



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

(QUÍMICA)–(CORROSIÓN)

**ESTUDIO DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN DEL ACERO DE  
REFUERZO GALVANIZADO POR INMERSIÓN EN CALIENTE Y ZINC  
CON TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA, EN DIFERENTES  
MEDIOS DE EXPOSICIÓN**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

**ARMANDO GARNICA RODRÍGUEZ**

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ, DEPARTAMENTO DE  
INGENIERÍA METALÚRGICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:

DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS, POLO UNIVERSITARIO DE TECNOLOGÍA  
AVANZADA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

DR. TEZOZÓMOC PERÉZ LOPÉZ, CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN,  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CAMPECHE

MÉXICO, CDMX (OCTUBRE) 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Genescá Llongueras Juan.

Secretario: Dr. Pérez López Tezozomoc.

1er. Vocal: Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier.

2do. Vocal: Dr. Orozco Cruz Ricardo.

3er. Vocal: Dra. Espinoza Vázquez Araceli.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Química.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Joa. Rodríguez Gómez', written over a horizontal line.

FIRMA

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca, CVU:167439, otorgada durante la realización de las actividades académicas y de investigación del programa de Posgrado en Ingeniería con el plan de estudios de Doctorado en Ingeniería Química (Corrosión).

Agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por su gran apoyo y conocimientos que me brindó para llevar a cabo esta investigación y sobre todo su gran paciencia para esperar a que este trabajo pudiera llegar a su fin.

Agradezco a los miembros del comité tutor, Dr. Juan Genescá Llongueras, Dr. Tezozómoc Pérez López y Dr. Francisco Javier Rodríguez por las valiosas aportaciones y consejos que hicieron durante todo el desarrollo del presente estudio.

Agradezco a los miembros del jurado, Dra. Araceli Espinoza Vázquez, Dr. Juan Genescá Llongueras, Dr. Tezozómoc Pérez López, Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez y Dr. Ricardo Orozco Cruz por las valiosas contribuciones que hicieron al trabajo final y por el tiempo que dedicaron para revisarlo, aún a pesar de tantas actividades que los ocupan.

Agradezco al Dr. Juan Genescá Llongueras por su enorme apoyo incondicional.

Agradezco al Dr. Rodrigo Montoya López por su invaluable contribución al proyecto, su compañerismo y amistad.

Agradezco a la planta de galvanizado Galvaqro, S.A. de C.V. por el material galvanizado proporcionado para la realización del presente estudio.

## DEDICATORIAS

A mi Esposa Nora,  
mi Hijo Jasón Sacbé,  
mi Madre María Lucia

y mis Perrhijos Huesos y Mísero.

Por compartir su amor y compañía en este viaje llamado vida.

COMPARE YOURSELF TO WHO YOU WERE  
YESTERDAY, NOT TO WHO SOMEONE ELSE  
IS TODAY.

Jordan B. Peterson

# Índice general

<b>1. Objetivos e Hipótesis</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo General . . . . .	1
1.2. Objetivos Particulares . . . . .	1
1.3. Hipótesis . . . . .	2
<b>2. Bases Teóricas</b>	<b>3</b>
2.1. Mecanismos de Corrosión . . . . .	3
2.1.1. Disolución en estado activo . . . . .	4
2.1.2. Transición del estado activo al estado pasivo . . . . .	4
2.1.3. Estado pasivo . . . . .	4
2.2. Técnicas Experimentales . . . . .	6
2.2.1. Potencial de corrosión . . . . .	6
2.2.1.1. El diagrama potencial-pH . . . . .	9
2.2.2. Curvas de polarización . . . . .	13
2.2.2.1. Análisis anódico de curvas de polarización . . . . .	14
2.2.2.1.1. Tipo 1: Corrosión uniforme, control activacional y no formación de película pasivante. . . . .	14
2.2.2.1.2. Tipo 2: Corrosión uniforme, control activacional y formación de película no-pasivante. . . . .	15
2.2.2.1.3. Tipo 3: Control activacional, formación de película pasivante y picaduras: . . . . .	17
2.2.2.1.4. Tipo 4: Pasivación y picaduras: . . . . .	18
2.2.3. Impedancia electroquímica . . . . .	19

2.2.3.1.	Análisis del espectro de impedancia . . . . .	19
2.2.3.2.	Desviaciones de lo ideal . . . . .	30
2.2.3.3.	El significado físico . . . . .	30
2.2.4.	Microscopio electrónico de barrido . . . . .	42
2.2.4.1.	Microanálisis dispersivo en energías de rayos X . . . . .	43
2.3.	Corrosión en Concreto . . . . .	44
2.4.	Galvanizado por Inmersión en Caliente . . . . .	50
2.5.	Recubrimientos de Conversión . . . . .	52
2.5.1.	Ceriatado . . . . .	52
2.5.2.	Fosfatado . . . . .	54
<b>3.</b>	<b>Desarrollo Experimental</b> . . . . .	<b>57</b>
3.1.	Muestras . . . . .	57
3.2.	Soluciones . . . . .	59
3.3.	Equipos . . . . .	60
3.3.1.	Potenciostato . . . . .	60
3.3.2.	Celda electroquímica . . . . .	61
3.3.3.	Microscopio electrónico de barrido . . . . .	61
3.4.	Tratamientos de Fosfatado y Ceriatado . . . . .	62
3.5.	Técnicas Experimentales . . . . .	63
3.5.1.	Potenciales de corrosión . . . . .	63
3.5.2.	Curvas de polarización anódica . . . . .	64
3.5.3.	Espectroscopia de impedancia electroquímica . . . . .	64
3.5.4.	Análisis superficial SEM y EDX . . . . .	64
3.6.	Matriz Experimental . . . . .	65
3.6.1.	Etapa 1: Acero y acero galvanizado . . . . .	65
3.6.2.	Etapa 2: Acero galvanizado y zinc . . . . .	66
3.6.3.	Etapa 3: Zinc . . . . .	66
3.6.4.	Etapa 4: Recubrimientos de conversión . . . . .	67
3.6.5.	Etapa 5: Análisis superficial . . . . .	68

<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>69</b>
4.1. Etapa 1: Acero y Acero Galvanizado	69
4.1.1. Monitoreo $E_{corr}$	69
4.2. Etapa 2: Acero Galvanizado y Zinc	71
4.2.1. Monitoreo $E_{corr}$	71
4.2.2. Polarización anódica	76
4.3. Etapa 3: Zinc	82
4.3.1. Monitoreo $E_{corr}$	82
4.3.2. Polarización anódica	86
4.3.3. Impedancia	90
4.3.3.1. Impedancia durante el monitoreo $E_{corr}$	91
4.3.3.2. Impedancia antes y después del salto en potencial	96
4.3.3.3. Ajuste de los espectros de impedancia	99
4.4. Etapa 4: Recubrimientos de Conversión	101
4.4.1. Monitoreo $(E_{corr})^{Ce}$ y $(E_{corr})^P$	101
4.4.2. Polarización anódica de los recubrimientos de conversión	105
4.4.3. Impedancia de los recubrimientos de conversión	110
4.4.3.1. Ajuste de los espectros de impedancia	112
4.4.4. Impedancia bajo polarización anódica	114
4.4.4.1. Zn	114
4.4.4.1.1. Zn + Sat	114
4.4.4.1.2. Zn + Sat + 3% Cl	118
4.4.4.2. Zn-P	122
4.4.4.2.1. Zn + P + Sat	122
4.4.4.2.2. Zn + P + Sat + 3% Cl	125
4.4.4.3. Zn-Ce	129
4.4.4.3.1. Zn + Ce + Sat	129
4.4.4.3.2. Zn + Ce + Sat + 3% Cl	132
4.5. Etapa 5: Análisis Superficial	136
4.5.1. Fotografías ópticas de Zn	136



4.5.2.	Fotografías ópticas de Zn-P . . . . .	137
4.5.3.	Fotografías ópticas de Zn-Ce . . . . .	137
4.5.4.	Espectros EDX y fotografías SEM de Zn . . . . .	138
4.5.5.	Espectros EDX y fotografías SEM de Zn + Fosfatado . . . . .	142
4.5.6.	Espectros EDX y fotografías SEM de Zn + Ceriado . . . . .	145
<b>5.</b>	<b>Mecanismo de Protección Contra la Corrosión</b>	<b>150</b>
5.1.	Mecanismo de corrosión del Zn . . . . .	151
5.2.	Mecanismo de protección contra la corrosión de Zn con tratamiento de con- versión de ceriado . . . . .	151
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>153</b>
	<b>Bibliografía</b> . . . . .	<b>155</b>

# Índice de figuras

2.1. Curva de polarización esquemática que indica los posibles estados y comportamiento anódico de un metal en solución acuosa [7, 8]. . . . .	5
2.2. Representación esquemática del proceso físico-químico que sucede dentro de una película pasivante de acuerdo al modelo del defecto punto [6]. . . . .	6
2.3. Diagrama E-pH del sistema Zn-H <sub>2</sub> O a 25°C, las líneas punteadas marcan las zonas de estabilidad del H <sub>2</sub> O, $C_{Zn^{2+}} = C_{HZnO_2^-} = C_{ZnO_2^-} = 10^{-6}M$ [18]. . . . .	12
2.4. Diagrama E-pH del sistema Fe-H <sub>2</sub> O a 25°C, las líneas punteadas marcan las zonas de estabilidad del H <sub>2</sub> O, $C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}} = C_{HFeO_2^-} = 10^{-6}M$ [20]. . . . .	12
2.5. Curva experimental de Hierro puro en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M libre de O <sub>2</sub> a 25°C [21]. . . . .	15
2.6. Curva experimental de acero al carbón inmerso en jugo de caña con un pH de 4.99 a 35°C [21].	16
2.7. Curva experimental de acero de rotor de turbina inmerso en un condensado sintético con 2 ppm NaCl, 2 ppm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2ppm NaOH, 5 ppm y pH=9 SiO <sub>2</sub> [21]. . . . .	17
2.8. Curva experimental de hierro a pH=8.8 [21]. . . . .	18
2.9. Circuito equivalente de un sistema simple de corrosión . . . . .	20
2.10. Circuito equivalente de un electrodo bajo corrosión y gráfica del plano complejo . . . . .	20
2.11. Plano complejo del espectro de impedancia de una celda dummy [24]. . . . .	23
2.12. Determinación de los elementos del circuito de acuerdo a las Ecuaciones 2.20 y 2.21 para la celda Dummy de la Figura 2.11 [24]. . . . .	24
2.13. Dependencia de la frecuencia de $Z' = R_S$ and $1/C_S = \omega Z''$ (datos de la Figura 2.11) [24]. . .	25
2.14. Dependencia de la frecuencia de $ Z $ y ángulo de fase $\delta$ (datos de la Figura 2.11) [24]. . . . .	26
2.15. Efecto de aumentar $R_\Omega$ sobre la dependencia de la frecuencia de $ Z $ (Figura 2.15a) y ángulo de fase $\delta$ (Figura 2.15b, datos de la Figura 2.11). . . . .	28
2.16. Plano complejo de la celda Dummy mostrada 2.11. . . . .	29
2.17. Diagrama de Bode de la Figura 2.16 mostrando la contribución de la combinación en paralelo de resistor y capacitor [24]. . . . .	29
2.18. Diagrama de impedancia experimental para hierro, en una solución aireada 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 1N HCl después de 7 horas [24]. . . . .	31

2.19. Análisis de los datos para el circuito equivalente que se muestra en la Figura 2.19a. $C_{dl} = 25 \mu F$ , $C = 50 \mu F$ , $R_1 = 100 \Omega$ , $R_2 = 200 \Omega$ , $R_3 = 100 \Omega$ , $L = 100 H$ . a) Asumiendo dispersión en la frecuencia. b) Asumiendo la presencia de más de una constante de tiempo y loop capacitivo [24]. . . . .	32
2.20. Circuito equivalente para a) $C_\phi$ y la resistencia asociada $R_\phi$ y b) para una interfase que incluye estos elementos. . . . .	35
2.21. Diagrama de Bode para el circuito mostrado en la Figura 2.20. Los valores para el cálculo de la curva son: $R_S = 10 \Omega$ , $R_\phi = 10^3 \Omega$ , $C_{dl} = 5 \mu F$ , y $C_\phi = 500 \mu F$ . . . . .	36
2.22. Representación del perfil de concentración en la interfase antes y al final de la aplicación de un pulso de potencial de señal cuadrada. . . . .	38
2.23. $Z_W$ para a) en notación implícita b) en la notación propuesta explícita c) incorporada en un circuito equivalente representado la interfase en la forma implícita d) incorporada en el circuito equivalente representando la interfase, de acuerdo al análisis presentado. . . . .	42
2.24. Microscopio Electrónico de Barrido [28] . . . . .	44
2.25. Análisis EDX de sulfato de estroncio que rodea una partícula de plomo presente en un recubrimiento electrolítico de zinc. [29] . . . . .	45
2.26. Concentración de $Ca^{2+}$ en solución saturada de $Ca(OH)_2$ en función del pH. . . . .	48
2.27. Grieta, fracturas y desprendimientos en una estructura de concreto [30]. . . . .	49
2.28. Sección transversal de un recubrimiento de galvanizado, mostrando las varias capas de aleación Zn-Fe [30]. . . . .	52
2.29. Diagrama E-pH para el sistema Ce-H <sub>2</sub> O a 25°C y 1 atm de presión [38]. . . . .	55
3.1. Placas de acero galvanizado en caliente proporcionadas por Galvaqro S.A. de S.V . . . . .	58
3.2. Varillas de acero galvanizado en caliente proporcionadas por Galvaqro S.A. de S.V. . . . .	59
3.3. Potenciostato Biologic SP-300 . . . . .	60
3.4. Celda Electroquímica. . . . .	61
3.5. Microscopio SEM JEOL JSM-5900 . . . . .	62
3.6. Tratamiento de conversión a base de Ce . . . . .	63
4.1. Potenciales $E_{corr}$ medidos de varillas de refuerzo de Acero Negro, Acero Decapado y Acero Galvanizado en; a) solución saturada de $Ca(OH)_2$ y b) solución saturada de $Ca(OH)_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	70
4.2. Diagramas E-pH a 25°C, a) diagrama del sistema Fe-H <sub>2</sub> O mostrando los rangos del potencial medido de las muestras de acero decapado y acero en negro en el pH de saturación con $Ca(OH)_2$ , b) diagrama del sistema Zn-H <sub>2</sub> O mostrando el rango de potenciales medidos de las muestras de acero galvanizado en el pH $\approx$ 12.43 de saturación con $Ca(OH)_2$ [47, 49]. . . . .	71

4.3. Potenciales $E_{corr}$ medidos en; a) varillas de acero galvanizadas, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y b) varillas de acero galvanizadas, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros. . . . .	72
4.4. Potenciales $E_{corr}$ medidos en; a) placas de zinc, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y b) placas de zinc, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros. . . . .	74
4.5. Potenciales $E_{corr}$ medidos en; a) varillas de refuerzo de acero galvanizado y b) placas de zinc, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . . . . .	75
4.6. Potenciales $E_{corr}$ medidos en; a) varillas de refuerzo de acero galvanizado y b) placas de zinc, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	75
4.7. Diagrama E-pH a 25°C del sistema Zn-H <sub>2</sub> O mostrando el valor aproximado de $E_{corr} \approx 1.4\text{V}$ medido después 3.5 horas de inmersión en las dos soluciones de prueba, de las muestras de acero galvanizado y zinc, en el $\text{pH} \approx 12.431$ de saturación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [49, 47]. . . . .	76
4.8. Curvas de polarización anódica $E$ vs. $\log i$ de placas de acero galvanizado, medidas en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	77
4.9. Curvas de polarización anódica $E$ vs. $\log i$ de placas de zinc, medidas en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	78
4.10. Curvas de polarización anódica $E$ vs. $\log i$ de placas de acero galvanizado y placas de zinc medidas en: a) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y b) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro, mostrando zonas de similitud entre las curvas . . . . .	80
4.11. Valores de potencial característicos obtenidos de las curvas de polarización de placas de acero galvanizado y placas de zinc en las dos soluciones de prueba, a) valores de $E_{corr}$ en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) valores de $E_{corr}$ en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros, c) valores de $E_{pic}$ en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros. . . . .	81
4.12. Valores logarítmicos de densidad de corriente característicos obtenidos de las curvas de polarización de placas de acero galvanizado y placas de zinc en las dos soluciones de prueba, a) valores de $i_{crit}$ en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) valores de $i_{crit}$ en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros, c) valores de $i_{pass}$ en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , d) valores de $i_{pass}$ en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros. . . . .	81
4.13. Potenciales $E_{corr}$ medidos de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de Cl. . . . .	83
4.14. Rapidez de cambio de potencial $r_{corr}$ de zinc en: a) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y b) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de Cl . . . . .	85
4.15. Diagrama de equilibrio químico de la fracción de compuestos de zinc en función del pH [66]. . . . .	85
4.16. Tendencia sobre qué tipo de reacción controla el proceso de corrosión del zinc en función del $E_{corr}$ , $i_{corr}$ y pH en medio acuoso [66]. . . . .	86

4.17. Curvas de polarización anódica $E$ vs $\log i$ de zinc a diferentes valores $\nu$ de barrido de potencial en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . . . . .	88
4.18. Curvas de polarización anódica $E$ vs $\log i$ de zinc a diferentes valores $\nu$ de barrido de potencial en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	89
4.19. Curvas de polarización anódica $i$ vs $E$ de zinc a diferentes valores $\nu$ de barrido de potencial en: a) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y b) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	90
4.20. Diagramas de impedancia durante el monitoreo $E_{corr}$ de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes tiempos, antes y después del salto en potencial, a) $E_{corr}$ vs tiempo, series: b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) diagramas Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	93
4.21. Diagramas de impedancia durante el monitoreo $E_{corr}$ de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro a diferentes tiempos, antes y después del salto en potencial, a) $E_{corr}$ vs tiempo, series: b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) diagramas Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	94
4.22. Espectros de impedancia de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro, a) Nyquist, b) Bode $ Z $ y c) Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	97
4.23. Espectros de impedancia de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro después del salto en potencial, a) Nyquist, b) Bode $ Z $ y c) Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	98
4.24. Modelos de superficie de Zn en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y circuitos equivalentes, a) superficie desnuda, b) superficie con película pasivante no porosa y c) superficie con película pasivante porosa. . . . .	99
4.25. Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a) antes del salto en potencial, b) después del salto en potencial. . . . .	100
4.26. Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro, a) antes del salto en potencial, b) después del salto en potencial. . . . .	101
4.27. Potenciales $E_{corr}$ medidos de zinc con tratamiento de conversión a base de cerio en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de Cl. . . . .	102
4.28. Potenciales $E_{corr}$ medidos de zinc con tratamiento de conversión a base de fósforo en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de Cl. . . . .	103
4.29. Potenciales $E_{corr}$ medidos de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . . . . .	104
4.30. Potenciales $E_{corr}$ medidos de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de Cl. . . . .	105

4.31. Curvas de polarización anódica $E$ vs $\log i$ de zinc con tratamiento de conversión a base de cerio, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	106
4.32. Curvas de polarización anódica $E$ vs $\log i$ de zinc con tratamiento de conversión a base de fósforo, en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	107
4.33. Curvas de polarización anódica $E$ vs $\log i$ de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . . . . .	108
4.34. Curvas de polarización anódica $E$ vs $\log i$ de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	109
4.35. Espectros de impedancia de zinc con ceriado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro, a) Nyquist, b) Bode $ Z $ y c) Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	110
4.36. Espectros de impedancia de zinc con fosfatado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro, a) Nyquist, b) Bode $ Z $ y c) Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	111
4.37. Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc con ceriado en; a) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros. . . . .	113
4.38. Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc con fosfatado en; a) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros. . . . .	114
4.39. Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) diagramas Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	115
4.40. Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros, series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) diagramas Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	119
4.41. Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con fosfatado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) diagramas Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	123
4.42. Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con fosfatado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros, series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	126
4.43. Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con ceriado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) diagramas Bode ángulo de fase $\vartheta$ . . . . .	131

4.44. Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con ceriado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros, series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode $ Z $ y d) diagramas Bode ángulo de fase $\theta$ . . . . .	134
4.45. Fotografías de placas de zinc, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	136
4.46. Fotografías de placas de zinc con fosfatado, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	137
4.47. Fotografías de placas de zinc con ceriado, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	138
4.48. Espectros EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro. . . . .	139
4.49. Gráficas comparativas de los resultados SEMQuant <sup>a</sup> de placas de zinc antes y después de inmersión en las soluciones de prueba, a) % de zinc, b) % de calcio y c) % de oxígeno. Zn=Placa testigo, Sat= inmersión en solución saturada, Sat+3%Cl=inmersión en solución saturada más cloruros. . . . .	141
4.50. Espectros EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc con fosfatado, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de iones cloruro.	143
4.51. Gráficas comparativas de los resultados SEMQuant <sup>a</sup> de placas de zinc con fosfatado antes y después de inmersión en las soluciones de prueba, a) % de zinc, b) % de calcio, c) % de oxígeno, d) % de fósforo y e) % de cloro. Zn+P=Placa testigo, Sat= inmersión en solución saturada, Sat+3%Cl=inmersión en solución saturada más cloruros. . . . .	144
4.52. EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc con ceriado, a) placa antes de inmersión, b) y c), placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , medición 1 y 2 respectivamente. . . . .	146
4.53. Espectros EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc con ceriado después de 24 horas de inmersión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ más 3% de cloruros, a), b) y c), mediciones 1, 2 y 3 respectivamente. . . . .	147
4.54. Gráficas comparativas de los resultados SEMQuant <sup>a</sup> de placas de zinc con ceriado antes y después de inmersión en las soluciones de prueba, a) % de zinc, b) % de calcio, c) % de oxígeno y d) % de cerio. Zn+Ce=Placa testigo, Sat= inmersión en solución saturada, Sat+3%Cl=inmersión en solución saturada más cloruros. . . . .	149

5.1. Esquema del mecanismo de protección del Zn contra la corrosión por el tratamiento de conversión a base de cerio, bajo inmersión en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y presencia de cloruros. (A) Zn sin tratamiento de conversión, (B) Zn con tratamiento de conversión de cerio. 152



# Índice de tablas

2.1. Parámetros característicos para el diagrama de Bode [24]. . . . .	27
2.2. Composición típica de la solución poro del cemento (1 parte de cemento en 3 partes de agua). . . . .	47
2.3. Valores de potencial de acero galvanizado en el interior de vigas de concreto bajo ensayos acelerados [30]. . . . .	50
3.1. Composición de las placas de Zn. . . . .	58
3.2. Soluciones de prueba. . . . .	59
3.3. Soluciones para los tratamientos de conversión. . . . .	60
3.4. Tratamientos de conversión de fosfatado y ceriado. . . . .	62
3.5. Matriz experimental para el acero y acero galvanizado. . . . .	65
3.6. Matriz experimental para el acero galvanizado y zinc. . . . .	66
3.7. Matriz experimental para el zinc. . . . .	66
3.8. Matriz experimental para los recubrimientos de conversión. . . . .	67
3.9. Matriz experimental para el análisis superficial. . . . .	68
4.1. Valores de potencial y corriente característicos obtenidos de las curvas de polarización de placas de acero galvanizado y placas de zinc en las dos soluciones de prueba. . . . .	79
4.2. Ajuste de los datos experimentales de las placas de Zn en las dos soluciones de prueba, antes y después del salto en potencial. . . . .	100
4.3. Ajuste de los datos experimentales de las placas de Zn con recubrimiento de conversión en las dos soluciones de prueba. . . . .	113
4.4. Resultados cuantitativos de Zn correspondientes a los espectros EDX de la Figura 4.48. . . . .	140
4.5. Resultados SEMQuant de Zn con tratamiento de conversión química a base de fosfato correspondientes a la Figura 4.50. . . . .	144
4.6. Resultados SEMQuant de Zn con tratamiento de conversión química a base de cerio correspondientes a la Figura 4.52. . . . .	148
4.7. Resultados SEMQuant <sup>a</sup> de Zn con tratamiento de conversión química a base de cerio correspondientes a la Figura 4.53. . . . .	148

# Resumen

En el presente trabajo se estudia el fenómeno de corrosión del Acero Galvanizado por inmersión en caliente, zinc y zinc con tratamientos de conversión química de ceriado y fosfatado, bajo inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con 3% de cloruros, para proponer un mecanismo de protección contra la corrosión que brinda el tratamiento de conversión química a base de sales de cerio  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . El Zn es uno de los metales más extensamente usados y su aplicación industrial más importante es la protección de estructuras de acero contra la corrosión. Y el Galvanizado es un recubrimiento de zinc usado para proteger el refuerzo de acero embebido en concreto. Al día de hoy diferentes investigadores reportan diferentes resultados debido a la gran variedad de factores involucrados, por lo que, un entendimiento de los mecanismos básicos que gobiernan el proceso de corrosión es necesario. Se caracterizaron electroquímicamente los sistemas Acero Galvanizado, zinc puro, zinc con tratamiento de fosfatado y zinc con tratamiento de ceriado, todos bajo inmersión en una solución saturada de hidróxido de calcio con y sin la presencia de cloruros simulando la solución poro del concreto. El comportamiento frente a la corrosión de los materiales se investigó mediante las técnicas electroquímicas de Monitoreo del Potencial de Corrosión, Curvas de Polarización Anódicas, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Caracterización Superficial por Microscopía electrónica de barrido SEM-EDX. Los resultados experimentales mostraron que el Acero Galvanizado y el zinc puro tienen un comportamiento electroquímico similar en las dos soluciones de prueba. El zinc presentó un salto repentino de potencial de corrosión desde valores de estado activación hasta el estado pasivo, donde, la presencia de cloruros aumenta la rapidez de cambio del potencial hasta 10 veces al inicio de la pasivación del zinc, produciendo una película pasivante porosa compuesta principalmente de hidroxizincato de calcio y que tiene un menor efecto protector que la película no porosa formada sin la presencia de cloruros. El tratamiento de fosfatado mostró la mayor estabilidad de la película pasivante, pero en presencia de cloruros supera el potencial límite de picaduras por cloruros. El zinc con tratamiento de conversión a base de cerio tuvo un menor

aumento del potencial y una película pasivante menos estable frente al zinc con tratamiento de fosfatado, pero sin alcanzar el potencial límite de picaduras. Se propone que el principal mecanismo de protección proporcionado por el tratamiento de conversión a base de cerio es la producción de una película pasivante resistente a los cambios de potencial con el tiempo, es decir, evita alcanzar y superar el potencial límite de picaduras por cloruros.

# Capítulo 1

## Objetivos e Hipótesis

### 1.1. Objetivo General

Establecer el mecanismo de protección contra la corrosión que brinda el tratamiento de conversión a base de cerio al acero de refuerzo galvanizado en caliente embebido en concreto, al determinar la influencia del tratamiento de conversión sobre el fenómeno de corrosión.

### 1.2. Objetivos Particulares

- Caracterizar electroquímicamente los sistemas de Acero Galvanizado, zinc y zinc con tratamiento de conversión a base de cerio y a base de fosfato, simulando condiciones de inmersión en solución poro con y sin cloruros.
- Identificar las posibles etapas del proceso de inhibición de la corrosión del zinc con tratamiento de conversión química a base de cerio y a base de fosfato bajo inmersión en solución poro con y sin la presencia de cloruros.
- Proponer un mecanismo de corrosión bajo el cual los tratamientos de conversión química a base de sales de cerio inhiben la corrosión del zinc bajo inmersión en solución poro en presencia de cloruros.

## 1.3. Hipótesis

Los tratamientos de conversión química a base de sales de cerio retardarán la corrosión del galvanizado a través de proporcionar una superficie con características electroquímicas más uniformes y estables en comparación con el tratamiento a base de fosfato, en consecuencia, promoverán en forma eficiente el desempeño contra la corrosión del sistema acero-recubrimiento-concreto simulando las condiciones de exposición a la solución poro.

# Capítulo 2

## Bases Teóricas

### 2.1. Mecanismos de Corrosión

En general un mecanismo de corrosión es cómo se comporta un material metálico frente a su medio ambiente, es decir, la forma en que reacciona cuando entra en contacto con el ambiente [1]. La reacción del material metálico es un proceso atómico, molecular o de transporte iónico que tiene lugar en la interfase del material [2]. Estos procesos en general involucran más de un paso y el mayor interés está dirigido hacia el paso más lento que controla la rapidez de reacción. Las reacciones de corrosión se pueden describir por dos tipos de mecanismos; en el primer mecanismo no se involucra una corriente eléctrica, cuando el material metálico entra en contacto con sustancias no conductoras de corriente eléctrica, en el segundo mecanismo, en donde se involucra el paso de una corriente eléctrica, se presenta si el metal entra en contacto con un electrólito o sustancia que contiene iones y conduce la electricidad [1]. Adicionalmente, se tienen los fenómenos de corrosión; son aquellos que provocan cambios en cualquier parte del sistema bajo corrosión [3], cualquier fenómeno de corrosión se le puede clasificar como corrosión uniforme o corrosión localizada [1]. En el presente estudio se tiene principalmente el segundo tipo de mecanismo, por lo tanto, nos enfocaremos principalmente al caso de un metal sumergido en un electrólito.

### 2.1.1. Disolución en estado activo

La corrosión en estado activo se presenta mediante la transferencia directa, en uno o varios pasos, de iones metálicos desde el electrodo metálico hacia el electrólito que lo rodea. La corriente de un electrodo metálico en estado activo tiende a aumentar cuando el potencial del electrodo se mueve hacia valores más positivos, manteniendo las demás condiciones constantes [4], como se muestra en la Figura 2.1.

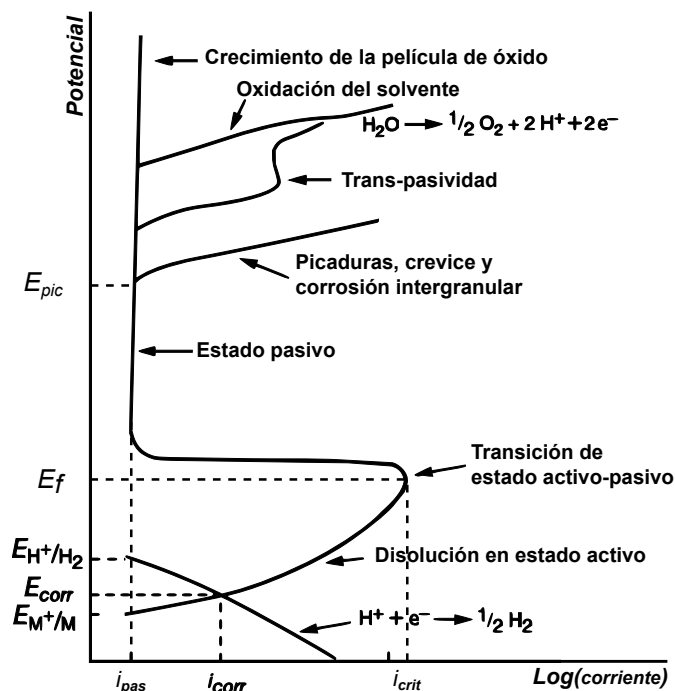
### 2.1.2. Transición del estado activo al estado pasivo

Al proceso de transición del estado activo al estado pasivo debido a la formación de una película pasivante se le llama Pasivación [5]. La repentina transición de una interfase metal-solución desde la zona de activación hasta un estado pasivo es un fenómeno de interés científico y tecnológico, Figura 2.1. Esta transición ha sido atribuida a la formación tanto de una monocapa de oxígeno adsorbido sobre la superficie o el cubrimiento de la superficie por una película tridimensional de productos de corrosión [6]. En cada caso, el metal está escudado del ambiente acuoso y la corriente cae rápidamente hasta un valor mínimo determinado por el movimiento de iones o vacancias a través de la película [6].

### 2.1.3. Estado pasivo

El estado pasivo se caracteriza por una película pasivante continua y adherida a la superficie metálica, de productos de corrosión insolubles, que evita el contacto directo entre la fase metálica y el electrolito. En la corrosión en estado pasivo se presenta la transferencia de iones metálicos a través de la película pasivante y/o el crecimiento de la película pasivante. Un metal bajo corrosión en estado pasivo es considerado un metal pasivo [4], Figura 2.1.

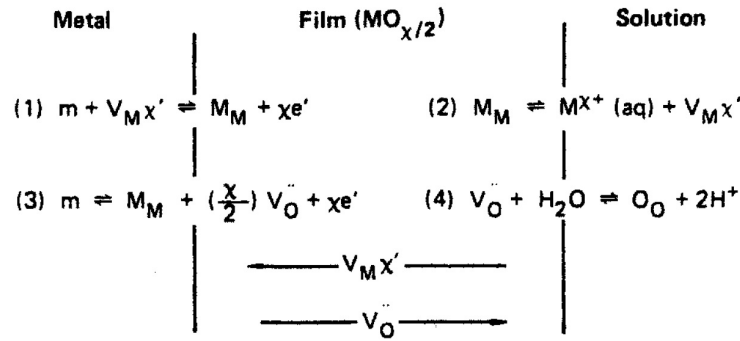
El fenómeno de pasivación es muy importante para el estudio de la corrosión, ya que se tienen valores bajos en la rapidez de corrosión para la mayoría de los metales y aleaciones utilizadas en la ingeniería. Para comprender este fenómeno se puede delinear el proceso que se presenta en la interfase película-solución y el que se presenta dentro de la película pasivante Figura 2.2. En el primer caso, el proceso es esencialmente un fenómeno de intercambio iónico y la posibilidad de transporte en la fase líquida, en tanto el segundo proceso sólo se presen-



**Figura 2.1:** Curva de polarización esquemática que indica los posibles estados y comportamiento anódico de un metal en solución acuosa [7, 8].

ta transporte. Se tiene el movimiento de especies cargadas dentro de la película (vacancias anódicas y vacancias catódicas), pero bajo la influencia de gradientes tanto de concentración como de potencial, con los efectos eléctricos dominantes, principalmente en el caso de películas delgadas. En consecuencia, cualquier análisis debe considerar la electromigración y el transporte difusional [6]. En la Figura 2.2,  $m$  = átomo metálico,  $M_M$  = catión metálico en sitio catódico,  $O_O$  = ion de oxígeno en sitio anódico,  $V_M^{X'}$  = vacancia catódica,  $V_{\dot{O}}$  = vacancia anódica. Durante el crecimiento de la película, las vacancias anódicas son producidas en la interfase película-solución las cuales son consumidas en la interfase metal-película. De igual manera, vacancias anódicas se forman en la interfase metal-película, pero son consumidas en la interfase película-solución. En consecuencia, se producen los flujos de vacancias anódicas y catódicas en las direcciones indicadas.





**Figura 2.2:** Representación esquemática del proceso físico-químico que sucede dentro de una película pasivante de acuerdo al modelo del defecto punto [6].

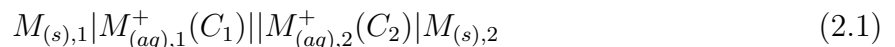
## 2.2. Técnicas Experimentales

La respuesta electroquímica del proceso de corrosión se estudia con las técnicas electroquímicas de corriente directa (dc) y/o de corriente alterna (ac) [9]. Estas técnicas se dividen en [10, 11, 12]:

- Aproximación de bajo campo o bajo sobrepotencial,  $\eta$ .
  - Monitoreo del Potencial de Corrosión,  $E_{corr}$ .
  - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
- Aproximación de alto campo o alto sobrepotencial,  $\eta$ .
  - Curvas de Polarización.

### 2.2.1. Potencial de corrosión

En estudios de corrosión en general se miden los eventos sobre la superficie de una sola interface o electrodo, pero experimentalmente no es posible tener un electrodo aislado para su estudio, en lugar de, se tienen colecciones de interfaces llamadas *celdas electroquímicas* [12]. Una celda electroquímica puede definirse como dos electrodos separados por al menos un electrólito, representada por el siguiente diagrama [13].



En una celda electroquímica en equilibrio no hay paso de corriente, debido a que los electrodos no están en contacto eléctrico y, por lo tanto, se puede medir una diferencia de potencial entre los electrodos. Esta diferencia de potencial o potencial de celda o potencial (en volts [V]), se mide en su forma más simple con un voltímetro de alta impedancia. El potencial de celda (a circuito abierto) es un valor reversible de equilibrio y se puede suponer que el grado de reacción es mínimo de modo que las actividades en el sistema permanecen constantes y el potencial de celda también se mantiene constante. Bajo estas condiciones la mayor parte de la energía química se convierte en energía eléctrica y el máximo trabajo que se puede obtener de la celda  $\Delta G$  se relaciona con el potencial  $E$  como sigue:

$$|\Delta G| = nF|E| \quad (2.2)$$

donde  $n$  es el número estequiométrico positivo igual al número de electrones transferidos en la reacción electroquímica y  $F$  es el producto de la constante de Avogadro y el valor de la carga elemental del protón con unidades de  $C/mol$  [14]. Pero, un cambio en la energía tiene un signo asociado con la dirección de la reacción de celda. Se puede cambiar el signo al invertir la dirección de la reacción, debido a que el sistema se comporta de manera reversible, sólo un cambio infinitesimal en el potencial de celda es requerido para invertir la dirección de la reacción, por lo tanto,  $E$  permanece esencialmente constante e independiente de la dirección de la reacción (reversible). Para poder relacionar el  $\Delta G$  que depende de la dirección de la reacción con el potencial  $E$  prácticamente constante, se establece la convención termodinámica siguiente: El cambio normal de energía libre de Gibbs del proceso de reducción es  $\Delta G_{red}^o = -nFE_{M^{Z+},M}^o$ , y el proceso inverso, el de oxidación es  $\Delta G_{ox}^o = -nFE_{M,M^{Z+}}^o$ , donde  $E_{M,M^{Z+}}^o$  representa un potencial de oxidación normal. El subíndice hace referencia a la oxidación  $M \rightleftharpoons M^{Z+}$ . Y se tiene que  $\Delta G_{red}^o = -\Delta G_{ox}^o$ . Entonces, los potenciales de oxidación tienen la misma magnitud, pero de signo contrario a los correspondientes potenciales de reducción [15]. De lo anterior se establece que el Potencial de Electrodo,  $E$ , es la fuerza electromotriz de una celda (Ecuación 2.1) en la cual el electrodo a la izquierda es un electrodo estándar de hidrógeno y a la derecha el electrodo bajo estudio [5]. Y la fuerza electromotriz de una celda es el potencial definido

como:

$$E_{rxn}^{\circ} = -\frac{\Delta G_{rxn}^{\circ}}{nF} \quad (2.3a)$$

$$E_{rxn} = E_{rxn}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.3b)$$

$$E_{rxn}^{\circ} = E_{derecha}^{\circ} - E_{izquierda}^{\circ} \quad (2.3c)$$

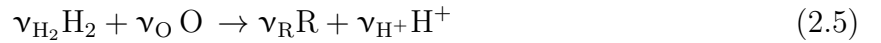
$$E_{rxn} = E_{derecha} - E_{izquierda} \quad (2.3d)$$

donde,  $\Delta G_{rxn}^{\circ}$  es la energía estándar libre de Gibbs de la reacción de celda en la dirección en la cual la reducción se presenta sobre el electrodo de la derecha, en el diagrama que representa la celda,  $K$  es la constante de equilibrio para la reacción,  $n$ , el número de carga,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura termodinámica. Bajo las condiciones del sistema, el estado más probable del sistema estará definido por el valor de potencial más negativo, hacia el cual se desplazará de manera espontánea.

Considerando una celda en la cual la reacción de corrosión sobre el electrodo del lado derecho es:



donde  $\nu_O$  y  $\nu_R$  son los coeficientes estequiométricos, entonces la reacción de celda con un electrodo de referencia estándar de hidrógeno es:



El potencial corrosión o potencial de la celda de corrosión es:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R^{\nu_R} \cdot a_{H^+}^{\nu_{H^+}}}{a_O^{\nu_O} \cdot a_{H_2}^{\nu_{H_2}}} \quad (2.6a)$$

$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_R^{\nu_R} [R]^{\nu_R} \cdot \gamma_{H^+}^{\nu_{H^+}} [H^+]^{\nu_{H^+}}}{\gamma_O^{\nu_O} [O]^{\nu_O} \cdot \gamma_{H_2}^{\nu_{H_2}} [H_2]^{\nu_{H_2}}} \quad (2.6b)$$

$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_R^{\nu_R} \cdot \gamma_{H^+}^{\nu_{H^+}} \cdot [R]^{\nu_R} \cdot [H^+]^{\nu_{H^+}}}{\gamma_O^{\nu_O} \cdot \gamma_{H_2}^{\nu_{H_2}} \cdot [O]^{\nu_O} \cdot [H_2]^{\nu_{H_2}}} \quad (2.6c)$$

$$E_{O/R} = \left( E_{O/R}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_R^{\nu_R} \cdot \gamma_{H^+}^{\nu_{H^+}}}{\gamma_O^{\nu_O} \cdot \gamma_{H_2}^{\nu_{H_2}}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]^{\nu_R} \cdot [H^+]^{\nu_{H^+}}}{[O]^{\nu_O} \cdot [H_2]^{\nu_{H_2}}} \quad (2.6d)$$

$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]^{\nu_R} \cdot [H^+]^{\nu_{H^+}}}{[O]^{\nu_O} \cdot [H_2]^{\nu_{H_2}}} \quad (2.6e)$$

donde  $E^{o'}$  llamado potencial formal [12, 5], es el potencial de celda medido de la reacción cuando las especies reaccionantes O y R están presentes en concentraciones tales que  $[R]^{\nu_R}/[O]^{\nu_O} = 1$ .

La medición electroquímica del  $E_{corr}$ , es el parámetro termodinámico más importante en cualquier estudio de corrosión, que bajo las condiciones particulares, indicará el estado más probable del sistema, proporcionando información sobre [16]:

- Determinar si un sistema bajo corrosión se encuentra en un estado activo o pasivo.
- Información sobre el potencial de corrosión como el punto de inicio para la aplicación de técnicas electroquímicas para la medición de parámetros termodinámicos y cinéticos.
- Determinar la distribución del potencial sobre una superficie bajo corrosión.
- Información para el monitoreo de la corrosión en planta o campo.
- Información para el control del potencial de protección durante la aplicación de protección electroquímica.

#### 2.2.1.1. El diagrama potencial–pH

Los diagramas de E–pH o de Pourbaix son útiles para indicar las condiciones de potencial y pH bajo las cuales un producto es termodinámicamente estable. Los valores en un diagrama de E–pH se refieren a la solución en la vecindad del electrodo. La termodinámica define una necesaria y vital precondition para la corrosión; ésta determina la dirección en la cual la reacción en general se desplazará. Pero la determinación de la velocidad y control de un sistema bajo corrosión surge sólo de un estudio de cinética de la corrosión.

Los diagramas de Pourbaix se construyen a partir de establecer la ecuación del potencial de las posibles reacciones, de acuerdo con la Ecuación 2.6e, en función de las especies iónicas presentes y el pH. Los diagramas presentan zonas limitadas por varias líneas en donde compuestos químicos o especies iónicas son termodinámicamente estables. En un diagrama de E–pH, se tienen tres posibles tipos de líneas rectas [8, 17, 18]:

- Líneas horizontales, reacciones que solamente son función del potencial de electrodo.

- Líneas verticales, son reacciones sólo dependientes del pH.
- Líneas inclinadas, las cuales son reacciones que dependen tanto del potencial del electrodo como del pH.

Ejemplos de estos tipos de líneas para el sistema  $H_2O$  son [8, 18]:

$$E_{H^+/H_2} = -0.592pH \quad (2.7a)$$

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1.229 - 0.0592pH \quad (2.7b)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O$$

Y las ecuaciones de las líneas de las posibles reacciones para el sistema  $Zn - H_2O$  son [8, 18]:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763 + 0.0296 \log [Zn^{2+}] \quad (2.8a)$$

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$$

$$E_{Zn(OH)_2/Zn} = -0.439 - 0.0592pH \quad (2.8b)$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Zn + 2H_2O$$

$$E_{HZnO_2^-/Zn} = 0.054 + 0.0296 \log [HZnO_2^-] - 0.088pH \quad (2.8c)$$

$$HZnO_2^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons Zn + H_2O$$

$$E_{ZnO_2^{2-}/Zn} = 0.441 + 0.0296 \log [ZnO_2^{2-}] - 0.118pH \quad (2.8d)$$

$$ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Zn + H_2O$$

$$pH_{Zn(OH)_2/Zn^{2+}} = (-\log [Zn^{2+}] + 11) / 2 \quad (2.8e)$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$pH_{Zn(OH)_2/HZnO_2^-} = \log [HZnO_2^-] + 16.7 \quad (2.8f)$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons H^+ + HZnO_2^-$$

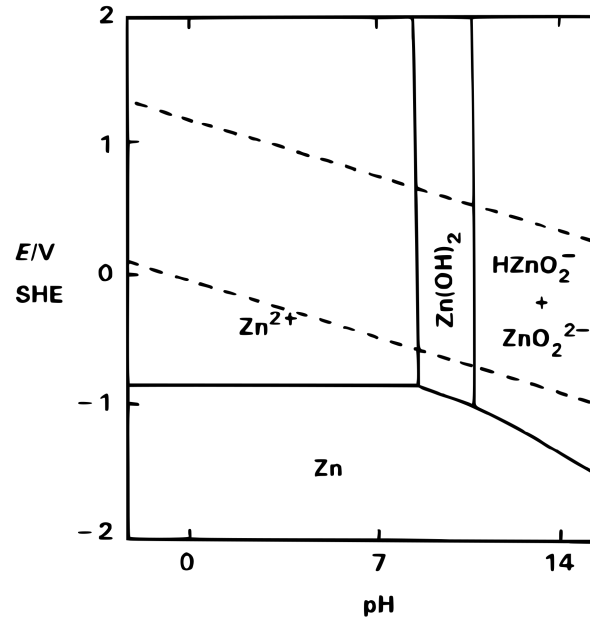
$$pH_{HZnO_2^-/ZnO_2^{2-}} = 13.1 \quad (2.8g)$$

$$HZnO_2^- \rightleftharpoons H^+ + ZnO_2^{2-}$$

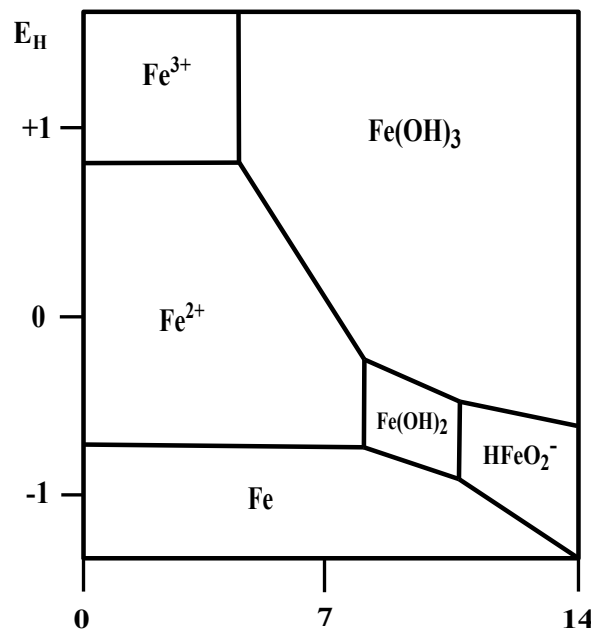
Para el sistema Zn-H<sub>2</sub>O el diagrama que resulta de graficar las líneas de potencial-pH se presenta en la Figura 2.3. Para el caso del sistema Fe-H<sub>2</sub>O se muestra el diagrama en la Figura 2.4.

De los valores de potencial y pH medidos en un sistema bajo corrosión, en conjunto con el diagrama de E-pH correspondiente, se obtiene información sobre al menos tres posibles estados:

1. **Corrosión en estado activo**, donde, hay transferencia directa de iones metálicos desde la fase metálica hacia el electrolito. Un metal bajo corrosión en estado activo es llamado un metal activo. Cuando el potencial aumenta en el sentido positivo, la magnitud de la corriente de corrosión aumenta [4].
2. **Corrosión en estado pasivo**, donde, se caracteriza por una película pasivante continua y adherida a la superficie metálica de productos de corrosión insolubles que evita el contacto entre la fase metálica y el electrolito. Bajo corrosión en estado pasivo se presenta la transferencia de iones metálicos a través de la película pasivante y/o el crecimiento de la película pasivante. Un metal bajo corrosión en estado pasivo es considerado un metal pasivo [4].
3. **Inmunidad**, estado en donde la corrosión de un metal es termodinámicamente improbable en un medio específico [19]



**Figura 2.3:** Diagrama E-pH del sistema Zn-H<sub>2</sub>O a 25°C, las líneas punteadas marcan las zonas de estabilidad del H<sub>2</sub>O,  $C_{Zn^{2+}} = C_{HZnO_2^-} = C_{ZnO_2^{2-}} = 10^{-6}M$  [18].



**Figura 2.4:** Diagrama E-pH del sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C, las líneas punteadas marcan las zonas de estabilidad del H<sub>2</sub>O,  $C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}} = C_{HFeO_2^-} = 10^{-6}M$  [20].

### 2.2.2. Curvas de polarización

Las curvas de polarización son la suma de los componentes catódicos y anódicos y pueden ser difíciles de interpretar [21]. La generación de curvas de polarización continúa siendo importante en la investigación de la corrosión en medio acuoso. En la generación de las curvas por el método potenciodinámico, el potencial ( $E$ ) del metal bajo corrosión cambia con el tiempo de forma automática. La corriente ( $I$ ) necesaria para mantener el metal (electrodo de trabajo ( $WE$ )) a cada potencial ( $E_W$ ) aplicado es determinada y los datos de potencial /corriente son graficados para producir la curva de polarización experimental. En estudios de corrosión la curva se presenta con la variable independiente (en este caso el potencial o sobrepotencial) sobre el eje  $y$  en lugar de la variable dependiente. Adicionalmente, el logaritmo  $_{10}$  de la densidad de corriente es graficado en la dirección positiva del eje  $x$ , sin considerar la convención, donde la corriente anódica es positiva y la corriente catódica es negativa. La magnitud de  $E_w$  se puede considerar como una medida del poder de oxidación de medio corrosivo, con el eje  $logi$  representando la velocidad de cada reacción en el proceso de corrosión. Dependiendo del sistema bajo corrosión en estudio y de la forma de la curva de polarización experimental es posible obtener información sobre la cinética de la reacción de corrosión, si es protectora una película pasivante, la habilidad de un compuesto para actuar como un inhibidor de corrosión y la velocidad de corrosión del metal bajo estudio ( $i_{corr}$ ).

Obtener a partir de una curva experimental lo antes mencionado puede ser muy difícil, debido a que, para cada potencial aplicado, la corriente medida es la suma de los componentes anódico y catódico de la reacción de corrosión y la curva experimental será la suma de medias curvas, una debido a la oxidación y otra debido a la reducción. Como consecuencia para potenciales poco alejados del potencial de corrosión  $E_{corr}$  la forma de las partes anódica y catódica de la curva experimental serán distintas a las presentadas por las curvas de las medias reacciones por separado y para potenciales alejados del  $E_{corr}$  el efecto de la reacción catódica sobre la reacción anódica y viceversa es progresivamente menor y la forma de la curva experimental será una representación de la velocidad de reacción de corrosión anódica o catódica. Si el electrodo bajo estudio es una aleación metálica o el medio corrosivo contiene más de una especie oxidante tales como  $H^+$  y  $O_2$  la curva experimental será más complicada y, por lo tanto, más difícil de interpretar.

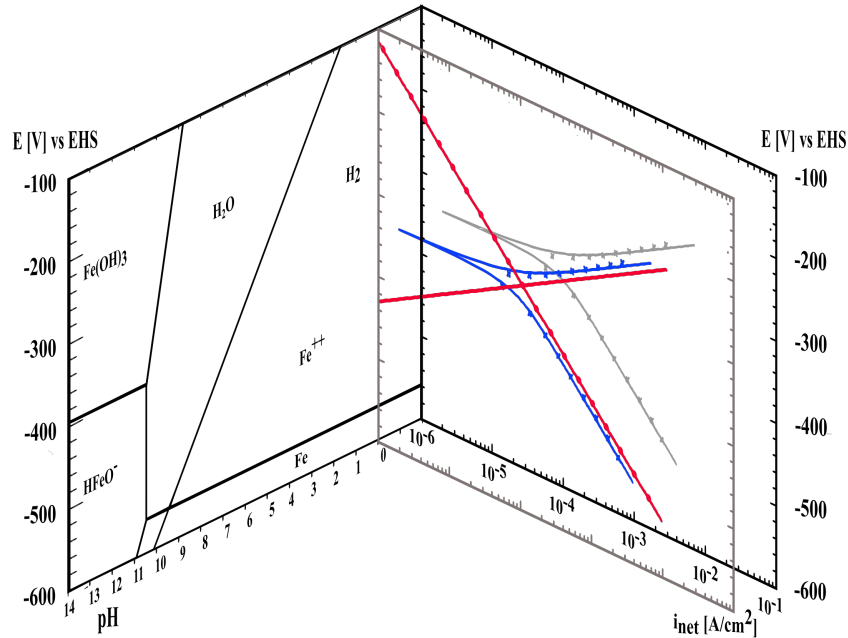


Un análisis incorrecto de la curva experimental puede conducir a una errónea determinación de la velocidad de corrosión. En el método de extrapolación de Tafel con frecuencia no son tomados en cuenta los criterios de corrosión uniforme en el potencial de corrosión y que tanto las reacciones anódicas y catódicas deben estar bajo completo control por activación. Para una correcta estimación de  $i_{corr}$ , la parte lineal de la curva experimental debe extenderse más allá de una década sobre el eje  $\log i$ , pero en la práctica estos requerimientos no siempre se cumplen, la reacción catódica de interés puede estar bajo control activacional y polarización por concentración en el  $E_{corr}$  y una extrapolación de lo que se percibe como una porción tafeliana acortada es errónea. Otro caso respecto a la medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de resistencia a la polarización con probetas corrosimétricas, en donde la cinética de reacción del proceso de corrosión debe establecerse antes de la instalación de las probetas y de nuevo debe asumirse que en el  $E_{corr}$  las reacciones anódica y catódica están bajo el control por activación. Un último es una curva experimental donde el metal bajo estudio se pasiva espontáneamente o presenta picaduras, en el ambiente corrosivo antes de iniciar la aplicación de potencial, entonces la porción anódica de la curva experimental puede no presentar una zona de Tafel debido a al fenómeno de corrosión localizada, efectuar una extrapolación de está curva no dará una correcta velocidad de corrosión y también puede mostrar un pico negativo en corriente llamado circuito (“loop catódico”) catódico.

### 2.2.2.1. Análisis anódico de curvas de polarización

En esta sección se presentan cuatro tipos de curvas modelo, para una correcta interpretación de una curva de polarización se deben considerar

**2.2.2.1.1. Tipo 1: Corrosión uniforme, control activacional y no formación de película pasivante.** Este tipo representa un sistema de corrosión controlado por activación de un metal puro y sólo hay un ion oxidante  $H^+$ , en la Figura 2.5 se presenta este sistema, donde el pH de la solución es aproximadamente 0 y el potencial de equilibrio para el sistema  $H_2/H^+$  es cero y como una guía el diagrama E-pH para indicar las condiciones de corrosión en el sistema. En la Figura 2.5 en azul se presenta una curva experimental de Hierro puro en  $H_2SO_4$  0.5M libre de  $O_2$  a  $25^\circ C$  [21]. En rojo las líneas de extrapolación de Tafel catódica

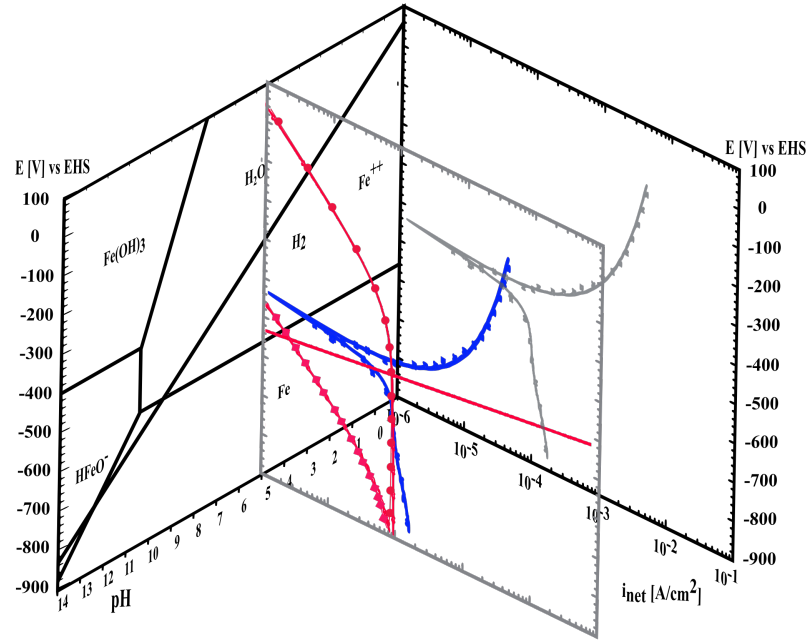


**Figura 2.5:** Curva experimental de Hierro puro en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M libre de  $\text{O}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  [21].

y anódica. La forma de la curva experimental muestra que sobre el rango de polarización aplicado la corrosión es uniforme y las reacciones de disolución del metal y desprendimiento de gas hidrógeno  $\text{H}_2$  están controladas por activación. El alto nivel de acidez previene se presente polarización por concentración, así como la caída óhmica  $IR$  es mínima. Se puede observar un comportamiento de Tafel bien definido sobre ambas partes anódica y catódica de la curva experimental y la extrapolación dará un valor preciso de  $i_{corr}$  en  $E_{corr}$ . Este es un claro ejemplo de una muy sencilla interpretación de una curva experimental ya que se pueden determinar los parámetros cinéticos pendientes de Tafel y el valor de la velocidad de corrosión por extrapolación de Tafel.

