

## Análisis de la resistencia a la corrosión en lluvia ácida simulada de las aleaciones Zn-Sn

### Analysis of corrosion resistance in simulated acid rain of Zn-Sn alloys

Verònica Liliana Scheiber<sup>1</sup>, Claudia Marcela Mèndez<sup>1</sup>,  
Alicia Esther Ares<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Félix de Azara 1552, C.P. 3300, Posadas, Misiones, Argentina.  
veronica.scheiber@gmail.com; a.e.ares@gmail.com

#### RESUMEN

El zinc y el estaño, junto con las aleaciones Zn-Sn, son empleados en la industria como recubrimientos del acero frente a la corrosión. Uno de sus usos más frecuentes es el galvanizado para exteriores, el cual es afectado por la corrosión debido a la lluvia ácida.

El objetivo del trabajo es evaluar el comportamiento electroquímico que presentan las aleaciones Zn-Sn, con respecto a los metales puros, en una solución acuosa de lluvia ácida simulada compuesta por 31,85 mg/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15,75 mg/L HNO<sub>3</sub>, 21,25 mg/L NaNO<sub>3</sub>, 46,20 mg/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 31,95 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 84,85 mg/L NaCl, con un pH entre 3,5 y 4,0, a temperatura ambiente (25°C). Para ello, se emplearon probetas de aleaciones con diferentes porcentajes en peso de estaño (6, 10 y 50), y de los metales puros, solidificadas horizontalmente.

Se tomaron muestras de cada estructura de grano revelada y se las desbastaron con papeles de SiC, de granulometría entre #60 y #1200. Posteriormente, se realizaron medidas de polarización potenciodinámica en una celda electroquímica convencional de tres electrodos y ensayos de inmersión. Cada probeta se examinó mediante microscopía óptica, antes y después de realizar los ensayos.

De las curvas potenciodinámicas se observó para los cortes transversales, que a medida que aumenta el contenido de estaño en la aleación, los potenciales tienden a valores más nobles. A partir de los ensayos de inmersión se denotó que la estructura columnar de zinc y las aleaciones presentan una mayor pérdida de masa que las demás estructuras. Además, el zinc y las aleaciones presentaron la velocidad máxima de corrosión al primer día de inmersión, para todas las estructuras de grano. En las micrografías se evidenció que el zinc presentó corrosión generalizada.

**Palabras clave:** Aleaciones Zn-Sn, Lluvia ácida, Corrosión.

#### ABSTRACT

Zinc and tin, together with Zn-Sn alloys are used in industrial operations and steel coatings against corrosion. One of its most common uses is the galvanizing process for outdoor structures, which is affected by corrosion caused by acid rain.

The aim of the study is to evaluate the electrochemical behavior of Zn-Sn alloys with respect to pure metals, in an aqueous simulated acid rain solution consisting of 31.85 mg/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15.75 mg/L HNO<sub>3</sub>, 21.25 mg/L NaNO<sub>3</sub>, 46.20 mg/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 31.95 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 84.85 mg/L NaCl, at a pH between 3,5 and 4,0, at room temperature (25°C). Zn-Sn alloys samples were used with different percentages of tin (6 wt. % Sn, 10 wt. % Sn and 50 wt. % Sn), and pure metals samples. The samples were obtained by horizontal directional solidification.

Samples of each of the revealed structures were taken and roughed with papers of SiC, of grain size between # 60 and # 1200. Subsequently, potentiodynamic polarization essays were performed in a conventional three electrode electrochemical cell and immersion tests. Each ones was examined by optical microscopy, before

and after performing the tests.

For cross sections of samples, in potentiodynamic curves was observed that increasing tin content in the alloy, the potential tend to nobler values. From immersion tests was observed that the columnar structure of zinc and alloys exhibit greater mass loss than other structures. Moreover, zinc and alloys have high corrosion rates on the first day of immersion, for all grain structures. The micrographs showed that zinc presents generalized corrosion.

**Keywords:** Zn-Sn alloys, Acid rain, Corrosion.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los metales zinc y estaño son muy empleados en la actividad industrial como revestimientos que protegen al acero frente a la corrosión, como se menciona en [1-7]. Uno de sus usos más frecuentes es el galvanizado para exteriores, el cual se encuentra afectado por la corrosión causada por la lluvia ácida, presentado en [8-10]. La lluvia no solamente moja la superficie metálica y aporta los electrolitos que provocan la corrosión, sino que también se encarga de renovar constantemente a los electrolitos presentes y lavar los productos de la disolución del metal. Además, la lluvia aporta un efecto significativo en la formación y retención de los productos sólidos que se forman durante el proceso de corrosión y que afectan fuertemente al comportamiento del metal frente a la corrosión [11].

En condiciones normales, el acero se comporta en forma anódica con referencia al estaño, mientras que frente al zinc actúa como cátodo. La cubierta de estaño obtenida por inmersión en caliente o por electrogalvanización es porosa, lo cual permite que la corrosión se disipe a través de los poros con el pasar del tiempo y, como consecuencia, el acero acabe por corroerse. El zinc, en cambio, al actuar como ánodo de sacrificio, es el mismo el que se consume durante el tiempo de exposición al medio corrosivo, lo cual permite que la oxidación del acero sea inevitable después que cierta cantidad de zinc haya sido consumida, expuesto en [3,5,10,12]. Con el fin de eliminar los inconvenientes que presentan los recubrimientos de cada uno de estos metales por separado, ya hace tiempo, se recurrió al uso de las aleaciones Zn-Sn para realizar el proceso de galvanizado. Esto se debe a que al alea ambos metales se obtienen estructuras de granos más finos, se modifican las propiedades electroquímicas de los revestimientos y proporcionan un medio que permite mejorar el ajuste de la reactividad de la cubierta protectora en relación al metal base. Por ello, la mayor utilidad que poseen las aleaciones Zn-Sn está dada en ciertas operaciones de galvanizado por inmersión en caliente, en las cuales el agregado de estaño se realiza para regular la formación de manchas blancas brillantes a lo largo del recubrimiento, tal como se menciona en [3,4].

De acuerdo al diagrama de Pourbaix, el zinc es termodinámicamente inestable en agua y en soluciones acuosas y tiende a disolverse con la evolución de hidrogeno en todo el rango de pH. En soluciones con valores de pH entre 8,5 y 12, el zinc puede ser cubierto por una capa de hidróxido, la cual inhibe la disolución del zinc [13]. El comportamiento electroquímico del zinc depende de las especies disueltas, la concentración, el pH y la temperatura [14-17]. La presencia de varias especies químicas puede variar la solubilidad de los productos de la disolución del zinc formando complejos con los iones de zinc, aumentando la conductividad del electrolito, modificando la composición, al estructura y la compacidad de los productos de corrosión, formando una película salina insoluble sobre la superficie, proporcionando reactivos para la reacciones anódica y catódica, y cambiando la cinética de reacción a través de la adsorción catalítica o inhibitoria [2].

