

41  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE  
ACERO GALVANIZADO POR INMERSION EN  
CALIENTE, EN SOLUCIONES DE CLORURO  
DE SODIO Y CLORURO DE AMONIO**

**T E S I S  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A :  
GERMAN OROZCO GAMBOA**

**FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

## INDICE

<u>INTRODUCCION</u> .....	1
<u>I. ANTECEDENTES</u> .....	2
<u>II. GENERALIDADES</u> .....	12
2.1.1. GALVANIZADO.....	12
2.1.2. GALVANIZADO POR INMERSION EN CALIENTE.....	13
2.1.3. PROTECCION CATODICA DEL HIERRO Y EL ACERO POR EL ZINC.....	14
2.1.4. DURACION DEL RECUBRIMIENTO.....	15
2.1.5. RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS EN GALVANIZADO POR INMERSION EN CALIENTE.....	16
2.2.1. METODOS ELECTROQUIMICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.....	19
2.2.2. PRINCIPIOS ELECTROQUIMICOS Y MEDIDAS POTENCIODINAMICAS DE POLARIZACION.....	19
2.2.3. RESISTENCIA A LA POLARIZACION.....	25
2.2.4. TEORIA DE LA CORROSION ELECTROQUIMICA Y RESISTENCIA A LA POLARIZACION.....	27
2.2.5. GRAFICOS DE TAFEL.....	32
2.2.6. CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION CON BASE EN LOS DATOS DE CORRIENTE DE CORROSION.....	34
2.2.7. TEORIA DE LA CORROSION ELECTROQUIMICA Y CURVAS DE TAFEL.....	36
2.2.8. CORROSION EN UNA RUPTURA DE UNA CAPA DE OXIDO EN ACERO.....	44
2.2.9. DESVENTAJAS DE LAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS DE LA MEDICION DE PENDIENTES DE TAFEL Y RP PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.....	46
<u>III. PRESENTACION DE HIPOTESIS</u> .....	48
<u>IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL</u> .....	50
4.1. PREPARACION DE PROBETAS DE ACERO GALVANIZADO.....	50
4.2. PRUEBAS DE CARACTERIZACION.....	51
4.3. PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO.....	52
4.4. MEDIDAS DE POLARIZACION Y CELDA.....	53

<b>V. RESULTADOS</b> .....	60
5.1. PRUEBAS DE CARACTERIZACION .....	60
5.2. PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO.....	60
5.3. PRUEBAS ELECTROQUIMICAS.....	61
<b>VI. ANALISIS DE RESULTADOS</b> .....	74
6.1. PRUEBAS DE CARCTERIZACION.....	74
6.2. PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO.....	74
6.3. PRUEBAS ELECTROQUIMICAS.....	75
<b>VII. CONCLUSIONES</b> .....	85
<b>APENDICE</b> .....	87
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	95

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

El aumento de la población y las nuevas condiciones de producción exigen un conocimiento amplio y profundo de los materiales económicamente utilizados, planteando además el uso racional de los recursos disponibles. Los materiales usados para satisfacer las necesidades sociales deben conservar un tiempo de duración razonable. Desgraciadamente nuestra sociedad presenta un consumo excesivo e irracional al mismo tiempo que una carencia de bienes indispensables para la mayoría de la población. La producción de conocimientos para detener los procesos de degradación de los materiales puede contribuir, aunque sea modestamente, a solucionar los problemas económicos causados por la corrosión. La acción del medio ambiente sobre los metales plantea uno de los más graves problemas de la corrosión. Las pérdidas por corrosión de un país provienen de la acción agresiva de la atmósfera y medios líquidos sobre los metales.

De lo anterior resultan necesarios los conocimientos sobre la acción del medio ambiente. El objetivo de este trabajo es contribuir en relación al problema mencionado anteriormente. La sucesión de capítulos contenidos en el presente trabajo permite comprender el objetivo de las pruebas realizadas. El primer capítulo ubica la experimentación dentro de una línea de trabajo, después se ofrece en el segundo capítulo un resumen de los conocimientos básicos que el lector debe tener. En el tercer capítulo surge de la necesidad de presentar la hipótesis de trabajo y fundamentar la experimentación. Las condiciones experimentales una vez elegidas se detallan en el cuarto capítulo, inmediatamente se reúnen los resultados experimentales en el quinto capítulo. La discusión de los resultados del trabajo experimental está contenida en el sexto capítulo y las conclusiones y el alcance de esta obra se ubican en el séptimo capítulo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

## ANTECEDENTES

Antes de comenzar un trabajo experimental es necesario realizar una revisión bibliográfica del tema para conocer las últimas novedades y ubicar el trabajo dentro de una línea de investigaciones acerca del tema. La consulta bibliográfica se basó en los extractos presentados en el Chemical Abstracts. En este caso los informes sobre acero galvanizado aparecen en las primeras décadas del siglo xx y existe un gran material desde entonces a la fecha, por lo que en la revisión se limitó a las últimas décadas del siglo, es decir se inició con el año de 1970. El criterio para seleccionar este año fue el de que las técnicas electroquímicas se popularizaron a mitades de la década de los setentas. A pesar del gran número de artículos citados por el Chemical Abstracts<sup>®</sup> son muy pocos los estudios electroquímicos del acero galvanizado la mayoría de investigaciones son de campo o pruebas de laboratorio no electroquímicas con atmósferas controladas. Por lo anterior, la posibilidad de desarrollar una técnica electroquímica que permita conocer y controlar el proceso de corrosión tiene validez.

El acero galvanizado es un material muy utilizado; por ejemplo un estudio<sup>1</sup> austriaco de 1987 afirma que el acero galvanizado en inmersión en caliente con o sin una capa de pintura (doble sistema) sobre el acero es un método muy económico de prevenir la corrosión, la fecha reciente de este artículo europeo indica la vigencia del tema. La eficiencia de dicha protección está basada realmente en la larga vida, bajo costo y salvaguardo de materiales. En los materiales galvanizados el zinc forma con el sustrato de acero aproximadamente a 450 °C una aleación. El resultado de ello es una excelente adhesión de la capa de zinc. El sistema doble de un recubrimiento primario de galvanizado con diferentes capas de lacas preve una combinación

---

A. Los resúmenes citados en este capítulo se encuentran como un apartado especial en la bibliografía.

económica. aumentando la resistencia a la corrosión. Los dos sustratos de recubrimiento son sinérgicos, es decir, 50% más de tiempo de protección se desarrolla comparado con el tiempo de recubrimiento individual. Ese artículo europeo asegura la validez del desarrollo experimental efectuado, pues en México el acero galvanizado es también un material muy usado.

La siguiente exposición de resúmenes localizados en el Chemical Abstracts reforzara la necesidad de este ensayo. Lo primero fue dividir los estudios experimentales en dos grupos, clasificados como investigaciones de campo, de laboratorio tradicionales. Toda la información expuesta está contenida en los extractos y sólo se consultó algunos de los artículos originales, lo anterior es debido a que el objetivo del trabajo es fundamentalmente experimental y no monográfico.

Investigaciones de campo

Las investigaciones de campo se realizan con la exposición del galvanizado a la atmósfera. Las zonas de exposición pueden clasificarse en cuatro grupos muy generales que son: industriales urbanas, ambientes marinos severos, industrial-urbanas con influencia rural o marina y rural-urbana con influencia de zonas industriales cercanas, naturalmente las velocidades de corrosión varían de lugar y de estación del año. De ésta manera se puede evaluar la corrosión debido a diferentes flujos de contaminantes atmosféricos (óxidos de S, óxidos de N, oxidantes y otras partículas), existe la posibilidad de crear modelos teóricos de la construcción de la capa de galvanizado y el proceso de disolución de ésta, y así poder explicar las velocidades de corrosión. Basándose en lo anterior sería valioso realizar seguimientos de las concentraciones de especies corrosivas en zonas de alta concentración de éstas.

Una característica de los estudios de campo es su larga duración, ejemplo de ello son unas publicaciones<sup>2,4</sup> de un seguimiento de cinco años realizados en la ciudad de St. Louis EUA. En los pruebas de campo, monitoreando el clima y la calidad del aire se ha concluido que el acero galvanizado es atacado por iones  $Cl^-$  en ambientes marinos y en zonas urbanas la ruptura es causada por la especie  $SO_2$ , se sabe además que el agua de lluvia y la humedad no lo afectan demasiado. Otro tipo de información añadida por las pruebas de campo son lo referente a la velocidad de corrosión. Por ejemplo según una investigación la pérdida de recubrimientos con el tiempo muestra una cinética rectilínea<sup>5</sup>, indicando que la velocidad de recuperación fue solamente suficiente para mantener el status quo<sup>6</sup>.

En una publicación sueca<sup>6</sup> de un rastreo durante 30 años comenta que la decoloración de la superficie de las torres de transmisión de línea eléctrica ocurrió debido al hecho de que los cristales de Fe-Zn en el recubrimiento han sido dejados al descubierto y los de Fe se han corroído. Estas torres son de una buena calidad de galvanizado, y se publicó otro artículo del mismo autor<sup>7</sup> en los primeros 23 años.

Identificamos como otra variable la calidad del galvanizado, sumándose ésta a la variación de la composición de la atmósfera, a los múltiples sitios geográficos y a las diferentes temporadas. Dentro de la calidad del galvanizado se encuentra la variación del espesor del recubrimiento y su distribución sobre la superficie de la pieza<sup>8</sup>.

En las investigaciones de campo los datos obtenidos provienen de piezas muestra o de estructuras de acero galvanizado como torres de transmisión<sup>9,7</sup>, láminas de techo<sup>8</sup>, tubos enterrados<sup>10</sup> etc., los cuales están en funcionamiento. Los trabajos sobre esas estructuras<sup>9,10</sup> concluyen con recomendaciones para las próximas, de aquí

---

8. Los resúmenes ennumerados como 4 y 5 son del mismo autor y el mismo año se publicaron, suponemos que se refieren a la misma información.

surge la interrogante del como predecir futuros resultados de éstas instalaciones; se sugiere usar para ello pruebas determinantes de la velocidad instantánea de corrosión. En los materiales galvanizados es necesario conocer su duración con un periodo de incertidumbre pequeño de tiempo, con lo que se reafirma la validez de desarrollar una técnica de rutina que determine la velocidad de corrosión.

Para ser más específicos al hablar de atmósferas, se dice que el contaminante más común y dañino de acero galvanizado es el  $SO_2$ , así que otra variedad de estudios incluye conocer con certeza sus efectos. Un resumen francés<sup>11</sup> donde en todas los sitios examinados contenían una concentración relativamente grande de  $SO_2$ , informa que el acero galvanizado protegido por una capa de pintura fué el más resistente a la corrosión. En un resumen de un escrito inglés<sup>12</sup> se compara la corrosión de superficies de Fe y Zn y contiene la siguiente información : Para el Fe existen dos factores críticos que son la humedad y aceleradores tales como el  $Cl^-$  y  $SO_2$  y su existencia posterior aunque en pequeñas concentraciones. Los acelerados se acumulan en los productos de corrosión, en el límite de la herrumbre de Fe. Para el Zn, su mecanismo de corrosión es siempre pasivo en la presencia de  $SO_2$ , el control es realizado externo a la frontera productos/atmósfera. En una atmósfera industrial el 2% de  $SO_2$  estuvo presente en los productos de corrosión de Fe y en los de Zn 15%. El efecto de la temperatura en la corrosión atmosférica del Fe es exponencial, en el Zinc es lineal. La dependencia de las velocidades de corrosión del Fe y Zn por atmósferas activadas de  $SO_2$  fué trazado en un gráfico siendo solamente válida la relación entre ellas cuando las mínimas concentraciones estuviesen excedidas. Una distinción fué hecha entre los tres periodos de vida de una pieza galvanizada por inmersión en caliente expuesta en atmósferas agresivas : Un periodo de corto tiempo cuando la capa protectora es formada por los productos de corrosión; un periodo largo de corrosión que es directamente

proporcional con el espesor de la capa de zinc e indirectamente proporcional al carácter agresivo de la atmósfera; finalmente el periodo despues de que la capa de Zn ha sido consumida. Largos-plazos de corrosión atmosférica varían linealmente con el tiempo. La velocidad de corrosión del Zn durante periodos de tiempo es una función de cantidad total de acelerados caídos en la superficie.

Continuando con la exposición encontramos un resumen de un artículo alemán<sup>13</sup>, el cual comenta que en climas rurales el producto de corrosión es  $ZnCO_3$ , siendo esta substancia apropiada para una subsecuente pintado, en cambio en ambientes contaminados los productos son  $ZnSO_4$  y en zonas costeras  $Zn(OH)_2$ , los cuales con la humedad no son convenientes para el pintado, de ello concluimos que el pintado de acero galvanizado como medio preventivo una vez expuesto el material no es una solución correcta si no se conocen los contaminates atmosféricos.

Hasta aquí se han expuesto algunas investigaciones y sus diferentes aspectos, un efecto faltante es el del tratamiento previo a la lámina de acero. En el resumen de un artículo japonés<sup>14</sup> se muestran los resultados de la inspección de varios recubrimientos de torres de transmisión de energía despues de 15 años de vida, informan que el pretratamiento por ácido fosfórico picante resulta mejor que la limpieza a chorro de arena (sandblasting).

En cada publicación se añaden nuevas ideas, por ejemplo un extracto estadounidense<sup>15</sup> menciona que los datos obtenidos en 2 años de placas de acero galvanizado cubiertas y no cubiertas durante la lluvia. En las cubiertas de la lluvia no se removía la capa protectora pasivante, por lo que la pérdida de peso de las placas descubiertas fue el doble que las cubiertas.

Se suman aquellos estudios donde la comparación de diferentes métodos de galvanizado es su objetivo principal. Empecemos con un resumen de un artículo japonés<sup>16</sup> de 1981, en donde se compara electrogalvanizado y el tratamiento de

cromatado de recubrimientos de Zn con el galvanizado por inmersión en caliente. La cantidad de SO<sub>2</sub> y sales marinas en el aire tienen una gran influencia. En el caso de galvanizado por inmersión en caliente las velocidades de corrosión tienen una alta correlación con la humedad relativa y los tiempos de mojado por rocío y precipitación pluvial. Existe en la misma línea de comparación una publicación japonesa<sup>17</sup> sobre cables de acero galvanizados por éstos dos métodos; teniendo todos los cables comparados similares propiedades físicas. En agua de mar, el galvanizado por inmersión en caliente fue más resistente a la corrosión que el electrogalvanizado, tomando en cuenta los espesores de galvanizado por inmersión en caliente. En 1987 en un número de la revista Iberoamericana de corrosión y protección se encuentra un artículo español<sup>18</sup>, éste concluye que la protección de la corrosión de aceros recubiertos por electrogalvanizado y galvanizado por inmersión en caliente disminuye así como aumenta el esfuerzo de deformación (plastificación); siempre y cuando el espesor de recubrimiento se doble.

Además del anterior tipo de investigaciones puede haber otras en donde el objetivo sea efficientar la protección cubriendo la superficie con una capa de pintura. Las investigaciones<sup>19,20</sup> en relación a esa situación, se orientan a buscar aumentar la adhesión de la pintura sobre galvanizado, a seleccionar y mejorar el pretratamiento de las superficies y por último a encontrar los mejores recubrimientos primarios y de acabado.

Las investigaciones de campo no se restringen a la atmósferas o al subsuelo sino también a ambientes marinos, siendo éstos los más relacionados con el trabajo experimental desarrollado en el presente documento. Dentro de los ambientes marinos<sup>21,22</sup> se pueden tener zonas de salpicado, de inmersión completa e inmersión alternada en agua. En éstos casos se recomienda pintar<sup>21</sup> el problema es entonces para el galvanizado por inmersión en caliente que

presenta muy poca adherencia a la pintura, por lo tanto un recubrimiento primario es inaplicable sin un desengrasado con tricloroetileno y tratamiento subsecuente como un cromatado. Las mejores propiedades son obtenidas por la combinación de resina de polvos de Zn epóxica debajo de una capa y resina epóxica como recubrimiento final. La corrosión bajo tensión según un resumen alemán<sup>21</sup> muestra una relación directa con el tipo de galvanizado y el espesor del recubrimiento (85 $\mu$ , 100 $\mu$ , 170 $\mu$ ). Además en otra publicación alemana<sup>22</sup> se comenta que la erosión en aire marino de Zn es de 1.30-1.70 $\mu$ /año si ocurre en la línea de marea y en la playa el valor decrece de 2-3 veces. En el agua de mar la erosión calculada es de 15-25 $\mu$ /año. La degradación está influida por los componentes del agua, los mecanismos y efectos de la velocidad de flujo del agua.

#### Investigaciones de Laboratorio

En las investigaciones de laboratorio se busca conocer los efectos de ciertos contaminantes y sus productos de corrosión. Las atmósferas a las que se exponen las piezas se componen de contaminantes conocidos cuya concentración es determinada con precisión. En estas investigaciones se desea conocer la rapidez de corrosión limitando el efecto a un número determinado de variables controladas experimentalmente. Al igual que en la parte anterior del texto se comentaran ciertos abstractos.

Empecemos con la información común de encontrar en artículos sobre atmósferas agresivas por la utilización de pruebas en la cámara de niebla salina. En dicha cámara la composición y concentración de los agentes corrosivos se establece según normas de calidad. Citamos como ejemplo un extracto japonés<sup>23</sup> de 1989 que utiliza ésta técnica y da la siguiente información: La resistencia a la corrosión de acero galvanizado con una capa de recubrimiento de Zn de

40g/m<sup>2</sup> fue examinada usando la prueba de niebla salina. El contenido del producto de corrosión Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> se incrementa inicialmente y fue constante durante el período de rocío. El ZnD contenido aumenta gradualmente.

Una investigación muy interesante de la ASTM<sup>24</sup> en 1978 estudia los efectos sinérgicos y directos de la humedad relativa SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> sobre acero sólo y acero galvanizado, los cuales fueron examinados en cámaras de ambiente controlado bajo programa rocío/seco (dew/light). Para el acero intemperizado, el SO<sub>2</sub>, la humedad y la interacción entre ellos dos fueron factores importantes. Para el acero galvanizado, solamente los efectos directos de SO<sub>2</sub> y humedad relativa son importantes.

El mecanismo de corrosión de Zn y acero galvanizado es objeto de discusión de un artículo francés<sup>25</sup>. Dos factores especialmente importantes en la corrosión de estos metales son: 1) la temperatura de H<sub>2</sub>O en los cuales los metales están inmersos, 2) la presencia de trazas de Cu en H<sub>2</sub>O. Fue también analizada la influencia de varios elementos (tales como Cu, Al y Mg) al adicionarse en el recubrimiento de Zn, a la vez que se conocía el efecto de la temperatura de H<sub>2</sub>O. El acero es protegido por la acción de sacrificio del Zn, el cual es atacado por el O<sub>2</sub> disuelto en agua formando una capa protectora. El pH es un factor importante en la corrosión de galvanizado<sup>26</sup>. El agua a una temperatura relativamente alta (80 °C) permitió la rápida disolución de la capa de galvanizado. En tubos de estructuras donde hay contacto entre acero y galvanizado es deseable no "ablandar" el agua durante un mes para no impedir la formación de una capa protectora<sup>26</sup> de CaCO<sub>3</sub>.

La corrosión y pasivación de acero galvanizado puede estudiarse en diferentes electrolitos, por ejemplo amortiguadores de pH básicos<sup>27</sup> de NaHCO<sub>3</sub> y de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En un trabajo alemán<sup>28</sup> de 1979 se aplica una corriente eléctrica. Este contiene la siguiente información: se tenían soluciones que contenían 20-30g/l de NaOH y de 15-20g/l de NaNO<sub>2</sub> fue

experimentada a 25-40 °C con una corriente de valores en el intervalo de 10-140 A/dm<sup>2</sup>. La frecuencia fué de 50 Hz y el potencial de 3.6-7.5 V, llegando a la conclusión de que la oxidación electroquímica ocurre sin una substancial reducción del espesor del recubrimiento.