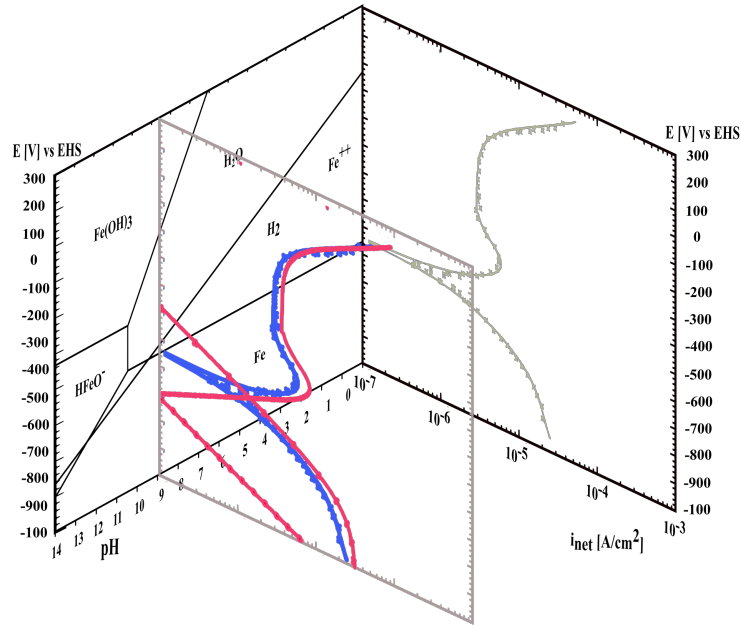
#### 2.2.2.1.2. Tipo 2: Corrosión uniforme, control activacional y formación de película no-pasivante.

Este tipo de curva representa un sistema de un metal aleado, con fenómenos de control por difusión, caída óhmica y donde se tienen dos agentes oxidantes  $\text{H}^+$  y  $\text{O}_2$ . En la Figura 2.6 se presenta este sistema, donde el pH de la solución es aproximadamente 0 y el potencial de equilibrio para el sistema  $\text{H}_2/\text{H}^+$  es cero y como una guía el diagrama E-pH para indicar las condiciones de corrosión en el sistema. En la Figura 2.6 se presenta en azul una curva experimental de acero al carbón inmerso en jugo de caña con  $pH = 4.99$



**Figura 2.6:** Curva experimental de acero al carbón inmerso en jugo de caña con un pH de 4.99 a 35°C [21].

a 35°C [21]. En rojo la línea de Tafel anódica y las curvas catódicas calculadas de  $H^+$  y  $O_2$  controladas por difusión. Para el acero al carbono la reacción anódica es la disolución del hierro y controlada por las reacciones de reducción de  $H^+$  y  $O_2$ . La parte catódica de la curva experimental tiene una pequeña sección lineal, pero no cumple con el criterio para ser una zona de Tafel. Una pendiente de Tafel se atribuye a sólo una reacción y en este caso la parte catódica de la curva experimental es la suma de dos curvas (reducción  $H^+$  y  $O_2$ ) con presencia de polarización por concentración pasando a un completo control por difusión, estas dos curvas representadas en rojo muestran que en el  $E_{corr}$  la reacción catódica que controla el proceso de corrosión es la reducción del oxígeno. La parte anódica de la curva experimental donde se espera un comportamiento se observa una marcada curvatura y se puede atribuir a varios factores que incluyen un cambio en la superficie del metal tal como el depósito de productos de corrosión para formar una película conductora y por lo tanto, la zona de Tafel de la parte anódica puede estar afectada por una resistencia de la película. Este es un claro ejemplo en donde la curva no indica una región Tafeliana.



**Figura 2.7:** Curva experimental de acero de rotor de turbina inmerso en un condensado sintético con 2 ppm NaCl, 2 ppm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2ppm NaOH, 5 ppm y pH=9 SiO<sub>2</sub> [21].

### 2.2.2.1.3. Tipo 3: Control activacional, formación de película pasivante y picaduras:

La forma de esta curva mostrará corrosión bajo control activacional en el  $E_{corr}$  y se observa que polarización en la dirección anódica da como resultado una transición activo-pasiva. Esto seguido a potenciales más positivos por un rápido incremento en la densidad de corriente y en presencia de iones  $Cl^-$  posibles picaduras. En la Figura 2.7 en azul se presenta una curva experimental de acero de rotor de turbina inmerso en un condensado sintético con 2 ppm NaCl, 2 ppm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2ppm NaOH, 5 ppm SiO<sub>2</sub> y pH=9 [21]. En rojo las curvas calculadas para las partes anódicas considerando las zonas controladas por activación, transición activo-pasiva y post-pasiva y las curvas catódicas de  $H^+$  y  $O_2$  controladas por difusión, calculadas. En este caso se tienen dos oxidantes  $H^+$  y  $O_2$  controlando al proceso corrosión. Aun cuando es un acero de baja aleación, es más del 90% hierro, entonces, el diagrama E-pH del sistema Fe-H<sub>2</sub>O se puede considerar como guía del comportamiento corrosivo durante la polarización anódica. El diagrama E-pH de la Figura 2.7 muestra que para un pH=9 y para un potencial  $E_{corr} \sim -539$  mV vs ESH, hierro puro se corroe para formar iones  $Fe^{2+}$ . Adicionalmente, si el metal ( $WE$ ) es polarizado más positivamente el hierro se pasiva debido a la formación de  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  o  $Fe(OH)_3$ . Las curvas catódicas de color rojo en la Figura

2.7 muestran que en  $E_{corr}$  el proceso es controlado principalmente por la reducción del  $O_2$  disuelto en la solución y la reducción del ion  $H^+$  se espera que contribuya poco debido a que está línea catódica no sigue la curva experimental. Además, las reacciones catódicas se encuentran controladas por activación en  $E_{corr}$ .

La parte catódica de la curva experimental puede ser una combinación de las dos reacciones catódicas y puede no presentar una región de Tafel necesaria para determinar la velocidad de corrosión. La parte anódica de la curva experimental antes de la zona de transición activo-pasiva no presenta claramente linealidad y no puede considerarse para determinar la velocidad de corrosión. En este caso una estimación de la velocidad de corrosión sólo puede hacerse con las curvas calculadas.

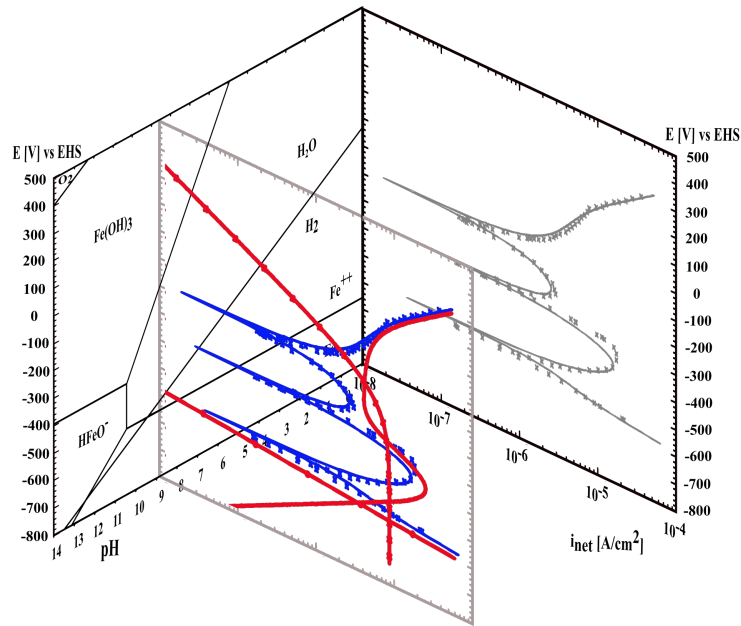


Figura 2.8: Curva experimental de hierro a  $pH=8.8$  [21].

**2.2.2.1.4. Tipo 4: Pasivación y picaduras:** Este tipo de curva presenta varios mínimos en densidad de corriente que parecen varios potenciales de corrosión y en consecuencia las respectivas transiciones activo-pasivo. Pero la realidad es, que sólo hay una zona de transición activo-pasiva y lo que parece ser, a potenciales más positivos una segunda o tercera zonas de transición son realmente intersecciones entre la curva anódica del metal y una curva catódica y se le llama “Cathodic Loop” [21, 22, 23].

En este tipo de curvas en el potencial de corrosión se observa que el proceso es controlado principalmente por la reacción de reducción del  $O_2$ . A potenciales más positivos hay suficientes iones metálicos en solución para la pasivación y esto seguido a potenciales mucho más altos por picaduras en presencia de  $Cl^-$ . También se puede observar que la curva de reducción del oxígeno pasa de su estado activo hasta completamente controlada por difusión. Estos puntos de intersección son en el sentido de la polarización, el primero es cuando la película pasivante todavía no estable y después en donde la película pasivante se ha formado, en estos puntos la corriente de reducción iguala a la corriente catódica y entre las intersecciones la corriente catódica supera la anódica.

### 2.2.3. Impedancia electroquímica

Las técnicas de impedancia AC tienen una gran aplicación en corrosión debido a que se puede obtener información mecanística y su uso para el monitoreo de la corrosión. Entre las ventajas de las técnicas de impedancia están el uso de pequeñas señales eléctricas las cuales no afectan las propiedades del electrodo que son medidas, el estudio de las reacciones de corrosión y la medición de las velocidades de corrosión en medios de baja conductividad donde las técnicas de corriente directa no pueden, adicionalmente también se pueden medir la resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa. Se debe aclarar que de los datos de impedancia sólo se obtiene la resistencia a la polarización y que los valores de las pendientes de Tafel se obtienen por otros medios o técnicas [24].

#### 2.2.3.1. Análisis del espectro de impedancia

Si se considera que el sistema y las reacciones que determinan el comportamiento de corrosión pueden representarse mediante el circuito equivalente mostrado en la Figura 2.9. Este circuito consiste de una resistencia,  $R_\Omega$ , que considera la resistencia del electrólito, películas superficiales, conexiones eléctricas, etc. La resistencia a la polarización  $R_P$ , en paralelo con la capacitancia  $C$ , la cual representa en casos sencillos la capacitancia de la doble capa  $C_{dl}$

en la interfase del electrodo. La impedancia  $\bar{Z}$  del circuito en la Figura 2.9, está dada como:

$$\bar{Z} = Z' + jZ'' = R_{\Omega} + \frac{R_P}{1 + j\omega R_P C} = R_{\Omega} + \frac{R_P}{1 + \omega^2 C^2 R_P^2} - j \frac{\omega C R_P^2}{1 + \omega^2 C^2 R_P^2} \quad (2.9)$$

donde  $j = \sqrt{-1}$  y la frecuencia  $f$  Hz de la señal AC es expresada en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  por  $\omega = 2\pi f$ . En la Figura 2.10 se muestra un circuito en serie de  $Z' = R_S$  y  $Z'' = 1/\omega C_S$ .

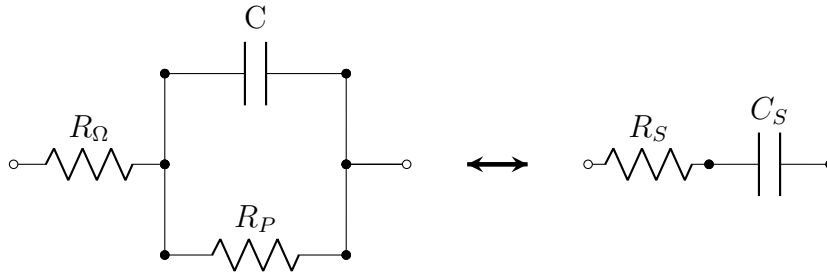


Figura 2.9: Circuito equivalente de un sistema simple de corrosión

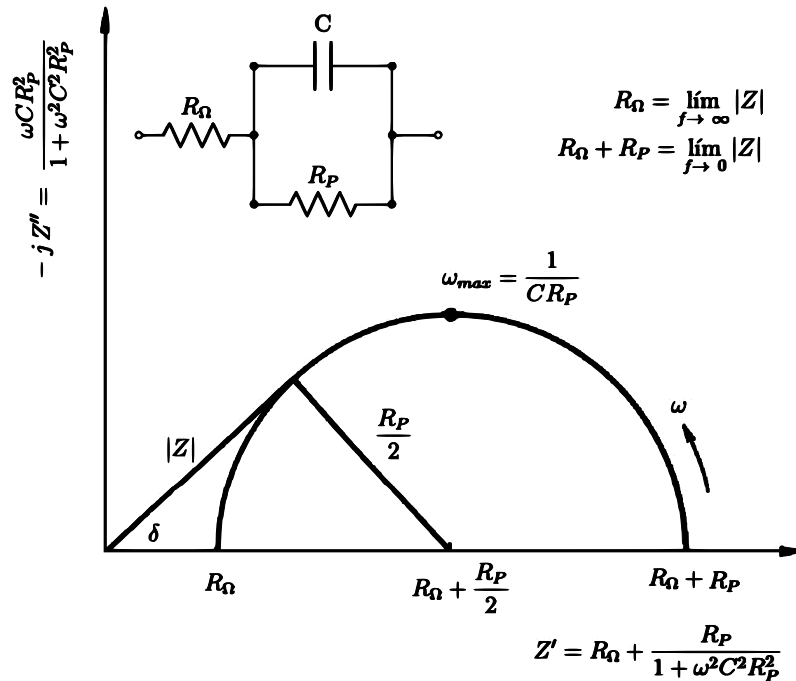


Figura 2.10: Circuito equivalente de un electrodo bajo corrosión y gráfica del plano complejo

El espectro de impedancia mostrado en la Figura 2.10 no toma en cuenta que el proceso esté bajo control por difusión de las especies reaccionantes o la presencia de fenómenos inductivos. La Ecuación 2.9 se puede representar en forma de admitancia  $Y$ , para en su caso un mejor análisis y queda como:

$$\frac{1}{\bar{Z}} = \bar{Y} = Y' + jY'' \quad (2.10)$$

$$Y' = \frac{R_\Omega + R_P + (\omega C R_\Omega R_P)^2}{(R_\Omega + R_P)^2 + (\omega C R_\Omega R_P)^2} \quad (2.11a)$$

$$Y'' = \frac{\omega C R_P^2}{(R_\Omega + R_P)^2 + (\omega C R_\Omega R_P)^2} \quad (2.11b)$$

La parte real  $Z'$  e imaginaria  $Z''$  de la impedancia  $Z$  se pueden establecer como una función de la frecuencia para valores específicos de  $R_\Omega$ ,  $R_P$  y  $C$  mediante la Ecuación 2.12

$$Z' = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2} \text{ and, } Z'' = \frac{Y''}{Y'^2 + Y''^2} \quad (2.12)$$

A partir de la ecuación 2.9 y considerando el plano complejo  $Z'$  y  $Z''$  quedan de la siguiente manera:

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_P}{1 + \omega^2 C^2 R_P^2} \quad (2.13)$$

$$Z'' = -\frac{\omega C R_P^2}{1 + \omega^2 C^2 R_P^2} \quad (2.14)$$

ahora despejando  $1 + \omega^2 C^2 R_P^2$  de las ecuaciones 2.13 y 2.14

$$\frac{R_P}{Z' - R_\Omega} = 1 + \omega^2 C^2 R_P^2 = -\frac{\omega C R_P^2}{Z''} \quad (2.15)$$

y de la ecuación 2.15 se tiene  $\omega C R_P$  como:

$$\omega C R_P = -\frac{Z''}{Z' - R_\Omega} \quad (2.16)$$



sustituyendo  $\omega CR_P$  de la ecuación 2.16 en la ecuación 2.13

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_P}{1 + \left[-\frac{Z''}{Z' - R_\Omega}\right]^2} \quad (2.17a)$$

$$(Z' - R_\Omega) \left(1 + \left[-\frac{Z''}{Z' - R_\Omega}\right]^2\right) = R_P \quad (2.17b)$$

$$(Z' - R_\Omega) + \frac{(Z'')^2}{Z' - R_\Omega} = R_P \quad (2.17c)$$

$$(Z' - R_\Omega)^2 + (Z'')^2 = R_P (Z' - R_\Omega) \quad (2.17d)$$

$$(Z' - R_\Omega)^2 - R_P (Z' - R_\Omega) + (Z'')^2 = 0 \quad (2.17e)$$

$$(Z')^2 - 2Z'R_\Omega - Z'R_P + R_\Omega^2 + R_P R_\Omega + \frac{R_P^2}{4} + (Z'')^2 = \frac{R_P^2}{4} \quad (2.17f)$$

$$(Z')^2 - 2Z' \left[R_\Omega + \frac{R_P}{2}\right] + \left[R_\Omega + \frac{R_P}{2}\right]^2 + (Z'')^2 = \frac{R_P^2}{4} \quad (2.17g)$$

$$\left(Z' - \left[R_\Omega + \frac{R_P}{2}\right]\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_P}{2}\right)^2 \quad (2.17h)$$

la Ecuación 2.17h es la ecuación de un círculo con un radio  $\frac{1}{2}R_P$ , con centro sobre el eje  $Z'$  en  $Z'_o = R_\Omega + \frac{1}{2}R_P$  como se muestra en la Figura 2.10, en la cual el valor negativo de  $jZ''$  es graficado en contra  $Z'$ . Una gráfica como la presentada en la Figura 2.10 es lo que se llama un plano complejo y que también es llamada como representación de Argand o Cole-Cole. Sobre el vértice del semicírculo,

$$\omega_{max} = \frac{1}{CR_P} \quad (2.18)$$

de un diagrama de impedancia es posible obtener los tres parámetros del circuito de la Figura 2.9,  $R_\Omega$ ,  $R_p$  y  $C$ , quedando claramente indicados en la Figura 2.10, previendo realizar las mediciones de impedancia con un adecuado rango de frecuencia.

La resistencia a la polarización  $R_P$  también puede ser determinada a partir del valor máximo del ángulo de fase  $\delta_{max}$  y del correspondiente valor de  $|Z|$  de acuerdo a la Figura 2.10 y la siguiente ecuación.

$$R_P = 2|Z| \tan \delta_{max} \quad (2.19)$$

Los resultados obtenidos al utilizar una celda “dummy” se muestran en la Figura 2.11 [24]. Los datos de la Figura 2.11 se obtuvieron sobre un rango de frecuencia de 98.7 kHz hasta 0.3 Hz (15 puntos por década), estos datos forman un semicírculo de diámetro igual a  $R_P = 100\Omega$ ,

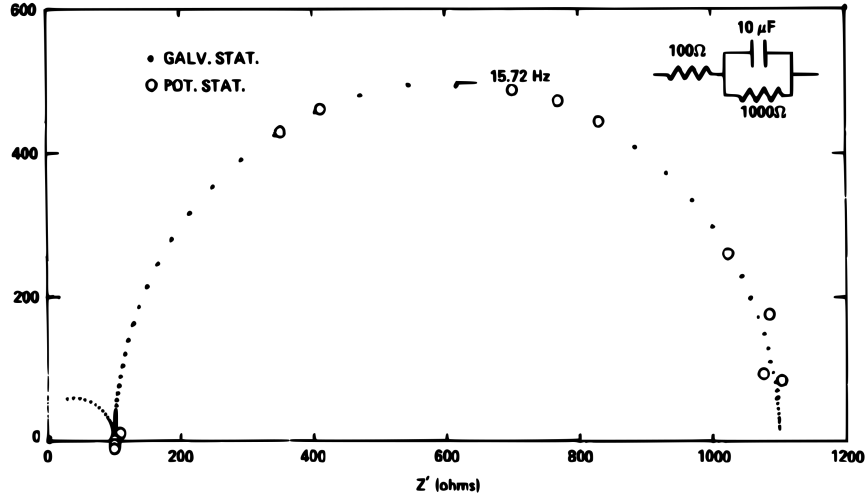


Figura 2.11: Plano complejo del espectro de impedancia de una celda dummy [24].

para altas frecuencias,  $Z'' \rightarrow 0$  y  $Z' = R_{\Omega}$  y para bajas frecuencias  $Z'' \rightarrow 0$  y  $Z' = R_{\Omega} + R_P$ . En la región de altas frecuencias ( $f > 1.6 \text{ kHz}$ ), se presentan desviaciones del comportamiento ideal de la celda dummy. Como alternativa al plano complejo de la Figura 2.11, de manera particular si los datos son muy dispersos, se puede elaborar una gráfica de  $Z'$  vs  $\omega Z''$  de acuerdo a:

$$Z' = R_{\Omega} + R_P - R_P C \omega Z'' \quad (2.20)$$

La ecuación 2.20 es una línea recta con una pendiente de  $-R_P C$  con intersección con  $R_P + R_{\Omega}$  para  $\omega \rightarrow 0$ . Si  $Z'$  es graficada vs  $Z''/\omega$  de acuerdo a:

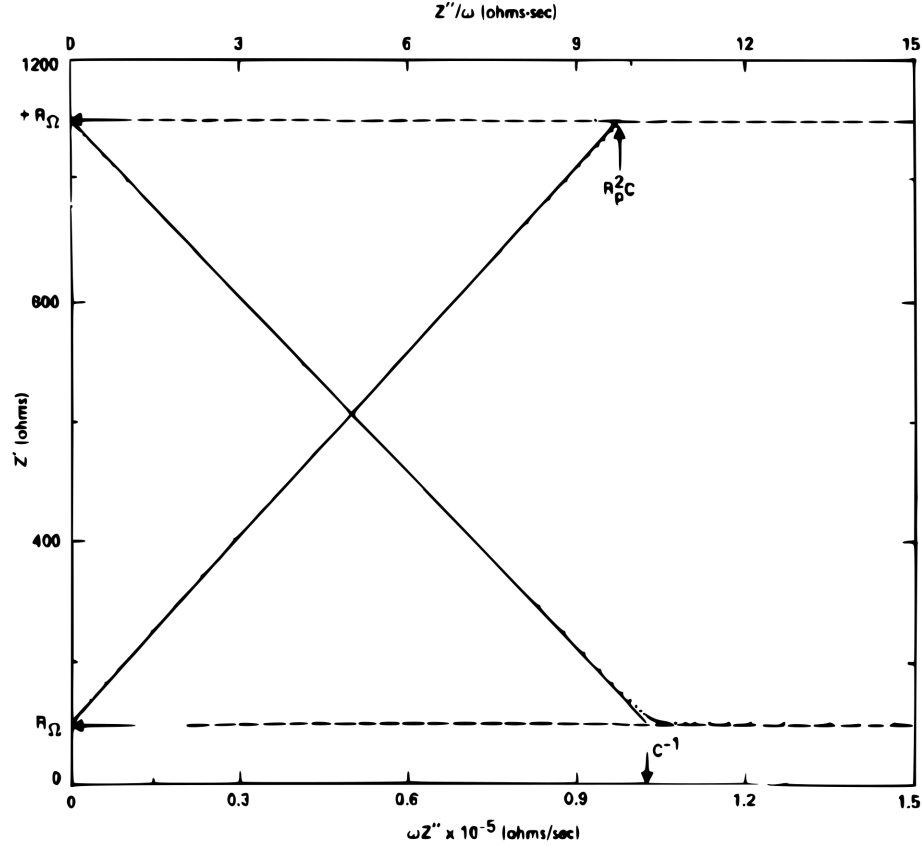
$$Z' = R_{\Omega} + \frac{Z''}{\omega R_P C} \quad (2.21)$$

se puede obtener  $R_{\Omega}$  de la intersección con  $Z''/\omega = 0$

La capacitancia se puede determinar de la pendiente de las líneas rectas de las Ecuaciones 2.20 y 2.21 o de la gráfica de  $Z'$  vs  $\omega Z''$  en  $Z'' = R_{\Omega}$ , ya que en este punto  $\omega Z'' = 1/C$ . De manera similar una gráfica de  $Z'$  vs  $Z''/\omega$  en  $Z'' = R_{\Omega} + R_P$  el valor de  $Z''/\omega = R_P^2 C$ . las gráficas, de acuerdo con las ecuaciones 2.20 y 2.21, se presentan en la Figura 2.12, donde se ilustran los resultados al utilizar la celda dummy.

Los datos presentados en la Figura 2.12 para la celda dummy de la Figura 2.11 se ajustan a líneas rectas de acuerdo a las ecuaciones 2.20 y 2.21.

Para seguir las variaciones de  $R_S$  y  $C_S$  (Figura 2.10) en función de la frecuencia  $Z' = R_S$  y



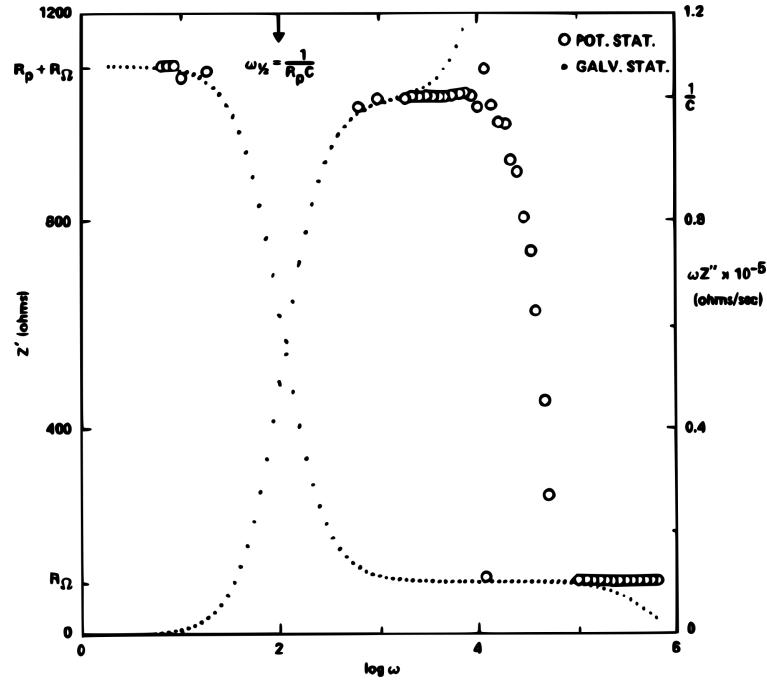
**Figura 2.12:** Determinación de los elementos del circuito de acuerdo a las Ecuaciones 2.20 y 2.21 para la celda Dummy de la Figura 2.11 [24].

$\omega Z'' = 1/C_S$  se pueden graficar como  $\log \omega$  quedando como se muestra en la Figura 2.13 (datos de la Figura 2.11). Como altas frecuencias  $Z' \rightarrow R_\Omega$  y a bajas frecuencias  $Z' \rightarrow R_P + R_\Omega$ , tanto  $R_P$  como  $R_\Omega$  se pueden obtener de las partes horizontales de la gráfica  $Z' - \log \omega$ . Esta gráfica tiene una inflexión en  $\omega_{1/2} = (R_P C)^{-1}$ . También la gráfica  $\omega Z'' - \log \omega$  tienen una inflexión en el mismo punto; a altas frecuencias  $\omega Z''$  es independiente de la frecuencia con  $\omega Z''_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 1/C$ .

Como consecuencia del cambio de fase,  $\omega Z'' - \log \omega$ , no permanece horizontal en el rango de frecuencias altas. Otra forma de analizar los datos de impedancia es graficar el valor absoluto  $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  y el ángulo de fase  $\delta$  (Figura 2.10), ángulo definido como:

$$\tan \delta = \frac{Z''}{Z'} = (\omega C_S R_S)^{-1} \quad (2.22)$$

gráficas de  $\log |Z|$  y  $\delta$  como una función de  $\log \omega$  son llamadas diagramas de Bode.



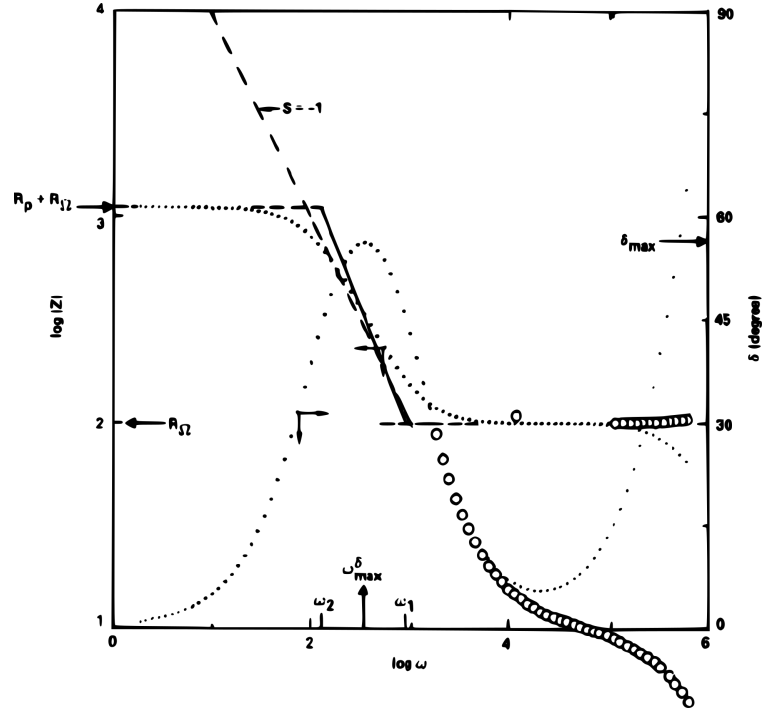
**Figura 2.13:** Dependencia de la frecuencia de  $Z' = R_S$  and  $1/C_S = \omega Z''$  (datos de la Figura 2.11) [24].

La Figura 2.14 muestra los datos de la Figura 2.11. A muy altas frecuencias y muy bajas frecuencias,  $|Z|$  es independiente de la frecuencia, de estas líneas horizontales se pueden obtener los valores de  $R_P$  y  $R_\Omega$ . En un rango intermedio de frecuencias  $|Z|$  es inversamente proporcional a  $\omega$ , se tiene una línea recta con pendiente  $-1$  en una gráfica de  $\log |Z| - \log \omega$  (línea de trazos de la Figura 2.14). De la extrapolación de esta línea recta hasta  $\omega = 1$ , se puede determinar la capacitancia como  $|Z| = 1/C$ . Los puntos de quiebre de esta gráfica están dados por las Ecuaciones:

$$\omega_h = \frac{1}{R_\Omega C} \text{ and } \omega_l = \frac{1}{(R_\Omega + R_P)C} \quad (2.23)$$

Se tiene que el ángulo de fase cambia rápidamente alrededor de  $\delta = 45^\circ$  y se puede utilizar este hecho para localizar los puntos de quiebre en sistemas desconocidos. Las frecuencias a las cuales los puntos de quiebre se presentan se pueden calcular con las Ecuaciones 2.22, 2.11 y 2.12 quedando como:

$$\tan \delta = \frac{Z''}{Z'} = \frac{\omega C R_P^2}{R_\Omega + R_P + R_\Omega (\omega C R_P)^2} \quad (2.24)$$



**Figura 2.14:** Dependencia de la frecuencia de  $|Z|$  y ángulo de fase  $\delta$  (datos de la Figura 2.11) [24].

De la ecuación 2.23 se tiene que para  $\delta = 45^\circ$ :

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2R_\Omega C} + \frac{1}{2R_\Omega R_P C} \sqrt{R_P^2 - 4R_\Omega R_P - 4R_\Omega^2} \quad (2.25)$$

Este resultado es diferente de  $\omega_{h,l}$  en la ecuación 2.22 para los puntos de quiebre de un diagrama de Bode. La razón de esto es que una línea recta con una pendiente de  $-1$  se tiene solamente cuando  $R_p < R_\Omega$ , en tal caso la Ecuación 2.23 es una buena aproximación. Los valores de  $\omega_{h,l}$  y  $\omega_{1,2}$  están indicados en la Figura 2.14, la línea sólida conecta los puntos de quiebre en  $\omega_1$  and  $\omega_2$ .

Los valores de los puntos de quiebre para celda dummy de la Figura 2.11, se presentan en la Tabla 2.1 de acuerdo a las ecuaciones 2.23 y 2.25 aumentando el valor de  $R_\Omega$ . De acuerdo con las Ecuación 2.23,  $\omega_h$  and  $\omega_l$  ambos decrecen con el aumento de  $R_{Omega}$ , en tanto la Ecuación 2.25 muestra que  $\omega_1$  decrece, pero  $\omega_2$  aumenta con el incremento de  $R_\Omega$  y los dos puntos de quiebre se aproximan al valor de:

$$\omega = \frac{1}{2R_\Omega C} \quad (2.26a)$$

para

$$R_{\Omega} = \frac{R_P}{2 + 2\sqrt{2}} \quad (2.26b)$$

en tal punto  $\delta = 45^\circ$ .

**Tabla 2.1:** Parámetros característicos para el diagrama de Bode [24].

<b>(<math>R_P = 1000 \Omega</math>, <math>C = 10 \mu F</math>)</b>						
<b><math>R_{\Omega}</math> (ohm)</b>	<b><math>\omega_n</math></b>	<b><math>\omega_f</math></b>	<b><math>\omega_1</math></b>	<b><math>\omega_2</math></b>	<b><math>\omega_{max}^{\delta}</math></b>	<b><math>\delta_{max}</math> (degree)</b>
	<b>Equation (11)</b>		<b>Equation (13)</b>		<b>Equation (16)</b>	<b>Equation (15)</b>
1	$1 \times 10^5$	100	$9.99 \times 10^4$	100	3164	86.4
10	10000	99	9898	102	1005	78.6
50	2000	95	1889	111	450	65.4
100	1000	91	874	126	331	56.5
200	500	83	300	200	245	45.6

Los datos en la Figura 2.15 para los para los parámetros de la Tabla 2.1 confirman la Ecuación 2.25 para  $R_{\Omega} = 200 \Omega$  los puntos de quiebre son casi iguales (Figura 2.15<sub>b</sub>). Estos datos sugieren que el diagrama de Bode será difícil de interpretar en los casos donde los valores de  $R_P$  y  $R_{\Omega}$  son similares.

Para una caracterización más completa del sistema también se puede calcular el máxima ángulo de fase  $\delta_{max}$  como:

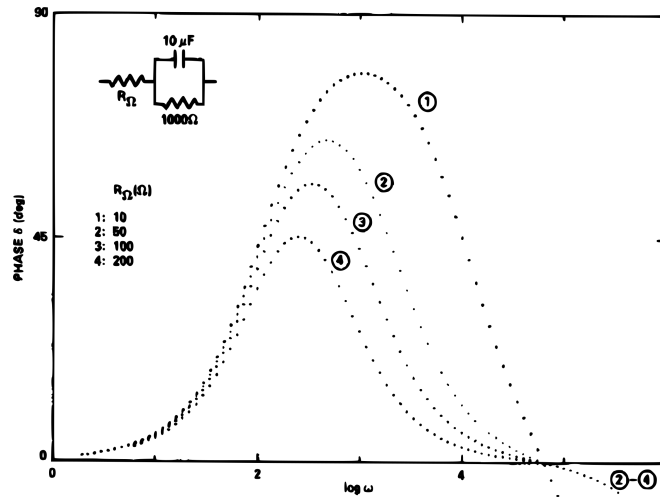
$$\tan \delta_{max} = \frac{R_P}{2\sqrt{R_{\Omega}(R_{\Omega} + R_P)}} \quad (2.27)$$

y la correspondiente frecuencia  $\omega_{max}^{\delta}$ :

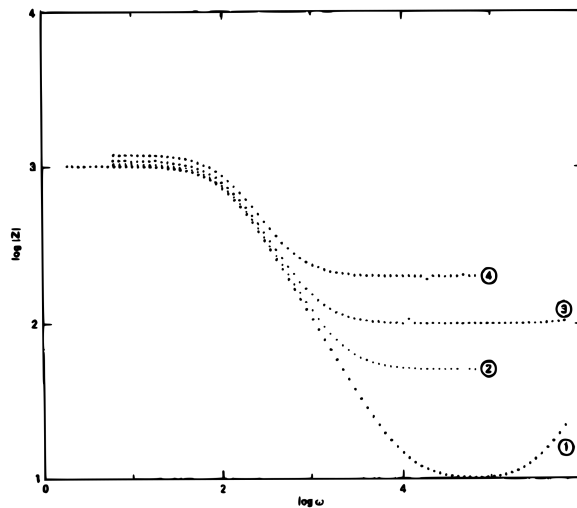
$$\omega_{max}^{\delta} = \frac{1}{CR_P} \sqrt{1 + \frac{R_P}{R_{\Omega}}} \quad (2.28)$$

Con el aumento de  $R_{\Omega}$  a  $R_P$  constante, tanto el ángulo de fase  $\delta_{max}$  como  $\omega_{max}$  decrecen. Las ecuaciones 2.25, 2.27, y 2.28 se pueden usar para calcular  $R_P$ ,  $R_{\Omega}$  y  $C$  de sistemas nuevos. Algunas veces no es posible tomar mediciones a muy bajas frecuencias, que son necesarias para el semicírculo del sistema con bajas velocidades de corrosión y/o una alta capacitancia, por lo que se puede trazar un diagrama de Bode para extrapolar desde altas frecuencias hasta el punto de quiebre en  $\delta = 45^\circ$  y obtener  $R_P$ .

Para algunas reacciones de electrodo, más de un paso de la reacción puede ser de importancia y en consecuencia, se tendrá más de un semicírculo en las gráficas del plano complejo. Si la



(a) Bode phase

(b) Bode  $|Z|$ 

**Figura 2.15:** Efecto de aumentar  $R_{\Omega}$  sobre la dependencia de la frecuencia de  $|Z|$  (Figura 2.15a) y ángulo de fase  $\delta$  (Figura 2.15b, datos de la Figura 2.11).

rapidez de una reacción es muy diferente de la otra, la presencia de esta reacción puede no ser detectada en un plano complejo. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 2.16 para la celda dummy.

El semicírculo de altas frecuencias de la combinación en paralelo de  $C_1 = 25 \mu\text{F}$  and  $R_1 = 100 \Omega$ , es casi imperceptible en el plano complejo. Cuando los mismos datos son graficados en un diagrama de Bode Figura 2.17, se hace evidente que la impedancia y el ángulo de fase son dependientes de la frecuencia  $\delta$ , que los dos elementos del circuito son responsables del

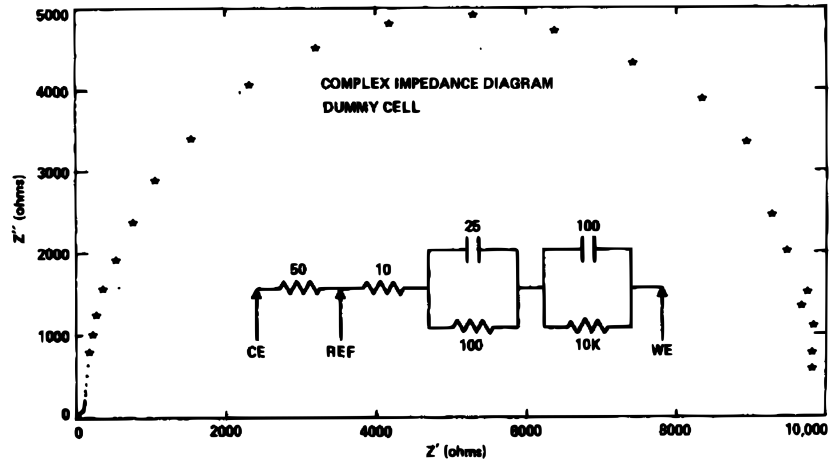


Figura 2.16: Plano complejo de la celda Dummy mostrada 2.11.

espectro de impedancia medidos. El diagrama de Bode puede usarse para una determinación más precisa de  $R_P$  de acuerdo con la Ecuación 2.19, que con una gráfica del plano complejo. El máximo de  $\delta$  y el valor correspondiente de  $|Z|$  se pueden determinar de gráficas como las mostradas en las Figuras 2.14 y 2.15 [24]. El comportamiento eléctrico de una interfase

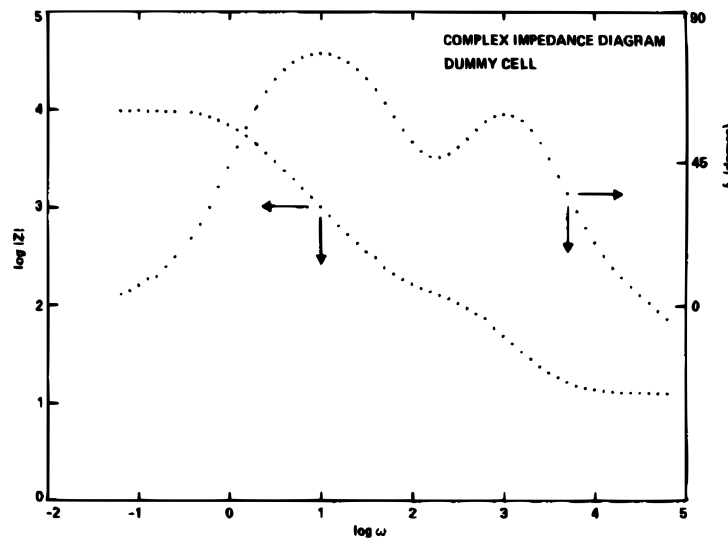


Figura 2.17: Diagrama de Bode de la Figura 2.16 mostrando la contribución de la combinación en paralelo de resistor y capacitor [24].

metal/solución puede compararse al de un capacitor y un resistor conectados en paralelo. Un circuito consistente de componentes eléctricos que simulan el comportamiento eléctrico de una interfase electrificada se le denomina como circuito equivalente [25].



### 2.2.3.2. Desviaciones de lo ideal

Experimentalmente se pueden observar desviaciones de los resultados esperados para un circuito equivalente en sistemas de corrosión reales, como se presenta en la Figura 2.18. Las líneas sólidas representan semicírculos que tienen sus centros sobre el eje  $Z'$ , estos círculos son el ajuste de los datos experimentales, las líneas de trazos son semicírculos de ajuste de los datos, pero sin considerar los datos por debajo del eje  $Z'$  el llamado “loop” inductivo, en este caso el centro de los semicírculos no se encuentra sobre el eje  $Z'$ , se encuentra sobre los valores negativos de  $Z'$ . Esta forma de análisis se basa sobre la consideración de la dispersión de la constante de tiempo. En presencia de inhibidores el efecto del loop inductivo es mayor. Ahora se tiene que considerar el significado del loop inductivo y su relación con la resistencia a la polarización  $R_P$ , que se define como:

$$R_{\Omega} = \lim_{f \rightarrow \infty} |Z| \quad (2.29)$$

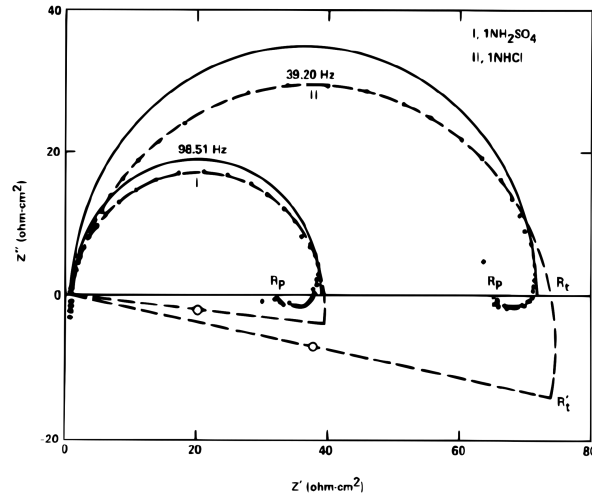
donde representa la parte compleja de impedancia faradaica. Y la resistencia a la transferencia de carga  $R_t$  como:

$$R_t = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re}\{Z_f\}_{E_{corr}} \quad (2.30)$$

Los valores de  $R_P$ ,  $R_t$  y  $R'_t$  que corresponden al diámetro del semicírculo con centro debajo del eje  $Z'$  y que se muestra en la Figura 2.19a, se pueden simular con el circuito equivalente mostrado, si se dibuja un semicírculo a través de los datos experimentales a altas frecuencias, y se pueden determinar cómo se indica, pero estos valores no corresponderán a los valores numéricos de los elementos en el circuito equivalente. En la Figura 2.19b, muestra el caso cuando se tiene una segunda constante de tiempo en el loop capacitivo.

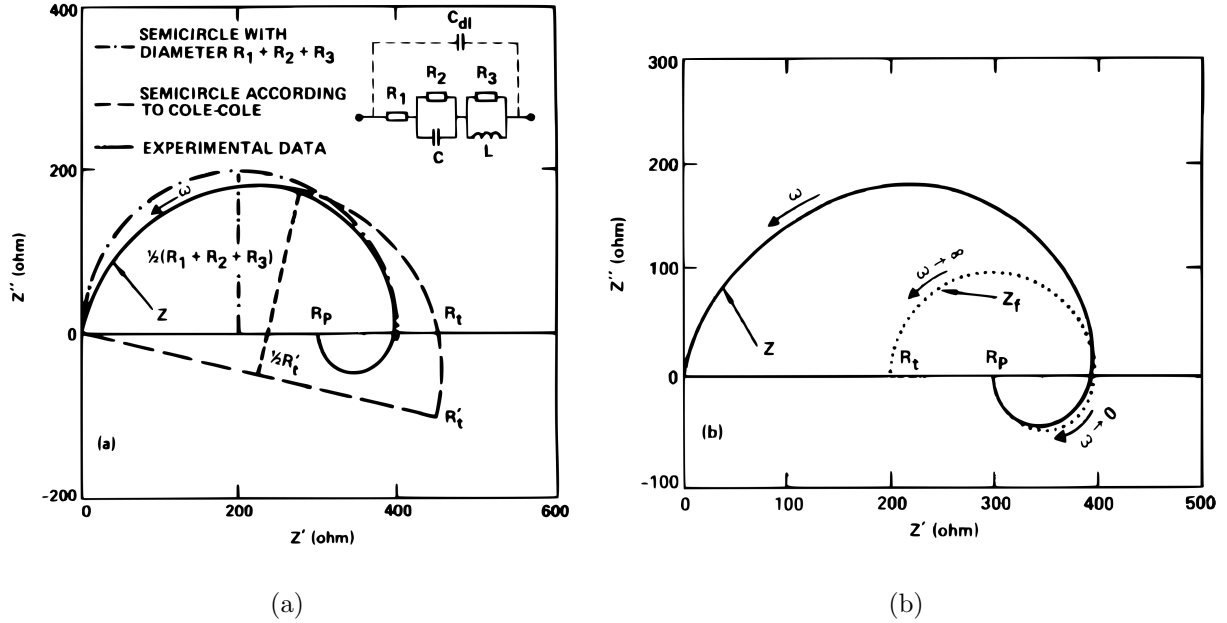
### 2.2.3.3. El significado físico

La espectroscopia de impedancia electroquímica se ha convertido en una muy importante herramienta en la interpretación del fenómeno de la corrosión y en general todos los procesos electroquímicos. En el análisis de los datos de impedancia, la interfase electroquímica se puede describir por un circuito eléctrico equivalente, usando elementos eléctricos que representan los varios procesos físicos presentes. Por ejemplo, las características de voltaje-corriente de la solución y los procesos de transferencia de carga pueden representarse con un resistor



**Figura 2.18:** Diagrama de impedancia experimental para hierro, en una solución aireada 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1N HCl después de 7 horas [24].

( $R_s$  y  $R_{ct}$  respectivamente), en tanto las características eléctricas de la doble capa electroquímica y las capas superficiales dieléctricas (e. g., recubrimientos orgánicos y óxidos) pueden modelarse con capacitores. Sin embargo, este tipo de análisis está limitado al uso de elementos pasivos, desde un capacitor hasta una distribución de capacitores, para describir otro tipo de fenómenos como la adsorción y el transporte de masa (vía la impedancia de Warburg  $Z_W$ ), matemáticamente puede simular las características de voltaje y corriente del proceso, pero no proporciona un entendimiento del fenómeno presente. Diversos procesos físicos son responsables del comportamiento capacitivo que se observa en los fenómenos de adsorción y transporte de masa que han conducido al término “pseudocapacitancia” para denominar los datos de impedancia en el cuarto cuadrante resultantes de este fenómeno [26].  $C_{dl}$  puede considerarse una verdadera capacitancia en el sentido físico: resultado de la separación de cargas en el espacio. La condición de electroneutralidad, que aplica en cualquier punto del seno de la solución, esta condición es rota en la interfase. Hay un exceso de carga, ( $q_M$ ) sobre el lado del metal en la interfase y uno igual, pero de carga opuesta ( $q_M$ ) sobre el lado de la solución de la interfase. La electroneutralidad es mantenida a través de la interfase, es decir,  $q_M + q_S = 0$ . Si se adiciona una pequeña cantidad de carga del lado del metal ( $\delta q_M$ ) se inducirá una carga igual a  $-\delta q_M = \delta q_S$  sobre el lado de la solución. Esto es alcanzado por el reordenamiento de los iones en la solución y no se requiere que carga sea transferida



**Figura 2.19:** Análisis de los datos para el circuito equivalente que se muestra en la Figura 2.19a.  $C_{dl} = 25 \mu F$ ,  $C = 50 \mu F$ ,  $R_1 = 100 \Omega$ ,  $R_2 = 200 \Omega$ ,  $R_3 = 100 \Omega$ ,  $L = 100 H$ . a) Asumiendo dispersión en la frecuencia. b) Asumiendo la presencia de más de una constante de tiempo y loop capacitivo [24].

a través de la interfase. La interfase puede dejar pasar corriente faradaica que se representa como una resistencia faradaica ( $R_F$ ) en paralelo con  $C_{dl}$ , que es tratado como un capacitor puro. Las pseudocapacitancias de adsorción ( $C_\phi$ ) y Warburg ( $C_W$ ) no se pueden considerar como capacitores puros ya que son dependientes de la transferencia de carga faradaica a través de la interfase. Ninguna es el resultado de la separación de carga en el espacio. Por lo tanto, es necesario mostrar por qué la adsorción de especies sobre la superficie metálica y el transporte de masa limitado por difusión dan como resultado un fenómeno que en algunos aspectos es parecido al comportamiento de un capacitor.  $Z_W$  se presenta siempre que una reacción está parcial o completamente controlada por el transporte de masa debido a la difusión [26]. Se puede considerar  $C_{dl}$  como un capacitor puro en el sentido físico. Es fácil ver por qué la existencia de este elemento eléctrico produce un cambio de fase entre la corriente y el potencial cuando una señal de corriente alterna (AC) se aplica a la interfase. Tomando la capacitancia como constante, la carga es proporcional al potencial ( $E$ ):

$$E = \frac{q_M}{C_{dl}} \quad (2.31)$$

De esta manera, la rapidez de cambio de la carga ( $q_M$ ) es proporcional a la rapidez de cambio del potencial:

$$q_M = \int_0^t i_{dl} dt \quad (2.32)$$

$$\frac{dE}{dt} = \left( \frac{1}{C_{dl}} \right) \left( \frac{dq_M}{dt} \right) = \frac{i_{dl}}{C_{dl}} \quad (2.33)$$

Donde  $t$  es el tiempo y  $i_{dl}$  es el flujo de corriente a través  $C_{dl}$ . Si se aplica una señal sinusoidal de potencial a través de la interfase, la corriente resultante será una señal cosenoidal, con un cambio angular de  $-\pi/2$  característico de una impedancia capacitiva pura. Aun  $C_{dl}$  cuando se considere constante e independiente de la frecuencia, el cambio angular medido experimentalmente dependerá de la frecuencia. Esta dependencia es el resultado de los elementos eléctricos en el circuito en serie y paralelo con  $C_{dl}$ , en el caso ideal, pero se puede complicar por la dispersión en la frecuencia causada por la rugosidad de la superficie, la heterogeneidad u otras fuentes de no uniformidad en la distribución de la corriente.  $C_\phi$ , el comportamiento capacitivo asociado con la adsorción asociada con la transferencia de carga, por ejemplo:



Donde  $e_M$  es un electrón transferido al electrodo metálico, ha sido ya discutido en detalle. Para una especie adsorbida formada en un proceso de transferencia de carga, la fracción de superficie cubierta ( $\theta$ ) es asociada con una carga faradaica ( $q_F$ ). Si la carga requerida para formar una completa monocapa de una especie monovalente es denotada por ( $q_l$ ), se tiene la siguiente ecuación:

$$q_F = q_l \theta \quad (2.35)$$

Por lo tanto, la isoterma correspondiente a un equilibrio como el de la Ecuación 2.34 también da como resultado la dependencia de la carga sobre el potencial, esto permite que  $C_\phi$  se defina como:

$$C_\phi = \left( \frac{\partial q_F}{\partial E} \right)_\mu = q_l \left( \frac{\partial \theta}{\partial E} \right)_\mu \quad (2.36)$$

donde las derivadas parciales son a composición constante de la solución (i. e., a potencial químico constante,  $\mu$ ) de todas las especies.  $C_\phi$  no es un capacitor puro como lo es  $C_{dl}$ , debido a la transferencia de carga presente. Aun cuando  $C_\phi$  no es un capacitor puro, este exhibe propiedades típicas de un capacitor. Cualquiera que sea el tipo de isoterma aplicable al sistema,

existe una relación particular entre la carga y el potencial. Al fijar el potencial se establece la corriente y viceversa. Cuando se cambia el potencial desde un valor a otro, se observa una corriente (faradaica) transitoria, esta corriente decae a cero cuando la carga que pasó es suficiente para que la fracción  $\theta$  pase de su valor inicial hasta un nuevo valor correspondiente al nuevo potencial. En un potencial fijo, la corriente en estado estable es cero, así es como un capacitor se debe de comportar, debe permitir el paso de corrientes transitorias, pero para corriente directa (DC) debe representar una resistencia infinita.

La naturaleza capacitiva de  $C_\phi$  se puede ilustrar al considerar su respuesta en AC, Si un voltaje sinusoidal ( $\Delta E$ ) de pequeña amplitud se aplica a un sistema en equilibrio ( $E_0$ ):

$$E(t) = E_0 + (\Delta E) \sin(\omega t) \quad (2.37)$$

Aquí se asume que la frecuencia ( $f$ ) =  $\omega/2\pi$  es lo suficientemente pequeña de modo que el cubrimiento de superficie en cualquier momento es igual a su valor de equilibrio, correspondiente al valor momentáneo de equilibrio. La rapidez de cambio del cubrimiento de superficie con el tiempo es entonces proporcional a la rapidez de cambio del potencial.

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right) \propto \left(\frac{dE}{dt}\right) = (\omega\Delta E) \cos(\omega t) \quad (2.38)$$

La corriente faradaica ( $i_F$ ) está dada por:

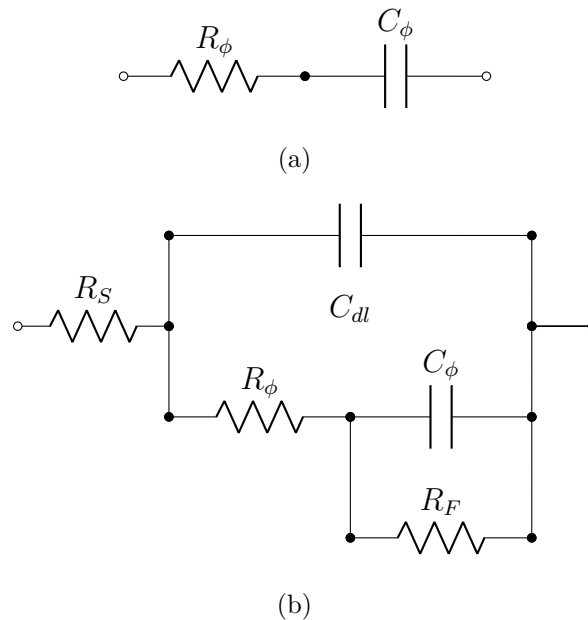
$$i_F = \left(\frac{dq_F}{dt}\right) = q_l \left(\frac{d\theta}{dt}\right) \quad (2.39)$$

que puede escribirse de la siguiente forma:

$$i_F = (\Delta I_F) \cos(\omega t) = (\Delta i_F) \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.40)$$

donde  $\Delta i_F$  es la amplitud de la corriente alterna AC. El retraso en el ángulo de fase de  $-\pi/2$  entre el potencial y la corriente es la respuesta de un capacitor puro. ¿Qué es lo que hace  $C_\phi$  una pseudocapacitancia?, es el hecho de que está relacionada a la transferencia de carga faradaica a través de la interfase. El circuito equivalente que representa la adsorción de una especie intermedia acompañada por la transferencia de carga (Ecuación 2.31), es un resistor en serie con un capacitor (Figura 2.20a).

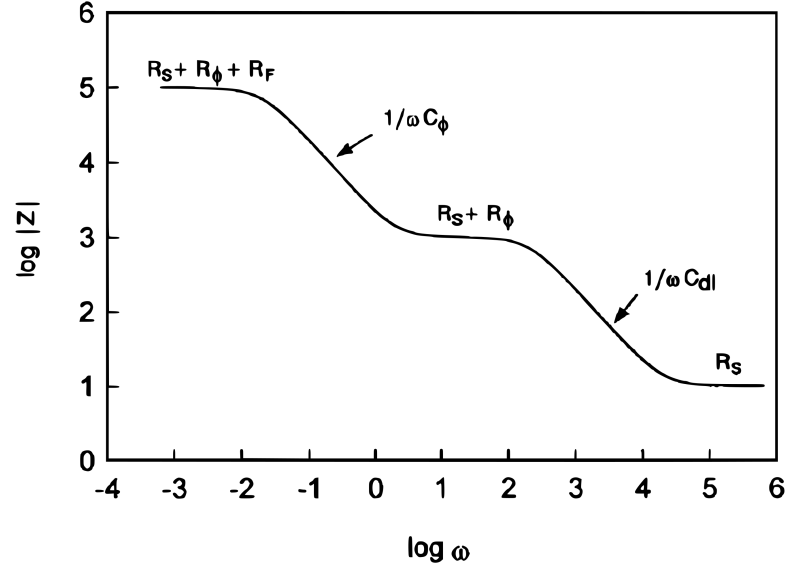
La resistencia ( $R_\phi$ ) es una parte integral del fenómeno físico que da lugar a la formación de  $C_\phi$ .  $R_\phi$  es una resistencia faradaica, puesto que  $C_\phi$  es debido a un proceso de transferencia de carga. La asociación del proceso de transferencia de carga con la formación de una especie intermedia adsorbida, la cual puede proceder solamente hasta que la adecuada fracción de cubrimiento de superficie se alcance, es claramente representada al colocar el resistor en serie con el capacitor. ¿Cómo  $C_\phi$  es afectada por la frecuencia? Conforme la frecuencia aumenta,



**Figura 2.20:** Circuito equivalente para a)  $C_\phi$  y la resistencia asociada  $R_\phi$  y b) para una interfase que incluye estos elementos.

los cambios en la fracción de cubrimiento no pueden mantener la misma rapidez de cambio con los cambios de potencial. A una frecuencia bastante rápida, la especie intermedia adsorbida es "paralizada", cuando el cambio en potencial es tan rápido que el cubrimiento prácticamente no cambia. Como  $C_\phi$  es proporcional a  $d\theta/dE$ , este tiende a aproximarse a cero a altas frecuencias. Bajo estas condiciones, la respuesta de la interfase puede representarse a través de circuito de Randles simplificado (i. e., sin impedancia difusional), que consiste de  $R_F + R_\phi$  en paralelo con  $C_{dl}$ , ambos en serie con  $R_S$ .