El estaño reacciona tanto en medios ácidos como alcalinos y es resistente en medios relativamente neutros. Al ser electrodepositado sobre el acero, cobre o níquel, presenta grandes áreas expuestas a ambientes corrosivos. Diagramas potencial-pH [13,18] muestran el grado de corrosión se produce en soluciones ácidas y alcalinas en contraste con la buena estabilidad en soluciones neutras. En condiciones ácidas, el comportamiento electroquímico del estaño cambia de pasivación a corrosión a pH 4-5, rango dentro del cual se encuentra la lluvia ácida. El estaño con alta pureza se disuelve ligeramente en soluciones ácidas libre de aire o de agentes oxidantes debido al alto sobrepotencial de hidrógeno y, por lo tanto, la corrosión es controlada por el suministro de oxígeno. Sin embargo, en elevadas concentraciones de oxidantes se detendría la corrosión y el estaño se pasivaría. La corrosión aumenta cuando el estaño en está en contacto con metales con sobrepotenciales de hidrógeno bajos y la velocidad de corrosión aumenta con la presencia de impurezas [19, 20].

Una película anódica formada sobre la superficie del estaño puede influenciar marcadamente sobre el tipo de ataque corrosivo y la presencia de diferentes iones pueden modificar el proceso de disolución. A diferencia de la mayoría de los metales, el estaño se pasiva en soluciones ácidas de halógenos moderadamente fuertes. Esto se debe a la formación de sales básicas del tipo  $\text{SnOHCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  cuya estabilidad está limitada por un pequeño rango de potencial, pH y la actividad del halógeno. El comportamiento anódico del estaño en soluciones de cloruros han sido muy poco estudiadas [20].

El potencial de corrosión de las aleaciones de zinc depende tanto del potencial de equilibrio del zinc como del elemento de la aleación. En general, la adición de pequeñas cantidades de otros metales no altera significativamente el valor del potencial de corrosión con respecto al del zinc puro. Sin embargo, las corrientes de corrosión de las aleaciones de zinc varían con el elemento de aleación de una manera más compleja, ya que son afectadas no sólo por la naturaleza y la cantidad del elemento de aleación, sino también por la formación de fases intermetálicas y la microestructura de la aleación [21].

En consideración a lo mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es analizar la resistencia a la corrosión que presentan las aleaciones Zn-Sn en comparación al comportamiento electroquímico de los metales puros mediante ensayos electroquímicos llevados a cabo en una solución acuosa de lluvia ácida simulada que se encuentra a temperatura ambiente (25°C) y posee un pH entre 3,5 y 4,0.

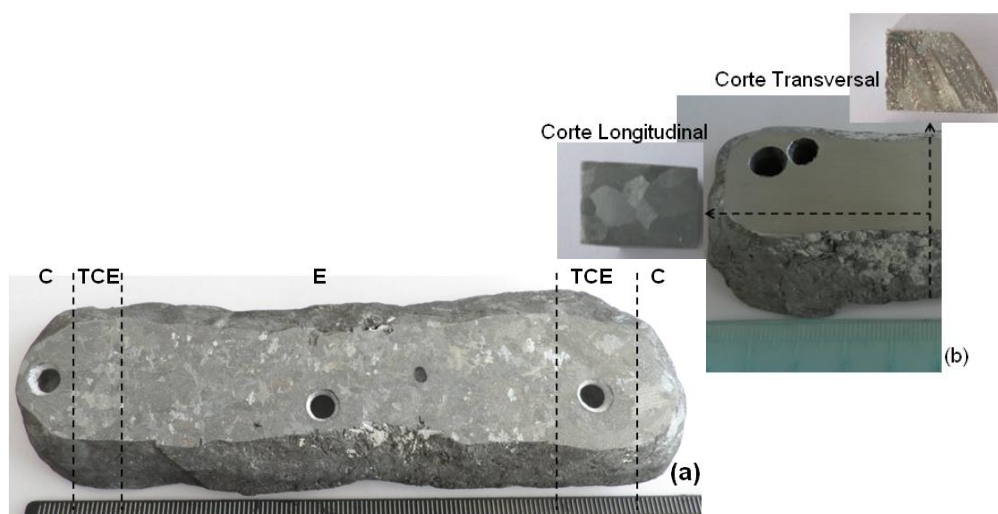
## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Preparación de las probetas

Para llevar a cabo el análisis de la resistencia a la corrosión presentado se prepararon probetas de las aleaciones en estudio, de las cuales se muestra su composición en la Tabla 1, y de los metales puros. Para ello, se fundieron ambos metales en moldes de grafito en una mufla, posteriormente se solidificaron en moldes de arcilla dentro de un horno horizontal con extracción calórica en dos sentidos opuestos y en forma simultánea. Luego, las probetas obtenidas fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC, de variada granulometría, desde #60 hasta #1200. Para apreciar su macroestructura del Zn puro y de las aleaciones, las probetas fueron sometidas a un ataque químico que consistió en exponer a las mismas a una solución de HCl al 36,5% a temperatura ambiente entre 5 y 30 segundos. Para el caso del estaño, se utilizó una solución compuesta por agua destilada 100 mL, HCl 10 mL y 1 g CrO<sub>3</sub>, en la cual se sumergió la probeta por 5 segundos. Como se puede observar en la Figura 1(a), esto permitió definir tres zonas a lo largo de las mismas: una zona columnar (C), con granos grandes y alargados; una zona de transición columnar a equiaxial (TCE) y una zona equiaxial (E), con granos más pequeños.

**Tabla 1:** Composición de las probetas (% m/m).

ELEMENTO	PROBETA				
	I	II	III	IV	V
Zn	100	94	90	50	0
Sn	0	6	10	50	100



**Figura 1:** Modelo de probetas ensayadas. (a) Macroestructura revelada de la probeta de Zn-6%Sn ; (b) Seccionamiento de las probetas.

Para apreciar la microestructura de las probetas, las mismas fueron atacadas químicamente con una solución conformada por 5% (vol.) HNO<sub>3</sub>, 3% (vol.) HCl y 92% (vol.) etanol [22], a temperatura ambiente, por un período de tiempo de 2 a 5 segundos, dependiendo de la aleación o del metal puro tratado. Previo al ataque químico, las probetas fueron pulidas con alúmina durante 30 y 40 minutos.

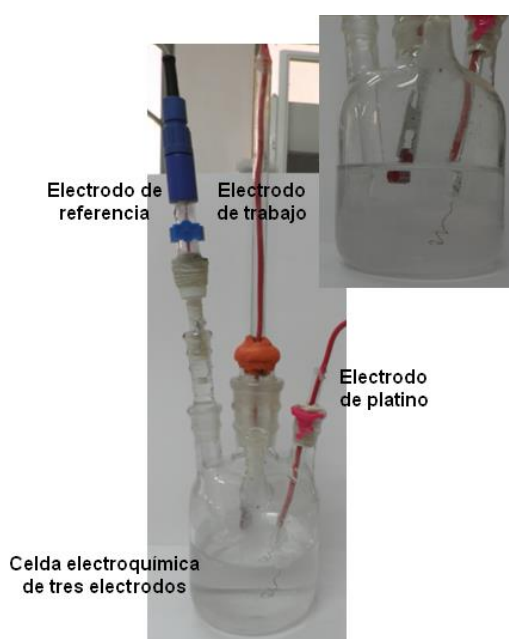
Luego de realizarse el revelado de la macro y la microestructura de las probetas, se tomaron muestras de cada una de las estructuras de grano obtenidas (columnar, TCE y equiaxial) mediante cortes longitudinales y transversales, como su muestra en la Figura 1(b). Seguidamente, fueron sometidas a desbaste mediante papel abrasivo de SiC de granulometría variada entre #100 y #1200 para ser empleadas como electrodos de trabajo.

