

00522
5



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION COMPARATIVA DE RECUBRIMIENTOS
BASE ZINC Y BASE ALUMINIO EN EXPOSICION
ATMOSFERICA Y DE LABORATORIO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
FRANCISCO JAVIER FLORES CANO



MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Vocal: Prof. Carlos Rodríguez Rivera
Secretario: Prof. Marco Antonio Talavera Rosales
1er. Suplente: Prof. Miguel Ángel Hernández Gallegos
2do. Suplente: Prof. Vianey Torres Mendoza

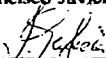
**Sitio donde se desarrollo el tema:
Laboratorio de Corrosión.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Química, edificio D Ciudad Universitaria, UNAM.**

Asesor del tema:



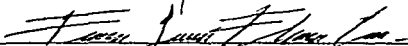
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Supervisor técnico:



Dr. Juan Genaro Longueiras

Sustentante:



Francisco Javier Flores Cano

B

AGRADECIMIENTOS:

A mis Padres, por su apoyo y paciencia.

A mis hermanas y hermano, por estar siempre conmigo.

A mis abuelos, tíos y primos, por su ayuda.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por su tiempo y esfuerzo dedicado a este trabajo.

I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera, por su apoyo técnico.

DEDICATORIA.

Seria difícil esperar una máquina del tiempo... es por eso que quiero dedicar este trabajo al Lic. Francisco cuando fue niño en otro tiempo.

*Al Lic. FRANCISCO
Cuando era niño.*

D

CONTENIDO

RESUMEN	1
1. Objetivos e Hipótesis	2
2. Introducción	3
3. Bases Teóricas	5
3.1 Descripción del Problema.....	5
3.2 Corrosión Atmosférica.....	6
3.2.1 Factores Climáticos.....	6
3.2.2 Factores Químicos.....	7
3.2.3 Influencia del Espesor del Electrolito.....	8
3.3 Recubrimientos Metálicos.....	9
3.3.1 Recubrimiento Metálico Base Aluminio.....	13
3.3.2 Métodos de Depositación de los Recubrimientos.....	14
3.3.3 Desengrase.....	15
3.3.4 Decapado.....	18
3.3.5 Proceso de Galvanizado.....	22
3.4 Evaluación de los Recubrimientos Metálicos.....	26
3.5 Técnicas de Evaluación de Velocidades de Corrosión.....	31
4. Técnica Experimental	37
4.1 Materia, Soluciones y Equipo Utilizados.....	37
4.2 Otros Ensayos.....	41
5. Resultados	43
5.1 Caracterización.....	43

E

5.2 Ensayo de Preece.....	43
5.3 Ensayo de Pérdida de Peso.....	44
5.3.1 Gráficas Resultantes del Ensayo de Pérdida de Peso.....	44
5.4 Resistencia de Polarización (R.p).....	47
5.4.1 Gráficas Resultantes del ensayo de R.p.....	48
5.5 Corrosión Atmosférica	50
5.5.1 Fotografías de las Probetas.....	50
5.5.2 Análisis de Óxidos en la Microsonda	55
5.6 Fotografías de los Óxidos de las Probetas de Inmersión.....	56
5.6.1 Análisis de Óxidos en la Microsonda.....	58
5.7 Espesor de los Recubrimientos Medidos en la Microsonda.....	59
6. Análisis de Resultados.....	60
6.1 Resistencia de Polarización.....	63
6.2 Corrosión Atmosférica.....	67
6.3 Análisis de Óxidos.....	67
6.4 Espesor de los Recubrimientos.....	70
7. Conclusiones.....	73
8. Bibliografía.....	74
9. Apéndice.....	76

F

RESUMEN.

El siguiente trabajo de Tesis describe la evaluación electroquímica realizada a 2 recubrimientos para aceros bajo carbono. El primero de ellos es una aleación Al-Zn llamada Galvalume®* y la segunda es el recubrimiento tradicional de zinc o galvanizado, estos dos recubrimientos fueron depositados por el proceso continuo de inmersión en caliente.

La evaluación se llevó a cabo con las siguientes técnicas: Resistencia de polarización y pérdida de peso, para la determinación de la velocidad de corrosión en dos diferentes medios electrolíticos: NaCl 0.5 molar y Na₂SO₄ 0.5 molar. La evaluación de corrosión atmosférica se llevó a cabo exponiendo 2 láminas del recubrimiento galvanizado y 2 láminas con recubrimiento de Al-Zn, en la azotea del edificio D de la Facultad de Química por 6 meses.

Por último se hizo una medición de los espesores de los recubrimientos y un análisis de óxidos a las probetas evaluadas, utilizando la microsonda SEM.

Como conclusión de éste trabajo de tesis se encontró que el Galvalume® no demostró ser mejor protector contra la corrosión que el recubrimiento de zinc en el galvanizado.

1 OBJETIVOS

- Caracterizar el comportamiento del Galvalume® en exposición atmosférica en C.U. en comparación con el acero galvanizado.
- Caracterizar el comportamiento electroquímico del Galvalume® en comparación con el acero galvanizado (inmersión en caliente, proceso continuo) mediante técnicas electroquímicas en laboratorio.

HIPÓTESIS

- El Galvalume® es capaz de suministrar las mismas propiedades anticorrosivas o mejores aún que el acero galvanizado en atmósferas rural y tropical marino.

2 INTRODUCCIÓN

La corrosión de los metales en la atmósfera se puede considerar como una forma o tipo de degradación de los metales como resultado de la exposición de ellos a una atmósfera natural. Por atmósfera natural debe entenderse tanto la propia del exterior como la de lugares bajo abrigo.

El factor que más determina la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es su composición química. El SO_2 y el NaCl son los agentes corrosivos más comunes en la atmósfera. El NaCl se incorpora a la atmósfera desde el mar. Lejos de éste, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y núcleos de población, siendo el dióxido de azufre (SO_2), proveniente de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre el contaminante principal por su frecuencia de incidencia sobre el proceso corrosivo.

La corrosión de los metales es el origen principal de las fallas en estructuras metálicas. El control de la corrosión se basa en la práctica de actuar sobre el propio medio ambiente o sobre el metal. El control sobre el medio ambiente significa reducir la humedad, alcalinidad, minimizar bacterias, añadir sustancias inhibitorias etc. En cuanto al control de la corrosión sobre el metal, existen varios elementos que protegen la superficie metálica de los agentes corrosivos, entre los cuales se encuentran las pinturas, plásticos y los recubrimientos metálicos; estos últimos protegen al sustrato metálico y pueden aplicarse por: Inmersión en caliente, electrodeposición, deposición química, metalización por proyección, chapeado y cementación; de éstos los recubrimientos por inmersión en caliente serán uno de los objetos a estudiar en esta tesis.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

En el presente trabajo de tesis se emplearán distintas técnicas para evaluar la velocidad de corrosión de especímenes metálicos recubiertos con aleaciones base zinc y base aluminio. Las técnicas a utilizar son: resistencia de polarización, gravimétrica, exposición atmosférica y análisis de óxidos por medio de la microsonda SEM. La técnica de resistencia de polarización, se llevó a cabo en un potenciostato VIMAR en donde se sometieron los especímenes metálicos recubiertos con aleaciones base zinc y base aluminio a una polarización de 20 mV en sentido catódico y posteriormente 20 mV en sentido anódico a partir del potencial de corrosión, como medios electrolíticos se utilizaron soluciones de NaCl 0.5 molar y de Na₂SO₄ 0.5 molar. La técnica gravimétrica es el ensayo de pérdida de peso, el cual se llevó a cabo sumergiendo especímenes metálicos recubiertos algunos con zinc y otros con aluminio-zinc, estos fueron sumergidos en soluciones de NaCl 0.5 molar y otras en solución de Na₂SO₄ 0.5 molar para posteriormente retirarlos y pesarlos cada semana hasta que se completo un mes. Por último, la técnica de corrosión atmosférica se llevó a cabo con especímenes metálicos recubiertos con zinc y aluminio-zinc. Estos especímenes fueron expuestos a la intemperie en la azotea del edificio D de la Facultad de Química por 6 meses; posteriormente se llevaron a la microsonda SEM para identificar los óxidos formados y el espesor de cada recubrimiento.

3 BASES TEÓRICAS

3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.^[1]

Se ha estimado que la mayor parte de las cuantiosas pérdidas globales debidas a la corrosión son causadas por la corrosión atmosférica. En consecuencia, la acción de la atmósfera sobre los metales constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión.

A temperatura ambiente y en una atmósfera seca la corrosión metálica progresa a una velocidad infinitesimal; en cambio adquiere especial relevancia sobre superficies húmedas. Una parte considerable de los daños ocasionados por la corrosión a estructuras y equipos en la atmósfera debe atribuirse a la condensación de la humedad durante el enfriamiento periódico del aire. A esta condensación de la humedad se le deben sumar las partículas extrañas que existen en el aire, ya sean sólidas, líquidas, gaseosas o suma de todas ellas, teniendo así todos los factores para el inicio de la corrosión sobre nuestros objetos metálicos.

El NaCl y el SO₂ son los principales agentes corrosivos de la atmósfera. Estas dos substancias químicas estimulan grandemente la corrosión de las superficies metálicas humedecidas, ya que aumenta la actividad y la conductividad de la película acuosa.

3.2 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA^[1]

La corrosión de los metales en la atmósfera se puede considerar como una forma de degradación de los metales como resultado de la exposición de ellos a una atmósfera natural. Por atmósfera natural debe entenderse tanto la propia del exterior como la de lugares bajo abrigo. Las características físicas más importantes de una atmósfera natural son la temperatura, comprendida en el intervalo de -20°C a 60°C y el grado de humedad relativa (HR), entre 20 y 100% generalmente.

Los factores que afectan principalmente a los materiales desde el punto de vista de su exposición a la atmósfera son los climáticos y químicos.

3.2.1 FACTORES CLIMÁTICOS^[2]

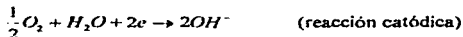
Estos factores juegan un papel muy importante en la corrosión atmosférica. La temperatura ambiente, nubosidad del sitio, precipitación pluvial, viento, humedad relativa, etc. son factores fundamentales que determinarán el tiempo que la superficie permanecerá mojada o húmeda.

Por todo esto, la climatología del lugar donde se encuentran expuestos los materiales es un factor fundamental en la corrosión atmosférica de los metales.

Luego entonces podemos entender que la corrosión es la degradación de los materiales para adoptar estados más estables en la naturaleza, siendo la corrosión metálica un fenómeno electroquímico provocado por el medio ambiente.

La corrosión de los metales es una oxidación que puede ocurrir por la presencia de un electrolito en contacto con la superficie del material metálico, que se conoce como corrosión acuosa o electroquímica esto se ilustra de manera sencilla a continuación para el caso del acero:

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn



Es importante resaltar dos cosas en estas reacciones: por un lado los electrones que involucran energía eléctrica, y por otro lado, la presencia de un oxidante como es el oxígeno disuelto en el agua. La pérdida que sufre el material puede ser de manera uniforme o generalizada a lo largo y ancho de la superficie, o bien de forma localizada.

3.2.2 FACTORES QUÍMICOS^[3]

El factor que más determina la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es su composición química. El SO₂ y el NaCl son los agentes corrosivos más comunes en la atmósfera. El NaCl se incorpora a la atmósfera desde el mar. Lejos de éste, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y núcleos de población, siendo el dióxido de azufre (SO₂), el contaminante principal por su frecuencia de incidencia sobre el proceso corrosivo; el SO₂ proviene de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre. El SO₂ es el contaminante más común encontrado en atmósferas urbanas e industriales y presente en la lluvia ácida, siendo responsable de los niveles más altos de corrosión encontrados en estos sitios en combinación con la humedad relativa o precipitación pluvial altas.

3.2.3 INFLUENCIA DEL ESPESOR DEL ELECTROLITO^{1,21}

El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas hasta capas que mojan perceptiblemente el metal.

Como el mecanismo de corrosión es electroquímico, su característica principal es la presencia de un proceso anódico y uno catódico, con un electrolito de resistencia óhmica determinada y un conductor eléctrico. En el proceso anódico el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la que la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble. En el proceso catódico, bajo la capa húmeda, la mayoría de los metales expuestos a la atmósfera se corroen por el proceso de reducción del oxígeno.

La resistencia óhmica entre las zonas anódica y catódica de las minúsculas pilas de corrosión que se distribuyen sobre el metal es grande cuando el espesor de la capa es pequeño. A espesores pequeños la corrosión no existe, pues la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil.

A espesores crecientes, disminuye la resistencia de la capa del electrolito y la polarización catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que pasa por un máximo, disminuyendo después con el aumento del espesor. En esta zona la reacción catódica es determinante en el proceso de corrosión; el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión de oxígeno a la superficie metálica es muy lenta y por tanto determinante del proceso global.

3.3 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS^{3,4,5)}

Evidentemente la preocupación del hombre por librarse de este cáncer de los metales lo ha llevado al estudio de los recubrimientos, para así proteger a los metales o aleaciones que ha logrado obtener por distintos procesos.

Los recubrimientos presentan una gran variedad y usualmente se clasifican en orgánicos y en metálicos. Los recubrimientos orgánicos consisten en pinturas, lacas, esmaltes, aceites, ceras y betunes. Los recubrimientos metálicos dependen de la naturaleza del par galvánico que hay entre ellos, es decir, si el recubrimiento es catódico o anódico, con respecto al metal base. Los recubrimientos metálicos se obtienen por una variedad de técnicas entre las cuales se encuentran la electrodeposición, cementación, chapeado, metalización por proyección y la inmersión en caliente, los cuales se emplean dependiendo de la superficie a cubrir.

La electrodeposición consiste en colocar la pieza a cubrir en el cátodo de una celda electrolítica y el baño electrolítico es una solución que contiene los iones del metal a depositar cuando se aplica una corriente a través de la celda; el ánodo de la celda puede ser del metal que se va a depositar o puede ser de un material altamente conductor y que sea inerte en ese electrolito.

En la *cementación*, el elemento aleante difunde a través de la superficie del metal base a partir de una fase gaseosa, sólida/gas o líquida. La nitruración y la cementación de los aceros se realiza para endurecer superficialmente las piezas; los metales como el cromo, se usan para obtener una capa superficial resistente a la corrosión. El tratamiento de difusión dura varios días y a temperatura alta para que así el tiempo se reduzca.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

El chapeado consiste en adherir un recubrimiento al metal a proteger por medio de presión de unos rodillos sobre una superficie plana. Las dos variables principales para desarrollar el chapeado, son la temperatura y la presión de los rodillos.

La metalización por proyección (o rociado térmico) reside en aplicar un metal de bajo punto de fusión como el aluminio o el zinc, al acero a proteger. Esta técnica es llevada a cabo por medio de un plasma térmico que brinda una fuente de calor controlable y no oxidante, para rociar el material en forma de polvo que pueda ser fundido sin descomponerse.

La inmersión en caliente es el proceso a través del cual un metal líquido es aplicado a un metal base y puede hacerse de manera continua o por un proceso discontinuo. La formación de una capa aleada es una parte integrante del proceso y así la adhesión es, en general, muy fuerte. Este método se adapta mejor a metales de bajo punto de fusión, tales como el estaño, plomo, zinc y aluminio, y cuando se requieren espesores de recubrimientos relativamente gruesos (> 0.01 mm). La desventaja del proceso es el control del espesor, el cual se vuelve difícil para cuando se requieren espesores delgados.

Entre los recubrimientos que se pueden encontrar bajo la categoría de inmersión en caliente son:

- 1.- El galvanizado, que es la depositación de zinc sobre hierro o acero y
- 2.- El Galvalume® la cual es una aleación de Al-Zn que es depositada en hierro o acero.

El galvanizado en caliente es un proceso mediante el que se obtienen recubrimientos de zinc, sobre hierro o acero, por inmersión en un baño de zinc fundido a una temperatura aproximada de 450 °C

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

El galvanizado es el resultado de un proceso físico-químico que consigue una verdadera unión entre el hierro y el zinc, consiguiendo de este modo que el material férreo adquiera unas propiedades superficiales equivalentes a las del zinc, lo que conjunta una mejor resistencia frente a determinados medios corrosivos con las características mecánicas del material base.

Como consecuencia de la temperatura de galvanización la estructura de la capa sólida superficial puede presentar las siguientes fases: hierro base, gamma, delta prima, zeta y eta, en orden decreciente en contenido de hierro. Este mismo orden se encuentra al observar una sección transversal del recubrimiento, aunque sus proporciones relativas estén en función de la temperatura del baño, del tiempo de inmersión y de las condiciones del metal base. La fase gamma es apreciable solo cuando se galvaniza con un tiempo de inmersión grande pero que, en la mayoría de los casos, solo se observa como una línea entre el hierro de la base y la fase delta prima. La delta prima y la zeta son las dos fases visibles intermedias, a menos que se haya añadido aluminio al baño de galvanización, en cuyo caso disminuye notablemente la reactividad del zinc y se limita la formación de estas aleaciones.