Una manera alternativa de discutir el efecto de la frecuencia es considerar que  $C_\phi$  es independiente de la frecuencia. Entonces se debe a  $R_\phi$  la eliminación gradual de la influencia de este circuito de la respuesta de la interfase con el incremento de la frecuencia. Esta es la



**Figura 2.21:** Diagrama de Bode para el circuito mostrado en la Figura 2.20. Los valores para el cálculo de la curva son:  $R_S = 10 \Omega$ ,  $R_\phi = 10^3 \Omega$ ,  $C_{dl} = 5 \mu F$ , y  $C_\phi = 500 \mu F$ .

explicación, basada en el circuito equivalente. La concordancia entre las dos aproximaciones es una manifestación del hecho de que el circuito equivalente mostrado en la Figura 2.20<sub>b</sub> simula la señal eléctrica correctamente.

En la Figura 2.20<sub>b</sub>,  $C_\phi$  es parte de un circuito más completo, que cuando se aplica una señal *DC*, la interfase se comporta como un resistor, con una resistencia total igual a  $R = R_F + R_\phi + R_S$ . Conforme la frecuencia aumenta,  $C_\phi$  se hace presente a frecuencias que dependen de los valores numéricos de los elementos eléctricos presentes. Este comportamiento se muestra en el diagrama de Bode de la Figura 2.21.  $Z_W$ , para condiciones de difusión lineal semi-infinita,  $Z_W$ , un sistema al equilibrio se puede expresar como:

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \quad (2.41)$$

Donde  $j = \sqrt{-1}$  y el coeficiente de Warburg ( $\sigma$ ) está relacionado con las concentraciones y coeficientes de difusión de las especies oxidadas y reducidas ( $C_{Ox}$ ,  $C_R$ ,  $D_{Ox}$ ,  $D_R$ , respectivamente) por:

$$\sigma = \left( \frac{1}{2^{1/2}} \right) \left( \frac{RT}{(nF)^2} \right) \left( \frac{1}{C_{Ox}^0 D_{Ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_R^0 D_R^{1/2}} \right) \quad (2.42)$$

Para el caso especial de:

$$C_{Ox}^0 D_{Ox}^{1/2} = C_R^0 D_R^{1/2} \quad (2.43)$$

El factor numérico en la Ecuación 2.42 será  $2^{1/2}$  en lugar de  $2^{-1/2}$ , pero si uno de estos productos es más grande que el otro:

$$\sigma = \left( \frac{1}{2^{1/2}} \right) \left( \frac{RT}{(nF)^2} \right) \left( \frac{1}{C^0 D^{1/2}} \right) \quad (2.44)$$

Por lo tanto, para cualquier relación finita de los productos en la Ecuación 2.43, la expresión para  $\sigma$  tendrá un coeficiente numérico entre  $2^{-1/2}$  y  $2^{1/2}$ .

La Ecuación 2.41 tiene la forma general de impedancia compleja, es decir:

$$Z_W = ReZ - jImZ \quad (2.45)$$

donde  $ReZ$  representa la componente real de la impedancia y  $ImZ$  la componente imaginaria. Para un circuito consistente de un resistor y un capacitor en serie, la Ecuación 2.45 toma la forma de:

$$Z_W = R - \left( \frac{j}{\omega C} \right) \quad (2.46)$$

Al comparar las Ecuaciones 2.41 y 2.46,  $Z_W$  puede considerarse como una combinación en serie de  $C_W$  y pseudoresistencia ( $R_W$ ), la cual está dada por:

$$R_W = \sigma \omega^{-1/2} \text{ and } C_W = \sigma^{-1} \omega^{-1/2} \quad (2.47)$$

El rasgo unido de estos dos elementos eléctricos es que ambos son dependientes de la frecuencia. Adicionalmente, estos dependen de la frecuencia en la misma forma, dan lugar a la presencia de un ángulo de fase constante  $-\pi/4$  entre la corriente y el potencial aplicado.

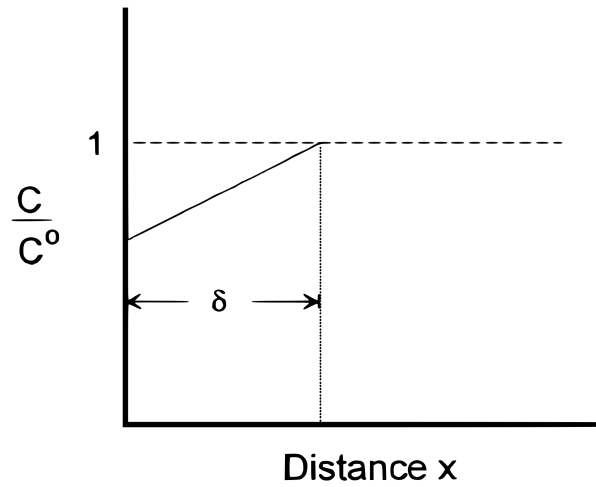
Hasta aquí, se puede ver por qué la limitación al transporte de masa conduce a una resistencia adicional en serie con  $R_F$  en el circuito equivalente. Sin embargo, no es obvio por qué esta resistencia es dependiente de la frecuencia. Es menos obvio por qué la limitación por difusión produce un componente capacitivo en la respuesta de la interfase, y adicionalmente, por qué esta capacitancia es dependiente de la frecuencia. La interpretación física de este fenómeno es tratada usando  $C_W$  y  $R_W$ .

$C_W$ , está a un paso más alejado de ser un capacitor que  $C_\phi$ .  $C_W$  se comporta como una capacitancia en el sentido que da lugar a un componente fuera de fase en el primer cuadrante como respuesta interfacial en todas las frecuencias. Sin embargo, la capacitancia asociada con el retardo de fase que se observa es en sí una función de la frecuencia, como puede verse



en la Ecuación 2.47, mientras que  $C_\phi$ , definida por la ecuación 2.36, es independiente de la frecuencia.

Para entender cualitativamente el fenómeno físico que produce  $Z_W$  es conveniente considerar la aplicación pulso de pequeña amplitud con una onda de potencial cuadrada. El perfil de concentración sin perturbación, antes de la aplicación del pulso se muestra por la línea de trazos en la Figura 2.22. Al final del pulso, algunas de las especies electroactivas serán consumidas, conduciendo al perfil de concentración que se muestra por la línea sólida en la misma figura. Para un cambio en potencial ( $\Delta E$ ), se tendrá el correspondiente cambio en



**Figura 2.22:** Representación del perfil de concentración en la interfase antes y al final de la aplicación de un pulso de potencial de señal cuadrada.

concentración en la interfase. Por lo tanto, si  $\Delta E$  es tal que para cambiar la concentración en 1 %, el número de equivalentes que se deben de oxidar o reducir es  $0.01C^o$  multiplicado por el volumen consumido, donde  $C^o$  es la concentración en el seno de la solución de las especies electroactivas. Este volumen (por unidad de área superficial de la interfase) es numéricamente dado por  $\delta$ . El número total de equivalente consumidos está dado por  $0.01 C^o(\delta/2)$ , donde el factor de 2 toma en cuenta la dependencia lineal de la concentración sobre la distancia dentro de la capa difusiva de Nernst (Figura 2.22). La carga consumida en el proceso es:

$$\Delta q_W = 0.01C^o(nF) \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (2.48)$$

Puesto que un incremento ( $\Delta E$ ) en potencial da como resultado un incremento en la carga

faradaica ( $\Delta q_w$ ),  $C_w$  se puede definir como:

$$C_w = \frac{\Delta q_w}{\Delta E} = \frac{\Delta C n F \delta}{\Delta E} \quad (2.49)$$

donde se reemplazó  $0.01C^o/2$  por  $\Delta C$ .

La Ecuación 2.49 explica cuantitativamente el origen físico de la naturaleza capacitiva de  $Z_w$ . Conforme el potencial cambia, la carga se debe acumular o remover de la interfase en proporción a la amplitud del cambio periódico en potencial, conduciendo al comportamiento capacitivo. En la Ecuación 2.47,  $C_w$  es proporcional a  $\sigma^{-1}$ , y de la Ecuación 2.44,  $\sigma^{-1}$  es proporcional a  $C^o$ .

Se puede mostrar claramente porque la pseudocapacitancia definida por la Ecuación 2.49 producirá un retardo en el ángulo de fase de  $-\pi/2$ . Por ejemplo, para el caso donde la perturbación sinusoidal en potencial de amplitud  $\Delta E$  es aplicada a la interfase. Para una frecuencia suficientemente baja para la cual la interfase responde de forma reversible, la concentración en la interfase  $C(0, t)$ , sigue el cambio en potencial, con la Ecuación de Nernst en todo tiempo como relación entre potencial y concentración. Por lo que, la rapidez de cambio de la concentración en la superficie,  $\partial C(0, t)/\partial t$ , es proporcional a la rapidez de cambio del potencial  $\partial \Delta E/\partial t$ . Pero para cambiar la concentración en la interfase, se debe suministrar la cantidad equivalente de carga. Entonces, la corriente ( $i$ ), se puede escribir como:

$$i = \frac{\partial q_w}{\partial t} = \Delta C (nF) \left( \frac{\partial \delta}{\partial t} \right) \quad (2.50)$$

Es proporcional a la rapidez de cambio en potencial ( $\partial \Delta E/\partial t$ ). Por lo tanto, una perturbación de potencial sinusoidal producirá una corriente sinusoidal con un retardo en el ángulo de fase de  $-\pi/2$  (Equation 2.40).

Para explicar la dependencia de la frecuencia de  $C_w$ , debe primero notarse que el crecimiento de  $\delta$  puede expresarse por:

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \quad (2.51)$$

Si el tiempo  $t$  es reemplazado por la mitad del periodo de la onda de perturbación ( $\pi/2$ ) y

la frecuencia ( $f$ ) está dada por:

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{\tau} \quad (2.52)$$

$\delta$  at  $t = \tau/2$  puede expresarse como:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{D}{\omega}} \quad (2.53)$$

Sustituyendo 2.53 en la Ecuación 2.49,  $C_W$  es obtenida como:

$$C_W = \pi \left( \frac{\Delta C}{\Delta E} \right) (nF) \sqrt{\frac{D}{\omega}} \quad (2.54)$$

La Ecuación 2.54 muestra la correcta dependencia de  $C_W$  con la frecuencia radial ( $\omega$ ) y con  $D$ , como puede verse por comparación con las Ecuaciones 2.44 y 2.47. la relación  $\Delta C/\Delta E$  puede derivarse de la Ecuación de Nernst.

$$E = E^o + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln C^o \quad (2.55)$$

la cual puede escribirse en forma diferencial como:

$$\Delta E = \left( \frac{RT}{nF} \right) \left( \frac{\Delta C}{C^o} \right) \quad (2.56)$$

Sustituyendo esta en la Ecuación 2.54, tenemos:

$$C_W = \pi \left( \frac{(nF)^2}{RT} C^o D^{1/2} \right) \omega^{-1/2} \quad (2.57)$$

la cual conduce la forma correcta de  $C_W$ :

$$C_W = \sigma^{-1} \omega^{-1/2} \quad (2.58)$$

donde:

$$\sigma = \frac{1}{\pi} \left( \frac{RT}{(nF)^2} \frac{1}{C^o D^{1/2}} \right) \quad (2.59)$$

está en concordancia con la Ecuación 2.44, dando la correcta dependencia de  $C_W$  con  $C^o D^{1/2}$ , excepto que el factor numérico  $2^{-1/2}$  es reemplazado por  $\pi^{-1}$ .

$R_W$ , argumentos similares pueden usarse para derivar  $R_W$ , definida en la ecuación 2.47, como una función de la frecuencia radial  $\omega$  de  $C^o$  y  $D$ . Para una reacción llevándose a cabo bajo control del transporte de masa por difusión.

$$i_D = \frac{nFDC^o}{\delta} \quad (2.60)$$

La resistencia asociada con la limitación por difusión puede escribirse en forma diferencial como:

$$R_W = \frac{\Delta E}{\Delta i_D} \quad (2.61)$$

en la cual  $\Delta i_D$  es obtenida de la Ecuación 2.60 como:

$$\Delta i_D = \left( \frac{nFD\Delta C}{\delta} \right) \quad (2.62)$$

Sustituyendo el valor de  $\delta$  para la Ecuación 2.53 se tiene:

$$\Delta i_D = \left( \frac{nFD\Delta C}{\pi D^{1/2}} \right) \omega^{1/2} = \left( \frac{nFD^{1/2}\Delta C}{\pi} \right) \omega^{1/2} \quad (2.63)$$

Introduciendo los valores de  $\Delta E$  y  $\Delta i_D$  de las Ecuaciones 2.56 y 2.61, respectivamente, produce:

$$R_W = \frac{\left( \frac{RT}{nF} \right) \left( \frac{\Delta C}{C^o} \right)}{\left( \frac{nFD^{1/2}\Delta C\omega^{1/2}}{\pi} \right)} = \pi \left( \frac{RT}{[nF]^2} \frac{1}{C^o D^{1/2}} \right) \omega^{-1/2} \quad (2.64)$$

La cual está en concordancia con las Ecuaciones 2.44 y 2.47, dando la dependencia directa de  $R_W$  con  $C^o$ ,  $D$ , y  $\omega$ , excepto para una constante numérica.

Si  $\sigma'$  es sustituida en la segunda parte de la Ecuación 2.64,  $Z_W$  tendrá la forma:

$$Z_W = \pi\sigma'\omega^{-1/2} - j\pi\sigma'\omega^{-1/2} \quad (2.65)$$

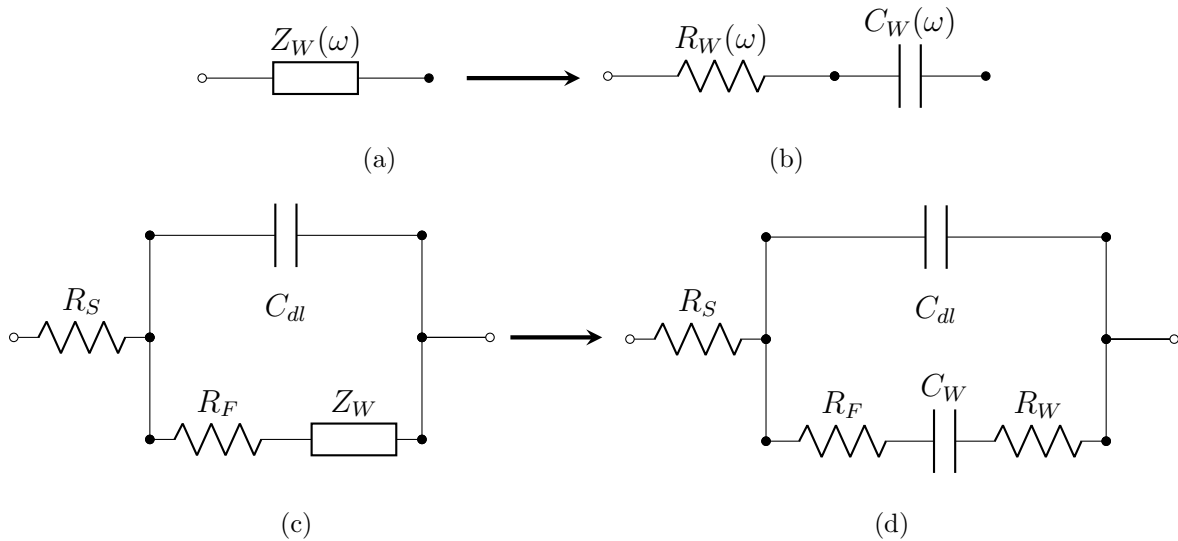
donde  $\sigma' = 2^{1/2}\sigma$ . Si la Ecuación 2.44 es reemplazada por:

$$\delta = \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2.66)$$

La Ecuación 2.65 tendrá la forma de:

$$Z_W = \sigma'\omega^{-1/2} - j\pi\sigma'\omega^{-1/2} \quad (2.67)$$

la cual es la misma Ecuación 2.41.  $\sigma'$  tiene un valor que es intermedio entre el valor de  $\sigma$  dado por la Ecuación 2.44 (la cual es obtenida de la ecuación 2.42 asumiendo que la concentración de una de las especies electroactivas es mucho mayor que la otra) la cual es obtenida para la misma ecuación asumiendo que ambas concentraciones son casi iguales (i. e., que la Ecuación 2.43 es válida):



**Figura 2.23:**  $Z_W$  para a) en notación implícita b) en la notación propuesta explícita c) incorporada en un circuito equivalente representado la interfase en la forma implícita d) incorporada en el circuito equivalente representando la interfase, de acuerdo al análisis presentado.

$Z_W$  no se puede representar por una combinación ordinaria de resistencias y capacitores, pero ahora se puede proponer representar  $Z_W$  como una combinación en serie de  $C_W$  y  $R_W$  (de la Ecuación 2.47), como se muestra en la Figura 2.23. Lo anterior da como resultado un simple circuito equivalente para un proceso faradaico en el cual el transporte de masa por difusión controla el proceso en donde se tiene con un valor  $Z_W$  finito.

#### 2.2.4. Microscopio electrónico de barrido

Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se obtienen mediante la detección, procesamiento de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la superficie bajo estudio. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica [27].

Los microscopios electrónicos de barrido se componen de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de  $10^{-5}$  mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (5 - 30 kV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y enfocado sobre la muestra bajo estudio. Los detectores registran las señales que se originan por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas en imágenes y proyectadas en un

monitor o pantalla de computadora [27, 28].

En un microscopio MEB, la imagen se obtiene mediante las señales emitidas por la muestra bajo estudio que son procesadas a medida que el haz de electrones recorre una sección de la superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza al proyectarse ampliada como imagen final [27]. En la Figura 2.24 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La resolución es el parámetro que define la capacidad del microscopio electrónico y se puede definir como la magnitud mínima que puede detectar o también como la mínima distancia entre dos puntos adyacentes en una imagen proporcionada a partir del procesamiento de la señal emitida de los dos puntos. La resolución se especifica en unidades de distancia, nanómetros ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) o Ångstrom ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Tanto mejor es la resolución, tanto menor será el valor de esta dimensión. En la actualidad, en aparatos avanzados, dicha resolución puede ser de orden de 2 nm o menos, es decir, se puede distinguir con claridad dos puntos en la imagen separados por esa distancia [27, 28].

Para poder obtener imágenes electrónicas de una muestra en un microscopio electrónico de barrido convencional, la muestra debe ser resistente al entorno de alto vacío del microscopio y conductora de la electricidad.

#### 2.2.4.1. Microanálisis dispersivo en energías de rayos X

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra al interactuar con el haz de electrones de alta energía de un microscopio MEB permite la identificación de los elementos que componen dicha muestra. El Microanálisis Dispersivo en Energías de Rayos X (EDX) se basa en los rayos X característicos emitidos por la muestra detectados por un sistema que los procesa en pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos electrónicos son nuevamente procesados por un analizador multicanales, para ser representados en una gráfica o espectro de la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. De esta manera, con el sistema dispersivo en energía, se pueden identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra si su concentración es superior a  $\approx 1\%$  [27]. En general, esta técnica se aplica en el estudio de la composición química de inclusiones

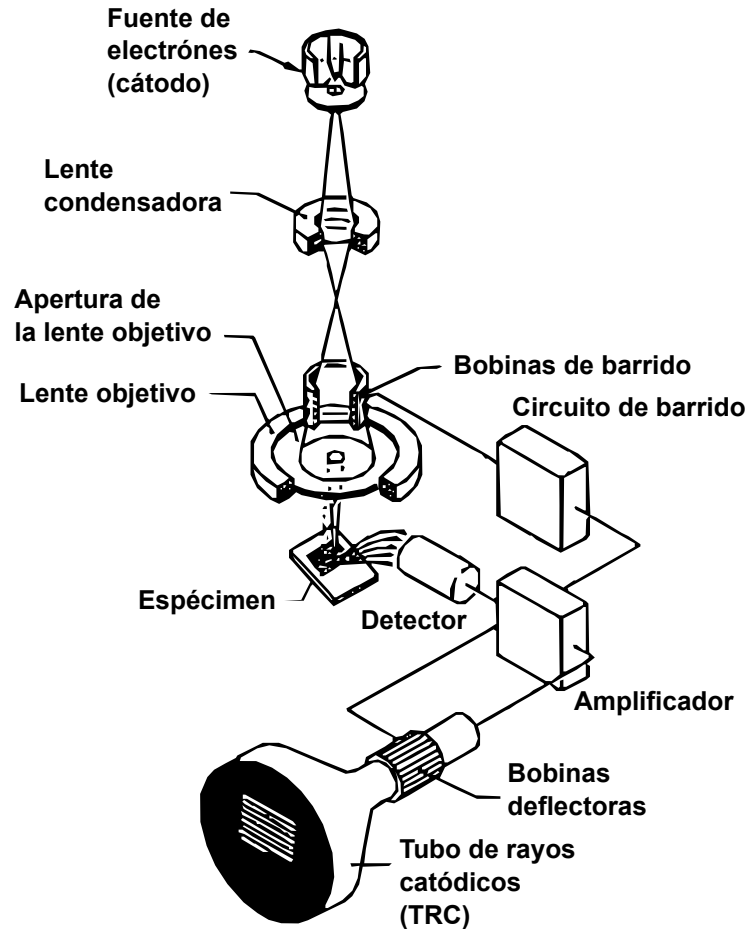
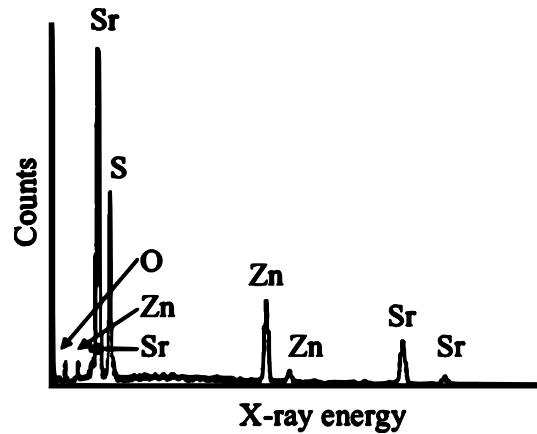


Figura 2.24: Microscopio Electrónico de Barrido [28]

o pequeñas partículas de materiales sobre la superficie de una muestra, en el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en la superficie heterogénea de una muestra, ya sea en un punto, a lo largo de una línea (line-scan) o en un área (mapeo), y en la composición química de películas delgadas depositadas sobre la superficie de la muestra [27, 28]. En la Figura 2.25 se muestra, como ejemplo, el análisis EDX sobre un recubrimiento electrolítico de zinc.

## 2.3. Corrosión en Concreto

El concreto reforzado con acero es ampliamente usado como material de construcción. En ausencia de ciertos agentes perjudiciales, el acero no se corroe cuando se encuentra embebido en concreto. Sin embargo, bajo condiciones de servicio, la entrada de humedad, sales y difusión



**Figura 2.25:** Análisis EDX de sulfato de estroncio que rodea una partícula de plomo presente en un recubrimiento electrolítico de zinc. [29]

de oxígeno a través de poros y grietas en el concreto, causan la corrosión del acero que eventualmente puede causar fracturas y desprendimientos del concreto debido a la expansión de los productos de corrosión [30]. El uso de varillas galvanizadas como refuerzo del concreto es uno de los métodos de protección en la resolución de los problemas de corrosión en el concreto.

El concreto es un material bifásico en el cual un agregado mineral está disperso en una matriz de cemento endurecido. En concreto se hace al mezclar cemento, arena, grava y agua en ciertas proporciones. El cemento es un material en forma de polvo, que cuando se combina con agua forma una pasta que posteriormente se endurece hasta formar un sólido. El cemento endurecido es un material fundamental para el concreto ya que permite su uso en estructuras. El agregado, es decir, arena y grava, también son esenciales al proporcionar rigidez y estabilidad dimensional al concreto.

Al entrar en contacto con agua, el proceso de hidratación inicia con disipación de calor. Durante la hidratación, el agua es absorbida rápidamente por las partículas de cemento, principalmente en la etapa inicial. En las etapas posteriores de la hidratación el agua se difundirá lentamente hacia el interior de las partículas de cemento. El cemento se endurece durante el proceso de hidratación en varias etapas como sigue:

- I. Inmediatamente después del mezclado, el cemento está en su forma más fluida. Los granos de cemento están dispersos en el agua, el espaciamiento es determinado por la



relación agua/cemento.

- II. Después de aproximadamente dos horas, el cemento es mucho menos fluido, pero todavía puede trabajarse. Se presenta la hidratación sobre la superficie de los granos de cemento.
- III. Después de un día, el cemento está endurecido, pero no alcanza toda su resistencia. La hidratación penetra en los granos de cemento. Los hidratos en los espacios intergranulares crecen y se interconectan, formando un gel continuo y estableciendo una estructura firme.
- IV. Después de siete días, el cemento endurecido tiene una dureza y resistencia considerable. La estructura formada se desarrolló al rellenar las uniones para producir una estructura densa de gel.

Las reacciones y proceso de endurecimiento no terminan en las primeras semanas de solidificación, si no continúan por un tiempo considerable. El tiempo requerido para cada etapa puede modificarse a través del manejo de las proporciones de los compuestos que participan en las reacciones químicas de endurecimiento [30]. El cemento endurecido contiene pequeños poros y cavidades capilares. Los poros se forman como resultado del encogimiento durante la solidificación. Las cavidades capilares se forman por la evaporación del exceso de agua. Los poros son de aproximadamente 2.5 nm en tamaño y constituyen entre el 20-30 % del volumen del cemento endurecido. El tamaño de las cavidades capilares tiene un rango entre 1-10  $\mu\text{m}$ , el número de poros aumenta con el incremento del agua de mezclado, pero disminuye con el avance de la hidratación. Adicionalmente, se presentan poros de aire, cuyos tamaños están entre 0.01-2 mm y cuyo volumen se encuentra en un rango de 1-10 % del volumen total del concreto [30]. Por lo tanto, el concreto es permeable al agua, aire y otros agentes debido a la presencia de los poros. La permeabilidad del concreto se debe principalmente a las cavidades capilares y su cantidad aumenta con el incremento de la relación agua/cemento (W/C). Cuando el cemento es sumergido en agua, las cavidades capilares se llenan primero, el agua penetrará hasta los poros de aire después de la expulsión del aire por difusión. La permeabilidad del aire (y el oxígeno) depende de varios factores, particularmente del contenido de agua. Un concreto seco tiene una fracción significativa de poros secos y estos poros están

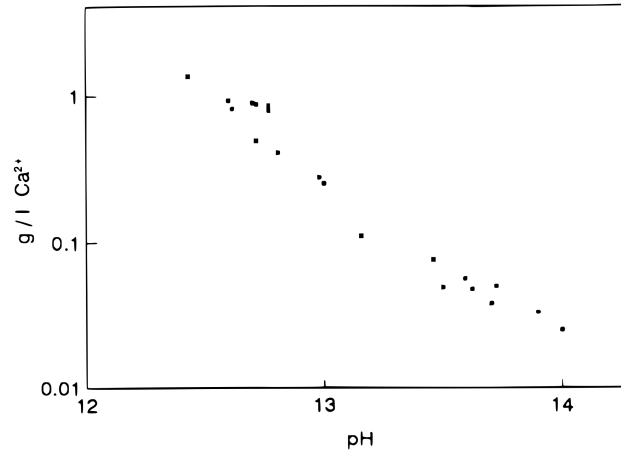
disponibles para el transporte de aire. Por otro lado, en un concreto saturado con agua, el aire tiene que difundir a través de la fase líquida, que es un proceso más lento. Por lo que, el flujo de oxígeno a través del concreto aumenta con la disminución del espesor de la cubierta de concreto, aumento de la humedad relativa y la relación W/C. El coeficiente de difusión del cloruro en concreto se encuentra en el orden de  $10^{-7}$ – $10^{-8}$   $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  [30]. Son varios los factores que afectan la difusión del cloruro en el concreto, la relación W/C tiene particular importancia ya que afecta la difusión del cloruro en concreto.

El agua atrapada dentro de los poros y cavidades del cemento contiene especies solubles producto de la lixiviación de los sólidos en el cemento. La Tabla 2.2 muestra la composición típica de la solución poro del cemento (1 parte de cemento en 3 partes de agua). El pH de la solución poro formada dentro del concreto varía en un rango de 12 a 14 dependiendo de la naturaleza del cemento y el grado de hidratación. Durante la hidratación parte del CaO se combina con agua para formar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La solución saturada con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tiene un pH de aproximadamente 12.6 y una concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  de aproximadamente  $0.9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . La concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  disminuye con el incremento del pH. La Figura 2.26 muestra la concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  en soluciones saturadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en función del pH.

**Tabla 2.2:** Composición típica de la solución poro del cemento (1 parte de cemento en 3 partes de agua).

Element	Concentration (mg/l)
$\text{Ca}^{2+}$	930
$\text{Na}^+$	220
$\text{K}^+$	660
$\text{Fe}^{3+}$	<1
$\text{Al}^{3+}$	<1
$\text{SiO}_3^{2-}$	<1
$\text{SO}_4^{2-}$	310
$\text{Cl}^-$	<10
$\text{Mg}^{2+}$	<1

El pH de la solución poro puede afectarse por la adición de otras sales. La adición de  $\text{CaCl}_2$  disminuye el pH de la solución poro, en tanto la adición de  $\text{NaCl}$  es casi nulo el efecto, es por lo que el cloruro proveniente del ambiente no afecta el pH. Cuando el cemento contiene una gran cantidad de iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{SO}_4^-$ , el pH de la solución poro puede ser tan alto como 13 a 14 [30].

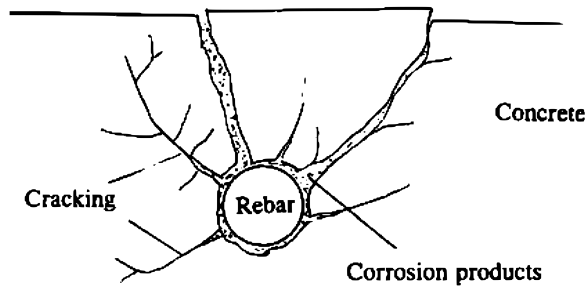


**Figura 2.26:** Concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en función del pH.

Las sales de cloruro afectan el comportamiento del acero frente a la corrosión en el concreto en varias formas. Primero, los iones  $\text{Cl}^-$  causan rompimiento de la película pasivante sobre el acero, segundo, los cloruros son higroscópicos, atrayendo agua y mantienen un ambiente húmedo dentro del concreto, también, los iones  $\text{Cl}^-$  aumentan la conductividad del concreto, que intensifica la corrosión. Los cloruros provenientes de ambientes marinos y aguas contaminadas se difunden hacia el interior del concreto o también forman parte del agua de mezclado y agregados. En algunos casos, los cloruros se adicionan como cloruro de calcio que sirve como acelerador del fraguado del concreto. Después de la hidratación, parte de los cloruros presentes se combinan para formar compuestos solubles tales como  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , y solamente una parte de los cloruros pueden disolverse en la solución poro.

Para un concreto expuesto a ambientes no contaminados, el acero de refuerzo no es afectado por corrosión. Sin embargo, en numerosas circunstancias, un ambiente benévolo puede cambiar por la presencia de especies agresivas que ingresan al concreto desde el exterior, dando inicio a la corrosión del acero. Las sales de cloruros son agresivas en provocar la corrosión. El valor umbral de cloruros para la corrosión del acero se considera entre  $0.65\text{-}0.77\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Que se tenga corrosión del acero de refuerzo en el concreto puede resultar en debilidad y falla de la estructura de concreto. Cuando se estudian estructuras de concreto con corrosión, se concluye que los voluminosos productos de corrosión son los responsables de las grietas y desprendimientos que pueden conducir a que la estructura de concreto falle. Una representación de lo anterior se muestra en la Figura 2.27 [30].

Para proteger al acero de refuerzo embebido en concreto se tienen varios métodos de pro-



**Figura 2.27:** Grieta, fracturas y desprendimientos en una estructura de concreto [30].

tección, entre los cuales se pueden contar modificación de la composición del cemento, el uso de inhibidores, protección catódica, el uso de recubrimientos orgánicos y recubrimientos metálicos en particular el galvanizado por inmersión en caliente del acero de refuerzo. En general se pueden dividir en tres grupos:

- I. Métodos que se basan en impedir la entrada y transporte de agentes agresivos (agua, oxígeno, sales, dióxido de carbono, etc.) al concreto.
- II. Métodos que se basan en modificar el proceso electroquímico a través del uso de inhibidores o protección catódica.
- III. Métodos que se basan en modificar la superficie del acero al aplicar recubrimientos orgánicos o inorgánicos.

En particular los recubrimientos de galvanizado aplicados al acero de refuerzo se usan para retrasar el inicio de la corrosión del acero con el consecuente deterioro de una estructura de concreto. La adhesión entre el refuerzo y el concreto es esencial para la confiabilidad de las estructuras. Varios factores como lo son, la mezcla y aditivos, condiciones de curado y el envejecimiento, pueden afectar la adhesión del acero y el cemento. En el caso particular de las varillas de refuerzo la resistencia de adhesión del acero-concreto es igual a la de galvanizado-concreto, ya que esta adhesión la proporciona principalmente por la rugosidad de la varilla en donde se entrelaza el concreto [30]. Cuando la varilla galvanizada es embebida en el concreto y durante el curado del concreto se presenta evolución de hidrógeno resultando en una interfase más porosa que puede afectar la adhesión. La corrosión en el interior del

**Tabla 2.3:** Valores de potencial de acero galvanizado en el interior de vigas de concreto bajo ensayos acelerados [30].

Test <sup>a</sup>	Time	Cover (cm)	W/C ratio <sup>b</sup>	$E (V_{SCE})$	Reference
WID	20 cycles	1.0	0.5	-0.2	177
SID	20 cycles	1.0	0.5	-1.0	177
SID	10–140 days	1.2	0.8	-0.7 to -1.03	388
SS	10–142 days	1.2	0.8	-0.7 to -1.02	388
SP	Up to 5 years	2.5	0.4	-0.14 to -0.7	1218
SP	Up to 5 years	2.5	0.5	-0.2 to -0.6	1218
RH	12 months	0.8	0.5	-0.4	468
PWI	12 months	0.8	0.5	-0.35	468
SID	10–100 days	1–3	0.8	-0.9 to -1.1	1225
SP	1–5 years	1.2		-0.44 to -0.76	1260
PSI	300 days	2.5	0.41	-0.82 to -0.99	1095
PSI	300 days	2.5	0.63	-0.68 to 0.98	1095
PWI	300 days	2.5	0.51	-0.31 to -0.52	1095
FSI	1 year	2.5	0.56	-1.02	139
FWI	3 years	2	0.5	-0.42	1029
FWI	3 years	2	0.68	-0.5	1029
FSI	3 years	2	0.68	-0.68	1029
lab air	2 years	3.1	0.55	-0.15	745

concreto es un fenómeno complicado y varios factores involucrados no se pueden controlar y cambian con el tiempo y debido a que el proceso de corrosión en este caso es lento y sus efectos son evidentes hasta después de un año, por lo que su estudio en general se lleva a cabo mediante métodos acelerados utilizando ambientes que simulan las condiciones en el interior del concreto. De estos estudios se encontró que el potencial de corrosión del acero de refuerzo galvanizado varía grandemente con las condiciones de prueba. En la Tabla 2.3 se muestran los valores de potencial de corrosión reportados en diversos estudios. Estos valores varían dentro de un amplio rango que va desde  $-1.1 V_{SCE}$  hasta  $-0.2 V_{SCE}$ .

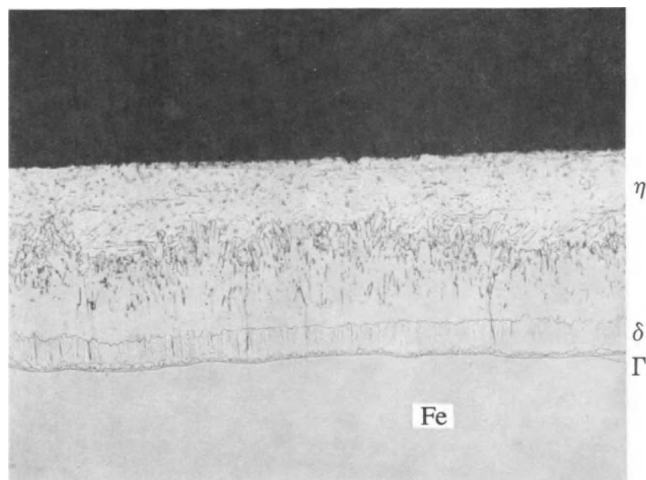
## 2.4. Galvanizado por Inmersión en Caliente

Los recubrimientos de zinc se pueden clasificar de acuerdo a la composición del recubrimiento y sus métodos de producción. Cuando se clasifican de acuerdo a la composición química caen en las categorías principales que son: zinc puro, zinc-hierro, zinc-aluminio, zinc-níquel y compósitos de zinc. Con los métodos, el recubrimiento de zinc se puede producir por adhesión mecánica, aspersión térmica, electrodeposición, sherardizado y el que es de nuestro interés el método de galvanizado por inmersión en caliente, que se puede dividir en dos, en el método por inmersión en caliente continua y el proceso por inmersión en caliente intermitente. En el proceso continuo, largas láminas, alambre o tubería son inmersos sin parar a un baño caliente

de zinc. En el proceso intermitente, piezas ya fabricadas, como vigas, estructuras, tornillos, etc., son inmersas en un baño caliente de manera individual o en lotes. Las aplicaciones típicas de los productos recubiertos con zinc son amplias, que van desde la automotriz, aparatos industriales y construcción, como el acero de refuerzo galvanizado por inmersión en caliente [30, 31].

El proceso de galvanizado por inmersión en caliente es un proceso en el cual un recubrimiento adherente de zinc y aleaciones zinc-hierro es producido sobre la superficie de productos de hierro o acero, mediante su inmersión en un baño de zinc fundido con una temperatura entre 445-454°C. En general un artículo antes de ser galvanizado es limpiado mediante decapado, tratamiento en un baño de fundentes, en algunos casos tratamiento térmico en atmósfera reductora, para después pasar a la inmersión en el baño de zinc fundido el tiempo suficiente para humectar la pieza y lograr la aleación superficial con el zinc, se continúa con el retiro de la pieza del baño y permitir su enfriamiento al aire. Cualquiera de estas etapas es de importancia para obtener un recubrimiento de calidad.

El recubrimiento de galvanizado por inmersión en caliente está adherido al acero mediante una serie de capas de aleaciones Zn-Fe intermetálicas y con una capa exterior compuesta de zinc puro. Las características de calidad dependen de la naturaleza física y química de las capas intermetálicas de Zn-Fe formadas. El recubrimiento producido mediante el proceso intermitente es de mayor espesor y se pueden distinguir claramente las capas de aleación como se muestra en la Figura 2.28 [30, 31]. El espesor de cierta capa intermetálica depende de la rapidez de difusión entre las fases de zinc y hierro durante la producción del recubrimiento. El principal proceso de difusión es la difusión de Zn a través de la capa de galvanizado hacia la fase hierro. La difusión del hierro moviéndose hacia el zinc tiene una rapidez mucho más baja. Durante el proceso de galvanización, la capa  $\eta$  es formada primero, seguido por la capa  $\delta$  y finalmente, la capa  $\Gamma$ .



**Figura 2.28:** Sección transversal de un recubrimiento de galvanizado, mostrando las varias capas de aleación Zn-Fe [30].

## 2.5. Recubrimientos de Conversión

### 2.5.1. Ceriado

Los tratamientos conversión con elementos o metales del grupo de las tierras raras se han empleado como una alternativa para la protección contra la corrosión, con menor producción de residuos tóxicos o contaminantes. Metales como el lantano, samario y cerio han sido estudiados mediante tratamientos aplicados sobre acero y aluminio. Desde la década de 1980, estudios con este grupo de metales mostraron que inhiben la corrosión en aleaciones de aluminio, hierro y zinc [32, 33, 34]. En el caso del cerio, pruebas de polarización potenciodinámica y pérdida de peso mostraron que disoluciones de cloruro de cerio de 100 a 1000 ppm disminuyen la corrosión de aleaciones de aluminio y el análisis de superficie se sugirió que el cerio se incorporó en la película protectora [33, 34].

En los primeros estudios el tiempo requerido para la formación de la capa de conversión era superior a siete días, después, estudiando la cinética de formación de la película de cerio, encontraron que el tiempo requerido disminuyó utilizando disoluciones de  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{CeCl}_3$ ) ligeramente ácidas con un contenido de 1,000 a 10,000 ppm y adicionando un porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El peróxido favorece la reacción de oxidación del  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ , reduciendo el tiempo a minutos sobre aleaciones de aluminio [33, 35].

Uno de los mecanismos de protección propuesto para el tratamiento de conversión a base de cerio consiste en; las reacciones de reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno generan un ambiente local alcalino, que provoca la precipitación de óxidos de cerio para formar la película protectora, es decir, una película de óxidos o hidróxidos de cerio. Por lo anterior, el fundamento del mecanismo de protección es el bloqueo de las zonas catódicas sobre la superficie metálica, reduciendo la velocidad de reacción total del proceso de corrosión [36, 37]. Considerando la influencia del tipo de anión y la concentración del Ce presente en la solución, algunos estudios sugieren que la sal  $\text{CeCl}_3$  es la que produce un tratamiento de conversión más estable y que brinda la mayor protección anticorrosiva [36, 37, 38].

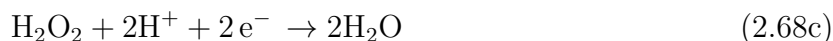
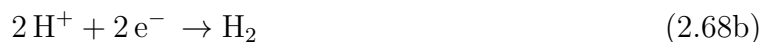
Cuando se utilizan sales de  $\text{CeCl}_3$  en la formación del tratamiento de conversión sobre acero galvanizado, se forma una película de color amarillo debido al  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  y la concentración del Ce presente en la película dependerá del tiempo de inmersión en la solución de  $\text{CeCl}_3$ . Como resultado la película se compone de una mezcla de compuestos de Ce, tales como; óxidos o hidróxidos de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  [39, 40].

Se han reportado eficiencias de inhibición de la corrosión del zinc mayores al 90 % mediante el uso del catión  $\text{Ce}^{3+}$ , junto con análisis superficiales con rayos-X sobre la superficie tratada en la solución de  $\text{Ce}^{3+}$  que revelaron la formación de una película compuesta de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y pequeñas cantidades de  $\text{Zn}(\text{OH}_2)$  y  $\text{ZnO}$ , sin la presencia del ion cloruro en la superficie [41].

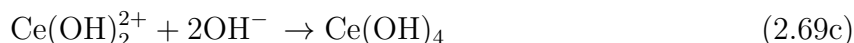
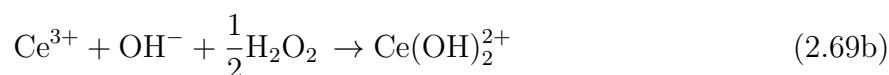
En la literatura existen diferentes estudios sobre el uso del Ce en los tratamientos de conversión y donde encontraremos que el mecanismo general de formación del recubrimiento de conversión a base de cerio es el siguiente [42]: este mecanismo considera los procesos de depositación del Ce tanto químico como electroquímico, en donde, un aumento en el pH de la solución sobre la interfase catódica da como resultado la precipitación de los compuestos de cerio. De acuerdo con un proceso de patente, el aumento del pH en la interfase se obtiene mediante polarización catódica de la superficie bajo tratamiento [43], afirmando que el recubrimiento se obtiene a partir del depósito de un óxido o hidróxido con un estado de oxidación IV del Ce, con posibles inclusiones de compuestos de Ce(III), en este método, se adiciona al electrolito una sal soluble de Ce(III) junto con peróxido de hidrógeno como oxidante, el peróxido contribuye en la formación del Ce(IV). Las posibles reacciones que pueden aumentar



el pH son:



Y se propone que las reacciones para la precipitación y formación de la película son:

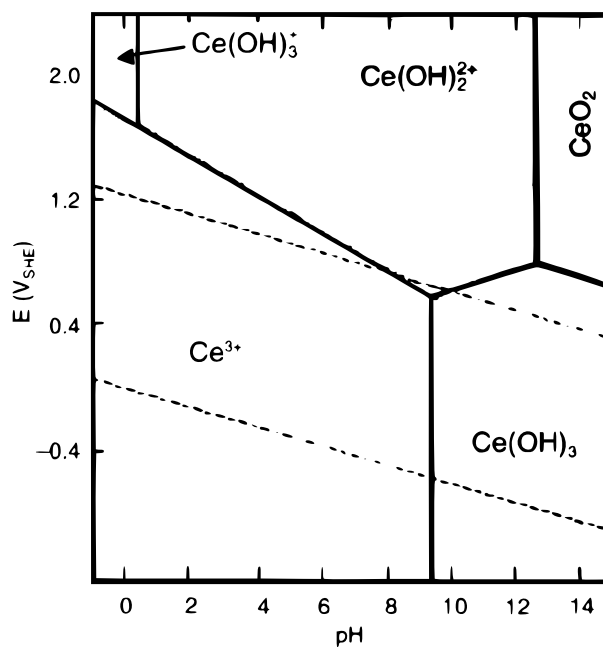


Lo más probable es que el recubrimiento de conversión protege contra la corrosión al impedir el desprendimiento de  $\text{H}_2$  sobre los sitios catódicos, al pasivar los sitios catódicos sobre la superficie o disminuir el flujo de electrones del sustrato a electrolito [42]. Lo anterior se puede confirmar al observar en el diagrama E-pH de la Figura 2.29 para el sistema Ce- $\text{H}_2\text{O}$  donde a valores altos de pH las especies termodinámicamente estables son  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  y  $\text{CeO}_2$ .

### 2.5.2. Fosfatado

El fosfatado es un tratamiento superficial en el cual metales como el zinc, hierro, aluminio y sus aleaciones son tratadas con una solución de ácido fosfórico y otros químicos. La reacción entre la superficie metálica y la solución da como resultado la formación de una película de fosfato cristalino insoluble. El espesor del recubrimiento de fosfatado está en un rango de 3 a 50  $\mu\text{m}$  y varía en color desde un azul iridiscente hasta un gris oscuro [30, 32].

El fosfatado sobre aceros recubiertos con zinc es usado principalmente para preparar la superficie metálica para su pintado o como protección contra la corrosión [30, 32]. Un recubrimiento de fosfatado dará una superficie uniforme en textura e incrementará el área superficial, promoviendo una mayor adhesión en el caso de la aplicación de un recubrimiento orgánico (pintura). Los recubrimientos de fosfatado son producidos mediante los métodos de aspersión,

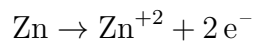


**Figura 2.29:** Diagrama E-pH para el sistema Ce-H<sub>2</sub>O a 25°C y 1 atm de presión [38].

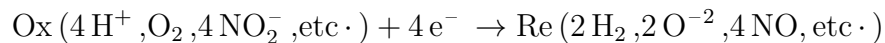
inmersión o combinación de ambos. Son tres los principales tipos de fosfatado industriales: fosfato de zinc, hierro y manganeso. En el proceso de galvanizado, baños de fosfato de zinc son comúnmente usados. El baño de fosfatizado de zinc se opera en el rango de pH entre 1.4-3.4 y en un rango de temperatura de 30 a 100°C. El tiempo del proceso puede variar de varios segundos hasta minutos. En general, el método de aspersión produce un recubrimiento de manera más rápida que el proceso por inmersión. La composición de las soluciones de fosfatado es variada y depende de la aplicación en particular, pudiendo estar patentadas. Como ejemplo, un baño de fosfatado puede ser con la siguiente composición: 6.4 g ZnO·l<sup>-1</sup>, 10 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·l<sup>-1</sup>, y 1 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·l<sup>-1</sup> [30].

El recubrimiento de fosfatado se forma a través de un proceso de disolución y precipitación. El zinc se disuelve en la solución de fosfatado con desprendimiento de hidrógeno. Como resultado de la reducción del hidrógeno, una delgada capa del electrolito sobre la superficie metálica contiene una baja concentración de iones hidrógeno, haciéndose neutra. Como la solubilidad del fosfato de zinc en soluciones neutras es baja, el fosfato de zinc precipita sobre la superficie de zinc para formar el recubrimiento cristalino. Este proceso consta de tres reacciones como sigue:

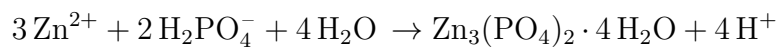
#### I. Disolución del zinc:



II. Reducción de los agentes oxidantes:



III. Precipitación del fosfato de zinc:



La reacción más importante para controlar el espesor del recubrimiento de fosfatado es la nucleación de los cristales de fosfato. El proceso de formación del recubrimiento de fosfatado es finalizado cuando la superficie de zinc está completamente cubierta de cristales y el proceso de reducción de los agentes oxidantes ya no es posible.

# Capítulo 3

## Desarrollo Experimental

### 3.1. Muestras

En el presente estudio se contó con cinco tipos de muestras de materiales para la realización de las pruebas:

- Varillas de acero de refuerzo en negro.
- Varillas de acero de refuerzo decapado.
- Varillas de acero de refuerzo galvanizadas.
- Placas de acero galvanizadas.
- Placas de Zn 99 % puro.

Para cada prueba se contó con 3 muestras de prueba, varillas comerciales de acero en negro, varillas comerciales de acero decapadas, varillas de acero galvanizadas, placas de acero galvanizadas y placas de zinc 99 % puro, con dimensiones de 30 mm x 20 mm x 2 mm, pulidas con lija grano 1200 y desengrasadas con acetona grado analítico, adquiridas al proveedor Reactivos Química Meyer de México con el número de lote TK10092. El material de acero galvanizado por inmersión en caliente fue proporcionado por la empresa galvanizadora Galvaqro S.A. de C.V. con dirección en: Carretera Libre a Celaya KM. 8.5, Parque industrial Balvanera, 76915 Corregidora, Qro.

La pureza de las placas de zinc fue verificada en el laboratorio de Espectroscopia de Absorción Atómica del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química. Se busco determinar la presencia de los siguientes elementos: As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, V, Zn, Al, B, Ag, Ba, K, Si, Na. La concentración de los elementos presentes se muestra en la tabla 3.1.

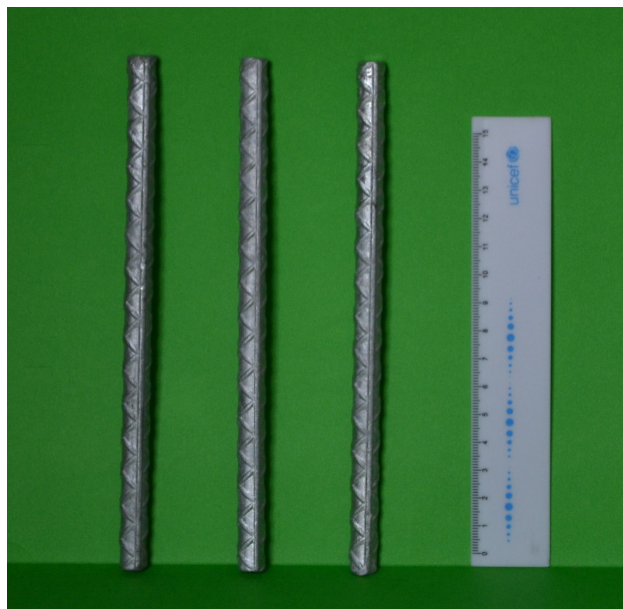
**Tabla 3.1:** Composición de las placas de Zn.

Composición de las placas de Zn									
Elemento	As	Ca	Fe	Mg	Mo	Al	K	Si	Na
%	0.286	0.050	0.052	0.095	0.128	0.094	0.404	0.181	0.108

Laboratorio de Espectroscopia de Absorción Atómica, Depto. Ingeniería Metalúrgica,  
Facultad de Química UNAM, México



**Figura 3.1:** Placas de acero galvanizado en caliente proporcionadas por Galvaqro S.A. de S.V



**Figura 3.2:** Varillas de acero galvanizado en caliente proporcionadas por Galvaqro S.A. de S.V.

## 3.2. Soluciones

Para cada prueba se contó con 2 tipos de soluciones de prueba preparadas de acuerdo con la Tabla 3.2. Todas las soluciones se prepararon en un matraz Erlenmeyer de 500 ml y una vez sellado con parafilm se agitó magnéticamente durante 30 minutos y se dejó reposar 1 hora.

**Tabla 3.2:** Soluciones de prueba.

Cantidades de reactivos para la preparación de las soluciones de prueba			
Solución	Agua*	hidróxido de calcio	Cloruro de Sodio**
	H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaCl
Sat	250 ml	5 g	—
Sat+3%Cl	250 ml	5 g	12.36 g

\* Desionizada, etapas 1 y 2  
Tri-destilada (0.1  $\mu$ S), etapas 3 y 4

\*\* gramos equivalentes a 3% de iones cloruro

**Tabla 3.3:** Soluciones para los tratamientos de conversión.

Solución 1 para fosfatado [44].			
Reactivos	Oxido de zinc ZnO	Nitrato de sodio NaNO <sub>3</sub>	Ácido fosfórico H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (al 85 %)
Concentración	1.2 g/L	15 g/L	11 ml/L
Solución 2 para ceriado [45].			
Reactivos	Cloruro de cerio CeCl <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Agua Oxigenada H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (al 30 %V/V)	Ácido Clorhídrico HCl
Concentración	10 g/L	25 ml/L	0.1M (ajuste a pH≈1.3)

### 3.3. Equipos

#### 3.3.1. Potenciostato

Las mediciones electroquímicas de Potencial, Curvas de Polarización e impedancia se realizaron utilizando un potenciostato Biologic modelo SP-300 (Figura 3.3).

**Figura 3.3:** Potenciostato Biologic SP-300

### 3.3.2. Celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada para para las mediciones de Potencial, Curvas de Polarización e impedancia, fue fabricada de acrílico y vidrio, con dimensiones de 10 cm x 15 cm y una apertura circular en un costado de 1 cm de diámetro para colocar la muestra bajo estudio (Figura 3.4). En esta celda se tuvo un arreglo de tres electrodos; electrodo saturado de calomel (ESC) con punta Luggin como electrodo de referencia, electrodo de grafito como contra electrodo y placa del material bajo prueba como electrodo de trabajo (Figura 3.4). Las muestras fueron montadas presionándolas sobre un anillo de silicón dejando una área expuesta de  $0.785 \text{ cm}^2$ .

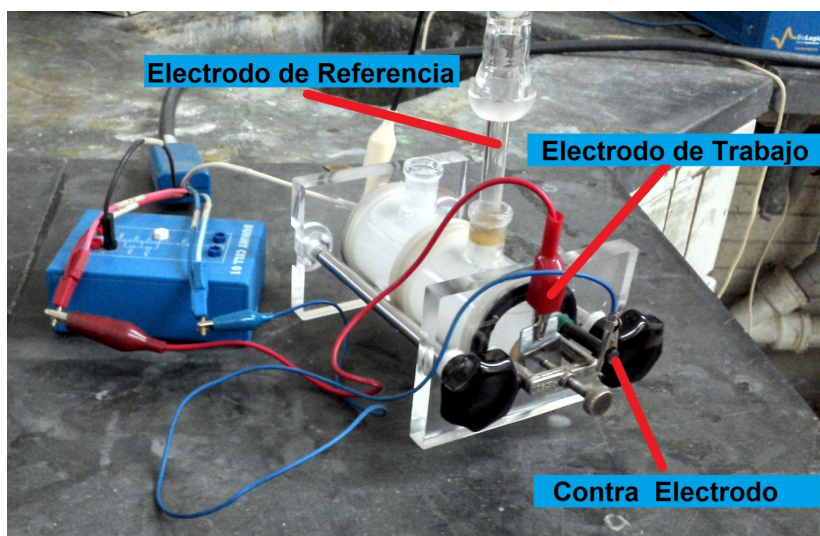


Figura 3.4: Celda Electroquímica.

### 3.3.3. Microscopio electrónico de barrido

Para la caracterización superficial de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-5900 (Figura 3.5), con la finalidad de obtener micro-fotografías y análisis EDX de las muestras bajo estudio.





**Figura 3.5:** Microscopio SEM JEOL JSM-5900

### 3.4. Tratamientos de Fosfatado y Ceriado

El tratamiento de conversión química aplicado a la superficie de las muestras de prueba consistió en tres pasos:

Primero, la limpieza y preparación de superficie, donde, las muestras fueron desengrasadas con acetona grado analítico, pulidas con lija grano 1200, enjuague con agua destilada y nuevamente desengrasadas con acetona.

Segundo, formación de la película de conversión química, la superficie de las muestras se modificó mediante inmersión en la solución de tratamiento químico, como se muestra en la Figura 3.6 y de acuerdo con la Tabla 3.4.

Tercero, el enjuague de la pieza de metal con agua destilada y secado con acetona, para retirar los residuos sobre la superficie que fueron generados en el proceso.

**Tabla 3.4:** Tratamientos de conversión de fosfatado y ceriado.

Tratamiento	Solución Tabla 3.3	Temperatura °C	Tiempo de Inmersión Minutos
Fosfatado	1	45	10
Cerariado	2	45	60



Figura 3.6: Tratamiento de conversión a base de Ce

## 3.5. Técnicas Experimentales

### 3.5.1. Potenciales de corrosión

Para establecer la tendencia a la corrosión de las muestras de prueba expuestas a los diferentes medios de pruebas, se realizaron mediciones de potenciales de corrosión  $E_{corr}$  en función del tiempo a las muestras que se enlistan a continuación:

- Varillas de acero de refuerzo.
- Varillas de acero de refuerzo galvanizadas.
- Placas de Zn.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de fosfatado.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de ceriado.

Las condiciones de prueba se establecen, de acuerdo con la matriz experimental correspondiente, en la sección 3.6.

### 3.5.2. Curvas de polarización anódica

Para estudiar el fenómeno de formación de la película pasivante en función del potencial, se realizaron mediciones de potencial vs corriente de manera potencio-dinámica a diferentes tipos de muestras que se listan a continuación:

- Placas de acero galvanizado.
- Placas de Zn.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de fosfatado.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de ceriatado.