Es explicado en un artículo alemán<sup>27</sup> la corrosión y el comportamiento de fractura del galvanizado por inmersión en caliente de acero de alto esfuerzo con o sin daño a la capa de Zn. Se sumergió el recubrimiento en agua desionizada, en aguas de desecho, y en soluciones saturadas de Ca(OH)<sub>2</sub>, a través de los cuales se burbujea N<sub>2</sub>, aire y CO<sub>2</sub>. Medidas de penetración de H<sup>+</sup> fueron realizadas para especímenes de acero los cuales fueron catódicamente polarizados por medio de la capa de Zn. La actividad máxima H<sup>+</sup> fué de 1-2 veces en soluciones neutras y 4-10 veces en soluciones saturadas de Ca(OH)<sub>2</sub> en comparación de agua desionizada. En soluciones de ácidos diluidos con CO<sub>2</sub> disuelto disminuye la penetración de H<sup>+</sup> a bajos valores por la formación de capas superficiales. Una prueba de aplicar una cantidad de carga constante, mientras el material es sometido a un esfuerzo del 100-110%, indica que dichas condiciones inducen una fractura de fragilización por H<sup>+</sup> sobre los periodos de 300 a 400 hr en ambos casos, ya sea el de capa de Zn dañada o el no dañada.

### Epilogo

La información presentada es correspondiente a una serie de resúmenes de galvanizado encontrados en el Chemical Abstracts. El objetivo de reunir dicha información en este capítulo es ubicar la investigación a realizar en el ambiente de estudios sobre galvanizado. La actividad expuesta en este documento tiene un aspecto experimental y no monográfico, así que no se consultaron los originales, y además hubo una selección sobre todos los extractos

encontrados, sólo se transcribieron aquéllos de contenido más valioso e interesante.

La investigación presentada ubica al desarrollo experimental como una prueba electroquímica de laboratorio, por que las variables electroquímicas son controladas experimentalmente. Existen muy pocos artículos donde se haya aplicado las técnicas electroquímicas, sólo se encontraron tres publicaciones consecutivas australianas<sup>20 21 22</sup> donde si se utilizaron para galvanizado. En la bibliografía lo que se encontró fué información sobre Zn y su comportamiento electroquímico, así que a partir de ella se infieren los resultados del galvanizado por inmersión en caliente.

Por otra parte, es evidente que en México, con su enorme litoral de cerca de 1,000 km, cualquier instalación localizada a una distancia de 1 km de la costa se corroera rápidamente. El total de la información del presente documento podrá ayudar a situaciones prácticas del uso del recubrimiento por galvanizado. Por ejemplo la evaluación de plantas, estructuras, construcciones, que lo emplean. Por supuesto, harían falta mediciones tales como condiciones meteorológicas, dirección de vientos, humedad y otras más para precisar la gravedad del problema.

CAPITULO II

GENERALIDADES

## GENERALIDADES

### CARACTERISTICAS DEL GALVANIZADO

#### 2.1.1. Galvanizado.

Los metales necesarios para la vida social se encuentran en formas químicas, en las cuales se ha invertido grandes cantidades de energía para transformarlos de su estado natural (óxidos y sulfuros) a su estado inestable termodinámicamente. Los metales aunque útiles tenderán a regresar a su forma natural, a este proceso inevitable llamamos corrosión. La corrosión es un proceso espontáneo, por lo tanto no se puede evitar, pero sí se puede retardar.

En el caso particular del hierro y los aceros, la corrosión los transforma progresivamente en óxidos hidratados. La reacción química ocurrida puede ilustrarse de esta manera simplificada:



Debido a que la corrosión se produce por combinación de los metales con el medio ambiente natural, el sistema de protección más inmediato y relativamente fácil de proveer es intercalar un medio aislante que actuará como pantalla entre el metal y el medio ambiente. Existen en general dos métodos de lograr esto: Uno utilizar un medio orgánico por medio de un recubrimiento con capas de pintura, lacas, barnices y otro es de utilizar otro metal con una tendencia mucho menor a corroerse.

Existen cinco métodos para aplicar recubrimientos de zinc al hierro y al acero. El método seleccionado en cada caso particular depende de varios factores: el tamaño y la forma de la pieza a proteger, la severidad de las condiciones de corrosión, y los factores económicos. A continuación se describen brevemente:

1) Galvanizado por inmersión en caliente .- El acero limpio se sumerge en zinc fundido, formándose una aleación hierro-zinc sobre la que se deposita el resto de la capa de zinc.

2) Zincado por proyección .- La superficie una vez limpia, por chorro con granalla, se rocía con pequeñas gotas de zinc semifundido por medio de una pistola especial, alimentada con alambre o polvo de zinc.

3) Zincado electrolítico (Electrogalvánico).- Consiste en la deposición electrolítica de una capa de zinc sobre una superficie limpia de acero utilizando para ello soluciones de sales de zinc.

4) Metalización .- Se introducen piezas de acero preparadas adecuadamente en polvo de zinc justamente abajo de su punto de fusión.

5) Recubrimientos ricos en Zinc.- Las superficies metálicas se recubren utilizando pinturas que contengan suficiente polvo de zinc para dar lugar a una película suficientemente protectora.

De todos estos procedimientos, el de galvanizado por inmersión en caliente es el sistema de protección mediante recubrimiento de zinc que tiene un campo de aplicación más extenso. Permite obtener espesores de recubrimientos que van desde unos 42 micrómetros ( $300\text{g/m}^2$ ) hasta más de 170 micrómetros ( $1200\text{g/m}^2$ ), según el espesor de las piezas y la clase de acero con que se fabriquen.

### 2.1.2. Galvanizado por inmersión en caliente.

El hierro y el acero se oxidan rápidamente cuando están expuestos a la acción de la atmósfera y el producto de la oxidación no es pasivo, es decir, permite la destrucción total. Un recubrimiento de zinc obtenido por galvanizado por inmersión en caliente protege la superficie del hierro o del acero con gran eficacia. Si en el recubrimiento de zinc hay pequeños espacios al descubierto (tales como raspaduras), éstas quedan igualmente protegidas contra la oxidación. Ello

se debe a la diferencia de potencial electroquímico entre el zinc y el hierro y le proporciona de esta manera una "protección de sacrificio". Este tipo de protección, es una de las principales virtudes de los recubrimientos obtenidos por galvanizado por inmersión en caliente. El zinc del recubrimiento reacciona ligeramente al contacto con el aire o el agua, la película que se forma en la superficie es compacta y protectora en alto grado y reduce la corrosión del zinc.

### 2.1.3 Protección catódica del hierro y el acero por el zinc.

Al unir una pieza de zinc a otra de hierro, ambos dentro de este ambiente crean una diferencia de potencial. El zinc es un metal "donador" de electrones, es decir, se corroe fácilmente. Durante la pérdida se libera una pequeña cantidad de fem que los dirige al cátodo más cercano. El zinc anódico se corroe y proporciona a la corrosión una trayectoria de menor resistencia. Esta trayectoria de zinc protege al cátodo de hierro. Si se deja que el zinc anódico se desintegre por completo el hierro inicia su etapa corrosiva. Esta acción del zinc sobre el hierro se le llama protección catódica.

El éxito de la protección depende del hecho de tener en cuenta que la corrosión es un proceso galvánico en el cual un metal se disuelve anódicamente, mientras que una reacción igual y opuesta se produce en el cátodo, estableciéndose un circuito eléctrico entre las uniones metálicas y el electrolito. Para que la protección sea eficaz, hay que romper este proceso electroquímico por donde resulte posible. La sustitución de un ánodo por otro que sea menos crítico cambia simplemente la marcha de la corrosión, y en el caso de un recubrimiento metálico sólo lo hace temporalmente.

#### 2.1.4. Duración del recubrimiento.

La vida de un recubrimiento de zinc, sobre hierro o acero, depende del espesor de la capa y del medio ambiente. Eso es un principio fundamental para cualquier tipo de protección. La eficacia de estos recubrimientos está en relación directa con su costo y espesor, siendo antieconómico aplicar un recubrimiento de bajo costo, cuyo espesor no sea suficiente para la duración que se precisa en las condiciones particulares de exposición en determinado ambiente.

El espesor, normalmente se expresa en gramos de zinc por decímetro cuadrado o metro cuadrado de superficie del metal base. Por ejemplo un recubrimiento de zinc de  $600 \text{ g/m}^2$  equivale a un espesor de 85 micras. El frecuente uso de estructuras de acero galvanizado y el aumento de la concentración de contaminantes en la atmósfera, causa una mayor demanda de recubrimientos galvanizados de mayor espesor que el normal. Debido que la vida o duración de un recubrimiento galvanizado es proporcional a su peso, un aumento del espesor hasta  $915$  o  $1220 \text{ g/m}^2$  puede prolongar considerablemente su duración y, por tanto, retrasar el momento en que se inicia la oxidación del acero base. En ambientes marinos y en industriales es recomendable aumentar la capacidad de protección mediante una capa de pintura.

Un factor que influye en la calidad del galvanizado es que el acero no es siempre enteramente homogéneo y su idoneidad para la galvanización se ve gravemente afectada por la segregación, inclusiones de escoria, cascarilla de laminación, etc. Otro factor es el contenido de Si, de carbono y manganeso que afectan la velocidad de reacción entre el acero y el zinc fundido.

### 2.1.5. Recubrimientos obtenidos en galvanizado por inmersión en caliente.

Un recubrimiento obtenido por galvanizado por inmersión en caliente se compone esencialmente de dos partes, a saber: una capa de aleación zinc-hierro, en contacto con la superficie del metal base, formada por la reacción entre zinc y el hierro o el acero, y otra externa, de zinc no aleado.

Ambas contribuyen a impedir la corrosión y la duración del recubrimiento. En los procesos de galvanización continua, se hacen adiciones especiales al baño de zinc, para reducir la capa de aleación y, con ello, mejorar la ductibilidad.

La aleación zinc-hierro posee una estructura compleja, es dura, menos maleable que la capa externa y más resistente al deterioro mecánico. Está compuesta a su vez de tres capas que se diferencian por sus contenido de hierro y zinc. La capa que se halla más cercana al hierro o al acero es la fase gamma la cual contiene 21-28% de hierro. Sigue la fase delta, que contiene de 6 al 11% de hierro y luego, en la capa de aleación externa, la fase zeta, que contiene aproximadamente 6% de hierro. La fase gamma es muy delgada y no suele ser visible microscópicamente en recubrimientos comerciales, incluso con muchos aumentos, a menos que se tomen precauciones especiales al preparar la probetas para un examen micrográfico. La fase zeta varía mucho de espesor y a menudo tiende a pasar a la superficie externa del zinc, especialmente si la superficie del acero está galvanizado es rugosa o posee características metalográficas poco comunes.

El espesor de la capa de aleación en el recubrimiento depende principalmente de :

- 1) La rugosidad de la superficie del acero.
- 2) Temperatura del baño de galvanización.
- 3) Tiempo de inmersión.
- 4) Velocidad de enfriamiento.

En ciertos aceros, su composición puede ser el factor más importante. La capa de aleación tiende a ser más a medida que aumenta la rugosidad de la superficie del acero que se galvaniza, probablemente debido a que presenta mayor superficie para reaccionar con zinc. La uniformidad del espesor es menor sobre una superficie rugosa que sobre una superficie lisa.

La capa de aleación crece también más rápidamente cuanto más elevada es la temperatura del baño de galvanización, pero la medida en que este factor puede usarse para conseguir una capa de aleación más gruesa, tiene límites en la práctica.

Cuando se galvanizan aceros ordinarios, la capa de aleación aumenta rápidamente durante los dos primeros minutos, y después la velocidad de reacción disminuye paulatinamente, hasta que llega a ser inapreciable, debido a que las propias capas de aleación tienden a asumir una función protectora, impidiendo que siga la reacción con el acero.

Es posible que la capa de aleación continúe aumentando lentamente durante el enfriamiento de las piezas galvanizadas, pero esto carece de importancia, excepto cuando las piezas tratadas son de secciones muy pesadas. En casos extremos, la capa de aleación se difunde más gruesa y pesada hace que el recubrimiento posea mayor dureza, existiendo entonces cierta tendencia a la fragilidad. Cuando el revestimiento se compone enteramente de una capa de aleación de esta naturaleza, se le suele denominar "recubrimiento gris" y en algunos casos "mancha gris".

La capa externa está constituida sustancialmente por zinc que la pieza tratada ha arrastrado del baño de galvanización. El espesor de esta capa depende del grado en que el zinc fundido escurre de la pieza galvanizada. En líneas generales, una extracción lenta de la pieza facilita un buen escurrido y deja una capa delgada y uniforme de zinc, mientras que una extracción rápida tiende a

proporcionar un recubrimiento grueso y aterronado que, además de ser poco atractivo, representa un derroche de zinc. La facilidad del escurrido depende también de la forma de la pieza.

## TECNICAS ELECTROQUIMICAS PARA EL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DE ZINC EN SOLUCIONES DE CLORUROS.

### 2.2.1 Métodos electroquímicos para determinación de la velocidad de corrosión.

Existen varios métodos establecidos para determinar velocidades de corrosión por técnicas electroquímicas, pero deben tomarse precauciones al escoger la técnica debido a múltiples trampas en la selección ad hoc, con base en la conveniencia de la investigación. Un conocimiento de los fundamentos del proceso de corrosión es necesario para el éxito de la investigación.

Las técnicas electroquímicas a considerar son: extrapolación de tafel de curvas de polarización y resistencia a la polarización. Estas técnicas han sido usadas para pruebas de corrosión desde los setentas. En el estudio de la corrosión de recubrimientos de zinc se ha utilizado esta técnica<sup>21</sup>.

### 2.2.2. Principios electroquímicos y medidas potenciodinámicas de polarización.

Cuando un espécimen de metal está inmerso en un medio corrosivo, ambos procesos de reducción y oxidación ocurren en su superficie. Típicamente los especímenes son oxidados (corroidos) y el medio (solvente) es reducido. En medio ácido los iones hidrógeno son reducidos. El espécimen debe de funcionar como cátodo y ánodo, ambas corrientes catódicas y anódica fluyen en la superficie. Cualquier proceso de corrosión que ocurra es usualmente el resultado de corrientes anódicas.

Cuando un espécimen está en contacto con un líquido posee un potencial eléctrico denominado potencial de corrosión  $E_{CORR}$ . Un espécimen a la  $E_{CORR}$  presenta ambas corrientes en su superficie. Sin embargo, estas corrientes son exactamente iguales en magnitud, así que el valor medible de la corriente neta es cero. Estos especímenes

están en equilibrio con su medio ambiente (aún a través de una corrosión visible).  $E_{CORR}$  puede ser definido como el potencial al cual la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción, y como esas reacciones involucran una transferencia de carga las corrientes originadas por éstas son iguales en magnitud, pero en sentido contrario. Es importante entender que cuando el espécimen está en su  $E_{CORR}$  ambas polaridades están presentes. Si el espécimen está ligeramente polarizado más positivo que  $E_{CORR}$ , entonces la corriente anódica predomina a expensas de la corriente catódica. Como el potencial del espécimen es conducido a valores más positivos, el componente de la corriente catódica se hace despreciable respecto a la componente anódica. Existe una relación matemática que relaciona las corrientes anódica y catódica con la magnitud de polarización, pero la discusión de tal relación sobrepasa el objetivo de estas notas. Obviamente si el espécimen está polarizado en la dirección negativa la componente de corriente catódica predomina y la componente anódica llega a ser despreciable. Experimentalmente una medición de polarización característica es trazar el gráfico de la respuesta de corriente como una función del potencial aplicado. Ya que la corriente medida puede variar sobre bastantes ordenes de magnitud, es usual trazar el gráfico de log de corriente vs potencial en un diagrama semi-logarítmico. Este gráfico es denominado gráfico de polarización potenciodinámica. Potenciales negativos en relación al  $E_{CORR}$  resultan en un aumento de corriente catódica y valores positivos respecto a  $E_{CORR}$  aumentan la corriente anódica.

Figura 1

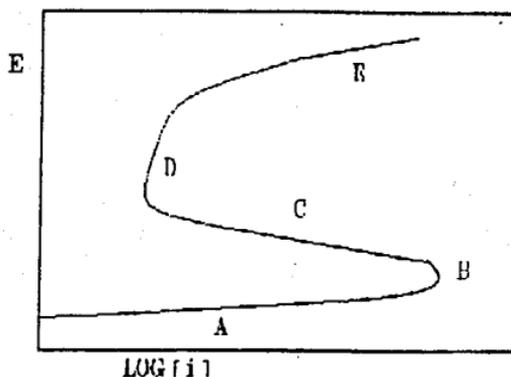


Figura 1. Diferentes zonas de una curva de polarización.

En la figura 1 se muestra una curva potenciodinámica de polarización con una espécimen de acero inoxidable 430. El logaritmo de corriente es trazado (como la abscisa) como una función de potencial aplicado (ordenada). La descripción del gráfico está contenida en el próximo párrafo.

La región A en la figura 1 es la región activa en la cual la muestra de metal se corroe y el potencial aplicado es más positivo. En B es el mayor incremento en la velocidad de corrosión (medido por la corriente) termina de aumentar y empieza la zona de pasivación. La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones experimentales, probablemente se deba a la formación de una capa pasiva sobre la superficie del metal. se dice entonces que el metal está pasivado. Este punto está caracterizado por dos valores de coordenadas, la primera por el potencial pasivo ( $E_{pp}$ ) y la densidad crítica de corriente ( $i_c$ ). En la región C la corriente decrece rápidamente por la formación de la capa pasiva. Una cima secundaria es observada en la región D

siguiente donde hay un pequeño cambio en la corriente cuando el potencial se incrementa. La capa pasiva empieza a romperse en la región E, tenemos entonces la zona transpasiva.

Una curva de potenciodinámica de polarización como de la figura 1 puede producir importante información:

- (1) La capacidad espontánea del material de pasivarse en un medio particular;
- (2) La región de potencial sobre la cual el espécimen permanece pasivo; y
- (3) La velocidad de corrosión en la región pasiva.

La siguiente discusión proporcionará una clase de metales exhibidores de conductas pasivas y activas. Que un material se pueda o no pasivar depende de la forma e intersección de la líneas de polarización catódica y anódica. Una presentación esquemática de estos conceptos se presentan en la figura 2.

Las figuras 2A, 2B, 2C son ejemplos "teóricos" de una curva de polarización anódica (etiquetada a), sobre los cuales están superpuestas tres curvas de polarización catódicas "ideales" (diagonales, etiquetadas como c). Cada curva catódica representa un simple proceso de reducción (tal como la reducción de hidrógeno) con diferentes posibles intercambios de densidades de corriente. Las curvas son en naturaleza teóricas porque no es posible medir independientemente la curva catódica a los potenciales más positivos que el potencial de corrosión donde el espécimen tiene en esta región un carácter neto anódico. Similarmente también no es posible medir independientemente el desarrollo anódico a potenciales negativos de  $E_{CORR}$ . En estas figuras  $E_{CORR}$  corresponde a los puntos de intersección de las líneas anódicas y catódicas los puntos a los cuales la corriente anódica es exactamente igual a la corriente catódica. Como previo estado, en la vecindad de  $E_{CORR}$  ambas corrientes están presentes en el espécimen, pero experimentalmente es imposible medir solamente la corriente neta. La corriente

neta tiene una sola polaridad medible, ya sea una u otra (positiva o negativa). A  $E_{corr}$  la corriente neta es exactamente cero.

Las figuras 2D, 2E, y 2F corresponden a las curvas determinadas experimentalmente de la figura 2A, 2B y 2C, respectivamente. Es instructivo tratar cada pareja separadamente.