Sobre estas fases se encuentra la eta de zinc que puede desaparecer si el material después del galvanizado, se somete a un tratamiento térmico que favorezca el crecimiento de la fase zeta a expensas de la eta.

La protección del hierro contra la corrosión mediante el galvanizado, se consigue por la conjunción de dos factores: el aislamiento del hierro mediante la película de zinc, y la protección galvánica a expensas de la misma.

La resistencia a la corrosión depende del espesor de la capa de zinc; los valores normales para el acero oscilan entre 40 y 80 micras, siendo algo superiores cuando el

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

material base es una fundición. El espesor de la capa de galvanizado se expresa como peso en zinc por unidad de área del metal base, existiendo una correlación entre este valor y el espesor de la capa, (60 g/m^2 equivalente a unas 85 micras).

Las condiciones de servicio en que deberá estar sometida la pieza galvanizada determina el espesor a conseguir. Los factores económico y estético son los términos complementarios a tener en cuenta, pues un recubrimiento muy grueso, además del consiguiente consumo de zinc, presenta frecuentemente, un color superficial gris mate por la difusión de los compuestos intermedios hacia la superficie. Por otra parte, estos compuestos son frágiles y si el material se deforma teniendo un gran espesor de recubrimiento, se formarán grietas en el depósito. La presencia de estas grietas no es del todo catastrófica pues se llena con productos de la corrosión y, además, se cuenta con el carácter anódico del recubrimiento que seguirá protegiendo el metal base en las grietas producidas.

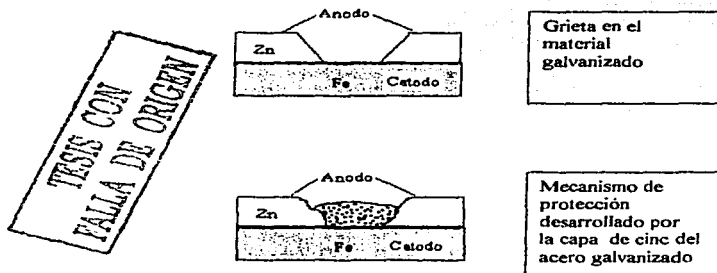


Figura 3.1.- Mecanismo de protección del galvanizado

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Esta protección catódica se consigue al ser el zinc menos noble que el hierro y, en consecuencia, ser atacado con preferencia a éste, cuando el zinc actúa como ánodo de sacrificio. Además, la velocidad de ataque al zinc se ve notablemente reducida al producirse una película superficial y muy impermeable, que dificulta el avance de la corrosión.

La reacción del hierro base con el zinc depende en gran manera del estado superficial de la pieza a galvanizar. Es evidente que la presencia de materiales extraños e irregularmente distribuidos sobre la superficie, dará lugar a la formación de un recubrimiento con defectos en su adherencia, continuidad, resistencia a la corrosión, calidad estética y acabado superficial.

3.3.1 RECUBRIMIENTO METÁLICO BASE ALUMINIO^(6,7)

El Galvalume® es una lámina de acero al carbono, rolada en frío con un recubrimiento de aleación aluminio-zinc-silicio, aplicada por el proceso continuo de inmersión en caliente. El recubrimiento está normalmente compuesto en peso de 55% de aluminio, 1.6 % de silicio y el resto de zinc. Tomando como base el volumen, el recubrimiento es de 80 % aluminio, 19 % cinc y 1 % silicio. Esta aleación hace que la lámina de acero tenga las mejores propiedades del recubrimiento de aluminio y galvanizado.

La presencia de aluminio en el recubrimiento de la aleación aluminio-zinc mejora la resistencia a la corrosión y la flexibilidad del calor para el sustrato de la lámina rolada en frío. La adición de zinc proporciona un alto nivel de protección galvánica contra la corrosión en los filos de los cortes, grietas y rayas, mientras que el silicio es agregado para controlar el espesor de la capa. La superficie del Galvalume® tiene un aspecto

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

de pequeña "flor" suave y uniforme, y una apariencia brillante que lo hace atractivo cuando se usa en aplicaciones sin pintar.

3.3.2 MÉTODOS DE DEPOSITACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.^[4-5]

Para conseguir que el recubrimiento tenga una buena adherencia sobre el metal base hay que realizar una esmerada limpieza y decapado previos.

El método tradicional de inmersión en caliente fue el proceso discontinuo, en el cual el espesor del recubrimiento no se podía controlar muy bien y la cuantía en que se aleaba el recubrimiento al metal base dependía del tiempo de inmersión. Estos procesos todavía están en uso, por ejemplo, para fabricar utensilios de cocina, mobiliario urbano y rural, tortillería, enrejados, tanques para gas, instalaciones agrícolas y ganaderas, varillas corrugadas, partes metálicas de barcos, registros y alcantarillas, semáforos, contenedores, torres eléctricas, etc.; se está incrementando su empleo debido a la facilidad con que pueden recubrirse continuamente por inmersión en caliente, alambres chapas y flejes, en conjunción las operaciones finales de estampación y hechurado.

La preparación de una superficie metálica, necesaria para obtener una buena unión metal-metal entre el metal base y el recubrimiento, deberá ser suficiente para eliminar toda traza de contaminantes, desde los propios productos de corrosión (óxidos, sulfuros, calaminas) hasta manchas de contaminación (aceites, grasas, suciedad, etc.)

Las impurezas sólidas pueden provenir de etapas anteriores a la del recubrimiento: fabricación, almacenado, empleo, etc. En cualquier caso la elección de procedimiento para su eliminación se basará en el conocimiento de las impurezas que puedan presentarse.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Las impurezas de tipo orgánico pueden aparecer como residuos de los lubricantes (empleados en las operaciones de conformado y tratamiento térmico), humectantes, pinturas, barnices, etc.

Las impurezas inorgánicas están formadas por óxidos, hidróxidos y carburos formados en los tratamientos mecánicos y térmicos. También los procesos de corrosión contribuirán a producirlos.

El proceso para la adecuación de la superficie consta de dos etapas fundamentales: el desengrase y el decapado.

3.3.3 DESENGRASE^[5]

El desengrase es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico.

Según el tipo de tratamiento empleado, se clasifica en:

Desengrase con Disolventes Orgánicos

Este proceso se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en disolventes orgánicos. El proceso de desengrasado se clasifica, atendiendo el estado físico del disolvente, en fase vapor, fase líquida y mixta.

Fase vapor. Se emplean disolventes moderadamente volátiles y de bajo calor latente de vaporización. Es indispensable que no sean inflamables a las temperaturas de trabajo y su toxicidad deberá ser lo más baja posible. En este procedimiento se introduce el material frío en la cuba de desengrase, con lo que se consigue que el disolvente condense en la superficie del material. La temperatura favorece la solubilidad y, cuando el material alcanza la temperatura de vapor, cesa la condensación.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Fase líquida. El método consiste en sumergir el material dentro del disolvente. La temperatura de trabajo suele ser la ambiente o un poco superior. Normalmente se emplea agitación.

Fase mixta. Se emplea para piezas muy pequeñas, en las que se alcanza la temperatura de ebullición del disolvente sin que se haya completado la limpieza. En estos casos, las piezas se sumergen en el líquido caliente.

Desengrase por Pirogenación

Consiste en la combustión de los productos orgánicos. Esta combustión puede conseguirse por:

- 1) La llama directa sobre la superficie. Este procedimiento solo se emplea para pequeñas cantidades de impurezas. Sus inconvenientes principales son la cantidad de mano de obra requerida y la provocación de calentamientos locales. Debe emplearse llama oxidante y solo sirve para superficies exteriores.
- 2) Inmersión directa en un baño de metal fundido, si después se recubre con un metal por inmersión en caliente.

Esta práctica consigue una combustión reductora de los productos y una pérdida de adherencia, gracias a las tensiones provocadas por los distintos coeficientes de dilatación del metal base y la película a eliminar.

El mayor inconveniente de este procesos radica en la impurificación del baño de metal por los residuos carbonosos. La temperatura es demasiado baja y, unido a un bajo contenido de oxígeno en el baño, hacen que no haya una combustión completa y las partículas queden en suspensión, adhiriéndose a los recubrimientos con todas las consecuencias que esto lleva.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

- 3) El proceso Sendzimir. Consiste en pasar el material por un horno de túnel dotado de dos zonas. La primera oxidante y con elevada temperatura. En ella tiene lugar la combustión de los residuos de tipo orgánico y a la vez una oxidación superficial del material. En la segunda zona se emplea una atmósfera reductora que elimina la capa superficial oxidada.

Desengrase por Medios Alcalinos.

Cuando las grasas y los aceites industriales tenían un origen animal, los baños alcalinos de desengrase se empleaban para saponificar estos productos.

La saponificación completa de los ésteres solo tiene lugar en medios alcalinos fuertes.

En baños débilmente alcalinos se presenta equilibrio entre saponificación y esterización, que no está totalmente desplazado en ningún sentido, y aparecen aceites no saponificados que se emulsionan. Por su parte, la saponificación produce jabones de efectos tensoactivos, que favorecen la emulsión. Este efecto permite emplear baños alcalinos a valores de pH no demasiado elevados.

Con el empleo de aceites y grasas minerales, de carácter no saponificable, se ha debido de prestar más atención al efecto tensoactivo que al saponificable.

La operación es discontinua y consiste en una simple inmersión, con o sin agitación.

En algunas industria como en el caso de la trefilería y similares se comienza a emplear el desengrasado con permanganato de potasio en medio alcalino.

Como casos especiales podemos citar el empleo de polvos y aceites para eliminar barnices y pinturas. Están constituidos por sustancias de carácter básico: carbonato

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

sódico, cal, sosa, etc., que pueden emplearse aplicándolos directamente sobre los materiales.

3.3.4 DECAPADO.^[9]

Una vez eliminados los residuos grasos de la superficie de la pieza, se procede a la eliminación de los óxidos metálicos mediante el decapado.

El decapado puede efectuarse por dos procedimientos: el químico y el mecánico. Este último procedimiento comprende el arenado y el granallado.

El diagrama binario de equilibrio hierro-oxígeno presenta diferentes composiciones de óxidos que se puede encontrar en la superficie del metal a proteger. Los más comunes son: óxido ferroso (FeO), conocido como calamina; óxido ferroso-férrico (Fe₃O₄), de color negro, conocido por magnetita, y óxido ferrico (Fe₂O₃) o hematita, de color pardo.

La eliminación de estos óxidos por vía química, puede verificarse con varios agentes.

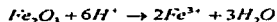
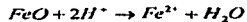
Desde este punto de vista, el decapado por vía química se clasifica en:

Decapado por Disolución Acuosa.

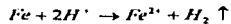
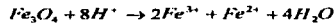
El decapado por disolución acuosa puede dividirse en medio ácido, básico y electrolítico.

Medio ácido. Se utilizan ácidos inorgánicos. Los más empleados son el clorhídrico y el sulfúrico, aunque a veces se emplean el fluorhídrico y el fosfórico. La elección de uno o de otro se realiza en función de la duración y costo del baño.

El decapado ácido se basa en las reacciones registradas a continuación.



Evaluación de Recubrimientos Al-Zn



Según se desprende de estas ecuaciones, el ácido solubiliza los distintos óxidos posibles y, al mismo tiempo, ataca el metal base. Esta última reacción ocasiona pérdidas del material, eleva el consumo de ácido y el desprendimiento de hidrógeno puede originar difusiones a través del material, produciendo fragilización por hidrógeno. Su presencia y extensión pueden controlarse mediante empleo de inhibidores de decapado.

Un inhibidor es aquel que actúa disminuyendo la velocidad de corrosión metálica al insolubilizar los productos anódicos o catódicos, o al rebajar el potencial del sistema, disminuyendo la agresividad.

Las disoluciones decapantes de ácido sulfúrico son de 10 % en peso de ácido. Se emplean a temperaturas intermedias entre 50 y 80 °C. Por su parte las de ácido clorhídrico trabajan a temperatura ambiente y con un contenido de ácido del 18 %. En ambos baños se debe controlar el contenido en hierro puesto que interfiere en el proceso.

El ácido fluorhídrico se emplea para decapar piezas de fundición coladas en arena. Las disoluciones tienen un contenido en ácido del 0,5 – 3% y deben emplearse inhibidores para evitar un fuerte ataque al hierro base.

Medio básico. En este apartado se incluye el proceso Cazzaniga, para desengrasado y decapado de alambre. Consiste en hacer pasar una corriente eléctrica por el alambre para calentarlo por el efecto Joule. Este calor eleva la temperatura de la disolución de sosa y aumenta la disolución de la misma.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

También las disoluciones alcalinas de permanganato de potasio tienen buen uso como ablandador de cascarillas metálicas antes de un decapado ácido, de modo que el proceso de disolución es más completo y se eliminan los residuos de cascarilla.

El efecto del permanganato parece basarse en el aumento de volumen que se produce en la oxidación de los óxidos metálicos más reducidos. Este aumento de volumen produce un ahuecamiento de las capas de cascarilla, con lo que se ofrece una mayor superficie para el ataque con ácidos.

Decapado electroquímico. En este tipo de decapado el material actúa como ánodo o cátodo, dentro de un baño electrolítico. Presenta ventajas por la velocidad de la operación y la eliminación de la cascarilla. Estas ventajas provienen de la agitación del baño y de la cascarilla por el hidrógeno que se desprende, y su efecto reductor sobre la magnetita (Fe_3O_4), que es el óxido más difícilmente soluble. Los baños son análogos a los de decapado ácido, aunque se prescinde de agentes espumantes.

Según que el material actúe como un electrodo u otro, el decapado electrolítico se divide en: anódico y catódico.

Decapado anódico. El decapado anódico emplea baños de ácido sulfúrico del 25-30% y densidades de corriente de $1 - 8 \text{ A/dm}^2$. Con este método se obtienen superficies rugosas (lo cual origina recubrimientos más gruesos), pero esta rugosidad puede reducirse añadiendo dicromato de potasio.

Decapado catódico. En este procedimiento se emplean densidades de corriente más elevadas ($190 - 30 \text{ A/dm}^2$). No hay ataque del metal y se obtiene una superficie lisa y uniforme. Su principal inconveniente es el riesgo de fragilización por hidrógeno y la creación de corrientes vagabundas que originan problemas de corrosión en el equipo. Se emplea para piezas muy pequeñas.

Procedimiento electroquímico. Este procedimiento emplea baños análogos a los anteriores, es sucesivamente, anódico y catódico, en dos baños consecutivos. En el primero se oxida la cascarilla y el hidrógeno naciente, que se produce en el siguiente, la desprende y reduce.

Decapado Mecánico.

El óxido se elimina por procedimientos mecánicos. Si el óxido superficial se ha desarrollado lo suficiente para influir de tal manera en la superficie metálica, se aplicarán muelas de materiales abrasivos. En casos menos drásticos se emplearán discos de fieltro impregnados de abrasivos como coridón, carborundo, granate, tierra de Trípoli, dolomita tostada, polvo distintos de metales, compuestos de boro o vanadio, etc. O sencillamente, discos de tela más o menos duras como flescolan, fieltro o lana.

El "sandblast". La palabra en inglés proviene del vocablo "Sand": arena, "Blast": presión (arena a presión), sin embargo éste sistema no emplea necesariamente arena para su funcionamiento, por lo que se define como un sistema de sopleteo con chorro de abrasivos a presión.

Este sistema consiste en la limpieza de una superficie por la acción de un abrasivo granulado expulsado por aire comprimido a través de una boquilla. La limpieza con "sandblast" es ampliamente usada para remover óxido, escama de laminación y cualquier tipo de recubrimiento de las superficies preparándolas para la aplicación de un recubrimiento. Dentro de los abrasivos más frecuentemente empleados en este sistema se encuentran:

- * Arena Silica
- * Carburo de Silicio
- * Perla de Vidrio
- * Oxido de Aluminio
- * Granalla
- * Abrasivo plástico

3.3.5 EL PROCESO DE GALVANIZADO⁽⁵⁾.

El proceso de galvanización propiamente dicho consiste en la inmersión del metal a proteger, una vez convenientemente preparado, dentro del baño de zinc fundido. Existen dos procedimientos fundamentales para realizar esta operación: el proceso de vía seca y el de vía húmeda

Galvanización por Vía Seca.

El proceso de galvanización por vía seca presenta una evolución desde el proceso primitivo, consiste en sumergir las piezas en el baño de zinc, tal como venían del baño de decapado, sin más precaución que un simple secado. Este método se conoce como proceso antiguo.

El proceso seco moderno supone la introducción de un lavado con agua, un tratamiento con flujo, antes de introducir la pieza en el baño de zinc. El flujo es generalmente una mezcla de cloruro de zinc y de cloruro de amonio, cuya finalidad es limpiar la superficie del metal a galvanizar y proteger la masa de zinc fundido y en contacto con la atmósfera.

Con el método antiguo se originan gran cantidad de matas, puesto que las piezas al salir del baño de decapado, van cubiertas de sales de hierro que, al reaccionar con el zinc producen las matas: cristales de aleación zinc-hierro que contienen, aproximadamente una por veinticuatro de zinc y que son sólidos a la temperatura de galvanización. Estas matas que precipitan en el baño de galvanización, se evitan en el proceso moderno al introducir el lavado con agua.