Las condiciones de prueba se establecen, de acuerdo con la matriz experimental correspondiente, en la sección 3.6.

### 3.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Para estudiar las características protectoras de las películas pasivas formadas sobre la superficie de las muestras expuestas a los diferentes medios de prueba, se realizaron mediciones de espectros de impedancia electroquímica a diferentes tipos de muestras de zinc que se listan a continuación:

- Placas de Zn.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de fosfatado.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de ceriatado.

Las condiciones de prueba se establecen, de acuerdo con la matriz experimental correspondiente, en la sección 3.6.

### 3.5.4. Análisis superficial SEM y EDX

Para estudiar la morfología y composición de los productos de corrosión formados sobre la superficie de las muestras, antes y después de ser expuestas a los diferentes medios de exposición, las superficies de las muestras fueron analizadas mediante las técnicas de Microscopía

Electrónica de Barrido y Análisis de energía dispersiva de rayos X, se analizaron muestras de:

- Placas de Zn.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de fosfatado.
- Placas de Zn con recubrimiento de conversión de ceriado.

Las condiciones de prueba se establecen de acuerdo con la matriz experimental correspondiente en la sección 3.6.

## 3.6. Matriz Experimental

### 3.6.1. Etapa 1: Acero y acero galvanizado

**Tabla 3.5:** Matriz experimental para el acero y acero galvanizado.

Etapa 1		
Técnica	Tipo de Muestra	Condiciones de Prueba
Monitoreo $E_{corr}$ vs ESC	Varilla acero en negro	Sat, $t = 24$ horas
		Sat+3%Cl, $t = 24$ horas
	Varilla acero decapado	Sat, $t = 24$ horas
		Sat+3%Cl, $t = 24$ horas
	Varilla acero galvanizado	Sat, $t = 24$ horas
		Sat+3%Cl, $t = 24$ horas

### 3.6.2. Etapa 2: Acero galvanizado y zinc

Tabla 3.6: Matriz experimental para el acero galvanizado y zinc.

Etapa 2		
Técnica	Tipo de Muestra	Condiciones de Prueba
Monitoreo $E_{corr}$ vs ESC	Placa de zinc	Sat, $t = 4$ horas
		Sat+3 %Cl, $t = 4$ horas
	Varilla acero galvanizado	Sat, $t = 4$ horas
		Sat+3 %Cl, $t = 4$ horas
Polarización Anódica	Placa de zinc	Sat, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
		Sat+3 %Cl, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
	Placa acero galvanizado	Sat, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
		Sat+3 %Cl, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s

### 3.6.3. Etapa 3: Zinc

Tabla 3.7: Matriz experimental para el zinc.

Etapa 3		
Técnica	Tipo de Muestra	Condiciones de Prueba
Monitoreo $E_{corr}$ vs ESC	Placa de zinc	Sat, $t = 24$ horas
		Sat+3 %Cl, $t = 24$ horas
Polarización Anódica	Placa de zinc	Sat, $\eta = +800$ mV
		$\nu = 0.025, 0.1$ y $0.5$ mV/s
		Sat +3 %Cl, $\eta = +800$ mV
Impedancia	Placa de zinc	$\nu = 0.025, 0.1$ y $0.5$ mV/s
		Sat, $E_{corr}$
		$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
(Impedancia durante el Monitoreo $E_{corr}$ )	Placa de zinc	Sat +3 %Cl, $E_{corr}$
		$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
		Sat, $t = 24$ horas
	Placa de zinc	$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
		Sat +3 %Cl, $t = 24$ horas
		$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz

### 3.6.4. Etapa 4: Recubrimientos de conversión

Tabla 3.8: Matriz experimental para los recubrimientos de conversión.

Etapa 4		
Técnica	Tipo de Muestra	Condiciones de Prueba
Monitoreo $E_{corr}$ vs ESC	Fosfatado	Sat, $t = 24$ horas
		Sat+3%Cl, $t = 24$ horas
	Ceriado	Sat, $t = 24$ horas
		Sat+3%Cl, $t = 24$ horas
Polarización Anódica	Fosfatado	Sat, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
		Sat+3%Cl, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
	Ceriado	Sat, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
		Sat+3%Cl, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
Impedancia	Fosfatado	Sat, $E_{corr}$
		$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
		Sat+3%Cl, $E_{corr}$
	Ceriado	$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
		Sat+3%Cl, $E_{corr}$
		$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
(Impedancia bajo Polarización Anódica)	Zinc	Sat, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
		$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
		Sat+3%Cl, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
	Fosfatado	$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz
		Sat, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
		Sat+3%Cl, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s
Ceriado	$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz	
	Sat, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s	
	Sat+3%Cl, $\eta = +800$ mV, $\nu = 0.1$ mV/s	
		$\Delta V = \pm 10$ mV, $f = 200$ kHz-100 mHz

### 3.6.5. Etapa 5: Análisis superficial

**Tabla 3.9:** Matriz experimental para el análisis superficial.

Etapa 5		
Técnica	Tipo de Muestra	Condiciones de Prueba
Análisis SEM y EDX	Zinc	Sin ser sometida a prueba
		Sat, $t = 30$ horas
		Sat+3 %Cl, $t = 24$ horas
	Ceriatado	Sin ser sometida a prueba
		Sat, $t = 24$ horas
		Sat+3 %Cl, $t = 24$ horas
Fosfatado	Sin ser sometida a prueba	
	Sat, $t = 24$ horas	
		Sat+3 %Cl, $t = 24$ horas

# Capítulo 4

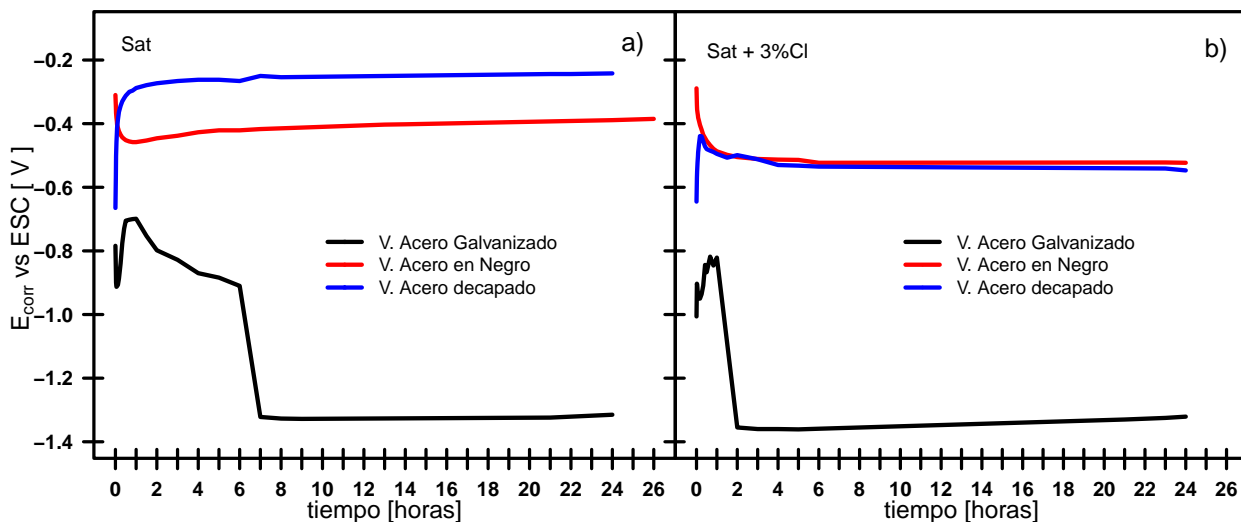
## Resultados y Discusión

### 4.1. Etapa 1: Acero y Acero Galvanizado

#### 4.1.1. Monitoreo $E_{corr}$

En la Figura 4.1 se puede observar la evolución del  $E_{corr}$  en función del tiempo de varillas de acero en tres distintas condiciones; acero galvanizado, acero decapado y acero en negro, en las dos soluciones de prueba. La Figura 4.1<sub>a</sub> muestra los valores de  $E_{corr}$  medidos en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , donde la muestra de acero decapado presenta los valores de potencial más positivos en 24 horas,  $(E_{corr})_{sat}^{decap} \approx -0.2$  V, la muestra de acero en negro presenta valores por debajo de la muestra de acero decapado,  $(E_{corr})_{sat}^{negro} \approx -0.4$  V y los valores de potencial más negativos los presenta la muestra de acero galvanizado,  $(E_{corr})_{sat}^{galv} \approx -1.3$  V. Igualmente, en la Figura 4.1<sub>b</sub> se muestran los valores de  $E_{corr}$  medidos en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro, donde la muestra de acero decapado y la muestra de acero negro presentan valores de potencial similares en 24 horas,  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{negro} \approx (E_{corr})_{3\%Cl}^{decap} \approx -0.5$  V, nuevamente, los valores de potencial más negativos los presenta la muestra de acero galvanizado,  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{galv} \approx -1.3$  V. En las dos Figuras 4.1<sub>a</sub> y 4.1<sub>b</sub> la muestra de acero galvanizado presenta, a partir de las 7 horas de inmersión, valores de potencial muy similares que sugieren que la presencia de iones cloruro no tienen un efecto sobre la tendencia de los valores de  $E_{corr}$ , pero en el caso de los aceros negro y decapado la presencia de cloruros desplaza sus potenciales hacia un mismo valor más negativo que sin la presencia de cloruros.

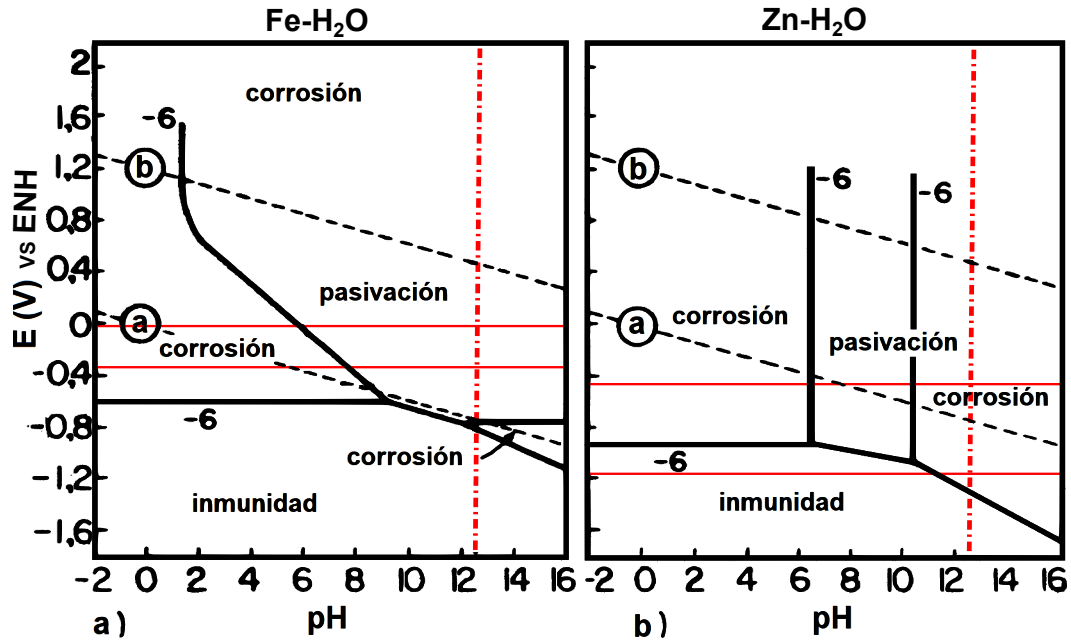




**Figura 4.1:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos de varillas de refuerzo de Acero Negro, Acero Decapado y Acero Galvanizado en; a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y b) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

Los resultados que se muestran en la Figura 4.1 sugieren que los valores de potencial en función del tiempo de estos dos tipos de materiales, en las dos soluciones de prueba, son de corrosión libre o de disolución en estado activo. Las muestras de acero en negro y acero decapado en las dos soluciones de prueba presentaron valores de potencial en un rango entre  $-0.6 \text{ V}$  y  $-0.2 \text{ V}$ , que sugieren disolución en estado activo, correspondiendo con estudios anteriores para ambientes agresivos [46, 47]. Para el caso de las muestras de acero galvanizado es claro que los valores de potencial alrededor de  $-1.3 \text{ V}$  indican la disolución en estado activo, resultado que corresponde a un estado de corrosión libre como en estudios anteriores [48, 47].

La diferencia en comportamiento del  $E_{corr}$  de los dos tipos de material, acero y acero galvanizado, se puede observar claramente en la diferencia de potencial que presentan las muestras de al menos  $0.8 \text{ V}$ . Con esta diferencia en potencial, después de 24 horas de inmersión, se puede establecer que el acero galvanizado se encuentra en un estado de disolución activa y los aceros negro y decapado en estado pasivo. Lo anterior se confirma al considerar los diagramas E-pH de la Figura 4.2, donde los valores medidos de potencial del acero galvanizado en las dos soluciones de prueba caen en la zona de corrosión del diagrama Zn- $\text{H}_2\text{O}$  y los valores de potencial de los aceros negro y decapado caen en la zona de pasivación del diagrama Fe- $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.2:** Diagramas E-pH a 25°C, a) diagrama del sistema Fe-H<sub>2</sub>O mostrando los rangos del potencial medido de las muestras de acero decapado y acero en negro en el pH de saturación con Ca(OH)<sub>2</sub>, b) diagrama del sistema Zn-H<sub>2</sub>O mostrando el rango de potenciales medidos de las muestras de acero galvanizado en el pH ≈ 12.43 de saturación con Ca(OH)<sub>2</sub> [47, 49].

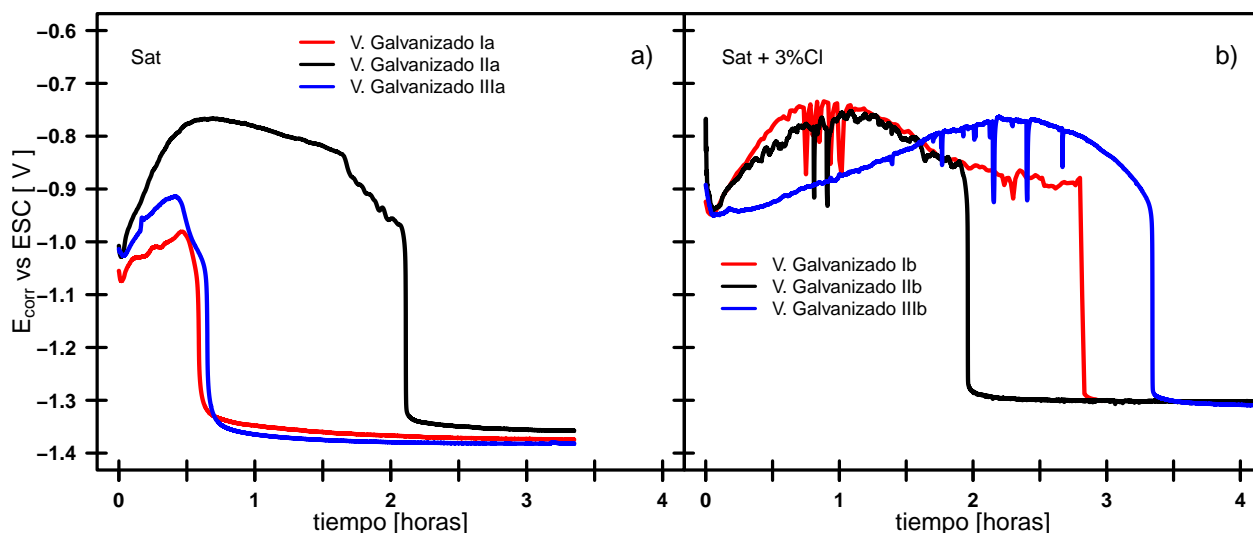
## 4.2. Etapa 2: Acero Galvanizado y Zinc

### 4.2.1. Monitoreo $E_{corr}$

En la Figura 4.3 se puede observar la evolución del  $E_{corr}$  en función de tiempo de varillas de acero galvanizado en la solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> y en la solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> más 3% de cloruros. La Figura 4.3<sub>a</sub> muestra los valores de potencial medidos en varillas de acero galvanizado en la solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>, en donde, a partir de dos horas y media de inmersión los valores  $E_{corr}$  convergen a un valor aproximado de  $(E_{corr})_{sat}^{galv} \approx -1.370$  V. Antes de este tiempo se tienen valores menos negativos de hasta  $-0.8$  V que caen rápidamente en vertical y que puede ser debido a una película de residuos provenientes del proceso de fabricación, que en contacto con la solución de prueba se disuelve permitiendo el contacto directo de la superficie galvanizada con el electrolito. Así también, la Figura 4.3<sub>b</sub> muestra los valores de potencial medidos en varillas de acero galvanizado en la solución saturada de

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros, en donde, a partir de tres horas y media de inmersión los valores  $E_{corr}$  convergen a un valor aproximado de  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{galv} \approx -1.300 \text{ V}$ . Antes de este tiempo se tiene una inestabilidad de valores de potencial, con variaciones en un rango entre los  $-0.7 \text{ V}$  a los  $-0.9 \text{ V}$ , después de cierto tiempo caen rápidamente en vertical y se estabilizan, este comportamiento puede ser debido nuevamente a una película de residuos provenientes del proceso de fabricación, que en contacto con la solución de prueba y la presencia de cloruros se disuelve permitiendo el contacto directo de la superficie galvanizada con el electrolito. Estas fluctuaciones en el  $E_{corr}$  sugieren la presencia del fenómeno de corrosión localizada en forma de picaduras debido a la presencia de los cloruros [50, 51].

En general en la Figura 4.3 se presentan los valores de  $E_{corr}$  de las muestras de varilla de acero galvanizado en las dos soluciones de prueba y se puede observar que a partir de 3.5 horas de inmersión, los valores medidos de potencial son similares en las dos soluciones de prueba, teniendo una diferencia entre con y sin cloruros de hasta  $0.070 \text{ V}$ . En presencia de cloruros los valores de  $E_{corr}$  son los menos negativos. La presencia iones cloruro tiene ligero efecto sobre la tendencia de los valores de  $E_{corr}$ .

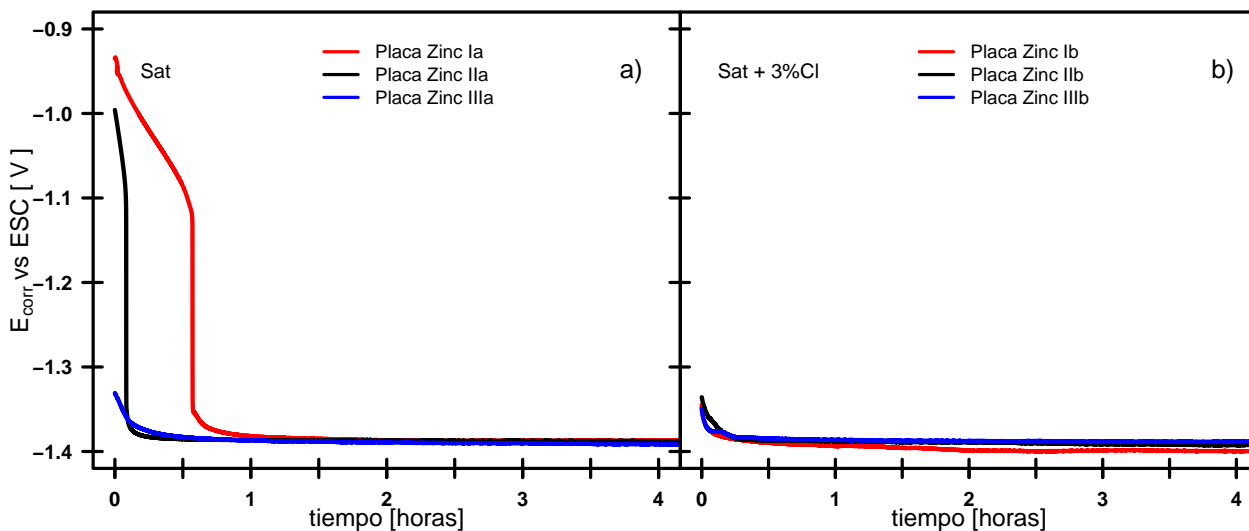


**Figura 4.3:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos en; a) varillas de acero galvanizadas, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y b) varillas de acero galvanizadas, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros.

En la Figura 4.4 se puede observar la evolución del  $E_{corr}$  en función de tiempo de placas de zinc en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros. La Figura 4.4<sub>a</sub> muestra los valores de potencial medidos en placas de zinc en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en donde, a partir de una hora de inmersión, los valores  $E_{corr}$  convergen a un valor aproximado de  $(E_{corr})_{sat}^{Zn} \approx -1.380$  V. Antes de este tiempo se tiene valores menos negativos de hasta  $-0.95$  V que caen rápidamente en vertical y que pueden ser debido a una película de residuos provenientes del proceso de preparación de superficie, que en contacto con la solución de prueba se disuelve permitiendo el contacto directo de la superficie galvanizada con el electrolito. De la misma forma, la Figura 4.4<sub>b</sub> muestra los valores de potencial medidos en placas de zinc en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros, en donde, a partir de media hora de inmersión los valores  $E_{corr}$  convergen a un valor aproximado de  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Zn} \approx -1.390$  V. A diferencia de los casos anteriores, los valores de potencial se estabilizaron en un tiempo de minutos y se mantuvieron estables durante el tiempo de prueba. En la Figura 4.4 se puede apreciar que los valores medidos de  $E_{corr}$  de las placas de zinc, a partir de una hora de inmersión, son similares en las dos soluciones de prueba, teniendo una diferencia entre con y sin cloruros de hasta 0.010 V. En presencia de cloruros los valores de  $E_{corr}$  son los más negativos. Lo anterior sugiere que la presencia de iones cloruro tiene mínimo efecto sobre la tendencia de los valores de  $E_{corr}$ .

Se puede observar en la Figura 4.5 una comparativa de la evolución del  $E_{corr}$  en función de tiempo de varillas de acero galvanizado y placas de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Comparando las dos Figuras 4.5<sub>a</sub> y 4.5<sub>b</sub> se puede reconocer que, después de dos horas y media, para los dos tipos de materiales sus  $E_{corr}$  tienden a valores entre  $-1.370$  V a  $-1.380$  y se puede sugerir que convergen al mismo valor. Bajo las condiciones de prueba, pH de saturación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 12.431 a  $25^\circ\text{C}$  [49] y el valor de  $E_{corr} \approx -1.370$  V, se puede localizar en el diagrama E-pH para el sistema Zn- $\text{H}_2\text{O}$ , Figura 4.7, que tanto las muestras de acero galvanizado como las de zinc se encuentran en la zona de disolución en estado activo o corrosión.

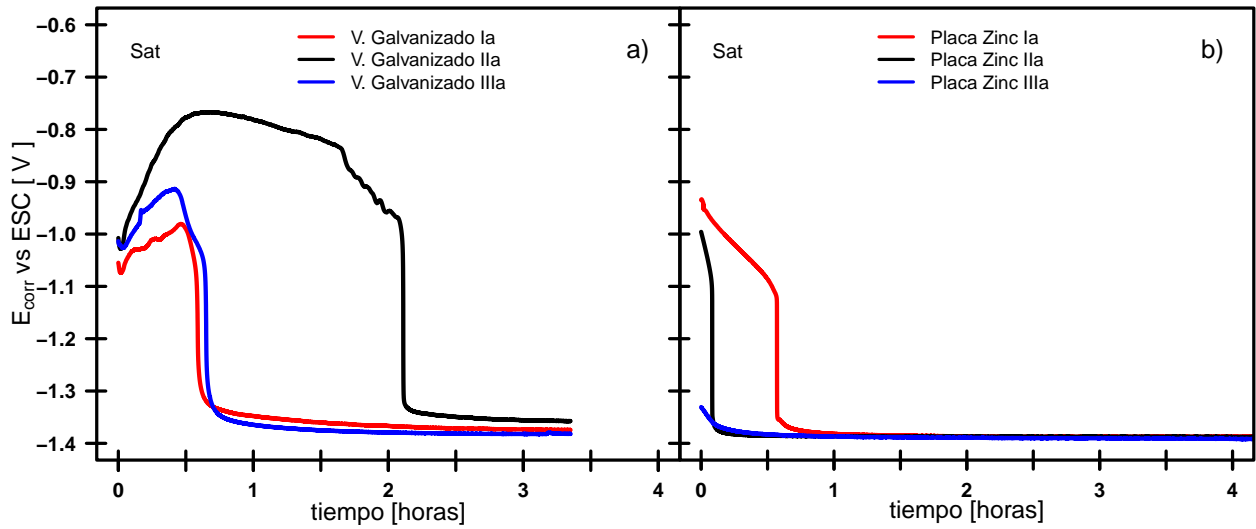
La evolución del  $E_{corr}$  en función de tiempo de varillas de acero galvanizado y placas de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro se observa en la Figura 4.6.



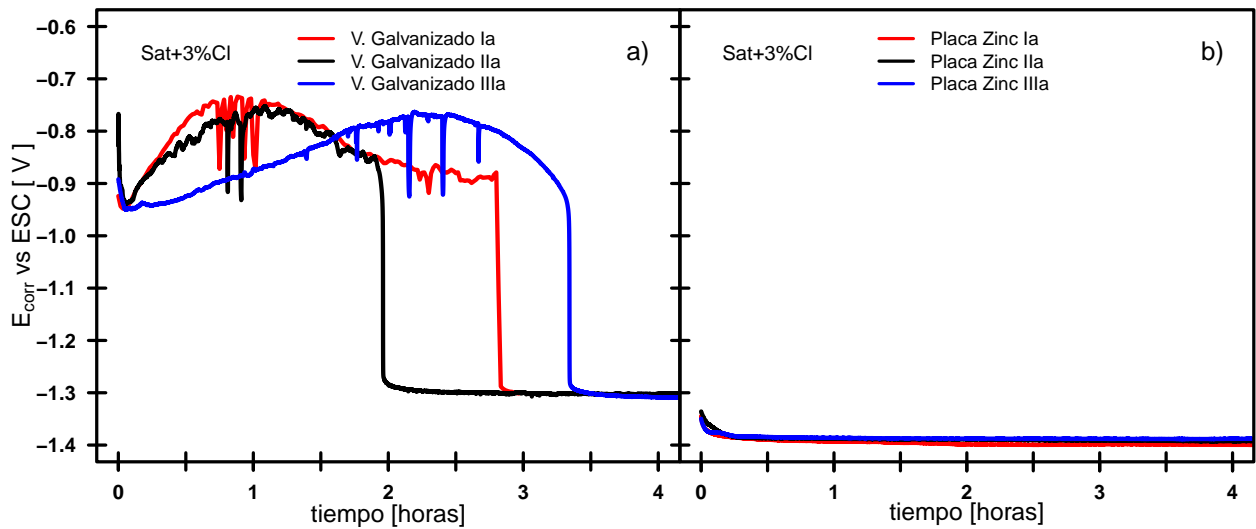
**Figura 4.4:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos en; a) placas de zinc, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y b) placas de zinc, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3 % de cloruros.

Comparando las dos Figuras 4.6<sub>a</sub> y 4.6<sub>b</sub> se puede identificar que, después de dos horas y media, para los dos tipos de materiales sus valores de  $E_{corr}$  tienden a valores por debajo de los  $-1.300$  V y por arriba de  $-1.390$ . Con lo anterior y bajo las condiciones de prueba; presencia de cloruros, pH de saturación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 12.431 a  $25^\circ\text{C}$  [49] y el valor de  $E_{corr} \approx -1.390\text{V}$ , se puede localizar en el diagrama E-pH para el sistema Zn- $\text{H}_2\text{O}$ , Figura 4.7, que tanto las muestras de acero galvanizado y de zinc se encuentran en la zona de disolución en estado activo o corrosión.

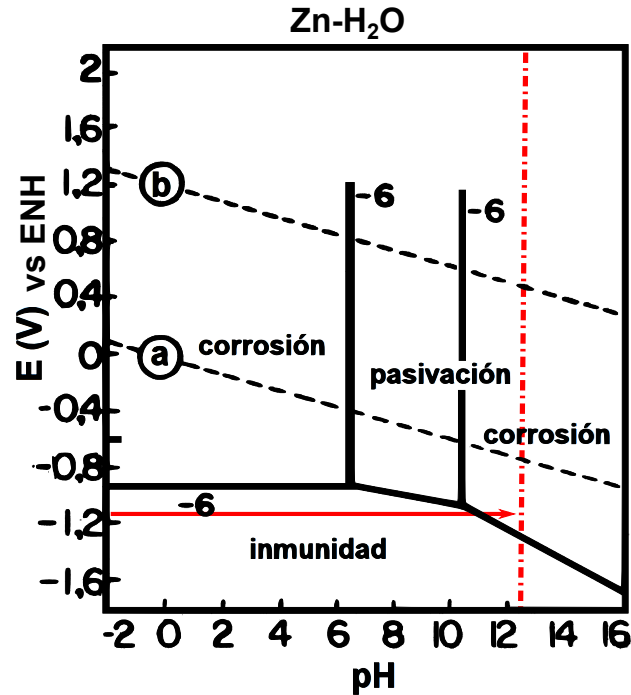
Considerando lo expuesto en esta sección se puede proponer que en cuanto al comportamiento del  $E_{corr}$ , tanto las muestras de acero galvanizado como las placas de zinc muestran una respuesta similar frente a las dos soluciones de prueba.



**Figura 4.5:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos en; a) varillas de refuerzo de acero galvanizado y b) placas de zinc, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Figura 4.6:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos en; a) varillas de refuerzo de acero galvanizado y b) placas de zinc, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

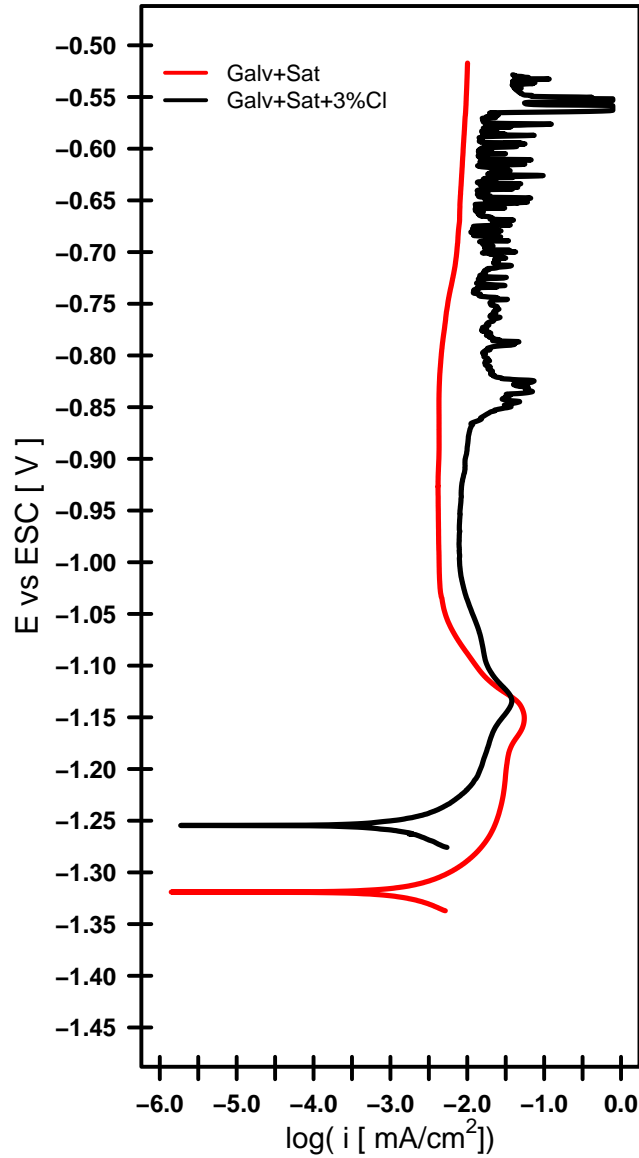


**Figura 4.7:** Diagrama E-pH a 25°C del sistema Zn-H<sub>2</sub>O mostrando el valor aproximado de  $E_{corr} \approx 1.4V$  medido después 3.5 horas de inmersión en las dos soluciones de prueba, de las muestras de acero galvanizado y zinc, en el  $pH \approx 12.431$  de saturación con  $Ca(OH)_2$  [49, 47].

#### 4.2.2. Polarización anódica

Las curvas de polarización anódica  $E$  vs.  $\log i$  de placas de acero galvanizado y zinc medidas en las dos soluciones de prueba se presentan en las Figuras 4.8 y 4.9.

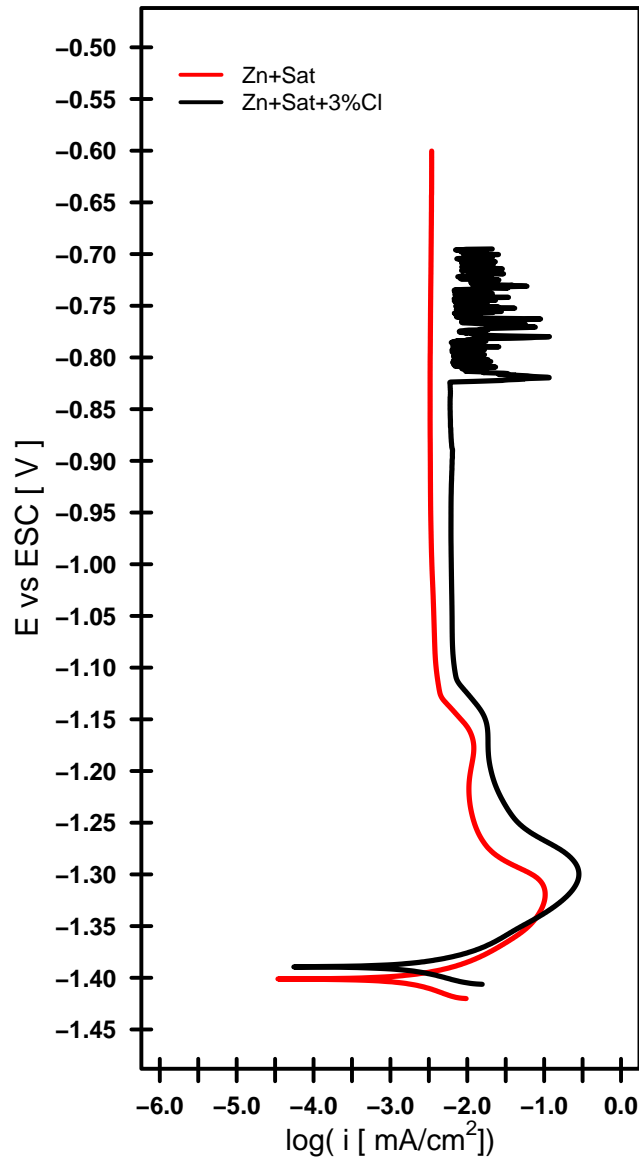
Para el caso de las placas de acero galvanizado que se muestran en la Figura 4.8, se pueden observar los valores de potencial de corrosión  $(E_{corr})_{sat}^{galv} = -1.325$  V y  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{galv} = -1.250$  V aproximadamente, donde hay una diferencia de 0.075 V entre estos valores. Las corrientes críticas  $(i_{crit})_{sat}^{galv}$  y  $(i_{crit})_{3\%Cl}^{galv}$  se encuentran aproximadamente alrededor de un mismo valor logarítmico de  $-1.3$  y  $-1.4$  respectivamente. Las corrientes de pasivación tienen valores de  $\log[(i_{pas})_{sat}^{galv}] = -2.4$  y  $\log[(i_{pas})_{3\%Cl}^{galv}] = -2.1$ . Y para la solución de prueba con cloruros se tiene un valor de potencial de rompimiento  $(E_{pic})_{3\%Cl}^{galv} = -0.850$  V.



**Figura 4.8:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs.  $\log i$  de placas de acero galvanizado, medidas en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

Para las placas de zinc, Figura 4.9,  $(E_{corr})_{sat}^{\text{Zn}} = -1.400$  V y  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{\text{Zn}} = -1.380$  V aproximadamente, donde la diferencia es de 20 mV. Las corrientes críticas tienen los siguientes valores; en la solución sin cloruros,  $\log[(i_{crit})_{sat}^{\text{Zn}}] = -1.0$ , y con cloruros,  $\log[(i_{crit})_{3\%Cl}^{\text{Zn}}] = -0.6$ , la diferencia entre estos valores logarítmicos es de 0.4. Las corrientes de pasivación tienen valores de  $\log[(i_{pas})_{sat}^{\text{Zn}}] = -2.5$  y  $\log[(i_{pas})_{3\%Cl}^{\text{Zn}}] = -2.2$ . Y para la solución de prueba con cloruros se tiene un valor de potencial de rompimiento  $(E_{pic})_{3\%Cl}^{\text{Zn}} = -0.825$  V, aproximadamente.





**Figura 4.9:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs.  $\log i$  de placas de zinc, medidas en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

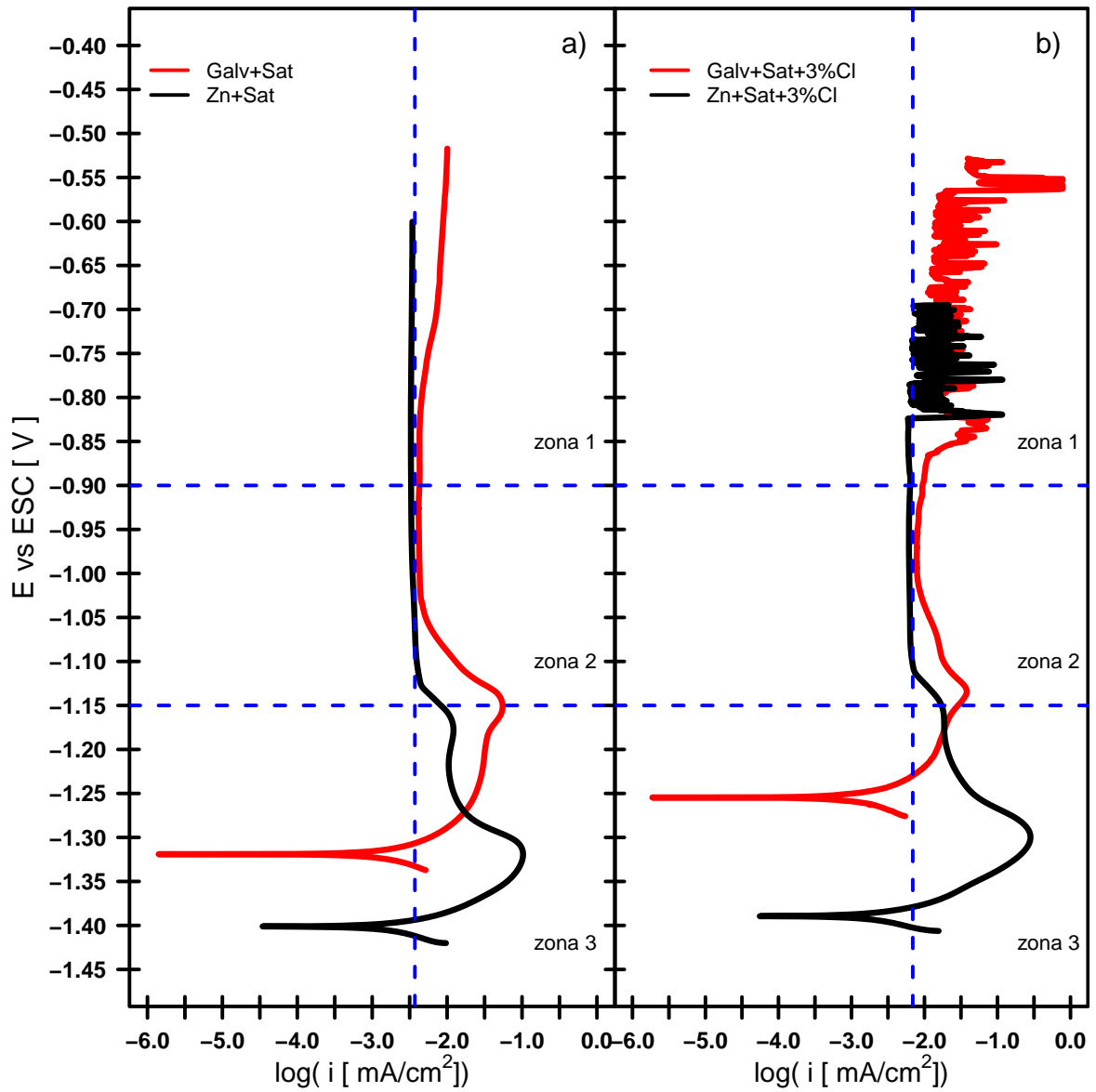
Las curvas de polarización anódica  $E$  vs.  $\log i$  de placas de acero galvanizado y zinc medidas en las dos soluciones de prueba se presentan en la Figura 4.10. y en la Tabla 4.1 los valores característicos obtenidos de las curvas anódicas y las gráficas de las Figuras 4.11 y 4.12 que muestran las diferencias entre estos valores. En la curva anódica, Figura 4.10, se puede apreciar la existencia de tres zonas, la de disolución activa, la transición de estado activo-pasivo y la zona de estado pasivo. En la zona de disolución activa, entre  $E = -1.40\text{V}$  y  $E = -1.15\text{V}$ , los potenciales de corrosión tiene diferencias que van desde los 0.075 V en la

solución saturada y hasta los 0.130 V en la solución con presencia de cloruros, en ambos casos los  $E_{corr}$  se encuentran en la zona de corrosión del diagrama E-pH de la Figura 4.7. Alrededor del valor  $E = -1.150V$  los dos tipos de materiales bajo prueba muestran valores logarítmicos de densidad de corriente similares con un máximo local en las dos soluciones de prueba, es decir, en un mismo valor de potencial muestran un comportamiento similar en corriente. En la zona 2, entre  $E = -1.15V$  y  $E = -0.90V$ , se puede observar un cambio de comportamiento hacia el estado pasivo, donde, los valores logarítmicos de la corriente en ambas soluciones de prueba convergen a un valor entre -2.5 y -2.0. En la zona 3,  $E > -0.90V$ , se tiene un comportamiento casi idéntico de las curvas, en la solución saturada de  $Ca(OH)_2$  las curvas anódicas muestran que se continúa con el estado pasivo y en la solución con presencia de cloruros las curvas presentan con una diferencia de 0.025V en el inicio de saltos en corriente que se puede atribuir a picaduras [52].

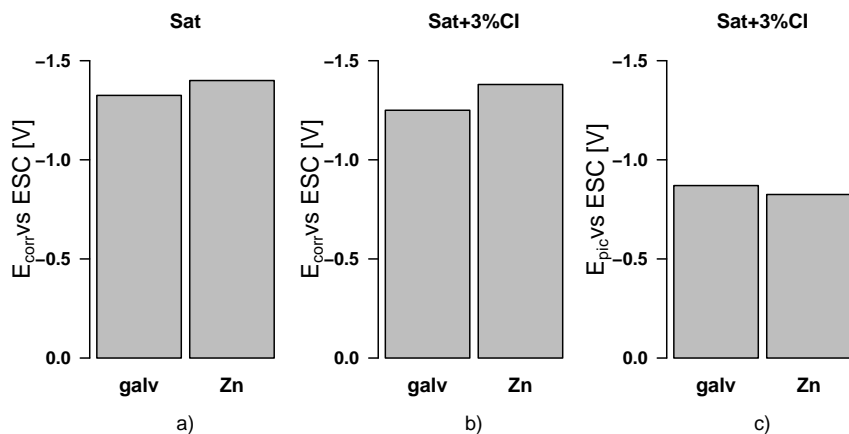
Las diferencias de potenciales y corrientes entre los dos tipos de muestras, placa galvanizada y placas de zinc, pueden ser debido al estado inicial de la superficie, ya que no fue posible darles un acabado superficial a las placas de galvanizado similar a las placas de zinc, estas placas galvanizadas presentaban textura o rugosidad tal cual salen de fábrica, Figura 3.1, la textura es un factor que tiene influencia en las propiedades electroquímicas de los recubrimientos de zinc y es función de la composición química del acero y baño de zinc fundido donde se produce el galvanizado [53, 54, 55].

**Tabla 4.1:** Valores de potencial y corriente característicos obtenidos de las curvas de polarización de placas de acero galvanizado y placas de zinc en las dos soluciones de prueba.

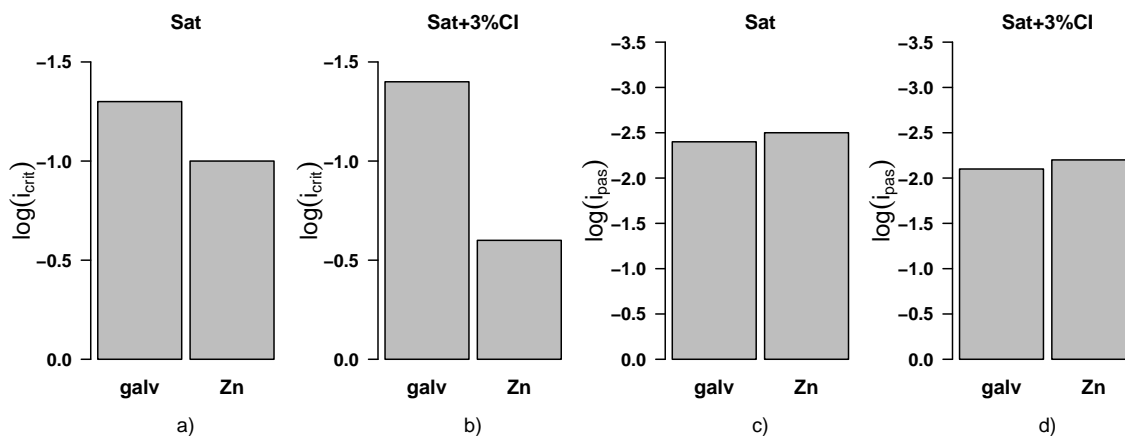
Solución	$E_{corr}[V]$		$\log[i_{crit}]$		$\log[i_{pass}]$		$E_{pic}[V]$	
	galv	Zn	galv	Zn	galv	Zn	galv	Zn
Sat	-1.325	-1.400	-1.3	-1.0	-2.4	-2.5	—	—
Sat+3%Cl	-1.250	-1.380	-1.4	-0.6	-2.1	-2.2	-0.850	-0.825



**Figura 4.10:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs.  $\log i$  de placas de acero galvanizado y placas de zinc medidas en: a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y b) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro, mostrando zonas de similitud entre las curvas .



**Figura 4.11:** Valores de potencial característicos obtenidos de las curvas de polarización de placas de acero galvanizado y placas de zinc en las dos soluciones de prueba, a) valores de  $E_{corr}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) valores de  $E_{corr}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros, c) valores de  $E_{pic}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros.



**Figura 4.12:** Valores logarítmicos de densidad de corriente característicos obtenidos de las curvas de polarización de placas de acero galvanizado y placas de zinc en las dos soluciones de prueba, a) valores de  $i_{crit}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) valores de  $i_{crit}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros, c) valores de  $i_{pas}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , d) valores de  $i_{pas}$  en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros.

Aun cuando las varillas y placas galvanizadas presentan texturas irregulares debidas a su proceso de fabricación, los resultados muestran que los valores de densidad de corriente de pasivación, potencial de rompimiento y la extensión de la zona de pasivación son muy simi-

lares para los dos tipos de materiales, placas galvanizadas y las placas de zinc, así mismo, los resultados de potencial de corrosión de las varillas galvanizadas y las placas de zinc tienen similitudes. Por lo anterior y considerando que el recubrimiento de galvanizado por inmersión en caliente está formado por varias capas en donde la capa superior está compuesta por zinc puro [56], es posible sugerir que las placas de zinc pueden representar el comportamiento electroquímico de un recubrimiento de galvanizado con una superficie con textura y composición constante. En las siguientes secciones del presente estudio se muestran los resultados obtenidos considerando sólo a las placas de zinc como material de prueba.

### 4.3. Etapa 3: Zinc

#### 4.3.1. Monitoreo $E_{corr}$

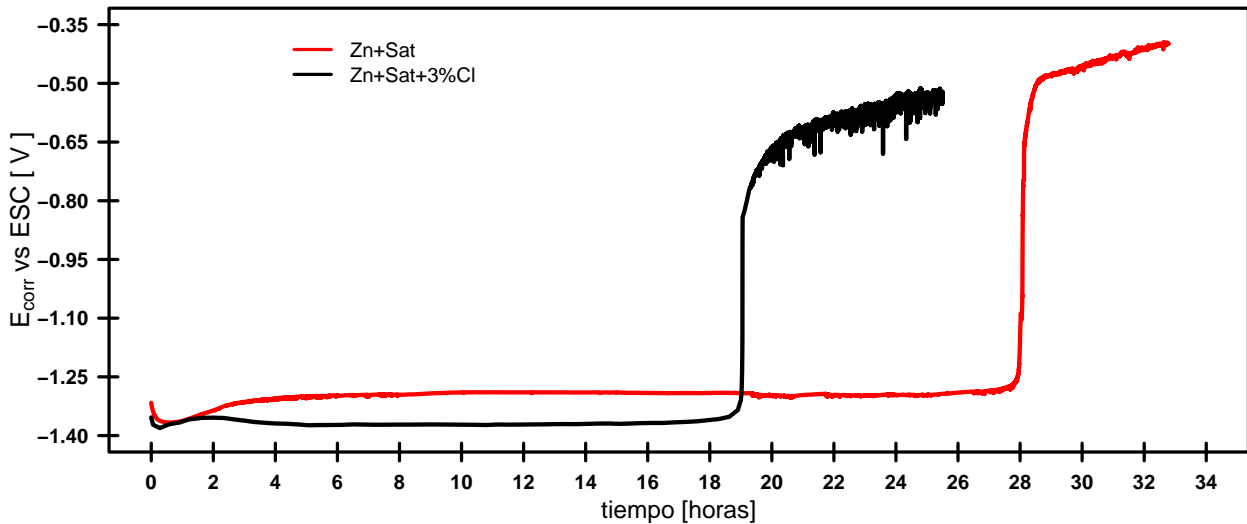
Con la finalidad de obtener un registro preciso del cambio en potencial  $E_{corr}$  en la etapa inicial de pasivación del zinc, el potencial fue medido cada 60 segundos y la rapidez de cambio  $r_{corr}$  del potencial se calculó como:

$$r_{corr} = \frac{E_{corr}(t_2) - E_{corr}(t_1)}{\Delta t} \quad (4.1)$$

La Figura 4.13 muestra el potencial  $E_{corr}$  como una función del tiempo ( $E_{corr}$  vs. t) y la Figura 4.14 la rapidez de cambio del potencial como una función del potencial de corrosión ( $r_{corr}$  vs.  $E_{corr}$ ), de placas de zinc bajo inmersión en las dos soluciones de prueba.

En el caso de la solución sin cloruros, la Figura 4.13 muestra que los valores iniciales del  $E_{corr}$  están por debajo de  $-1,300$  mV; después de 28 horas de inmersión, los valores de  $E_{corr}$  aumentan rápidamente desde valores en estado de disolución activa, aproximadamente  $-1300$  mV, hasta valores en estado de pasivación, aproximadamente  $-500$  mV, por arriba de los  $-500$  mV, el  $E_{corr}$  aumenta lentamente, este comportamiento de aumento repentino de potencial se ha reportado en varios estudios, pero no se hace análisis sobre qué tan rápido es este cambio de potencial ni su efecto sobre el proceso de pasivación [57, 58, 59, 60, 61, 62, 30, 63, 64, 65]. En este punto,  $E_{corr} = -500$ ; de acuerdo con el diagrama E-pH del sistema Zn-H<sub>2</sub>O, Figura 4.7, el zinc está en la zona de corrosión, pero considerando la curva de polarización de la

Figura 4.9 donde el zinc presenta un comportamiento pasivo y además en el diagrama de equilibrio químico de la Figura 4.15 se puede observar que la fracción de los posibles productos de corrosión sólidos es mayor a 0.7, por tanto, se puede sugerir que el zinc está pasivado [66].



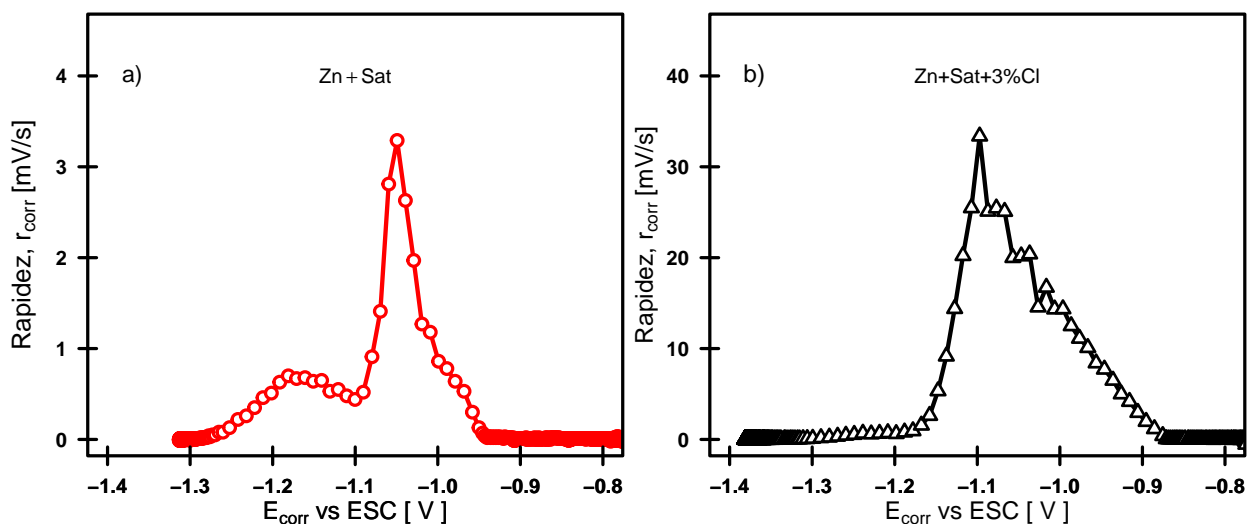
**Figura 4.13:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de Cl.

Para el caso donde la solución de prueba contiene cloruros, la Figura 4.14 también muestra un aumento en potencial similar; donde el valor inicial de  $E_{corr}$  está por debajo de  $-1370$  mV y después de 18 horas los valores de  $E_{corr}$  cambian rápidamente desde los valores de estado de disolución activa de aproximadamente  $-1370$  mV hasta valores de estado de pasivación alrededor de  $-700$  mV, por arriba de los  $-700$  mV el aumento del  $E_{corr}$  es lento. Con la presencia de cloruros el inicio del repentino aumento del  $E_{corr}$  se presenta aproximadamente 10 horas antes respecto a la solución de prueba sin cloruros. Nuevamente, para el  $E_{corr} = -700$  mV el diagrama predice corrosión, pero considerando la curva de polarización es posible la pasivación del zinc e indica un potencial de picadura  $E_{pic}$  de alrededor de  $-900$  mV en un ambiente de 0.1 M de cloruros [66], de modo que la variación intermitente del  $E_{corr}$  que se observa en la Figura 4.13, donde  $E_{corr} > E_{pic}$  se puede interpretar como una inestabilidad o rompimiento de la película pasivante recién formada [52].

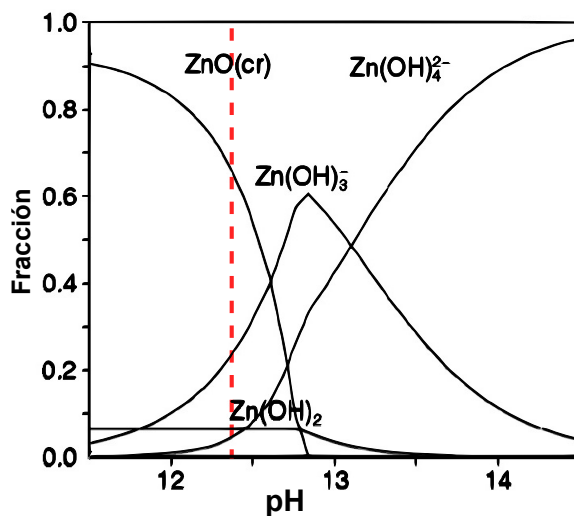
El proceso de evolución del  $E_{corr}$  se puede dividir en tres etapas; durante la primera etapa, el  $E_{corr}$  tiene su valor más negativo y estable en el tiempo, hasta que se presenta la segunda etapa, el rápido aumento en potencial desde el estado de disolución activa al estado pasivo, finalmente la tercera etapa, donde el  $E_{corr}$  continúa aumentando lentamente. La segunda etapa, el rápido aumento en potencial, es la etapa inicial del proceso de pasivación del zinc bajo inmersión en soluciones saturadas de hidróxido de calcio [67, 59, 60, 68]. Analizando la segunda etapa de evolución del  $E_{corr}$ , donde el proceso de pasivación inicia, considerando la rapidez de cambio en potencial y que para el caso de la solución sin cloruros se muestra en la Figura 4.14<sub>a</sub>, el valor de  $r_{corr}$  no es constante aumentando de un valor de  $r_{corr}=0$  mV/s en  $E_{corr} = -1300$  mV hasta un valor máximo de  $r_{corr}=3.29$  mV/s en  $E_{corr} = -1049$  mV. Para la solución con cloruros, la Figura 4.14<sub>b</sub> muestra que el valor de  $r_{corr}$  de manera similar no es constante aumentando des un valor de  $r_{corr}=0$  mV/s en  $E_{corr} = -1350$  mV hasta un valor máximo de  $r_{corr}=33.37$  mV/s en  $E_{corr} = -1097$  mV. El valor máximo de  $r_{corr}$  en la solución con cloruros fue aproximadamente 10 veces el valor máximo de  $r_{corr}$  en la solución sin cloruros, lo cual indica que la presencia de cloruros aumenta la rapidez del cambio repentino de potencial  $E_{corr}$  desde el estado de disolución activa al estado pasivo.