## 2.2 Medidas de polarización potenciodinámicas

Como ensayos electroquímicos se efectuaron medidas de polarización potenciodinámicas en una celda electroquímica convencional de tres electrodos de vidrio Pyrex (ASTM G-5), con un electrodo de Calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y un alambre de platino con forma de espiral como contraelectrodo, en una solución acuosa de lluvia ácida simulada, cuya composición se detalla en la Tabla 2 tomada de [1], con un pH entre 3,5 y 4,0, a temperatura ambiente (25° C), tal como se observa en la Figura 2. Previo a cada medida, las probetas fueron enjuagadas con alcohol etílico y luego con agua destilada. Se empleó un potencióstato/galvanostato/ZRA Reference 600 Gamry. Los ensayos se realizaron con un barrido del potencial eléctrico que inició a -300 mV y finalizó a 400 mV (vs. PCA, potencial de circuito abierto), a una velocidad de 0,5 mV/s, con un tiempo inicial de retardo de 300 segundos a potencial de circuito abierto para estabilizar al sistema [23]. El análisis de las probetas, antes y luego de cada ensayo, se realizó mediante Microscopia Óptica.

**Tabla 2:** Composición de solución acuosa de lluvia ácida simulada [23].

COMPONENTE	CONCENTRACIÓN (mg/L)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,85
HNO <sub>3</sub>	15,75
NaNO <sub>3</sub>	21,25
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46,20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,95
NaCl	84,85



**Figura 2:** Celda electroquímica convencional de tres electrodos.

### 2.3 Pérdida de masa por inmersión y velocidad de corrosión

Para realizar los ensayos de inmersión se cortaron muestras de cada una de las estructuras de grano de las probetas, las cuales fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC de granulometría entre #100 y #1200. Luego, fueron enjuagadas con agua destilada y alcohol etílico, pesadas y, por último, se midieron las áreas que estuvieron en contacto con el medio corrosivo. Seguidamente, las muestras fueron inmersas en 150 mL de solución acuosa de lluvia ácida simulada, a partir de agua destilada, cuya composición se muestra en la Tabla 1, correspondiente a [23], de pH entre 3,5 y 4,0, a temperatura ambiente (25°C). Las muestras fueron inmersas en la solución por 1, 8, 15 y 30 días. Para cada periodo de tiempo de inmersión se empleó una sola muestra de cada material. Una vez alcanzado el lapso de tiempo de cada inmersión, las muestras fueron enjuagadas con agua destilada en un baño ultrasónico para remover todos los productos de corrosión. Finalmente, las probetas fueron lavadas con agua destilada y alcohol etílico, secadas y vueltas a pesar. La diferencia entre el peso al inicio y al final del ensayo de inmersión se consideró como la pérdida de masa por corrosión, tal como se consideró en [1].

La pérdida de masa y la velocidad de corrosión de las aleaciones y de los metales puros fueron calculadas a partir de las Ecs. (1) y (2), respectivamente, como se calculó en [1].

$$C = \frac{w_o - w_f}{S} \quad (1)$$

$$v = \frac{w_o - w_f}{S t} \quad (2)$$

Donde,

C: pérdida de masa debido a la corrosión [mg/cm<sup>2</sup>]

w<sub>o</sub>: masa inicial de las probetas [mg]

w<sub>f</sub>: masa final de las probetas sin productos de corrosión [mg]

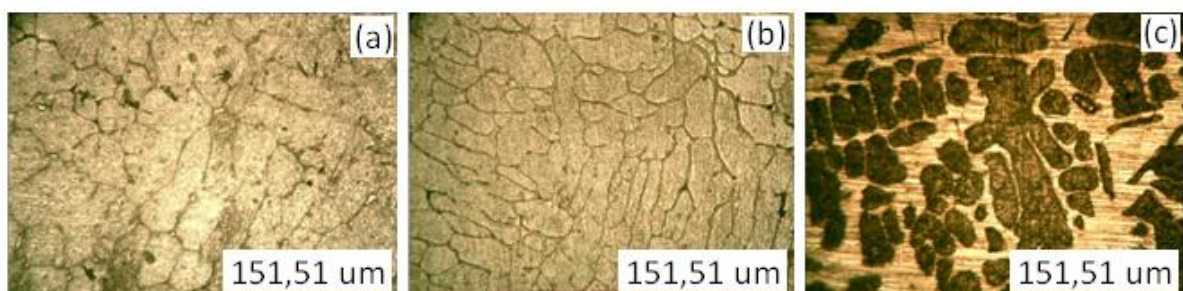
S: superficie de las probetas [cm<sup>2</sup>]

t: tiempo de inmersión [día]