Galvanización por vía húmeda.

En este procedimiento, el baño de zinc se encuentra cubierto por una capa de flujo fundido, que flota sobre el zinc líquido. La inmersión de los materiales a tratar tiene

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

lugar pasando a través de la capa de flujo. La operación de extracción puede hacerse bien retirando la capa de flujo, bien volviendo a pasar por ella. En este último caso, hay que proceder inmediatamente a un lavado con agua, para eliminar el flujo adherido.

Esta capa de flujo ofrece una serie de ventajas sobre el procedimiento seco, como son:

- 1) Evita la etapa de secado después del decapado o del tratamiento con flujo. Si la superficie quedara húmeda se originarían proyecciones al sumergir la pieza en el baño de zinc, lo que provocaría accidentes y daría lugar a superficies irregulares.
- 2) Ayuda al escurrido de zinc, si la pieza se extrae a través de la capa de flujo.
- 3) Reduce la oxidación de la superficie del baño de zinc y disminuye la formación de cenizas. Las cenizas son mezclas de zinc metálico y óxido de zinc, que se producen al oxidarse el baño.
- 4) Ejerce una acción de equilibrante térmico de las piezas al ayudar al precalentamiento y evitar el sobrecalentamiento. Esta acción previene deformaciones por cambios bruscos de temperatura, si bien la capa debe de ser bastante gruesa.

La cubierta de flujo debe de ser perfectamente fluida para mantener contacto con las piezas al entrar y salir del baño. La fluidez va disminuyendo principalmente a la formación de compuestos con un mayor punto de fusión.

La calidad del recubrimiento obtenido en el galvanizado, suponiendo que el material esté convenientemente preparado, depende de tres factores:

- 1) La calidad del zinc y los elementos del baño
- 2) Temperatura del baño.
- 3) La velocidad de extracción.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

La temperatura de trabajo debe de ser la mínima posible. En la práctica se escoge la que permita un buen escurrido del zinc en el proceso de extracción. La temperatura más generalizada oscila alrededor de los 450°C, satisfactoria para la gran mayoría de los materiales que se galvanizan en la práctica.

La temperatura baja disminuye la formación de matas y cenizas, alarga la vida del crisol y economiza combustible y zinc, ya que el espesor de la capa aumenta con la temperatura. Si la temperatura sobrepasa los 490°C se produce una pérdida de adherencia de la capa de aleación y hay un ataque continuo del metal base por el zinc del baño, con lo que aumentan la cantidad de matas.

El tiempo de inmersión para la gran mayoría de los materiales es relativamente corto, del orden de unos cuantos minutos. Como norma de tipo práctico, se deja la pieza sumergida hasta que cesa la agitación del baño, extrayéndose sin más demora.

La introducción de las piezas en el baño debe de hacerse lo más rápidamente posible, ya que la cantidad de matas aumenta con el tiempo de contacto con la cubierta de flujo.

Por el contrario, la extracción de la pieza debe hacerse lo más lentamente posible, para que el zinc sin alcar forme una capa uniforme. Utilizando la vía húmeda, hay dos maneras de extraer los materiales del baño: apartando la cubierta de flujo, o pasando a través de la misma. El objetivo de la primera es evitar la contaminación con el flujo. No obstante, la extracción a través de la cubierta de flujo ayuda al escurrido de zinc y permite obtener recubrimientos más uniformes con velocidades de extracción más elevadas. La técnica de la galvanización se puede llevar a cabo, como todos los procedimientos de obtención de recubrimientos, por inmersión en caliente, de manera continua o de manera discontinua. En las figuras siguientes 3.2 y 3.3 se presentan las etapas de galvanización en un proceso continuo y en un discontinuo.

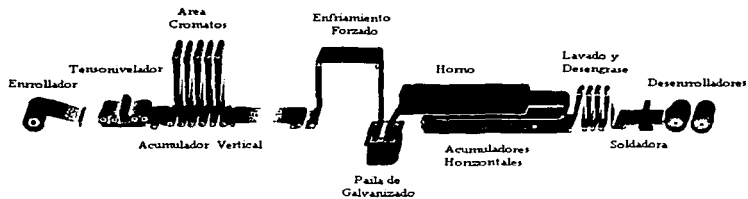


Figura 3.2 Proceso de galvanizado por inmersión en caliente
Método Continuo

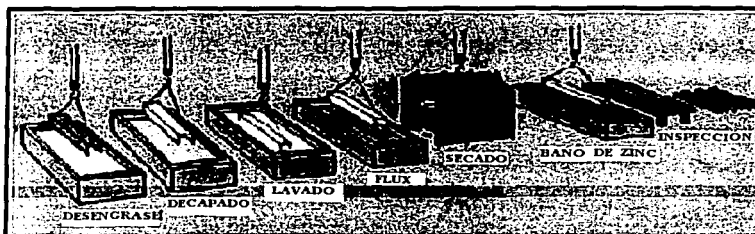


Figura 3.3 Proceso de galvanizado por inmersión en caliente
Método Discontinuo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS^[3,4,5,10].

Desde hace mucho tiempo el hombre observó cómo la naturaleza oxidaba los materiales metálicos que él había aprendido a formar a partir de su estado más natural (óxidos, sulfuros, etc.). Notó cómo la naturaleza los regresaba a su estado natural; para evitar esto decidió emprender la tarea de inventar y mejorar métodos de protección contra la corrosión. Pero para esto fueron necesarios dos desarrollos científico-tecnológicos muy importantes.

- Descubrir el mecanismo por el cual ocurría la corrosión e
- Idear métodos para evaluar la velocidad de corrosión eficientes y que fueran lo más práctico posible.

Ingenió métodos para recubrir los metales que había obtenido y analizó que para que un recubrimiento pudiera ser funcional sería necesario primeramente retardara la corrosión de la pieza que estaba en servicio, posteriormente que cumpliera con propiedades mecánicas tales como la resistencia a la abrasión y la resistencia al impacto y además su apariencia debería permanecer en buen estado durante la vida útil de la pieza.

Dada las necesidades antes expuestas sobre un recubrimiento metálico, se dice que un recubrimiento metálico está en función de su calidad en términos de continuidad y uniformidad, de su relación física y electroquímica con el metal base, de las características del medio ambiente al que será expuesto y de la naturaleza de los productos de corrosión que forma el metal del recubrimiento.

Uno de los mejores ensayos para determinar si un recubrimiento protegerá o no al metal base es, hacer una prueba empleándolo en el medio ambiente de servicio en el

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

que estará la pieza a proteger. Por este medio se obtiene información confiable acerca del comportamiento frente a la corrosión, pero desafortunadamente es un método muy lento y costoso.

Para abatir estos inconvenientes puede considerarse utilizar ambientes artificiales más agresivos y "estándar" en donde se puede poner la pieza a proteger y así obtener datos con mayor rapidez y con una alta confiabilidad. Cabe mencionar que al extrapolar los datos de laboratorio a un ambiente real de servicio se debe tener cuidado con las restricciones, dado que si no es así se pueden usar erróneamente los datos obtenidos en pruebas aceleradas y tener un mal concepto de éstas, creyendo que los resultados que proporcionan no son confiables y por lo tanto no útiles.

En consecuencia, la evaluación de los recubrimientos metálicos comprende los siguientes aspectos:

- a) Espesor promedio.
- b) Variaciones en la uniformidad del espesor.
- c) Porosidad y continuidad del espesor.
- d) Adherencia al metal base.
- e) Ductilidad.
- f) Dureza.
- g) Propiedades ópticas.

A continuación se describen alguno de los métodos que existen para evaluar dichos aspectos.

a) *Espesor Promedio.*

El espesor de un recubrimiento metálico se puede evaluar por los siguientes métodos:

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

- 1.- Método Coulométrico. Este método emplea una pequeña celda metálica que se llena con el electrolito apropiado, en la que el fondo de esta celda es la probeta recubierta, empleándose un empaque aislante para definir el área de prueba, (aproximadamente 0.1 cm^2). Siendo la probeta recubierta el ánodo y la celda el cátodo, se hace pasar una corriente directa constante a través de la celda hasta que el recubrimiento se disuelva, lo que provoca un cambio repentino de voltaje. El espesor del recubrimiento puede calcularse a partir de la cantidad de electricidad utilizada (corriente multiplicada por el tiempo), el área, los equivalentes electroquímicos del metal que servía como recubrimiento, la eficiencia de la corriente anódica y la densidad del recubrimiento.
- 2.- Método Magnético. Este método emplea instrumentos magnéticos para la medición no destructiva del espesor del recubrimiento en un sustrato magnético o en un sustrato no magnético. Estos instrumentos miden la atracción magnética entre un imán y la combinación de recubrimiento-sustrato, o la resistencia de un flujo magnético que pasa a través del recubrimiento y del metal base.
El cambio en la atracción de un imán permanente se utiliza como una medida del espesor de un recubrimiento no-magnético (o menos magnético) sobre acero. En otros métodos, un electroimán se usa para medir el espesor de los recubrimientos.
- 3.- Densidad. Cuando el metal base y el recubrimiento tienen gravedades específicas muy diferentes, la medida de la gravedad específica promedio indica la proporción de cada uno y entonces el espesor promedio.

b) *Variación de la uniformidad del grosor.*

En la prueba de Perece para recubrimientos de zinc, la pieza se sumerge en una solución neutra de sulfato de cobre por intervalos de un minuto hasta que se deposita el cobre. El

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

punto final de la prueba se reconoce por la aparición de un depósito de cobre adherente y brillante. Para determinar si se ha alcanzado el punto final debe efectuarse una prueba de adherencia del depósito brillante de cobre. Si es posible remover el cobre con una goma para borrar tinta y si aparece zinc bajo el cobre, esto indica que no se ha alcanzado el punto final.

c) *Porosidad o Continuidad.*

La detección de poros en cualquier recubrimiento metálico que sea más noble que el metal base depende de la aplicación de un reactivo que atacará y por lo tanto revelará cualquier zona del metal base expuesta; sin embargo, este reactivo no atacará en gran medida al recubrimiento. Alguno de los métodos que se emplean para determinar la porosidad de los recubrimientos que son más nobles que el sustrato son los siguientes:

- 1.- Prueba de Ferrocianuro. En esta prueba un agente corrosivo, usualmente cloruro de sodio, se mezcla con ferrocianuro de sodio y se aplica una solución acuosa que contiene un gel como el agar. Esta mezcla se puede absorber en papel que es humedecido y aplicado al recubrimiento. Donde el acero se encuentra expuesto, aparecen manchas azules.
- 2.- Inmersión Intermitente. Consiste en la inmersión periódica de las muestras en una solución de cloruro de sodio u otro reactivo, con secado intermedio en aire.
- 3.- Evolución de Hidrógeno. En este método se mide el tiempo requerido para la producción de 5 ml de dicho gas a partir de un área específica, cuando se expone a una solución de HCl 1 N a 57 °C y se toma como una medida de la porosidad.

d) *Adherencia al metal base.*

Existen varios ensayos para medir la adhesión de los recubrimientos metálicos y los resultados que se obtienen son cualitativos, por lo que su interpretación es motivo de

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

controversia, por lo tanto es recomendable utilizar más de un método para la determinación de la adherencia. En varias ocasiones el método a aplicar estará determinado por el uso que tendrá el artículo o por su método de fabricación. Varios de los métodos están limitados a tipos específicos de recubrimientos, intervalos de espesor o composiciones del sustrato. Muchas ocasiones el objetivo de la prueba es detectar si la adhesión es menos que "perfecta", lo cual ocurre cuando el recubrimiento se resquebraja, se desprende en forma de hojuelas, o se levanta del sustrato, para lo cual se usa cualquier medio disponible para separar el recubrimiento del sustrato como martillar el artículo, doblarlo, golpearlo, calentarlo, cortarlo con una sierra, etc. O una combinación de esas actividades.

e) Ductilidad.

Para determinar la ductilidad de un recubrimiento se recomienda doblar 180 grados sobre un mandril cilíndrico de 11.5 mm de diámetro la lámina de prueba con el lado recubierto en tensión, con una presión aplicada estáticamente, hasta que las dos puntas de la lámina queden paralelas, asegurando el contacto entre lámina y el mandril durante toda la prueba. Se juzga que la ductilidad es aceptable si al producirse una elongación de 8% , la lámina no presenta grietas que atraviesen completamente a lo largo de la superficie convexa. La existencia de pequeñas grietas en las esquinas no significan falla.

f) Dureza.

El método para medir la dureza de los recubrimientos electrolíticos consiste en hacer mediciones con un indentador Knoop bajo una carga de 25 o 100 gf de acuerdo con la norma ASTM E 384 para medir microdurezas.

3.5 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN.^{[10],[11]}

La determinación de una velocidad de corrosión es esencialmente medir la velocidad de la reacción química que se lleva a cabo en la corrosión del material. Las pruebas de corrosión dan información de las reacciones químicas más lentas, pues son éstas las que determinan la velocidad de corrosión.

Las razones principales para hacer pruebas aceleradas son: la eliminación de las variables que no se pueden controlar, en los ambientes naturales, realizando la prueba en un ambiente artificial y estándar, y la oportunidad de obtener resultados significativos en un tiempo relativamente corto.

Algunos métodos para determinar la velocidad de corrosión son:

a) **Ensayo de Pérdida de Peso^[11]**. Históricamente la medición de la pérdida de peso de un material en contacto con una disolución corrosiva fue la primera manera de tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión.

La técnica consiste en preparar una lámina metálica con dimensiones y características físicas y químicas conocidas.

Preparación de la muestra. Cuadricular la lámina de tal forma que queden cuadros de 2cm x 2cm. Recortar los cuadros y hacerles una pequeña perforación en alguna de las esquinas, esto con el fin de poderlos sujetar con hilo nylon.

Limpieza inicial. Para que el ensayo se desenvuelva correctamente es necesario que las piezas estén perfectamente limpias, de tal manera que queden libre de cualquier suciedad, grasa y óxidos. Posteriormente se secarán con acetona y pesarán.

Pesada. El manejo de las piezas debe de hacerse con pinzas para no dejar grasa en las muestras. El peso será el promedio de 3 pesadas de la misma pieza, esto con el fin de descartar errores en la toma de peso. Por último se les coloca el hilo nylon.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Inmersión. Se preparan soluciones de NaCl [0.5 M] y de Na₂SO₄ [0.5 M] y en cada una de ellas se sumergen las piezas. Cada recipiente con solución debe de contener 2 piezas del material a evaluar.

Tiempo de Inmersión. El tiempo máximo de exposición fue de 4 semanas (según ASTM G1-90). Cada semana se retirara una de las láminas junto con su duplicado y así hasta acabar con las probetas de la cuarta semana.

Limpieza. Al término de cada uno de los tiempos se retirarán las piezas, se observará su superficie haciendo las anotaciones convenientes y se prosigue a limpiarlas con H₂O destilada, acetona y se secan con aire antes de volver a pesar.

En los casos en que se formen productos de corrosión insolubles sobre la superficie del material, es conveniente someterlos a una limpieza química que disuelva esos productos insolubles, pero teniendo cuidado de no atacar el recubrimiento.

Determinación de la Velocidad de Corrosión. Para determinar la velocidad de corrosión se asume que no se presenta corrosión interna o localizada y puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$V_{corr, mpp} = \frac{gr.}{dia} \cdot \frac{1cm^3}{\rho} \cdot \frac{1}{area(cm^2)} \cdot \frac{1plg}{2.54cm} \cdot \frac{1 \times 10^3 mpplg}{1plg} \cdot \frac{365dias}{1año} \quad (1)$$

Un reporte del ensayo de pérdida de peso, debe de contener la siguiente información y los siguientes datos:

- 1.- Medios corrosivos y concentración.
- 2.- Volumen de la solución de prueba.
- 3.- Temperatura (máxima, mínima y promedio).
- 4.- Aereación (describir las condiciones o la técnica).
- 5.- Agitación (describir las condiciones o la técnica).

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

- 6.- Tipo de balanza usada para la prueba.
- 7.- Duración de cada prueba.
- 8.- Composición química o nombre comercial de los materiales ensayados.
- 9.- Forma y condiciones metalúrgicas de las muestras.
- 10.- Tamaño exacto, forma y área de las muestras.
- 11.- Tratamiento usado para la preparación de las muestras.
- 12.- Número de muestras de cada material ensayado y si las muestras fueron ensayadas por separado o cuáles muestras fueron ensayadas en el mismo recipiente.
- 13.- Método usado para limpiar las muestras después de la exposición y el error esperado al utilizar dicho tratamiento.
- 14.- Masas iniciales y finales y las pérdidas efectivas de masa para cada muestra.
- 15.- Evaluación del ataque en caso de que no haya sido uniforme, así como corrosión "crevice", profundidad y distribución de las picaduras y resultados de evaluaciones microscópicas o pruebas de doblado.
- 16.- Velocidades de corrosión para cada muestra.

b) Resistencia de Polarización^{13,121}. Esta técnica ha sido ampliamente usada para calcular la velocidad de corrosión. Desde la década de los cincuentas se había reportado cierta relación entre la pendiente $\Delta E/\Delta I$ (R.p) de una curva de polarización en la cercanía del potencial de corrosión, con la cual a partir de ésta se ha venido calculando velocidad de corrosión.