Por otra parte, en soluciones con altas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ , se ha encontrado que el potencial fluctúa debido a un intenso proceso de corrosión con la formación de películas pasivantes compuestas de hidroxizincato de calcio  $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mientras que con la reducción de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , el proceso de corrosión es más moderado y menos intenso durante el proceso de pasivación [57]. Adicionalmente, la reducción del oxígeno es la principal reacción de reducción en el proceso de pasivación del zinc en soluciones saturadas de hidróxido de calcio y acero galvanizado embebido en concreto [59] y también se ha propuesto que el proceso de corrosión del zinc está controlado por la reacción anódica, como se muestra en la Figura 4.16. Considerando los anteriores resultados en este trabajo, los cloruros también tienen influencia sobre la rápida formación de la película pasivante, pero un rápido proceso de pasivación no asegura protección contra la corrosión mediante una película pasivante de un espesor significativo. De acuerdo al Modelo del Defecto Puntual, una película continua con efecto barrera se formará sobre una superficie metálica siempre que el  $E_{corr}$  sea más positivo

que el potencial de Flade. Por lo tanto, el crecimiento de la película resulta de una reacción en la interfase metal/película, y en consecuencia, la diferencia de potencial en la interfase película/solución es independiente del espesor de la película [69, 70].

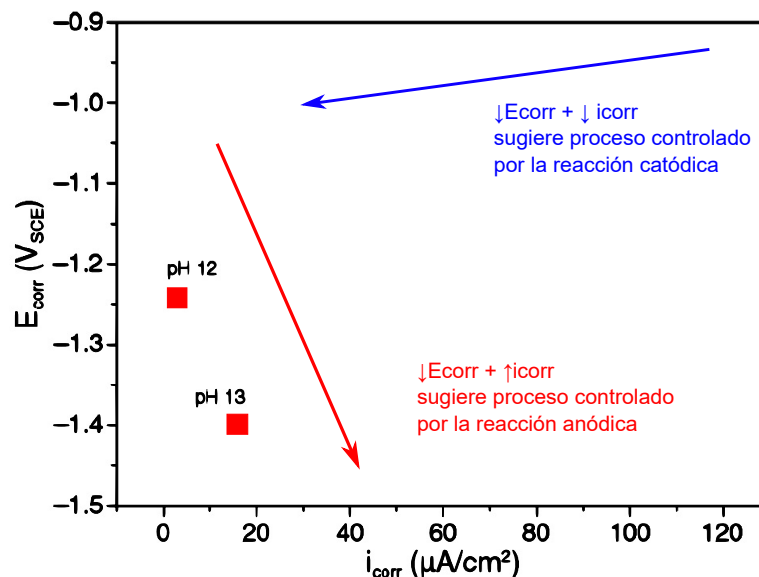


**Figura 4.14:** Rapidez de cambio de potencial  $r_{corr}$  de zinc en: a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y b) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de Cl



**Figura 4.15:** Diagrama de equilibrio químico de la fracción de compuestos de zinc en función del pH [66].





**Figura 4.16:** Tendencia sobre qué tipo de reacción controla el proceso de corrosión del zinc en función del  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  y pH en medio acuoso [66].

### 4.3.2. Polarización anódica

Para confirmar el efecto de la rapidez de cambio del potencial sobre la etapa inicial de pasivación del zinc en las dos soluciones de prueba, se obtuvieron curvas de polarización anódica a diferentes velocidades de barrido en potencial en la dirección positiva a partir del potencial de corrosión. Las curvas de potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente ( $E$  vs.  $\log i$ ) se muestran en la Figuras 4.17 y 4.18, a velocidades de barrido en sentido anódico de 0.5 mV/s, 0.1 mV/s y 0.025 mV/s en las dos soluciones de prueba. Y en la Figura 4.19 se muestran, las curvas de densidad de corriente en función del potencial ( $i$  vs.  $E$ ), a velocidades de barrido en sentido anódico de 0.5 mV/s, 0.1 mV/s y 0.025 mV/s en las dos soluciones de prueba.

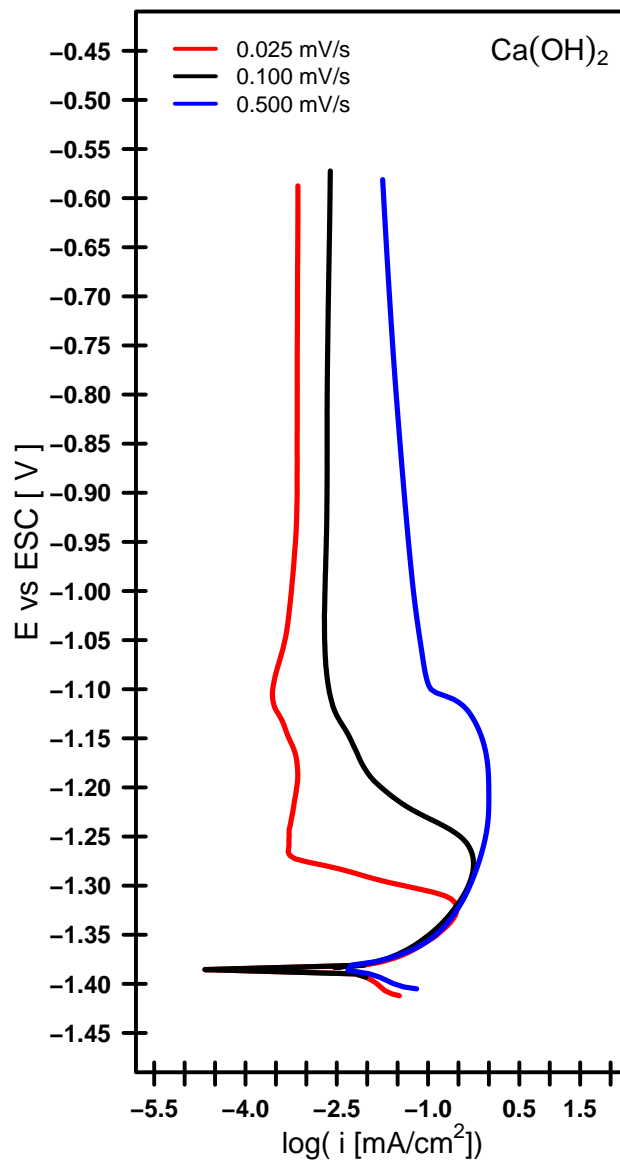
La Figura 4.17 muestra las curvas anódicas,  $E$  vs.  $\log i$ , obtenidas a distintas velocidades de barrido en sentido anódico en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En la región de disolución activa entre el el valor de  $E_{corr} \approx -1380$  V y  $\eta < 0.080$  V, las curvas son independientes de la velocidad de barrido, debido a que no hay diferencias significativas en la forma de las curvas. Desde la velocidad de barrido más baja hacia la más alta, en la región de transición del estado

de disolución activa al estado pasivo la forma de nariz de las curvas se va perdiendo, lo cual, en la velocidad más alta, 0.5 mV/s, es difícil distinguir el punto máximo de corriente.

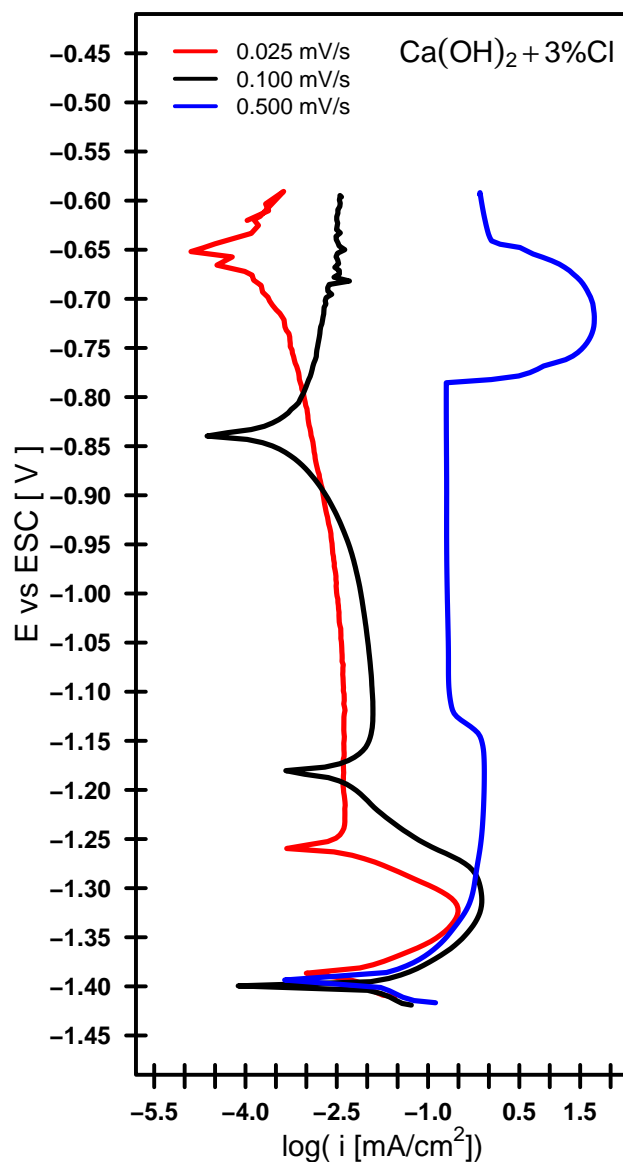
En el caso donde hay presencia de cloruros la Figura 4.18 muestra las curvas anódicas,  $E$  vs.  $\log i$ , obtenidas a distintas velocidades de barrido en sentido anódico en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3 % de cloruros. En forma similar, en la zona de disolución activa las curvas sugieren, que entre el valor de  $E_{corr} \approx -1380$  V y  $\eta < 0.080$  V la velocidad de barrido no afecta significativamente la forma de las curvas. De igual forma, desde la velocidad de barrido más baja hacia la más alta, 0.5 mV/s, en la región de transición del estado de disolución activa al estado pasivo la identificación del punto máximo de corriente ya no es posible. En las velocidades baja e intermedia, 0.025 mV/s y 0.1 mV/s, con presencia de cloruros, Figura 4.18, la región de pasivación es interrumpida por lo que parece dos potenciales de corrosión adicionales, los cuales aparecen cuando la región de la curva controlada por la concentración (difusión) de la reacción catódica interseca la región pasiva de la curva anódica [21, 23].

En la Figura 4.19 se pueden ver las curvas anódicas,  $i$  vs.  $E$ , obtenidas a distintas velocidades de barrido en las dos soluciones de prueba. En la Figura 4.19<sub>a</sub> se puede observar que a la velocidad de barrido más baja, 0.025 mV/s, la densidad de corriente tiene un máximo de 0.190 mA/cm<sup>2</sup> en el potencial de Flade de -1,289 mV sin cloruros, y con cloruros, Figura 4.19<sub>b</sub>, la densidad de corriente muestra un máximo de 0.311 mA/cm<sup>2</sup> en el potencial de Flade de -1,323 mV. Estos picos son simétricos y corresponden a la transición del estado de disolución activa al estado pasivo [71]. A la velocidad de barrido intermedia, 0.5 mV/s, sin cloruros, la densidad de corriente muestra un máximo de 0.628 mA/cm<sup>2</sup> en el potencial de Flade de -1,269 mV, y con cloruros, la densidad de corriente tiene un máximo de 0.784 mA/cm<sup>2</sup> en el potencial de Flade de -1,280 mV, Figura 4.19. A la velocidad de barrido más alta, Figura 4.19<sub>a</sub>, la densidad de corriente muestra un máximo de 0.993 mA/cm<sup>2</sup> en el potencial de Flade de -1,216 mV, el pico de densidad de corriente sin cloruros es simétrico y corresponde a la transición del estado de disolución activa al estado pasivo, con cloruros, Figura 4.19<sub>b</sub>, sugiere que en presencia de cloruros, la densidad de corriente tiene un máximo de 0.840 mA/cm<sup>2</sup> en el potencial de Flade de -1,182 mV, el pico de densidad de corriente

no es simétrico, la región alrededor de la transición del estado de disolución activa al estado pasivo no está bien definida y en la velocidad de barrido más alta en la zona de pasivación se tiene el mayor valor de corriente de todos los casos.



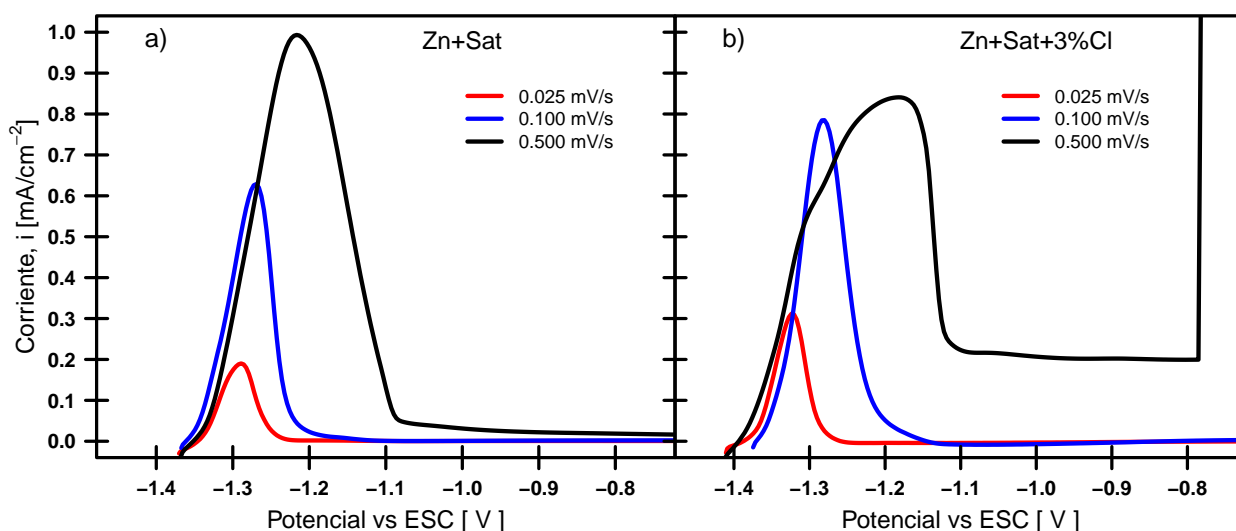
**Figura 4.17:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs  $\log i$  de zinc a diferentes valores  $\nu$  de barrido de potencial en solución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ .



**Figura 4.18:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs  $\log i$  de zinc a diferentes valores  $\nu$  de barrido de potencial en solución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$  más 3% de iones cloruro.

En general, a bajas velocidades de barrido anódicas, los picos de densidad de corriente en presencia de cloruros son más altos, esto es debido a que la presencia de cloruros inhibe la formación y crecimiento de especies insolubles tales como óxidos e hidróxidos sobre la superficie del zinc. Y por el contrario, la presencia de cloruros promueve la formación de especies complejas, por lo tanto, el anión cloruro aumenta la solubilidad del zinc a través de la difusión de las especies cloro-zinc ( $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) desde la superficie del electrodo hacia el electrolito [30]. En consecuencia, la presencia de cloruros causa inestabilidad en la interfase

zinc/solución durante la transición del estado de disolución activa al estado pasivo debido a la probable formación de una especie intermedia inestable [72, 73]. Adicionalmente, de acuerdo con los presentes resultados, es claro que los picos de densidad de corriente en el potencial de Flade, con el aumento de la velocidad de barrido anódico y con la presencia de cloruros son más altos que sin cloruros. Este comportamiento sugiere que a mayor velocidad de barrido se producen picos de densidad de corriente más altos, por lo tanto, una película pasivante con un menor efecto barrera o menos protectora contra la corrosión sobre la superficie del zinc [74].



**Figura 4.19:** Curvas de polarización anódica  $i$  vs  $E$  de zinc a diferentes valores  $\nu$  de barrido de potencial en: a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y b) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

### 4.3.3. Impedancia

Con la finalidad de obtener información sobre el efecto del repentino aumento en el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , sobre la formación de la película pasivante en la superficie de zinc, se realizó la medición de espectros de impedancia en función del tiempo antes y después del repentino y rápido aumento en potencial.

#### 4.3.3.1. Impedancia durante el monitoreo $E_{corr}$

En la Figura 4.20 se pueden observar una selección de los espectros de impedancia medidos, tres horas antes y tres horas después del aumento repentino del potencial  $E_{corr}$ , durante el monitoreo de 24 horas en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La Figura 4.20<sub>a</sub> es el potencial  $E_{corr}$  medido tres horas antes y tres horas después del aumento repentino del potencial. La serie de Figuras 4.20<sub>b1→b7</sub> son los diagramas de Nyquist obtenidos en el valor de tiempo y potencial correspondiente con la Figura 4.20<sub>a</sub>. La serie de Figuras 4.20<sub>c1→c7</sub> son los diagramas de Bode del módulo de la impedancia  $|Z|$ , y la serie 4.20<sub>d1→d7</sub> son los diagramas de Bode del ángulo de fase  $\vartheta$ , obtenidos en el valor de tiempo y potencial correspondiente con la Figura 4.20<sub>a</sub>.

Los espectros Nyquist correspondientes a los tiempos de 25, 26 y 27 horas, antes del salto en potencial, Figuras 4.20<sub>b1</sub>, 4.20<sub>b2</sub> y 4.20<sub>b3</sub>, muestran similitud entre ellos, una impedancia sobre el eje real,  $Z'$ , del mismo orden desde los  $800 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a los  $950 \Omega \cdot \text{cm}^2$  aproximadamente y una impedancia sobre el eje imaginario,  $-Z''$ , en los tres casos alrededor de los  $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . La forma del trazo de los valores sugiere la presencia de dos constantes de tiempo en cada caso.

Los espectros de Bode correspondientes a los tiempos de 25, 26 y 27 horas, antes del salto en potencial, muestran cambios mínimos en sus valores tanto en el módulo de la impedancia  $|Z|$ , como en el ángulo de fase  $\vartheta$ . Los valores del módulo a bajas frecuencias se encuentran aproximadamente en  $\log(|Z|) = 3$  y en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) = 1.5$ , Figuras 4.20<sub>c1</sub>, 4.20<sub>c2</sub> y 4.21<sub>c3</sub>.

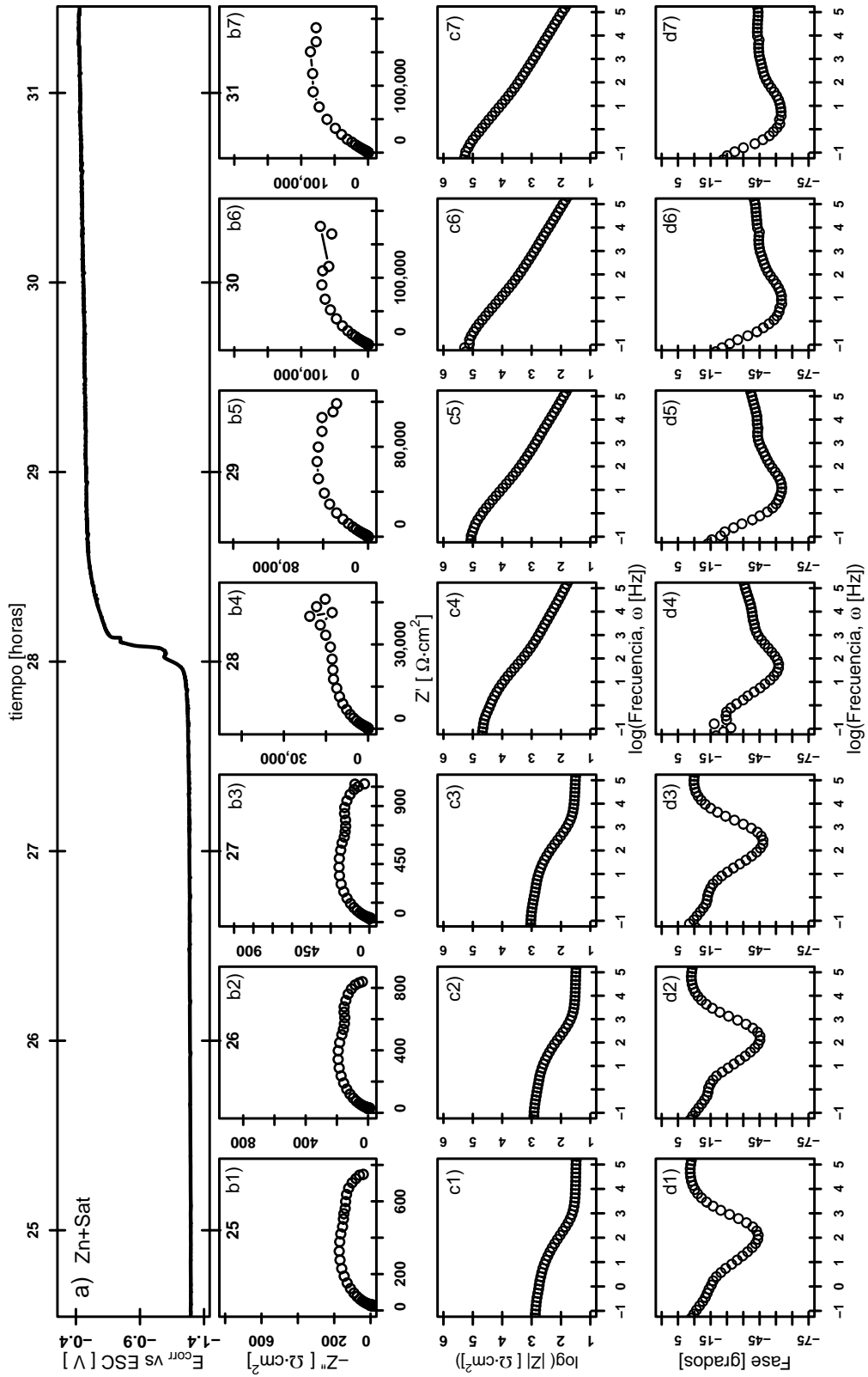
El ángulo de fase, Figuras 4.20<sub>d1</sub>, 4.20<sub>d2</sub> y 4.20<sub>d3</sub>, también tiene valores similares entre sí y se encuentran en un valor mínimo aproximado  $\vartheta = -45^\circ$ , en las frecuencias bajas el trazo de los valores del ángulo de fase presenta variaciones en el sentido negativo que sugieren la presencia de un segundo mínimo, lo anterior se puede ver más claro en la Figura 4.21<sub>d3</sub>, con un valor aproximado  $\vartheta = -15^\circ$ .

Los espectros de impedancia donde se presentó el aumento repentino del potencial  $E_{corr}$  se obtuvieron alrededor del tiempo de 28 horas. En el diagrama Nyquist de la Figura 4.20<sub>b4</sub> se

puede observar una impedancia sobre el eje real,  $Z'$  de aproximadamente  $45,000 \Omega \cdot cm^2$  y una impedancia sobre el eje imaginario,  $-Z''$  de aproximadamente  $20,000 \Omega \cdot cm^2$ , adicionalmente, en las frecuencias medias y altas se aprecia un semi-círculo, en tanto, a frecuencias bajas hay una dispersión de los valores de impedancia. En los diagramas de Bode de las Figuras 4.20<sub>c4</sub> y 4.20<sub>d4</sub>, se puede ver que el módulo de impedancia  $|Z|$ , en las frecuencias bajas, tiene un claro aumento en su magnitud llegando a un valor de  $\log(|Z|) = 4.8$  y se observa sólo una pendiente. El trazo de los valores del ángulo de fase muestra sólo un mínimo con un valor aproximado de  $\vartheta = -55$  a frecuencias medias.

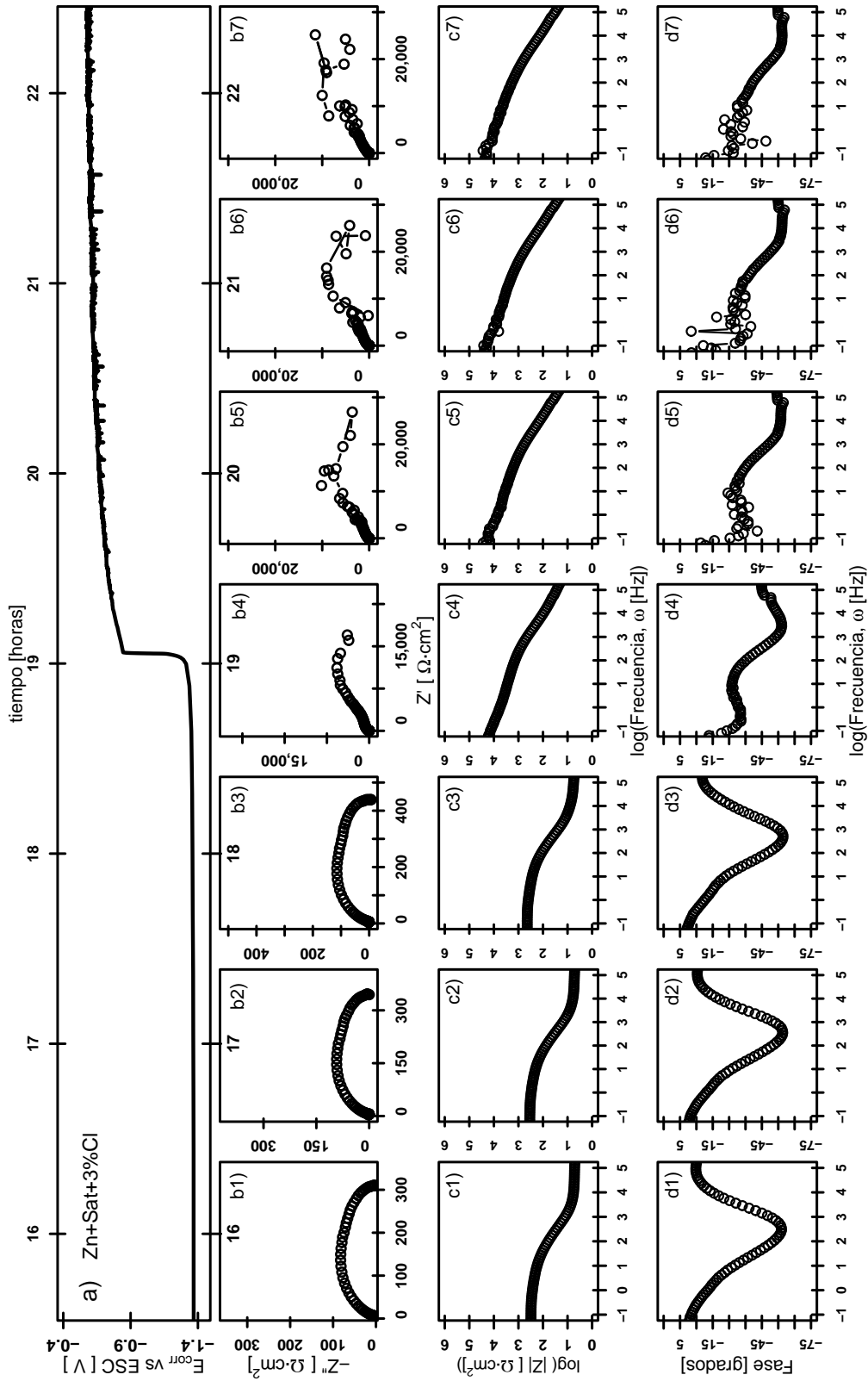
Los espectros Nyquist correspondientes a los tiempos de 29, 30 y 31 horas, después del salto en potencial  $E_{corr}$ , Figuras 4.20<sub>b5</sub>, 4.20<sub>b6</sub> y 4.20<sub>b7</sub>, muestran impedancias sobre el eje real,  $Z'$ , del mismo orden de magnitud, aproximadamente de  $120,000 \Omega \cdot cm^2$  a  $180,000 \Omega \cdot cm^2$  y sobre el eje imaginario,  $-Z''$ , valores de impedancia de  $50,000 \Omega \cdot cm^2$  a los  $100,000 \Omega \cdot cm^2$ . En las altas frecuencias se puede observar en los tres casos un semi-círculo y a bajas frecuencias se aprecia una ligera dispersión de los valores.

Los diagramas de Bode correspondientes a los tiempos de 29, 30 y 31 horas, después del salto en potencial  $E_{corr}$ , Figuras 4.20<sub>c5</sub>, 4.20<sub>c6</sub> y 4.20<sub>c7</sub>, muestran en los tres casos de forma clara sólo una pendiente y un valor similar del módulo de impedancia de  $\log(|Z|) = 5.2$  aproximadamente. En los valores del ángulo de fase se aprecia un mínimo de magnitud similar en los tres casos con un valor aproximado de  $\vartheta = -60^\circ$ , el valor del ángulo de fase mínimo conforme pasa el tiempo se desplaza hacia las bajas frecuencias, Figuras 4.20<sub>d5</sub>, 4.20<sub>d6</sub> y 4.20<sub>d7</sub>.



**Figura 4.20:** Diagramas de impedancia durante el monitoreo  $E_{corr}$  de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a diferentes tiempos, antes y después del salto en potencial, a)  $E_{corr}$  vs tiempo, series: b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) diagramas Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .





**Figura 4.21:** Diagramas de impedancia durante el monitoreo  $E_{\text{corr}}$  de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3 % de iones cloruro a diferentes tiempos, antes y después del salto en potencial, a)  $E_{\text{corr}}$  vs tiempo, series: b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) diagramas Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

En la Figura 4.21 se muestra una selección de los espectros de impedancia medidos, tres horas antes y tres horas después del aumento repentino del potencial  $E_{corr}$ , durante el monitoreo de 24 horas en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros. La Figura 4.21<sub>a</sub> es el potencial  $E_{corr}$  medido tres horas antes y tres horas después del aumento repentino del potencial. La serie de Figuras 4.21<sub>b1</sub>→<sub>b7</sub> son los diagramas de Nyquist obtenidos en el valor de tiempo y potencial correspondiente con la Figura 4.21<sub>a</sub>. La serie de Figuras 4.21<sub>c1</sub>→<sub>c7</sub> son los diagramas de Bode del módulo de la impedancia  $|Z|$  y la serie 4.21<sub>d1</sub>→<sub>d7</sub> son los correspondientes diagramas de Bode del ángulo de fase  $\vartheta$ , obtenidos en el valor de tiempo y potencial correspondiente con la Figura 4.21<sub>a</sub>.

Los espectros Nyquist correspondientes a los tiempos de 16, 17 y 18 horas, antes del salto en potencial, Figuras 4.21<sub>b1</sub>, 4.21<sub>b2</sub> y 4.21<sub>b3</sub>, muestran una impedancia sobre el eje real  $Z'$  del mismo orden desde los  $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a los  $450 \Omega \cdot \text{cm}^2$  aproximadamente, y una impedancia sobre el eje imaginario  $-Z''$  en los tres casos alrededor de los  $150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . La forma del trazo de los valores sugiere la presencia de dos constantes de tiempo en cada caso.

Los espectros de Bode correspondientes a los tiempos de 16, 17 y 18 horas muestran cambios mínimos en sus valores tanto en el módulo de la impedancia  $|Z|$ , como en el ángulo de fase  $\vartheta$ , los valores del módulo a bajas frecuencias se encuentran aproximadamente en  $\log(|Z|) = 2.5$  y en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) = 0.8$ , Figuras 4.21<sub>c1</sub>, 4.21<sub>c2</sub> y 4.21<sub>c3</sub>. El ángulo de fase, Figuras 4.21<sub>d1</sub>, 4.21<sub>d2</sub> y 4.21<sub>d3</sub>, también tiene valores similares entre sí y se encuentran en un valor mínimo aproximado  $\vartheta = -55^\circ$  y  $\log(\omega) = 2.5$ , en las frecuencias bajas el trazo de los valores del ángulo de fase presenta variaciones en el sentido negativo que sugieren la presencia de un segundo mínimo, lo anterior se puede ver más claro en la Figura 4.21<sub>d3</sub>.

Los espectros de impedancia donde se presentó el aumento repentino del potencial  $E_{corr}$  se obtuvieron alrededor del tiempo de 19 horas. En el diagrama Nyquist de la Figura 4.21<sub>b4</sub> se puede observar una impedancia sobre el eje real  $Z'$  de aproximadamente  $18,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y una impedancia sobre el eje imaginario  $-Z''$  de aproximadamente  $7,500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , adicionalmente, en las frecuencias medias y altas se aprecia dos semi-círculos, en tanto, a frecuencias bajas hay una dispersión de los valores de impedancia. En los diagramas de Bode de las Figuras

4.21<sub>c4</sub> y 4.21<sub>d4</sub>, se puede ver que el módulo de impedancia,  $|Z|$ , tiene un claro aumento en su magnitud llegando a un valor de  $\log(|Z|) = 4.2$  en las frecuencias bajas y se observan dos pendientes y el trazo de los valores del ángulo de fase muestra dos mínimos, a bajas frecuencias, el primer mínimo tiene un valor de  $\vartheta = -35^\circ$ , a altas frecuencias, un segundo mínimo con un valor de  $\vartheta = -55^\circ$ .

Los espectros Nyquist correspondientes a los tiempos de 20, 21 y 22 horas, después del salto en potencial  $E_{corr}$ , Figuras 4.21<sub>b5</sub>, 4.21<sub>b6</sub> y 4.21<sub>b7</sub>, muestran dispersión de los valores y no es posible apreciar ningún semi-círculo, esta dispersión de los valores de impedancia se pueden atribuir a la presencia de cloruros, es decir, en presencia de cloruros después del salto en potencial se tiene un fenómeno de picaduras [50, 51], Figura 4.13, que rompe la linealidad de las mediciones necesaria en la técnica de impedancia [75, 6, 76].

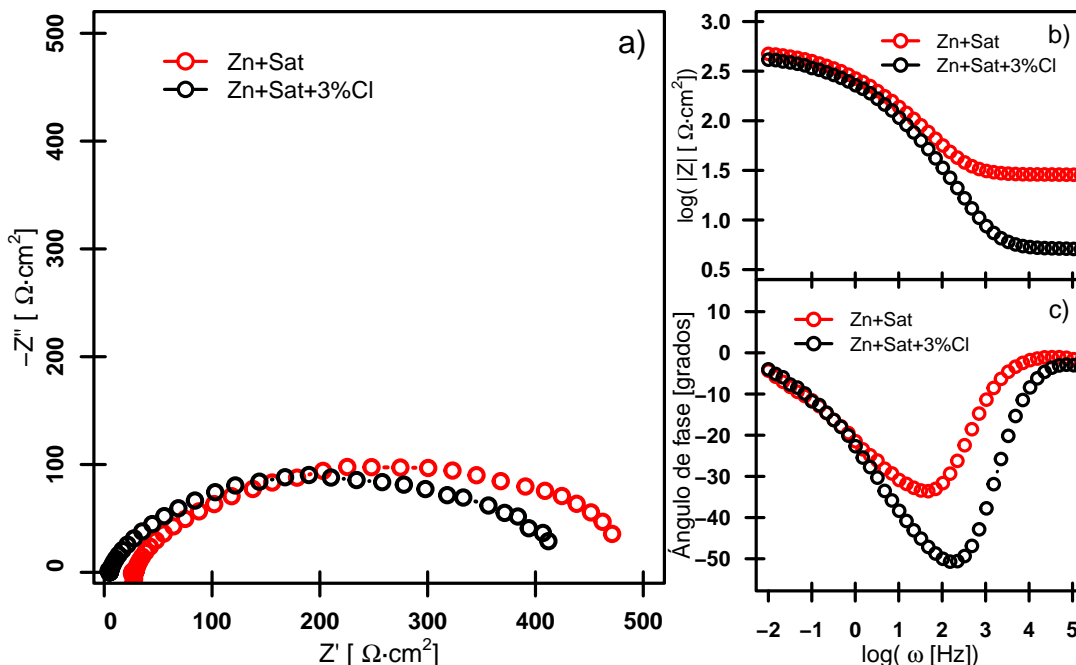
Los diagramas de Bode del módulo de la impedancia,  $|Z|$ , correspondientes a los tiempos de 20, 21 y 22 horas, después del salto en potencial  $E_{corr}$ , Figuras 4.21<sub>c5</sub>, 4.21<sub>c6</sub> y 4.21<sub>c7</sub>, muestran en los tres casos se forma sólo una pendiente y los valores del ángulo de fase, Figuras 4.21<sub>d5</sub>, 4.21<sub>d6</sub> y 4.21<sub>d7</sub>, no se aprecia claramente un mínimo y en las frecuencias altas hay dispersión de los valores del ángulo de fase.

#### 4.3.3.2. Impedancia antes y después del salto en potencial

En la Figura 4.22 se puede observar los espectros de impedancia, antes del salto en potencial, en los diagramas de Nyquist y Bode, para ambos casos, sin cloruros y con cloruros. En el gráfico de Nyquist se pueden ver dos semi-círculos similares para ambas soluciones de prueba, estas semi-circunferencias están alargadas y tienen aproximadamente  $500 \Omega \text{ cm}^2$  de diámetro y un máximo de aproximadamente  $100 \Omega \text{ cm}^2$  sobre el eje imaginario. En el gráfico de Bode,  $\log(|Z|)$  vs.  $\log \omega$ , muestra que, a bajas frecuencias, los valores se unen en el mismo valor de  $\log(|Z|)$  de alrededor de 2.6, a frecuencias medias, sólo se puede apreciar una pendiente en cada trazo de los valores y altas frecuencias, el valor de  $\log(|Z|)$  es de alrededor de 1.5 sin cloruros y de 0.7 con cloruros. La diferencia entre los espectros sugiere que el incremento de la conductividad es debido a la presencia de cloruros.

El gráfico de Bode, ángulo de fase vs.  $\log \omega$ , muestra que sin cloruros el trazo de los valores

está por encima del con cloruros, en ambos casos sólo se tiene un mínimo ángulo de fase; el mínimo ángulo de fase sin cloruros es de  $-33.59^\circ$  en el valor de  $\log \omega = 1.68$  y con cloruros el mínimo ángulo de fase es de  $50.58$  en  $\log \omega = 2.35$ .



**Figura 4.22:** Espectros de impedancia de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro, a) Nyquist, b) Bode  $|Z|$  y c) Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

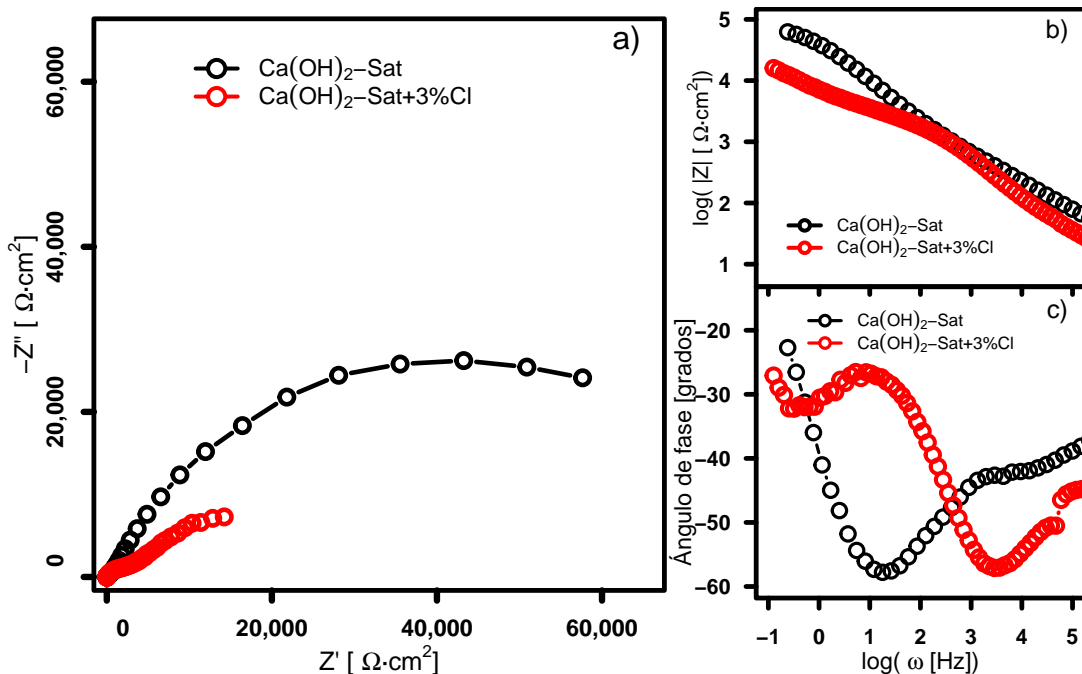
En la Figura 4.23 se muestran los espectros de impedancia de Nyquist y Bode después del salto en potencial  $E_{corr}$ . El semicírculo Nyquist sin cloruros a bajas frecuencias tiene una impedancia real  $Z'$  alrededor de  $57,651 \Omega \text{ cm}^2$  y la impedancia imaginaria  $-Z''$  tiene un máximo de  $26,215 \Omega \text{ cm}^2$  aproximadamente. En el caso con cloruros, el diagrama de Nyquist claramente muestra dos semicírculos; a bajas frecuencias, el valor de  $Z'$  es de  $14,234 \Omega \text{ cm}^2$  aproximadamente, y el valor máximo de  $-Z''$  es alrededor de  $7,276 \Omega \text{ cm}^2$ . El semicírculo de Nyquist sin cloruros es visiblemente más grande que los dos semicírculos con cloruros.

Las gráficas de Bode  $\log(|Z|)$  vs.  $\log(\omega)$  muestran que a bajas frecuencias, los valores de  $\log(|Z|)$ , para la solución sin cloruros, son más altos que con la presencia de cloruros, a frecuencias medias, estas gráficas tienen más de una pendiente y a altas frecuencias, nuevamente, los valores de  $\log(|Z|)$  sin cloruros son más altos que con cloruros; con cloruros  $\log(|Z|) = 1.9$

y con cloruros  $\log(|Z|) = 1.6$ , estos valores son más altos que en el caso antes del salto en potencial.

Los diagramas de Bode del ángulo de fase después del salto en potencial muestran que el mínimo ángulo de fase obtenido en las dos soluciones de prueba tiene aproximadamente la misma magnitud, el valor de  $\vartheta = -57^\circ$  se observa en  $\log(\omega) = 1.25$  en la solución sin cloruros y en  $\log(\omega) = 3.56$  en la solución con cloruros.

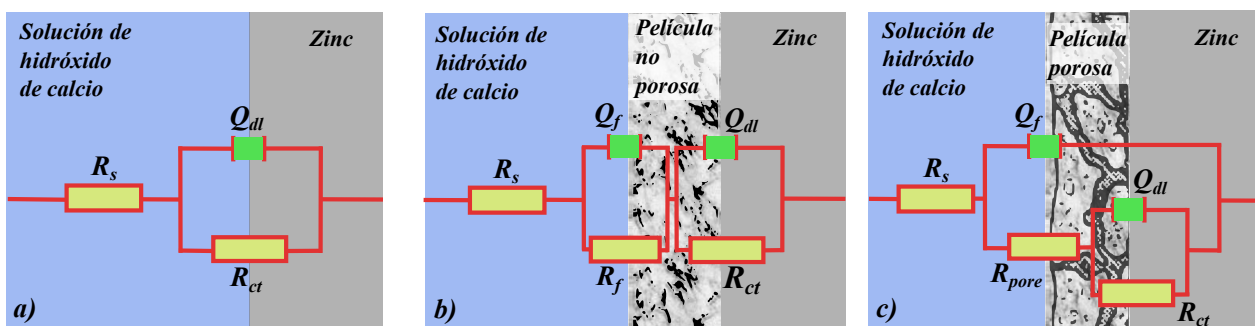
En primer lugar, las diferencias en los diagramas de impedancia después del salto en potencial pueden ser debido a la influencia de la concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , es decir, a mayor concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , mayor será el módulo de impedancia y el ángulo de fase mínimo es desplazado hacia las frecuencias bajas, que produce una película superficial con mejores propiedades pasivantes [57]. En segundo lugar, con la presencia de cloruros, el efecto es opuesto, a mayor concentración de cloruros, menor será el módulo de impedancia el ángulo de fase mínimo es desplazado hacia las frecuencias altas, por lo que, la propiedad protectora de la película pasivante es reducida [72].



**Figura 4.23:** Espectros de impedancia de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro después del salto en potencial, a) Nyquist, b) Bode  $|Z|$  y c) Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

#### 4.3.3.3. Ajuste de los espectros de impedancia

Con la finalidad de obtener información más detallada de la película pasivante sobre las placas de zinc antes y después de rápido salto de potencial  $E_{corr}$  en las dos soluciones de prueba se realizó el ajuste de los datos experimentales mediante circuitos equivalentes. Se consideraron tres circuitos equivalentes Figura 4.24; Circuito 1, superficie metálica desnuda ( $R_s + CPE_{dl}/R_{ct}$ ), Circuito 2, superficie metálica con una película como barrera ( $R_s + CPE_f/R_f + CPE_{dl}/R_{ct}$ ), Circuito 3, superficie metálica con una película porosa como barrera ( $R_s + CPE_f/[R_{pore} + CPE_{dl}/R_{ct}]$ ). Estos tres circuitos ya han sido usados para simular la película pasivante del acero galvanizado en solución saturada de hidróxido de calcio [57, 72].



**Figura 4.24:** Modelos de superficie de Zn en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y circuitos equivalentes, a) superficie desnuda, b) superficie con película pasivante no porosa y c) superficie con película pasivante porosa.

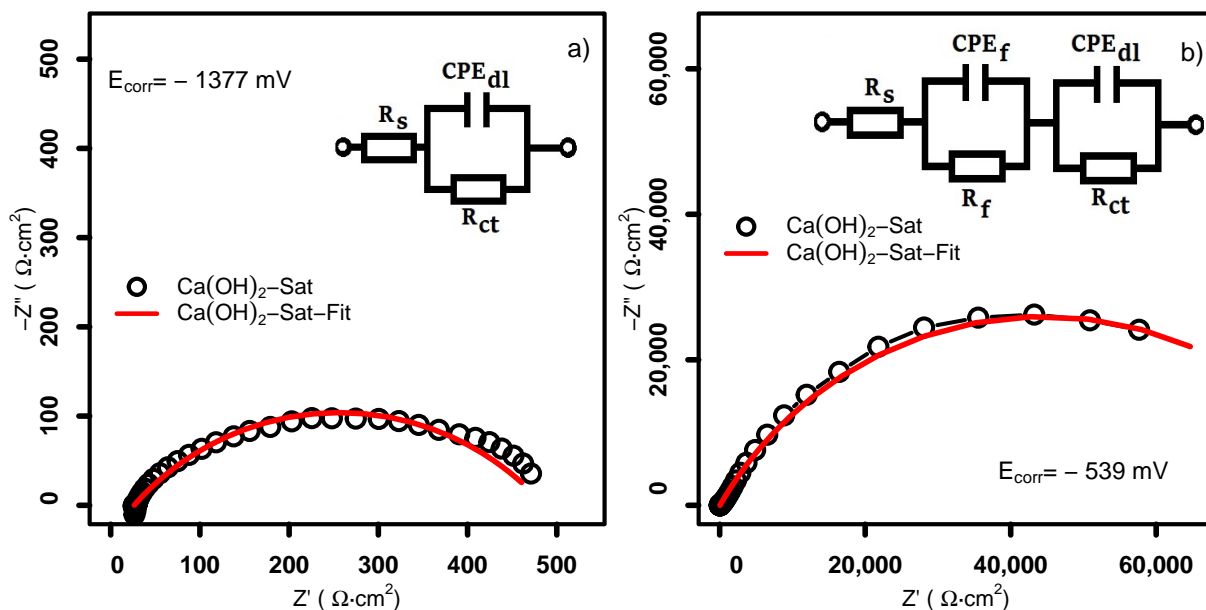
El ajuste numérico de los datos EIS fue realizado usando los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 4.24 y el método Randomize + Simplex con un error relativo de  $0.1 \times 10^{-3}$ . Los valores obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 4.2 y la correspondiente simulación se presentan en las Figuras 4.25 y 4.26. Como se puede ver existe una buena coincidencia entre los valores experimentales y el ajuste con los circuitos equivalentes. Considerando la buena coincidencia de las simulaciones con los circuitos equivalentes y los datos experimentales, se puede sugerir lo siguiente: para el caso antes del salto en potencial, el sistema sigue el modelo de una superficie desnuda inmersa en una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sin y con cloruros (Figura 4.24a), para el caso después del salto en potencial sin cloruros, el sistema

sigue el modelo de una superficie con una película pasivante no porosa inmersa en una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figura 4.24<sub>b</sub>), y para el caso después del salto en potencial con cloruros, el sistema sigue el modelo de una superficie con una película pasivante porosa inmersa en una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figura 4.24<sub>c</sub>).

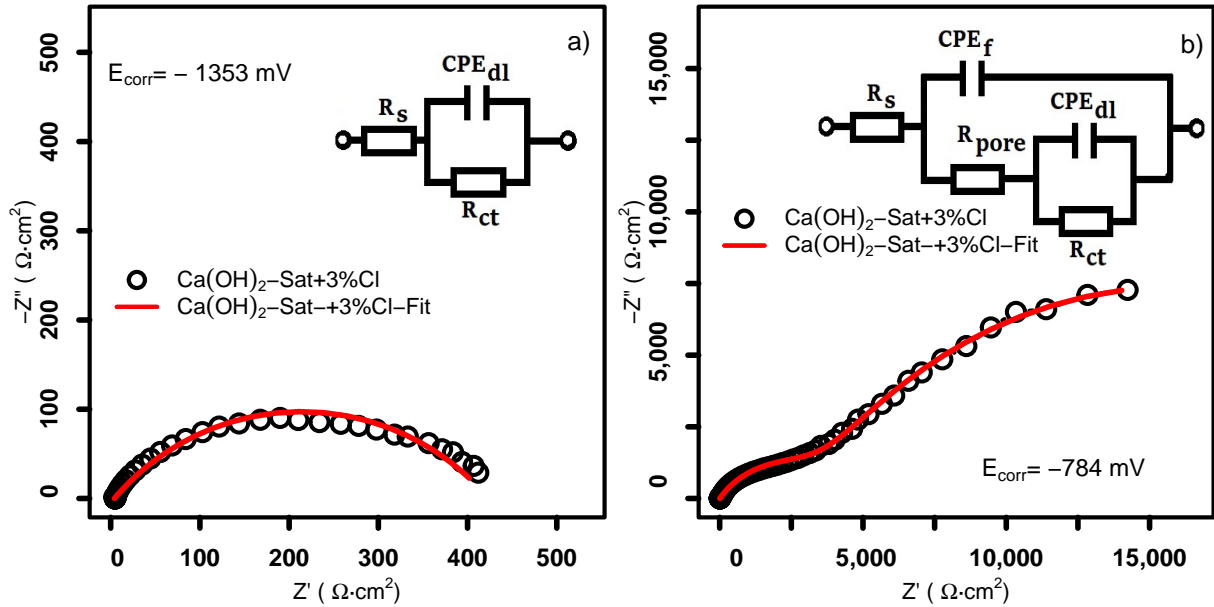
**Tabla 4.2:** Ajuste de los datos experimentales de las placas de Zn en las dos soluciones de prueba, antes y después del salto en potencial.

Z fit Analysis <sup>a</sup>									
	$E$	$R_{ct}$	$R_f$	$R_{pore}$	$R_s$	$CPE_{dl}$	$a_1$	$CPE_f$	$a_2$
	mV	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$F \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{s}^{\frac{1}{2}}$	$F \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{s}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Sat}_{(antes)}$	-1295	585.4			33.430	$0.6313 \times 10^{-3}$	0.5407		
$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Sat}_{(después)}$	-750	644.3	112145		21.16	$13.38 \times 10^{-6}$	0.5263	$4.064 \times 10^{-6}$	0.7056
$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Sat}+3\% \text{Cl}_{(antes)}$	-1360	534.1			5.264	$0.6812 \times 10^{-3}$	0.5532		
$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Sat}+3\% \text{Cl}_{(después)}$	-780	24463		4380	4.021	$52.15 \times 10^{-6}$	0.673	$7.704 \times 10^{-6}$	0.6199

(a) Method: Randomize + Simplex, stop fit on: 0.1e-3 relative error



**Figura 4.25:** Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a) antes del salto en potencial, b) después del salto en potencial.



**Figura 4.26:** Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro, a) antes del salto en potencial, b) después del salto en potencial.

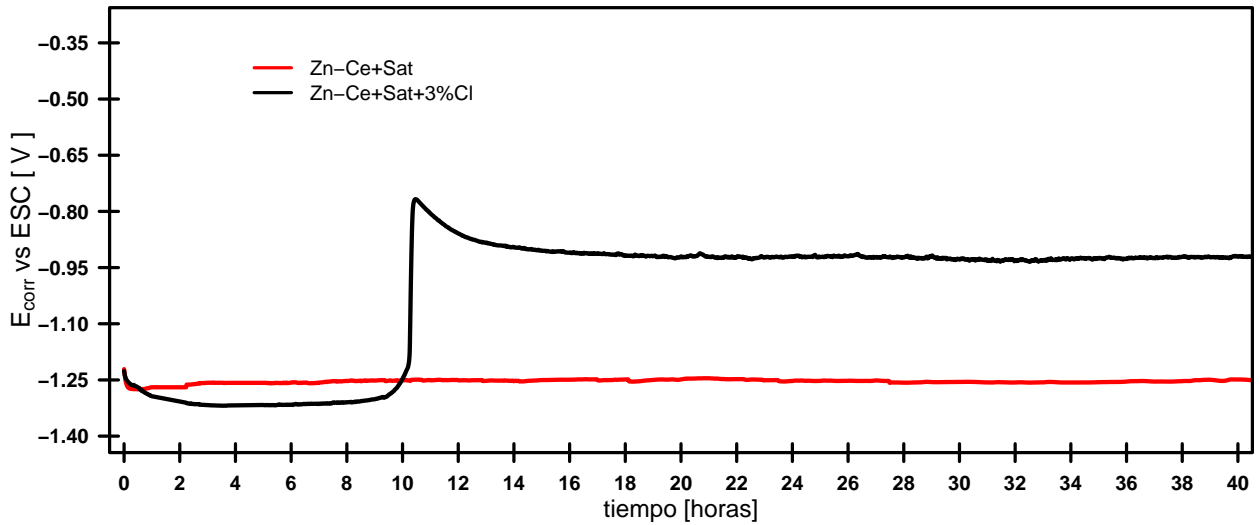
## 4.4. Etapa 4: Recubrimientos de Conversión

### 4.4.1. Monitoreo $(E_{corr})^{Ce}$ y $(E_{corr})^P$

El monitoreo del potencial de corrosión para las placas de zinc con los tratamientos de conversión de ceriado y fosfado en las dos soluciones de prueba se presenta en la Figuras 4.27 y 4.28 .

Las curvas de  $E_{corr}$  vs.  $t$  para el caso de las placas de zinc con recubrimiento de ceriado bajo inmersión en la solución de prueba sin cloruros Figura 4.27, muestra un comportamiento estable respecto al  $E_{corr}$  con un valor aproximado de  $(E_{corr})_{sat}^{Ce} \approx -1.250$  V durante las 40 horas de monitoreo. En la solución con cloruros, el potencial  $E_{corr}$  se mantiene estable durante 10 horas con un valor alrededor de  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Ce} \approx -1.325$  V, posteriormente presenta un salto en potencial hacia valores de  $-0.780$  V, para después estabilizarse en un potencial alrededor de  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Ce} \approx -0.930$  V hasta terminar las 40 horas de monitoreo. Lo anterior sugiere un fenómeno similar al que se presenta en el caso del zinc sin tratamiento de conversión en las dos soluciones de prueba, Figura 4.13.

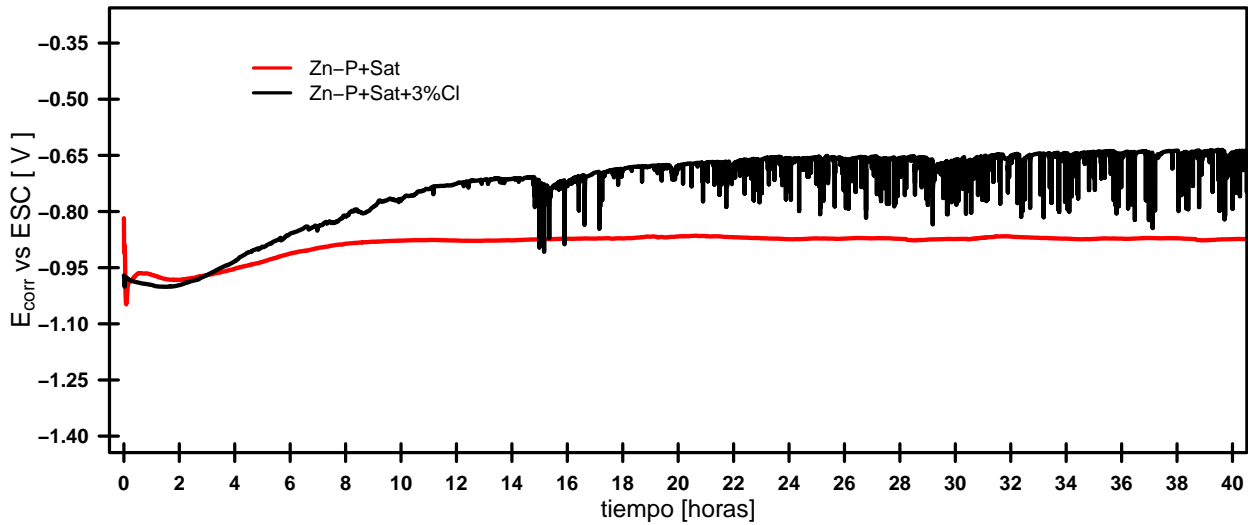




**Figura 4.27:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos de zinc con tratamiento de conversión a base de cerio en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de Cl.

Las curvas de  $E_{corr}$  vs.  $t$  para el caso de las placas de zinc con recubrimiento de fosfatado bajo inmersión en la solución de prueba sin cloruros Figura 4.28, a partir de las 8 horas de monitoreo, la curva muestra un comportamiento estable respecto al  $E_{corr}$  con un valor aproximado de  $(E_{corr})_{sat}^P \approx -0.920$  V. En la solución con cloruros, el potencial  $E_{corr}$  se mantienen en aumento durante 11 horas desde un valor de  $-1.0$  V hasta un valor alrededor de  $(E_{corr})_{3\%Cl}^P \approx -0.650$  V y después de 14 horas de monitoreo se presenta una variación intermitente del potencial llegando a mínimos alrededor de  $-0.95$  V continuando este comportamiento hasta terminar las 40 horas de monitoreo.