## 3. RESULTADOS

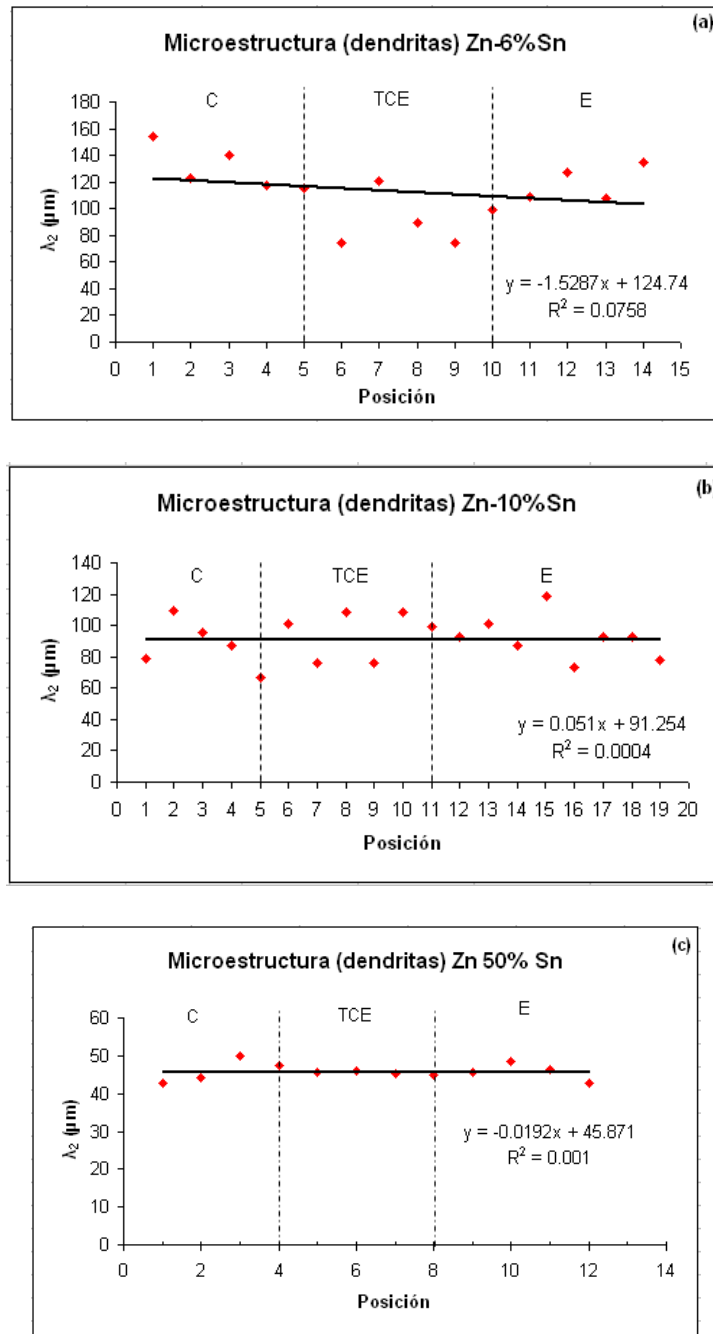
### 3.1 Microestructura

En la Figura 3 (a) - (c), se observan las microestructuras correspondientes a las aleaciones estudiadas, obtenidas luego del ataque químico.



**Figura 3:** Fotografías de la microestructura de las probetas: (a) Zn-6%Sn; (b) Zn-10%Sn; (c) Zn-50%Sn

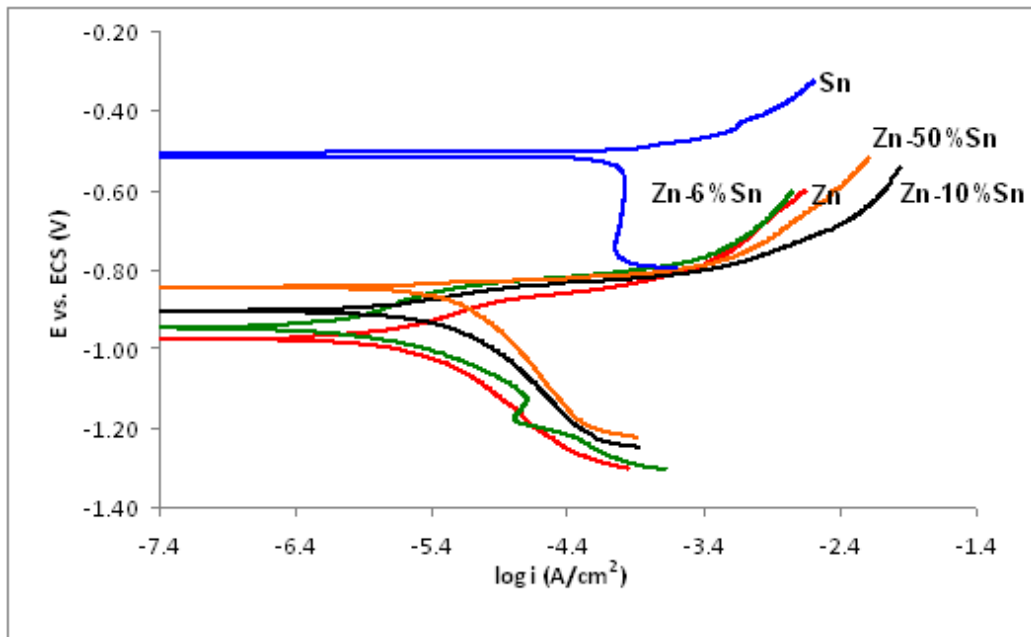
Luego del revelado, se realizó el conteo del espaciamiento interdendrítico secundario a lo largo de las probetas con la ayuda de un software adecuado. Las gráficas correspondientes al espaciamiento dendrítico secundario ( $\lambda_2$ ) se muestran en la Figura 4 (a) - (c).



**Figura 4:** Gráficas del espaciamiento dendrítico secundario ( $\lambda_2$ ) de las aleaciones en función de la posición a lo largo de las probetas.

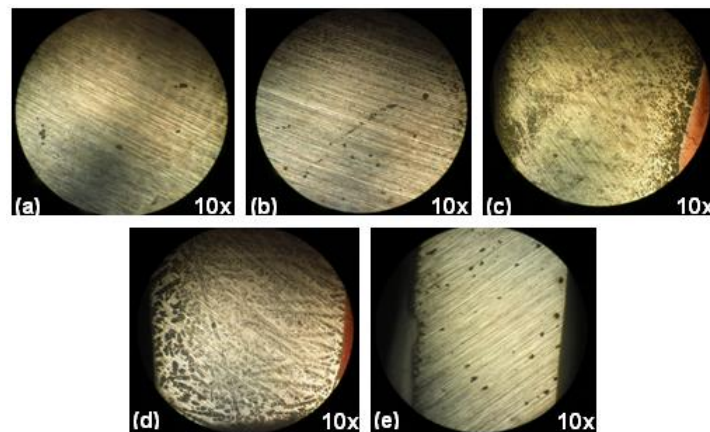
### 3.2 Medidas de polarización potenciodinámicas

En la Figura 5, se muestran las gráficas superpuestas correspondientes a las aleaciones y los metales puros obtenidas a partir de los ensayos de de polarización potenciodinámica.



**Figura 5:** Curvas potenciodinámicas superpuestas de las aleaciones y los metales puros, correspondientes a la zona columnar, corte transversal.

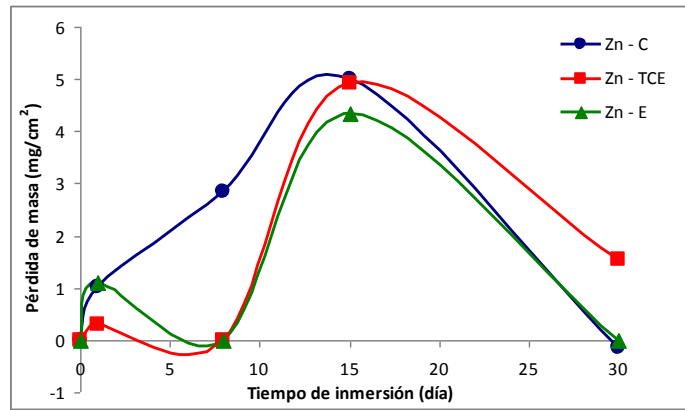
Una vez realizadas las medidas potenciodinámicas, se analizó la superficie de cada una de las probetas ensayadas mediante un microscopio óptico. En la Figura 6, se muestran las micrografías obtenidas.



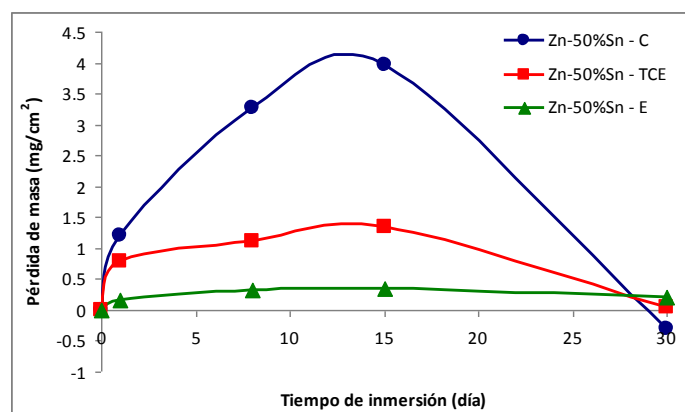
**Figura 6:** Micrografías: (a) Zn100% TCE, transversal; (b) Zn-6%Sn TCE, transversal; (c) Zn-10%Sn C, transversal; (d) Zn-50%Sn C, transversal; (e) Sn-100% C, transversal.