La determinación de la resistencia a la polarización pueden aproximarse a partir de mediciones potencioestáticas usando un escalón de potencial, ΔE , usualmente empleando sobrepotenciales entre ± 10 mV a 30 mV. En este caso para cada

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

incremento en E la corriente I (catódica o anódica) se mide después de que se alcanza el estado estable. A partir de la diferencia $i_c - i_a$ o sea el ΔI se calcula la R.p ($\Delta E/\Delta I$). Las mediciones potenciodinámicas dan como resultado curvas de I vs E de la cual se calcula la correspondiente tangente a la curva (dE/dI) referido al potencial de corrosión. Para calcular la corriente de corrosión o i_{corr} es necesario multiplicar los valores de dE/dI o $\Delta E/\Delta I$ por el área geométrica expuesta.

La densidad de corriente de corrosión puede calcularse a partir de la resistencia a la polarización, formulada por Stern-Geary como:

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (2)$$

Donde B es la constante de la ecuación de Stern-Geary que para procesos controlado por activación se calcula a partir de los valores conocidos de las pendientes de Tafel.

$$B = \frac{ba \cdot bc}{2.303(ba + bc)} \quad (3)$$

donde: ba es la pendiente de Tafel para la reacción anódica, cuando se grafica la densidad de corriente en escala logarítmica, en V/ década; bc es la pendiente de Tafel para la reacción catódica, cuando se grafica la densidad de corriente en escala logarítmica, en V/ década; y B es la constante de Stern-Geary en Volts.

La velocidad de corrosión se calcula a partir de la densidad de corriente de corrosión

En los casos donde la reacción está controlada por difusión, la constante de Stern-Geary puede calcularse como:

$$B = \frac{ba}{2.303} \quad (4)$$

donde ba es la pendiente de Tafel para control activacional en V/ década.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

En los casos en donde se conoce en detalle los mecanismos de reacción, las pendientes de Tafel pueden estimarse a partir de la siguiente ecuación:

$$b = \frac{2.303RT}{nF} \quad (5)$$

donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones involucrados en la reacción controlante y F es la constante de Faraday.

c) Corrosión Atmosférica^[2]. Esta metodología comprende una selección de materiales a usar en la(s) estación(es) de ensayo, un programa de exposición y ejecución de varias medidas, referidas a diferentes variables y otros detalles. Entre estos últimos sobresalen la instrumentación a utilizar, tanto para la caracterización de la estación de ensayo, como para la cuantificación de la corrosión.

Las estaciones de ensayo se sitúan en distintas zonas climáticas principales existentes. Una estación de ensayo está constituida por un pupitre o bastidor cuya estructura puede ser metálica o de madera sobre el que se fijan las probetas de ensayo teniendo cuidado de no ensuciarlas, exponiendo éstas a la atmósfera en algún punto geográfico elegido para dicho fin. El pupitre debe construirse e instalarse de acuerdo con especificaciones bajo norma.

En la siguiente tabla 3.1 se presentan los distintos aspectos que se consideran en cuanto a la definición de la metodología de un proyecto de corrosión atmosférica en general.

Tabla 3.1

ASPECTOS	
GENERALES	PARTICULARES
Materiales a usar	Caracterización de cada material
Lugar de exposición	Estaciones existentes. Estaciones nuevas
Programa de ejecución	Tiempos de exposición Tiempos de ensayo
Probetas a ensayar	Tipos, dimensiones y codificación. Numero de probetas
Ensayos a realizar	En campo o en laboratorio.
Tipo de diseño	Factorial. Secuencial
Instrumentos a usar	La caracterización meteorológica Las medidas de contaminantes Las medidas de velocidades de corrosión Las evaluaciones de composición de los productos de corrosión
Tipo de análisis global de resultados	Con normas estandarizadas. Según criterios particulares.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4 TÉCNICA EXPERIMENTAL

Para caracterizar a los recubrimientos de zinc y aluminio-zinc fue necesario emplear la técnica de pérdida de peso, Rp, exposición atmosférica y análisis en SEM de capas de productos de corrosión.

4.1 MATERIAL, SOLUCIONES Y EQUIPOS UTILIZADOS.

a) Pérdida de peso.

Para esta técnica se utilizó el montaje señalado en la norma ASTM G1-90 la cual fue descrita en la sección 3.5 de esta tesis. La experimentación constó de la siguientes soluciones y materiales.

Tiempo (semanas)	Acero bajo carbono Recubierto	Solución Utilizada	Limpieza Final ⁽¹⁾	Peso promedio final de la muestra gr.
1 2 3 4	Galvalume®*	NaCl [0.5] Molar	* H ₂ O destilada * Acetona * 70% HNO ₃ 2 minutos	
1 2 3 4		Na ₂ SO ₄ [0.5] Molar	* H ₂ O destilada * Acetona * 70% HNO ₃ 2 minutos	
1 2 3 4	Galvanizado*	NaCl [0.5] Molar	* H ₂ O destilada * Acetona * Acetato de Amonio saturado	
1 2 3 4		Na ₂ SO ₄ [0.5] Molar	* H ₂ O destilada * Acetona * Acetato de Amonio saturado	

* Los bordes de las laminillas fueron recubiertos con una pintura epóxica para evitar el par galvánico.

El equipo utilizado fue el siguiente:

* Un desecador para guardar muestras

* Balanza analítica

* Pinzas para manipular muestras

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

El dispositivo armado fue el siguiente (figura 4.1).

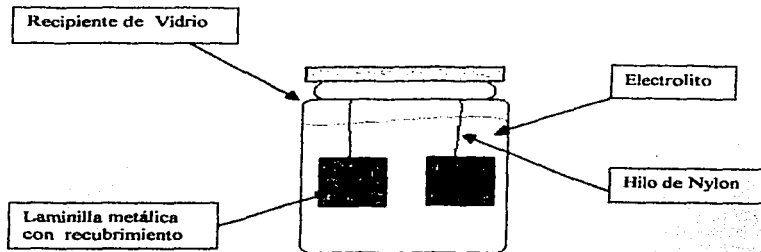


Figura 4.1 Esquema del dispositivo de pérdida de peso

b) Resistencia de Polarización.

Para esta técnica se usaron las siguientes soluciones, materiales y equipos.

Día	Acero bajo carbono recubierto	Solución Utilizada	Medición del Ecorr mV	Aplicación del ΔE mV	Medición de la corriente después de 30 seg.
1,2,3,4,5,7,9 11,14,16,18, 146.	Galvalume®	NaCl		40	
1,2,3,4,5,7,9 11,14,16,18, 146.		[0.5] Molar Na ₂ SO ₄			
1,2,3,4,5,7,9 11,14,16,18, 146.	Galvanizado	NaCl		40	
1,2,3,4,5,7,9 11,14,16,18, 146.		[0.5] Molar Na ₂ SO ₄			
		[0.5] Molar		40	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

El procedimiento fue el siguiente:

- 1.- Se conectó la celda de tres electrodos para cada sistema a estudiar al potencióstato Vimar.
- 2.- Se midió el potencial de corrosión (E_{corr}).
- 3.- Se aplicó un sobre potencial de -20 mV catódicos y 20 mV anódicos a partir del potencial de corrosión.
- 4.- Se midió la corriente después de 30 seg.

El equipo utilizado fue un Potenciostato Vimar, un electrodo de referencia de Calomel saturado y un electrodo de platino como electrodo auxiliar.

Este procedimiento se siguió : a) una vez cada día, durante una semana, b) una vez cada dos días, durante dos semanas y c) una vez después de 4 meses de haber tomado la primera lectura.

El dispositivo armado fue el siguiente. (Figura 4.2)

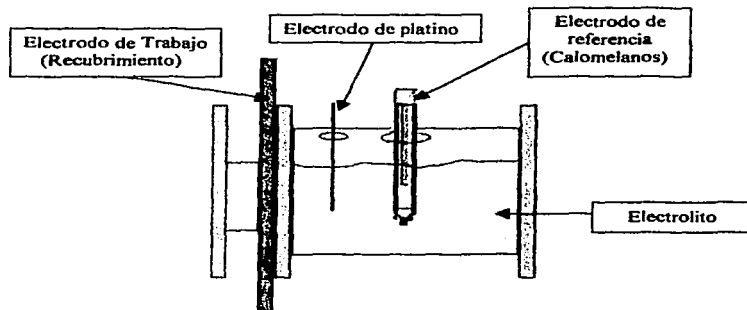


Fig. 4.2 Dispositivo de la Celda Electroquímica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

c) Exposición Atmosférica.

Este ensayo se llevó a cabo con probetas de las siguientes características:

Lámina Recubierta	Dimensiones cm.	Peso gr.	Incisión	Tiempo de Exposición
Galvanizada	10 x 15	68.4501 68.4949 B*	NO	6 meses
Galvanizada	10 x 15	68.4711 68.5367 B*	SI	6 meses
Galvalume®	10 x 15	64.1132 64.1777 B*	NO	6 meses
Galvalume®	10 x 15	65.1779 65.2385 B*	SI	6 meses

B* Es el peso que resultó después de aplicar a los bordes una pintura epóxica, con el fin de evitar el par galvánico.

Los pasos a seguir fueron los siguientes:

1.- Eliminar los productos de corrosión, así como grasas, aceites y suciedad diversa. Se exponen las distintas etapas las cuales deben de considerarse:

- Eliminar grasa utilizando disolventes orgánicos.
- Pulir con un cepillo la probeta para eliminar rebabas en los bordes.
- Limpieza con acetona y secar con aire.
- Marcar las probetas para su identificación.

2.- Se colocan las probetas en los pupitres metálicos tipo Hudson formando un ángulo de 45 ° con la horizontal, teniendo cuidado que se cumplan los siguientes requerimientos:

- Exposición al aire libre, sin apantallamiento de edificios próximos u otros objetos.
- La altura sobre el suelo de las probetas no deberá ser inferior a 0.75 m.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

- Evita el contacto entre probetas, mediante aisladores de porcelana.
 - Se ubica la estación cercana a una estación meteorológica (Instituto Meteorológico de C.U).
- 3.- Después del tiempo de exposición establecido se enviaron probetas al laboratorio de microsonda SEM para los siguientes análisis:
- Análisis de productos de corrosión.
 - Morfología de los productos de corrosión.
 - Determinación de espesores del recubrimiento.
- 4.- Adicionalmente se midieron los espesores de los recubrimientos empleando un detector magnético marca Elcometer modelo 345 para recubrimientos no ferrosos.

4.2 OTROS ENSAYOS

a) Dureza^[10]

Para este ensayo fue necesario tomar unas muestras tanto de la lámina galvanizada, como de la lámina de Galvalume®. Estas muestras fueron de 10 x 15 cm y se prepararon de tal manera que estuvieran libres de suciedad o de óxidos que pudieran intervenir en la medición de la dureza. La medición de la dureza fue llevada a cabo con base a la norma ASTM E 384 para microdurezas.

b) Ensayo de Preece^[14]

En este ensayo se utilizaron muestras de lámina galvanizada de 10 x 15 cm, así como lámina de Galvalume®. Las muestras fueron desengrasadas y limpiadas con disolventes orgánicos. Las probetas fueron sumergidas en la solución de sulfato de cobre/ hidróxido cúprico (Aproximadamente 36 partes, en peso, de cristales de sulfato de cobre

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

comercial, en cien partes, en peso de agua destilada y un gramo de hidróxido cúprico por litro de solución) en una posición horizontal durante un minuto. Después de la inmersión, la probeta fue lavada y cepillada en el chorro de agua corriente. Las inmersiones sucesivas de un minuto se continuaron con la operación de enjuague y cepillado después de cada inmersión, hasta que la probeta haya alcanzado el punto final. El punto final se reconoció con una prueba de adherencia al depósito brillante de cobre, el depósito se intentó eliminar con una goma para tinta y posteriormente se intentó levantar con la punta de un cutter, al determinar que el depósito estaba realmente adherido se decidió agregar unas cuantas gotas de ácido clorhídrico al depósito para conocer contundentemente si ya no existe zinc adherido al metal base, si al agregar las gotas de ácido al depósito hace efervescencia, entonces no se ha terminado con la prueba y si al agregar el ácido ya no existe efervescencia la prueba se dio por terminada.

c) Masa Depositada.^[15]

La masa se determinó con probetas de 2 x 2 cm. Estas probetas fueron preparadas con un desengrase y enjuague, posteriormente secadas y pesadas en una balanza analítica. Para determinar la cantidad de masa de recubrimiento adherida al metal base fue necesario sumergir las probetas en una solución de ácido clorhídrico [1:1] para que se desprendiera todo el recubrimiento. La probeta fue sacada del ácido cuando dejó de efervescer. Posteriormente se enjuagó y secó para que se pudiera volver a pesar y así se determinara su peso.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

5 RESULTADOS.

5.1 CARACTERIZACIÓN.

Tabla 5.1 resultados de la caracterización de los recubrimientos de Galvanizado y Galvalume®.

Recubrimiento	Designación del Recubrimiento	Espesor en Micras	Masa		Dureza HR 15 T	Espesor del metal base	
			oz. / ft ²	gr. / cm ²		Calibre	mm
Galvalume® Al-Zn	AZ 60	23.42	0.27	0.00845	81.82	25	0.531
Galvanizado Zn	G 90	19.76	0.41	0.0124	78.16	24	0.571

5.2 ENSAYO DE PREECE.

Tabla 5.2 resultados obtenidos de la Prueba de Preece (NMX-H-013-1984)

Probeta	Zn	Al-Zn	# Inmersiones	Forma	Parte más Dañada del Recubrimiento	Observaciones
1	✓		25	No	En general la probeta muestra depósitos de cobre en las orillas. La reducción del recubrimiento se va desarrollando en forma elíptica.	De la 3ª a la 6ª inmersión la probeta presenta una película cobrizo en donde aparentaba que el Cu ya se había depositado y aun cuando se le dio el cepillado, no se podía desprender. Así que se agregaron unas gotas HCl 1:1 sobre la probeta, para asegurar que ya no existiera Zn debajo de la película de Cu, lo cual dio como resultado la existencia Zn en una cantidad considerable.
2	✓		10	No	Esquinas	Presenta una película cobrizo que no se quita con el cepillado. Pero al aplicar HCl 1:1 sobre la superficie se descubre que el recubrimiento de Zn existe notablemente bajo la película de Cu.
3	✓		10	No	Esquinas	
1		✓	4	No	No se pudo determinar debido a que las probetas no resistieron el # de inmersiones de la prueba (rayones profundos)	Ambas probetas presentaron depósitos de cobre sobre los rayones, pero para cerciorarse de que realmente el Cu se había adherido al metal base se agregó HCl 1:1 lo cual revelo que ya no existía Zn debajo de la película de Cu. Por lo tanto la prueba se dio por terminada.
2		✓	5	No		
3		✓	10	No	Esquinas, además de presentar manchas cobrizas en las partes más gastadas del recubrimiento.	La probeta muestra que en las partes en donde el recubrimiento no tiene grandes las tendencias a depositarse Cu son casi nulas; pero para aquellas partes en donde el recubrimiento tiene cierto desgaste mecánico se nota que comienza a ceder frente al CuSO ₄ . Los depósitos de Cu comienzan a notarse.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3 PÉRDIDA DE PESO.

Resultados obtenidos de la prueba de pérdida de peso para los recubrimientos Galvalume® y Galvanizado.