En general, los valores de potencial  $E_{corr}$  en presencia de cloruros son los menos negativos en ambos tipos de tratamiento de conversión, en contraste, los valores de  $E_{corr}$  sin cloruros son los más estables y los valores para el ceriatado son más negativos que los del fosfatado. Cabe destacar que, para el caso de las placas de zinc con tratamiento de conversión a base de cerio, no es posible apreciar el fenómeno de picaduras [50, 51].



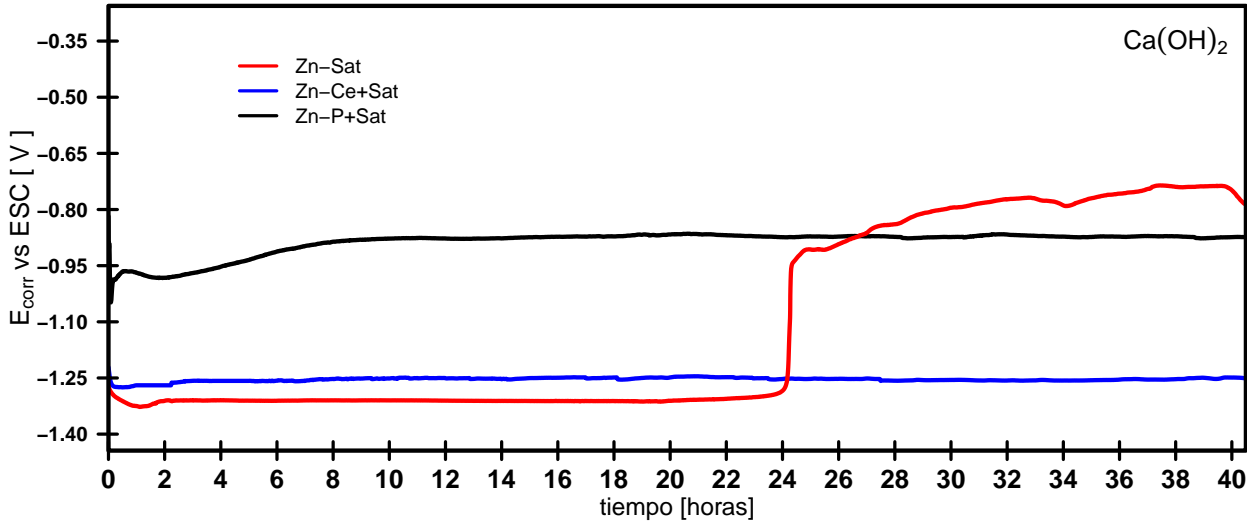
**Figura 4.28:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos de zinc con tratamiento de conversión a base de fósforo en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de Cl.

En las Figuras 4.29 y 4.30 se presentan comparativas del comportamiento  $E_{corr}$  vs. tiempo, de las placas de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado.

Bajo las condiciones sin cloruros Figura 4.29, se puede observar que el Zn inicia con el valor de potencial más negativo,  $(E_{corr})_{sat}^{Zn} \approx -1,300$  mV, pero a las 24 horas de monitoreo, su potencial aumenta rápidamente, pasa y termina las 40 horas de monitoreo con el potencial más positivo,  $(E_{corr})_{sat}^{Zn} \approx -800$  mV.

El  $E_{corr}$  del zinc con tratamiento de fosfatado muestra un comportamiento estable con valores de potencial alrededor de  $(E_{corr})_{sat}^P \approx -900$  mV durante las 40 horas de monitoreo.

De forma similar, el zinc con tratamiento de ceriado muestra un comportamiento estable con los valores de potencial alrededor de  $(E_{corr})_{sat}^{Ce} \approx -1,250$  mV durante las 40 horas de monitoreo. Al final del monitoreo es claro que el zinc sin tratamiento tiene el valor menos negativo,  $(E_{corr})_{sat}^{Zn} \approx -800$  mV, seguido del zinc con fosfatado,  $(E_{corr})_{sat}^P \approx -950$  mV, y con el valor más negativo el zinc con ceriado,  $(E_{corr})_{sat}^{Ce} \approx -1,250$  mV.



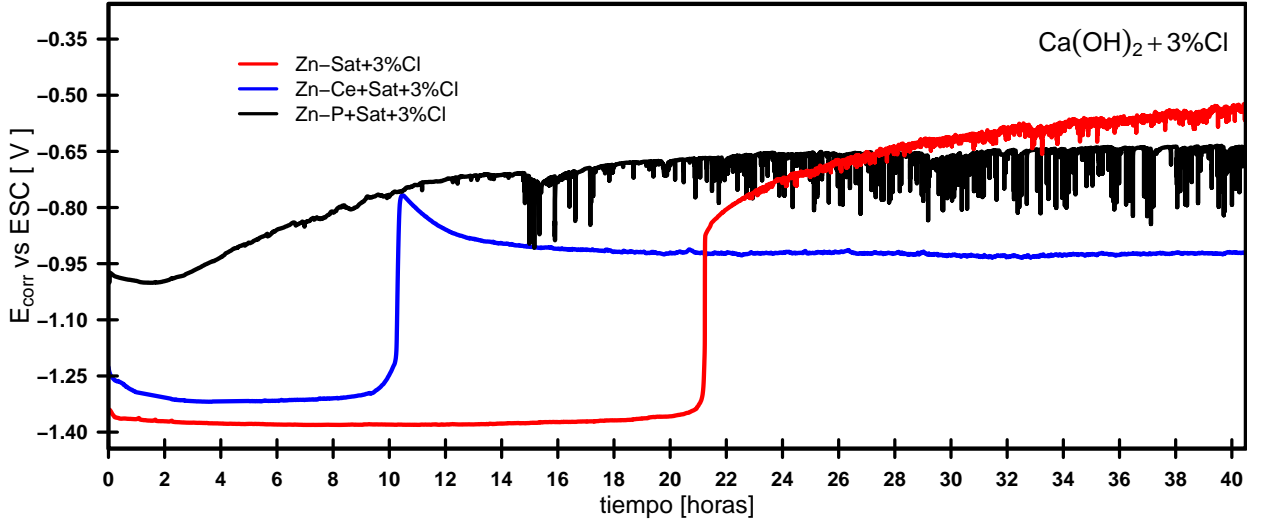
**Figura 4.29:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de  $Ca(OH)_2$ .

Para las condiciones con presencia de cloruros Figura 4.30, se puede observar que el Zn inicia con el valor de potencial más negativo,  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Zn} \approx -1,380$  mV, pero a las 21 horas de monitoreo, su potencial aumenta rápidamente pasa y termina las 40 horas de monitoreo con una variación intermitente alrededor del potencial menos negativo,  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Zn} \approx -600$  mV. De forma similar, el zinc con tratamiento de ceriado inicia con valores intermedios de potencial de  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Ce} \approx -1,300$  mV aproximadamente, a las 10 horas de monitoreo, su potencial aumenta rápidamente, pasa y finaliza con los valores de potencial alrededor de los  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Ce} \approx -950$  mV.

El  $E_{corr}$  del zinc con tratamiento de fosfatado muestra una variación intermitente de valores de potencial alrededor de  $(E_{corr})_{3\%Cl}^P \approx -650$  mV durante la mayor parte de las 40 horas de monitoreo.

Al final de monitoreo es claro que el zinc sin tratamiento tiene el valor menos negativo,  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Zn} \approx -600$  mV, seguido del zinc con fosfatado,  $(E_{corr})_{3\%Cl}^P \approx -650$  mV, y con el valor más negativo el zinc con ceriado,  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Ce} \approx -950$  mV.

En general los valores de potencial menos negativos son en presencia de cloruros y por arriba del valor de  $E_{corr} = -800$  se presenta variación intermitente que se relaciona con el fenómeno de picaduras [50, 51].

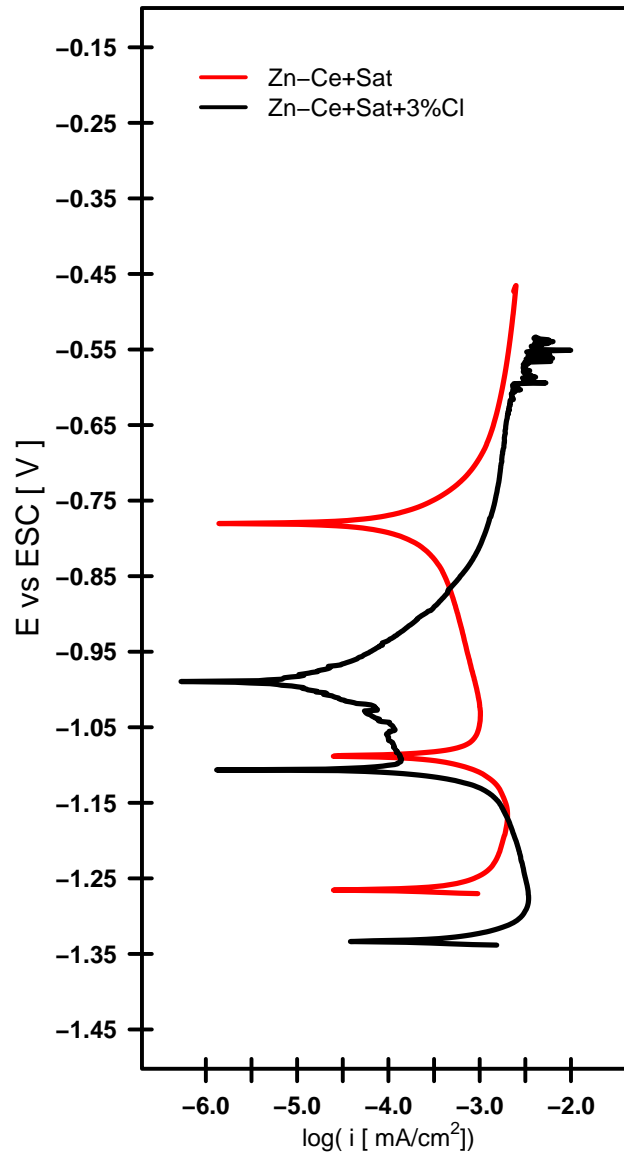


**Figura 4.30:** Potenciales  $E_{corr}$  medidos de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$  más 3% de  $\text{Cl}$ .

#### 4.4.2. Polarización anódica de los recubrimientos de conversión

El comportamiento frente a la polarización anódica, en las dos soluciones de prueba, de las placas de zinc con los tratamientos de ceriado y fosfatado se muestra en las Figuras 4.31 y 4.32.

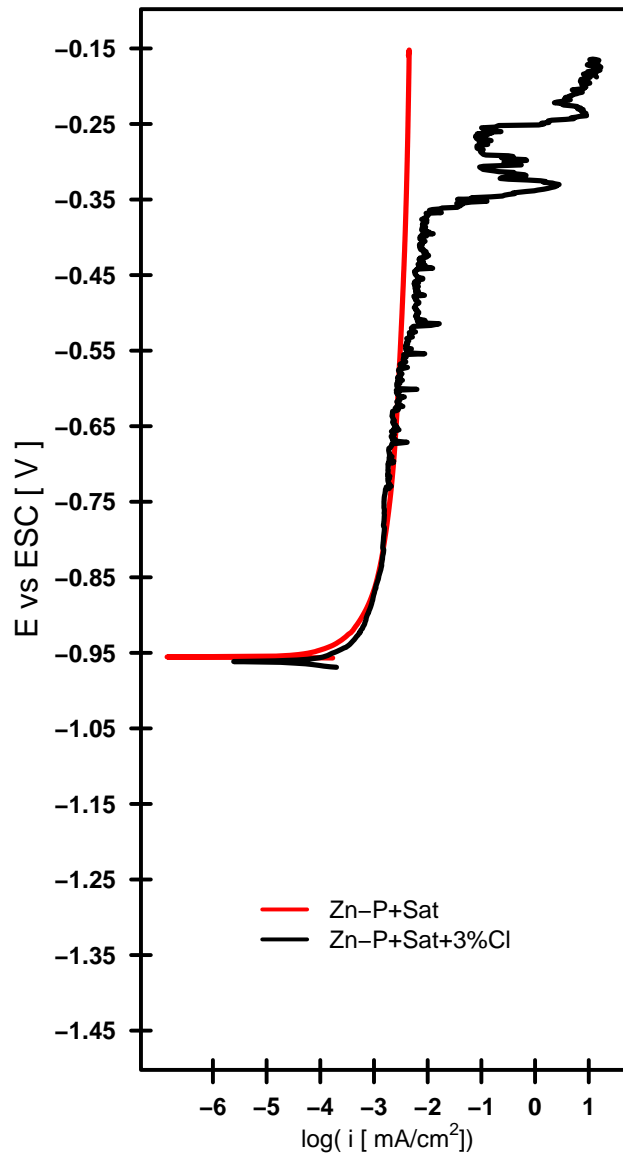
Para el zinc con ceriado la Figura 4.31a, muestra los siguientes valores de potencial  $(E_{corr})_{sat}^{Ce} \approx -1,260$  mV y  $(E_{corr})_{3\%Cl}^{Ce} \approx -1,320$  mV. Las densidades de corriente crítica  $i_{crit}$ , no son claramente distinguibles, debido a que la superficie metálica ya está en estado pasivo por el tratamiento de conversión, y no se tiene una transición del estado de disolución activa al estado pasivo. Los máximos de corriente justo después de una posible zona de activación se consideran tienen los siguientes valores;  $\log[(i_{crit})_{sat}^{Ce}] \approx -2.7$  y  $\log[(i_{crit})_{3\%Cl}^{Ce}] \approx -2.5$ . En cuanto a las densidades de corriente de pasivación  $i_{pas}$ , en los dos casos tienden al mismo valor  $\log[(i_{pas})_{sat}^{Ce}] \approx \log[(i_{pas})_{3\%Cl}^{Ce}] \approx -2.6$ . En la solución con cloruros se tiene un potencial de rompimiento  $(E_{pic})_{3\%Cl}^{Ce} \approx -600$  mV. Adicionalmente, en ambos casos con y sin cloruros, la región de pasivación es interrumpida por lo que parece dos potenciales de corrosión adicionales, los cuales aparecen cuando la región de la curva controlada por la concentración (difusión) de la reacción catódica interseca la región pasiva de la curva anódica [21, 23].



**Figura 4.31:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs  $\log i$  de zinc con tratamiento de conversión a base de cerio, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

Para el zinc con fosfatado la Figura 4.32 muestra potenciales de corrosión muy similares  $(E_{corr})_{sat}^P \approx -950$  mV y  $E_{corr}_{3\%Cl}^P \approx -960$  mV aproximadamente. Las densidades de corriente crítica  $i_{crit}$ , no se distinguen, debido a que la superficie metálica ya está en estado pasivo por el tratamiento de conversión, y no se tiene una transición del estado de disolución activa al estado pasivo. En cuanto a las densidades de corriente de pasivación en los dos casos tienden al mismo valor  $\log[(i_{pas})_{Sat}^P] \approx \log[(i_{pas})_{3\%Cl}^P] \approx -2.5$ .

En la solución con cloruros se tiene un potencial de rompimiento de  $(E_{pic})_{3\%Cl}^P \approx -750$  mV.

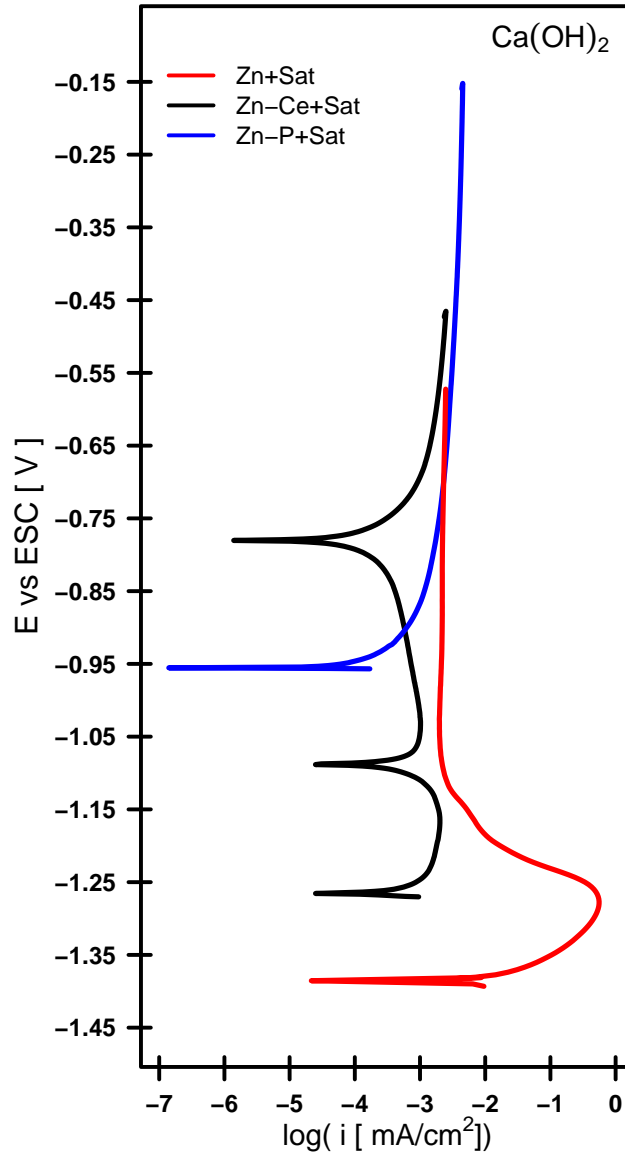


**Figura 4.32:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs  $\log i$  de zinc con tratamiento de conversión a base de fósforo, en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

En las Figuras 4.33 y 4.34 se presenta una comparativa del comportamiento  $E$  vs.  $\log i$ , de las placas de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado.

Sin la presencia de cloruros Figura 4.33, los potenciales de corrosión tienen desde el más alto al más bajos los siguientes valores;  $(E_{corr})_{sat}^P \approx -950$  mV  $>$   $(E_{corr})_{sat}^{Ce} \approx -1,260$  mV  $>$   $(E_{corr})_{sat}^{Zn} \approx -1,380$  mV. Las densidades de corriente de pasivación en los tres casos tienden

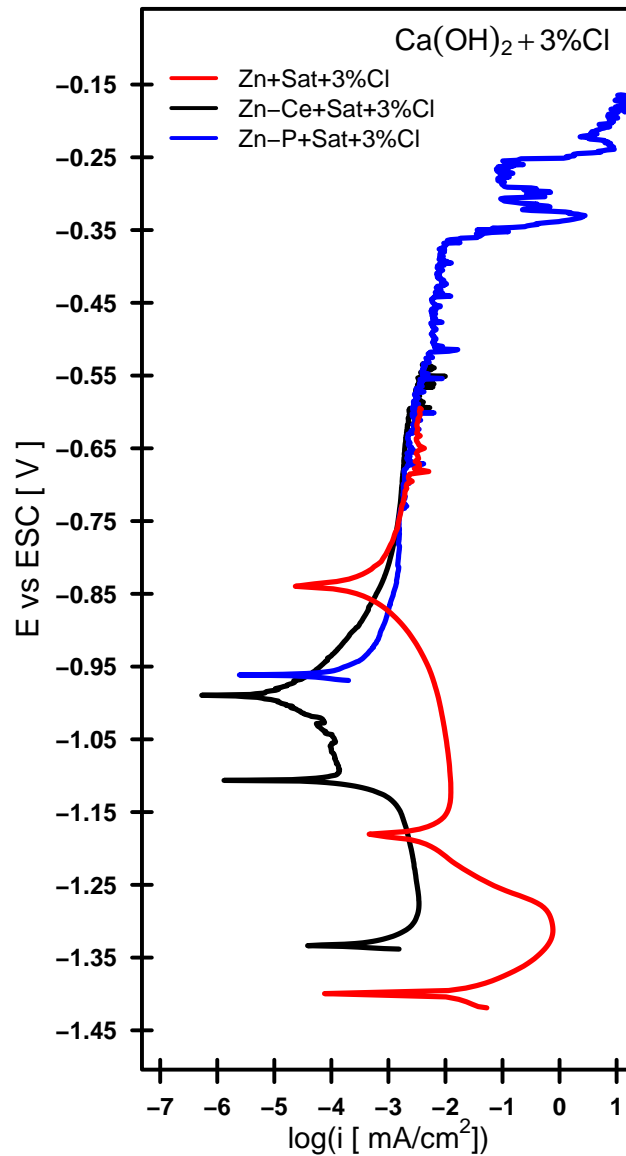
a un valor logarítmico en común;  $\log[(i_{pas})_{Sat}^{Zn}] \approx \log[(i_{pas})_{Sat}^{Ce}] \approx \log[(i_{pas})_{Sat}^P] \approx -2.6$ . Aquí se puede observar que sólo el zinc sin tratamiento de conversión presenta claramente la zona de transición activo-pasivo.



**Figura 4.33:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs  $\log i$  de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Con la presencia de cloruros Figura 4.34, los potenciales de corrosión se tienen desde el más alto al más bajos los siguientes valores;  $(E_{corr})_{sat}^P \approx -960$  mV  $>$   $(E_{corr})_{sat}^{Ce} \approx -1,320$  mV  $>$   $(E_{corr})_{sat}^{Zn} \approx -1,400$  mV. Las densidades de corriente de pasivación en los tres casos tienden a un valor logarítmico en común;  $\log[(i_{pas})_{Sat}^{Zn}] \approx \log[(i_{pas})_{Sat}^{Ce}] \approx \log[(i_{pas})_{Sat}^P] \approx -2.5$ . En pre-

sencia de cloruros y a potenciales más positivos de  $-0.750$  V las tres curvas de polarización presentan rompimiento de la película pasivante. Aquí se puede observar nuevamente, que sólo el zinc sin tratamiento de conversión presenta claramente la zona de transición activo-pasivo.

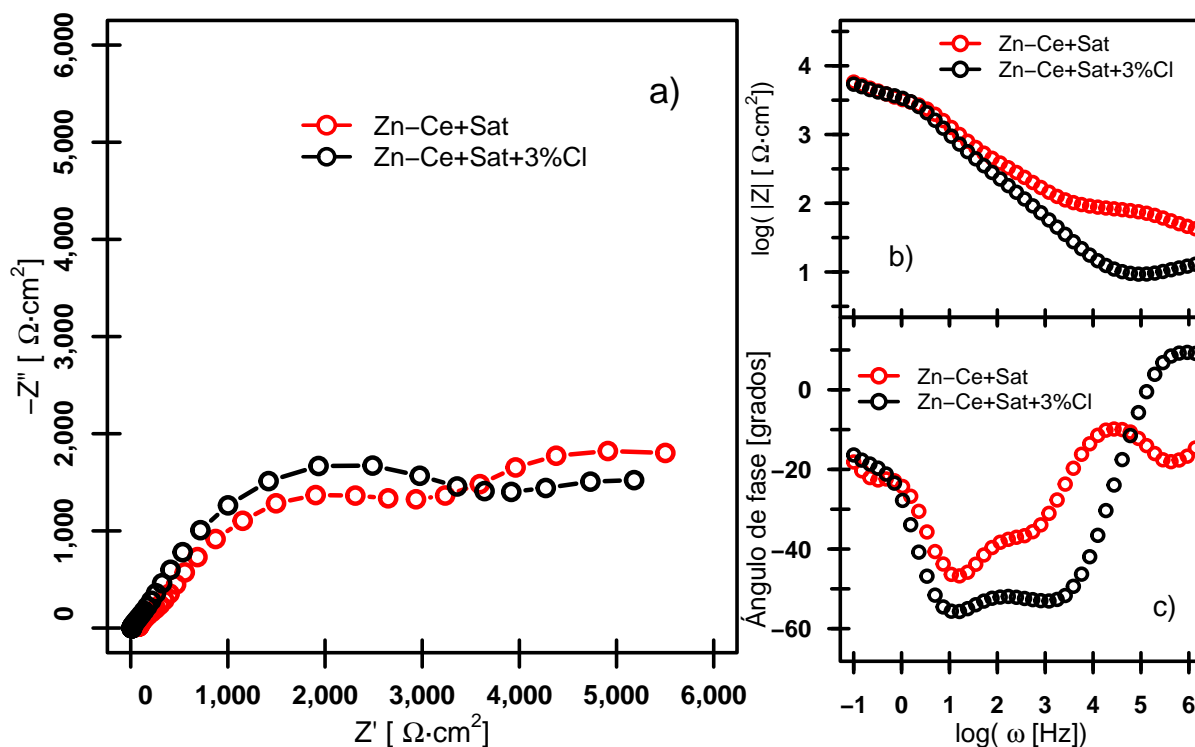


**Figura 4.34:** Curvas de polarización anódica  $E$  vs  $\log i$  de zinc, zinc con ceriado y zinc con fosfatado en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.



### 4.4.3. Impedancia de los recubrimientos de conversión

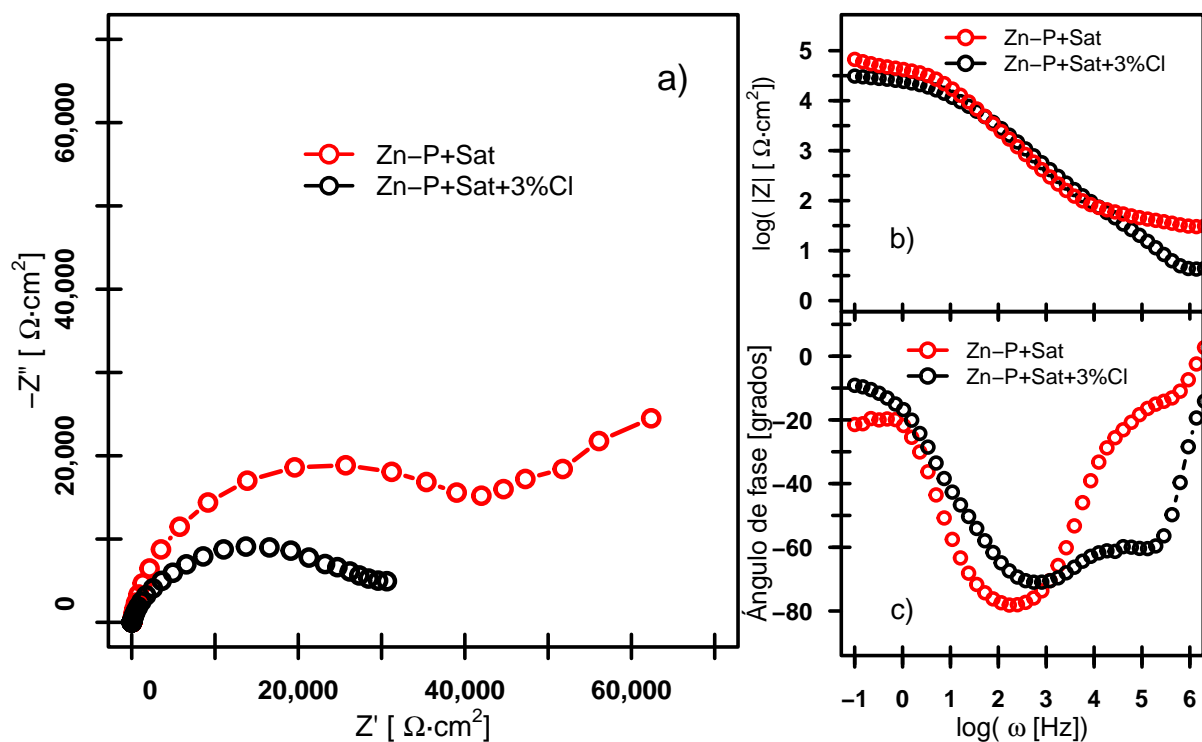
En la Figura 4.35 se puede observar los espectros de impedancia, en el  $E_{corr}$ , de las muestras de zinc con tratamiento de ceriado en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sin cloruros y con cloruros. En el gráfico de Nyquist Figura 4.35<sub>a</sub>, se pueden ver dos semi-círculos similares para ambas soluciones de prueba, estas semi-circunferencias están deformadas y tienen aproximadamente  $6,000 \Omega \text{ cm}^2$  de diámetro y un máximo de aproximadamente  $2,000 \Omega \text{ cm}^2$  sobre el eje imaginario. En el gráfico de Bode,  $\log(|Z|)$  vs.  $\log \omega$  Figura 4.35<sub>b</sub>, se muestra que, a bajas frecuencias los valores se unen en el mismo valor de  $\log(|Z|)$  de alrededor de 3.75, a frecuencias medias, se aprecian dos pendientes en cada trazo de los valores y altas frecuencias, el valor de  $\log(|Z|)$  es de alrededor de 1.6 sin cloruros y de 1.1 con cloruros. La diferencia entre los espectros sugiere que el incremento de la conductividad es debido a la presencia de cloruros.



**Figura 4.35:** Espectros de impedancia de zinc con ceriado en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro, a) Nyquist, b) Bode  $|Z|$  y c) Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

El gráfico de Bode, ángulo de fase vs.  $\log \omega$ , Figura 4.35<sub>c</sub>, se muestra que sin cloruros el trazo de los valores está por encima del con cloruros, en ambos casos sólo se tienen dos mínimos en el ángulo de fase. Los mínimos del ángulo de fase sin cloruros son de  $-38^\circ$  en el valor de  $\log \omega=2.6$  y de  $-47^\circ$  en  $\log \omega=1.2$ . Los mínimos del ángulo de fase con cloruros son de  $-53^\circ$  en el valor de  $\log \omega=3.5$  y de  $-57^\circ$  en  $\log \omega=1.1$ .

En la Figura 4.36 se puede observar los espectros de impedancia, en el  $E_{corr}$ , de las muestras de zinc con tratamiento de fosfatado en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sin cloruros y con cloruros.



**Figura 4.36:** Espectros de impedancia de zinc con fosfatado en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro, a) Nyquist, b) Bode  $|Z|$  y c) Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

En el gráfico de Nyquist Figura 4.36<sub>a</sub> se puede apreciar, para el caso sin cloruros se tienen dos semi-círculos deprimidos con magnitud sobre el eje real  $Z'$  de 65,00  $\Omega \text{ cm}^2$  y sobre el eje imaginario  $-Z''$  el valor máximo es de 25,000  $\Omega \text{ cm}^2$ . Y con presencia de cloruros el gráfico sugiere solamente una constante de tiempo y posiblemente el inicio de una segunda, con una

magnitud de la impedancia real  $Z'$  de 33,000  $\Omega \text{ cm}^2$  aproximados y sobre el eje imaginario  $-Z''$  un máximo aproximado de 10,000  $\Omega \text{ cm}^2$ , estos valores son claramente menores que en el caso de sin cloruros. En el gráfico de Bode,  $\log(|Z|)$  vs.  $\log \omega$  Figura 4.36<sub>b</sub>, muestra que a bajas frecuencias, los valores convergen a valores de  $\log(|Z|)$  de alrededor de 3.75, a frecuencias medias, no se puede apreciar alguna pendiente bien definida, es decir, no se tiene una recta y altas frecuencias, el valor de  $\log(|Z|)$  es de alrededor de 1.5 sin cloruros y de 0.6 con cloruros. La diferencia entre los espectros en las frecuencias altas sugiere que el incremento de la conductividad es debido a la presencia de cloruros. El gráfico de Bode, ángulo de fase vs.  $\log \omega$  Figura 4.36<sub>c</sub>, muestra que, en ambos casos sólo se tienen los mínimos en el ángulo de fase en las frecuencias medias. El mínimo del ángulo de fase sin cloruros es de  $-80^\circ$  en el valor de  $\log \omega=2.5$  y con cloruros de  $-70^\circ$  en  $\log \omega=3$ .

#### 4.4.3.1. Ajuste de los espectros de impedancia

Se realizó el ajuste numérico de los espectros de impedancia de las placas de zinc con los dos tipos de tratamiento de conversión en las dos soluciones de prueba, con el propósito de obtener el circuito equivalente de la película pasivante.

Se consideraron tres circuitos equivalentes Figura 4.24; Circuito 1, superficie metálica desnuda ( $R_s + CPE_{dl}/R_{ct}$ ), Circuito 2, superficie metálica con una película como barrera ( $R_s + CPE_f/R_f + CPE_{dl}/R_{ct}$ ), Circuito 3, superficie metálica con una película porosa como barrera ( $R_s + CPE_f/[R_{pore} + CPE_{dl}/R_{ct}]$ ). Estos tres circuitos ya han sido usados para simular la película pasivante del acero galvanizado en solución saturada de hidróxido de calcio [57, 72].

El ajuste numérico de los datos EIS fue realizado usando el método Randomize + Simplex con un error relativo de  $0.1 \times 10^{-3}$ . Los valores obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 4.3 y la correspondiente simulación se presentan en las Figuras 4.37 y 4.38.

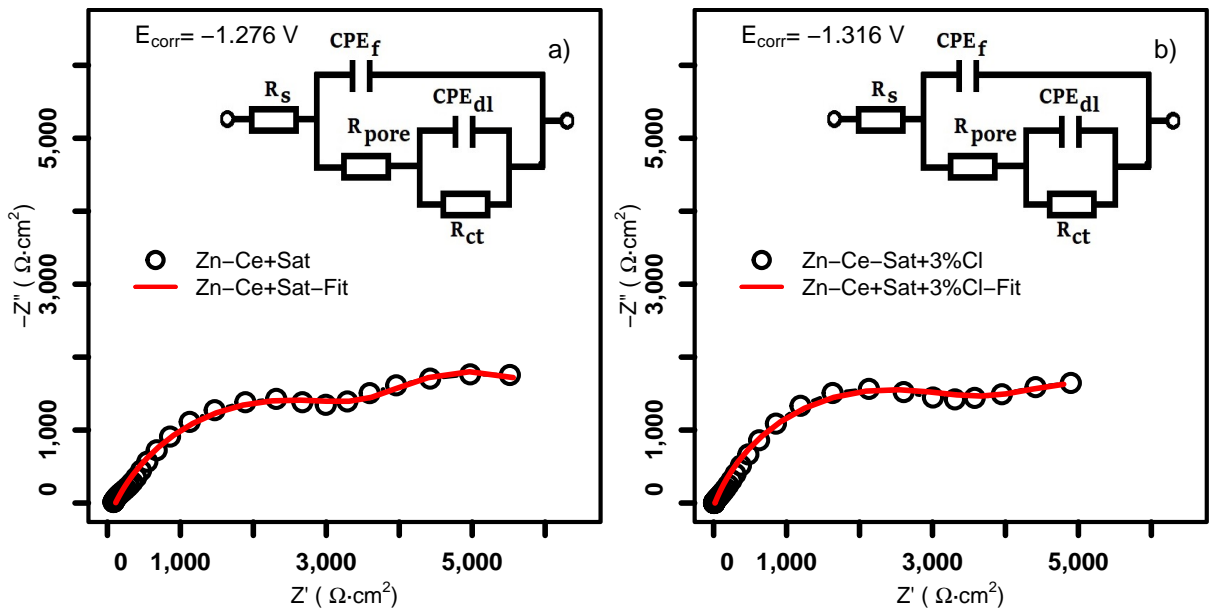
Como se puede ver existe una buena coincidencia entre los valores experimentales y el ajuste con los circuitos equivalentes. Considerando lo anterior, se puede sugerir lo siguiente: para el caso de las placas de zinc con el tratamiento de ceriatado Figura 4.37, el sistema sigue el modelo de una superficie con una película pasivante porosa inmersa en una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Figura 4.24<sub>c</sub>, y para el caso de las placas de zinc con tratamiento de fosfatado,

Figura 4.38, el sistema sigue el modelo de una superficie con una película pasivante no porosa inmersa en una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Figura 4.24<sub>b</sub>.

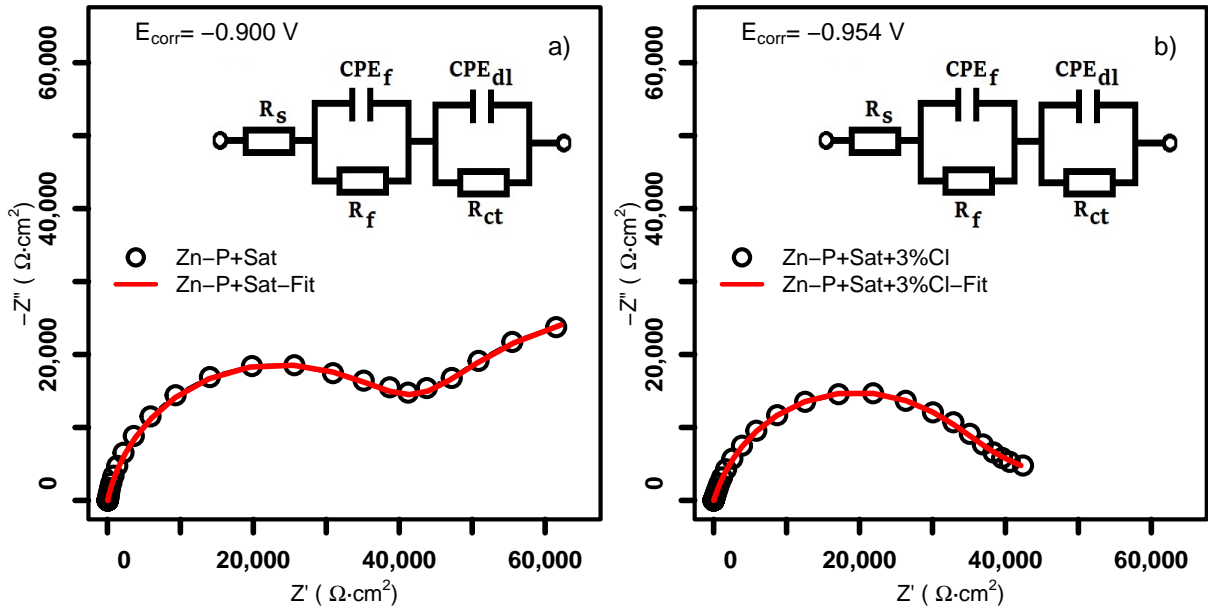
**Tabla 4.3:** Ajuste de los datos experimentales de las placas de Zn con recubrimiento de conversión en las dos soluciones de prueba.

Z fit Analysis <sup>a</sup>									
	$E$	$R_{ct}$	$R_{pore}$	$R_f$	$R_s$	$CPE_{dl}$	$a_1$	$CPE_f$	$a_2$
	V	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$F \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{s}^{\frac{1}{2}}$	$F \cdot \text{cm}^2$	$\Omega \cdot \text{s}^{\frac{1}{2}}$
Zn-Ce+Sat	-1.276	3,294	5,623	—	142.1	$0.327 \times 10^{-3}$	0.9900	$27.17 \times 10^{-6}$	0.7081
Zn-Ce+Sat+3%Cl	-1.316	3,795	5,585	—	23.61	$0.571 \times 10^{-3}$	0.8551	$32.94 \times 10^{-6}$	0.7621
Zn-P+Sat	-0.900	82,935	—	52,790	45.43	$28.29 \times 10^{-6}$	0.8236	$1.049 \times 10^{-6}$	0.8679
Zn-P+Sat+3%Cl	-0.974	19,100	—	43,653	13.87	$46.65 \times 10^{-6}$	0.5555	$0.985 \times 10^{-6}$	0.8457

(a) Method: Randomize + Simplex, stop fit on:  $0.1 \times 10^{-3}$  relative error



**Figura 4.37:** Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc con ceriatado en; a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros.



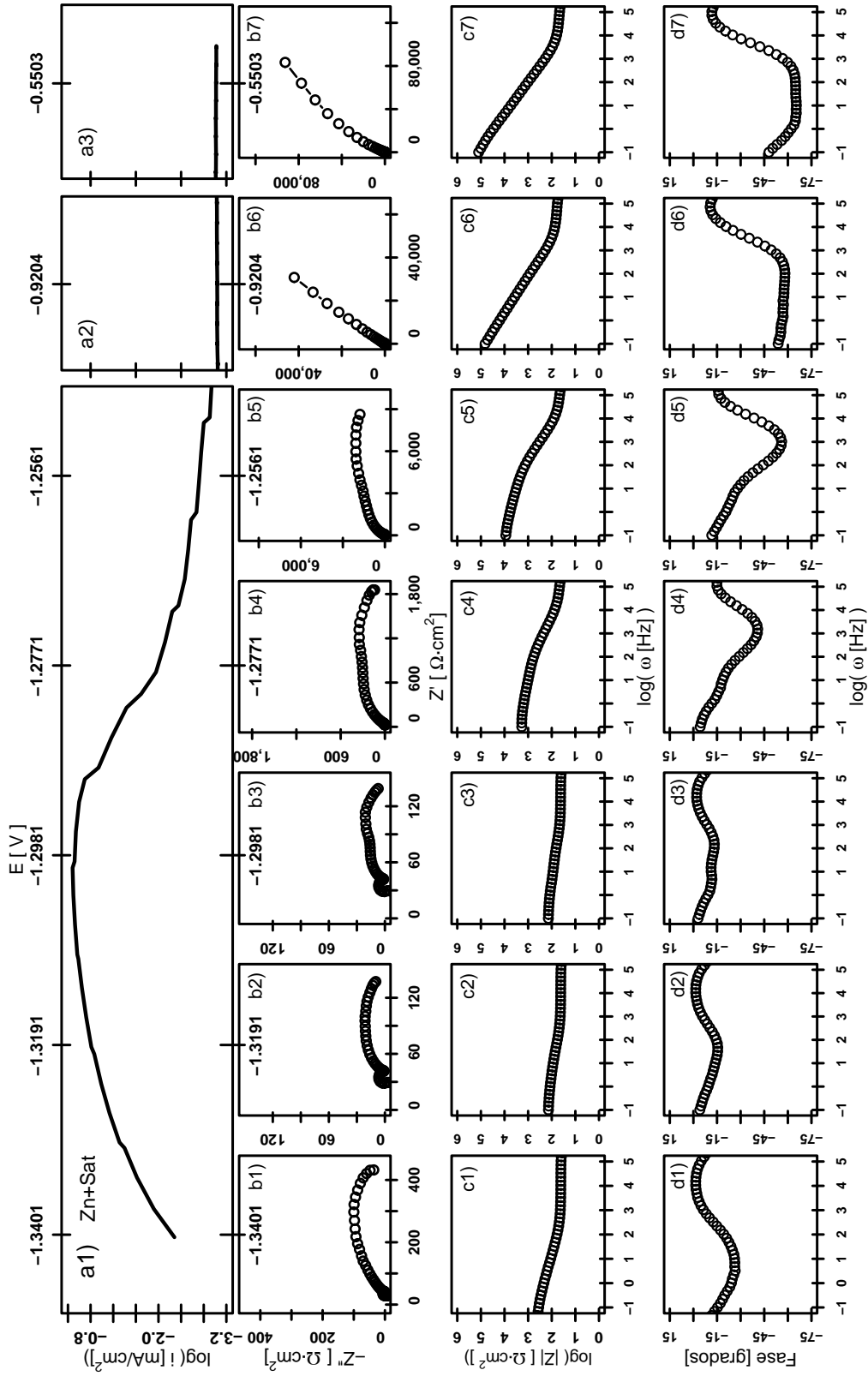
**Figura 4.38:** Espectros de impedancia y espectros de impedancia ajustados de zinc con fosfatado en; a) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , b) solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros.

#### 4.4.4. Impedancia bajo polarización anódica

##### 4.4.4.1. Zn

##### 4.4.4.1.1. Zn + Sat

En la Figura 4.39 se muestra una selección de los espectros de impedancia medidos sobre placas de zinc durante polarización anódica en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La serie de Figuras 4.39<sub>a1→a3</sub> representan la curva de polarización sobre la cual se realizaron las mediciones de impedancia. Así mismo, la serie de Figuras 4.39<sub>b1→b7</sub> son los diagramas de Nyquist medidos en el valor de corriente y potencial correspondientes con la curva de polarización de las Figuras 4.39<sub>a1→a3</sub>. Y los diagramas de Bode medidos durante la polarización anódica, que corresponden a la serie de figuras 4.39<sub>a1→a3</sub>, se pueden observar, para el módulo de impedancia  $|Z|$  en la serie de Figuras 4.39<sub>c1→c7</sub> y para el ángulo de fase  $\vartheta$  en la serie de Figuras 4.39<sub>d1→d7</sub>.



**Figura 4.39:** Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) diagramas Bode ángulo de fase  $\theta$ .

Los espectros de Nyquist en la zona de activación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.3401$  V,  $E_{b2} = -1.3191$  V y  $E_{b3} = -1.2981$  V se muestran en las Figuras 4.40<sub>b1</sub>, 4.39<sub>b2</sub> y 4.39<sub>b3</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias caen desde un valor de  $-Z''_{b1} \approx 100 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $-Z''_{b3} \approx 25 \Omega \cdot cm^2$ , para las impedancias reales, los valores caen desde un valor de  $Z'_{b1} \approx 450 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $Z'_{b3} \approx 130 \Omega \cdot cm^2$ . Esta disminución de los valores de impedancia real concuerda de manera inversa con el aumento de la densidad de corriente en la curva de polarización. Adicionalmente, se ha encontrado que en esta etapa donde las impedancias reales disminuyen la rugosidad de la superficie de zinc aumenta [77]. El aumento en la rugosidad significa aumento de la superficie metálica que conduce a una mayor velocidad de reacción, confirmando que, en este rango de valores de potencial el proceso está controlado por activación.

En la zona después de la activación y antes de la pasivación los espectros de Nyquist correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.2771$  V y  $E_{b5} = -1.2561$  V se muestran en las Figuras 4.39<sub>b4</sub> y 4.39<sub>b5</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias aumentan de un valor de  $-Z''_{b4} \approx 600 \Omega \cdot cm^2$  a  $-Z''_{b5} \approx 3,000 \Omega \cdot cm^2$ , para las impedancias reales, los valores aumentan de un valor de  $Z'_{b4} \approx 1,800 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $Z'_{b5} \approx 9,000 \Omega \cdot cm^2$ . En este caso, se tiene el aumento en 5 veces tanto de los valores de impedancia real como imaginaria en conjunto con una disminución de la densidad de corriente, sugiriendo el inicio de la formación de una película sobre la superficie. En la literatura se puede encontrar que los dos principales mecanismos de formación de la película pasivante son: el de disolución-precipitación con la formación de una película tipo 1 y de estado-sólido con la formación de una película tipo 2 [78]. En esta etapa, donde el valor de sobrepotencial anódico aplicado es  $\eta < 0.15$  V, se ha sugerido el inicio de la formación de una película tipo 1 mediante el proceso de disolución-precipitación [77, 78], donde, lo más probable es que cristales de hidroxizincato de calcio ( $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$ ) se precipitan formando esta capa.

Los espectros de Nyquist en la zona de pasivación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b6} = -0.9204$  V y  $E_{b7} = -0.5503$  V se presentan en las Figuras 4.39<sub>b6</sub> y 4.39<sub>b7</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias siguen aumentando desde un

valor de  $-Z''_{b6} \approx 40,000 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $-Z''_{b7} \approx 100,000 \Omega \cdot cm^2$ , para las impedancias reales, los valores aumentan desde un valor de  $Z'_{b6} \approx 40,000 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $Z'_{b7} \approx 100,000 \Omega \cdot cm^2$ . En esta situación, el aumento es 2 veces tanto de los valores de impedancia real como imaginaria sin cambio significativo en la densidad de corriente, se sugiere el aumento del espesor de la película pasivante ya formada. En esta etapa, donde el valor de sobrepotencial es  $\eta > 0.15$  V, se ha propuesto la oxidación directa del zinc produciendo ZnO mediante el proceso de reacción estado-sólido, donde una película tipo 2 crece por debajo de la película tipo 1 formada en la anterior etapa [77, 78].

Los espectros de Bode en la zona de activación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.3401$  V,  $E_{b2} = -1.3191$  V y  $E_{b3} = -1.2981$  V, para el módulo de impedancia se muestran en las Figuras 4.39<sub>c1</sub>, 4.39<sub>c2</sub> y 4.39<sub>c3</sub>, así también para el ángulo de fase se muestran en las Figuras 4.39<sub>d1</sub>, 4.39<sub>d2</sub> y 4.39<sub>d3</sub>. En el módulo de la impedancia  $|Z|$  se observan cambios mínimos en sus valores, los cuales cercanos a la horizontal, los valores del módulo a bajas frecuencias se encuentran aproximadamente en  $\log(|Z|) \approx 2.5$  y en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.5$ . El ángulo de fase mínimo tiene un aumento desde el valor de  $\vartheta_{d1} \approx -30^\circ$  hasta el valor de  $\vartheta_{d2} \approx \vartheta_{d3} \approx -15^\circ$ , en el caso de la Figura 4.39<sub>d3</sub> en las frecuencias medias el trazo de los valores del ángulo de fase presenta variaciones en el sentido negativo que sugieren la presencia de un segundo mínimo. Debido a que los cambios en magnitud de los valores de módulo de la impedancia no son mayores a 1 orden de magnitud y los valores del ángulo de fase no son altos se puede observar que están en concordancia con la presencia de un sistema controlado por activación.

En la zona después de la activación y antes de la pasivación los espectros de Bode correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.2771$  V y  $E_{b5} = -1.2561$  V, para el módulo de la impedancia se presentan en las Figuras 4.39<sub>c4</sub> y 4.39<sub>c5</sub>. De igual forma, para el ángulo de fase se muestran en las Figuras 4.39<sub>d4</sub> y 4.39<sub>d5</sub>. En el módulo de la impedancia  $|Z|$  se observa un aumento en sus valores a bajas frecuencias aproximadamente de  $\log(|Z|) \approx 3.2$  hasta  $\log(|Z|) \approx 4.0$  y en las frecuencias altas el valor en ambos casos es alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.5$ . El ángulo de fase mínimo se encuentra en las frecuencias medias-altas y tiene una disminución

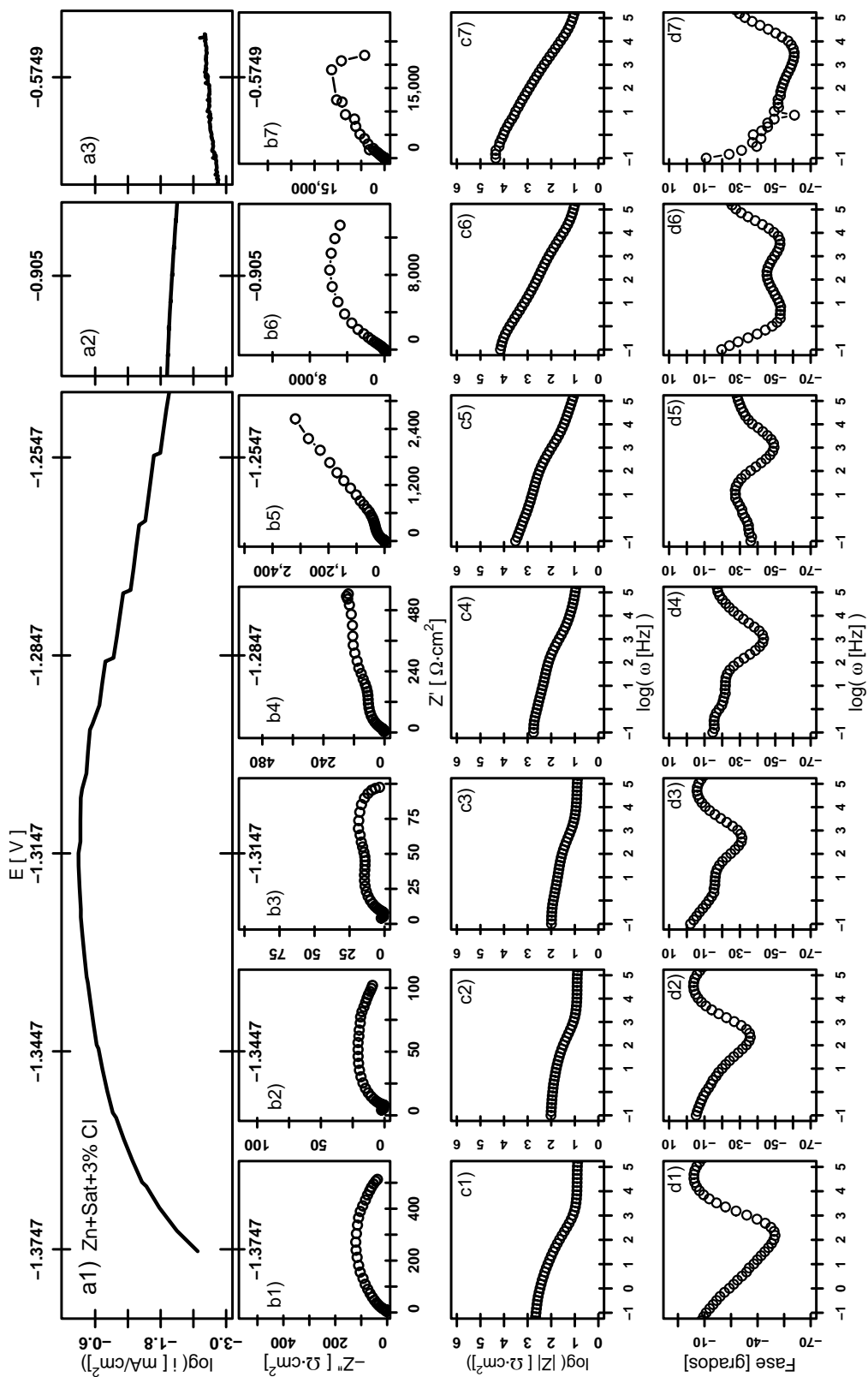


desde el valor de  $\vartheta_{d4} \approx -45^\circ$  hasta el valor de  $\vartheta_{d5} \approx -60^\circ$ . En este caso, la diferencia entre los valores del módulo de impedancia en las frecuencias bajas es casi de 1 orden de magnitud y el ángulo mínimo aumento con respecto a la zona de activación y se presenta desplazado hacia las altas frecuencias que indican la presencia de una película en curso de formación.

Los espectros de Bode en la zona pasivación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b6} = -0.9204$  V y  $E_{b7} = -0.5503$  V, para el módulo de impedancia se muestran en las Figuras 4.39<sub>c6</sub> y 4.39<sub>c7</sub>, del mismo modo para el ángulo de fase se muestran en las Figuras 4.39<sub>d6</sub> y 4.39<sub>d7</sub>. En el módulo de la impedancia  $|Z|$  se observa una sola pendiente y un aumento en sus valores a bajas frecuencias aproximadamente de  $\log(|Z|) \approx 4.8$  hasta  $\log(|Z|) \approx 5.2$  y en las frecuencias altas el valor en ambos casos es alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.8$ . En el caso del ángulo de fase mínimo se observa en los dos casos en las frecuencias medias-altas una meseta de los valores del del ángulo de fase. Para el caso de la Figura 4.39<sub>d6</sub> la meseta se encuentra en los valores de  $\vartheta \approx -60^\circ$  y en la Figura 4.39<sub>d7</sub> la meseta se encuentra en los valores alrededor de  $\vartheta \approx -70^\circ$ . En esta situación se puede decir que los valores del módulo de impedancia son cercanos entre sí, de forma similar los valores del ángulo de fase y son los valores de mayor magnitud de todas las zonas de la curva de polarización, esta evidencia muestra que se tiene una película pasivante resistente a los cambios en densidad de corriente en función del potencial.

#### 4.4.4.1.2. Zn + Sat + 3% Cl

En la Figura 4.40 se muestra una selección de los espectros de impedancia medidos durante polarización anódica en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros. La serie de Figuras 4.40<sub>a1</sub>→<sub>a3</sub> representan la curva de polarización sobre la cual se realizaron las mediciones de impedancia. La serie de Figuras 4.40<sub>b1</sub>→<sub>b7</sub> son los diagramas de Nyquist medidos en el valor de corriente y potencial correspondientes con la curva de polarización de las Figuras 4.40<sub>a1</sub>→<sub>a3</sub>. Y los diagramas de Bode medidos durante la polarización anódica de la serie de figuras 4.40<sub>a1</sub>→<sub>a3</sub>, se pueden observar, para el módulo de impedancia  $|Z|$  en la serie de Figuras 4.40<sub>c1</sub>→<sub>c7</sub> y para el ángulo de fase  $\vartheta$  en la serie de Figuras 4.40<sub>d1</sub>→<sub>d7</sub>.



**Figura 4.40:** Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros, series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) diagramas Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

Los espectros de Nyquist en la zona de activación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.3747$  V,  $E_{b2} = -1.3447$  V y  $E_{b3} = -1.3147$  V se presentan en las Figuras 4.40<sub>b1</sub>, 4.40<sub>b2</sub> y 4.40<sub>b3</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias caen desde un valor de  $-Z''_{b1} \approx 120 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $-Z''_{b3} \approx 25 \Omega \cdot cm^2$ , para las impedancias reales, los valores caen desde un valor de  $Z'_{b1} \approx 500 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $Z'_{b3} \approx 100 \Omega \cdot cm^2$ . En la Figura 4.40<sub>b3</sub> se presentan los valores mínimos de impedancia y muestra dos semicírculos. De igual forma que en el caso sin presencia de cloruros, la disminución de los valores de impedancia real concuerda de manera inversa con el aumento de la densidad de corriente en la curva de polarización, confirmando que, en este rango de valores de potencial el proceso está controlado por activación.

Los espectros de Nyquist en la zona después de la activación y antes de la pasivación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.2847$  V y  $E_{b5} = -1.2547$  V se muestran en las Figuras 4.40<sub>b4</sub> y 4.40<sub>b5</sub>. En estos diagramas se puede observar un semicírculo seguido de un aumento casi lineal de los valores de impedancia, el aumento de los valores es mayor en la Figura 4.40<sub>b5</sub>, las impedancias imaginarias tienen un aumento en su valor máximo desde alrededor de  $-Z''_{b4} \approx 130 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $-Z''_{b5} \approx 1,800 \Omega \cdot cm^2$ , para las impedancias reales, los valores aumentan desde  $Z'_{b4} \approx 500 \Omega \cdot cm^2$  hasta los  $-Z''_{b5} \approx 2,600 \Omega \cdot cm^2$ . En este caso como sin cloruros, el aumento es de 5 veces los valores de impedancia real y de 10 veces la impedancia imaginaria en conjunto con una disminución de la densidad de corriente, indicando el inicio de la formación de una película pasivante.