Figuras 2A y 2D

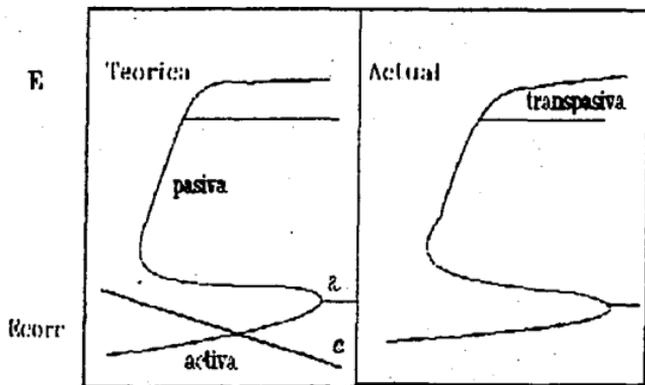


Figura 2A

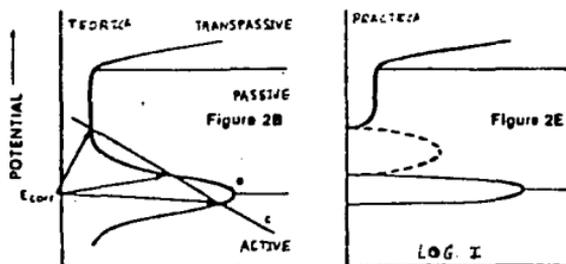
Figura 2D

Si la curva catódica interseca la curva anódica en la región activa como es la figura 2A el espécimen se corroerá rápidamente aunque a través de condiciones experimentales pueda ser pasivado. Esa conducta es observada para titanio en soluciones diluidas de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico deareadas. La figura 2D, la contraparte experimental de la figura 2A teórica, muestra una forma muy similar de la porción anódica de 2A donde la intersección de las curvas de polarización ocurre abajo en la figura 2A y en porción predominantemente anódica. Obviamente la figura 1 para acero inoxidable corresponde a la forma de la figura 2D

excepto que ese acero exhibe una cima secundaria en la región pasiva.

Si la curva catódica intersecta a la curva anódica en la figura 2B el espécimen puede exhibir una u otra velocidad de corrosión (lenta o rápida). Dichas conductas son observadas para en soluciones deareadas de ácido sulfúrico y ácido nítrico diluido. La figura 2B indica la intersección en cada región activa, pasiva. Mediciones de la curva de polarización del espécimen producen la figura 2E en la cual pliegues de corriente "catódica" son observados después de la forma de cima de la transición pasivo activo previamente ocurrida. Múltiples curvas cerradas (bucles) pueden ser observadas si las líneas llegan a superponerse en la zona parcialmente pasiva. En conclusión no se sabe si el espécimen pueda conducirse como ánodo o cátodo, o ambos. Los metales exhibidores de esta conducta no son deseables puesto que una superficie que se cree pasivada puede convertirse en activa por un rasgado de la capa pasiva o por alguna otro daño mecánico. Una vez que la superficie llega a ser activa no es posible que sea de nuevo pasiva y la corrosión destruya el material.

Figuras 2B y 2E

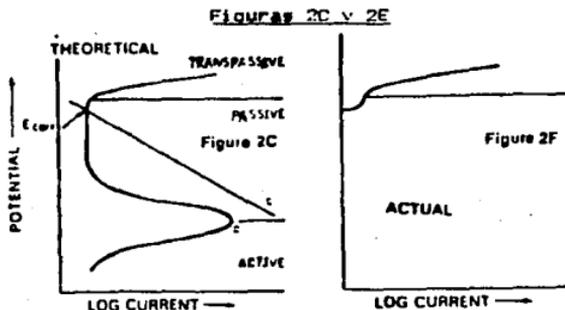


Si la curva catódica intersecta a la curva anódica en la región de pasivación solamente, como en la figura 2C, el material se pasivará espontáneamente. Tales conductas son exhibidas por acero inoxidable y titanio en soluciones

ácidas que contiene oxidantes. Experimentalmente, en la figura 2F no exhibe la forma cima de la transición activo pasivo porque el espécimen ha estado previamente pasivado. En este punto es instructivo considerar como las curvas de polarización pueden ser manipuladas para producir la curva deseada en la figura 2F, en la cual el espécimen se ha pasivado espontáneamente. Esto puede ser alcanzado por el ajuste de las condiciones tales que la corriente crítica  $i_c$ , se coloque abajo de la curva de polarización catódica. Ese cambio puede hacerse por:

- (1) Escogiendo materiales aleados los cuales tengan una pequeña densidad de corriente anódica.
- (2) Añadiendo una cantidad suficiente de oxidantes ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  etc.) así que el espécimen que exhibe la conducta de la figura 2D se convierta a la conducta de la figura 2F.

Las medidas potenciodinámicas de polarización son valiosas para rápidas identificaciones de materiales deseables en condiciones ambientales dadas, además permiten predecir el comportamiento del material en dichos ambientes.



### 2.2.3. Resistencia a la polarización.

La técnica electroquímica de resistencia a la polarización es usada para medir velocidades absolutas de corrosión, usualmente en milipulgadas por año (mpy). Las mediciones de resistencia a la polarización pueden ser realizadas rápidamente. Una excelente correlación existe

entre ese método y el convencional de pérdida de peso. Una medida de resistencia a la polarización es desarrollada cuando se barre un rango de potencial, el cual está muy cercano al potencial de corrosión  $E_{CORR}$  (figura 3). El rango de potencial es generalmente de  $\pm 25$  mV alrededor de  $E_{CORR}$ . La corriente es trazada en un gráfico versus el potencial como se muestra en la figura 4.

Figura 3

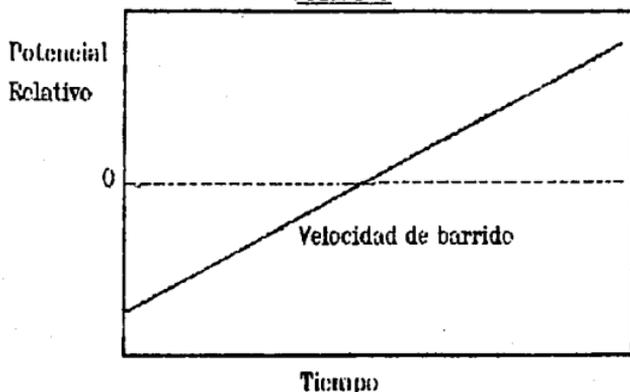
Figura 3. Curva de excitación para  $R_p$ .

Figura 4

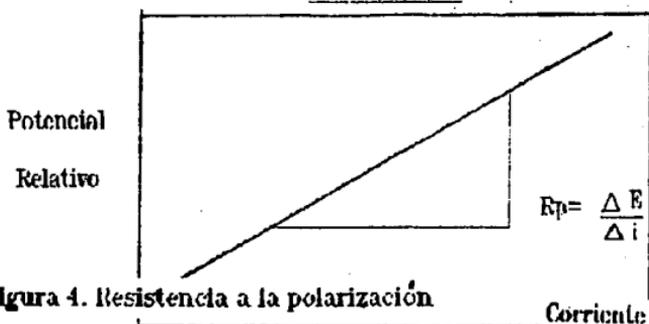


Figura 4. Resistencia a la polarización

La corriente de corrosión ( $i_{CORR}$ ) es relacionada con la pendiente del gráfico en la siguiente ecuación.

$$\delta E / \delta i = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (i_{\text{corr}}) (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

donde:  $\delta E / \delta i$  es igual a la pendiente del gráfico resistencia a la polarización donde  $\delta E$  es expresada en voltio y  $\delta i$  es expresada en  $\mu A$ . Esta pendiente tiene unidades de resistencia de aquí su nombre. La corriente  $i_{\text{corr}}$  es la corriente de corrosión en  $\mu A$ .  $\beta_a \beta_c$  son las constantes catódica y anódica de Tafel que más adelante se justificarán. Estas constantes tienen como unidad voltio/década de corriente.

Rearreglando la ecuación (1) se tiene

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \frac{\delta i}{\delta E} \quad (2)$$

La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión con la siguiente ecuación.

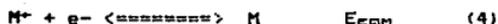
$$\text{Velocidad de corrosión (apv)} = \frac{(0.13) (i_{\text{corr}}) (E.W.)}{d} \quad (3)$$

donde: E.W. es el peso equivalente de las especies corroídas en g. El símbolo  $d$  es la densidad de éstas en  $g/cm^3$ . Donde  $i_{\text{corr}}$  es la densidad de corriente de corrosión en  $\mu A/cm^2$ .

#### 2.2.4. Teoría de la corrosión electroquímica y resistencia a la polarización.

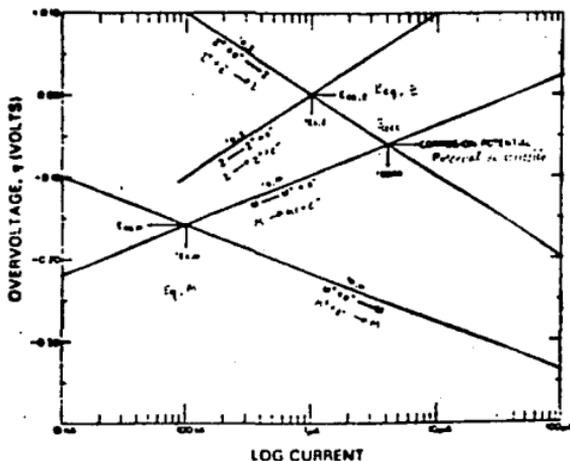
Stern y Geary han provisto de un firme antecedente teórico de las mediciones de resistencia a la polarización. Las consideraciones de dichos autores se expondrán a continuación.

En un sistema de corrosión, coexisten dos reacciones electroquímicas



donde : M es el metal corroyéndose y Z es usualmente una especie de la solución. La relación de corriente-potencial para sistemas de pares-mixtos son mostrados en la figura 5, conocido como diagrama de Evans.

Figura 5



Los potenciales de equilibrio de los pares en las ecuaciones (4) y (5) son etiquetados como  $E_{eqM}$  y  $E_{eqZ}$  respectivamente, en la figura 5. Cuando los potenciales de corrosión son lo suficientemente removidos de los potenciales  $E_{eqM}$  y  $E_{eqZ}$  la rapidez de reducción de  $M^+$  llega a ser insignificante en comparación de la rapidez de oxidación de M, y la rapidez de oxidación de Z es insignificante con la rapidez de reducción de  $Z^+$ . En el potencial de corrosión la rapidez de oxidación de M (definida por la corriente  $i_{an}$ ) es igual a la rapidez de reducción de  $Z^+$  (definida por la corriente  $i_{ca}$ ). El término rapidez reacción es equivalente al de velocidad de

reacción y pueden estos sinónimos ser intercambiados sin error por la palabra "corriente", de acuerdo a la ecuación (3), ya que son directamente proporcionales. Entonces la corriente neta es la diferencia entre las corrientes de oxidación y reducción. Si son iguales las corrientes, la corriente medida con un dispositivo externo será cero.

$$i_{\text{MED}} = i_{\text{O.M}} - i_{\text{R.X}} = 0 \text{ a } E_{\text{CORR}} \quad (6)$$

y

$$i_{\text{CORR}} = i_{\text{O.M}} \text{ ó } i_{\text{CORR}} = i_{\text{R.X}}$$

Por lo tanto para calcular de la velocidad de corrosión,  $i_{\text{CORR}}$  debe ser determinada. Cuando un potencial es impuesto en la superficie del metal por una fuente externa, como es un potencióstato, la corriente obtenida tiene un valor de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$i_{\text{MED}} = i_{\text{O.M}} - i_{\text{R.X}} \quad (7)$$

Las corrientes anódica y catódica obedecen la ecuación de tafel que más adelante se justificará

$$\eta = \beta_a \log \frac{i_{\text{O.M}}}{i_{\text{CORR}}} \quad (8)$$

$$\eta = -\beta_c \log \frac{i_{\text{R.X}}}{i_{\text{CORR}}} \quad (9)$$

adonde:  $\eta$  es el sobrevoltaje impuesto al espécimen, siendo éste la diferencia entre el potencial impuesto y el potencial de corrosión  $\eta = E_{\text{IMP}} - E_{\text{CORR}}$ .

Las ecuaciones (8) y (9) pueden ser arregladas para dar

$$\log \frac{i_{\text{O.M}}}{i_{\text{CORR}}} = \eta / \beta_a \quad (10)$$

$$\log \frac{i_{a,z}}{i_{corr}} = -n / \beta c \quad (11)$$

Considerando que  $\log x = y$  es lo mismo que  $10 \text{ EXP}(y) = x$ , las ecuaciones (10) y (11) pueden ser reescritas como

$$10 \text{ EXP} ( n / \beta a ) = \frac{i_{a,n}}{i_{corr}} \quad (12)$$

$$10 \text{ EXP} ( - n / \beta c ) = \frac{i_{a,z}}{i_{corr}} \quad (13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (12) y (13) en la ecuación (7)

$$i_{med} = i_{corr} [ 10 \text{ EXP} (n/\beta a) - 10 \text{ EXP} (-n/\beta c) ] \quad (14)$$

$10 \text{ EXP}(x)$  puede ser aproximado por la siguiente serie de potencias

$$10 \text{ EXP}(x) = 1 + \frac{2.3x}{1!} + \frac{(2.3x)^2}{2!} + \dots + \frac{(2.3x)^N}{N!} \quad (15)$$

Si  $x$  en esta serie es muy pequeña, el tercer término y los siguientes de la serie pueden ser despreciados sin ningún error significativo. Sustituyendo  $n/\beta a$  y  $-n/\beta c$  por  $x$  tenemos

$$10 \text{ EXP} ( n/\beta a ) = 1 + 2.3 n/\beta a \quad (16)$$

$$10 \text{ EXP} ( -n/\beta c ) = 1 + 2.3 n/\beta c \quad (17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (16) y (17) en la ecuación (14) y simplificando resulta

$$i_{med} = 2.3 i_{corr} n \frac{\beta a + \beta c}{\beta a \beta c}$$

Arreglando y resolviendo para resistencia a la polarización se tiene:

$$\eta / i_{\text{med}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (18)$$

La ecuación (18) es idéntica a la ecuación numerada como (1). Es importante darse cuenta que la ecuación (18) es válida solamente si la hipótesis observada en la ecuación (15) es válida, es decir,  $\eta/\beta$  es pequeña. Esto significa que el  $\eta$  debe ser pequeño comparado con  $\beta$ . Un valor típico de  $\beta$  es 100 mV/década. El sobrevoltaje en ese caso debe ser menor que 10 mV.

La determinación de resistencia a la polarización es un procedimiento extremadamente rápido para conocer la velocidad de corrosión. A una velocidad de barrido de 0.1 mV/sec, en un rango de 50 mV requiere de menos de 10 minutos. Si el potencial aplicado nunca se mueve muy lejos del potencial de corrosión, entonces la superficie del espécimen no será materialmente afectada por el experimento y podrá utilizarse varias veces.

Para resultados precisos las constantes de Tafel deben ser determinadas de un gráfico de Tafel, para cálculos no muy precisos se puede asumir que las constantes de Tafel están en un rango de 0.1 mV/década

### 3.2.5. Gráficas de Tafel.

Las técnicas electroquímicas de medición de la corrosión se han popularizado porque pueden ser muy rápidas. Las pruebas de pérdida de peso necesitan de largos periodos de tiempo (semanas y meses), mientras las técnicas electroquímicas solamente requieren de algunas horas.

Un gráfico de tafel es desarrollado en un espécimen de un metal por polarización de éste cerca de 300 mV catódicamente (dirección hacia potencial negativo) y luego anódicamente (dirección hacia potencial positivo), partiendo desde el potencial de corrosión,  $E_{CORR}$ , un ejemplo es mostrado en la figura 6. El potencial no tiene que ser forzosamente barrido, si se desea puede ser medido en pasos de forma de una escalera. La corriente resultante es trazado en un gráfico, con una escala logarítmica como se muestra en la figura 7.

Figura 6

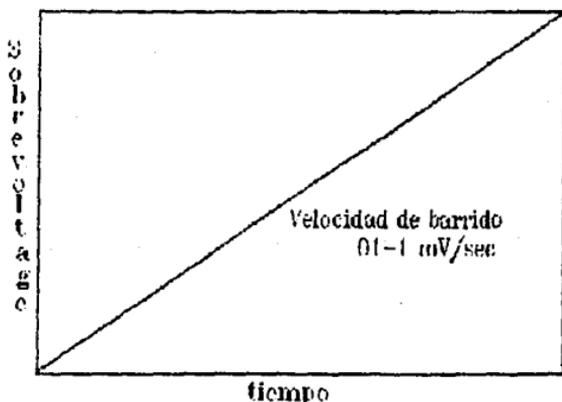


Figura 6. Curva de excitación para curvas de Tafel.

La corriente de corrosión,  $i_{CORR}$ , obtenida del gráfico de tafel por extrapolación de la porción lineal hacia  $E_{CORR}$ , como muestra la figura 7. La velocidad de corrosión puede

ser calculada usando la ecuación (3). Las curvas catódica y anódica son descritas por la ecuación de Tafel.

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad (19)$$

donde:  $\eta$  es el sobrepotencial, la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión.  $\beta$  es la constante de Tafel.  $i_{\text{corr}}$  corriente al potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  e  $i$  es la corriente a sobrepotencial  $\eta$ ,  $\mu\text{A}$ .

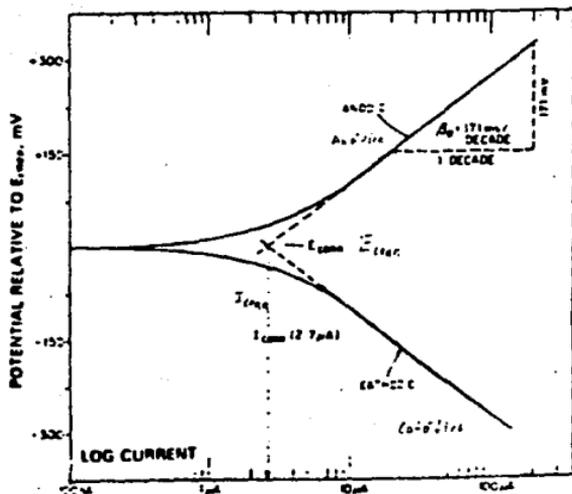
Rearreglando la ecuación (19) da

$$\eta = \beta (\log i - \log i_{\text{corr}}) \quad (20)$$

Esta ecuación tiene la forma de  $y=mx+b$ , así que el gráfico de  $\eta$  vs  $\log i$  es una línea recta con pendiente  $\beta$ . Se tiene en la ecuación (20) que cuando  $\eta=0$  ( $E_{\text{corr}}$ ),  $\log i/i_{\text{corr}} = 0$  esto es porque  $i/i_{\text{corr}} = 1$ , por lo tanto  $i=i_{\text{corr}}$ .

Las constantes de Tafel, designadas  $\beta_a$  y  $\beta_c$  deben ser calculadas para ambas porciones anódica y catódica de la curva de Tafel. La unidad de las constantes de Tafel puede darse en mV/década o V/década.

Figura 7



2.2.6. Cálculo de la velocidad de corrosión con base en los datos de corriente de corrosión.

De acuerdo con la ley de Faraday se tiene que

$$Q = \frac{nFW}{M} \quad (21)$$

donde:  $Q$  son coulombios,  $n$  el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica,  $W$  el peso de las especies electroactivas,  $M$  el peso molecular,  $F$  es la constante de Faraday, 95,487 coulombios/equivalente.

Arreglando la ecuación (21) se tiene

$$W = QM/nF$$

Sustituyendo el peso equivalente  $(F.W) = M/n$

$$W = \frac{Q (E.W.)}{F}$$

y además  $Q = it$  por la ley de Faraday, así que se tiene que :

$$W = \frac{it (E.W.)}{F} \quad (22)$$

$W/t$  es la velocidad de corrosión (C.R) en gramos/sec. Es costumbre expresar la velocidad en milipulgadas por año (mpy); estas unidades proveen una medida de la penetración. Dividiendo la ecuación (22) por el área del electrodo y la densidad resulta

$$C.R. (cm/sec) = i (E.W.) / dFA$$

Convirtiendo los segundos a años y los centímetros a milipulgadas. Convirtiendo los Faraday (amp-sec/eq) a microampes se tiene que :

$$C.R. (mpy) = \frac{i \text{ } \mu\text{ (E.W.) } \times 31.6 \times 10^6 \times 10^3}{d \text{ } \mu\text{ } F \text{ } \mu\text{ } A \times 2.5 \times 10^6}$$

Expresando en términos de  $i/A$  como la densidad de corriente. Combinando todas las constantes dadas

$$C.R. (mpy) = \frac{0.1316 i_{corr} (E.W.)}{d} \quad (23)$$

donde :  $i_{corr}$  es la densidad de corriente en  $\mu A/cm^2$ . E.W. es el peso equivalente de las especies que se corren g. El símbolo  $d$  densidad de las especies corroídas  $g/cm^3$ . Con esta ecuación se puede calcular directamente la velocidad de corrosión directamente de  $i_{corr}$ .