Tabla 5.3 Pérdida de Peso

Semana	Recubrimiento	Medio	Pérdida de peso (gr.)	Vcorr (mpy)
1	Galvalume	NaCl [0.5] molar	0.0129	12.26
2			0.0276	13.11
3			0.0357	11.30
4			0.054	12.63
1	Galvanizado	Na ₂ SO ₄ [0.5] molar	0.0318	30.22
2			0.0346	16.44
3			0.0306	8.69
4			0.0526	12.50
1	Galvanizado	NaCl [0.5] molar	8.20E-03	2.94
2			0.0378	6.79
3			0.0571	6.84
4			0.0999	8.97
1	Galvanizado	Na ₂ SO ₄ [0.5] molar	0.0022	0.79
2			4.4E-3	0.79
3			6.8E-3	0.81
4			0.0231	2.07

TESTES COM
 PATA DE ORIGEN

5.3.1 Gráficas resultantes del ensayo de Pérdida de Peso.

Comparación de la pérdida de peso entre los recubrimientos Galvalume y Galvanizado sometidas a un electrolito de NaCl 0.5 molar

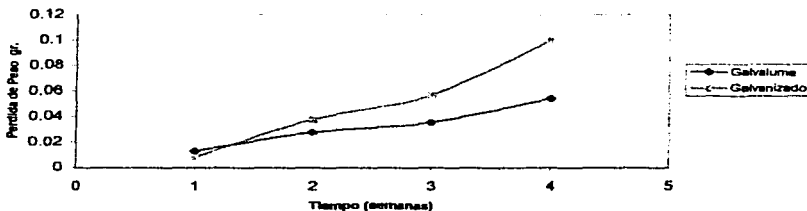


Figura 5.1 Gráfica peso perdido vs tiempo

Comparación de la pérdida de peso entre los recubrimientos Galvalume y Galvanizado, sometidos a un electrolito de Sulfato de Sodio 0.5 molar

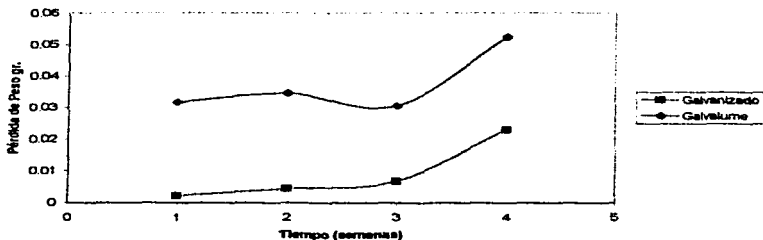


Figura 5.2 Gráfica peso perdido en gramos vs tiempo

Comparación de la Velocidad de corrosión entre los recubrimientos Galvalume y Galvanizado, sometidas a un electrolito de NaCl 0.5 molar

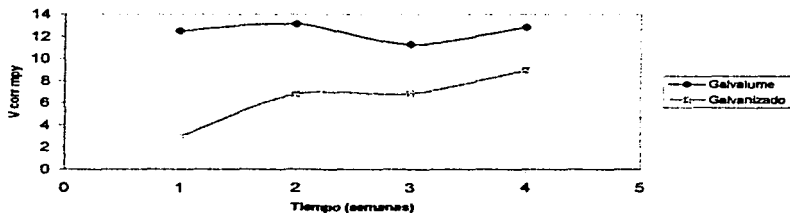


Figura 5.3 Gráfica velocidad de corrosión vs tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Comparación de la Velocidad de corrosión entre los recubrimientos Galvalume y Galvanizado, sometidos a un electrolito de Sulfato de sodio 0.5 molar

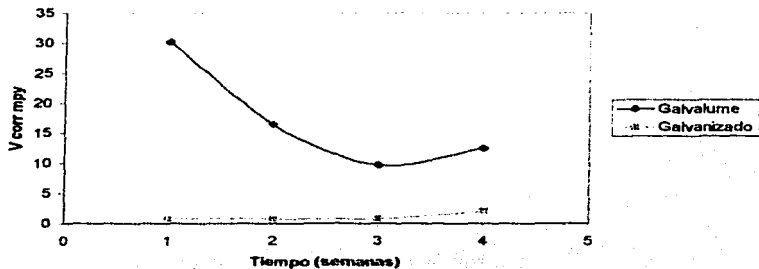


Figura 5.4 Gráfica velocidad de corrosión vs tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4 RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN

Velocidades de corrosión en mpy para las probetas recubiertas con Galvalume® (Al-Zn) y Galvanizadas (Zn).

Tabla 5.4 resultados del ensayo de Rp

Día	Recubrimiento	Medio	Ecorr mV	AE mV	AI mA	RP (mA)	corr Amp/cm ²	Vcorr mpy	
1	Galvalume	NaCl (0.5) Molar pH = 6	939	40	0.044	8736.38	2.33E-06	1.2703411727	
2			-1019	40	0.083	6101.59	4.29E-06	1.4077482931	
3			-1007	40	0.09	4271.11	6.09E-06	2.610998987	
4			-1032	40	0.045	8542.22	3.04E-06	1.305349484	
5			-1011	40	0.096	5824.24	4.49E-06	1.914512591	
7			-998	40	0.056	6515.25	3.99E-06	1.711458225	
9			-932	40	5.00E-02	7688.00	3.39E-06	1.450388325	
11			-993	40	4.60E-02	8358.52	3.11E-06	1.33436728	
14			-987	40	4.70E-02	8178.72	3.18E-06	1.3633650277	
16		-991	40	0.056	6515.25	3.99E-06	1.711458225		
18		-1003	40	3.30E-02	12012.50	2.16E-06	0.9082486529		
146		-993	40	0.358	1070.75	2.43E-06	10.413789318		
1		Galvanizado	Na ₂ SO ₄ (0.5) Molar pH = 6-7	-1006	40	0.063	4813.25	5.40E-06	2.313746481
2				-1022	40	3.70E-03	10810.81	2.41E-06	1.031429154
3				-1020	40	3.70E-03	10810.81	2.41E-06	1.031429154
4				-1016	40	3.60E-03	10256.41	2.54E-06	1.087182062
5				-1018	40	4.30E-03	9302.33	2.80E-06	1.199887396
7				-996	40	5.90E-03	7272.75	3.59E-06	1.5332055
9	-999			40	4.30E-03	8163.27	3.19E-06	1.385946718	
11	-1006			40	5.10E-03	7843.14	3.32E-06	1.421698545	
14	-1007			40	4.00E-03	10000.00	2.60E-06	1.115069545	
16	-1012		40	4.20E-03	8523.81	2.73E-06	1.170811472		
18	-1017		40	3.70E-03	10810.81	2.41E-06	1.031429154		
146	na		40						
1	Galvanizado		NaCl (0.5) Molar pH=6	-1040	40	3.34E-01	1150.80	2.26E-05	13.23022252
2				-1081	40	2.76E-01	1382.75	1.87E-05	10.93275906
3				-1064	40	2.82E-01	1316.44	1.99E-05	11.69656422
4				-1072	40	2.22E-01	1731.53	1.50E-05	8.793740986
5				-1066	40	2.87E-01	1330.37	1.94E-05	11.36848497
7				-1099	40	3.99E-01	1041.73	2.59E-05	14.61952263
9		-1091		40	2.94E-01	1307.46	1.95E-05	11.64878630	
11		-1096		40	2.99E-01	1285.62	2.02E-05	11.84362232	
14		-1052		40	2.18E-01	1756.25	1.46E-05	6.674908648	
16		-1051	40	2.10E-01	1830.48	1.42E-05	6.318403636		
18		-1045	40	1.85E-01	2077.84	1.29E-05	7.328117469		
146		-788	40	1.20E-02	32033.33	6.12E-07	0.475337551		
1		Galvanizado	Na ₂ SO ₄ (0.5) Molar pH=6-7	-1049	40	1.95E-01	1971.28	1.32E-05	7.724231847
2				-1062	40	1.97E-01	1951.27	1.33E-05	7.803454836
3				-1063	40	1.87E-01	2056.61	1.26E-05	7.40734036
4				-1089	40	1.17E-01	3285.47	7.91E-06	4.6345391168
5				-1089	40	9.30E-02	4133.33	6.29E-06	3.6838944677
7				-1050	40	5.90E-02	8527.58	3.59E-06	2.2974839911
9	-1084			40	5.90E-02	8580.08	3.75E-06	2.17862654	
11	-1080			40	6.00E-02	6406.67	4.09E-06	2.378988753	
14	-1072			40	7.40E-02	5194.58	5.01E-06	2.931248995	
16	-1071		40	1.35E-01	2847.41	9.13E-06	5.347545194		
18	-1069		40	1.01E-01	3805.84	6.93E-06	4.000756034		
146	-715		40	2.40E-02	18016.67	1.62E-06	0.690974701		

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

5.4.1 Gráficas del ensayo de Rp.

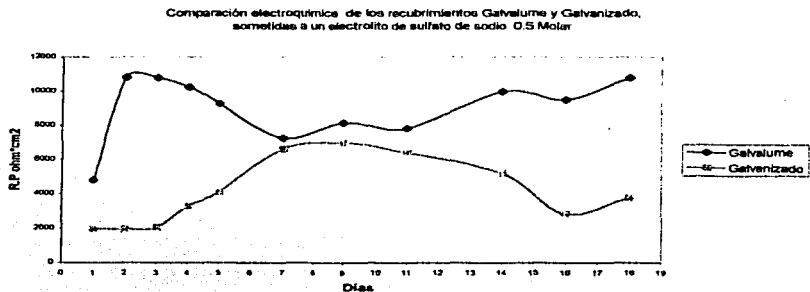


Figura 5.5 Gráfica Rp vs Tiempo

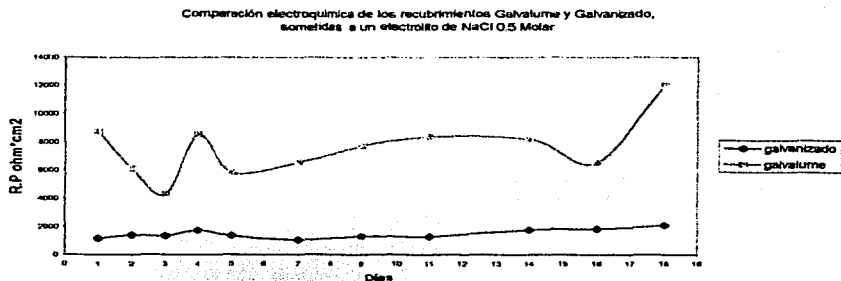


Figura 5.6 Gráfica R.p vs Tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Comparación del Potencial de Corrosión entre los recubrimientos Galvalume y Galvanizado, sometidas a un electroito de NaCl 0.6 Molar

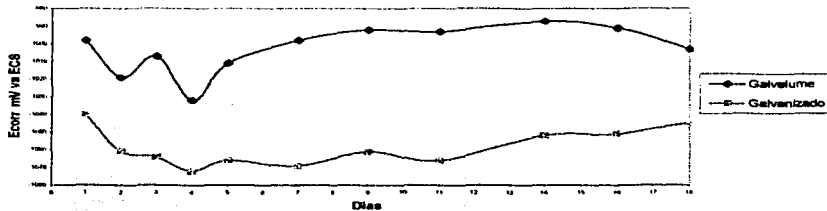


Figura. 5.7 Gráfica Ecorr vs tiempo

Comparación del Potencial de Corrosión entre los recubrimientos Galvalume y Galvanizado, sometidas a un electroito de Sulfato de Sodio 0.5 Molar

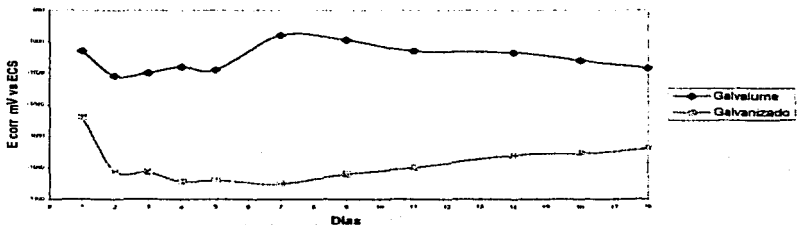


Figura 5.8 Gráfica Ecorr vs tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.5 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

Fotografías tomadas a las probetas de corrosión atmosférica después de 6 meses de exposición a la atmósfera de C.U.



Figura 5.9 Lámina de Galvalume® expuesta a la atmósfera de C.U durante 6 meses.

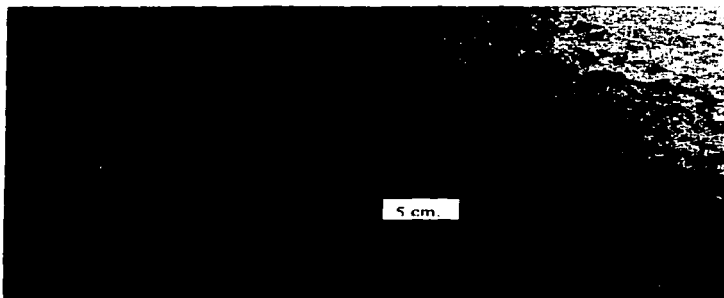


Figura 5.10 Lámina de Galvalume® con hendidura expuesta a la atmósfera de C.U durante 6 meses.

1985 CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 5.11 Lámina de galvanizada expuesta a la atmósfera de C.U durante 6 meses.



Figura 5.12 Lámina de galvanizada con hendidura expuesta a la atmósfera de C.U durante 6 meses.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.5.1 FOTOGRAFÍAS DE LOS ÓXIDOS DE LAS PROBETAS DE CORROSIÓN ATMOSFERICA TOMADAS EN LA MICROSONDA SEM.

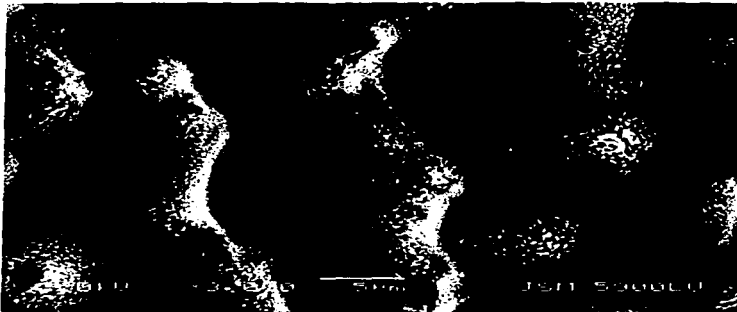


Figura 5.13 Lámina de Galvalume® sin incisión 3000X tal como se recibió

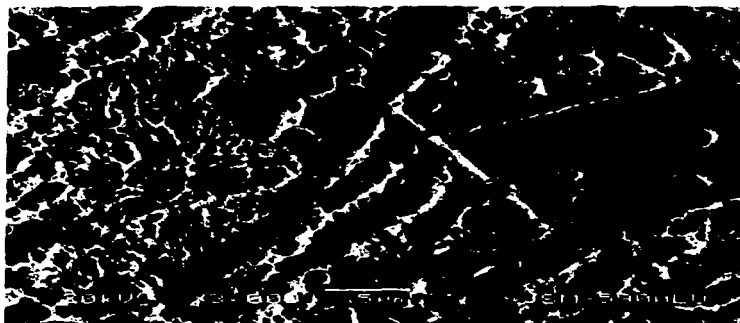


Figura 5.14 Lámina galvanizada sin incisión. 3000X tal como se recibió

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 5.15 Lámina de Galvalume® con incisión después de 6 meses de exposición a la atmósfera de C.U. 3000X

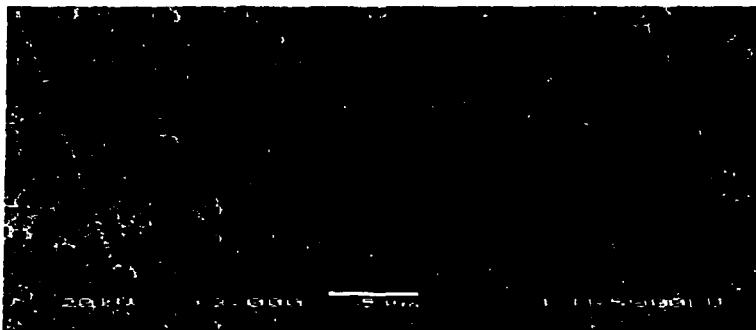


Figura 5.16 Lámina galvanizada con incisión después de 6 meses de exposición a la atmósfera de C.U. 3000X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 5.17 Lámina de Galvalume® sin incisión después de 6 meses de exposición a la atmósfera de C.U 3000X



Figura 5.18 Lámina galvanizada sin incisión después de 6 meses de exposición a la atmósfera de C.U 3000X

5.5.2 ANÁLISIS DE ÓXIDOS PARA LAS PROBETAS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

Tabla 5.5 Análisis de Óxidos

Análisis de óxidos hechos en la microsonda SEM					
Probeta	Elemento	Elementos %	Atómico %	Óxido	Compuesto %
Galvalume® sin incisión	Al	26.45	26.61	Al ₂ O ₃	49.97
	Fe	0.34	0.16	Fe ₂ O ₃	0.48
	Zn	39.80	16.53	ZnO	49.55
	O	33.41	56.69	---	---
Galvalume® con incisión	Al	36.66	32.55	Al ₂ O ₃	69.28
	Si	0.33	0.28	SiO ₂	0.70
	Cr	0.10	0.05	Cr ₂ O ₃	0.15
	Fe	0.37	0.16	Fe ₂ O ₃	0.54
	Zn	23.58	8.64	ZnO	29.35
	O	38.96	58.33	---	---
Galvanizado sin incisión	Al	3.06	4.34	Al ₂ O ₃	5.78
	Si	0.30	0.41	SiO ₂	0.64
	Zn	75.18	43.97	ZnO	93.58
	O	21.46	51.29	---	---
Galvanizado con incisión	Al	1.47	2.14	Al ₂ O ₃	2.77
	Si	0.08	0.12	SiO ₂	0.18
	S	0.43	0.52	SO ₂	1.06
	Cl	0.18	0.20	---	0.00
	Fe	0.30	0.21	Fe ₂ O ₃	0.42
	Zn	75.02	45.07	ZnO	93.38
	Sb	1.67	0.54	Sb ₂ O ₃	2.00
	O	20.86	51.20	---	---

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.6 FOTOGRAFÍAS DE ÓXIDOS DE LAS PROBETAS INMERSAS EN LOS ELECTROLITOS DE NaCl Y Na₂SO₄