Los espectros de Nyquist en la zona de pasivación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b6} = -0.905$  V y  $E_{b7} = -0.5749$  V se pueden observar en las Figuras 4.40<sub>b6</sub> y 4.40<sub>b7</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias aumentan desde un valor de  $-Z''_{b6} \approx 8,000 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $-Z''_{b7} \approx 15,000 \Omega \cdot cm^2$ , para las impedancias reales, los valores aumentan desde un valor de  $Z'_{b6} \approx 12,000 \Omega \cdot cm^2$  hasta  $Z'_{b7} \approx 28,000 \Omega \cdot cm^2$ . En esta situación con cloruros, el aumento es 2 veces tanto de los valores de impedancia real como imaginaria con una disminución de la densidad de corriente en conjunto con una dispersión de los valores de impedancia al final de la curva de polarización, sugiriendo que la película es

inestable con la presencia de cloruros en esta etapa de la curva, donde la película pasivante ya está formada. Lo anterior confirma los resultados del monitoreo del potencial donde la presencia de cloruros origina dispersión de los valores de potencial sugiriendo picaduras sobre la película pasivante [50, 51], Figura 4.13.

Los espectros de Bode en la zona de activación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.3747$  V,  $E_{b2} = -1.3447$  V y  $E_{b3} = -1.3147$  V, para el módulo de la impedancia se muestran en las Figuras 4.40<sub>c1</sub>, 4.40<sub>c2</sub> y 4.40<sub>c3</sub>, del mismo modo para el ángulo de fase se muestran en las Figuras 4.40<sub>d1</sub>, 4.40<sub>d2</sub> y 4.40<sub>d3</sub>. En el trazo de los valores del módulo de la impedancia  $|Z|$  se observan pequeños cambios en la pendiente y cambios mínimos en sus valores, los cuales son cercanos a la horizontal, los valores del módulo a bajas frecuencias se encuentran aproximadamente entre  $\log(|Z|) \approx 2.7$  para el caso de la Figura 4.40<sub>c1</sub> y disminuye a un mismo valor de  $\log(|Z|) \approx 2.0$  para las Figuras 4.40<sub>c2</sub> y 4.40<sub>c3</sub>, en las frecuencias altas se tiene el valor de alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.0$  en los tres casos. El ángulo de fase presenta un mínimo en el caso de las Figuras 4.40<sub>d1</sub> y 4.40<sub>d2</sub> pero con un aumento desde el valor de  $\vartheta_{d1} \approx -60^\circ$  hasta el valor de  $\vartheta_{d2} \approx -40^\circ$ , en el caso de la Figura 4.40<sub>d3</sub> en las frecuencias medias-bajas el trazo de los valores del ángulo de fase sugiere la presencia de un segundo mínimo. Debido a que la disminución en magnitud de los valores de módulo de la impedancia no es mayor a 1 orden de magnitud y los valores del ángulo de fase también disminuyen se puede sugerir que están en concordancia con la presencia de un sistema controlado por activación donde la reacción anódica es la disolución del Zn.

Los espectros de Bode en la zona después de la activación y antes de la pasivación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.2847$  V y  $E_{b5} = -1.2547$  V, para el módulo de la impedancia se presentan en las Figuras 4.40<sub>c4</sub> y 4.40<sub>c5</sub>, de igual forma para el ángulo de fase se muestran en las Figuras 4.40<sub>d4</sub> y 4.40<sub>d5</sub>. En el trazo de los valores del módulo de la impedancia  $|Z|$  se observan pequeños cambios en la pendiente y un aumento en sus valores a bajas frecuencias aproximadamente de  $\log(|Z|) \approx 2.8$  hasta  $\log(|Z|) \approx 3.5$  y en las frecuencias altas el valor en ambos casos es alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.0$ . El ángulo de fase presenta dos mínimos los cuales se encuentran en las frecuencias medias-bajas, el mínimo en las fre-

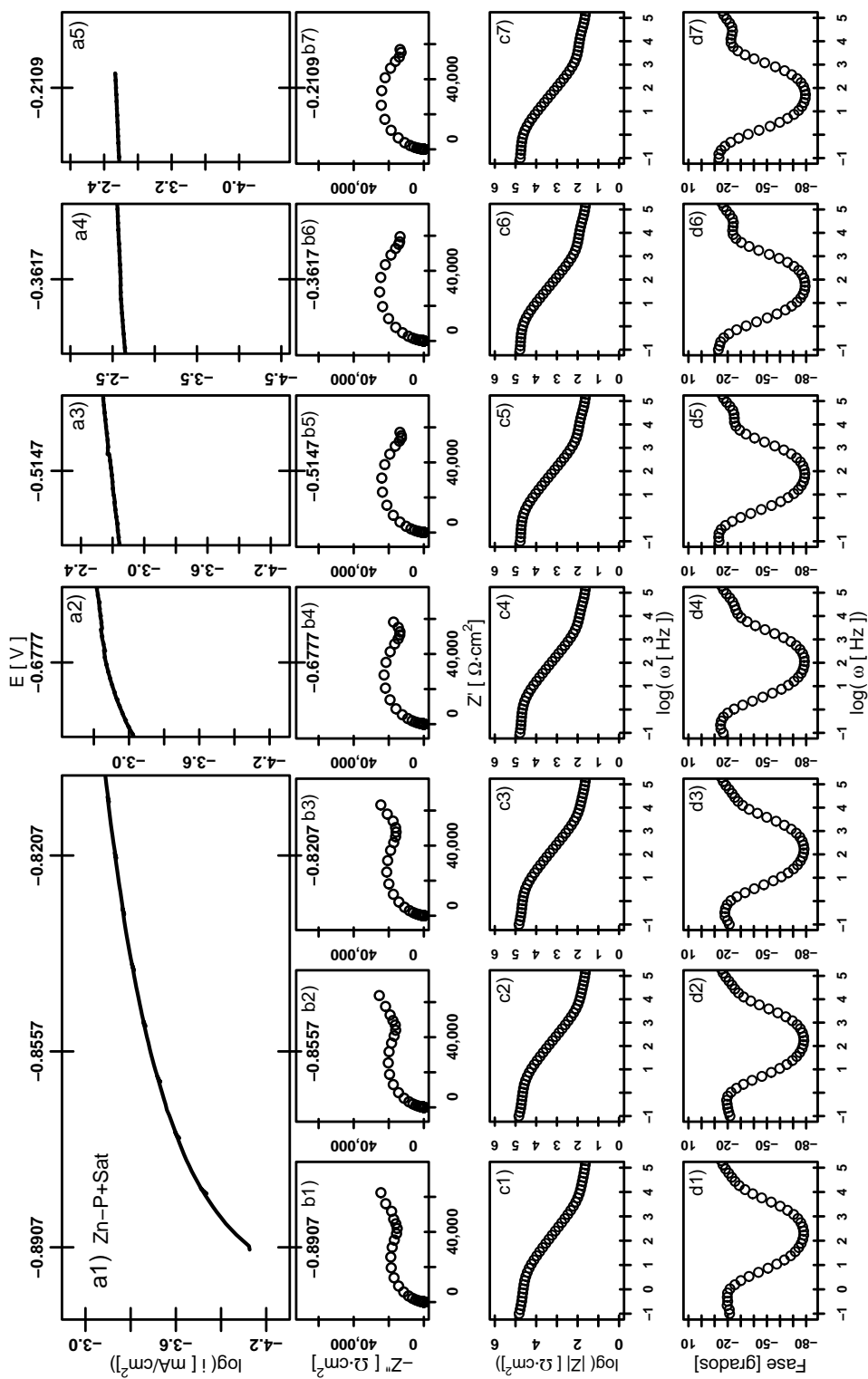
cuencias medias tiene un valor aproximado de  $\vartheta_{d4} \approx -35^\circ$ , en las frecuencias bajas el mínimo presenta el valor aproximado de  $\vartheta_{d5} \approx -20^\circ$ . En este caso, la diferencia entre los valores del módulo de impedancia en las frecuencias bajas es mayor a 0.7 en orden de magnitud y el ángulo mínimo aumento con respecto a la zona de activación y presenta desplazamiento hacia las altas frecuencias que indican la presencia de una película pasivante en curso de formación.

Los espectros de Bode en la zona pasivación correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b6} = -0.9050$  V y  $E_{b7} = -0.5749$  V, para el módulo de impedancia se muestran en las Figuras 4.40<sub>c6</sub> y 4.40<sub>c7</sub>, del mismo modo para el ángulo de fase se muestran en las Figuras 4.40<sub>d6</sub> y 4.40<sub>d7</sub>. En el módulo de la impedancia  $|Z|$  se observa una sola pendiente y un aumento en sus valores a bajas frecuencias aproximadamente de  $\log(|Z|) \approx 4.1$  hasta  $\log(|Z|) \approx 4.5$  y en las frecuencias altas el valor en ambos casos es alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.0$ . En el caso del ángulo de fase mínimo se observa en la Figura 4.40<sub>d6</sub> dos mínimos uno en las frecuencias bajas y el otro en las altas, con valores similares a los  $\vartheta \approx -55^\circ$  y en la Figura 4.40<sub>d7</sub> sólo se puede observar un mínimo en las frecuencias altas ya que en las bajas la dispersión de los valores no permite identificar alguno, el mínimo encuentra en el valor alrededor de  $\vartheta \approx -60^\circ$ . En esta situación se puede decir que los valores del módulo de impedancia son cercanos entre sí, de forma similar los valores del ángulo de fase y tienen los valores más grandes de todas las zonas de la curva de polarización, esta evidencia muestra que se tiene una película pasivante resistente a los cambios en densidad de corriente en función del potencial, donde además en la parte final de la curva de polarización, se observa claramente la mayor influencia de los cloruros provocando inestabilidad de la película pasivante.

#### 4.4.4.2. Zn-P

##### 4.4.4.2.1. Zn + P + Sat

En la Figura 4.41 se muestra una selección de los espectros de impedancia medidos durante polarización anódica en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La serie de Figuras 4.41<sub>a1</sub>→<sub>a5</sub> representan la curva de polarización sobre la cual se realizaron las mediciones de impedancia.



**Figura 4.41:** Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con fosfato en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) diagramas Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

La serie de Figuras 4.41<sub>b1→b7</sub> son los diagramas de Nyquist medidos en el valor de corriente y potencial correspondientes con la curva de polarización de las Figuras 4.41<sub>a1→a5</sub>. Y los diagramas de Bode medidos durante la polarización anódica de la serie de figuras 4.41<sub>a1→a5</sub>, se pueden observar, para el módulo de impedancia  $|Z|$  en la serie de Figuras 4.41<sub>c1→c7</sub> y para el ángulo de fase  $\vartheta$  en la serie de Figuras 4.41<sub>d1→d7</sub>.

Espectros de Nyquist en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -0.8907$  V,  $E_{b2} = -0.8557$  V y  $E_{b3} = -0.8207$  V se presentan en las Figuras 4.41<sub>b1</sub>, 4.41<sub>b2</sub> y 4.41<sub>b3</sub>. En estos diagramas se puede observar, que las impedancias imaginarias tienen un valor de  $-Z''_{b1} \approx Z'_{b2} \approx Z'_{b3} \approx 20,000 \Omega \cdot cm^2$  para los tres valores de potencial y para las impedancias reales los valores son de  $Z'_{b1} \approx Z'_{b2} \approx Z'_{b3} \approx 60,000 \Omega \cdot cm^2$  para los tres potenciales. Debido a que la superficie metálica de Zn está cubierta por una película pasivante de conversión, esta zona de la curva de polarización no presenta una zona de activación ni zona de transición activa-pasiva y los diagramas claramente muestran este hecho al no cambiar significativamente ni de forma ni de magnitud.

En la zona media y final de la curva los espectros de Nyquist correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -0.6777$  V,  $E_{b5} = -0.5147$  V,  $E_{b6} = -0.3617$  V y  $E_{b7} = -0.2109$  V se muestran en las Figuras 4.41<sub>b4</sub>, 4.41<sub>b5</sub>, 4.41<sub>b6</sub> y 4.41<sub>b7</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias tienen valores similares entre sí de  $-Z''_{b4} \approx -Z''_{b5} \approx -Z''_{b6} \approx -Z''_{b7} \approx 30,000 \Omega \cdot cm^2$ , para las impedancias reales, también muestran valores similares entre sí de  $Z'_{b4} \approx Z'_{b5} \approx Z'_{b6} \approx Z'_{b7} \approx 60,000 \Omega \cdot cm^2$ . Al igual que en la zona inicial, debido a la estabilidad de la película pasivante de conversión química, no se tienen cambios significativos en la forma de los semi-círculos. Por lo tanto, este tipo de recubrimiento de conversión a base de fósforo presenta un claro efecto de barrera protectora bajo las condiciones de saturación con hidróxido de calcio.

Los espectros de Bode en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -0.8907$  V,  $E_{b2} = -0.8557$  V y  $E_{b3} = -0.8207$  V, se indican en las Figuras 4.41<sub>c1</sub>, 4.41<sub>c2</sub> y 4.41<sub>c3</sub>, en el módulo de la impedancia  $|Z|$  no se observan cam-

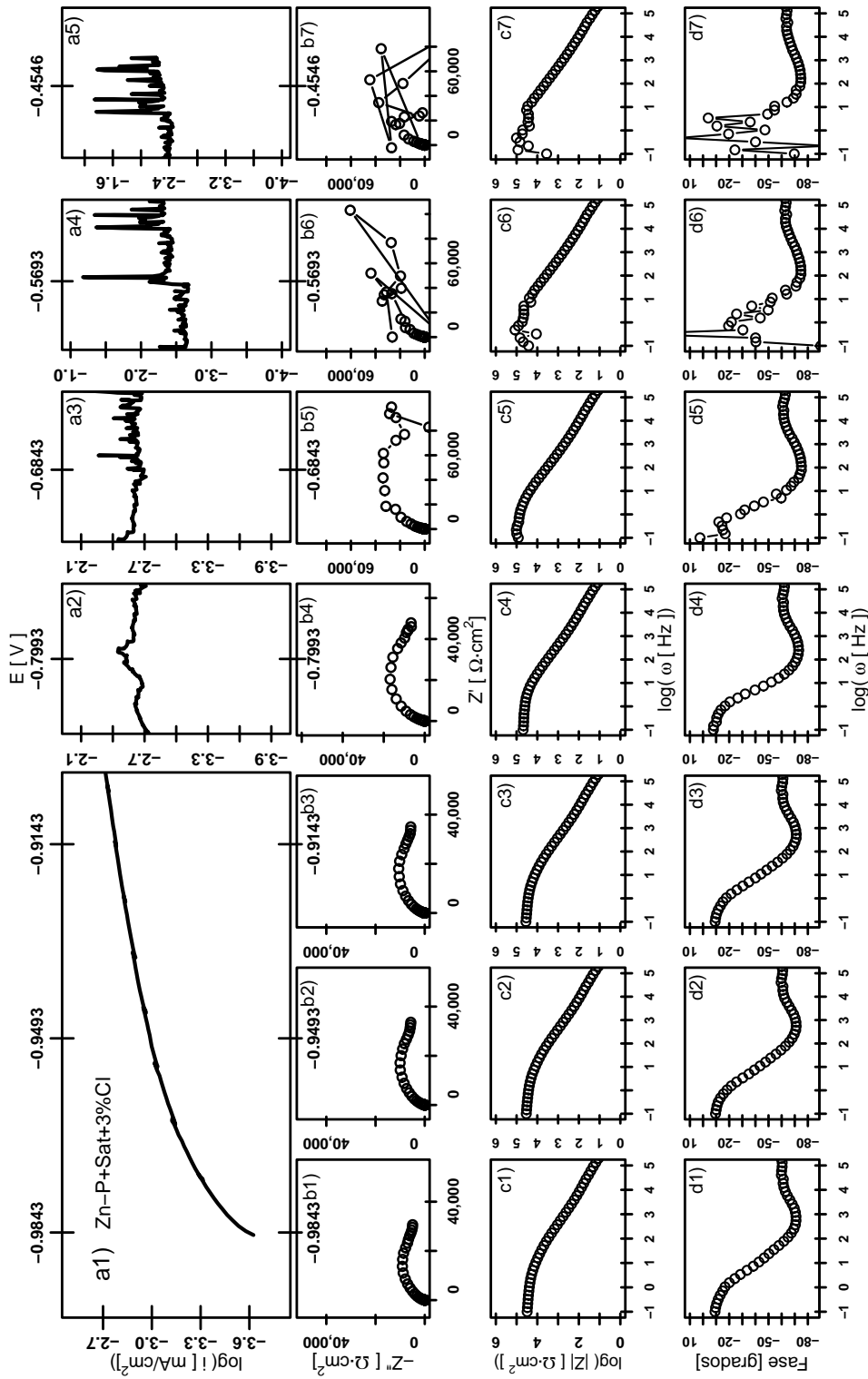
bios en sus valores, mostrando sólo una pendiente, los valores del módulo a bajas frecuencias, para los tres casos, se encuentran aproximadamente entre  $\log(|Z|) \approx 4.8$  y  $\log(|Z|) \approx 5.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.5$ . El ángulo de fase, Figuras 4.41<sub>d1</sub>, 4.41<sub>d2</sub> y 4.41<sub>d3</sub>, de forma similar al módulo de impedancia, los valores del mínimo ángulo de fase son semejantes,  $\vartheta_{d1} \approx \vartheta_{d2} \approx \vartheta_{d3} \approx -80^\circ$ , en las frecuencias medias. Se tiene la misma situación que en el caso de los espectros de Nyquist, en esta zona de la curva tanto los valores del módulo de impedancia como los del ángulo de fase no presentan cambios significativos en sus respectivos valores, confirmando la estabilidad química de la película pasivante a base de fosfato.

En la zona media y final de la curva los espectros de Bode correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -0.6777$  V,  $E_{b5} = -0.5147$  V,  $E_{b6} = -0.3617$  V y  $E_{b7} = -0.2109$  V, se muestran en las Figuras 4.41<sub>c4</sub>, 4.41<sub>c5</sub>, 4.41<sub>c6</sub> y 4.41<sub>c7</sub>, nuevamente, en el módulo de la impedancia  $|Z|$  no se observan cambios en sus valores, mostrando sólo una pendiente, los valores del módulo a bajas frecuencias, para los cuatro potenciales, se encuentran aproximadamente entre  $\log(|Z|) \approx 4.8$  y  $\log(|Z|) \approx 5.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.5$ . El ángulo de fase, Figuras 4.41<sub>d4</sub>, 4.41<sub>d5</sub>, 4.41<sub>d6</sub> y 4.41<sub>d7</sub>, de forma similar al módulo de impedancia, los valores del mínimo ángulo de fase son semejantes,  $\vartheta_{d4} \approx \vartheta_{d5} \approx \vartheta_{d6} \approx \vartheta_{d7} \approx -80^\circ$ , en las frecuencias medias. Se tiene la misma situación que en el caso de los espectros de Nyquist, en esta zona de la curva tanto los valores del módulo de impedancia como los del ángulo de fase no presentan cambios significativos en sus respectivos valores, confirmando la estabilidad química de la película pasivante a base de fosfato.

#### 4.4.4.2.2. Zn + P + Sat + 3% Cl

La Figura 4.42 muestra una selección de los espectros de impedancia medidos durante polarización anódica en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros. La serie de Figuras 4.42<sub>a1</sub>→<sub>a5</sub> es la curva de polarización sobre la cual se realizaron las mediciones de impedancia. La serie de Figuras 4.42<sub>b1</sub>→<sub>b7</sub> son los diagramas de Nyquist medidos en el valor de corriente y potencial correspondientes con la curva de polarización de las Figuras 4.42<sub>a1</sub>→<sub>a5</sub>.





**Figura 4.42:** Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con fosfato en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros, series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

Los diagramas de Bode medidos durante la polarización anódica de la serie de figuras 4.42<sub>a1→a5</sub>, se pueden observar, para el módulo de impedancia  $|Z|$  en la serie de Figuras 4.42<sub>c1→c7</sub> y para el ángulo de fase  $\vartheta$  en la serie de Figuras 4.42<sub>d1→d7</sub>.

Los espectros de Nyquist en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -0.9843$  V,  $E_{b2} = -0.9493$  V y  $E_{b3} = -0.9143$  V se presentan en las Figuras 4.42<sub>b1</sub>, 4.42<sub>b2</sub> y 4.42<sub>b3</sub>. En estos diagramas se puede observar, que las impedancias imaginarias tienen un valor de  $-Z''_{b1} \approx 10,000 \Omega \cdot cm^2$  para los tres valores de potencial y para las impedancias reales los valores son de  $Z'_{b1} \approx 37,000 \Omega \cdot cm^2$  para los tres potenciales. Como en el caso sin cloruros, debido a que la superficie metálica de Zn está cubierta por una película pasivante de conversión, esta zona de la curva de polarización no presenta una zona de activación ni zona de transición activa-pasiva y los diagramas claramente muestran este hecho al no cambiar ni de forma ni de magnitud.

En la zona media y final de la curva los espectros de Nyquist correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -0.7993$  V,  $E_{b5} = -0.6843$  V,  $E_{b6} = -0.5693$  V y  $E_{b7} = -0.4546$  V se muestran en las Figuras 4.42<sub>b4</sub>, 4.42<sub>b5</sub>, 4.42<sub>b6</sub> y 4.42<sub>b7</sub>. En estos diagramas se puede observar que en el valor de potencial  $E_{b4} = -0.7993$  V la impedancia imaginaria tiene un valor de  $Z''_{b4} \approx 20,000 \Omega \cdot cm^2$  y la real de  $Z'_{b1} \approx 50,000 \Omega \cdot cm^2$ . Para las impedancias en el final de la curva, potenciales  $E_{b5} = -0.6843$  V,  $E_{b6} = -0.5693$  V y  $E_{b7} = -0.4546$  V, no es posible distinguir los valores de las impedancias imaginarias ni reales. Con la presencia de cloruros y potenciales más positivos que -0.6 V se presenta una dispersión de los valores de densidad de corriente, es decir, la película pasivante no muestra la estabilidad que mostró sin la presencia de cloruros. Entonces bajo estas condiciones de prueba el efecto de barrera protectora es insuficiente. Lo anterior confirma los resultados del monitoreo del potencial donde la presencia de cloruros origina dispersión de los valores de potencial sugiriendo picaduras sobre la película pasivante [50, 51], Figura 4.28.

Los espectros de Bode en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -0.9843$  V,  $E_{b2} = -0.9493$  V y  $E_{b3} = -0.9143$  V, se indican en

las Figuras 4.42<sub>c1</sub>, 4.42<sub>c2</sub> y 4.42<sub>c3</sub>, en el módulo de la impedancia  $|Z|$  no se observan cambios en sus valores, mostrando sólo una pendiente, los valores del módulo a bajas frecuencias, para los tres casos, se encuentran aproximadamente entre  $\log(|Z|) \approx 4.5$  y  $\log(|Z|) \approx 5.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.2$ . El ángulo de fase, Figuras 4.42<sub>d1</sub>, 4.42<sub>d2</sub> y 4.42<sub>d3</sub>, de forma similar al módulo de impedancia, los valores del mínimo ángulo de fase son semejantes,  $\vartheta_{d1} \approx \vartheta_{d2} \approx \vartheta_{d3} \approx -70^\circ$ , en las frecuencias medias. Se tiene la misma situación que en el caso de los espectros de Nyquist, en esta zona de la curva tanto los valores del módulo de impedancia como los del ángulo de fase no presentan cambios significativos en sus respectivos valores, confirmando la estabilidad química de la película pasivante a base de fosfato.

Para la zona media y final de la curva los espectros de Bode correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -0.7993$  V,  $E_{b5} = -0.6843$  V,  $E_{b6} = -0.5693$  V y  $E_{b7} = -0.4546$  V, se presentan en las Figuras 4.42<sub>c4</sub>, 4.42<sub>c5</sub>, 4.42<sub>c6</sub> y 4.42<sub>c7</sub>. En el módulo de la impedancia,  $|Z|$ , en las Figuras 4.42<sub>c4</sub> y 4.42<sub>c5</sub> no se observan cambios en sus valores, mostrando sólo una pendiente, los valores del módulo a bajas frecuencias, para los dos potenciales, se encuentran aproximadamente entre  $\log(|Z|) \approx 4.8$  y  $\log(|Z|) \approx 5.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.2$ . Los módulos de la impedancia,  $|Z|$ , en las Figuras 4.42<sub>c6</sub> y 4.42<sub>c7</sub> no obstante que muestran una sola pendiente no es posible determinar su valor en las frecuencias bajas, en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.0$ . El ángulo de fase, Figuras 4.42<sub>d4</sub>, 4.42<sub>d5</sub>, 4.42<sub>d6</sub> y 4.42<sub>d7</sub>, sin tomar en cuenta la dispersión de los valores mínimos en los cuatro casos son semejantes, aproximadamente  $\vartheta_{d4} \approx \vartheta_{d5} \approx \vartheta_{d6} \approx \vartheta_{d7} \approx -80^\circ$ , en las frecuencias medias. Nuevamente, con la presencia de cloruros y potenciales más positivos que  $-0.6$  V la película pasivante no muestra la estabilidad que mostró sin la presencia de cloruros, entonces bajo estas condiciones de prueba el efecto de barrera protectora es insuficiente. Lo anterior confirma los resultados del monitoreo del potencial donde en presencia de cloruros el Zn con fosfatizado presenta variación de potencial que sugieren un ataque por picaduras [50, 51].

#### 4.4.4.3. Zn–Ce

##### 4.4.4.3.1. Zn + Ce + Sat

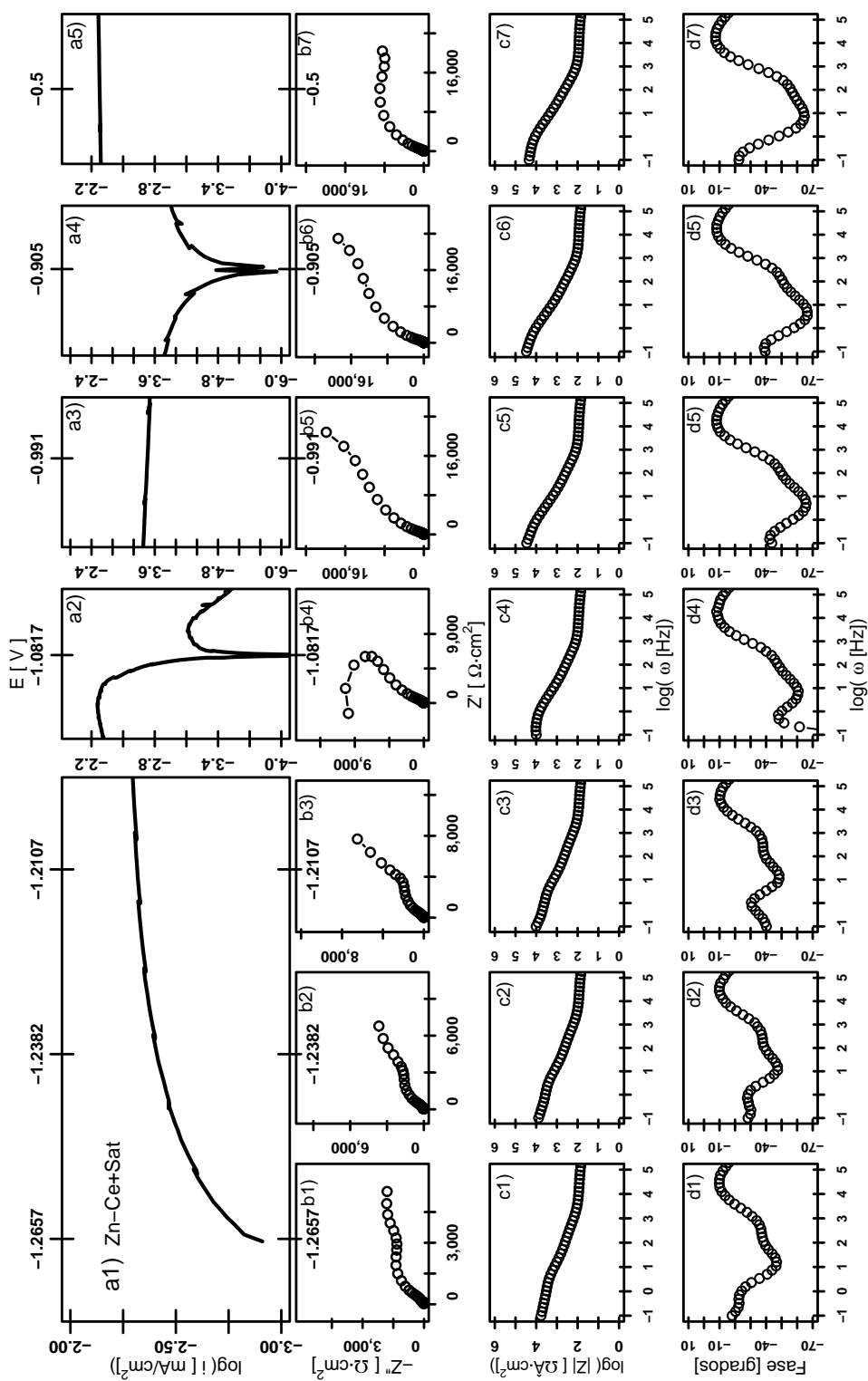
En la Figura 4.43 se muestra una selección de los espectros de impedancia medidos durante polarización anódica en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La serie de Figuras 4.43<sub>a1→a5</sub> representan la curva de polarización sobre la cual se realizaron las mediciones de impedancia. La serie de Figuras 4.43<sub>b1→b7</sub> son los diagramas de Nyquist medidos en el valor de corriente y potencial correspondientes con la curva de polarización de las Figuras 4.43<sub>a1→a5</sub>. Y los diagramas de Bode medidos durante la polarización anódica de la serie de figuras 4.43<sub>a1→a5</sub>, se pueden observar, para el módulo de impedancia  $|Z|$  en la serie de Figuras 4.43<sub>c1→c7</sub> y para el ángulo de fase  $\vartheta$  en la serie de Figuras 4.43<sub>d1→d7</sub>.

Los espectros de Nyquist en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.2657$  V,  $E_{b2} = -1.2382$  V y  $E_{b3} = -1.2107$  V se presentan en las Figuras 4.43<sub>b1</sub>, 4.43<sub>b2</sub> y 4.43<sub>b3</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias aumentan desde un valor de  $-Z''_{b1} \approx 1,500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  hasta  $-Z''_{b3} \approx 8,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , para las impedancias reales, los valores aumentan desde un valor de  $Z'_{b1} \approx 5,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  hasta  $Z'_{b3} \approx 8,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Debido a que la superficie metálica de Zn está cubierta por una película pasivante de conversión, esta zona de la curva de polarización no presenta una zona de activación ni zona de transición activa-pasiva pero los diagramas muestran inestabilidad de la película pasivante ya que se tienen cambios de forma de los semicírculos y de magnitud los valores de impedancia. El incremento de los valores de impedancia puede ser debido a que la película pasivante tiene un grado de porosidad, permitiendo la interacción de la superficie metálica de Zn con la solución de prueba, donde dependiendo del grado de polarización respecto a la reacción anódica del zinc es posible la formación de una película por precipitación tipo 1 o por reacción de oxidación tipo 2 [77, 78].

En la zona media y final de la curva los espectros de Nyquist correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.0817$  V,  $E_{b5} = -0.9910$  V,  $E_{b6} = -0.9050$  V y  $E_{b7} = -0.5000$  V se indican en las Figuras 4.43<sub>b4</sub>, 4.43<sub>b5</sub>, 4.43<sub>b6</sub> y 4.43<sub>b7</sub>.

En estos diagramas se puede observar que en el valor de potencial  $E_{b4} = -1.0817$  V la impedancia imaginaria tiene un valor máximo de  $Z'_{b4} \approx 9,000 \Omega \cdot cm^2$  y la real un máximo de  $Z''_{b1} \approx 9,000 \Omega \cdot cm^2$ . Para las impedancias en el final de la curva, potenciales  $E_{b5} = -0.9910$  V,  $E_{b6} = -0.9050$  V y  $E_{b7} = -0.5000$  V, en los diagramas es posible distinguir que los valores máximos de las impedancias imaginarias caen desde un valor de  $-Z''_{b5} \approx 18,000$  hasta  $-Z''_{b7} \approx 8,000 \Omega \cdot cm^2$  y las impedancias máximas reales mantienen aproximadamente un mismo valor, es decir,  $Z'_{b5} \approx Z'_{b6} \approx Z'_{b7} \approx 18,000 \Omega \cdot cm^2$ . En este caso el Zn con el recubrimiento de ceriado presenta el fenómeno de la interrupción de la curva por lo que parecen dos potenciales de corrosión adicionales atribuidos al control por difusión de la reacción catódica [21, 23], mostrando en el potencial de -1.0817 V valores negativos de impedancia sobre el eje real y a potenciales más positivos un salto a mayores valores de impedancia. El incremento y similitud entre los valores de impedancia en la zona final de la curva puede ser debido a que la película pasivante tiene una reducción del grado de porosidad, permitiendo la estabilidad de la película pasivante. En esta etapa, donde el valor de sobrepotencial es  $\eta > 0.15$  V, se ha propuesto la oxidación directa del zinc produciendo ZnO, donde una película tipo 2 crece por debajo de una película anteriormente formada [77, 78].

Los espectros de Bode en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.2657$  V,  $E_{b2} = -1.2382$  V y  $E_{b3} = -1.2107$  V, se muestran en las Figuras 4.43<sub>c1</sub>, 4.43<sub>c2</sub> y 4.43<sub>c3</sub>, en el módulo de la impedancia  $|Z|$  no se observa definida alguna pendiente, lo que se observa es un zigzagueo de valores, a bajas frecuencias los valores del módulo para los tres casos se encuentran aproximadamente entre  $\log(|Z|) \approx 3.8$  y  $\log(|Z|) \approx 4.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 2.0$ . Para el ángulo de fase, Figuras 4.43<sub>d1</sub>, 4.43<sub>d2</sub> y 4.43<sub>d3</sub>, el trazo de los valores son semejantes en los tres casos, mostrando tres mínimos, a bajas frecuencias van de los  $\vartheta \approx -20$  a los  $\vartheta \approx -40^\circ$ , en las frecuencias medias con un valor de  $\vartheta_{d1} \approx \vartheta_{d2} \approx \vartheta_{d3} \approx -50$  y en las frecuencias medias-altas con un valor de  $\vartheta_{d1} \approx \vartheta_{d2} \approx \vartheta_{d3} \approx -40$ . En este caso a diferencia de los diagramas de Nyquist, los cambios son menos perceptibles que indican que la película pasivante mantiene sus características estructurales y electroquímicas.



**Figura 4.43:** Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con ceriatado en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) diagramas Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

En la zona media y final de la curva los espectros de Bode correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.0817$  V,  $E_{b5} = -0.991$  V,  $E_{b6} = -0.905$  V y  $E_{b7} = -0.500$  V, se muestran en las Figuras 4.43<sub>c4</sub>, 4.43<sub>c5</sub>, 4.43<sub>c5</sub> y 4.43<sub>c7</sub>. En el módulo de la impedancia,  $|Z|$ , en general se puede observar una sola pendiente y el valor del módulo a bajas frecuencias se encuentra entre los  $\log(|Z|) \approx 4.0$  y  $\log(|Z|) \approx 5.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 2.0$ . El ángulo de fase, Figuras 4.43<sub>d4</sub>, 4.43<sub>d5</sub>, 4.43<sub>d6</sub> y 4.43<sub>d7</sub>, indican que el trazo de los valores del ángulo es semejante y en los cuatro potenciales el mínimo es aproximadamente  $\vartheta_{d4} \approx \vartheta_{d5} \approx \vartheta_{d6} \approx \vartheta_{d7} \approx -70^\circ$ . Se puede observar que a partir de la primera interrupción de la curva, al igual que en los diagramas de Nyquist, no se aprecian cambios significativos en los valores del módulo de impedancia y ángulo de fase, los cuales son mayores para el módulo de impedancia y menores para los ángulos de fase que los presentados a potenciales más negativos.

#### 4.4.4.3.2. Zn + Ce + Sat + 3% Cl

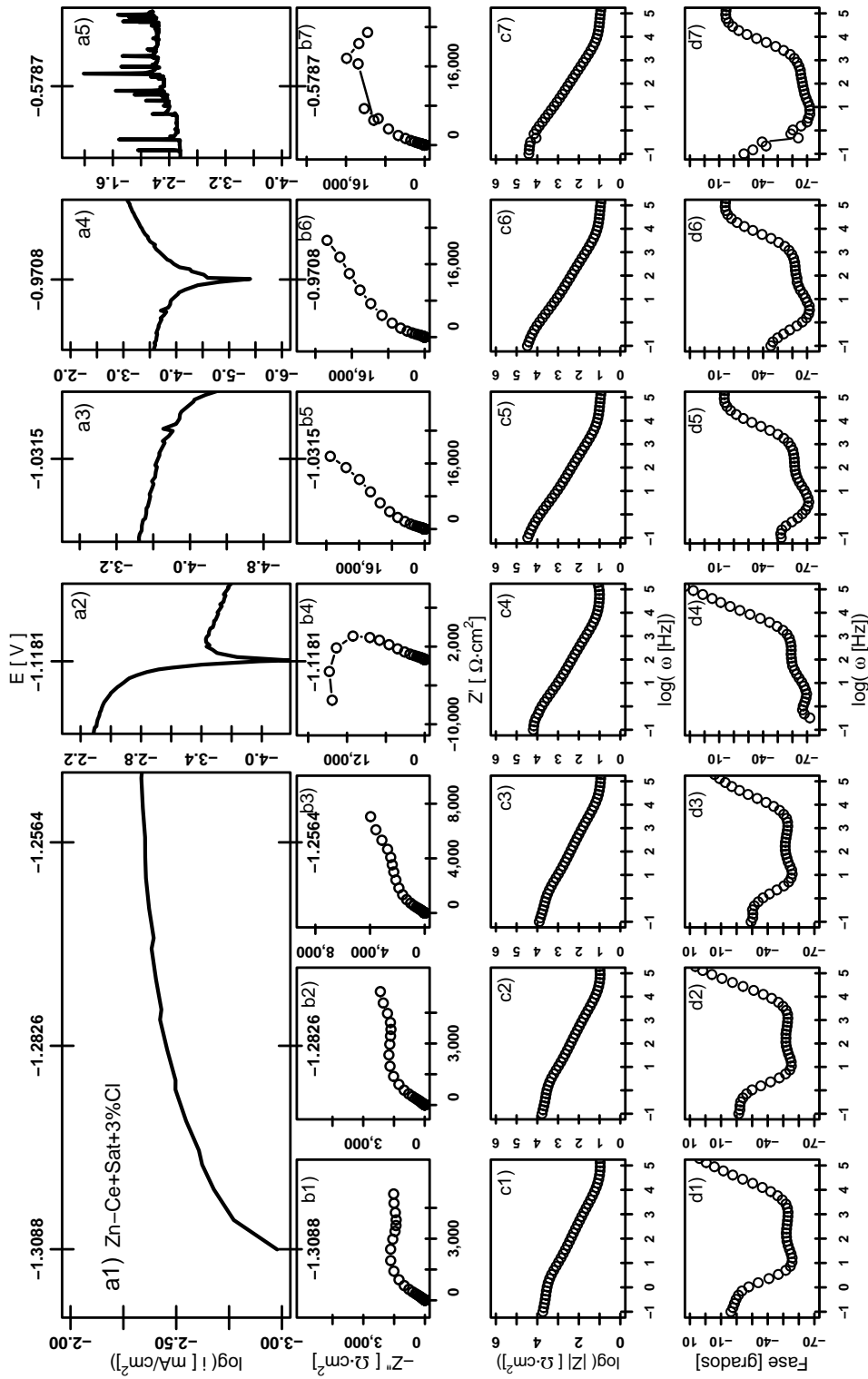
En la Figura 4.44 se muestra una selección de los espectros de impedancia medidos durante polarización anódica en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros. La serie de Figuras 4.44<sub>a1</sub>→<sub>a5</sub> representan la curva de polarización sobre la cual se realizaron las mediciones de impedancia. La serie de Figuras 4.44<sub>b1</sub>→<sub>b7</sub>, son los diagramas de Nyquist medidos en el valor de corriente y potencial correspondientes con la curva de polarización de las Figuras 4.44<sub>a1</sub>→<sub>a5</sub>. Y los diagramas de Bode medidos durante la polarización anódica de la serie de figuras 4.44<sub>a1</sub>→<sub>a5</sub>, se pueden observar, para el módulo de impedancia  $|Z|$  en la serie de Figuras 4.44<sub>c1</sub>→<sub>c7</sub> y para el ángulo de fase  $\vartheta$  en la serie de Figuras 4.44<sub>d1</sub>→<sub>d7</sub>.

Los espectros de Nyquist en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.3088$  V,  $E_{b2} = -1.2826$  V y  $E_{b3} = -1.2564$  V se presentan en las Figuras 4.44<sub>b1</sub>, 4.44<sub>b2</sub> y 4.44<sub>b3</sub>. En estos diagramas se puede observar que las impedancias imaginarias aumentan desde un valor de  $-Z''_{b1} \approx 1,500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  hasta  $-Z''_{b3} \approx 4,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , para las impedancias reales, los valores aumentan desde un valor de  $Z'_{b1} \approx 5,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  hasta  $Z'_{b3} \approx 8,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . De forma similar al caso sin cloruros, debido a que la su-

perficie metálica de Zn está cubierta por una película pasivante de conversión, esta zona de la curva de polarización no presenta una zona de activación ni zona de transición activa-pasiva, pero los diagramas muestran inestabilidad de la película pasivante ya que se tienen cambios de forma de los semicírculos y de magnitud los valores de impedancia. Como en el caso sin cloruros, el incremento de los valores de impedancia puede ser debido a que la película pasivante tiene un grado de porosidad, permitiendo la interacción de la superficie metálica de Zn con la solución de prueba modificando la estructura o composición de la película pasivante.

Los espectros de Nyquist correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.1181$  V,  $E_{b5} = -1.0315$  V,  $E_{b6} = -0.9708$  V y  $E_{b7} = -0.5787$  V que se muestran en las Figuras 4.44<sub>b4</sub>, 4.44<sub>b5</sub>, 4.44<sub>b6</sub> y 4.44<sub>b7</sub>, son las mediciones de impedancia en la zona media y final de la curva. En estos diagramas se puede apreciar que en el valor  $E_{b4} = -1.1181$  V la impedancia imaginaria tiene un valor de  $-Z''_{b4} \approx 15,000 \Omega \cdot cm^2$  y la real de  $Z'_{b4} \approx 4,000 \Omega \cdot cm^2$ . Para el final de la curva, en los potenciales  $E_{b5} = -1.0315$  V y  $E_{b6} = -0.9708$  V, los valores de impedancia imaginarios y reales son similares, es decir,  $-Z''_{b5} \approx -Z''_{b6} \approx 24,000$  y  $Z'_{b5} \approx Z'_{b6} \approx 24,000$ . Al final de la curva en el potencial  $E_{b7} = -0.5787$  V, no es posible distinguir los valores de las impedancias imaginarias y reales debido a los cambios bruscos de corriente. De igual forma como en el caso sin cloruros, el Zn con el recubrimiento de ceriado presenta el fenómeno de la interrupción de la curva por lo que parecen dos potenciales de corrosión adicionales atribuidos al control por difusión de la reacción catódica [21, 23], mostrando en el potencial de -1.1181 V valores negativos de impedancia sobre el eje real y a potenciales más positivos un salto a mayores valores de impedancia. El incremento y similitud entre los valores de impedancia en la zona final de la curva puede ser debido a que la película pasivante tiene una reducción del grado de porosidad, permitiendo la estabilidad de la película pasivante. Adicionalmente, al final de la curva a potenciales más positivos de -0.6 se presenta dispersión de los valores la densidad de corriente que se traducen también en dispersión de los valores de impedancia sugiriendo que la presencia de cloruros origina picaduras sobre la película pasivante [50, 51]. Al contrario, los resultados del monitoreo del potencial de corrosión para este mismo sistema no presentaron ninguna dispersión de los valores de potencial, es decir, no mostraron presencia del fenómeno de picaduras, Figura 4.27.





**Figura 4.44:** Diagramas de impedancia bajo diferentes valores de polarización anódica de zinc con ceriatado en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de cloruros, series: a) polarización anódica, b) diagramas Nyquist, c) diagramas Bode  $|Z|$  y d) diagramas Bode ángulo de fase  $\vartheta$ .

Los espectros de Bode en la zona inicial de la curva de polarización correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b1} = -1.3088$  V,  $E_{b2} = -1.2826$  V y  $E_{b3} = -1.2564$  V, se muestran en las Figuras 4.44<sub>c1</sub>, 4.44<sub>c2</sub> y 4.44<sub>c3</sub>. Para el módulo de la impedancia  $|Z|$  no se observa definida una sola pendiente, lo que se observa es un apenas perceptible zigzag de valores, a bajas frecuencias los valores del módulo para los tres casos se encuentran aproximadamente entre  $\log(|Z|) \approx 3.8$  y  $\log(|Z|) \approx 4.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 1.0$ . El ángulo de fase, Figuras 4.44<sub>d1</sub>, 4.44<sub>d2</sub> y 4.44<sub>d3</sub>, presentan el trazo de los valores del ángulo de fase siendo semejantes en los tres casos, mostrando tres mínimos, a bajas frecuencias van de los  $\vartheta \approx -18$  a los  $\vartheta \approx -40^\circ$ , en las frecuencias medias con un valor de  $\vartheta_{d1} \approx \vartheta_{d2} \approx \vartheta_{d3} \approx -50$  y en las frecuencias medias-altas con un valor de  $\vartheta_{d1} \approx \vartheta_{d2} \approx \vartheta_{d3} \approx -40$ . En este caso a diferencia de los diagramas de Nyquist, los cambios son menos perceptibles que indican que la película pasivante mantiene sus características estructurales y electroquímicas.

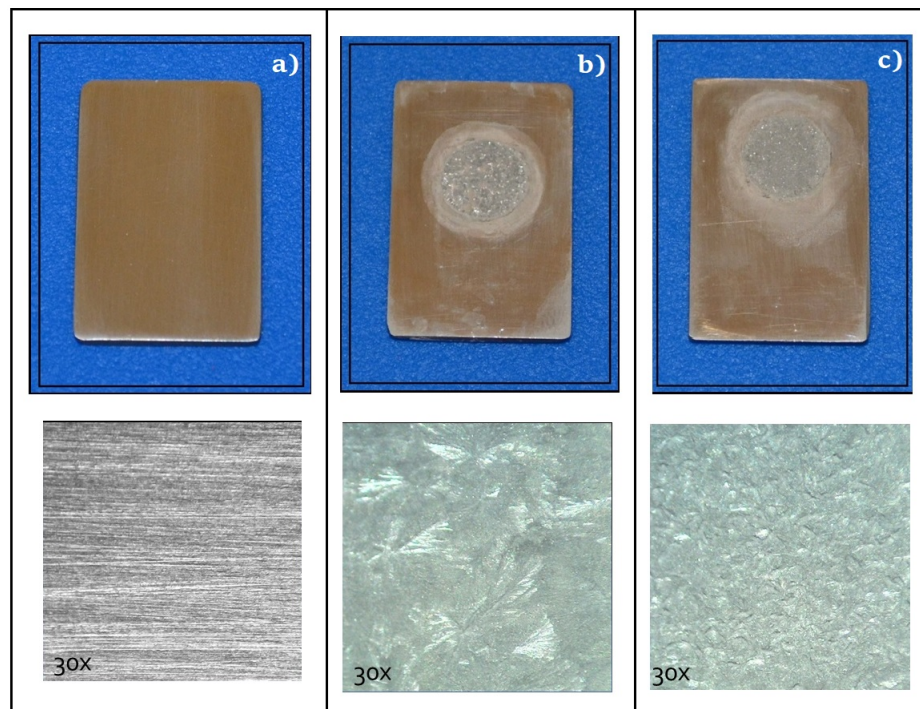
En la zona media y final de la curva los espectros de Bode correspondientes a los valores de potencial de  $E_{b4} = -1.1181$  V,  $E_{b5} = -1.0315$  V,  $E_{b6} = -0.9708$  V y  $E_{b7} = -0.5787$  V, se muestran en las Figuras 4.44<sub>c4</sub>, 4.44<sub>c5</sub>, 4.44<sub>c6</sub> y 4.44<sub>c7</sub>. En el módulo de la impedancia,  $|Z|$ , en general se puede observar una sola pendiente y el valor del módulo a bajas frecuencias se encuentra entre los  $\log(|Z|) \approx 4.0$  y  $\log(|Z|) \approx 5.0$ , en las frecuencias altas el valor alrededor de  $\log(|Z|) \approx 2.0$ . Para el ángulo de fase, Figuras 4.44<sub>d4</sub>, 4.44<sub>d5</sub>, 4.44<sub>d6</sub> y 4.44<sub>d7</sub>, el trazo de los valores del ángulo es semejante y en los cuatro casos, se tienen dos mínimos a bajas y medias frecuencias, a bajas frecuencias es aproximadamente  $\vartheta_{d4} \approx \vartheta_{d5} \approx \vartheta_{d6} \approx \vartheta_{d7} \approx -65^\circ$  y en las frecuencias medias es  $\vartheta_{d4} \approx \vartheta_{d5} \approx \vartheta_{d6} \approx \vartheta_{d4-d7} \approx -50^\circ$ . Se puede observar que a partir de la primera interrupción de la curva, al igual que en los diagramas de Nyquist, no se aprecian cambios significativos en los valores del módulo de impedancia y ángulo de fase, solamente, al final de la curva se tiene dispersión de los valores de impedancia y ángulo de fase en conjunto con la densidad de corriente, sugiriendo el fenómeno de picaduras.

## 4.5. Etapa 5: Análisis Superficial

La morfología superficial y composición química de las diferentes placas de zinc inmersas en las dos soluciones de prueba se determinaron mediante imágenes ópticas, imágenes SEM y análisis EDX.

### 4.5.1. Fotografías ópticas de Zn

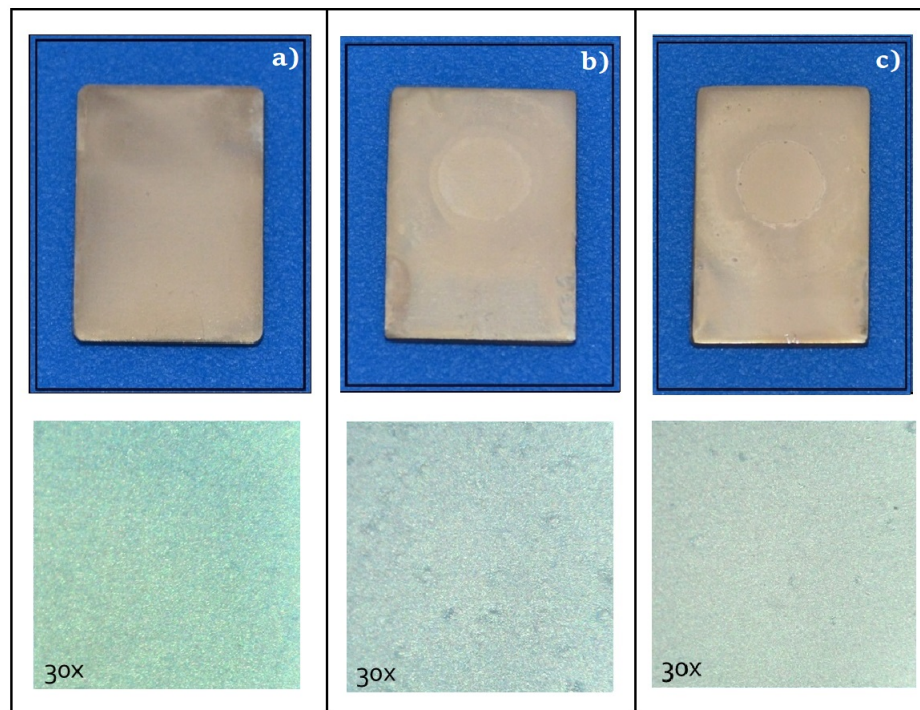
Imágenes ópticas de las placas de zinc de antes y después de estar sumergidas por 30 horas en las dos soluciones de prueba se muestran en la Figura 4.45. En estas imágenes ópticas se puede observar que a diferencia de la Figura 4.45<sub>a</sub> las placas de zinc de las Figuras 4.45<sub>b</sub> y 4.45<sub>c</sub> están uniformemente cubiertas con una película de cristales intercalados y traslapados, también, es posible ver que los cristales formados en presencia de cloruros son de menor tamaño que los cristales sin cloruros. Estos cristales han sido identificados como cristales de hidroxizincato de calcio ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [79].



**Figura 4.45:** Fotografías de placas de zinc, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3 % de iones cloruro.

### 4.5.2. Fotografías ópticas de Zn–P

Las fotografías ópticas de las placas de zinc con tratamiento de fosfatado antes y después de un periodo de inmersión de 24 horas en las dos soluciones de prueba se muestran en la Figura 4.46. Después del tratamiento de fosfatado, el color de la superficie de las placas de zinc cambio de un color plateado brillante a un gris mate, lo anterior se confirma visualmente comparando las Figuras 4.45<sub>a</sub> y 4.46<sub>a</sub>, este cambio de color es particular de una película de conversión química a base de fosfato [80]. Es relevante resaltar que, comparando visualmente las Figuras 4.46<sub>b</sub> y 4.46<sub>c</sub> no se aprecian cambios significativos en la superficie de las placas con fosfatado después de la inmersión en las soluciones de prueba.

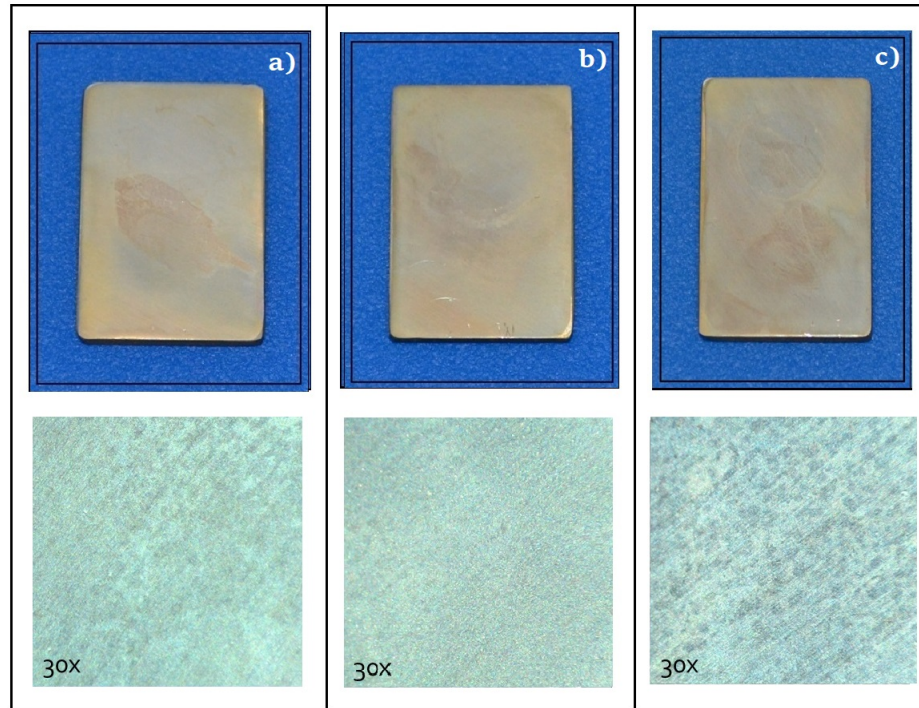


**Figura 4.46:** Fotografías de placas de zinc con fosfatado, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

### 4.5.3. Fotografías ópticas de Zn–Ce

Las fotografías ópticas de placas de zinc con tratamiento de ceriado antes y después de un periodo de inmersión de 24 horas en las dos soluciones de prueba se muestran en la Figura

4.47. Después del tratamiento de ceriado, el color de la superficie de las placas de zinc cambio de un color plateado brillante a un ligeramente anaranjado con amarillo lo anterior se puede verificar visualmente comparando las Figuras 4.45<sub>a</sub> y 4.47<sub>a</sub>, este cambio de color es distintivo de una película de conversión química a base de cerio [45]. Cabe señalar que, comparando las Figuras 4.47<sub>b</sub> y 4.47<sub>c</sub> de las placas de zinc con ceriado después de la inmersión en las soluciones de prueba, no se aprecian cambios significativos.



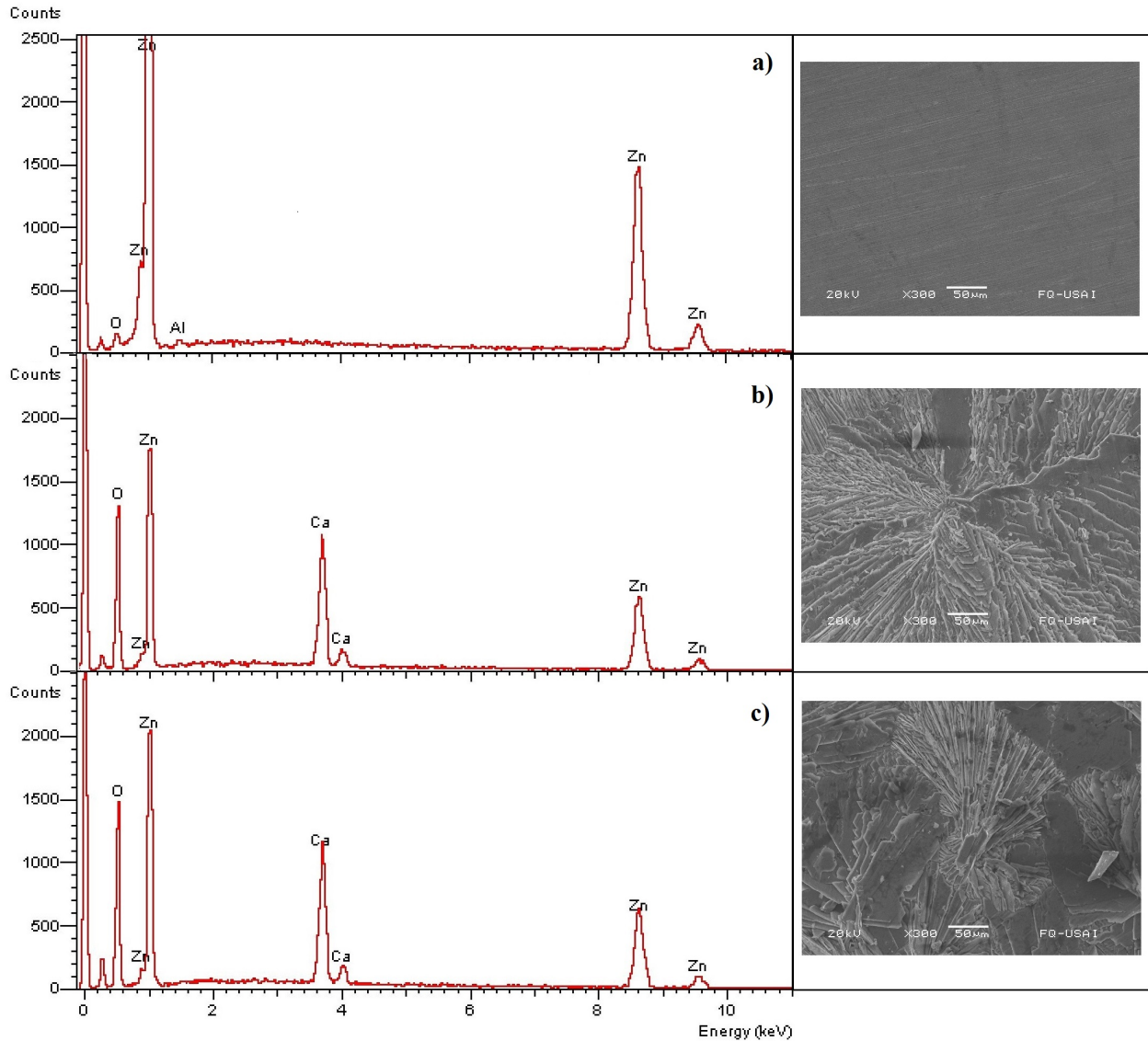
**Figura 4.47:** Fotografías de placas de zinc con ceriado, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

#### 4.5.4. Espectros EDX y fotografías SEM de Zn

El análisis EDX y las imágenes SEM de las placas de zinc antes y después de un periodo de inmersión de 30 horas en las dos soluciones de prueba se muestran en la Figura 4.48.

