

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO
GALVANIZADO, EN UN AMBIENTE QUE CONTIENE CLORUROS Y
SULFATOS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**DEISY CAROLINA SIERRA FAJARDO
LEIDY MAYERLY QUINTERO ASCANIO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO
GALVANIZADO, EN UN AMBIENTE QUE CONTIENE CLORUROS Y
SULFATOS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**DEISY CAROLINA SIERRA FAJARDO
LEIDY MAYERLY QUINTERO ASCANIO**

**Tesis de grado, presentada como requisito para optar el título de Ingeniero
Metalúrgico**

**Director
Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

“Une el potencial de tu vida con el poder de Dios, entonces serás quién debes ser.”

Braulio Pérez Marcio.

A Dios quien ha sido el complemento de mi vida, quien ha guiado mis pasos y me ha levantado cada vez que he caído. Quien sin él nada de lo que ha sido hecho existiría.

A mis padres y hermana, los cuales amo y me han brindado su fortaleza en este camino que hoy culmina.

A mis queridos amigos, Daniel, Fabito, Yasmin, Yehimy, Felipe, Leidy, gracias por su apoyo incondicional.

Deisy Carolina Sierra Fajardo

DEDICATORIA

“El trabajo vale por la perfección como se hace. Esfuérzate para que tu trabajo sea perfecto y conocerás el halago del éxito. No olvides que el trabajo ennoblece a pesar de la fatiga que provoca.”

Braulio Pérez Marcio.

A Dios quien, ha dispuesto en mi vida las herramientas necesarias para alcanzar las metas que me he propuesto.

A mi padre, quien ha estado a mi lado toda mi vida y a quien quiero.

A mi primo Ithon Wilver Guerrero, por mostrarme que la academia es una herramienta en la formación integral de una persona, y por haberme acompañado durante todo este proceso.

A la ingeniera Katherine Pino, quien me ayudo, y me ánimo a seguir adelante cuando las cosas no salían bien y a quien quiero y admiro mucho.

Leidy Mayerly Quintero Ascario

AGRADECIMIENTOS

A Dios, quién mueve el universo, quien nos ha guiado en este camino, para alcanzar un propósito hecho por él mismo.

A nuestro director el Dr. Dario Yesid Ballesteros, por su asesoría durante la realización de este trabajo.

A los profesores Custodio Vásquez, y Ángel Meléndez por su disposición en la solución de inquietudes que se presentaron.

*Deisy Carolina Sierra Fajardo
Leidy Mayerly Quintero Ascanio*

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1 Antecedentes históricos del proyecto	20
2.2 GENERALIDADES	21
3. METODOLOGÍA	25
3.1 Diseño experimental	26
3.2 Adquisición de los reactivos y de la lámina de estudio.....	28
3.3 Preparación de las probetas	28
3.4 Caracterización superficial del galvanizado	29
3.5 Adecuación del montaje: elevador SCAM.....	30
3.6 Realización de las pruebas.....	31
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	33
4.1 Análisis superficial del acero galvanizado.....	34
4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	40
4.3 Cálculo de las velocidades de corrosión	45
4.4 Voltamperometría Cíclica	46
4.5 Análisis estadístico	50
5. CONCLUSIONES	54

6. RECOMENDACIONES.....	55
7. BIBLIOGRAFÍA.....	56
8. ANEXOS.....	59

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de la metodología	25
Figura 2. Probeta de trabajo	29
Figura 3. “Elevador SCAM”. Probetas de acero galvanizado sumergidas por 12 horas en la solución salina.....	30
Figura 4. a) Celda de Faraday. b) Montaje de la celda para las pruebas electroquímicas	31
Figura 5. Técnicas electroquímicas y sus condiciones de trabajo	32
Figura 6. a) Micrografía de la probeta en estado de entrega sin aumento, b) micrografía a 10x y 50x tomada de un microscopio óptico, c) micrografía tomada de SEM a 100x de la zona de estudio para el análisis elemental, d) difractograma del EDS.	35
Figura 7. Micrografía para la solución 5 (15 días) [0,42M Cl ⁻ y 0,18M SO ₄ ⁻²], a) Micrografía tomada con FE-SEM, sin aumento y a 10x. b) Micrografía tomada con SEM a 100x y 500x.....	36
Figura 8. Micrografía para la solución 2 (30 días) [0,64M Cl ⁻ y 0,09M SO ₄ ⁻²]. a) Micrografía tomada con FE-SEM, sin aumento y a 10x. b) Micrografía tomada con SEM a 100x y 500x.	37
Figura 9. Micrografía de la zona de estudio para el análisis del DRX de la probeta sumergida en la solución 5 (15 días) [0,42M Cl ⁻ y 0,18M SO ₄ ⁻²], a) imagen sin aumento, b) micrografía a 50x, c) difractograma de EDS para esta misma superficie.	38
Figura 10. Micrografía de la zona de estudio para el análisis del DRX de la probeta sumergida en la solución 5 (15 días) [0,42M Cl ⁻ y 0,18M SO ₄ ⁻²], a) imagen sin aumento, b) micrografía a 50x, c) difractograma de EDS para esta misma superficie.	39
Figura 11. Diagrama de Bode para la solución 2 [0,64M Cl ⁻ y 0,09M SO ₄ ⁻²] a 0 y 30 días de tiempo de inmersión.	40