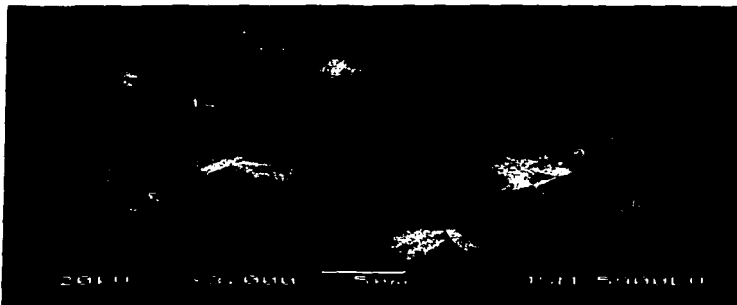


Figura 5.19 Lámina con recubrimiento de Galvalume® sujeta a una inmersión en una solución de NaCl [0.5] Molar durante 6 meses 3000X

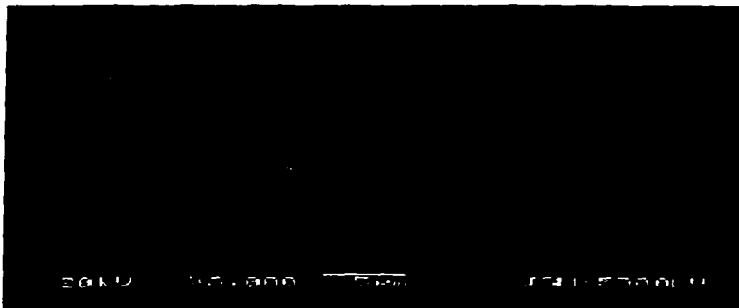


Figura 5.20 Lámina recubierta con zinc sujeta a una inmersión en una solución de NaCl [0.5] Molar durante 6 meses 3000X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 5.21 Lámina recubierta de Galvalume® sujeta a una inmersión en una solución de Na₂SO₄ [0.5] Molar durante 6 meses 3000X

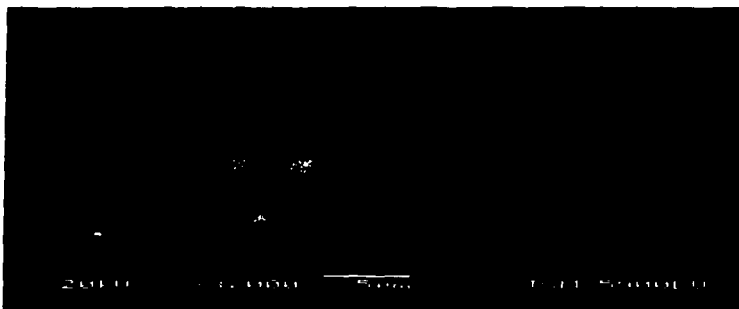


Figura 5.22 Lámina recubierta de zinc sujeta a una inmersión en una solución de Na₂SO₄ [0.5] Molar durante 6 meses 3000X

LES CON
FALLA DE ORIGEN

5.6.1 ANÁLISIS DE ÓXIDOS PARA LAS PROBETAS INMERSAS EN LOS ELECTROLITOS NaCl Y Na₂SO₄

Tabla 5.6 Análisis de Óxidos

Análisis de óxidos hechos en la microsonda SEM					
Probeta	Elemento	Elementos %	Atómico %	Oxido	Compuesto %
Galvalume® NaCl	Al	38.45	33.43	Al ₂ O ₃	72.64
	Fe	0.99	0.42	Fe ₂ O ₃	1.41
	Zn	20.28	7.28	ZnO	25.24
	O	39.96	----	----	----
Galvalume® Na ₂ SO ₄	Al	9.63	9.36	Al ₂ O ₃	18.19
	Si	0.48	0.45	SiO ₂	1.02
	S	13.84	11.32	SO ₃	34.55
	Fe	0.72	0.34	Fe ₂ O ₃	1.04
	Zn	36.32	14.57	ZnO	45.21
	O	39.02	63.97	----	----
Galvanizado NaCl	Na	5.54	9.07	Na ₂ O	7.47
	Cl	2.63	2.79	----	0.00
	Fe	1.26	0.85	Fe ₂ O ₃	1.80
	Zn	70.77	40.74	ZnO	88.09
Galvanizado Na ₂ SO ₄	Al	----	----	----	----
	Si	----	----	----	----
	S	11.99	11.55	SO ₃	29.93
	Cl	----	----	----	----
	Fe	1.88	1.04	Fe ₂ O ₃	2.69
	Zn	54.14	25.59	ZnO	67.38
	Sb	----	----	----	----
	O	32.00	61.81	----	----

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.7 ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS MEDIDOS EN LA MICOSONDA SEM.



Figura 5.23 Espesor del recubrimiento de Galvalume



Figura 5.24 Espesor del recubrimiento de Zn

TESIS GEN.
FALLA DE ORIGEN

6 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla 5.1 se observó que el espesor del recubrimiento de Galvalume® tiene aproximadamente 4 micras más de recubrimiento que el galvanizado tradicional, sin embargo la masa sobre unidad de área obtenida en el galvanizado es mayor, pues si partimos de las masas atómicas del Zn y del Al, la del Zn pesa casi 3 veces más que la del Al, luego entonces se entiende que el recubrimiento de Zn debe de pesar más aunque su espesor comparado con el del Galvalume® sea aproximadamente 4 micras menos.

En cuanto a la dureza de los recubrimientos se encontró que el Galvalume® es ligeramente más duro que el galvanizado (ver tabla 5.1).

Referente a los calibres de las láminas, se encontró que la lámina de Galvalume® es ligeramente más delgada con respecto a la del galvanizado.

En la tabla 5.2 se observa que las probetas galvanizadas pasaron muy bien la prueba de Preece al resistir por lo menos 10 inmersiones sin que se depositara Cu, encontrándose la parte más delgada del recubrimiento generalmente en las esquinas, esto se puede deber a que las probetas fueron cortadas con una guillotina, quedando sin protección los bordes y por lo tanto se comenzó el ataque del CuSO_4 por estas partes.

En relación con las probetas de Galvalume®, los resultados que se arrojaron de las 2 primeras probetas fueron negativos ya que no se logró pasar la prueba de por lo menos 10 inmersiones en el CuSO_4 . Estos resultados fueron debidos a que la lámina de Galvalume® venía con rayones que a simple vista no se podían ver, pero que

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

enseguida se revelaron cuando se comenzó a sumergir las probetas en CuSO_4 , depositándose Cu sobre los rayones.

La tercera probeta de Galvalume® resistió las 10 inmersiones sin problema alguno. La tendencia de depositarse Cu sobre esta probeta fue sobre todo en los pequeños arañones y en las marcas en donde hubo desgaste mecánico por la fricción entre lámina y lámina cuando éstas fueron estibadas y almacenadas.

La tabla 5.3 muestra los resultados del ensayo gravimétrico para el Galvalume® en un medio de NaCl [0.5] molar, señalando que el recubrimiento fue perdiendo peso progresivamente (Figura 5.1), durante las 4 semanas que duró el ensayo, mientras que los resultados de velocidad de corrosión de la 1° y 2° semana tienden primeramente a aumentar y posteriormente en la 3° existe una disminución en la velocidad de corrosión, para que en la 4° semana volviera a aumentar su velocidad. Estos aumentos y decrementos de velocidad de corrosión fueron probablemente debidos a la formación de productos de corrosión sobre el recubrimiento.

Para el Galvalume® sometido a un medio de Na_2SO_4 [0.5] molar existe una pérdida de peso constante (figura 5.2) y que a partir de la 3° semana tiende a aumentar progresivamente. Para la figura 5.4 se aprecia una curva de pérdida de peso que descende uniformemente y que a partir de la 3° semana tiene un pequeño aumento

Los resultados obtenidos para el galvanizado en un medio de NaCl [0.5] molar muestran un aumento progresivo en la pérdida de peso (Figura 5.1), provocando con esto que la velocidad de corrosión también tenga un aumento progresivo (Figura 5.3).

Analizando los resultados del galvanizado en Na_2SO_4 (figura 5.2) se aprecia que de la 1° a la 2° semana la pérdida de peso es progresiva, pero a partir de la 3° semana hasta

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

finalizar el ensayo existe un incremento repentino en la pérdida de peso. En cuanto a la velocidad de corrosión permanece casi constante (figura 5.4).

Haciendo una comparación entre el Galvalume® y el galvanizado en el medio NaCl [0.5] molar (Figura 5.3) se observa que el promedio de la velocidad de corrosión para el Galvalume® en NaCl ($\dot{X}_{\text{corr}} G_{\text{NaCl}}$) es 12.37 mpy y el promedio de la velocidad de corrosión para el galvanizado en NaCl ($\dot{X}_{\text{corr}} B_{\text{NaCl}}$) es 6.38 mpy, por lo que se puede decir que la velocidad de corrosión para el Galvalume® es prácticamente el doble, que para el galvanizado, indicando con esto que el recubrimiento Al-Zn es más vulnerable al ataque de cloruros, mientras que el recubrimiento de Zn resistió mejor este ataque.

La siguiente comparación que se puede formular es entre el Galvalume® y galvanizado en el medio Na₂SO₄ [0.5] molar (Figura 5.4). Las velocidades promedio que se encontraron fueron 12.86 mpy para el Galvalume® en Na₂SO₄ y 1.11 mpy para el galvanizado en Na₂SO₄, esto indica que el recubrimiento Al-Zn tiene una velocidad de corrosión 11 veces mayor que la del recubrimiento de Zn, indicando que el sulfato ataca más rápidamente al recubrimiento Al-Zn que al Zn solo.

Haciendo una pequeña síntesis de este ensayo se observa que el Galvalume® tiene menores propiedades contra la corrosión en inmersión para estos medios en comparación contra el galvanizado.

6.1 Resistencia de Polarización

La figura 5.7 muestra la tendencia del Galvalume® a permanecer con un E_{corr} estacionario, tan solo un $\Delta E_{corr} = -45$ mV entre la lectura más negativa y la menos negativa, exceptuando la lectura del día 146 dado que ésta solo se tomó para conocer que tan rápido avanzaba la corrosión después de que la placa con recubrimiento había comenzado a tener picaduras. Dado el resultado del ΔE_{corr} se puede decir que E_{corr} fue muy constante y que solo tuvo algunas perturbaciones entre los días 1 y 5.

Ahora bien si llevamos los E_{corr} a un diagrama de Pourbaix Al-H₂O (ver apéndice), se puede apreciar que durante todo el ensayo (exceptuando la lectura del día 146), la región predominante fue la de pasivación, formación del $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. La decisión de haber tomado el diagrama de Pourbaix del Al fue por la composición química del Galvalume®, pues en su mayor parte es Al.

La figura 5.7 también señala el comportamiento del galvanizado en medio de NaCl, este comportamiento al igual que el del Galvalume® presenta una ligera perturbación en el potencial durante los días 2 y 5 pero su comportamiento a lo largo del ensayo es más uniforme, tan solo un $\Delta E = -32$ mV entre las lecturas más negativa y la menos negativa. El diagrama de Pourbaix Zn-H₂O indica que el recubrimiento de la lámina se encuentra entre la frontera de la zona de corrosión y la zona de protección, si se observaran los E_{corr} del Zn en NaCl y su pH entre 6-7, se podría notar que se mantiene ligeramente más cerca de la zona de protección que en la de corrosión.

La siguiente figura 5.8 compara el recubrimiento Galvalume® con el galvanizado, ambos inmersos en un electrolito de Na₂SO₄ 0.5 molar. La curva del Galvalume® descrita en la figura muestra que los E_{corr} son valores muy semejantes, indicando

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

que la gráfica es casi una recta, con una pequeña cresta entre el día 6 y 8. Observando el diagrama de Pourbaix correspondiente al Al, se puede decir que con los datos encontrados, la zona que predomina es la de pasivación aunque esta región está en la frontera a la de corrosión.

La figura 5.8 señala que en la gráfica correspondiente al galvanizado, en un inicio (en los días 1 y 2) hay un descenso en el E_{corr} pero en el resto del ensayo la gráfica permanece con una ligera pendiente, tendiendo a ser más positivo el E_{corr} .

En cuanto al diagrama de Pourbaix para este recubrimiento se puede observar que la zona en la que se encuentra es la frontera entre la zona de inmunidad y la de corrosión.

Pasando a las gráficas de R_p vs tiempo se observa en la figura 5.5 el recubrimiento Galvalume® y galvanizado en un electrolito de Na_2SO_4 en donde se puede notar que ambas curvas son muy irregulares; la curva del Galvalume® muestra primeramente un ascenso muy rápido de R_p traduciéndose esto a una velocidad muy baja de corrosión, esto puede deberse a que se formó una capa de óxido, principalmente de Al ya que esta aleación es 55% Al y el resto Zn, pero con esto de ninguna manera se quiere decir que la formación de óxido es por su mayor % en peso de Al, sino que es por el potencial del Al $E^\circ = -1.66$ V vs ENH ya que por ser más activo que el Zn $E^\circ = -0.762$ V ENH se forma primeramente el óxido de aluminio que el del Zn. Dados los diagramas de Pourbaix de los óxidos correspondientes se puede observar que el óxido del Al (Al_2O_3) es mucho más estable que el del Zn (ZnO) pues la región del Al_2O_3 domina más en referencia a los intervalos de potencial y pH. Posteriormente la R_p disminuye formándose un valle en la gráfica entre los días 7 y 12, en este valle es importante señalar que probablemente el óxido formado en los primeros días del ensayo se

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

acumuló tanto en sentido vertical (dada la posición de la probeta) que quizás entre estos días se desprendió, provocando con esto que la R_p disminuyera y aumentara la velocidad de corrosión. Para los días siguientes la R_p aumentó, este incremento puede ser debido a que volvió a formarse la capa de óxido sobre la probeta provocando un descenso en la velocidad de corrosión.

La gráfica del galvanizado en la figura 5.5 muestra el comportamiento siguiente: Los 3 primeros días del ensayo se mantiene constante la R_p , pero a partir del día 4 hasta el día 11, la R_p se incrementa rápidamente por lo que hace suponer que durante este tiempo se estuvo formando una capa de óxido que "protegia" al recubrimiento de Zn. Los días posteriores esta capa de óxido se fue separando del recubrimiento y por lo tanto la R_p disminuyó aumentando con esto la i_{corr} .

En la figura 5.6 la curva del Galvalume® en NaCl señala que durante los días 3 y 4 existe la formación de una capa de óxido que protege al recubrimiento, posteriormente esta capa de óxido se desprende de la probeta dando paso a que la R_p disminuya en los días 5 y 6. En los días posteriores la R_p permanece en un ascenso constante indicando otra vez que se está formando una película de óxido pasivante siendo esto el motivo de la disminución la velocidad de corrosión.

La última curva, que en realidad es casi una recta, (figura 5.6), señala que el galvanizado inmerso en NaCl fue formando una capa de óxido que hasta el término del ensayo ayudó a disminuir la i_{corr} .

Haciendo un análisis sobre los recubrimientos frente a cada uno de los medios corrosivos se puede determinar lo siguiente:

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

- a) Los cloruros fueron más agresivos con el recubrimiento de Zn pues sus velocidades de corrosión fueron casi 10 veces más rápidas (ver Tabla 5.4), que las del Galvalume®.
- b) Los sulfatos fueron menos agresivos con los recubrimientos que los cloruros, pues esto se puede apreciar en las velocidades de corrosión, siendo éstas las más bajas en los ensayos de R.p. El Galvalume® tuvo una velocidad de corrosión casi 3 veces menor comparado con el galvanizado (ver Tabla 5.4).

Resumiendo este ensayo se puede decir que el recubrimiento de Galvalume® tuvo mayores prestaciones contra la corrosión que el galvanizado.

6.2 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

Observaciones hechas a las probetas expuestas a la atmósfera de C.U. después de 6 meses de exposición.

Tabla 6.1

Observaciones al Estereomicroscopio de las probetas expuestas a la atmósfera de C.U después de 2 años	
<p style="text-align: center;">Placa de Galvalume (Figura 5.9)</p> <p>El recubrimiento se presenta en perfecto estado, incluso conserva muy bien su brillo.</p> <p>No se observan indicios de corrosión.</p>	<p style="text-align: center;">Placa Galvanizada (Figura 5.11)</p> <p>La placa no presenta puntos de corrosión; pero si se nota que su aspecto es de un gris opaco, con marcas en la superficie del recubrimiento en formas de gotas secas de color blancuzco.</p>
<p style="text-align: center;">Placa de Galvalume con Hendidura (Figura 5.10)</p> <p>El recubrimiento se encuentra en excelentes condiciones, aun en las partes en donde tiene ligeros rayones. Por otra parte la hendidura se encuentra totalmente oxidada.</p> <p>No presenta adelgazamiento el recubrimiento en la periferia de la hendidura.</p> <p>El recubrimiento Al-Zn no ha demostrado su eficiencia como ánodo de sacrificio, desprotegiendo en el sentido de proveer electrones al acero, dejando con esto que se corroa la hendidura.</p> <p>La ineficiencia del ánodo Al-Zn puede explicarse a que los óxidos del Al son muy estables y han formado una capa pasiva protectora que impide que la aleación Al-Zn pierda electrones, en otras palabras que se siga oxidando.</p>	<p style="text-align: center;">Placa Galvanizada con Hendidura (Figura 5.12)</p> <p>El recubrimiento presenta color gris muy opaco, con marcas en forma de gotas de color blanco.</p> <p>Sobre la hendidura se notan algunas manchas naranjas, además el recubrimiento se observa adelgazado en la periferia de la hendidura, indicando con esto que el zinc en su función de ánodo se está disolviendo o sacrificando por el acero (cátodo).</p>

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

La figura 5.13 muestra la placa de Galvalume® a 3000X tal y como se recibió. Esta fotografía muestra unas formas más o menos geométricas, revelando que entre los espacios de una figura y otra existen pequeños canales en donde se alojan pequeños cristales. También se pueden apreciar poros en donde se nota más la acumulación de cristales.