### 3.3 Pérdida de masa por inmersión y velocidad de corrosión

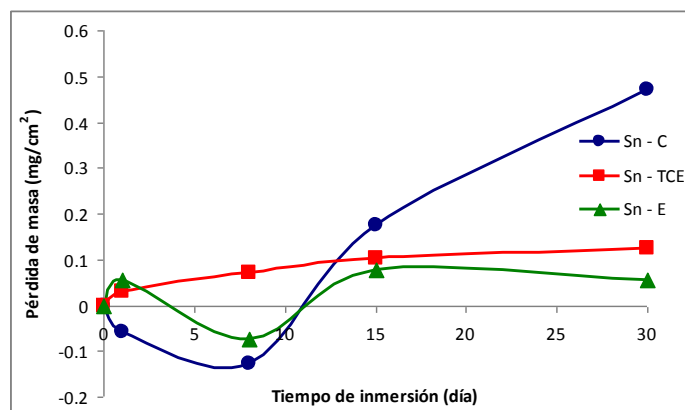
En las Figura 7 (a)-(c), se muestran las gráficas obtenidas a partir de los datos de las pérdidas de masa, calculadas a partir de la Ec. 1, en función del tiempo de inmersión.



(a) Zn



(b) Zn -50% Sn

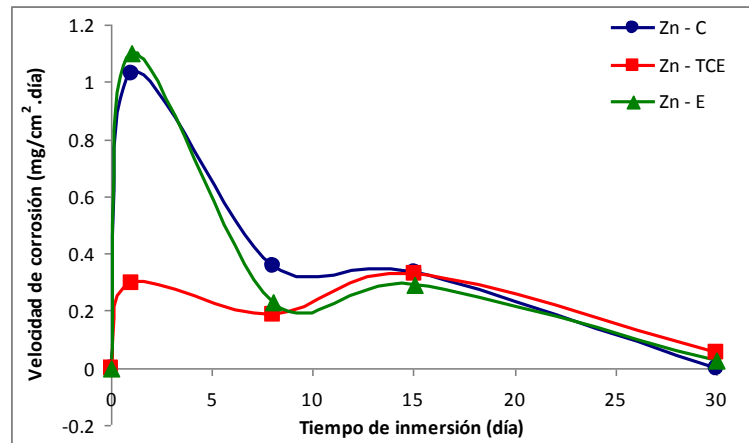


(c) Sn

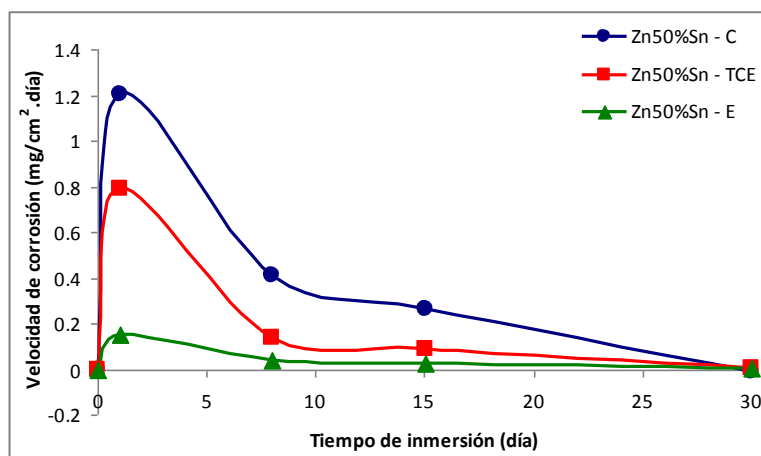
**Figura 7:** Pérdida de masa de las probetas después del ensayo inmersión en una solución acuosa de lluvia ácida simulada.

En la Figura 8 (a)-(c), se muestran las curvas correspondientes a la velocidad de corrosión, obtenida a partir de la Ec. 2, con respecto al tiempo de inmersión que resultan de los ensayos de inmersión.