En la imagen SEM que se muestra en la Figura 4.48<sub>a</sub> es posible observar; como en las imágenes ópticas de la Figura 4.45, una superficie lisa y uniforme de la placa de zinc en su estado antes del periodo de inmersión en las soluciones de prueba. Después de la inmersión, Figuras 4.48<sub>b</sub> y

4.48<sub>c</sub>, la superficie de las placas está cubierta con cristales intercalados, traslapados y con forma rómbica identificados como cristales de hidroxizincato de calcio ( $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [79].



**Figura 4.48:** Espectros EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3% de iones cloruro.

En el espectro EDX que se muestra en la Figura 4.48<sub>a</sub> es posible observar; que los picos de mayor intensidad corresponden al elemento Zn y son mínimos en intensidad para los

**Tabla 4.4:** Resultados cuantitativos de Zn correspondientes a los espectros EDX de la Figura 4.48.

Resultados SEMQuant* de Zn (Laboratorio de la USAII, Facultad de Química UNAM)							
Elemento	Spect. Type	a) Zn**		b) Zn+Sat		c) Zn+Sat+3 %Cl	
		Element %	Atomic %	Element %	Atomic %	Element %	Atomic %
O K	ED	2.57	9.66	38.83	69.52	39.52	70.15
Al K	ED	0.65	1.45	0.05	0.05	0.14	0.15
Ca K	ED	—	—	13.18	9.42	12.73	9.02
Zn K	ED	96.77	88.89	47.94	21.01	47.61	20.68
<b>Total</b>		100	100	100	100	100	100

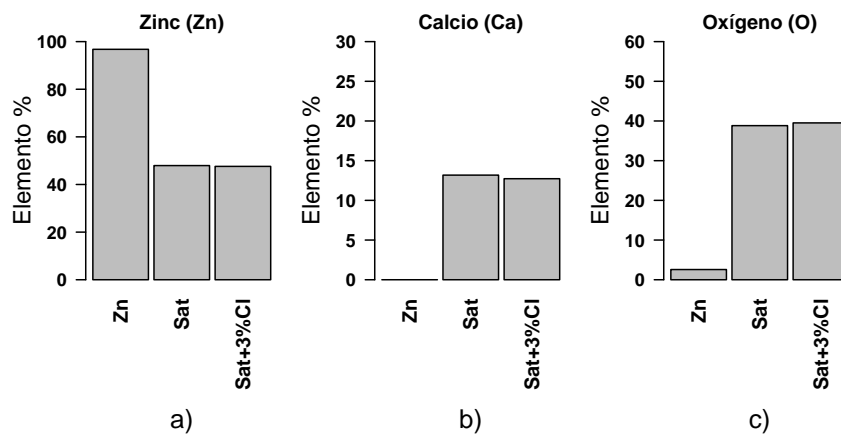
\* Software de análisis cuantitativo; resolución = 61 eV y método ZAF ( 3 iteraciones). \*\* Placa testigo.

elementos Al y O, indicando que, la superficie está compuesta principalmente de zinc, con un valor de  $\%_{testigo}^{Zn} = 96.77$ , como se indica en la Tabla 4.4 y Figura 4.49<sub>a</sub>.

Los espectros de la superficie de las placas de zinc después de un periodo de inmersión de 24 horas en las dos soluciones de prueba se muestran en las Figuras 4.48<sub>b</sub> y 4.48<sub>c</sub>. El análisis de superficie se realizó sobre los cristales, los espectros para las superficies de zinc con y sin la presencia de cloruros son muy similares, ambos muestran picos para zinc, calcio y oxígeno, con valores, sin cloruros, aproximadamente de  $\%_{Sat}^{Zn} = 47.94$ ,  $\%_{Sat}^{Ca} = 13.18$  y  $\%_{Sat}^{O} = 38.83$ , con cloruros, aproximadamente de  $\%_{Sat+3\%Cl}^{Zn} = 47.61$ ,  $\%_{Sat+3\%Cl}^{Ca} = 12.73$  y  $\%_{Sat+3\%Cl}^{O} = 39.52$ , según se indican en la Tabla 4.4 y Figura 4.49. En el caso donde se tiene presencia de cloruros, estos espectros no muestran picos que correspondan a cloruros, por lo tanto, sugieren que en esta etapa inicial de pasivación del zinc, donde rápidamente se alcanza el estado de pasivación, los principales productos de corrosión sobre la superficie de las placas de zinc sumergidas por 30 horas en ambas soluciones de prueba son los cristales de hidroxizincato de calcio,  $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ .

En ambientes con presencia de cloruros se espera que en la superficie de zinc el compuesto simonkoleita ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ), pero como en este caso, algunos autores han reportado la no presencia de cloruros en los productos de corrosión en la película pasivante [60, 73]. Adicionalmente, la presencia de Simonkoleita es considerada una señal de un bajo valor de pH en

la interfase zinc/solución [73, 81]. Lo anterior es confirmado por la dependencia de la formación de Simonkoleita con el valor de pH, donde la formación de Simonkoleita es favorecida a valores de pH intermedios y a través de reacción de ZnO y Zn(OH)<sub>2</sub> como productos intermedios [82]. Sin embargo, sobre una película de cristales de hidroxizincato como la encontrada en este estudio, a largo plazo y en presencia de cloruros, simonkoleita Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O y zincita ZnO eventualmente serán detectables, este hecho ha sido documentado en la literatura por estudios de laboratorio a largo plazo de muestras de zinc y acero galvanizado después que se presentó corrosión por picaduras [83, 59, 72, 73]. Adicionalmente, sin cloruros y a largo plazo se han identificado Wulfangita Zn(OH)<sub>2</sub> y Zincita ZnO [84, 85, 86]. Las diferencias en la estructura de la película pasivante sobre el zinc bajo condiciones alcalinas se puede explicar a partir de las condiciones para la formación de dos tipos de películas de productos de corrosión: película tipo 1, se forma en ausencia de convección por precipitación sobre la superficie del zinc desde una capa supersaturada de iones zincato y película tipo 2, se forma por una oxidación directa sobre la superficie de zinc impulsada por una diferencia de potencial [87, 78, 77, 88]. La manera en la cual la película 2 puede ser favorecida sin la interferencia de la película tipo 1 involucra el uso de un salto de sobrepotencial instantáneo desde el valor de  $E_{corr}$  hasta un potencial en la zona de pasivación mayor a 0.15 V [87, 88].



**Figura 4.49:** Gráficas comparativas de los resultados SEMQuant<sup>a</sup> de placas de zinc antes y después de inmersión en las soluciones de prueba, a) % de zinc, b) % de calcio y c) % de oxígeno. Zn=Placa testigo, Sat= inmersión en solución saturada, Sat+3%Cl=inmersión en solución saturada más cloruros.

Considerando que los principales productos de corrosión sobre la superficie de zinc son crista-



les de hidroxizincato de calcio en las dos soluciones de prueba y del rápido, pero no instantáneo salto en potencial presentado por las placas de zinc en el presente estudio, se puede decir que, sobre la superficie del zinc se forma rápidamente una película del tipo 1, por precipitación de hidroxizincato de zinc. Así mismo, el salto espontáneo en potencial, presentado por las placas de zinc en el presente estudio, es 10 veces más rápido en presencia de cloruros; por lo tanto, el tamaño y estructura de los cristales observados mediante la fotografías y micro-fotografías, las cuales afectan el efecto de barrera protectora de la película pasivante, son principalmente una consecuencia de qué tan rápido es cubierta la superficie del zinc por la película tipo 1 con su consecuente incremento de la rapidez de cambio en potencial.

#### 4.5.5. Espectros EDX y fotografías SEM de Zn + Fosfatado

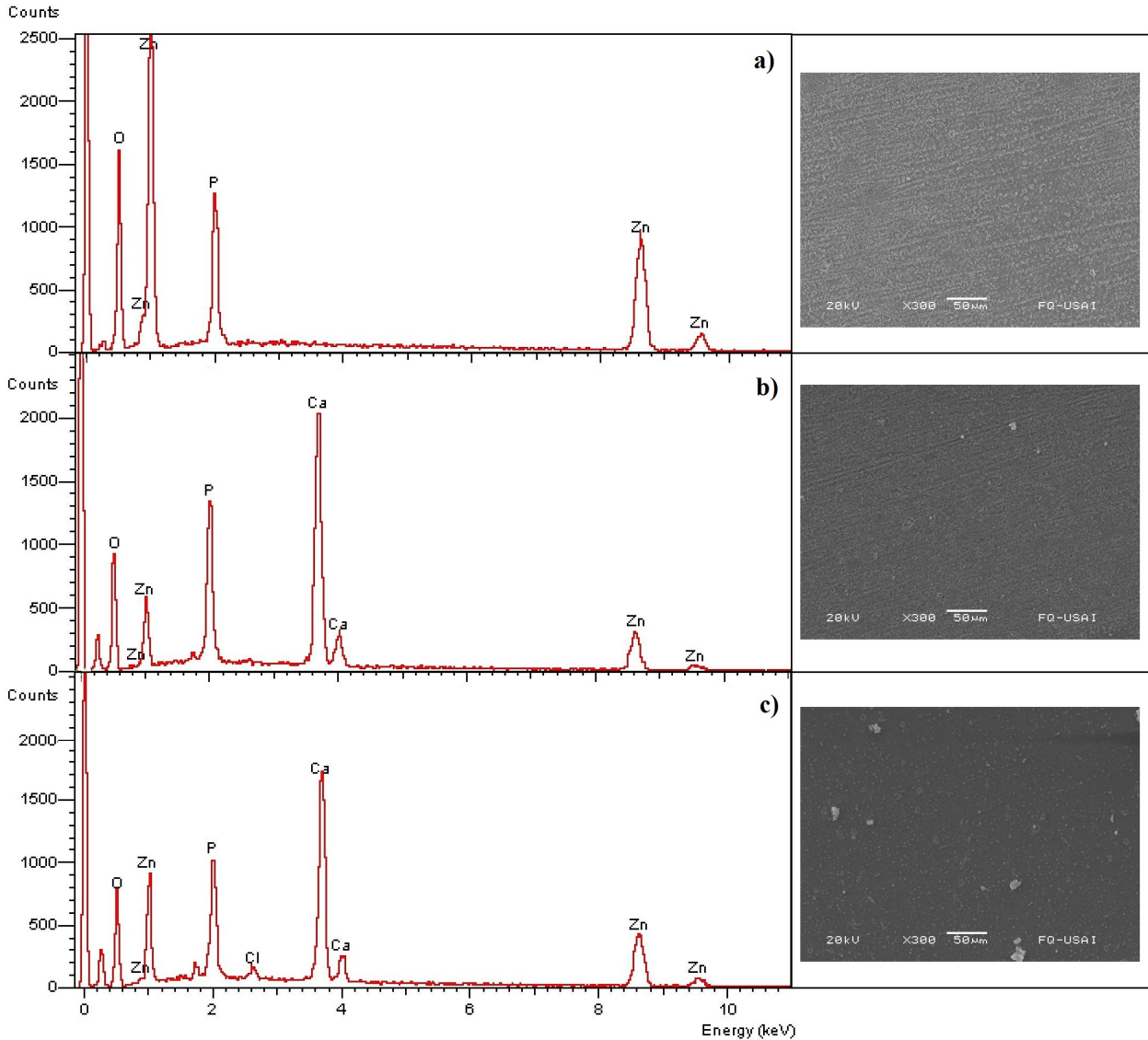
El análisis EDX y las imágenes SEM de las placas de zinc con recubrimiento de conversión a base de fosfato antes y después de un periodo de inmersión de 24 horas en las dos soluciones de prueba se muestran en la Figura 4.50.

En la imagen SEM que se muestra en la Figura 4.50<sub>a</sub> es posible observar; una superficie uniforme en textura, como también se aprecia en la Figura 4.46<sub>a</sub>. Después del periodo de inmersión, Figuras 4.50<sub>b</sub> y 4.50<sub>c</sub>, la superficie tiene una disminución en la rugosidad de la textura, pero continúan siendo uniformes, para el caso donde se tiene presencia de cloruros la superficie sólo muestra algunos puntos de un color más claro.

En el espectro EDX que se muestra en la Figura 4.50<sub>a</sub> es posible observar; que los picos de mayor intensidad corresponden a los elementos Zn, O y P, los mínimos en intensidad corresponden también al Zn. Del análisis cuantitativo, Tabla 4.5 y Figura 4.51, se tienen los valores  $\%_{testigo}^{Zn} = 59.51$ ,  $\%_{testigo}^O = 29.88$  y  $\%_{testigo}^P = 10.39$ , indicando claramente que se tiene una superficie de Zn con tratamiento de conversión a base de fosfato.

Después del periodo de inmersión de 24 en las dos soluciones de prueba, es posible observar en las Figuras 4.50<sub>b</sub>, 4.50<sub>c</sub> y Figura 4.51, que hay un cambio en las intensidades y composición de la superficie de las placas de zinc con fosfatado, sin cloruros, se tiene la presencia adicional de calcio con el pico más alto de intensidad, los valores cuantitativos más altos son;  $\%_{Sat}^O = 39.77$ ,  $\%_{Sat}^{Zn} = 23.47$  y  $\%_{Sat}^{Ca} = 24.62$ , el valor del fosfato es similar al de la placa testigo con fosfatado,

$\%P_{Sat} = 11.97$ . En presencia de cloruros, los valores más altos son;  $\%Zn_{Sat+3\%Cl} = 35.01$ ,  $\%O_{Sat+3\%Cl} = 33.20$  y  $\%Ca_{Sat+3\%Cl} = 20.84$ , el valor del fosfato es similar al de la placa testigo con fosfatado,  $\%P_{Sat+3\%Cl} = 9.70$ .

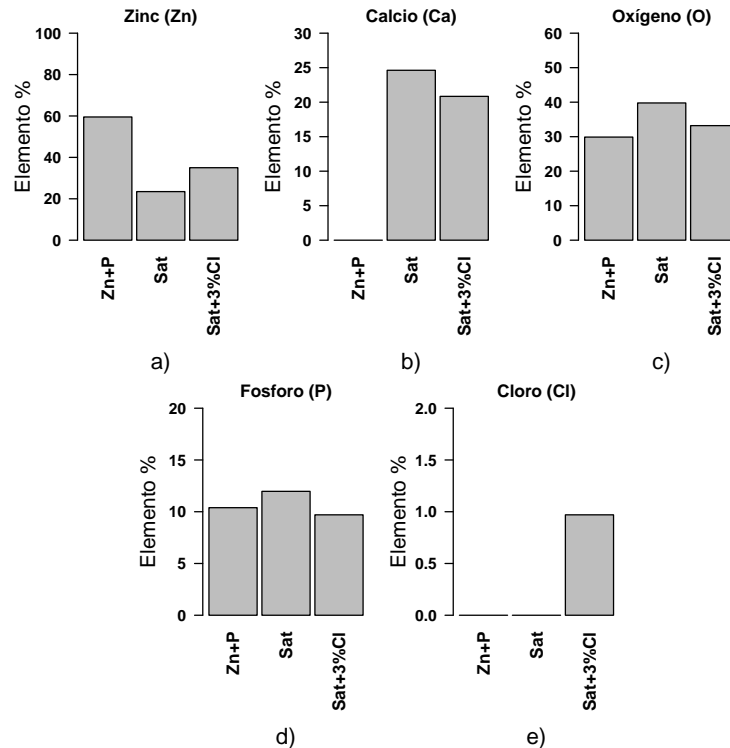


**Figura 4.50:** Espectros EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc con fosfatado, a) placa antes de inmersión, b) placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de  $Ca(OH)_2$  y c) placa después 24 horas de inmersión en solución saturada de  $Ca(OH)_2$  más 3% de iones cloruro.

**Tabla 4.5:** Resultados SEMQuant de Zn con tratamiento de conversión química a base de fosfato correspondientes a la Figura 4.50.

Resultados SEMQuant* de Zn con fosfatado (Laboratorio de la USAII, Facultad de Química UNAM)							
		a) Zn+P**		b) Zn+P+Sat		c) Zn+P+Sat+3%Cl	
Elemento	Spect. Type	Element %	Atomic %	Element %	Atomic %	Element %	Atomic %
O K	ED	29.88	59.82	39.77	64.53	33.20	59.60
Al K	ED	0.22	0.26	0.17	0.17	0.29	0.31
P K	ED	10.39	10.75	11.97	10.03	9.70	8.99
Cl K	ED	—	—	—	—	0.97	0.79
Ca K	ED	—	—	24.62	15.95	20.84	14.93
Zn K	ED	59.51	29.16	23.47	9.32	35.01	15.38
<b>Total</b>		100	100	100	100	100	100

\* Software de análisis cuantitativo; resolución = 61 eV y método ZAF ( 3 iteraciones). \*\* Placa testigo.

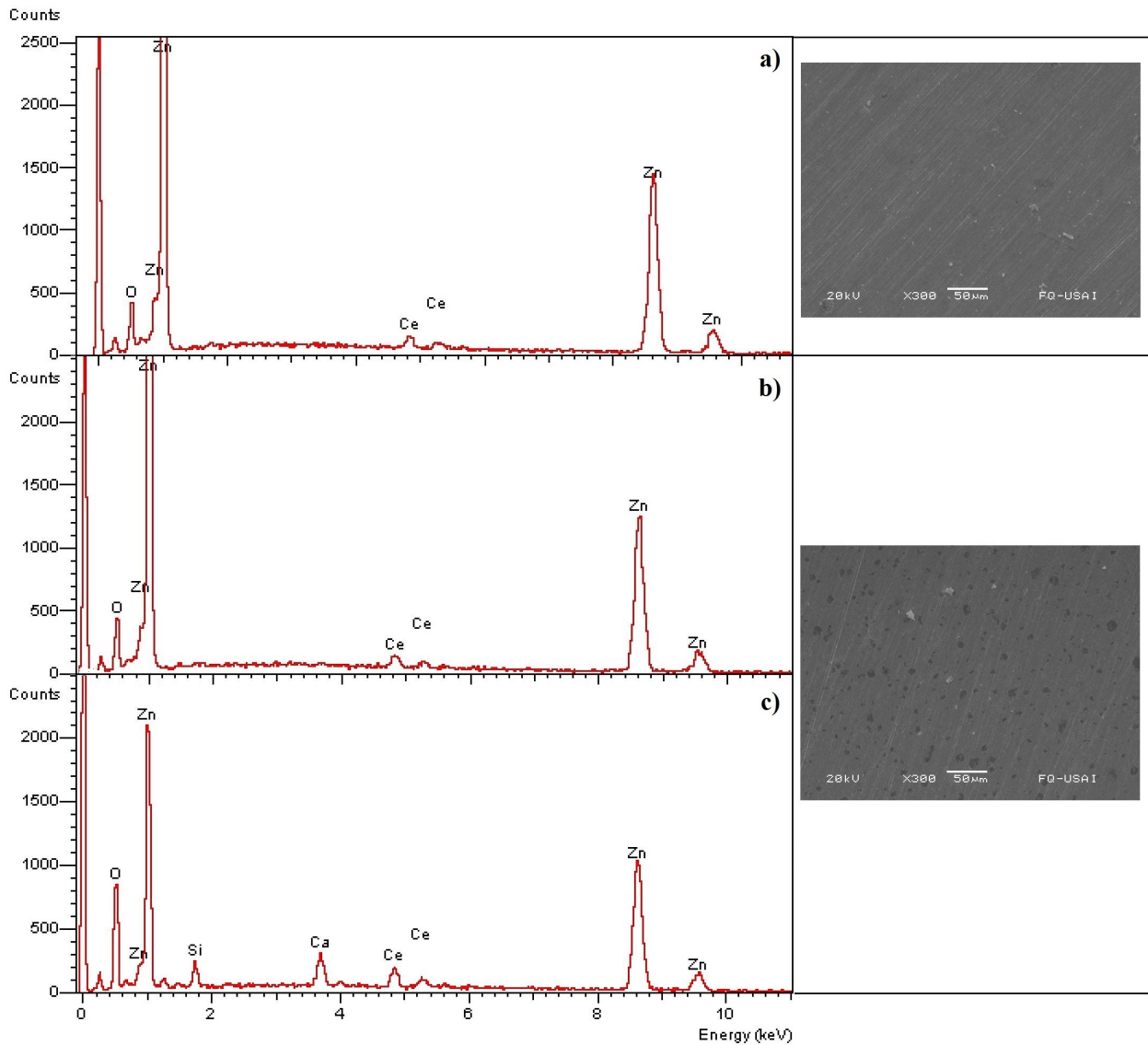


**Figura 4.51:** Gráficas comparativas de los resultados SEMQuant<sup>a</sup> de placas de zinc con fosfatado antes y después de inmersión en las soluciones de prueba, a) % de zinc, b) % de calcio, c) % de oxígeno, d) % de fósforo y e) % de cloro. Zn+P=Placa testigo, Sat=inmersión en solución saturada, Sat+3%Cl=inmersión en solución saturada más cloruros.

#### 4.5.6. Espectros EDX y fotografías SEM de Zn + Ceriado

El análisis EDX y las imágenes SEM de las placas de zinc con recubrimiento de conversión a base de cerio antes y después de un periodo de inmersión de 24 horas en las dos soluciones de prueba se muestran en las Figuras 4.52 y 4.53, adicionalmente se reporta en las Tablas 4.6 y 4.7 así como en la Figura 4.54 los resultados cuantitativos a partir de los espectros EDX. En la imagen SEM que se muestra en la Figura 4.52<sub>a</sub> es posible observar; una superficie uniforme en textura, como también se aprecia en la Figura 4.47<sub>a</sub>. Después del periodo de inmersión en la solución saturada con hidróxido de calcio, la superficie de la placa con tratamiento de ceriado es uniforme, adicionalmente, muestra unas manchas distribuidas, como se puede apreciar en la imagen SEM que corresponde a los espectros de las Figuras 4.52<sub>b</sub> y 4.52<sub>c</sub>. En el espectro que se presenta en la Figura 4.52<sub>a</sub> y Figura 4.54 se puede apreciar que los picos de mayor intensidad corresponden a los elementos Zn y O, los mínimos en intensidad corresponden al elemento Ce. Del análisis cuantitativo, Tabla 4.6, se tienen los valores  $\%_{testigo}^{Zn} = 89.03$ ,  $\%_{testigo}^O = 7.20$  y  $\%_{testigo}^{Ce} = 3.77$ , lo cual sugiere que se tiene una superficie de Zn con tratamiento de conversión a base de cerio. Después del periodo de inmersión de 24 horas en la solución saturada de  $Ca(OH)_2$  es posible observar en los espectros de las Figuras 4.52<sub>b</sub> y 4.52<sub>c</sub> así como también en la Figura 4.54 que corresponde a dos puntos distintos en la misma superficie, pequeños cambios respecto al testigo en la intensidad de los picos correspondientes a los elementos Zn y Ce, el cambio más relevante es la aparición en el espectro de la Figura 4.52<sub>c</sub>, donde, aparecen dos picos adicionales correspondientes a los elementos Ca y Si con los valores siguientes  $\%_{Sat(c)}^{Ca} = 2.76$  y  $\%_{Sat(c)}^{Si} = 1.89$ . Otro cambio en la intensidad de los picos es para el elemento oxígeno donde, con Ca presente en el espectro, aumenta de un valor de  $\%_{testigo}^O = 7.20$  a  $\%_{Sat(c)}^O = 18.09$ .

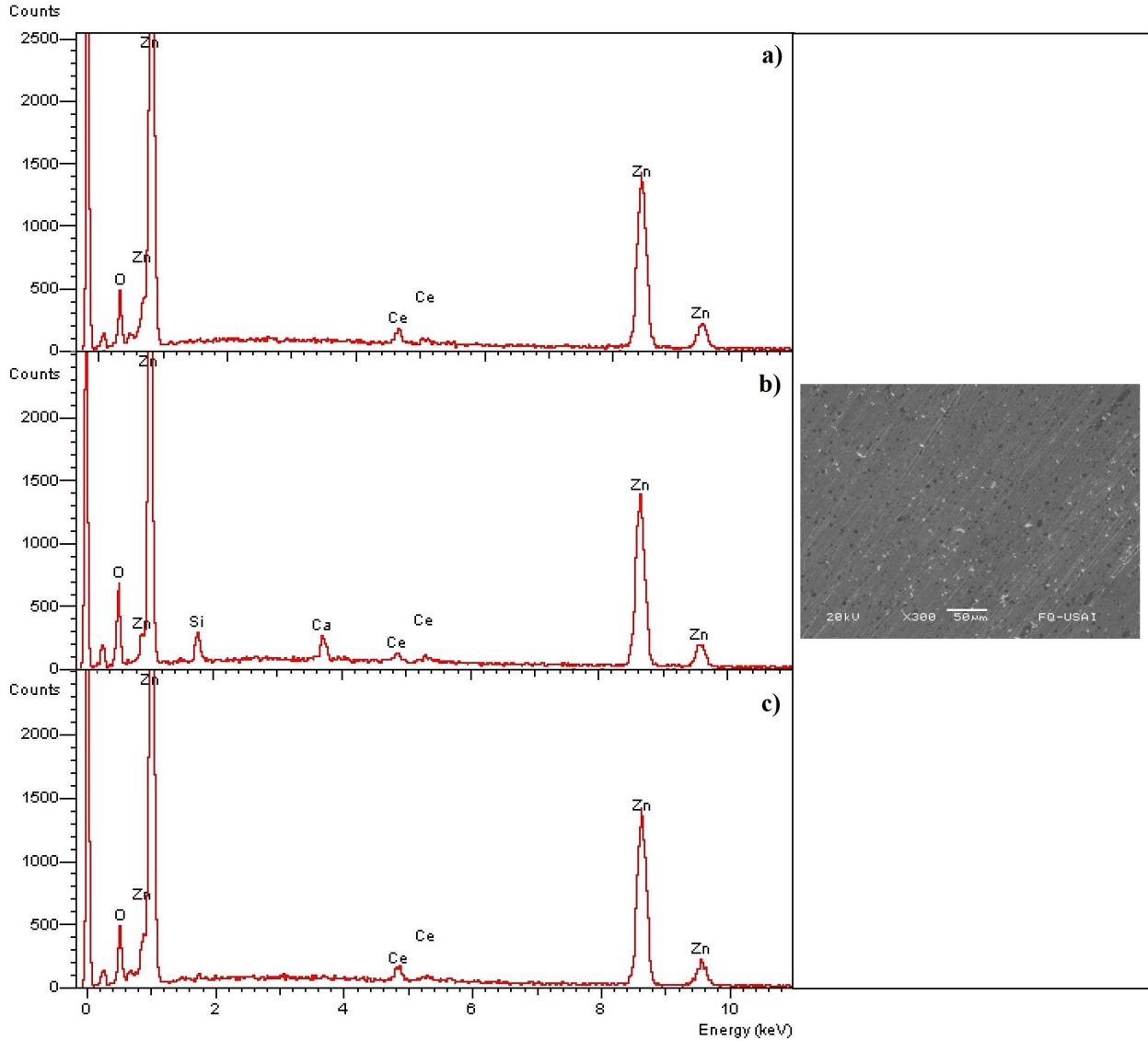
En la Figura 4.53 se pueden observar los espectros EDX e imágenes SEM de las placas de zinc con tratamiento de ceriado en la solución saturada de  $Ca(OH)_2$  más 3% de cloruros. Estos espectros son tres mediciones sobre distintos puntos sobre la placa con tratamiento de ceriado sumergida por 24 horas en la solución de prueba con presencia de cloruros.



**Figura 4.52:** EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc con ceriado, a) placa antes de inmersión, b) y c), placa después de 24 horas de inmersión en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , medición 1 y 2 respectivamente.

Como en el caso de la solución sin cloruros, es posible observar en los tres espectros de la Figura 4.53 y gráficas comparativas de la Figura 4.54 pequeños cambios respecto al testigo en la intensidad de los picos correspondientes a los elementos Zn y Ce. El cambio más relevante es en el espectro de la Figura 4.53<sub>p</sub>, donde, aparecen dos picos adicionales correspondientes a los elementos Ca y Si, de acuerdo con la Tabla 4.7 y Figura 4.54, con los valores siguientes

$\%_{Sat(c)}^{Ca} = 1.54$  y  $\%_{Sat(c)}^{Si} = 1.97$ , el silicio es posible que provenga del proceso de preparación de la superficie. Otro cambio notable en la intensidad de los picos es del elemento oxígeno, donde, con Ca presente en el espectro, aumenta de un valor de  $\%_{testigo}^O = 7.20$  a  $\%_{Sat(c)}^O = 12.49$ .



**Figura 4.53:** Espectros EDX y Micro-fotografías SEM de placas de zinc con ceriado después de 24 horas de inmersión en solución saturada de  $Ca(OH)_2$  más 3% de cloruros, a), b) y c), mediciones 1, 2 y 3 respectivamente.

**Tabla 4.6:** Resultados SEMQuant de Zn con tratamiento de conversión química a base de cerio correspondientes a la Figura 4.52.

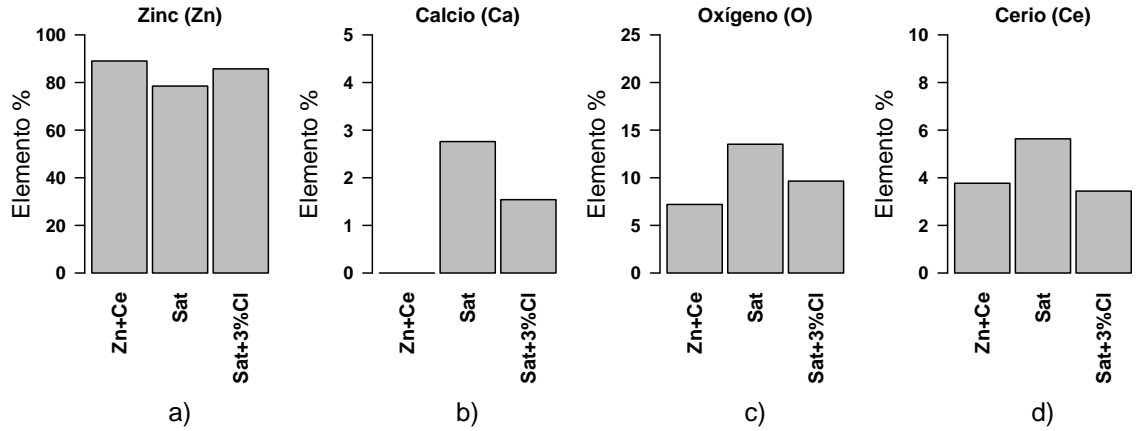
Resultados SEMQuant* de Zn con ceriado (Laboratorio de la USAII, Facultad de Química UNAM)							
Elemento	Spect. Type	a) Zn+Ce**		b) Zn+Ce+Sat		c) Zn+Ce+Sat	
		Element %	Atomic %	Element %	Atomic %	Element %	Atomic %
O K	ED	7.20	24.48	8.96	29.23	18.09	47.25
Si K	ED	—	—	—	—	1.89	2.81
Ca K	ED	—	—	—	—	2.76	2.88
Zn K	ED	89.03	74.06	86.53	69.09	70.50	45.05
Ce K	ED	3.77	1.46	4.51	1.68	6.76	2.01
<b>Total</b>		100	100	100	100	100	100

\* Software de análisis cuantitativo; resolución = 61 eV y método ZAF ( 3 iteraciones). \*\* Placa testigo.

**Tabla 4.7:** Resultados SEMQuant<sup>a</sup> de Zn con tratamiento de conversión química a base de cerio correspondientes a la Figura 4.53.

Resultados SEMQuant <sup>a</sup> de Zn con ceriado (continuación)							
Elemento	Spect. Type	a) Zn+Ce+Sat+3%Cl		b) Zn+Ce+Sat+3%Cl		c) Zn+Ce+Sat+3%Cl	
		Element %	Atomic %	Element %	Atomic %	Element %	Atomic %
O K	ED	8.59	28.20	12.49	36.22	7.88	26.36
Si K	ED	—	—	1.97	3.25	—	—
Ca K	ED	—	—	1.54	1.78	—	—
Zn K	ED	87.44	70.31	81.68	57.98	88.10	72.11
Ce K	ED	3.97	1.49	2.33	0.77	4.02	1.53
<b>Total</b>		100	100	100	100	100	100

(a) Resolución del sistema = 61 eV, Método cuantitativo: ZAF ( 3 iteraciones).



**Figura 4.54:** Gráficas comparativas de los resultados SEMQuant<sup>a</sup> de placas de zinc con ceriatado antes y después de inmersión en las soluciones de prueba, a) % de zinc, b) % de calcio, c) % de oxígeno y d) % de cerio. Zn+Ce=Placa testigo, Sat= inmersión en solución saturada, Sat+3%Cl=inmersión en solución saturada más cloruros.



## Capítulo 5

# Mecanismo de Protección Contra la Corrosión

En esta sección, considerando el análisis de los resultados, se propone el mecanismo de corrosión para el sistema Zn sin tratamiento de conversión y el mecanismo de protección contra la corrosión del sistema de Zn con tratamiento de conversión a base de Ce, los dos sistemas en presencia de cloruros.

## 5.1. Mecanismo de corrosión del Zn

Sistema Zn–Ca(OH)<sub>2(sat)</sub> + 3 % Cl.

1. Estado Activo: Superficie metálica desnuda con un comportamiento de corrosión controlada por activación, Figura 5.1<sup>Ⓐ</sup>1.
2. Transición del estado Activo al estado Pasivo: Precipitación de una capa de hidroxizincato de calcio Ca(Zn(OH)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, Figura 5.1<sup>Ⓐ</sup>2.
3. Estado Pasivo en presencia de Corrosión por Picaduras: Capa de hidroxizincato de calcio Ca(Zn(OH)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O con un comportamiento de película porosa continua, Figura 5.1<sup>Ⓐ</sup>3.

## 5.2. Mecanismo de protección contra la corrosión de Zn con tratamiento de conversión de ceriado

Sistema Zn–Ce–Ca(OH)<sub>2(sat)</sub> + 3 % Cl.

1. Estado Pseudo-pasivo: Una película de conversión de hidróxidos de cerio Ce(OH)<sub>3</sub> y Ce(OH)<sub>4</sub> con un comportamiento de película porosa continua, Figura 5.1<sup>Ⓑ</sup>1.
2. Transición del estado Pseudo-pasivo al estado Pasivo: Precipitación de hidroxizincato de calcio Ca(Zn(OH)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O en los poros de la película de conversión a base de cerio, Figura 5.1<sup>Ⓑ</sup>2.
3. Estado Pasivo sin presencia de Corrosión por Picaduras: Se tiene sobre la superficie metálica una película pasivante de hidróxidos de cerio Ce(OH)<sub>3</sub> y Ce(OH)<sub>4</sub> más hidroxizincato de calcio Ca(Zn(OH)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O con un comportamiento de película continua de efecto barrera sobre la superficie, Figura 5.1<sup>Ⓑ</sup>3.

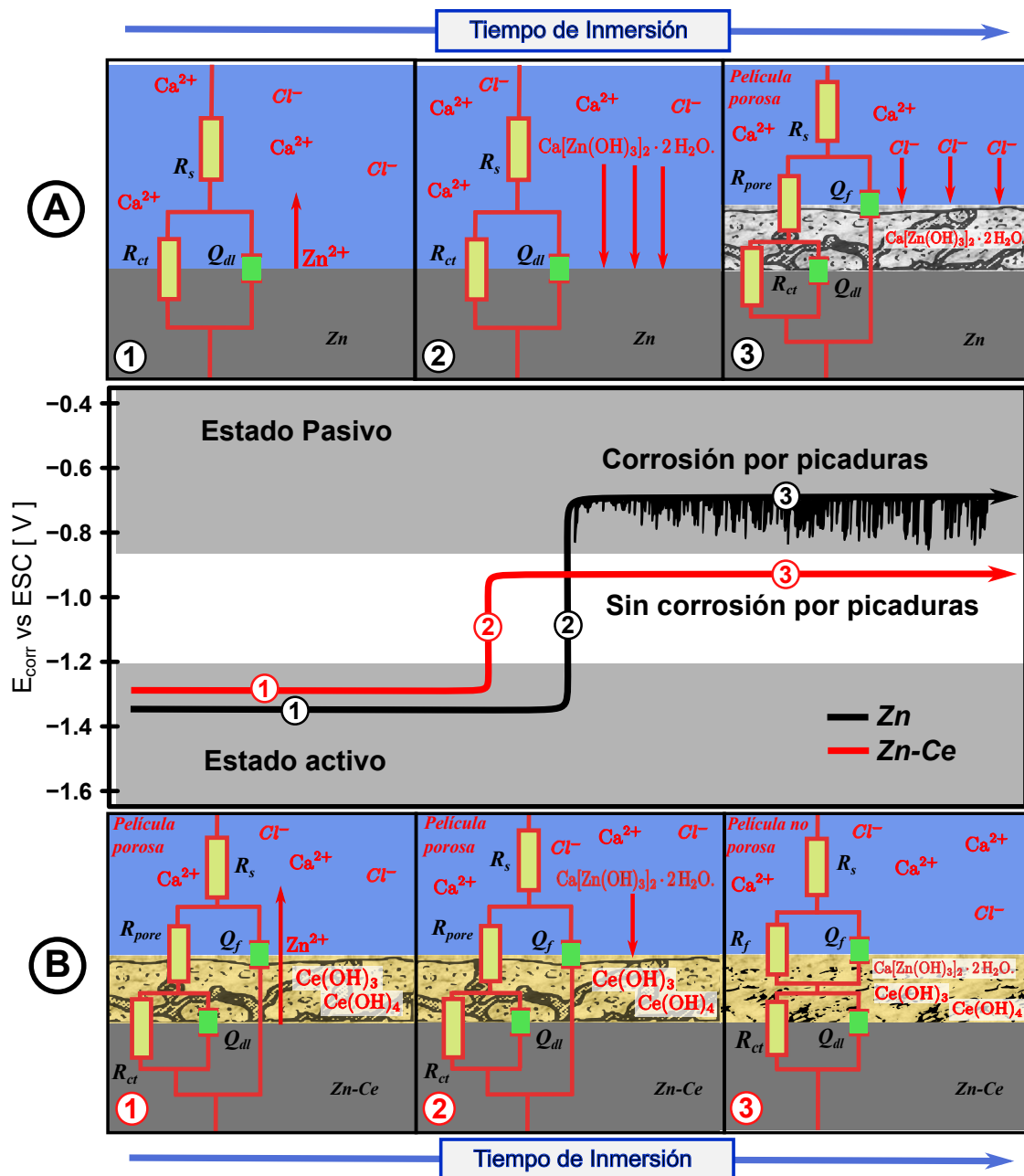


Figura 5.1: Esquema del mecanismo de protección del Zn contra la corrosión por el tratamiento de conversión a base de cerio, bajo inmersión en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y presencia de cloruros. (A) Zn sin tratamiento de conversión, (B) Zn con tratamiento de conversión de cerio.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Como consecuencia de los hallazgos presentados se puede concluir lo siguiente:

- El zinc puede representar el comportamiento electroquímico de un recubrimiento de galvanizado con una superficie de textura y composición constante, debido a que, las varillas y placas galvanizadas presentaron valores de potencial de corrosión, densidad de corriente de pasivación, potencial de rompimiento y extensión de la zona de pasivación similares a las placas de zinc, a pesar de las diferencias en composición y texturas superficiales debidas a su proceso de fabricación.
- El potencial de corrosión del zinc, durante las primeras horas de inmersión en las soluciones de hidróxido de calcio saturado con y sin cloruros, muestra un cambio repentino y espontáneo del estado activo por debajo de  $-1,3$  V vs, SCE al estado pasivo por encima de  $-0,7$  V vs. SCE, donde la presencia de iones cloruro aumenta la rapidez de cambio de potencial en 10 veces, de unos 3 mV/s a 33 mV/s.
- Bajo la polarización potencio-dinámica del zinc los picos de corriente, en la transición activo-pasivo y a la velocidad de barrido más alta de 0,5 mV/s, tienen valores aproximadamente dos veces superiores a los de la velocidad de barrido más baja de 0,025 mV/s, de aproximadamente 0,9 mA/cm<sup>2</sup> a 0,4 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente.
- La mayor influencia de la velocidad de barrido sobre la respuesta en corriente en la

---

transición activo-pasivo fue en presencia de cloruros.

- El zinc antes del aumento repentino y espontáneo de la corrosión tiene una respuesta de impedancia similar a la de una superficie de zinc desnuda y activa en las dos soluciones de prueba, después del salto repentino de potencial sin cloruros, la impedancia del zinc es similar a la de una superficie de zinc con una película homogénea no porosa de productos de corrosión y en presencia de cloruros, la impedancia del zinc es similar a la de una superficie de zinc con una película de productos de corrosión porosa.
- En esta etapa inicial de pasivación, el principal producto de corrosión, con y sin cloruros, es el hidroxizincato de calcio,  $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en forma de cristales; sin cloruros, los cristales son más grandes que los que se forman en presencia de cloruros.
- Durante la etapa inicial de la pasivación del zinc, la presencia de cloruros en conjunto con el rápido cambio del estado activo al estado pasivo favorece la formación de una película pasivante tipo porosa y en consecuencia una disminución del efecto barrera contra la corrosión.
- El zinc con tratamiento de fosfatado sigue el modelo de una superficie con una película pasivante no porosa inmersa en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3 % de cloruros.
- El zinc con tratamiento de ceriado sigue el modelo de una superficie con una película pasivante porosa inmersa en la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más 3 % de cloruros.
- El zinc y el zinc con recubrimiento de conversión a base de fosfato fueron susceptibles al ataque por picaduras, debido a la dispersión de potencial que presentaron en la solución con cloruros al superar un potencial de corrosión de  $-0.6\text{ V}$  y dispersión de densidad de corriente para un potencial aplicado mayor también a  $-0.6\text{ V}$ .
- El zinc con recubrimiento de conversión de cerio no fue susceptible al ataque por picaduras, debido a que no presentó valores de potencial de corrosión mayores a  $-0.6\text{ V}$ .

- 
- El zinc con recubrimiento de conversión a base de cerio, en presencia de cloruros, protege contra la corrosión al zinc mediante el mecanismo de precipitación hidroxizincato de calcio  $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre los poros de la película de conversión de hidróxidos de cerio  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  y  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , obteniéndose una película pasivante con un potencial de corrosión menor  $-0.6\text{ V}$ .

# Bibliografía

- [1] A. Groysman, Corrosion for everybody, Springer Science & Business Media, 2009.
- [2] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM international, 2000.
- [3] C. Ahner, P. Maaß, P. Peißker, Handbook of hot-dip galvanization, John Wiley & Sons, 2011.
- [4] K. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, Electrochemical corrosion nomenclature (recommendations 1988), Pure and applied chemistry 61 (1) (1989) 19–22.
- [5] A. D. McNaught, A. Wilkinson, et al., Compendium of chemical terminology, Vol. 1669, Blackwell Science Oxford, 1997.
- [6] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed., Wiley Online Library, 2005.
- [7] S. Papavinasam, Techniques for corrosion monitoring, Woodhead Publishing, 2008.
- [8] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer Science & Business Media, 2010.
- [9] J. Uruchurtu, J. Ramirez-Reyes, Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica, Editorial Académica Española, 2011.
- [10] J. Llongueras, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, UNAM, Facultad de Química, 2002.

- 
- [11] H. R. Moreno, Z. D. Casanova, C. A. Mazzarri, et al., Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de A95083 en aguas del lago de maracaibo mediante diferentes técnicas electroquímicas, *Agroindustria, Sociedad y Ambiente* 1 (10) (2018) 29–40.
- [12] A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 1983.
- [13] R. Parsons, IUPAC, Electrochemical nomenclature, *Pure and Applied Chemistry* 37 (4) (1974) 499–516.
- [14] R. Parsons, et al., Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. appendix III. Electrochemical nomenclature, *Pure Appl. Chem* 37 (1974) (1974) 503–516.
- [15] J. Robbins, G. Gustavo, *Iones en solución: Introducción a la electroquímica*, Serie Oxford de Química, El Manual Moderno, 1978.
- [16] J. O. Bockris, *Modern electrochemistry 2B: Electrodeics in chemistry, engineering, biology and environmental science*, Vol. 2, Springer Science & Business Media, 1998.
- [17] R. W. Revie, *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*, John Wiley & Sons, 2008.
- [18] D. E. Talbot, J. D. Talbot, *Corrosion science and technology*, CRC press, 2007.
- [19] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / by Marcel Pourbaix ; translated from the French by James A. Franklin (except sections I, III 5, and III 6, which were originally written in English).*, 2nd Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex, 1974.
- [20] J. Ávila, J. Genescá, *Más allá de la herrumbre 1*, Fondo de cultura económica, 2013.
- [21] H. J. Flitt, D. P. Schweinsberg, A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{O}_2$  corrosion system, *Corrosion Science* 47 (9) (2005) 2125–2156.



- 
- [22] Y. Li, Y. Wang, B. An, H. Xu, Y. Liu, L. Zhang, H. Ma, W. Wang, A practical anodic and cathodic curve intersection model to understand multiple corrosion potentials of Fe-based glassy alloys in  $\text{OH}^-$  contained solutions, *PLoS One* 11 (1) (2016) e0146421.
- [23] R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith, R. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Corrosion Technology, CRC Press, 2002.
- [24] F. Mansfeld, Recording and analysis of ac impedance data for corrosion studies, *Corrosion* 37 (5) (1981) 301–307.
- [25] J. O. Bockris, A. K. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [26] S. Taylor, E. Gileadi, Physical interpretation of the warburg impedance, *Corrosion* 51 (09) (1995).
- [27] M. Ipohorski, P. Bozzano, Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales, *Ciencia e investigación* 63 (3) (2013) 43–53.
- [28] G. González Mancera, M. E. Noguez Amaya, *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos*, Universidad Nacional Autónoma de México, 2006.
- [29] J. Gnoinski, K. Sole, The influence and benefits of an upstream solvent-extraction circuit on the electrowinning of zinc in sulfate media: The skorpion zinc process, *Hydrometallurgy 2008: Proceedings of the 6th International Symposium (2008)* 600–607.
- [30] X. G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc*, Springer Science & Business Media, 1996.
- [31] S. Shibli, B. Meena, R. Remya, A review on recent approaches in the field of hot-dip zinc galvanizing process, *Surface and Coatings Technology* 262 (2015) 210–215.
- [32] E. Onofre-Bustamante, A. Olvera, A. Barba, F. Rodríguez, M. Carboneras, M. Álvarez, M. García-Alonso, M. Escudero, Optimización del tratamiento de fosfatado como método de protección frente a la corrosión, *Revista de metalurgia* 46 (4) (2010) 360–369.

- 
- [33] G. McAdam, B. Hinton, A. Butler, The role of anion in the inhibition of corrosion on al alloy with cerium salts, 15th Int. Corros. Cong., held September 23 (2002).
- [34] K. C. Hernández, Optimización de películas de alúmina con tratamientos superficiales de cerio, Ph.D. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México (2012).
- [35] J. O. Stoffer, T. J. O'keefe, M. O'keefe, E. L. Morris, S. Hayes, P. Yu, A. Williams, B. F. R. Vasquez, X. Lin, Cerium-based spontaneous coating process for corrosion protection of aluminum alloys, -US Patent 7,048,807 (2006).
- [36] B. Hinton, L. Wilson, The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride, *Corrosion Science* 29 (8) (1989) 967–985.
- [37] B. Hinton, Corrosion inhibition with rare earth metal salts, *Journal of Alloys and Compounds* 180 (1-2) (1992) 15–25.
- [38] E. O. Bustamante, Evaluación de tratamiento de conversión química alternativos (ecológicos) en acero AISI 1010, Ph.D. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México (2008).
- [39] M. Arenas, J. De Damborenea, Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel, *Electrochimica Acta* 48 (24) (2003) 3693–3698.
- [40] M. Arenas, J. De Damborenea, Surface characterisation of cerium layers on galvanised steel, *Surface and Coatings Technology* 187 (2-3) (2004) 320–325.
- [41] K. Aramaki, The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 m NaCl, *Corrosion Science* 43 (8) (2001) 1573–1588.
- [42] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, The phase stability of cerium species in aqueous systems: I. E-pH diagram for the system, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (12) (2002) C623.
- [43] J. O. Stoffer, T. J. O'Keefe, X. Lin, E. L. Morris, P. Yu, S. P. Sitaram, Electrodeposition of cerium-based coatings for corrosion protection of aluminum alloys, -US Patent 5,932,083 (1999).

- 
- [44] B.-l. Lin, J.-t. Lu, G. Kong, Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing, *Surface and Coatings Technology* 202 (9) (2008) 1831–1838.
- [45] M. Arenas, C. Casado, V. Nobel-Pujol, J. De Damborenea, Influence of the conversion coating on the corrosion of galvanized reinforcing steel, *Cement and Concrete Composites* 28 (3) (2006) 267–275.
- [46] N. G. Thompson, K. M. Lawson, D. R. Lankard, Y. P. Virmani, Effect of concrete mix components on corrosion of steel in concrete, in: *CORROSION 96*, OnePetro, 1996.
- [47] C. Andrade Perdrix, J. González, Valores del potencial de corrosión y de la resistencia de polarización de armaduras galvanizadas embebidas en hormigón, *Materiales de Construcción* 28 (172) (1978) 71–80.
- [48] L. Diaz-Ballote, L. Garfias-Mesias, Electrochemical noise analysis of galvanized steel immersed in saturated calcium hydroxide solutions, *Corrosion* 55 (8) (1999) 762–768.
- [49] A. K. Covington, R. G. Bates, R. A. Durst, Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry* 57 (3) (1985) 531–542.
- [50] S.-i. Magaino, A. Kawaguchi, A. Hirata, T. Osaka, Spectrum analysis of corrosion potential fluctuations for localized corrosion of type 304 stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society* 134 (12) (1987) 2993.
- [51] Y. Itoi, S. Take, Correspondence between electrochemical fluctuations and phenomenon for localized corrosion of less-noble metals, *ECS Transactions* 16 (05 2009).
- [52] D. Nakhaie, M. Zakeri, M. Naghizadeh, M. H. Moayed, Effect of thiosulfate on pitting corrosion of 316SS: II. Metastable pitting and transition to stability, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) C121–C127.
- [53] T. Bellezze, M. Malavolta, A. Quaranta, N. Ruffini, G. Roventi, Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars, *Cement and Concrete Composites* 28 (3) (2006) 246–255.

- 
- [54] H. Asgari, M. Toroghinejad, M. Golozar, On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings, *Applied Surface Science* 253 (16) (2007) 6769–6777.
- [55] Z. Tan, C. Hansson, Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete, *Corrosion Science* 50 (9) (2008) 2512–2522.
- [56] A. Marder, The metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in materials science* 45 (3) (2000) 191–271.
- [57] H. Zheng, J.-G. Dai, C. S. Poon, W. Li, Influence of calcium ion in concrete pore solution on the passivation of galvanized steel bars, *Cement and Concrete Research* 108 (2018) 46–58.
- [58] D. Dobias, P. Pokorny, R. Pernicova, Evaluation of resistance of intermetallic Fe-Zn coating in the model environment as concrete pore solution, *Procedia Engineering* 172 (2017) 226–231.
- [59] F. Tittarelli, T. Bellezze, Investigation of the major reduction reaction occurring during the passivation of galvanized steel rebars, *Corrosion Science* 52 (3) (2010) 978–983.
- [60] R. Ghosh, D. Singh, Kinetics, mechanism and characterisation of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution, *Surface and Coatings Technology* 201 (16-17) (2007) 7346–7359.
- [61] K. Videm, 2 - Corrosion and electrochemistry of zinc in alkaline solutions and in cement mortar, in: M. Raupach (Ed.), *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, European Federation of Corrosion (EFC) Series, Woodhead Publishing, 2007, pp. 10–26.
- [62] S. Yeomans, *Galvanized steel reinforcement in concrete*, Elsevier, 2004.
- [63] A. Macías, C. Andrade, The behaviour of galvanized steel in chloride-containing alkaline solutions-I. The influence of the cation, *Corrosion science* 30 (4-5) (1990) 393–407.
- [64] A. Macías, C. Andrade, Corrosion of galvanized steel in dilute  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions (pH 11.1–12.6), *British Corrosion Journal* 22 (3) (1987) 162–171.

- 
- [65] A. Macías, e. C. Andrade, Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 1: Electrochemical results, *British Corrosion Journal* 22 (2) (1987) 113–118.
- [66] S. Thomas, N. Birbilis, M. Venkatraman, I. Cole, Corrosion of zinc as a function of pH, *Corrosion, The Journal of Science and Engineering* 68 (1) (2012) 015009–1.
- [67] A. Wilson, J. Nicholson, H. Prosser, *Surface Coatings—2, Surface Coatings*, Springer Netherlands, 1987.
- [68] A. Macías, C. Andrade, Corrosion rate of galvanized steel immersed in saturated solutions of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the pH range 12–13.8, *British Corrosion Journal* 18 (2) (1983) 82–87.
- [69] C. Chao, L. Lin, D. Macdonald, A point defect model for anodic passive films: I. Film growth kinetics, *Journal of the Electrochemical Society* 128 (6) (1981) 1187.
- [70] D. D. Macdonald, The point defect model for the passive state, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (12) (1992) 3434.
- [71] P. Lorbeer, W. Lorenz, A critical consideration of the flade potential, *Corrosion Science* 21 (1) (1981) 79–86.
- [72] H. Zheng, J.-G. Dai, W. Li, C. S. Poon, Influence of chloride ion on depassivation of passive film on galvanized steel bars in concrete pore solution, *Construction and Building Materials* 166 (2018) 572–580.
- [73] J. Román, R. Vera, M. Bagnara, A. M. Carvajal, W. Aperador, Effect of chloride ions on the corrosion of galvanized steel embedded in concrete prepared with cements of different composition, *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2) (2014) 580–592.
- [74] S.-I. Pyun, J.-S. Bae, S.-Y. Park, J.-S. Kim, Z.-H. Lee, The anodic behaviour of hot-galvanized zinc layer in alkaline solution, *Corrosion science* 36 (5) (1994) 827–835.
- [75] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, 2017.

- 
- [76] J. Scully, D. Silverman, M. Kendig, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, ASTM, 1993.
- [77] M. Bockelmann, M. Becker, L. Reining, U. Kunz, T. Turek, Passivation of zinc anodes in alkaline electrolyte: Part I. Determination of the starting point of passive film formation, *Journal of The Electrochemical Society* 165 (13) (2018) A3048.
- [78] M. Bockelmann, L. Reining, U. Kunz, T. Turek, Electrochemical characterization and mathematical modeling of zinc passivation in alkaline solutions: A review, *Electrochimica Acta* 237 (2017) 276–298.
- [79] M. Blanco, C. Andrade, A. Macías, SEM study of the corrosion products of galvanized reinforcements immersed in solutions in the pH range 12.6 to 13.6, *British Corrosion Journal* 19 (1) (1984) 41–48.
- [80] S. Jegannathan, T. S. Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Formation of zinc–zinc phosphate composite coatings by cathodic electrochemical treatment, *Surface and Coatings Technology* 200 (12-13) (2006) 4117–4126.
- [81] S. J. Bullard, B. S. Covino, G. R. Holcomb, S. D. Cramer, G. E. McGill, Bond strength of thermal-sprayed zinc on concrete during early electrochemical aging, *NACE - Conference Corrosion/97* (No. 232) (1997).
- [82] S. Cousy, N. Gorodylova, L. Svoboda, J. Zelenka, Influence of synthesis conditions over simonkolleite/ZnO precipitation, *Chemical Papers* 71 (12) (2017) 2325–2334.
- [83] F. Belaid, G. Arliguie, R. Francois, Corrosion products of galvanized rebars embedded in chloride-contaminated concrete, *Corrosion* 56 (9) (2000) 960–965.
- [84] A. Hegyi, C. Dico, H. Constantinescu, C. Baeră, Influence of hot-dip galvanizing of reinforcement on the kinetics and thermodynamics of corrosion process in concrete, *Procedia Engineering* 181 (2017) 226–233.
- [85] P. Pokorný, P. Tej, M. Kouřil, Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete—a review, *Construction and Building Materials* 132 (2017) 271–289.

- [86] P. Pokorný, M. Kouřil, V. Kučera, Kinetics of zinc corrosion in concrete as a function of water and oxygen availability, *Materials* 12 (17) (2019) 2786.
- [87] M. Mokaddem, P. Volovitch, K. Ogle, The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel, *Electrochimica Acta* 55 (27) (2010) 7867–7875.
- [88] R. Powers, M. Breiter, The anodic dissolution and passivation of zinc in concentrated potassium hydroxide solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 116 (6) (1969) 719.