La figura 5.14 muestra un recubrimiento muy poroso, con formas al azar y con marcas de los rodillos de nivelación del galvanizado.

Después de 6 meses de exposición atmosférica se nota en la figura 5.15 Y 5.17 que el Galvalume® comenzó acumular más cristales sobre los canales y los poros comenzaron a obstruirse con estos cristales, no obstante la acumulación de cristales permaneció uniforme para la probeta con incisión que para la que no la tenía.

Haciendo un análisis de óxidos (Tabla 5.5) se encontró que los cristales que se están aglomerando sobre la superficie de ambas probetas de Galvalume® son óxidos de Al_2O_3 y ZnO .

La figura 5.16 muestra una superficie sin perturbaciones y más lisa en comparación con la figura 5.14 en donde el recubrimiento de zinc muestra una superficie muy porosa y que para después de 6 meses esos poros y rayones se han ido en apariencia resanando. La figura 5.18 muestra en menor grado una superficie plana pero todavía con muchos poros que en apariencia se van cerrando. Existen unas manchas negras que se desconoce su origen.

Los resultados de los análisis de óxidos (Tabla 5.5) para estas dos probetas de galvanizado señalan que el óxido en mayor cantidad es el ZnO con 93.5 % mientras que el Al_2O_3 contribuye con el 5.7 %.

Es necesario mencionar que los resultados de corrosión atmosférica en ninguno de los casos existieron picaduras aparentes o herrumbre sobre los recubrimientos (ver análisis de óxidos tabla 5.5), sin embargo en la hendidura de la probeta de Galvalume® se comenzó a oxidar desde el inicio del ensayo hasta el último día de su exposición.

6.3 ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE LAS PROBETAS DE R.p.

La figura 5.19 muestra una morfología asimétrica que cubre en su totalidad la superficie del Galvalume®. Las morfologías presentadas son de color blanco y de gran volumen. Haciendo el análisis de óxidos (Tabla 5.6), muestra que estas formas en su mayoría son Al_2O_3 con 72.6% y un 25.2% de ZnO. Estos resultados confirman por qué en ocasiones durante el ensayo de R.p. esta se incrementaba, pues la formación de estos óxidos de gran volumen ayudaban a proteger al recubrimiento del ataque de los cloruros.

En cuanto a la figura 5.20 la lámina galvanizada presenta en su superficie objetos en formas redondas, voluminosas y con una apariencia esponjosa. Estas formas al analizarlas en la microsonda SEM arrojan como resultados que el 88% es ZnO y el 7.4% es Na_2O .

La figura 5.21 muestra una lámina de Galvalume® la cual presenta pequeños depósitos de óxidos. La fotografía permite ver la estructura del recubrimiento no se ha alterado del todo, todavía se alcanza a notar algunos poros y morfología del recubrimiento. El análisis de óxidos señala que existe un 45.2% de ZnO, 18.1% de Al_2O_3 y un 34.5% de SO_3 . Esto indica que los sulfatos fueron más activos con el Zn que con el Al.

La figura 5.22 muestra el recubrimiento de zinc en Na_2SO_4 en donde los compuestos formados sobre el recubrimiento ya no permiten ver la morfología inicial del zinc.

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Estos compuestos se aprecian de un gran volumen y formar una película uniforme sobre el recubrimiento. La composición de estos óxidos son SO_3 con 29.9%, Fe_2O_3 con 2.6% y ZnO con 67.3%.

6.4 ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS.

La siguiente tabla 6.2 fue elaborada tomando en cuenta las velocidades de corrosión del ensayo de pérdida de peso, dado que este ensayo por haber sometido a las probetas a una inmersión total en el electrolito tuvo las velocidades de corrosión más elevadas. En esta tabla se decidió comparar la velocidad a la que avanza la corrosión vs el espesor del recubrimiento para luego hacer una predicción de cuánto tiempo puede durar un recubrimiento sometido a un ambiente corrosivo como los electrolitos aquí usados.

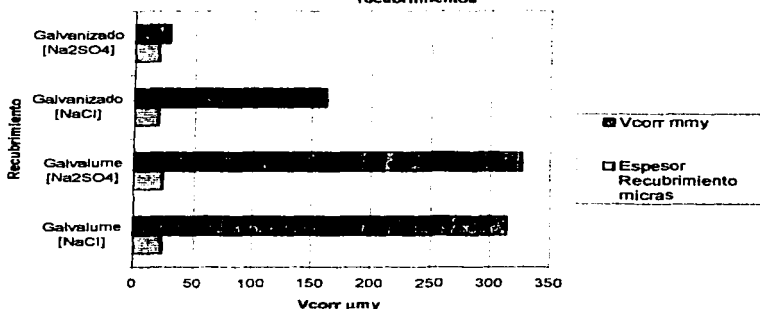
Tabla 6.2 Espesor y velocidad de corrosión del recubrimiento

Recubrimiento	Electrolito	Promedio Vcorr. mpy	Promedio Vcorr. μm	Espesor del recubrimiento medido en el ELCOMETER	Espesor del recubrimiento medido en la SEM
Galvalume®	NaCl	12.37	314.1	23.42 μ	16 μ
	Na_2SO_4	12.86	326.6		
Galvanizado	NaCl	6.38	162.05	19.76 μ	8.6 μ
	Na_2SO_4	1.11	28.19		

FALLA DE ORIGEN

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Gráfica 6.1 Comparación de las velocidades de corrosión vs los espesores de los recubrimientos



Esta gráfica 6.1 señala cómo la velocidad de corrosión notoriamente superará la protección que ejercen ambos recubrimientos pues en mucho menos de un año ya no existirá ninguno de los recubrimientos y quedará el acero expuesto a los agentes corrosivos.

Utilizando la siguiente conversión se podrá conocer la duración del recubrimiento sumergido en el electrolito.

Galvalume® NaCl V_{corr} 314.1 µm/y

$$314.1 \frac{\mu\text{m}}{\text{y}} \cdot \frac{1\text{Y}}{365\text{d}} = 0.86 \frac{\mu\text{m}}{\text{d}}$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Dividiendo el resultado entre el espesor del recubrimiento :

$$\frac{23.42 \mu\text{m}}{0.86 \frac{\mu\text{m}}{\text{d}}} = 27 \text{días}$$

Evaluación de Recubrimientos Al-Zn

Como resultado tenemos que, en 27 días la probeta que está inmersa en el electrolito ya no tendrá recubrimiento por lo tanto quedará el acero desnudo y expuesto a los agentes corrosivos.

Se presenta la siguiente tabla 6.3 con los resultados de los demás recubrimientos.

Tabla 6.3

Recubrimiento	Electrolito	Vcorr $\mu\text{m y}$	Espesor del recubrimiento	Tiempo de duración de del recubrimiento.
Galvalume®	NaCl	314.1	23.42 μm	27 días
	Na ₂ SO ₄	326.6		26 días
Galvanizado	NaCl	162.05	19.76 μm	44 días
	Na ₂ SO ₄	28.19		255 días

Como parte final de este análisis se expone que el Galvalume® muestra una vida muy corta cuando se le somete a inmersión en un medio corrosivo como fue en este caso en Na₂SO₄ y NaCl. Por otra parte el galvanizado mostró tener una mejor resistencia a los ataques de los medios corrosivos, no obstante su menor espesor de recubrimiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

7 CONCLUSIONES

- Las velocidades de corrosión más elevadas fueron para el Galvalume® en NaCl y Na_2SO_4 en el ensayo de pérdida de peso, mientras que para el ensayo de Rp. las más elevadas fueron para el galvanizado en NaCl.
- De los dos medios estudiados el más agresivo para ambos recubrimientos fue el NaCl y por lo tanto el menos agresivo Na_2SO_4 para el galvanizado.
- El Galvalume® no demostró ser mejor protector catódico que el recubrimiento de zinc en el galvanizado.
- El galvanizado tuvo mejor comportamiento contra la corrosión cuando este fue inmerso en los electrolitos, mientras que el Galvalume® obtuvo mejores propiedades contra la corrosión cuando fue expuesto en una atmósfera rural.
- El Galvalume® demostró tener desventajas contra la corrosión cuando su superficie contenía rayones o marcas de apilamiento (rocé entre lámina y lámina), mientras que el galvanizado aún teniendo estos defectos no presentó desventajas.

8 BIBLIOGRAFÍA

1. S.Feliu, M.Morcillo, **Corrosión y Protección Metálicas II**. Corrosión atmosférica. RAYCAR, S.A. , España, 1991.
2. MICAT-México, **Corrosividad Atmosférica**, Editorial Plaza y Valdes 1986.
3. R. Ramírez, **Caracterización Electroquímica de una Aleación de Ni-Co-B Depositada Electrolíticamente**, Tesis de Licenciatura. México D.F. 1998.
4. D. Gabe, **Fundamentos del Tratamiento y Protección de Superficies Metálicas**. Editorial Alambra, 1975.
5. P. Mola, **Recubrimientos Metálicos**, Editorial Marcombo, España 1992.
6. M. Romero, Lámina de Acero Recubierta con la Aleación Al-Zn, Editado por Galvak, México Enero 2000.
7. Web Site <http://www.steeloofing.com>.
8. W. López, P. Rodríguez, J. Avila, J. Genescá; **“Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión”**; Ingeniería Hidráulica en México, Enero 1991.
9. R.M. Burns and W.W Bradley; **Protective coatings for metals**; Third Edition; Reinhold Publishing Corporation; United States of America, 1967.
10. **Standard Test Method for Measurement of Microhardness of Electroplated Coatings**; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 578-87; Section 2 Nonferrous Metal Products; Volume 02.05; Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts; Unite State of America, 1993.

11. **Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 31-72 (Reapproved 1990); Section 3 Metal test Method and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear Erosion; Metal Corrosion; Unites States of America, 1993.
12. **Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information From Electrochemical Measurements**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 102-89; Section 3 Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion; Unites States of America, 1993.
13. **Test Method, Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries**, NACE Standard TM0169-76, Approved March, 1969.
14. **Dirección General de Normas, Recubrimiento de -zinc-Localización de la porción más delgada, en Artículos de Acero Galvanizado - Método de Prueba (Prueba de Preece)** Norma Mexicana NMX-H-013, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, 1984.
15. **Standard Test Method for Weight of Coating on Zinc-Coated (Galvanized) Iron or Steel Articles**; Annual Book of ASTM Standards; Designation A 90-81; Metals Test Method for Weight of Coating on Zinc-Coated (Galvanized) Iron or Steel Articles; Volume 01.06 Metallic Coated Products; Fences; Unites States of America, 1989.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

9 Apéndice A

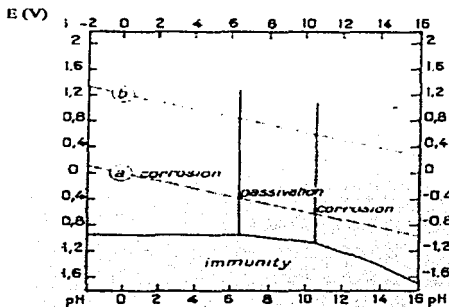


Diagrama de Pourbaix para el sistema Zn-H₂O, a 25° C

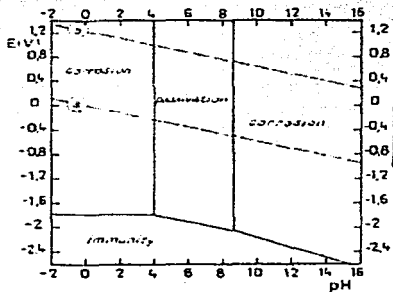
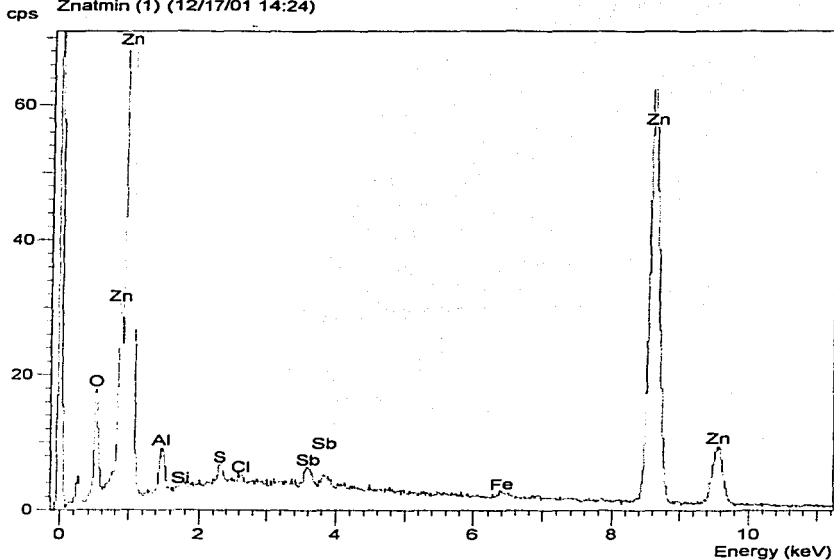


Diagrama de Pourbaix para el sistema Al-H₂O, a 25° C

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Operator : IVAN PUENTE LEE
Client : Francisco Flores
Job : Analisis de Oxidos
Znatmin (1) (12/17/01 14:24)



FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results. Listed at 2:28:00 PM on 12/17/01
 Operator: IVAN PUENTE LEE
 Client: Francisco Flores
 Job: Analisis de Oxidos
 Spectrum label: Znatman (1)

System resolution = 62 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).
 Analysed elements combined with: O (Valency: -2)
 Method : Stoichiometry Normalised results.
 Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

2 peaks possibly omitted: 0.00, 0.24 keV

Standards :

Al K Al2O3 23/11/93
 Si K Quartz 01/12/93
 S K FeS2 01/12/93
 Cl K KCl 15/02/94
 Fe K Fe 01/12/93
 Zn K Zn 01/12/93
 Sb L Sb 01/12/93

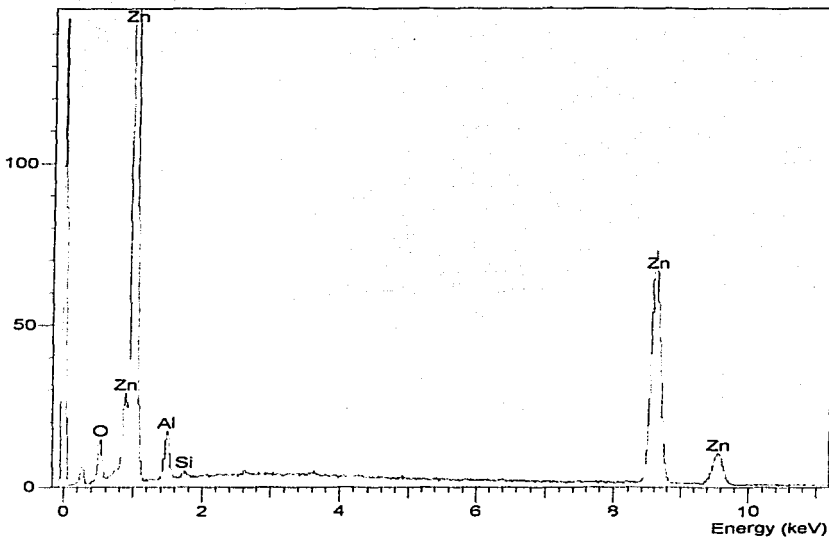
Elmt	Spect. Type	Element	Atomic	Compound	Nos. of ions
Al K	ED	1.47	2.14	Al2O3	2.77
Si K	ED	0.08*	0.12*	SiO2	0.18*
S K	ED	0.43	0.52	SO3	1.06
Cl K	ED	0.18	0.20		0.00
Fe K	ED	0.30	0.21	Fe2O3	0.42
Zn K	ED	75.02	45.07	ZnO	93.38
Sb L	ED	1.67	0.54	Sb2O3	2.00
O		20.85	51.20		31.87
Total		100.00	100.00		99.82
				Cation sum	30.25

* = <2 Sigma

TESIS
 FALLA DE ORIGEN

78

Operator : IVAN PUENTE LEE
Client : Francisco Flores
Job : Analisis de Oxidos
Zinc Testigo (12/17/01 11:02)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

79

SEMQuant results. Listed at 11:04:05 AM on 12/17/01
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Francisco Flores
Job: Analisis de Oxidos
Spectrum label: Zinc Testigo

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).
Analysed elements combined with: O (Valency: -2)
Method : Stoichiometry Normalised results.
Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

5 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26, 0.50,
2.64, 3.62 keV

Standards :

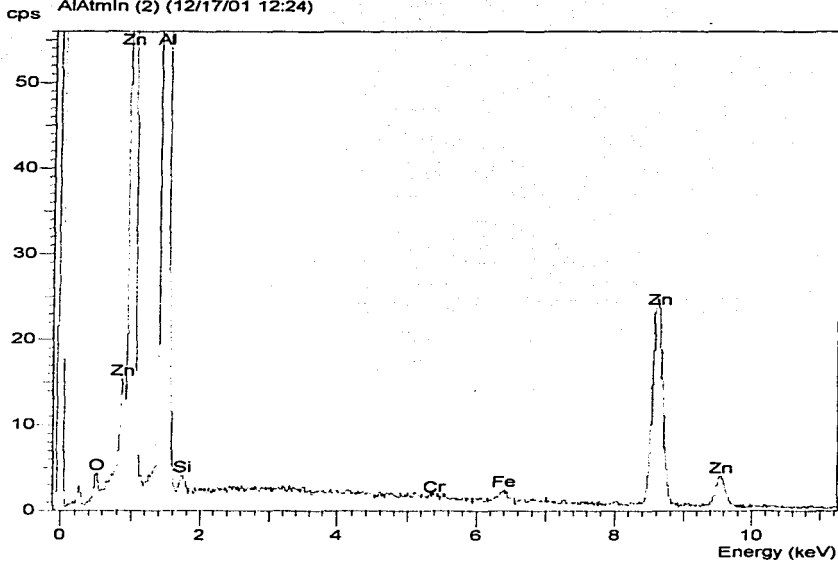
Al K Al2O3 23/11/93
Si K Quartz 01/12/93
Zn K Zn 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic	Compound	Nos. of
	Type				ions
Al K	ED	3.06	4.34	Al2O3	5.78 2.70
Si K	ED	0.30	0.41	SiO2	0.64 0.25
Zn K	ED	75.18	43.97	ZnO	93.58 27.44
O		21.46	51.29		32.00
Total		100.00	100.00	100.00	
				Cation sum	30.39

* = <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Operator : IVAN PUENTE LEE
Client : Francisco Flores
Job : Analisis de Oxidos
AlAtmIn (2) (12/17/01 12:24)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

81

SEMQuant results. Listed at 12:27:14 PM on 12/17/01
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Francisco Flores
Job: Analisis de Oxidos
Spectrum label: AlAtmin (2)

System resolution = 72 eV

Quantitative method: ZAF (5 iterations).