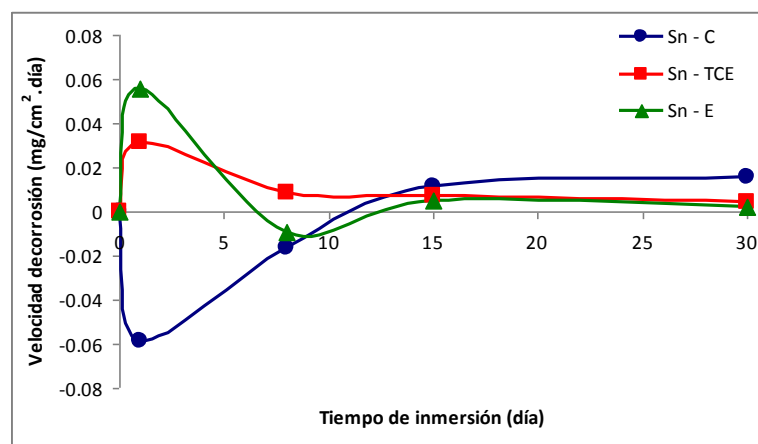




(a) Zn



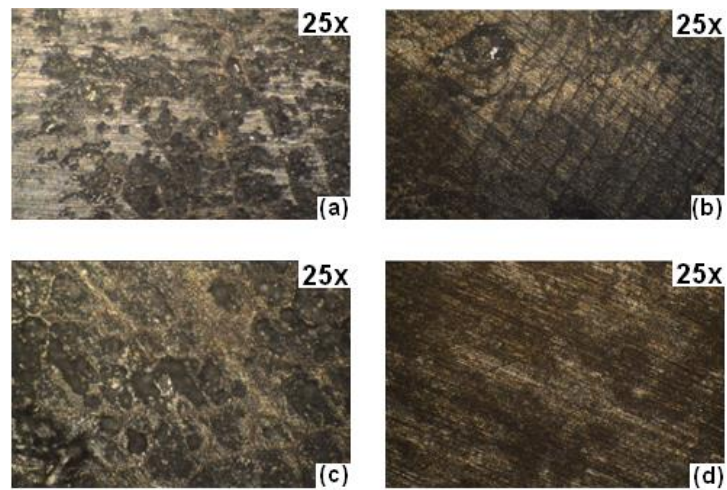
(b) Zn -50% Sn



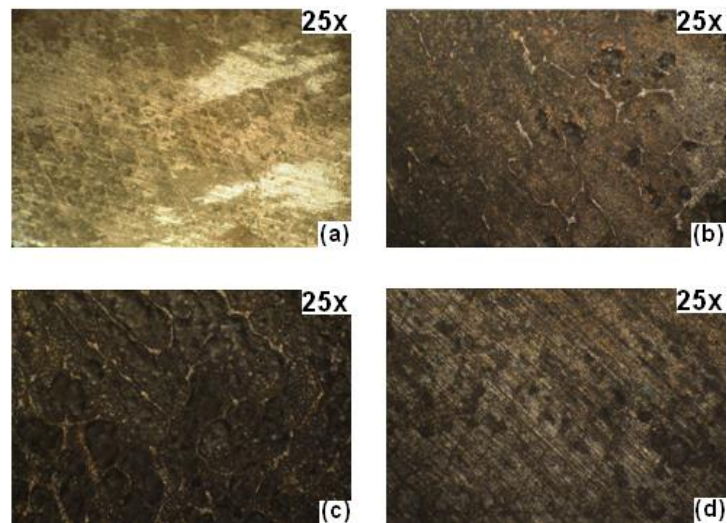
(c) Sn

**Figure 8:** Velocidad de corrosión después de los ensayos de inmersión.

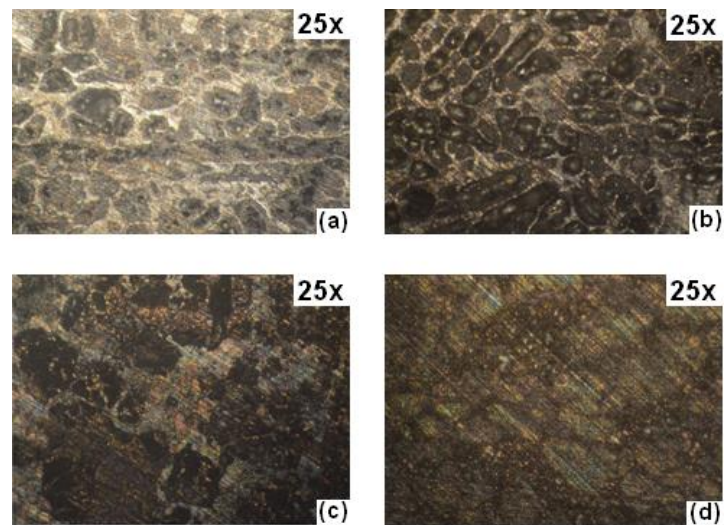
En las Figuras 9-11, se muestran las micrografías tomadas al finalizar los ensayos de inmersión.



**Figura 9:** Micrografías de Zn-6%Sn: (a) C, 1 día; (b) C, 8 días; (c) E, 15 días; (d) C, 30 días.



**Figura 10:** Micrografías de Zn-10%Sn: (a) C, 1 día; (b) C, 8 días; (c) E, 15 días; (d) E, 30 días.



**Figura 11:** Micrografías de Zn-50%Sn: (a) C, 1 día; (b) E, 8 días; (c) C, 15 días; (d) E, 30 días.

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1 Microestructura

A partir de la Figura 3 (a)-(c), se denotó que a medida que se incrementa el contenido de estaño en la aleación, aumenta el espaciamiento que se encuentra entre las fases formadas durante el proceso de solidificación de las probetas.

Según las graficas resultantes del conteo del espaciamiento interdendrítico secundario presentadas en la Figura 4 (a) - (c), se pudo apreciar que para el caso de las aleaciones Zn-10%Sn y Zn-50%Sn el espaciamiento interdendrítico permanece aproximadamente constante a lo largo de las tres zonas, columnar, TCE y equiaxial. Sin embargo, la aleación Zn-6%Sn presenta una disminución del espaciamiento interdendrítico secundario para la estructura de grano con TCE. Además, se observa que cuanto mayor es el porcentaje de estaño en la aleación, aumenta el espaciamiento interdendrítico secundario en la aleación.

### 4.2 Medidas de polarización potenciodinámicas

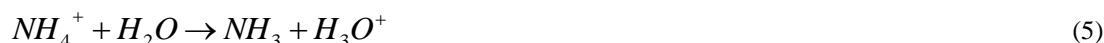
A partir de las curvas presentadas en la Figura 5, se denota que para el corte transversal de las probetas, el estaño presenta un potencial de corrosión más anódico de -0,51 V vs. ECS (electrodo de calomel saturado), mientras que el zinc puro posee un potencial de corrosión de -0,97 V. Además, se aprecia que el potencial de corrosión de las aleaciones varía de acuerdo al contenido de estaño en las mismas. Es decir, a medida que aumenta el porcentaje de estaño en las aleaciones el potencial de corrosión tiende a valores más nobles [24]. Es decir, cuanto menor es la cantidad de estaño posee la aleación el potencial de de corrosión tiende a valores más negativos, lo cual concuerda con lo mencionado por LIU *et al.* [25]. Este comportamiento se evidencia para las tres estructuras de granos correspondientes al corte transversal. Sin embargo, para el corte longitudinal no se presenta ninguna tendencia definida.

También se observa que tanto los metales puros como las aleaciones no presentan una zona de pasivación en las condiciones estudiadas, lo cual podría deberse a la composición y a la estructura de la capa de óxido que se deposita sobre la superficie de las probetas. Para el caso del zinc, esto concuerda con lo enunciado por ZHANG [5], quienes dicen que la capa de hidróxido que se forma sobre la superficie del zinc en presencia de NaCl en un medio ácido es porosa y se la puede clasificar como una capa semipasiva. Si bien, ORTÍZ *et al.* [12] expone que la capa de ZnO que se forma sobre la superficie del zinc en presencia de NaCl en medio ácido es pasiva, de acuerdo a los resultados obtenidos, en las medidas de polarización realizadas no se observa una zona de pasivación definida [6,10,12].

Se puede ver que el mecanismo de corrosión tanto de las aleaciones como de los metales puros está controlado por la velocidad de disolución anódica, la polarización debido a la concentración de oxígeno y la evolución del hidrógeno. La reacción de la evolución de H en soluciones ácidas puede ser expresada por la ecuación [21],

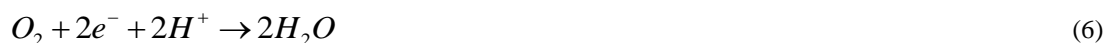


El sobrepotencial de la reducción de H en zinc se encuentra afectado por la presencia de iones en solución debido a la adsorción específica al electrodo de zinc o a su interacción con el H<sub>2</sub>O. La presencia de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en soluciones ácidas afecta a la evolución de H por reducción directa y por el cambio de concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> cerca de la superficie del electrodo [21].



La presencia de los iones Fe<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, As<sup>+++</sup>, Sn<sup>++</sup> y Sb<sup>++</sup> promueve la reducción de hidrogeno. La presencia de Zn<sup>++</sup> en soluciones ácidas resulta de una reducción en la tasa de reducción del hidrogeno [5].

Como en la mayoría de los metales, la reacción correspondiente a la reducción de oxígeno en soluciones ácidas es [5, 21]



En soluciones ácidas, el producto de la disolución es simplemente Zn<sup>++</sup>. En soluciones que contienen

especies con las cuales el Zn no puede formar sales insolubles, como ser NaCl y NaSO<sub>4</sub>, mantiene su superficie limpia durante la disolución a pH  $\cong$  3,8 [17]. El mecanismo de disolución del zinc en medios ácidos o cercanos al neutro ocurre a través de una reacción de transferencia de carga compuesta por dos etapas,



Siendo la segunda reacción la etapa que determina la velocidad. En soluciones ácidas que contienen NaCl, la disolución se desarrolla de la misma manera pero, a diferencia de que en este caso la disolución está limitada, probablemente por el proceso de difusión de las especies Cl-Zn, como ser ZnCl<sub>4</sub> lejos de la superficie del electrodo [5].

El estaño puro, en la práctica, no se disuelve en medios ácidos libres de agentes oxidantes debido a su elevado valor del sobrepotencial de hidrogeno. Sin embargo, en una solución de baja concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada de oxígeno, el estaño se disuelve fácilmente formando Sn<sup>++</sup>, lo cual podría aplicarse en este caso [26]. El estaño se disuelve como Sn<sup>++</sup>, el cual se oxida inmediatamente al ión más estable Sn<sup>++++</sup> de acuerdo con las siguientes ecuaciones [19],



Los iones Sn<sup>++++</sup> se hidrolizan en medios ácidos, dando como resultado [19],



Sn(OH)<sub>4</sub> es un compuesto muy insoluble por lo que precipita sobre la superficie del ánodo dando lugar a una película que cubre al electrodo. Al hidratarse, se obtiene [19],



Para esta reacción de deshidratación, ΔG es -42 kJ mol<sup>-1</sup> [24], por lo tanto, la formación de SnO<sub>2</sub> se ve favorecida termodinámicamente [19].

Según las micrografías tomadas luego de los ensayos, Figura 6, el zinc presenta corrosión generalizada, mientras que el estaño presenta picaduras más pronunciadas dispersas en la superficie de las probetas. También, se puede apreciar que a medida que aumenta el contenido de estaño en las aleaciones, aumenta la susceptibilidad a la corrosión por picado, resultado que coincide con lo expuesto por LUI *et al.* [25]. Esto puede deberse a la presencia del ión cloruro en la solución del electrolito, lo cual aumenta la disolución del estaño y lo hace más susceptible a la corrosión por picado [19, 25]. Para el caso de las aleaciones, se evidenció el revelado de la microestructura para las tres estructuras de granos. Las observaciones presentadas anteriormente fueron percibidas tanto en la sección transversal como longitudinal de cada una de las probetas.

Además, se denotó que la zona de las probetas más afectada por la corrosión fue aquella donde estas experimentaron la tensión de corte.

#### 4.3 Pérdida de masa por inmersión y velocidad de corrosión

Conforme se observa en la Figura 7, la zona columnar del zinc y las aleaciones presentan mayor pérdida de masa que las estructuras de granos con TCE y equiaxial. En cambio, la aleación Zn-6%Sn presenta una mayor pérdida de masa en la zona equiaxial. Además, se aprecia que tanto el zinc puro como las aleaciones presentan mayor pérdida de masa alrededor del día 15 de inmersión.

El zinc es el material que presenta mayor pérdida de masa para las tres estructuras de granos. El estaño, en cambio, presenta una ganancia de masa durante los primeros 11 días de inmersión, lo cual podría deberse a la formación de una capa adherente de óxido sobre la superficie de la probeta, para el caso de la zona columnar. Un comportamiento similar presenta la zona equiaxial, mientras que la zona con TCE posee una pérdida de masa durante las experiencias.

Asimismo, tanto el zinc como las aleaciones, presentan una disminución de la pérdida de masa a los 30 días de inmersión. Sin embargo, el estaño presenta un aumento en la pérdida de masa.

También, se notó que a mayor contenido de estaño en la aleación, menor es la pérdida de masa.

De las gráficas presentadas en la Figura 8, se puede mencionar que las aleaciones presentan un valor máximo de la velocidad de corrosión al primer día de inmersión y, luego, disminuye para todas las estructuras de grano. El mismo comportamiento poseen los metales puros estudiados. Para el caso del zinc esta característica concuerda con lo que concluyó MAGAINO *et al.* [9], ya que para el primer día de inmersión el pH de la solución de lluvia ácida simulada poseía valores aproximados a 3. MAGAINO *et al.* [9] investigaron el comportamiento del zinc puro en una solución de lluvia ácida simulada y llegaron a la conclusión de que la velocidad de corrosión del zinc aumenta drásticamente para valores de pH aproximados a 3.

Para el caso del estaño, si bien este presenta un aumento de masa, el máximo de la velocidad de corrosión al primer día podría deberse a la formación de una capa de óxido adherente a la superficie.

En lo que se refiere a las micrografías de las probetas tomadas al cumplirse los periodos de tiempo de inmersión, se observa que las caras de las probetas que estuvieron en contacto directo con la solución presentan susceptibilidad a la corrosión generalizada para el caso de los metales puros y las aleaciones. Mientras que las caras de las probetas que estuvieron en contacto con la pared de vidrio del recipiente donde se realizó la experiencia, presentan susceptibilidad a la corrosión por rendija debido a la pequeña cavidad que se forma entre ambos materiales. Este hecho concuerda con lo expuesto por GALVELE en [27], donde menciona que la corrosión por rendija se presenta en los ensayos en los cuales se evalúa la corrosión por picado a metales o materiales susceptibles a la corrosión crevice, es por eso que se diseñan celdas complejas para evitar este tipo de problemas [28]. Este fenómeno se pudo observar tanto para el caso de los metales puros como de las aleaciones estudiadas.

Además, se observó que la zona más afectada de las probetas por la corrosión fue la zona donde estas sufrieron tensión de corte.

También, se denotó que el estaño presenta una capa de óxido adherente a la superficie de la probeta, de variada coloración.

Como se muestra en las Figuras 9-11, en todas las superficies expuestas al medio corrosivo de las probetas de cada una de las aleaciones se reveló la microestructura. Además, se pudo apreciar que la zona más susceptible a la corrosión localizada es el espacio dendrítico correspondiente a las dendritas secundarias. Al ser la fase más rica en zinc se produce la corrosión por dealado [25, 29]. Esto concuerda con lo expuesto en [21] donde menciona que la corrosión de la mayoría de las aleaciones de Zn se asocia con un proceso de la pérdida de zinc, en el que el Zn se disuelve preferentemente. Como resultado de la pérdida de zinc, las concentraciones superficiales de los elementos de aleación aumentan [30]. Esta característica se presentó en las tres estructuras de granos.

Al mismo tiempo, se evidenció que a mayor contenido de estaño en la aleación, menor es el número de picaduras y mayor es la coloración de la superficie de las probetas, la cual podría deberse a la presencia de una capa de óxido. A diferencia de las medidas de polarización, en las cuales se trabaja a potenciales distintos al de equilibrio.

A los 30 días de inmersión, se observaron depósitos sobre la superficie de las probetas de zinc y de las aleaciones estudiadas.