### 2.2.7. Teoría de la corrosión electroquímica y curvas de Tafel.

De acuerdo con la teoría del potencial mixto, cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones de reducción y oxidación, y no puede haber acumulación de carga eléctrica durante la reacción (para evitar confusiones posteriores, se señala que esta reacción se realiza en ausencia de cualquier potencial externamente aplicado). En un sistema de corrosión, entonces, la oxidación de un metal (corrosión) y la reducción de algunas especies en la solución toma lugar a la misma velocidad, por lo que la corriente neta medible es cero.

$$i_{\text{net}} = i_{\text{red}} - i_{\text{ox}} = 0 \quad (24)$$

Cuando un metal o una aleación se coloca en contacto con una solución el metal asume un potencial que es dependiente del metal y de la naturaleza de la solución. Este potencial a "circuito abierto", implica que no hay un potencial externo aplicado a la celda, y es referido como potencial de corrosión, ese  $E_{\text{corr}}$  debe ser medible con un potencióstato.

Es esencial para el entendimiento del fenómeno de la corrosión darse cuenta que las corrientes de oxidación y reducción al potencial son iguales y diferentes de cero. Desafortunadamente, solo la corriente neta es medible, y ésta es cero de acuerdo a la ecuación (24). Los mecanismos de corrosión son extremadamente complejos en comparación con los sistemas químicos homogéneos. No tan sólo es posible que algunos elementos diferentes están presentes, sino además muchos diferentes compuestos de cada elemento pueden estar presentes o formarse durante el proceso de corrosión. Hay también efectos de la superficie a considerar. Electroquímicamente, las velocidades de corrosión están basadas en la determinación de las corrientes de oxidación al potencial de corrosión. Esta corriente de oxidación es

llamada corriente de corrosión,  $i_{corr}$ . La ecuación (19) puede ser reescrita como

$$i_{RED} = i_{CORR} - i_{OX} = 0 \text{ a } E_{CORR} \quad (25)$$

La corriente tiene unidades de coulombios por segundo. Como se muestra en la sección pasada, los coulombios pueden ser equivalentes al peso del material electroactivo a través de la ley de Faraday. La corriente de corrosión, entonces, es relacionada directamente con la velocidad de corrosión. Un gráfico de Tafel se desarrolla experimentalmente para determinar la  $i_{corr}$ , desde la cual se puede calcular la velocidad de corrosión.

#### Tratamiento de Stern-Geary

Muchas de las técnicas modernas de medición de velocidad de corrosión están basadas en el análisis teórico de la forma de las curvas de polarización dado por Stern-Geary. Lo siguiente es una breve descripción de la derivación de dichos autores.

Un sistema simple no de corrosión que contiene las especies Z y Z<sup>+</sup>, en el equilibrio se puede expresar por lo siguientes equilibrios:



y

$$i_{R,Z} = i_{O,Z} = i_{E,Z} \quad (26)$$

donde  $i_{R,Z}$  es la corriente de reducción de Z<sup>+</sup>,  $i_{O,Z}$  es la corriente de oxidación e  $i_{E,Z}$  es la corriente de intercambio (análoga a  $i_{corr}$  en un sistema de corrosión).

Si el potencial es impuesto al metal por una fuente externa de voltaje y la reacción es controlada por el paso lento químico que requiere de cierta energía de activación tenemos la siguiente relación

$$i_{a,z} = i_{e,x} \text{Exp}(-\eta/\beta^a) \quad (27)$$

$$i_{o,z} = i_{e,x} \text{Exp}(\eta/\beta^{a'}) \quad (28)$$

donde  $\eta$  es el sobrevoltaje;  $\eta = E_{app} - E_{comp}$  además  $\beta^a$  y  $\beta^{a'}$  son constantes. Tomando los log de las ecuaciones (27) y (28) y resolviendo para  $\eta$  se produce (29) y (30), en estas ecuaciones  $\beta_c = 2.3\beta^a$  y  $\beta_a = 2.3\beta^{a'}$ .

$$\eta = -\beta_c \log \frac{i_{a,z}}{i_{e,x}} \quad (29)$$

$$\eta = \beta_a \log \frac{i_{o,z}}{i_{e,x}} \quad (30)$$

Las ecuaciones (29) y (30) son llamadas las ecuaciones de Tafel después de que J. Tafel las propuso en una ecuación similar en 1904 para expresar el sobrevoltaje como una función de la densidad de la corriente.

Cuando el equilibrio de una reacción es perturbado por un potencial externo aplicado las velocidades en uno y otro sentido cambian de manera lineal. Una corriente de intercambio de 1  $\mu\text{A}$  y una constante de Tafel de 0.1 V son supuestos en la figura 8 y ésta fué construida con las ecuaciones (29) y (30). Experimentalmente sólo la corriente total es medida. La corriente total es la diferencia entre la velocidad de oxidación y la velocidad de reducción. Un gráfico de  $\eta$  vs  $\log i_{med}$  se muestra en la figura 9.

$$i_{med} = i_{a,z} - i_{o,z} \quad (31)$$

En la figura 8, si el potencial aplicado es de -0.10 V la velocidad de reducción es 10  $\mu\text{A}$  y la oxidación es -0.1. La corriente medida debe ser por lo tanto 9.9  $\mu\text{A}$ .

Es obvio de la figura 8 y la ecuación (31) que cuando la diferencia entre  $E_{an}$  y  $E_{cat}$  llega a ser más negativa,  $i_{MED}$  se aproxima a  $i_{R,T}$ . Sustituyendo en la ecuación (31) en la ecuación (11) tenemos

$$\eta = - \beta c \log \frac{i_{MED} + i_{R,T}}{i_{R,T}} \quad (32)$$

Figura 8

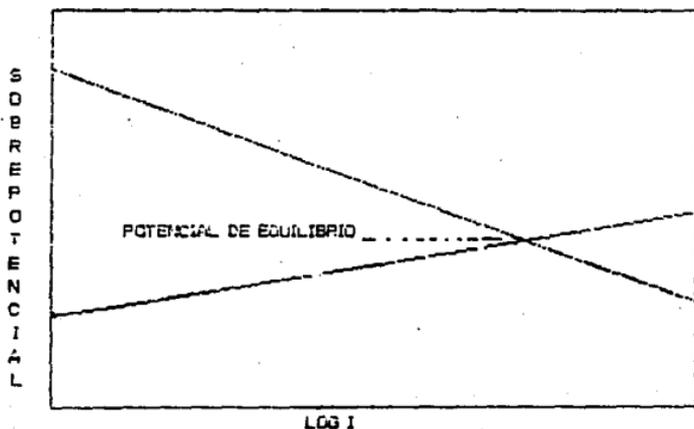


FIGURA 8. Intersección de las ramas anódicas y catódicas en el potencial de equilibrio.

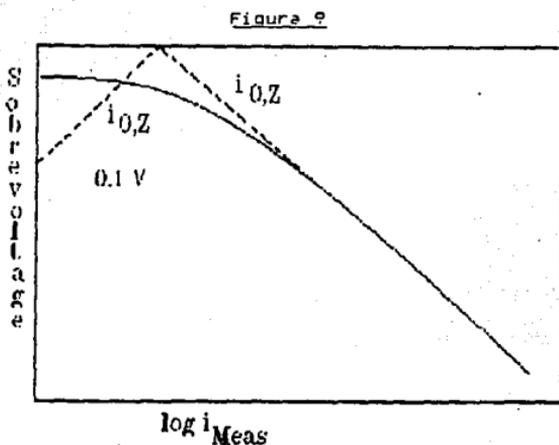


Figura 9. Medida de corriente como función del potencial aplicado.

La desviación de la conducta lineal de Tafel ocurre a bajos niveles de corriente. Solamente cuando la oxidación comienza a ser insignificante respecto a la reducción se tiene la verdadera relación de Tafel.

Las relaciones descritas hasta este momento son dependientes solamente del sobrevoltaje por activación, es decir de secciones lineales (curvas de Tafel) de las curvas de polarización. Bajo tales condiciones el control por activación predomina, esto es que los pasos que determinan la velocidad de reacción son controlados por la reacción de transferencia de carga de los iones del metal que cruzan la doble capa. El paso lento es entonces el intercambio de electrones entre el oxidante y el reductor. Las mediciones pueden ser complicadas por dos fenómenos interferentes: la polarización por concentración y la resistencia a la polarización.

La polarización por concentración ocurre cuando la velocidad de reacción es tan alta que la especies electroactivas no pueden alcanzar a ser removidas de la

superficie del electrodo a la velocidad suficientemente rápida. La velocidad de reacción está controlada por difusión. Esta situación se encuentra en soluciones neutras no agitadas, las cuales corresponden a las condiciones comunmente encontradas en los ambientes de servicio. En tales circunstancias el transporte de los reactivos (e.g. iones  $H^+$  y  $O_2$ ) o de los productos (e.g.  $M^{2+}$ ) para fuera de la superficie del electrodo, generalmente conocida como transferencia de masa, procede más lentamente que la reacción de transferencia de carga, así que puede contribuir mayormente en la determinación de la velocidad de reacción de corrosión. A medida que  $\beta$  se incrementa, la corriente de difusión limita y el rango lineal de la corriente se trunca.

Por ejemplo la línea representante de la reacción parcial catódica, que es por lo general la reducción de hidrógeno, no puede ser más extensa que la línea de Tafel porque la lenta difusión de los iones hidrógeno de la superficie de los electrodos da un aumento a el sobrepotencial de concentración,  $\eta_{CH}$ , por lo que se tendrá una consecuente disminución de ambos parámetros electroquímicos, el potencial de corrosión  $E_{CORR}$  y la densidad de corriente de corrosión,  $i_{CORR}$ . En la figura 9 se puede ilustrar el efecto de la polarización por difusión en un experimento en la rama catódica. Los efectos de la concentración por polarización son minimizados por agitar la solución.

Si los efectos de la transferencia de masa están presentes en ambas reacciones parciales anódica y catódica, entonces el potencial de corrosión,  $E_{CORR}$ , y la densidad de corriente de corrosión,  $i_{CORR}$ , finalmente adoptaran una situación compleja de estado estacionario (steady-state) controlado por los efectos de los sobrepotenciales de activación y concentración, en ambas reacciones parciales anódica y catódica. Entonces en ambos casos, cuando externamente son aplicados una corriente o un voltaje en forma de rampa (lineal) o en escalera, por ejemplo por un

galvanostato o un potencioestado, las curvas de polarización anódicas y catódicas de  $E$  vs  $\log i_x$  no producirán la verdaderas pendientes de Tafel, como realmente se puede ver por inspección de la figura 10.

Figura 10.

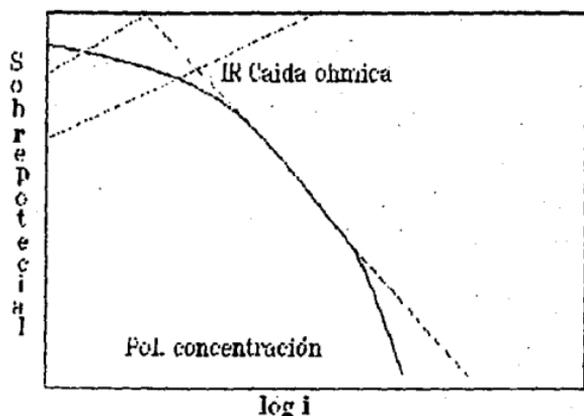


Figura 10. Efectos de polarización por concentración y caída óhmica.

La resistencia por caída óhmica a través de la solución puede causar un comportamiento no lineal de Tafel a altos valores de corriente:

$$E_{i,R} = i_{MED} R_{OCLN}$$

$R_{OCLN}$  es la resistencia no compensada por la solución, es decir la resistencia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, a esto habrá que agregar otro factor de resistencia si se tiene un puente salino en la medición. Esta resistencia es dependiente de la geometría de los electrodos. A mediada que  $i_{MED}$  se incrementa,  $E_{i,R}$  se incrementa, causando un error en el verdadero potencial de trabajo.

Los efectos de concentración por polarización y resistencia por caída óhmica son más serios cuando  $E_{i,R}$  (o  $i_{corr}$ ) tienen valores grandes y altos valores de corrientes son necesarias para verificar la conducta de Tafel. Como regla general, se desea linealidad sobre dos décadas de corriente. Esto puede requerir a veces medidas en la región de  $1000 i_{corr}$ .

En un sistema de corrosión, la situación es más complicada. En adición a la reacción tratada antes,



la corrosión del metal debe también considerarse



Cada uno de estos sistemas tiene su propio potencial de equilibrio, e intercambio de corriente, y pendiente de Tafel. Al potencial de corrosión se tiene

$$i_{R,Z} + i_{R,M} = i_{O,Z} + i_{O,M} \quad (33)$$

En la figura 5 ilustra las relaciones de potencial corriente para sistemas de electrodo-mixtos. En la figura 5, las constantes de Tafel para M son asignadas a valores de  $0.05 V$  y para  $i_{O,Z}$  de M es asignado un valor de  $0.1 \mu A$ . El potencial de equilibrio para M es arbitrariamente considerado en un valor de  $-0.160 V$  para comparar el potencial de equilibrio de Z.

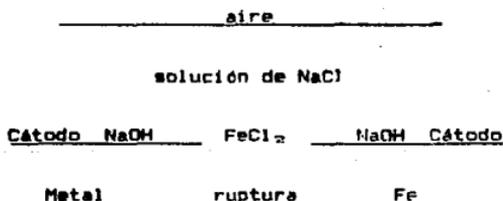
La velocidad de corrosión puede estar definida por la diferencia  $i_{O,M} - i_{R,M}$ . Por rearrreglo de la ecuación (33) es también posible definirla como  $i_{R,Z} - i_{O,Z}$ . Cuando el potencial de corrosión del sistema electrodo mixto es suficientemente diferente de los potenciales de equilibrio de las reacciones individuales, entonces  $i_{R,M}$  y  $i_{O,Z}$  llegan

a ser insignificantes en comparación con  $i_{o,M}$  y  $i_{a,z}$  respectivamente. El potencial de corrosión se aproxima cercanamente a un potencial en el cual  $i_{a,z} = i_{o,M}$  como muestra la figura 5.

El efecto pantalla del sistema de potencial mixto, la polarización por concentración y los efectos de resistencia son mostrados en la figura 10. Los parámetros de Tafel son los mismos que los de la figura 8. Una resistencia de 10 ohm es supuesta. Los parámetros usados para calcular la curva de la figura 10 son completamente arbitrarios. Medidas reales pueden ser peores o mejores.

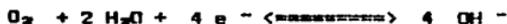
### 2.2.8. Corrosión en una ruptura de una capa de óxido en acero.

Supongase una pieza de acero o hierro la cual ha sido cubierta con una laminilla espesa de óxido por calentamiento en aire, ahora se encuentra que ha sido resquebrajada una pequeña área de la capa, exponiendo al metal al medio ambiente, para completar la situación el espécimen está sumergido en una solución de cloruro de sodio con oxígeno disuelto. Como muestra el esquema siguiente



La corrosión efectuada es por picaduras. Mayores profundidades de picadura son obtenidas si la solución es ligeramente alcalina. Una corriente eléctrica fluye entre la cubierta de óxido y la base de metal (ánodo). La corriente

permanecera intensamente si el oxígeno tiene acceso a la superficie catódica, donde podrá reaccionar de acuerdo a la ecuación :



En la Área anódica, el hierro puede pasar a la solución, usualmente como ion ferroso de acuerdo a la ecuación :



Entonces el ion cloruro circundante es capaz de reaccionar con el producto catódico y formar cloruro ferroso, igualmente el ion sodio puede reaccionar con los hidroxilos. Ambos productos se solubilizan impidiendo ataques posteriores. Es probable también la producción de sustancias precipitadas, entre las que se encuentran hidróxido ferroso  $Fe(OH)_2$ , momentáneamente precipitada, pero si existe oxígeno disponible, esa sustancia puede ser oxidada a hidróxido férrico  $FeO(OH)$  o  $FeO_2(H_2O)$ . Se aprecia que la corrosión electroquímica logra una combinación de óxidos e hidróxidos. Este proceso difiere de la oxidación directa, a pesar de que en primer instancia el hierro va hacia el interior de la solución, en segundo lugar acontece cuando el oxígeno se adsorbe, y por tercera etapa tenemos la formación de los óxidos e hidróxidos, por lo tanto los productos sólidos de la corrosión formados a distancia del punto de ataque no pueden detener la corrosión.

La corrosión electroquímica hasta aquí narrada es a menudo más peligrosa que la oxidación directa. La intensidad de corriente fluyente depende de gran manera de la cantidad de  $O_2$  arribante en el cátodo. Si en el cátodo está en gran parte recubierto con óxido, la corriente será demasiado intensa en relación con el área del ánodo. El total de los efectos recaen sobre el ánodo, que es la base de metal. De aquí que el ataque llegue a ser muy intenso en la pequeña región expuesta. Daños continuos e intensos frecuentemente

se asocian a una combinación de una área catódica grande con una relativamente menor región anódica.

2.2.9. Desventajas de las técnicas electroquímica de medición pendientes de Tafel y resistencia a la polarización para la determinación de la velocidad de corrosión.

En el apartado anterior se considero los problemas de la desviación de la conducta de Tafel cuando existen los fenómenos de control por difusión y caída óhmica. Hay errores cuando se tiene bajos valores de la corriente límite de difusión. Además la existencia de altos valores de la resistencia de la solución pueden reducir la región lineal de Tafel a una extensión donde la extrapolación de  $i_{corr}$  sea extremadamente difícil. Una región lineal sobre una década de corriente es generalmente considerada como el mínimo para que la medida de  $i_{corr}$  sea digna de confianza.

Los relativos grandes rangos de potencial asociados a las mediciones de las curvas de Tafel tienen efectos en la superficie del espécimen ocasionando su cambio, así que dos especímenes son usados para completar un gráfico de Tafel. Tenemos además que si se desea efectuar una curva con un solo espécimen el barrido de potencial debe efectuarse del potencial más catódico al más anódico, esperando que en la polarización no se presentes efectos de histéresis en la curva de medición de regreso al potencial  $E_{corr}$ .

Experimentalmente, puede suceder que la extrapolación de las líneas de Tafel de las regiones anódica y catódica no tenga lugar la intersección en el valor de  $E_{corr}$ . El verdadero valor del potencial de corrosión estará sujeto a interpretación. Si esto ocurre, se infiere que existe la presencia de un error en la medición, puesto que a  $E_{corr}$  las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción deben ser iguales.

En la mayoría de los casos el error se presenta probablemente en la medición de la región anódica. Ya que el metal se está corroyendo, la superficie constantemente

cambia y los mecanismos de corrosión no pueden ser completamente descritos por las ecuaciones (29), (30) y (32). La medida del gráfico de Tafel debe entonces reflejar la combinación de varias diferentes pendientes de Tafel. Si éste comportamiento es observado, es probablemente más prudente medir  $i_{corr}$  en el punto donde la extrapolación de la línea de Tafel catódica se intercepta con  $E_{corr}$ .