Analysed elements combined with: O (Valency: -2)

Method : Stoichiometry Normalised results.

Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

1 peak possibly omitted: 0.00 keV

Standards :

Al K	Al2O3	23/11/93
Si K	Quartz	01/12/93
Cr K	Cr	01/12/93
Fe K	Fe	01/12/93
Zn K	Zn	01/12/93

Elmt	Spect. Type	Element	Atomic	Compound	Nos. of ions
Al K	ED	36.66	32.55	Al2O3	69.28
Si K	ED	0.33	0.28	SiO2	0.70
Cr K	ED	0.10	0.05	Cr2O3	0.15
Fe K	ED	0.37	0.16	Fe2O3	0.54
Zn K	ED	23.58	8.64	ZnO	29.35
O		38.96	58.33		32.00
Total		100.00	100.00		100.00
				Cation sum	22.86

* = <2 Sigma

FALLA DE ORIGEN

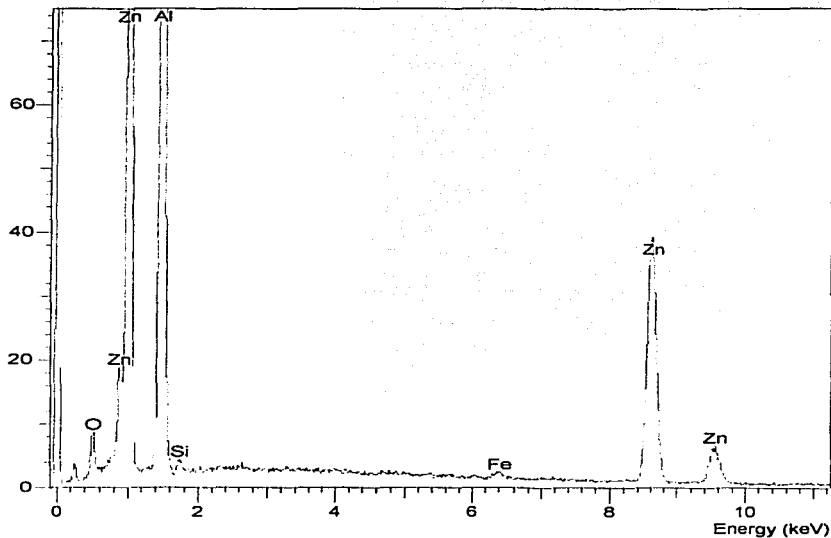
Operator : IVAN PUENTE LEE

Client : Francisco Flores

Job : Analisis de Oxidos

Galvalumen coratm s/incision (1) (12/17/01 10:41)

cps



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results. Listed at 10:47:29 AM on 12/17/01
 Operator: IVAN PUENTE LEE
 Client: Francisco Flores
 Job: Analisis de Oxidos
 Spectrum label: Galvalumen coratm s/incision (1)

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).

Analysed elements combined with: O (Valency: -2)

Method : Stoichiometry Normalised results.

Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

2 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26 keV

Standards :

Al K Al2O3 23/11/93
 Fe K Fe 01/12/93
 Zn K Zn 01/12/93

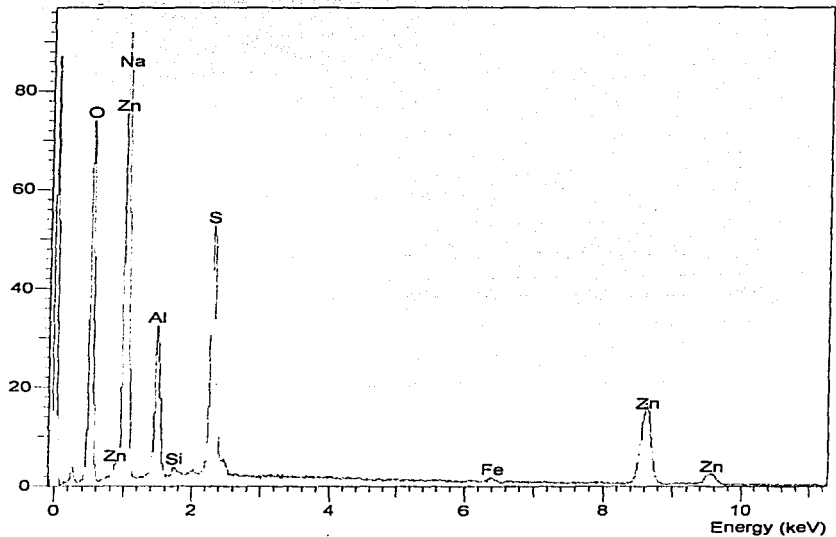
Elmt	Spect. Type	Element	Atomic %	Compound %	Nos. of ions
Al K	ED	26.45	26.61	Al2O3	49.97
Fe K	ED	0.34	0.16	Fe2O3	0.48
Zn K	ED	39.80	16.53	ZnO	49.55
O		33.41	56.69		9.33
Total		100.00	100.00		100.00
					Cation sum 24.44

* = <2 Sigma

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Operator : IVAN PUENTE LEE
Client : Francisco Flores
Job : Analisis de Oxidos
AlISO4 (3) (12/17/01 14:11)

cps



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results. Listed at 2:13:55 PM on 12/17/01

Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Francisco Flores
Job: Analisis de Oxidos
Spectrum label: AlISO4 (3)

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).

Analysed elements combined with: O (Valency: -2)

Method : Stoichiometry Normalised results.

Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

2 peaks possibly omitted: 0.00, 0.24 keV

Standards :

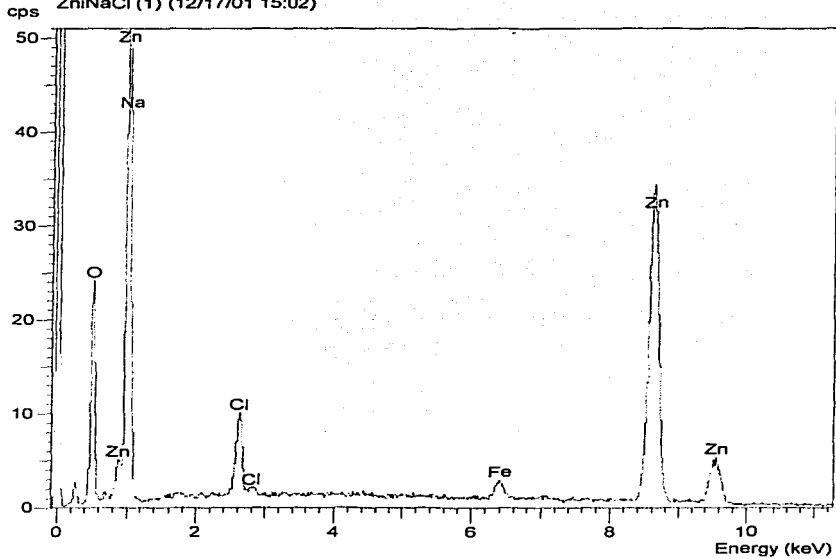
Al K Al2O3 23/11/93
Si K Quartz 01/12/93
S K FeS2 01/12/93
Fe K Fe 01/12/93
Zn K Zn 01/12/93

Elmt	Spect.	Element	Atomic	Compound	Nos. of
	Type	%	%	%	ions
Al K	ED	9.63	9.36	Al2O3	18.19
Si K	ED	0.48	0.45	SiO2	1.02
S K	ED	13.84	11.32	SO3	34.55
Fe K	ED	0.72	0.34	Fe2O3	1.04
Zn K	ED	36.32	14.57	ZnO	45.21
O		39.02	63.97		32.00
Total		100.00	100.00	100.00	
				Cation sum	18.03

* = <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Operator : IVAN PUENTE LEE
Client : Francisco Flores
Job : Analisis de Oxidos
ZnNaCl (1) (12/17/01 15:02)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results, Listed at 3:05:54 PM on 12/17/01

Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Francisco Flores
Job: Analisis de Oxidos
Spectrum label: Zn:NaCl (1)

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).

Analysed elements combined with: O (Valency: -2)

Method : Stoichiometry Normalised results.

Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

3 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26, 1.74 keV

Standards :

Na K Albit 05/12/93
Cl K KCl 15/02/94
Fe K Fe 01/12/93
Zn K Zn 01/12/93

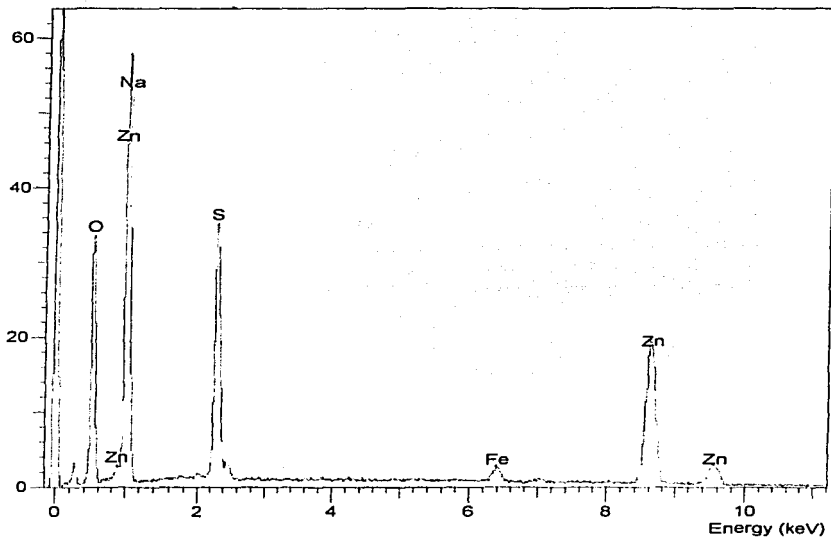
Elmt	Spect. Type	Element	Atomic %	Compound %	Nos. of ions
Na K	ED	5.54	9.07	Na2O 7.47	5.89
Cl K	ED	2.63	2.75	0.00	1.81
Fe K	ED	1.26	0.85	Fe2O3 1.80	0.55
Zn K	ED	70.77	40.74	ZnO 88.09	26.42
O		19.79	48.55		30.19
Total		100.00	100.00	97.37	
				Cation sum	32.86

* * <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Operator : IVAN PUENTE LEE
Client : Francisco Flores
Job : Analisis de Oxidos
ZnSO4 (1) (12/17/01 15:28)

cps



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results. Listed at 3:30:50 PM on 12/17/01

Operator: IVAN PUENTE LEE

Client: Francisco Flores

Job: Analisis de Oxidos

Spectrum label: ZnSO4 (1)

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).

Analysed elements combined with: O (Valency: -2)

Method : Stoichiometry Normalised results.

Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

2 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26 keV

Standards :

S K	Fe52 01/12/93
Fe K	Fe 01/12/93
Zn K	Zn 01/12/93

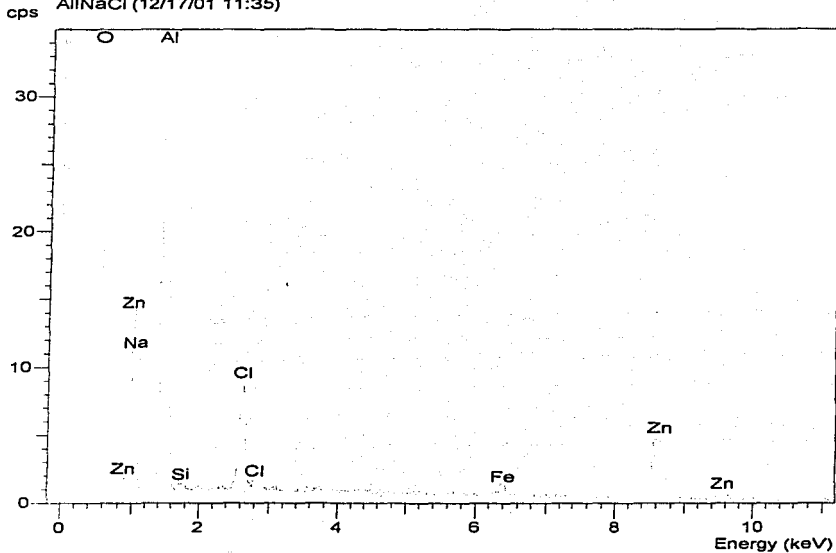
Elmt	Spect. Type	Element	Atomic	Compound	Nos. of ions
S K	ED	11.59	11.55	SO3	29.93
Fe K	ED	1.88	1.04	Fe2O3	2.69
Zn K	ED	54.14	25.59	ZnO	67.38
O		32.00	61.81		32.00
Total		100.00	100.00	100.00	

Cation sum 19.77

* = <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Operator : IVAN PUENTE LEE
Client : Francisco Flores
Job : Analisis de Oxidos
AlInaCl (12/17/01 11:35)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results. Listed at 11:40:18 AM on 12/17/01

Operator: IVAN PUENTE LEE

Client: Francisco Flores

Job: Analisis de Oxidos

Spectrum label: AlINaCl

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).

Analysed elements combined with: O (Valency: -2)

Method : Stoichiometry Normalised results.

Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

3 peaks possibly omitted: 0.00, 0.24, 2.62 keV

Standards :

Al K	Al2O3	23/11/93
Si K	Quartz	01/12/93
Fe K	Fe	01/12/93
Zn K	Zn	01/12/93

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Compound %	Nos. of ions
Al K	ED	38.45	33.43	Al2O3	72.64
Si K	ED	0.33	0.27	SiO2	0.15
Fe K	ED	0.99	0.42	Fe2O3	1.41
Zn K	ED	20.28	7.28	ZnO	25.24
O		39.96	58.60		32.00
Total		100.00	100.00	100.00	
				Cation sum	22.61

* = <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results. Listed at 5:07:33 PM on 12/17/01
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Francisco Flores
Job: Analisis de Oxidos
Spectrum label: Znre (1)

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (2 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

3 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26, 1.48 keV

Standards :

Fe K Fe 01/12/93
Zn K Zn 01/12/93

Elmt	Spect. Type	Element	Atomic
Fe K	ED	1.16	1.35
Zn K	ED	98.84	98.65
Total		100.00	100.00

* = <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEMQuant results. Listed at 4:47:48 PM on 12/17/01
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Francisco Flores
Job: Analisis de Oxidos
Spectrum label: AlFe (3)

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

4 peaks possibly omitted: 0.00, 0.26, 0.50,
6.38 keV

Standards :

Al K	Al2O3	23/11/93
Si K	Quartz	01/12/93
Zn K	Zn	01/12/93

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Al K	ED	51.37	71.77
Si K	ED	0.25	0.33
Zn K	ED	48.38	27.90
Total		100.00	100.00

* = <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN