longitudinal y (b) Transversal, con sus diferentes estructuras.

De los resultados se puede apreciar que la capa de oxido se forma sobre material y cuando este se rompe, aparece la segunda contribución, o sea la capacidad de la doble capa, ver los valores en las Tablas III y IV para el Aluminio y en las Tablas V y VI para el Zinc.

TABLA III. PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL ALUMINIO POSICIONADO LONGITUDINALMENTE RESPECTO AL ELECTRODO DE REFERENCIA.

LONG.	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm^2)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm^2)
Al Equiaxial	9.8058	2.85E-06	1.75E+05	9.29E+19	5.40E-04
Al Columnar	5.97375	3.29E-06	1.06E+05	1.28E+05	3.25E-07
Al TCE	7.28325	1.72E-06	2.97E+02	4.24E+04	4.04E-06

TABLA IV. PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL ALUMINIO POSICIONADO TRANSVERSALMENTE RESPECTO AL ELECTRODO DE REFERENCIA.

TRANS.	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm^2)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm^2)
Al Equiaxial	2.95836	1.10E-06	3.74E+03	2.96E+05	7.95E-07
Al Columnar	4.63272	1.53E-06	6.85E+03	1.28E+05	1.65E-06
Al TCE	5,46798	1,76E-06	6,38E+01	8,48E+04	1,36E-06

Los parámetros de ajuste para el Zinc se presentan en las Tablas V y VI.

TABLA V. PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL ZINC POSICIONADO LONGITUDINALMENTE RESPECTO AL ELECTRODO DE REFERENCIA.

LONG.	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm^2)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ_0 ($\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$)	β ($\text{s}^{1/2}$)
Zn Equiaxial	4.3208	2.78E-06	6.45E+03	3.60E+05	57.60
Zn Columnar	2.0272	6.41E-06	2.99E+03	1.56E+05	1.61
Zn TCE	11.76	3.88E-06	1.29E+04	2.58E+05	2.56

TABLA VI. PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL ZINC POSICIONADO TRANSVERSALMENTE RESPECTO AL ELECTRODO DE REFERENCIA.

TRANS.	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F/cm^2)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ_0 ($\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$)	β ($\text{s}^{1/2}$)
Zn Equiaxial	1.1988	2.03E-06	5.28E+03	1.88E-05	0.60
Zn Columnar	7.3794	5.11E-06	1.52E+03	2.20E-04	8.04
Zn TCE	9.2365	7.29E-07	3.78E+02	2.18E-03	10.00

Comparando con el trabajo de Osorio et al. ⁽³⁾, los valores de Z_{cpe} ó Q llevados a C son de un orden de magnitudes mayores que los que se obtienen en el presente trabajo. Esta diferencia podría deberse a la formación de películas de mayor espesor sobre las muestras procesadas.

IV. CONCLUSIONES

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

1. En general para el Zn la estructura posicionada transversalmente al electrodo de referencia tiene un potencial mayor de corrosión, salvo por la estructura de granos equiaxiales que se podría decir que prácticamente el potencial es constante. Para las estructuras de granos TCE y columnar las velocidades de corrosión son menores para las áreas transversales, salvo en la estructura de granos equiaxiales donde se invierte esta relación, es decir, es mayor la velocidad de corrosión del electrodo posicionado transversalmente que en el caso del posicionamiento longitudinal.

2. Para el Al los potenciales de corrosión para las estructuras posicionadas transversalmente son mayores.

Las velocidades de corrosión son menores en comparación con las del Zn, y para las estructuras de granos TCE y equiaxial son menores las posicionadas transversalmente, sin embargo, en la estructura de granos columnares se invierte el comportamiento.

3. Comparando el comportamiento del Al y del Zn, el Al tiene los menores valores de velocidad de corrosión, sin embargo, cuenta con potenciales de corrosión más nobles.

4. Comparando las estructuras, la estructura de granos columnares tiene los menores valores de velocidad de corrosión para el posicionamiento transversal en el caso del Zn y el posicionamiento longitudinal en el caso del Al.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores, A.E. Ares, L. M. Gassa y C.E. Schvezov, agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por proporcionar parte de la ayuda financiera para la realización del presente trabajo.

Referencias

- 1 - Ares, A.E., Gassa, L. M., Gueijman, S. F. y Schvezov C. E. Parámetros de Solidificación versus Resistencia a la Corrosión de Aleaciones ZA4 y ZA27, *Anales AFA*, Vol 19. pp. 160-166 (2007).
- 2 - Flood, S.C and Hunt, J. D. *Metals Handbook*, 9° Edition, Chapter 15, Casting, 1988, 130.
- 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.