La resistencia a la polarización se simboliza por  $R_p$ , este valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Las medidas de resistencia a la polarización, por ser pequeñas polarizaciones permitir proceder al estado estacionario (steady-state), por lo que es un método más atractivo. Por la protección de la superficie por absorción de intermediarios de reacción no puede dicha superficie alcanzar la situación de estado estacionario a la velocidad de barrido usada en la medición. Aquí es usual polarizar a potenciales menores que 10 mV alrededor de  $E_{corr}$ , en los cuales las mismas reacciones deben ocurrir que en el potencial de corrosión. Sin embargo, aproximaciones al estado estacionario (necesarias para determinar la  $R_p$ ), siguiendo una pequeña polarización pueden tomar un tiempo considerable de 5-10 min, dependiendo de las condiciones de la celda, de la velocidad de corrosión, etc. Los tiempos experimentales necesarios para la determinación de la pendiente de la resistencia a la polarización,  $R_p$ , son del orden de una hora. Largos tiempos experimentales necesitan que los periodos cortos de fluctuaciones naturales en el potencial de corrosión deban mantenerse a muy bajos niveles (por mucho de 10 milivoltio), así grandes errores experimentales en las mediciones de resistencia a la polarización pueden ser anuladas. La variación de los potenciales de  $E_{corr}$  puede deberse a muchas causas, la forma de minimizar las variaciones son por el control sobre las condiciones de agitación (convección por diferencia de masa) y convección por diferencia de temperatura de la solución y de los alrededores de la celda electroquímica.

## CAPITULO III

### PRESENTACION DE HIPOTESIS

## P R E S E N T A C I O N D E H I P O T E S I S

El uso de acero galvanizado en caliente hace necesario la puesta a punto de ensayos fiables y reproducibles que permitan su caracterización, desde el punto de vista de su comportamiento frente a la corrosión. Este es el motivo del desarrollo experimental del presente trabajo.

Los ensayos tradicionales (cámara de niebla salina, ensayo de Prece, etc.) dado que proporcionan información únicamente relacionada con la aceptación o rechazo de un determinado lote de muestras, no son una alternativa para un buen control de la corrosión. A éste respecto y dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión en medios acuosos, las técnicas electroquímicas parecen adecuadas como metodología para determinar la velocidad de corrosión. Puesto que la velocidad determinada es la instantánea, estas técnicas son aplicables a sistemas de control de la corrosión.

El motivo del estudio del presente trabajo es la medición de la velocidad de corrosión instantánea mediante las técnicas electroquímicas de extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización de acero galvanizado, de la base de acero y de Zn. El medio de exposición son soluciones deareadas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M y aereadas de  $\text{NaCl}$  0.5M, correlacionándose los resultados obtenidos con mediciones gravimétricas (pérdida de peso de probetas) para estudiar la fiabilidad de las mismas. Esta metodología debe permitir realizar una evaluación rápida y confiable del comportamiento frente a la corrosión del acero galvanizado en caliente.

Con la información anterior se puede suponer que los métodos electroquímicos son capaces de evaluar la velocidad de penetración sobre recubrimientos de galvanizado por inmersión en caliente, de manera cualitativa y cuantitativa.

Para poder comparar los valores obtenidos de los parámetros de Tafel las pruebas utilizan electrodos de acero

galvanizado, de acero sin galvanizar y de Zn puro; además de incluir pruebas de acero galvanizado dañado en la superficie con HCl, para poder observar el efecto del Zn y las aleaciones sobre el acero.

Una suposición antes implícita en el texto es la que se refiere a la posibilidad de considerar análogo el comportamiento de los electrodos de Zn puro y galvanizado, a pesar de las capas aleadas existentes en el galvanizado por inmersión en caliente. La elección de las pruebas electroquímicas y sus condiciones aplicadas al galvanizado, tienen su origen en aquellas pruebas en que el Zn demostró una relativa reproducibilidad experimental<sup>30</sup>. La decisión de efectuar ensayos sobre acero y galvanizado dañado se fundamenta en la necesidad de comparar el comportamiento del recubrimiento con la base de metal acero.

Por último, las técnicas seleccionadas, extrapolación de Tafel y resistencia de polarización, permiten la determinación de la velocidad de corrosión instantánea, con la posible desventaja de la falta de reproducibilidad inherente a la mayoría de técnicas electroquímicas<sup>31</sup>.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se puede clasificar en tres diferentes actividades, las cuales son a saber, pruebas de control de calidad según normas mexicanas, pruebas de pérdida de peso y pruebas electroquímicas.

Se determinó la rapidez de corrosión instantánea usando las técnicas electroquímicas de extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización, en acero, acero galvanizado en caliente y Zn, en soluciones de NaCl y NH<sub>4</sub>Cl, comparando los resultados obtenidos con mediciones gravimétricas (pérdida de peso de probetas) para determinar su grado de confianza.

### 4.1. Preparación de probetas de acero y galvanizado.

Antes de galvanizar un acero (SAF 1010) se limpió la superficie por chorro de arena (sandblast) con el objeto de crear mayor superficies de anclaje y mejorar la adherencia mecánica del recubrimiento. La preparación por decapado y otras condiciones de galvanizado no fueron conocidas puesto que son información comercial no disponible. El no conocer dichas condiciones no afecta el objetivo del trabajo, puesto que los resultados de las técnicas electroquímicas son relacionados con el espesor, el cual si se puede conocer. Las probetas a galvanizar fueron piezas de acero cortadas en dimensiones de 15cm<sup>2</sup> de largo por 10cm<sup>2</sup> de ancho con un espesor de 1 mm. El lugar de galvanización fue la Cía. Panamericana de Tubos y Galvanización. A las piezas se les perforó en un extremo con el motivo de poder ser colgadas con ganchos, y de esta manera ser sumergidas en la paila de galvanización. Al ser entregadas las piezas se observó que algunas se presentaban ligeramente dobladas. Esto se supuso como efecto del calentamiento en el reactor de galvanizado, ya que las temperaturas de galvanización se encuentran en

el intervalo de 445°-465°C. Las láminas visualmente no presentaban defectos de galvanizado.

#### 4.2. Pruebas de caracterización.

Un índice de la calidad de los materiales la constituye el hecho de que cumplan con las normas nacionales e internacionales que los definen.

Masa del recubrimiento.- La masa del recubrimiento da la cantidad de Zinc existente por unidad de superficie del acero base y se expresa en g/cm<sup>2</sup>. Cuando se trata de productos planos, la referencia a la superficie puede resultar equívoca, ya que una chapa de 1m<sup>2</sup> tiene, en realidad 2m<sup>2</sup> de superficie, y en consecuencia, un recubrimiento de 150 g/m<sup>2</sup> de superficie real es equivalente a un recubrimiento de 300g/cm<sup>2</sup> (de chapa). Para evitar éste equívoco, cuando la referencia se hace no a la superficie verdadera, sino a la de la chapa, se dice 300 g/cm<sup>2</sup> doble cara. La determinación de la masa del recubrimiento según las normas se hace por disolución química del zinc, determinando la diferencia de masa de la probeta antes y después de la disolución y dividiendo esta superficie por la superficie decapada.

La norma que establece el procedimiento de disolución es la Norma Mexicana NOM-H-14 1984, "Recubrimiento zinc peso del recubrimiento en artículos de acero galvanizado método de prueba". La norma anterior es la traducción de la norma ASTM de 1986 A90-91. Según la norma se cortan las probetas en áreas específicas y se sumergen en una solución no concentrada de HCl que contiene además SbCl<sub>5</sub>, el cual inhibe la disolución de la base de Fe por desprendimiento de hidrógeno, es decir, por efectos cinéticos. Se comparan los pesos antes y después de la inmersión para conocer el peso del recubrimiento, con base en ese valor por tablas dentro de la norma se puede inferir el espesor.

1. Véase un resumen de la norma en el apéndice A.

Porción más delgada del recubrimiento.- La norma apenas si tiene sentido práctico, salvo en el caso de alambres galvanizados. Esencialmente consiste en una disolución oxidante del Zn por los iones cúpricos de una disolución de sulfato, con depósito de cobre metálico reducido. Si ha desaparecido el recubrimiento de Zn, el depósito de cobre cementa sobre el acero base de modo adherente. Si no ha desaparecido el recubrimiento, el depósito de cobre sobre Zn es no adherente. Se determina el número de inmersiones de 1 minuto que soporta el material sin que se produzca depósito de cobre. Esta norma llamada prueba de Preece (NOM-H-13-1984) se utilizó primitivamente para determinar la masa del recubrimiento de Zinc. En la actualidad su validez es prácticamente nula como se comprueba pues ese dato de inmersiones tendría validez si comparamos dos galvanizados. Se mantiene en México por exceso de tradicionalismo y por no tener otros métodos. Otra razón fundamental de no usarla estriba en que el recubrimiento de igual uniformidad y de igual masa por unidad de superficie pueden obtenerse distintos resultados según sea la estructura del recubrimiento.

Las pruebas de control de calidad se realizaron en relación al espesor del recubrimiento de zinc y porción más delgada del recubrimiento. Estas pruebas sólo definirán una característica del galvanizado por inmersión en caliente.

#### 4.3. Pruebas de pérdida de peso.

Las probetas cortadas de área superficial de 20. cm<sup>2</sup> (una cara) se limpiaron y desengrasaron con clorotileno después se enjuagaron con etanol y agua destilada, luego fueron secadas por corriente de aire. Se pesaban y una vez secas fueron sumergidas durante 16 días en soluciones de 0.5M de NaCl y en soluciones de 0.5M NH<sub>4</sub>Cl.

Otras probetas de igual manera desengrasadas y secadas fueron sumergidas también 16 días en soluciones deareadas de

$\text{NH}_4\text{Cl}$  1M (en este caso se controló el  $\text{pH}=6\pm 0.1$  con adiciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). La cuarta prueba de pérdida de peso se utilizó una solución de  $\text{NaCl}$  1M deareada de  $\text{pH}=6\pm 0.1$  en 16 días de exposición.

Después de los 16 días las piezas se sacaban del medio corrosivo. A continuación se sumergían en una solución caliente de ácido acético (50ml en  $1\text{dm}^3$  de agua) para disolver los productos de corrosión. Las probetas permanecen sumergidas hasta que no se presentara efervescencia. Se enjuagaban con agua destilada. Se secaban con corriente de aire y se pesaban. Las pruebas de pérdida de peso se efectuaron como pruebas control para los valores de velocidad de corrosión encontrados por los métodos electroquímicos.

#### 4.4. Medidas de polarización y celda.

Las pruebas electroquímicas son la pieza fundamental de la experimentación para obtener información cualitativa, cuantitativa del proceso de corrosión.

Medio corrosivo.- El trabajo experimental desarrollado incluye curvas de polarización en soluciones de cloruro de sodio y cloruro de amonio para observar como afectan estos factores en el comportamiento del galvanizado por inmersión en caliente. Como electrolitos utilizados fueron soluciones de 0.5M de  $\text{NaCl}$  areada, 0.5M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  areada,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M deareado y 1M  $\text{NaCl}$  deareada, simulando hasta cierto punto, un medio marino y condiciones experimentales reproducibles según la bibliografía. Las soluciones de  $\text{NaCl}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fueron preparadas de sales de reactivos analíticos. En las soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y de  $\text{NaCl}$  se ajustó el  $\text{pH}=6\pm 0.1$  por adiciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ó  $\text{NaOH}$  según el caso, y además fueron deareadas con nitrógeno libre de oxígeno. Las medidas de polarización fueron a temperatura ambiente,  $20\pm 5$  °C.

Medidas de polarización.- Se utilizó una celda de vidrio de 5 bocas comercialmente disponible, de un 1-litro de capacidad. Todas las medidas fueron realizadas barriendo de potenciales catódicos a potenciales anódicos con un potencióstato (EGG Parc Modelo 276). El potencióstato estaba conectado por una interfase IEEE 488 a una computadora marca APPLE. Computadora y potencióstato forman una unidad operacional mediante el uso de un paquete de computación, el cual permite utilizar a la computadora como una unidad de barrido. En pantalla se determinaban las condiciones de barrido y se efectuaba la prueba automáticamente. Véase figura 11. en ésta se representa el equipo experimental muy esquemáticamente. Se utilizaron tres electrodos, uno de trabajo (acero galvanizado, acero y Zn), el contraelectrodo de grafito y el de referencia calomel saturado (comercialmente disponible). Dichos electrodos fueron conectados en sus respectivas terminales en el potencióstato, véase figura 11. Los diferentes electrodos de trabajo se colocaban en el medio corrosivo, durante 15 minutos se permitía que el sistema llegara al estado estacionario. Determinándose el  $E_{CORR}$ . En las mediciones de resistencia a la polarización  $R_p$  el potencial se ajustaba 20 mV catódicos y el barrido se empezaba en la dirección anódica a una velocidad de barrido de 0.3 mV/s y terminaba la prueba a un valor de 20 mV anódicos respecto a  $E_{CORR}$ . Las medidas  $R_p$  se efectuaron potencióstáticamente. La señal de voltaje aplicada estará comprendida entre  $\pm 20$  mV respecto al potencial de corrosión.

Los gráficos de Tafel se efectuaron de forma muy similar a lo anterior, al igual que en el caso anterior se dejaba que el  $E_{CORR}$  se estabilizara durante unos 15 minutos luego se colocaba el potencial 250 mV catódicos respecto a  $E_{CORR}$  y se barria en dirección anódica a una velocidad de 0.5 mV/s, terminando la prueba cuando el potencial era de 250 mV anódicos respecto a  $E_{CORR}$ . En algunos electrodos de galvanizado sumergidos en soluciones de NaCl. donde se

determinó los valores de los parámetros de Tafel, la lectura anódica y catódica se efectuó en diferentes pruebas: es decir primero se realizaba la prueba catódica, partiendo del potencial de equilibrio (esperando 15 minutos) en dirección catódica  $-250$  mV, después se enjuagaba el electrodo con agua destilada y se sumergía para barrer del potencial de reposo (establecido en 15 minutos) en dirección anódica  $+250$  mV. No se utilizó compensación óhmica para el potencióstato, dada la baja resistencia de los electrolitos utilizados.

**Preparación de electrodos.**- Los electrodos de acero galvanizado, acero y Zn, tenían una superficie de  $1$  cm<sup>2</sup> y estaban embebidos en resina epoxi Araldite 6010, véase figura 12. Todos los electrodos antes de ser sumergidos eran desengrasados con tricloroetileno en frío, lavados con etanol, además en el caso de acero y Zn lijados y finalmente enjuaguados.

**Pruebas experimentales.**- A continuación se enumerarán las pruebas realizadas:

1. Mediciones de resistencia a la polarización en solución NaCl  $0.5M$  durante 10 días de acero galvanizado, sin agitación y aproximadamente cada 12 horas una medición.
2. Curvas potenciodinámicas de electrodos de acero galvanizado en solución NaCl  $0.5M$ , sin agitar.
3. Curvas potenciodinámicas de electrodos de acero galvanizado en solución NaCl  $0.5M$ , agitando.
4. Curvas anódicas y catódicas de galvanizado en solución NaCl  $0.5M$  para determinar parámetros de Tafel.
5. Curvas potenciodinámicas de la base de acero en solución NaCl  $0.5M$  sin agitar.
6. Curvas potenciodinámicas de Zn en solución NaCl  $0.5M$  sin agitar.

7. Curvas potenciodinámicas de electrodos de acero galvanizado con diferentes tiempos de inmersión en solución NaCl 0.5M, durante 5 días de inmersión. En estas pruebas se utilizó un electrodo por día.

8. Curvas potenciodinámicas de acero galvanizado dañado en diferente grado con HCl concentrado. sumergido en solución de NaCl 0.5M.

9. Curvas potenciodinámicas de galvanizado por inmersión en caliente en solución  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M sin agitar.

En las pruebas con daño efectuado por HCl concentrado, se aplicó sobre la superficie dosis de .2 ml y 1 ml, además en éste último caso se lijo hasta observar una superficie sin recubrimiento. Sólo se evaluó el daño visualmente.

En cada caso se efectuaron como mínimo cinco pruebas y a partir de ellas se estimó el valor de las constantes de Tafel. Los valores de las constantes de Tafel fueron evaluados por el paquete de computación VICOP II desarrollado por los investigadores españoles V. Feliu y S. Feliu<sup>20</sup>.

Las pruebas electroquímicas realizadas del acero galvanizado son de resistencia a la polarización y pendientes de Tafel sin agitar. El único caso donde se agitó la solución fué en las pruebas de acero galvanizado para determinar la pendiente de Tafel. La decisión de mantener un régimen convectivo en ciertas pruebas tiene la base en disminuir el efecto de la polarización por concentración, y así conseguir una mayor reproducibilidad.

Las pruebas en soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , fueron únicamente para galvanizado por inmersión en caliente, en éstas polarizaciones no se agitó la solución.

Las pruebas de acero galvanizado en soluciones no agitadas de NaCl 1M deareadas fueron realizadas para la prueba de pérdida de peso, pero la prueba correspondiente electroquímica, en la mismas condiciones, no se realizó

debido a que la encontrada en la bibliografía para el zinc satisfizo las necesidades de la investigación.

Tabla de pruebas electroquímicas.

Ensayo	Espécimen	Medio	Concen. M	O <sub>2</sub>	Agitado
Rp	Gal	NaCl	0.5	Si	No
T	Gal	NaCl	0.5	Si	No
T	Gal	NaCl	0.5	Si	Si
T,c,a	Gal	NaCl	0.5	Si	No
Tdías	Gal	NaCl	0.5	Si	No
T,b	Zn	NaCl	1	No	No
T	Zn	NaCl	0.5	Si	No
T	Zn/Fe	NaCl	0.5	Si	No
T	Acero	NaCl	0.5	Si	No
T,b	Zn	NH <sub>4</sub> Cl	1	No	No
T	Gal	NH <sub>4</sub> Cl	1	No	No

Rp : Resistencia a la polarización  
 T : Curva de polarización. Gráfico de Tafel.  
 T,a,c: Curva de polarización anódica ó catódica con electrodos diferentes.  
 T,b : Curva de polarización reportada en la bibliografía referencias (38) y (39).  
 Tdías: Curvas de polarización de un muestreo durante 5 días  
 Espécimen .- Gal: Galvanizado ; Zn/Fe: Galvanizado dañado con HCl.

Figura 11

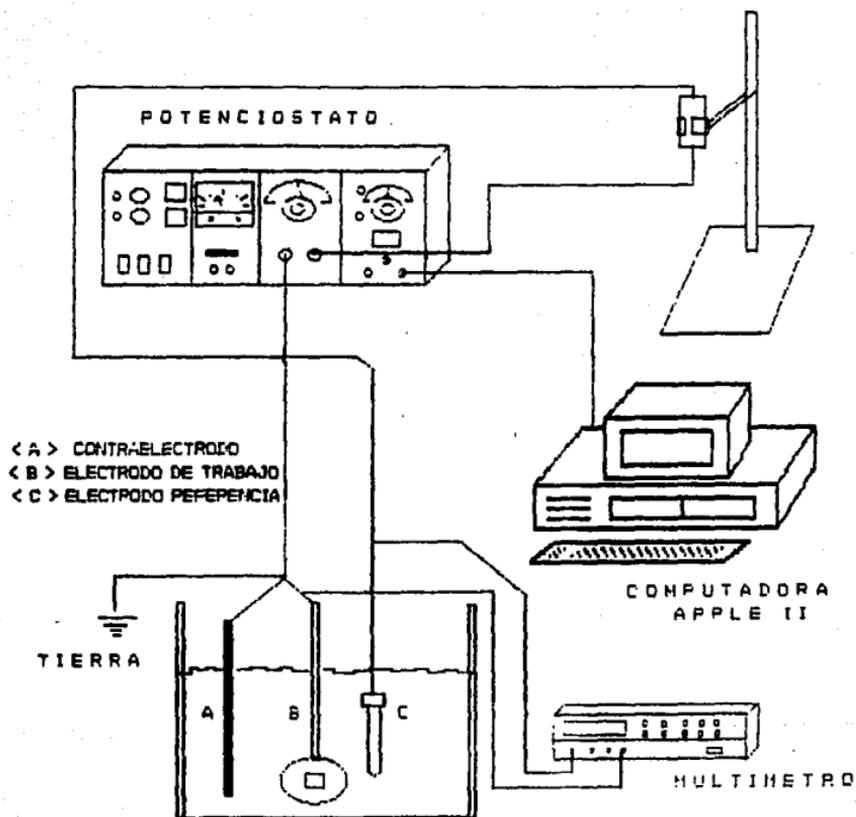
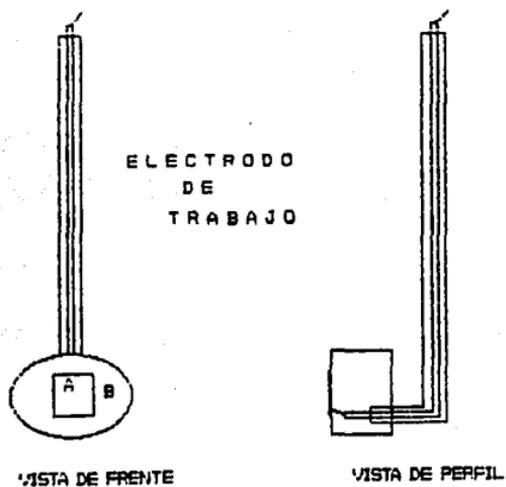


FIGURA 12



- < A > ACERO GALVANIZADO 1 CM<sup>2</sup> DE AREA  
< B > RESINA ACRILICA AISLANTE

## CAPITULO V

### RESULTADOS

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos experimentalmente se clasifican de la misma manera que en el capítulo anterior.