## 5. CONCLUSIONES

- Conforme aumenta el contenido de estaño en las aleaciones, el potencial de corrosión tiende a valores más nobles para las tres estructuras de granos, correspondientes al corte transversal.
- Tanto los metales puros como las aleaciones no presentan una zona de pasivación en las condiciones estudiadas.
- Conforme aumenta el contenido de estaño en las aleaciones, aumenta la susceptibilidad a la corrosión por picado.
- Las zonas más afectadas por la corrosión fueron aquellas en las cuales las probetas sufrieron tensión debido al corte.
- El zinc es el material que presenta mayor pérdida de masa para las tres estructuras de granos.
- El zinc y las aleaciones experimentan ganancia de masa a los 30 días de inmersión, lo cual se debe a depósitos que se acumulan en la superficie de las probetas.
- Cuanto mayor es el porcentaje de estaño en la aleación, menor es la pérdida de masa.
- Tanto las aleaciones como los metales puros estudiados presentan un máximo de la velocidad de corrosión al primer día de inmersión.
- Las aleaciones estudiadas presentan susceptibilidad a la corrosión localizada en la zona dendrítica.
- Tanto los metales puros como las aleaciones presentan susceptibilidad a la corrosión por rendija (crevice).

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] YANG, L., ZHANG, Y., ZENG, X., SONG, Z., “Corrosion behaviour of superplastic Zn-Al alloys in simulated acid rain”, *Elsevier - Corrosion Science*, v. 59, pp. 229-237, 2012.
- [2] ARES, A. E., GASSA, L.M. “Corrosion susceptibility of Zn-Al alloys with different grains and dendritic microstructures in NaCl solutions”, *Elsevier - Corrosion Science*, v. 59, pp. 290-306, Mar. 2012.
- [3] CUTHERTSON, J.W., ANGLES, R. M. “The electrodeposition and Properties of tin zinc alloys”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 94, n. 2, pp. 73-98, Aug. 1948.
- [4] ADAMS, B. L., “Metallography and Microstructures of Zinc and Its Alloys”, In: *Metallography and Microstructures*, v. 9, *ASM Handbook series*, ASM International -The Materials Information Company, pp. 933 - 941, Dic. 2004.
- [5] ZHANG, X. G., *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, New York, Plenum Press, 1996.
- [6] ZHANG, X. G., “Galvanic Corrosion of Zinc and Its Alloys”, *J. Electrochem. Soc.*, v.143, n.4, pp. 1472-1484, Apr.1996.
- [7] PISTOFIDIS, N., VOURLIAS, G., KONIDARIS, S., et al., “Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection”, *Materials Letters*, v. 60, pp. 786 – 789, Oct. 2006.
- [8] SHANG, X., ZHANG, B., HAN, E., et al., “The effect of 0.4 wt.% Mn addition on the localized corrosion behaviour of zinc in a long-term experiment”, *Electrochimica Acta*, v. 65, pp. 294 - 304, Feb. 2012
- [9] MAGAINO, S., SOGA, M., SOBUE, K., et al., “Zinc corrosion in simulated acid rain”, *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 4307 - 4312, Jan. 1999.
- [10] MOUANGA, M., BERÇOT, P., RAUCH, J.Y. “Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization”, *Elsevier - Corrosion Science*, v. 52, pp. 3984 - 3992, Aug. 2010.
- [11] ZHANG, X. G., “Corrosion Ratios of Steel to Zinc in Natural Corrosion Environments”, *Corrosion Science*, v. 55, n. 8, pp. 787 - 794, Aug.1999.
- [12] ORTIZ, Z.I., DÍAZ-ARISTA, P., MEAS, Y., et al., “Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings”, *Elsevier - Corrosion Science*, v. 51, pp. 2703 - 2715, Jul. 2009.
- [13] POURBAIX, M., *Atlas of electrochemical equilibria diagrams in aqueous solutions*, 2 ed., Houston, Texas, Nace Cebelcor, 1974.
- [14] CACHET, C., PAULI, C.P., WIART, R., “The passivation of zinc in slightly alkaline solutions”, *Corrosion Science*, v. 25, n. 7, pp.493–502,1985.
- [15] JARDY, A., ROSSET, R., WIART, R., “Diphosphate coatings for protection of galvanized steel: quality control by impedance measurements”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 14, pp. 537-545, 1984.
- [16] DESLOUIS, C., DUPRAT, M., TOURNILLON, CHR., “The kinetics of zinc dissolution in aerated sodium sulphate solutions, a measurement of the corrosion rate by impedance techniques”, *Corrosion Science*, v. 29, pp. 13-30, 1989.
- [17] BAUGH, L. M., “Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral-acid media. Part I. Pure zinc in solutions of various sodium salts”, *Electrochimica Acta*, v. 24, pp.657–667, 1979.
- [18] HOUSE, C. I., KELSALL, G. H., “Potential-pH diagrams for the Sn/H<sub>2</sub>O-Cl system”, *Electrochimica Acta*, v. 29, pp. 1459 – 1464, 1984.
- [19] JAFARIAN, M., GOBAL, F., DANAEI, I., et al, “Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl<sup>-</sup>”, *Elsevier - Corrosion Science*, v.53, pp. 4528 - 4536, Jan. 2008.
- [20] DROGOWSKA, M., BROSSARD, L., MÉNARD, H., “Dissolution of tin in the presence of Cl<sup>-</sup> ions at pH 4”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 19, pp. 231 – 238, 1989.
- [21] ZHANG, B., *Development of corrosion resistant galvanizing alloys*, Tesis de D. Fi., School of Engineering - University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, Reino Unido, July 2005.
- [22] GARCIA, L. R., OSÓRIO, W. R., PEIXOTO, L. C., et al., “Mechanical properties of Sn-Zn lead-free solder alloys based on the microstructure array”, *Materials Characterization*, v. 61, pp. 212 – 220, 2010.
- [23] LIU, F., SONG, Y.-W., SHAN, D.-Y., et al., “Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated acid rain solution”, *Elsevier - Science Press - Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 20, pp. 638 - 642, Jan. 2010.

- [24] TSAO, L.C., CHEN, C.W., “Corrosion characterization of Cu–Sn intermetallics in 3.5 wt.% NaCl solution”, *Elsevier - Corrosion Science*, v. 63, pp. 393 - 398, Jun. 2012.
- [25] LIU, J. C., PARK, S. W., NAGAO, S., et al, “The role of Zn precipitates and Cl<sup>-</sup> anions in pitting corrosion of Sn–Zn solder alloys”, *Elsevier - Corrosion Science*, Dic. 2014.
- [26] MORI, M., MIURA, K., SASAKI, T., OHTSUKA, T., “Corrosion of tin alloys in sulfuric and nitric acids”, *Corrosion Science*, v. 44, pp. 887 - 898, 2002.
- [27] GALVELE, J.R., “Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility”, *Elsevier - Corrosion Science*, v. 47, pp. 3053 - 3067, Sep. 2005.
- [28] QVARFORT, R., “New electrochemical cell for pitting corrosion testing”, *Corrosion Science - Pergamon Journals Ltd.*, v. 28, n. 2, pp. 135 - 140, 1988.
- [29] KIRECHE, S., BOUGHRADA, D., KADRI, A., et al., “Corrosion mechanism of Al, Al–Zn and Al–Zn–Sn alloys in 3 wt.% NaCl solution”, *Elsevier - Corrosion Science*, v. 87, pp. 504 - 516, July 2014.
- [30] GALVELE, R. J., DUFFÓ, G. S., “Disolución selectiva (Dealeado)”, In: Jorge Baudino (eds.), *Degradación de materiales Corrosión*, 1 ed., chapter 12, Buenos Aires, Argentina, Monografías Tecnológicas, May 2006.