### 5.1. Pruebas de caracterización.

a) Determinación de la masa del recubrimiento.

Resultados :

El peso del recubrimiento<sup>a</sup>  $p = 584.8943 \text{ g/m}^2$ .

Con base en la norma ASTM A90-91 el espesor puede ser inferido y el valor obtenido es de  $80.5 \mu\text{m}$ .

b) Porción más delgada del recubrimiento (Ensayo de Preece test).

Resultado:

Depósito de cobre adherente a las 30 inmersiones.

### 5.2. Pruebas de pérdida de peso.

En la siguiente tabla se reúnen los datos obtenidos después de 16 días de exposición, con 4 probetas expuestas.

Tabla de pérdida de peso.

Solución	Conc. M	O <sub>2</sub>	Peso g/año <sup>a</sup>	mpy
NaCl	0.5	Si	205	1.1
NaCl	1	No	196	1.0
NH <sub>4</sub> Cl	0.5	Si	264	1.43
NH <sub>4</sub> Cl	1	No	13157	71

1. Véase apéndice C.

### 5.3. Pruebas electroquímicas.

En la siguiente tabla se reúnen los datos experimentales sobre corrientes de corrosión. Es necesario señalar que los valores obtenidos son diferentes en cada prueba, es decir, se obtiene una dispersión en los resultados. Para mostrar esta dispersión, el valor límite superior encontrado experimentalmente se describe con un símbolo (+) y el valor mínimo encontrado se etiqueta con el símbolo (-), además para el valor promedio no se utilizó etiqueta. Para saber los valores los parámetros Tafel de estas pruebas véase el apéndice. El término RC significa régimen convectivo. En el caso de acero galvanizado en solución de NaCl 0.5 M, sin agitar, los valores de corriente en la siguiente tabla informados corresponden a las pruebas de barrido catódico (Gal,c) y anódico (Gal,a) efectuados por separado. El símbolo Zn/Fe se refiere a los electrodos de acero galvanizado dañados con HCl.

Tabla de corrientes de corrosión por curvas de polarización (Tafel).

Electrodo	electrolito mol/l	RC	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$ +	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$ -	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$E_{corr}$ mV
Gal,a	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	0.031	0.014	0.021	-1067
Gal,c	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	0.029	6.5E-3	0.016	-1050
Gal	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	si	1.66	0.43	1.047	-1004
Zn	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	0.79	0.46	0.643	-1039
Zn/Fe	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	7.77	0.29	2.813	-1005
Acero	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	0.09	3.3E-3	0.055	-562
Gal	NH <sub>4</sub> Cl 1M	no	3.5E-3	1.1E-3	2E-3	-1087

En el caso del galvanizado por inmersión en caliente se observa la formación de un gel de color blanco en la superficie de electrodo y en el caso del acero se observa en la superficie una capa de productos de corrosión de color verde. Los posibles productos de esta herrumbre serán para Zn un hidroxicloruro y para el Fe el hidróxido ferroso  $Fe(OH)_2$ , aunque de color blanco cuando es puro, es normalmente de color verde o negro verdoso a causa de la oxidación incipiente.

Un gráfico representativo de las curvas obtenidas experimentalmente se presentan en las siguientes figuras. En el caso de la medición de resistencia a la polarización se trazo el gráfico de tiempo vs valor de  $R_p$

Figura 13

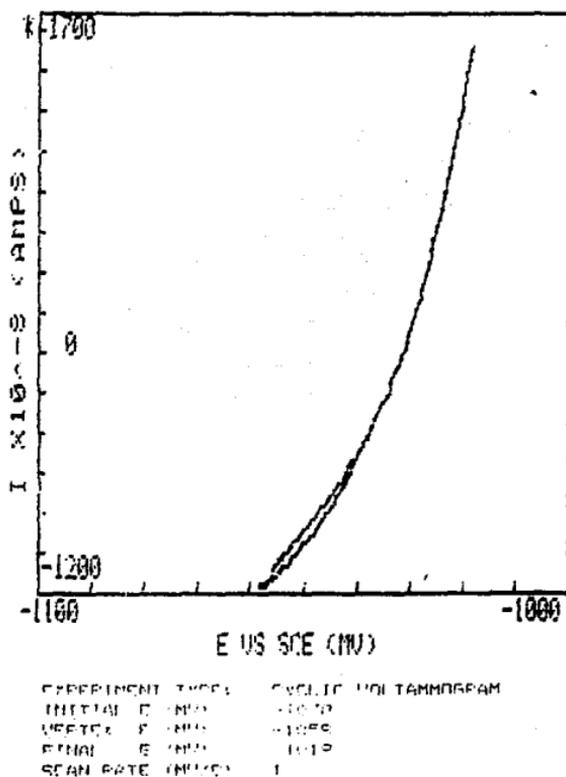
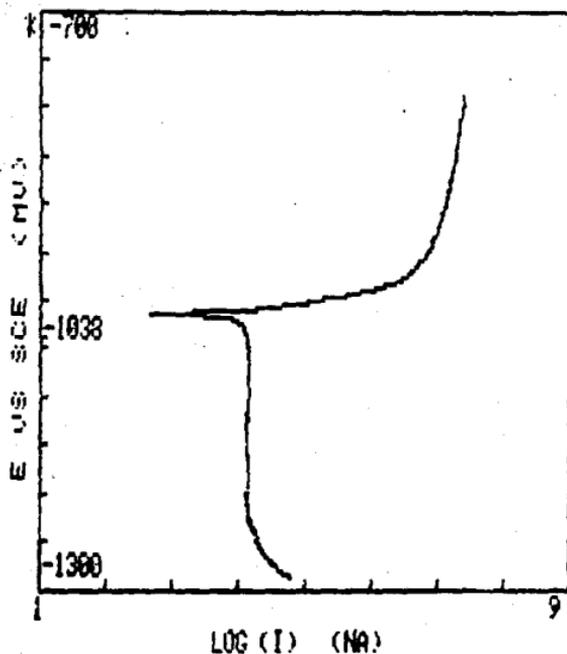


Figura 13. Gráfico de los valores de resistencia a la polarización durante varios días. Galvanizado sumergido en solución de NaCl 0.5 M sin agitar.

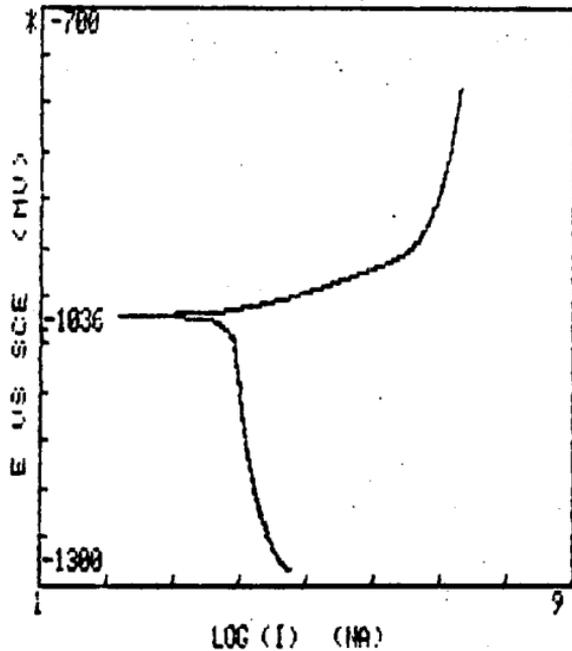
Figura 14



EXPERIMENT TYPE:	TAFEL PLOT
INITIAL E (MV)	-1200
FINAL E (MV)	-788
SCAN RATE (MV/20)	15
POWER (MW)	-1000
AREA (CM <sup>2</sup> )	0
ROUGH WEIGHT (G)	0
DENSITY (G/CM <sup>3</sup> )	0
CTC (V/DECADE)	0
ATC (V/DECADE)	0

Figura 14. Curva de polarización de Zinc en solución de NaCl 0.5 M sin agitar.

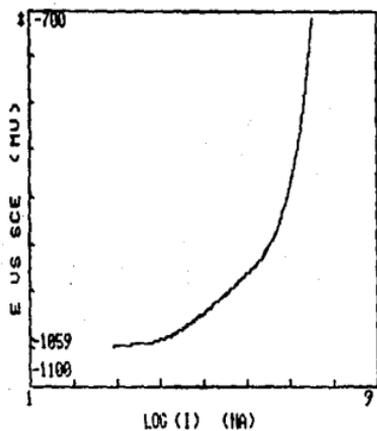
Figura 15



EXPERIMENT TYPE:	TACEL PLOT
INITIAL E (MV)	-1296
FINAL E (MV)	-796
SCAN RATE (MV/2)	.5
SCORR (MV)	-1036
AREA (CM <sup>2</sup> )	0
SCATH HEIGHT (V)	0
DENSITY (G/CM <sup>3</sup> )	0
DIC (V/DECADE)	0
ATC (V/DECADE)	0

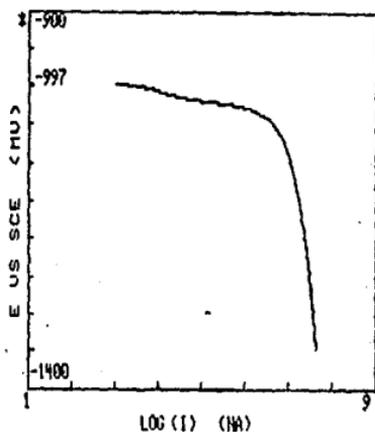
Figura 15. Curva de polarización de galvanizado por inmersión en caliente en solución de NaCl 0.5 M sin agitar.

Figura 16



EXPERIMENT TYPE: TITR. PLAT  
 INITIAL E (mV): -1059  
 FINAL E (mV): -709  
 SCAN RATE (mV/S): 15  
 PCORR (mV): 1059

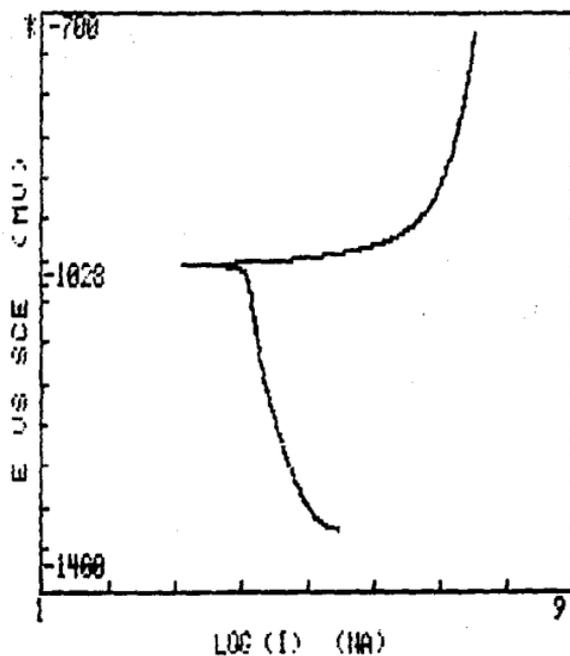
A



EXPERIMENT TYPE: TITR. PLAT  
 INITIAL E (mV): 997  
 FINAL E (mV): -1347  
 SCAN RATE (mV/S): 15  
 PCORR (mV): -997

Figura 16. A) Curva anódica de polarización de galvanizado en solución de NaCl 0.5 M sin agitar. B) La correspondiente curva catódica.

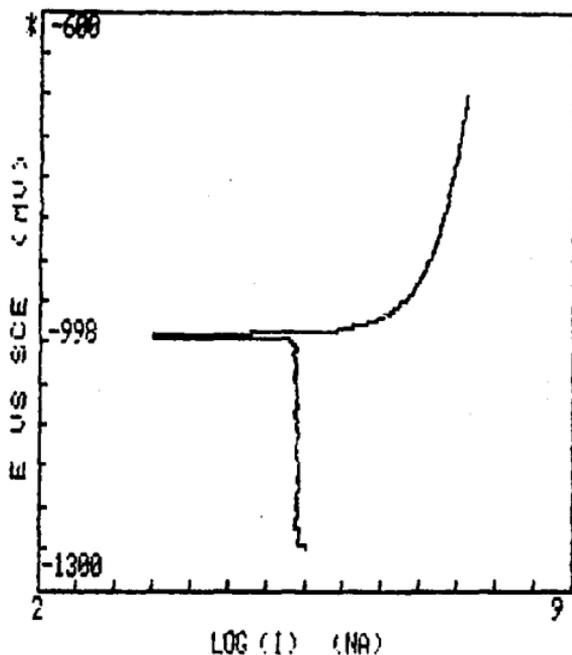
Figura 17



EXPERIMENT TYPE:	TAFEL PLOT
INITIAL E (MV)	-1700
FINAL E (MV)	-700
SCAN RATE (MV/S)	1.7
EQBR (MV)	-1020
AREA (CM <sup>2</sup> )	0
EQUIV WEIGHT (G)	0
DENSITY (G/CM <sup>3</sup> )	0
CTC (1/DECADE)	0
ATC (1/DECADE)	0

Figura 17. Curva de polarización de galvanizado dañado en la superficie y sumergido en solución de NaCl 0.5 M sin agitar.

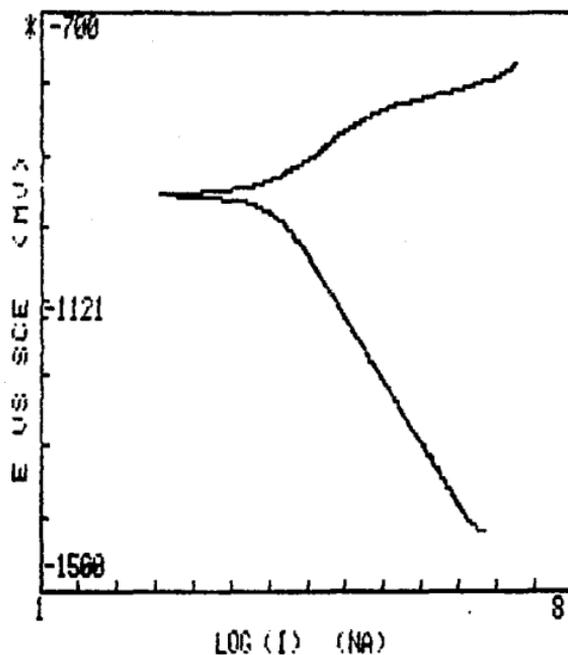
Figura 18



EXPERIMENT TYPE:	POTENTIODYNAMIC
INITIAL E (MV)	-1040
FINAL E (MV)	-600
SCAN RATE (MV/S)	1.7
COORD. (MV)	1000
AREA (CM <sup>2</sup> )	0
FOURTH WEIGHT (G)	0
DENSITY (G/CM <sup>3</sup> )	0
CTC (1/DECADE)	0
ATC (1/DECADE)	0

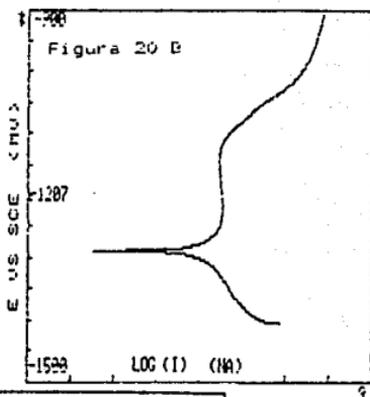
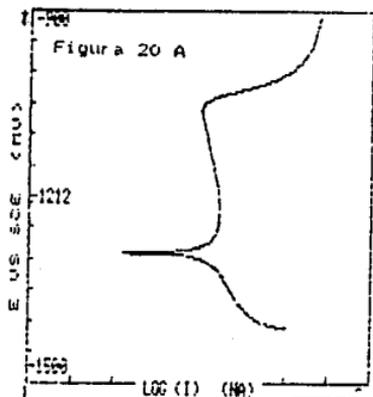
Figura 18. Curva de polarización de galvanizado en solución de NaCl 0.5 N agitando.

Figura 19

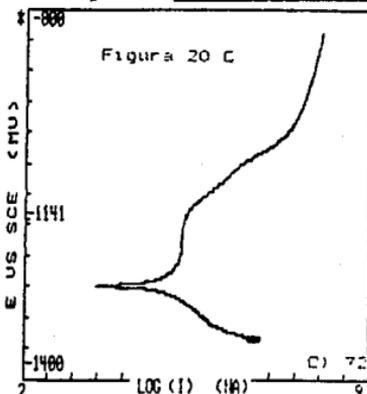


EXPERIMENT TYPE:	TAFEL PLOT
INITIAL E (MV)	-1121
FINAL E (MV)	-771
SCAN RATE (MV/S)	0.25
ECORR (MV)	-1121
AREA (CM <sup>2</sup> )	0
EQUIV WEIGHT (G)	0
DENSITY (G/CM <sup>3</sup> )	0
CIC (M/DECADE)	0
ATC (M/DECADE)	0

Figura 19. Curva de polarización de galvanizado en solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M sin agitar y sin oxígeno.



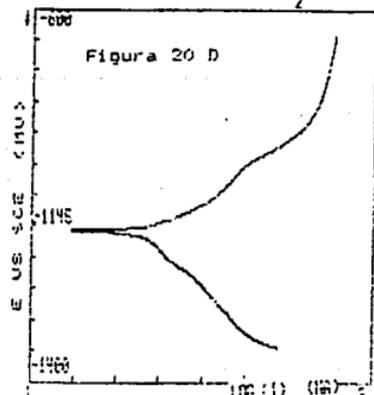
A) 24 horas inmersión.



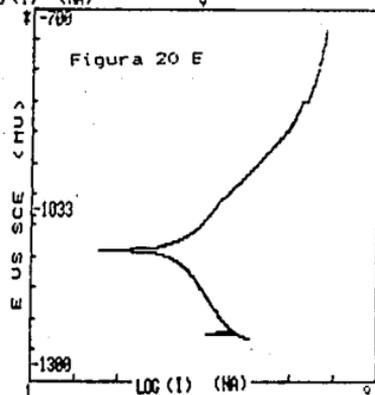
B) 48 horas inmersión.

Figura 20. Curvas de polarización de galvanizado en solución de NaCl 0.5 M sin agitar durante 5 días.

C) 72 horas inmersión.

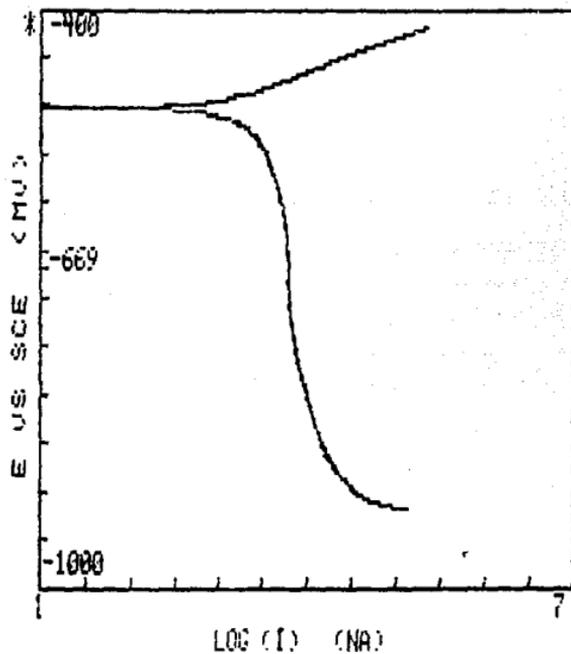


D) 96 horas inmersión.



E) 120 horas inmersión.

Figura 21

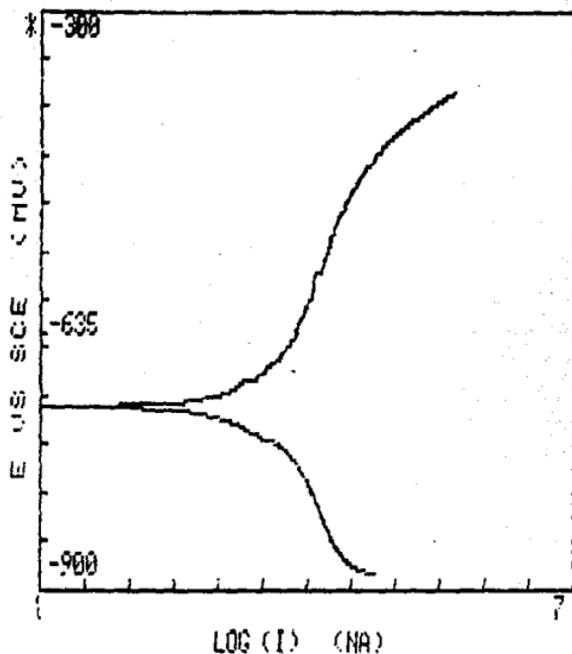


```

EXPERIMENT (EXP):  (A)E1 PLOT
INITIAL E (MV):    -0.10
FINAL E (MV):      -0.10
SCAN RATE (MV/S):  1.5
CORR. (MV):        -0.669
AREA (CM^2):       0
CELL WEIGHT (G):   0
DENSITY (G/CM^3):  0
CIC (M/DECAD):    0
ATC (M/DECAD):    0
  
```

Figura 21. Curva de polarización de acero en solución de NaCl 0.5 M

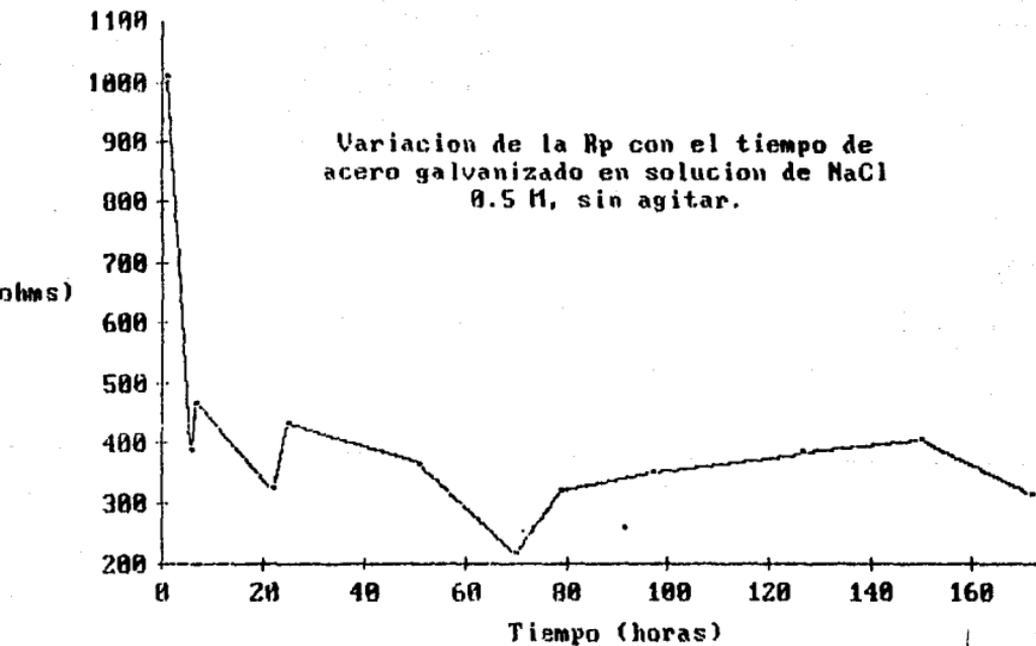
Figura 22



EXPERIMENT TYPE:	TAFEL PLOT
INITIAL E (MV)	-695
FINAL E (MV)	-305
SCAN RATE (MV/S)	15
SCORR. (MV)	-575
AREA (CM <sup>2</sup> )	0
EQUIL. WEIGHT (G)	0
CONCENT. (G/CM <sup>3</sup> )	0
CTC (MIN/DECADE)	0
ATC (MIN/DECADE)	0

Figura 22. Curva de polarización de acero galvanizado dañado seriamente por HCl y sumergido en una solución de NaCl 0.5 M sin agitar.

Figura 23



CAPITULO VI

ANALISIS DE RESULTADOS

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se ha establecido la argumentación se divide en secciones según sea el tipo de ensayo experimentado.

### 6.1. Pruebas de caracterización.

Las normas de control de calidad relacionadas con los conocimientos estadísticos recopilados por las pruebas de campo, constituyen un criterio para aceptación del recubrimiento. Siendo el acero galvanizado un material muy conocido se puede suponer con el dato de 590 g/m<sup>2</sup> una duración de 20 años en un ambiente marino<sup>37</sup> (no en estado de inmersión). El valor de recubrimiento del galvanizado estudiado supone una buena protección en ambientes costeros. En otros caso tal vez no resultaría apropiado, por ejemplo en un suelo oxidante inorgánico resulta suficiente para durar 10 años, mientras que en un suelo inorgánico reductor para durar lo mismo se necesitan 900 g/m<sup>2</sup>.

El ensayo de Preece realizado no es una fuente de información útil ya que 30 inmersiones para cambiar el depósito de Zn por el de Cu sólo es válido en un caso con diferentes espesores. Es imposible con dicha norma establecer la duración del recubrimiento.

### 6.2. Pruebas de pérdida de peso.

Es muy clara la diferencia entre la pérdida de peso del galvanizado en soluciones de amonio en comparación de las soluciones de cloruro de sodio. Se observa una disolución del galvanizado por lo menos 6 veces mayor en cloruro de amonio que en cloruro de sodio; resulta obvio asignar al cloruro de amonio como el medio más agresivo, pero no es posible explicar con base en los ensayos este efecto. La desigualdad es debida al ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, por lo tanto en las ramas catódicas de los ensayos electroquímicos debe estar

contenida la explicación de la discrepancia de los cationes. Es necesario considerar la diferencia entre los iones  $\text{Na}^+$  los iones  $\text{NH}_4^+$ , debida a la electroactividad de éstos últimos, como lo demostraran las reacciones presentadas en apartados siguientes.

### 3. Pruebas electroquímicas.

Lo primero a comentar es la falta de reproducibilidad experimental de las técnicas electroquímicas en el acero galvanizado. Una fuente de error esperada para esos ensayos, es la heterogeneidad de la superficie, esto es debido al proceso de galvanizado, y además a la imposibilidad de preparar la superficie de los electrodos. Todo tratamiento realizable sobre la superficie disminuye el espesor del recubrimiento por lo que no será representativo. Un metal puro como Zinc se puede decapar, lijar, pulir y disolver una capa superficial, con lo anterior se obtiene una clara estructura superficial de grano, lo más homogénea posible. De aquí surge la propuesta para futuras mediciones de disolver una cantidad mínima y coulombimétricamente medida de recubrimiento con la esperanza de mayor reproducibilidad experimental. Otro origen de error puede ser la capa formada de óxido  $\text{ZnO}$ , a pesar del control experimental. Esta capa de óxido, depende su presencia, de la sal disuelta, tiene una morfología y espesor variable, además de una distinta compactibilidad.

Otra circunstancia de imprecisión es la dependencia de la corriente anódica de disolución del Zn con la velocidad de agitación<sup>20</sup> en las pruebas así efectuadas.

Por último la razón de mayor peso es la gran diferencia entre el Zn puro y el galvanizado, en el cual se debe considerar las contiguas zonas aleadas (véase capítulos anteriores). Sin embargo éste punto es el motivo de la investigación.

En las ramas anódicas de los gráficos de Tafel obtenidos se observa un control por activación a valores pequeños de sobrepotencial, en caso de cloruro de amonio se puede especular por la forma de la curva la existencia de dos mecanismos, éste hecho se explicara más adelante. En todos los gráficos de soluciones de sales de sodio se identifica en las ramas anódicas un control por activación, causado por la disolución de zinc, afectando en todos los ensayos el ion  $\text{Cl}^-$ . Este anión tiene una gran capacidad de ser adsorbido específicamente en superficies metálicas, originando con ello una aceleración en la magnitud de la corrientes anódicas, dicha acción no es característica de otros aniones como  $\text{ClO}_4^-$  o  $\text{SO}_4^{--}$ . Luego de éste acontecimiento se forman complejos de zinc y cloruro, los cuales son muy estables. Estas dos acciones del ion  $\text{Cl}^-$  disminuyen la energía de disolución del Zn y en consecuencia aumentan la rapidez de disolución, de aquí que el anion  $\text{Cl}^-$  sea un peligro real para los recubrimientos galvánicos en comparación con otros aniones. Y por si no fuera suficiente lo anterior a este anión se le atribuye una influencia desestabilizadora sobre la protección natural brindada por el óxido. La cinética y mecanismo de disolución de electrodos de Zn es ampliamente conocida. El mecanismo de disolución involucra dos reacciones consecutivas de transferencia de carga con el zinc monovalente adsorbido como intermediario:



Estas ocurren en electrodos de zinc puros en soluciones agitadas y no agitadas. El segundo paso (35) es el determinante en la velocidad. Para el galvanizado estas observaciones no pueden confirmarse por los valores de las pendientes de Tafel obtenidas, pero la forma cualitativa de

control por activación lo muestran los gráficos de las figuras 14,15,16,17,18. En pequeños valores de sobrepotencial las reacciones (34) y (35) pueden controlar la velocidad de disolución de zinc. Sin embargo a mayores valores el control es de naturaleza difusional. Entonces a un sobrepotencial mayor la velocidad neta de disolución es probablemente determinada por la velocidad a la cual las especies cloro-zinc se difunden de la superficie del electrodo. La especie supuestamente producida es  $(ZnCl_4^{2-})$ . Las figuras agitado 15,16,18 muestran la falta de similitud entre agitar y no hacerlo la solución, obteniéndose diferentes valores de pendientes en cada caso. Esa diversidad tal vez se fundamenta en el hecho de que la velocidad de oxidación empieza a ser gradualmente controlada por la difusión de los complejos de cloro-zinc, lo cual es minimizado si se agita; es decir, agitando el efecto de difusión de las especies formadas, e.j.  $(ZnCl_4^{2-})$ , no es determinante, así que el valor de la pendiente de rama anódica será atribuida exclusivamente a la reacción de transferencia de carga del zinc monovalente. Cuando se agita una solución electrolítica dentro de un proceso electroquímico la polarización por activación no sufre alteración, en cambio la polarización por concentración disminuye notablemente.

Las curvas de polarización en soluciones de amonio pueden explicar los resultados obtenidos en las pruebas de pérdida de peso. Véase la figura 19. En la comparación entre las curvas de polarización en soluciones de cloruro de amonio y de sodio es necesario considerar el contenido o la ausencia de  $O_2$ . El control por difusión observado en la ramas catódicas de las curvas de polarización en soluciones de cloruro de sodio no se encontraron en soluciones de cloruro de amonio. En éstas últimas tienen un control por activación, lo cual puede ser explicado con base en los artículos de L. M. Baugh<sup>38, 39</sup>. El autor analiza ese proceso para curvas de polarización de zinc puro en las mismas condiciones experimentales del trabajo desarrollado. La

corriente catódica se incrementa con el sobrepotencial, lo cual sugiere un control por activación de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Las reacciones propuestas por el autor son :



las reacciones anteriores pueden ocurrir en el galvanizado a pesar de las capas aleadas. Se puede entonces establecer que en soluciones de sales de amonio, la doble capa en los potenciales catódicos consiste predominantemente de iones  $\text{NH}_4^+$ , los cuales exhiben electroactividad. El mecanismo tal vez se lleve a cabo por las reacciones (36), (37) y (38), o también hay la posibilidad de las siguientes combinaciones electroquímicas :



Cualquier tendencia en favor de una concentración de estos iones será disminuida como una consecuencia de su electroactividad y podrá ser compensada por migración eléctrica, sumándose ésto al proceso de difusión. Además de lo precedente es verosímil encontrar algún fenómeno de convección producido como resultado del burbujeo de gas hidrógeno en la superficie del electrodo, el cual también contribuye a su concentración de status quo. Por lo tanto la concentración de los iones amonio en la interface puede permanecer efectivamente constante a bajos sobrepotenciales y la reacción de desprendimiento de hidrógeno se controlará por un paso lento de transferencia de carga. Esto

corresponde a una situación donde el agotamiento del equilibrio de la estructura de la doble capa es despreciable como consecuencia del flujo de corriente. En sales de sodio o alguna otra sal no electroactiva, los protones solamente pueden arribar a la superficie por difusión o convección, condición causada por el gran exceso de electrolito soporte, el cual impide de esa manera el transporte por migración. En tales soluciones, bajo las condiciones de un pH neutro o casi neutro, la reacción de reducción de hidrógeno es controlada por difusión, o si la solución contiene  $O_2$ , se enmascara por la reducción de éste último.

Por el modelo expuesto el desprendimiento de hidrógeno en  $NH_4Cl$  es controlado por activación a bajos potenciales y sólo llegará a ser controlado por difusión a altos potenciales. Se observa un efecto de histéresis en curvas de polarización en  $NH_4Cl$ , éso es debido al cambio en la superficie durante la polarización, lo cual puede ser originado por la rápida formación de la herrumbre o la adsorción de intermediarios de disociación del ion  $NH_4^+$ . La situación resultante en la superficie por disociación del ión amonio (reacción (36) o (39)) es la acidificación de ésta, lo que influye en una menor energía de disolución del Zn. La posible formación de productos de corrosión en la superficie del metal durante la polarización en dirección catódica afecta a la rama anódica, pero también lo puede hacer las reacciones de reducción de  $H_2O^+$ . Entonces la aparición de cambios de pendiente en la rama anódica puede ser atribuida a un primer control por activación originado por la disolución del zinc en los productos de las reacciones catódicas, proceso supuesto como poco probable, o un suceso más esperado como la disolución de una capa de Zn "sensibilizado" por las reacciones de hidrógeno. Luego a mayores potenciales se expondrá un control por activación cuyas reacciones serán (34) y (35), después de estos procesos se presentará una corriente de difusión cuyo origen es la frontera del disolvente.

Toda la explicación de los ensayos en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se fundamenta en la disociación del ion  $\text{NH}_4^+$ , a pesar de ser un ácido débil ( $\text{p}K_a = 9.2$ ). Posiblemente la disociación del ion realce la carga negativa en la superficie del electrodo, mientras permanezca el potencial en regiones donde la reducción de hidrógeno acontece.

Las ramas catódicas en las soluciones de  $\text{NaCl}$ , el transporte de los reactivos desde y hacia la superficie, generalmente conocida como transferencia de masa, procede más lentamente que la reacción de transferencia de carga, y así contribuye determinadamente en la rapidez de las reacciones de corrosión. Son 4 los probables fenómenos ocurridos en esas ramas catódicas. El primero será aquél donde la reacción de  $\text{O}_2$  es el mayor proceso catódico. El segundo se cumple cuando la reacción catódica mayor es el desprendimiento de hidrógeno, en el tercero ambas reacciones son importantes, pero por el valor del pH los productos no precipitan en la superficie. Por último en nuestros ensayos ambas reacciones se manifiestan y los productos de corrosión se depositan en la superficie.

La reacción catódica en estas soluciones es esencialmente la reducción de  $\text{O}_2$ , aunque el desprendimiento de hidrógeno controlado por activación<sup>40</sup> también influye. Es difícil medir la contribución de cada proceso y por lo tanto estimar la superioridad de la difusión de  $\text{O}_2$  sobre la reducción de  $\text{H}_2$ . En los ensayos donde la variación del potencial inició en el potencial de reposo y se barrió en sentido anódica y catódico por separado (figura 16B) a un pequeño valor de polarización en sentido catódico se sigue un control por activación atribuido al desprendimiento de hidrógeno, no obstante el pH neutro. Además, la conducta de Tafel<sup>21</sup> no es esperada para el Zn hasta que el potencial de polarización, es renovado del potencial de reposo por lo menos 30mV para el zinc, punto en el cual en la polarización anódica la reacción catódica (e.g. el desprendimiento de hidrógeno) permanece como un 10 por ciento de la reacción

anódica (e.g. la disolución de zinc); por lo que en un sobrepotencial pequeño catódico debe ser la reacción predominante.

Los valores de las mediciones de  $R_p$  se encuentran en un intervalo muy amplio como para poder inferir parámetros de rapidez de corrosión. Véase figura 23. Las mediciones de  $R_p$  no pueden por sí solas explicar su inconsistencia, para ello es necesario conocer el estado de la superficie del galvanizado. Los gráficos de la figura 20 monitorean la superficie durante cinco días de inmersión. A continuación se comentarán las ramas anódicas de estos ensayos, para seguir el estado de la superficie durante ese periodo de tiempo. En el gráfico correspondiente al primer día de inmersión se observa una ligera pasivación de la superficie por la formación de un producto de reacción adherido sobre la superficie; se sabe por observación visual que se trata de un gel. En el mismo gráfico a un mayor valor de potencial, una zona de activación, atribuida a la disolución del zinc probablemente en forma de complejo de cloro-zinc. Con dos días de inmersión ocurre una situación relativamente parecida, pero la transición activo-pasivo no se muestra claramente como en el caso anterior, y además no se observa la zona activa. Con tres días el control parece por activación, con una ligera curvatura debida a una pequeña cantidad de especies residuales sobre la superficie. Comparando los gráficos se deduce la caída por gravedad del producto de corrosión de la superficie, cuando aumenta su cantidad y el peso supera la fuerza de adherencia. Con cuatro días de nuevo el material parece tender a pasivarse, y por último en el quinto día aumenta la tendencia a la pasivación, sin la aparición de ésta. A partir de las ramas anódicas se sabe de la formación de un gel y se observa una pequeña transición activo pasivo sin que exista una pasivación, luego el gel cae por gravedad e inicia una nueva activación menor que la inicial. El material desarrolla el ciclo de formación y caída del gel hasta la disolución total

del zinc. No se puede afirmar con las curvas comentadas que los ciclos de formación y caída se repitan cada tres días, son muchos los factores que influyen en el ciclo, tal vez por ejemplo la agitación o la temperatura. Entonces la resistencia eléctrica de la superficie varía según se formen los productos de corrosión, lo cual es el origen de la dispersión de datos en la medición de Rp.

Sobre la formación del gel existe un estudio Argentino de Grenese y Rosales<sup>41</sup> de 1990, donde con paneles de exposición atmosférica obtienen resultados parecidos a los aquí encontrados. Encuentran que en ambientes marinos el óxido ZnO, y el hidroxiclорuro  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  son los principales componentes del producto de la corrosión. El gel formado se le atribuye ser un hidroxiclорuro, aunque no se determinó su naturaleza. Además comentan que dicha herrumbre en ambientes marinos ofrece una protección pobre en comparación de la formada en atmósferas contaminadas con SO<sub>2</sub>, lo que se explica con los resultados de las curvas de polarización del monitoreo discutado. Los productos de corrosión del zinc formados en medios corrosivos son bastante conocidos en investigaciones de campo. Se ha informado después de dos o tres años<sup>42</sup> de exposición la formación del hidroxiclорuro de zinc con la fórmula  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ , analizado el compuesto por difracción de rayos X. El medio ambiente marino de una probeta sumergida y otra expuesta a la atmósfera es obviamente diferente, pero se supone que con el tiempo la evolución del gel le cambie a formas más estables encontradas en investigaciones de campo.

Las curvas de polarización del galvanizado dañado no se efectuaron con un control experimental estricto, pues en las piezas se evaluó el daño visualmente a diferentes dosis de HCl. Se sugiere para próximas investigaciones que la disolución sea coulombimétricamente medida, para conocer la cantidad de recubrimiento perdido. En la figura 17 se observa una superficie ligeramente dañada, aunque visualmente

no lo aparente, puesto que el gráfico es el mismo que el obtenido con un recubrimiento no dañado. Del hecho anterior se infiere que el recubrimiento tiene un comportamiento constante aunque sea ligeramente dañado.

Lo siguiente a comentar son los casos donde se tiene un deterioro del recubrimiento severo o una completa ausencia de él. Antes de discutir la información de las curvas de polarización es necesario considerar la variación del potencial del acero o del Fe durante el tiempo de inmersión. El potencial del acero<sup>42</sup> durante las primeras horas se acerca a valores más negativos y se estabiliza alrededor de -450 voltios en agua de mar sintética respecto a calomel saturado, dicha estabilización implica la formación de una capa pasiva de productos de reacción. El conocimiento descrito en la parte anterior es relevante, ya que la existencia de una capa de herrumbre puede explicar la histéresis resultante. En el trabajo experimental fueron menos de 15 los minutos esperados para polarizar el electrodo, así que el potencial de inicio no era estable y en la superficie se formaba aún la capa pasivante. Las reacciones lentas acontecidas en el electrodo son adsorción y desadsorción de los productos de reacción. Por la presencia de O<sub>2</sub> disuelto suponemos su reacción de reducción. Al iniciar la prueba y polarizar rápidamente el electrodo la reacción de reducción de oxígeno basicifica el medio durante la polarización y facilita la formación del hidruro ferroso por las reacciones muy conocidas:



Estas (41) y (42) son muy probables, por lo tanto la reacción (43) también. La reacción de competencia con los cloruros en la rama catódica no debe ser muy favorecida. En el acero inicialmente libre de Zn en la rama anódica esperable un control por activación debido a oxidación del Fe, véase figura 21, así que en el material la capa de óxido detectada por la histéresis se rompe con un sobrepotencial muy pequeño. En el caso de la figura 22, que se efectuó con un electrodo seriamente dañado con HCl y hasta lijado, mostrando a simple vista una superficie sin galvanizado, la rama anódica presenta un control de transporte debido a que posiblemente aún permanezca algo de recubrimiento. En este recubrimiento mínimo es difícil especular las reacciones ocurridas sino se conoce su composición, ese acontecimiento no invalida las inferencias originadas de las curvas de polarización de electrodos de acero. De los gráficos figura 22 y figura 21 se reafirma la protección brindada por el Zn. Además las condiciones del material se pueden evaluar realizando curvas estandares de variación del potencial, midiendo la corriente. Según sea la comparación de los gráficos experimentales con las curvas estandares de electrodos de espesor conocido. El registro del potencial durante el tiempo ilustra la presencia de una capa estable, pero no informa de la facilidad del material a repasivarse, ni la resistencia de la película a la ruptura.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

La argumentación se ha dividido en tres fases según el ensayo comentado, las conclusiones seguirán el mismo esquema.

1. Normas de calidad. Si es necesario comparar entre diversos galvanizados por inmersión en caliente para seleccionar el mejor material a utilizar. La aplicación de la norma es útil al fabricante para mejorar sus condiciones de galvanizado, para el usuario provee de una capacidad de elección. Es posible especular el tiempo de duración si se relacionan espesores con datos empíricos obtenidos de investigaciones de campo<sup>27</sup>. Un espesor de 580 g/m<sup>2</sup> es utilizable en ambientes costeros a un 1Km de distancia del mar y en condiciones no drásticas. La norma como no contiene ningún parámetro de corrosión, por lo tanto es incapaz de sugerir formas de control de corrosión.

2. Pérdida de peso. Son una variación de las normas de calidad con la ventaja de la determinación de la rapidez de disolución del recubrimiento. Es bastante recomendable usar cloruro de amonio como medio de exposición del material, pues lo evalúa satisfactoriamente en condiciones drásticas. Su sola aplicación no explica los procesos de corrosión, así que se desconoce el medio de prevención del proceso corrosivo.

3. Técnica electroquímica. Los parámetros de corrosión obtenidos no son experimentalmente reproducibles, sin embargo la complementación con las pruebas de pérdida de peso es satisfactoria. Se reafirma el mayor carácter corrosivo de las soluciones de cloruro de amonio. Surge además la recomendación de usar las curvas de polarización como método de ensayo para valorar la capacidad protectora del recubrimiento. La suposición de una analogía entre el

galvanizado y el Zn es cierta, y permite caracterizar el comportamiento de recubrimiento del galvanizado mediante aplicación de la técnicas electroquímica de extrapolación de Tafel.

Por último, una vez realizada la prueba de pérdida de peso es posible conocer el estado del recubrimiento, en cualquier tiempo, efectuando curvas de polarización en soluciones de NaCl 0.5 M y comparar con gráficos estándares de especímenes sin galvanizado (acero base).

Se debe comparar las curvas de polarización con otras técnicas de medida de la evolución de los sistemas de galvanizado por medio de medidas de la resistencia de polarización lineal y de los potenciales de corrosión.

## APENDICE

APENDICEA. Resumen de norma de la ASTM.

NOM-H-14-1984

## 4.1 Muestreo

4.1.1 Las muestras para la determinación del peso de recubrimiento, deben tomar de acuerdo con lo indicado en la NOM-B-55.

4.1.2 Las probetas pueden ser cuadradas de 57.15 mm ± 0.25 mm

4.1.4 Las probetas pueden ser lavadas con nafta u otro disolvente desengrasante (tricloroetileno), despues con alcohol y por último secarse totalmente.

4.2 Método del ácido clorhídrico-cloruro de antimonio.

4.2.1. a) Solución de cloruro de antimonio. Disolver 20 g de  $Sb_2O_3$  g ó de  $SbCl_3$  en 1000 ml de HCl (densidad 1.19 g/ml).

b) Acido clorhídrico (densidad = 1.19 g/ml).

4.2.2. Procedimiento. Pesar las probetas de acuerdo con el apartado 4.1.2, con una aproximación de 0.01g. Sumergir cada probeta por separado en una solución que contenga 5 ml de la solución de cloruro de antimonio (ver 4.2.1) y 100 ml de HCl y mantener en esa posición hasta que cese el desprendimiento violento de hidrógeno y solamente tengan lugar algunas burbujas. Esto requiere entre 15 y 30 segundos. Se puede usar la misma solución repetidamente sin adiciones nuevas de disolución de cloruro de antimonio, hasta que el tiempo sea extremadamente incomodo. La temperatura de la solución de ataque no debe exceder la temperatura 311°K (38°C). Después del ataque, lavar la probeta, tallando con una escobilla, en una corriente de agua. Sumergirla en agua caliente, escurrir y secar al aire. Pesar de nuevo la probeta con una aproximación de 0.01g.

4.2.3 Cálculos. Cuando el área de la lámina es determinada, calcule el peso del recubrimiento la siguiente manera :

$$C = \frac{(W_1 - W_2)}{A} \cdot K$$

donde :

C = el peso del recubrimiento en g/m<sup>2</sup>.

W<sub>1</sub> = el peso original de la muestra, g.

W<sub>2</sub> = el peso después de la inmersión, g.

A = el área considerando las dos caras, mm<sup>2</sup>.

K = una constante de valor 10<sup>4</sup> mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>.

### 3. Cálculo de la incertidumbre.

La obra consultada fue el libro de análisis químico de R.W Ramette<sup>22</sup>.

El intervalo de incertidumbre es  $M \pm \delta$   $\delta = \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}}$

donde N es el número de valores en el conjunto de datos, S es la desviación estándar para ese conjunto, y el valor de un parámetro t (distribución de Student) que depende del grado de confiabilidad y del número de datos. Las tablas se encuentra en el texto, t fué escogida al 0.95% de confianza.

### C. Cálculo del espesor del recubrimiento.

-Peso del recubrimiento.

Con base a norma ASTM A90-91 se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla siguiente. El área usada para los cálculos es de un valor de 3249 mm<sup>2</sup> considerando una sola cara. La diferencia de pesos después del ataque está simbolizada por  $\theta$ .

Tabla de los valores de peso del recubrimiento.

$\theta = (W_1 - W_p)$ g	Peso g / m <sup>2</sup>
4.0685	1252.2315
3.6685	1129.1167
4.1780	1285.9341
4.0970	1261.0034
4.3440	1337.0268
3.2320	994.7676
3.0165	928.4395

Valor promedio del peso del recubrimiento  $\bar{x} = 1169.7885$  g/m<sup>2</sup> con una desviación estandar de  $S = 155.5940$ , así que con una confiabilidad del 95%  $t = 2.0$

$$s = \frac{147}{\sqrt{7}} = \frac{147}{2.6458} = 55.5590 \text{ g/m}^2$$

Considerando las dos caras tenemos que el peso del recubrimiento doble cara es  $(584.8943 \pm 78.2920)$ g/m<sup>2</sup>.

**D. Cálculo del espesor.**

Con base en la norma ASTM A90-91 el espesor puede ser inferido en el intervalo 65  $\mu\text{m}$  a 86  $\mu\text{m}$ . Suponiendo variación lineal del peso del recubrimiento contra el espesor en ese intervalo es de 80.5  $\mu\text{m}$ .

En la tabla X1.1 de la norma ASTM A90-91 se obtuvieron los valores para este cálculo.

$$m = \frac{\delta y}{\delta x} = \frac{86-65}{610.3-457.9} = 0.1372$$

$$y = mx = (0.1377) * (584.8943) = 80.5$$

E. Pruebas de pérdida de peso.

La información de las pruebas de pérdida de peso se reúne en la siguiente tabla. Se calcula el promedio de las seis pruebas, también se calcula la desviación estandar (S) de las pruebas y el intervalo de confiabilidad del 95%, con el parámetro  $t = 2.5$ . En este intervalo se considera que la incertidumbre en la medición esta determinada por la medición de los pesos de las muestras, aunque en la norma se considera la precisión como no determinada.

Tabla de pérdida de peso.

Número de muestra	Pérdida de peso en gramos Condiciones de la solución			
	NaCl 0.5M O <sub>2</sub>	NaCl 1M	NH <sub>4</sub> Cl 0.5M O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl 1M
1	0.0364	0.0199	0.0447	2.4232
2	0.0200	0.0312	0.0663	2.2604
3	0.0361	0.0240	0.0352	2.4000
4	0.0345	0.0259	0.0465	2.2167
5	0.0568	0.0288	0.0447	2.2506
6	0.0312	0.0247	0.0404	2.2912
promedio	0.0361	0.0258	0.0463	2.3070
S	0.0133	0.0079	0.0106	0.0847
Intervalo 95%	0.0141	0.0041	0.0113	0.0899

Tabla de pérdida de peso con el tiempo

Solución	Conc. M	Area total dos caras cm <sup>2</sup>	Días	Peso g/sfom <sup>2</sup> promedio
NaCl, 0.5	0.5	40	16	205±80
NaCl	1	30	16	195±31
NH <sub>4</sub> Cl, 0.5	0.5	40	16	264±64
NH <sub>4</sub> Cl	1	40	16	13157±512

F. pruebas electroquímicas.

Tabla de corrientes de corrosión por curvas de polarización (Tafel).

Electrodo	electrolito mol/l	RC	$\beta$ ánodo mV/dec	$\beta$ cátodo mV/dec	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$E_{corr}$ mV
Gal.a	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	44	9	0.031	-1091
			40	3	0.014	-1059
			42	5	0.017	-1051
Gal.c	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	44	25	6.5E-3	-1018
			50	31	0.014	-1055
			40	8	0.029	-1079
Gal	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	sí	37	133	0.48	-1000
			34	-41	1.66	-1016
			47	-97	0.47	-997
Zn	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	39	-611	0.46	-1037
			43	1326	0.68	-1041
			47	7748	0.79	-1039
Zn/Fe	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	79	225	7.77	-984
			42	-306	0.38	-1028
			44	-1142	0.29	-1003
Acero	NaCl 0.5, O <sub>2</sub>	no	48	320	0.09	-537
			.	156	3.4E-3	-658
			39	380	0.07	-520
Gal	NH <sub>4</sub> Cl 1M	no	47	19	3.5E-3	-1094
			45	49	1.1E-3	-1081
			99	50	1.4E-3	-1074

## BIBLOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía del capítulo I.

Los resúmenes citados en el capítulo I son enlistados a continuación:

1. C.A. 106 12398y. El artículo es: Gogler, Peter. technology and economy of hot-dip galvanization of steel. Metalloberflaeche 1987, 41(2), 93-4
2. C.A. 109:59146z. El artículo es: Haynie, F.H. ASTM Spec. Tech. Publ. Environmental factors affecting the corrosion of galvanized steel. 1897, 287-9.
3. C.A. 89:218874x. El artículo es: Shaw, T. R. Corrosion map of British Isles. ASTM Spec. Tech. Publ. 1978, 204-15.
4. C.A. 109653p. Artículo: Evans R.M. Assessment of the corrosion resistance of hot dipped galvanized steel after five years. Brit. Steel Corp. 1973.
5. C.A. 6187q. Artículo: Evans R.M. Assessment of the corrosion resistance of hot dipped galvanized steel after five years. U.S Nat. Tech. Inform. Serv. PB Rep. 1973. No. 221321/3. 19pp. Probablemente sea el mismo artículo que el anterior.
6. C.A. 96:108088f. Extracto del artículo: Westerlund, R. Hot dip galvanized 400-kV transmission line towers: investigation of the hot dip galvanized coating during 30 years of exposure. Ed. Proc. -Int. Galvanizing Conf. 1979 (Publ. 1981). 12th, 320-7.
7. C.A. 139437b. Westerlund Rolf. Hot-galvanized power transmission towers after 23 years. Korros. Vtakydd. 1972, 7(4), 39-40.
8. C.A. 87:71726y. Artículo, Bird, C. E. Corrosion behavior of galvanized sheet in relation to variation in coating thickness. Mater. Perform. 1977, 16(4).
9. C.A. 101:41790e. Helwig, L.E. Premature darkening of galvanized roofing sheets- part II. Met. Finish. 1984, 82(5), 61-4.
10. C.A. 89:218876a. Chevassu, G.; Le Bris, J. Case of galvanized steel duct corrosion. Bull. Liaison Lab. Ponts Chaussees 1979, 95, 151-2.
11. C.A. 93499n. Dreulle, N.; Dreulle, P. Relation between environmental pollution and the corrosion of Zn and hot galvanized steel. Metall 1973, 27(4), 626-8.
12. C.A. 69277u. Barton, K.B. Atmospheric corrosion of galvanized steel. Ed. Proc. Conf. Hot Dip Galvanizing, 9th 1970 (Pub 1971), 199-206.
13. C.A. 139210x. El artículo es: Fisher, H. Ignorance does not guard against corrosion. Lacquer system on zinc coated base. Oberflaeche 1972, 12(8), 486,488.
14. C.A. 89:51990x. Aoki, Keio. Durability of protective coatings for power transmission towers. Shikizai Kyokaiishi 1977, 50(10), 567-72.
15. C.A. 105:176574r. Spence, J. W.; Hayne, F.H.; Edney, E.O.; Stiles, D.C. The effects of dry and wet deposition on galvanized steel. Proc.- Electrochem. Mater. 191-4.

16. C.A. 95:154701c. Togawa, Yasuhito; Takahashi, Kyoji et. alt. Kinzoku Hyomen Gijutsu 1981, 32(7), 336-43.
17. C.A. 89:201952y. El artículo japonés: Toi, Junei; et. alt. Corrosion resistance of hop-dip galvanized and electrogalvanized steel wire. R+D, Res. Dev, 1978, 28(2), 29-3.
18. C.A. 109:10008s. Ferrer, C.; Saura, J. J.; Amigo, V. Rev. Iberoam. Corros. Prot. 1987, 18(1), 56-60.
19. C.A. 39811s. Baumann, Karlheinz; Natzschka, Heinz. Life of galvanized steel constructions and possibilities of the additional protection by paintings. Korrosion 1972, (5) .
20. C.A. 89:78330q. Natzschka, Heinz. Protective painting of galvanizing steel. Aus Zentralstelle Korrosionsschutz, 1976.
21. C.A. 13349m. Publicado en Korrosion 1974, 25 Su título es: Corrosion behavior of hop-dip galvanized and spray-zinc steel plates with protected painting or not at the sea water test stand of the Verein Deutscher Eisenhuettenleute in Heligoland.
22. C.A. 139350e. También como el caso anterior publicado en Korrosion 1974. El título, Corrosion behavior of hot-melt galvanized structural steel parts in marine atmosphere and sea water.
23. C.A. 110:177403z. El artículo japonés tiene como título: Relation between corrosion resistance and products of electrogalvanized steel.
24. C.A. 89:134840v. Effects of air pollutants on weathering steel and galvanized steel: chamber study.
25. C.A. 91628t. Behavior of zinc galvanized steel in harmful environment and the protective role of zinc.
26. C.A. 96:108086d. Corrosion of galvanized steel relates to water composition.
27. C.A. 95:65893z. An electrochemical method for the control of resistance to atmospheric corrosion of zinc-base coatings.
28. C.A. 92:30924w. Anodic oxidation of zinc electroplate.
29. C.A. 91:201052f. Study of the effect of zinc on the corrosion behavior of high strength steels.

Bibliografía general.

30. Walter. G. W., Corros. Sci. 15, 47, (1975).
31. Walter. G. W., Corros. Sci. 16, 573, (1975).
32. Walter. G. W., Corros. Sci. 18, 927, (1978).
33. Marco Haro L. E., "Lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente, en un proceso continuo", Tesis UNAM, (1982).
34. EG&G PARC Application Notes. Model 173.
35. M. Dattilo, J. Electrochem. Soc. 132, 2651 (1985).
36. V. Feliu y S. Feliu, "A noniterative method for determining corrosion parameters from a sequence of polarization data" Corrosion NACE 42, 3, 151-156, (1985).
37. Gonzalez Fernandez J.A, "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión", UEI Corrosión y Protección del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid Esp. (1984).
38. L. M. Baugh, Electrochim. Acta 24, 657-667 (1979).
39. L. M. Baugh, Electrochim. Acta, 24, 669-677 (1979).
40. G. Boto and L. F. G. Williams, J. Electroanal. Chem. 77, 1 (1977).
41. Grenese S. L., Rosales B. M. and Fernández A., Proceedings 119, International Corrosion Congress, Vol. 2, Italy (1990).
42. C.A. 81:174813e. Biestek, Tadeuz, Powloki Ochr., 2(2), 24-7, (1974).
43. Belmont Lopez J.M., "Variación del potencial de especímenes de aceros nacionales en agua de mar a diversas velocidades", Tesis UNAM, México, (1985).
44. Evans R. U., "An introduction to metallic corrosion", 2d Edition, London U.K. (1963).
45. R.W. Ramette "Equilibrio y análisis químico", Fondo educativo interamericano, EUA, (1983).
46. Norma Mexicana NOM-H-14, "Recubrimiento zinc -peso del recubrimiento en artículos de acero galvanizado- método de prueba". La norma anterior es la traducción de la norma ASTM de 1986 A 90-91.
47. Norma Mexicana NOM-H-13-1984.
48. J.M.Costa. "Fundamentos de electrodica". Alhambra, España (1981).