Figura 12. Diagrama de Nyquist para la solución 2 [0,64M Cl ⁻ y 0,09M SO ₄ ⁻²] a diferentes tiempos de inmersión.	41
Figura 13. Circuito equivalente para las soluciones a 0 días.....	42
Figura 14. Curva Potenciodinámica para la solución 5	43
Figura 15. Curva de Resistencia a la Polarización Lineal para la solución 5 [0,42M Cl ⁻ y 0,18M SO ₄ ⁻²].	43
Figura 16. Curva Potenciodinámica de la solución 2.....	44
Figura 17. Voltamperograma del acero galvanizado, en la solución 5 (0 días) [0,42M Cl ⁻ y 0,18M SO ₄ ⁻²].	47
Figura 18. Voltamperograma para la solución 5 [0,42M Cl ⁻ y 0,18M SO ₄ ⁻²]......	49
Figura 19. Voltamperograma para la solución 2 [0,64M Cl ⁻ y 0,09M SO ₄ ⁻²]. Las flechas indican la dirección de barrido.	50
Figura 20. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión por RPL.	51
Figura 21. Diagrama de efectos principales.	53
Figura 22. Diagrama de interacciones.	53
Figura A. Difractograma para la solución 5 (15 días).	60
Figura B. Difractograma para la solución 2 (30 días).	61
Figura C. Circuito equivalente simulado para un tiempo de inmersión a 0 días. ..	62
Figura D. Circuito equivalente para las soluciones en los tiempos de inmersión 15 y 30 días.	63

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables utilizadas. Concentraciones de cloruros y sulfatos [g/400mL].	26
Tabla 2. Soluciones a utilizar.	26
Tabla 3. Modelo estadístico de las pruebas electroquímicas	27
Tabla 4. Diseño de experimentos	28
Tabla 5. Especificación de la lámina de estudio.....	29
Tabla 6. Fases cristalinas presentes a 15 días.	33
Tabla 7. Fases cristalinas presentes a 30 días de exposición.....	34
Tabla 8. Datos obtenidos de la Técnica Resistencia a la Polarización	46
Tabla 9. Valores de los sobrepotenciales para el inicio de cada uno de los procesos.....	48
Tabla 10. Análisis de varianza del diseño estadístico	51
Tabla 11. Porcentajes de error del diseño estadístico.....	52
Tabla A. Condiciones para la realización del difractografía.....	59
Tabla B. Valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas de las soluciones.....	64

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Resultados de la difracción de rayos X para el producto precipitado.	59
Anexo B. Circuitos equivalentes simulados.	62
Anexo C. Valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas.....	64

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA CORROSION DE UN ACERO GALVANIZADO, EN UN AMBIENTE QUE CONTIENE CLORUROS Y SULFATOS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.*

AUTORES: SIERRA FAJARDO, Deisy Carolina y QUINTERO ASCANIO, Leidy Mayerly.

PALABRAS CLAVES: Acero Galvanizado, Corrosión Atmosférica, Cloruro, Sulfato, Pruebas Electroquímicas.**

En este proyecto de investigación se realizó el estudio del comportamiento del acero galvanizado frente a la corrosión atmosférica, en un ambiente que contiene iones cloruros y sulfatos. Con el fin de alcanzar el objetivo, se hizo el estudio del comportamiento de la corrosión a láminas de acero galvanizado de 3 x 3 cm, con un espesor de recubrimiento de Zn de 0.038 mm, en soluciones de inmersión que contenían diferentes concentraciones de NaCl y Na₂SO₄, las láminas fueron sumergidas cada 12 horas, utilizando el elevador "SCAM" (Diseñado por los autores), y lograr simular una corrosión atmosférica y de esta manera las laminas estuvieran siempre interactuando con el medio corrosivo. El deterioro del galvanizado fue evaluado mediante técnicas electroquímicas: como Espectroscopía de impedancia electroquímica, Resistencia a la polarización lineal, Resistencia Potenciodinámica, y Voltamperometría cíclica. Por otra parte, La morfología del ataque se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición de los productos de corrosión se determinaron por difracción de rayos-X (DRX). Los resultados después de 30 días mostraron que el potencial de corrosión del galvanizado aumentó en el tiempo, lo que corrobora la formación de productos pasivos sobre la superficie del galvanizado; y la velocidad de corrosión también aumento, originando finalmente corrosión por picado, en cambio para los primeros días de exposición se tuvo una corrosión generalizada como consecuencia de productos de naturaleza pasiva, porosos y de color blanco. Se realizó un análisis estadístico, que permitió conocer las variables del proceso de corrosión que mayor influencia tenían (Diagrama de Pareto), dando como resultado que el tiempo y la concentración de sulfatos, son los que influyen en mayor magnitud y de manera directamente proporcional a la velocidad de corrosión, seguido por la concentración de cloruros.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, grupo de investigación en corrosión. Director PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF BEHAVIOR CORROSIVE ON A GALVANIZED STEEL, ENVIRONMENT CONTAINING CHLORIDE AND SULFATE BY TECHNIQUES ELECTROCHEMICAL *

AUTHORS: SIERRA FAJARDO, Deisy Carolina y QUINTERO ASCANIO, Leidy Mayerly.**

KEY WORDS: Galvanized Steel, Atmospheric Corrosion, Chlorides, Sulfates, Techniques Electrochemical.

In this research project was carried out to study the behavior of galvanized steel against atmospheric corrosion in an environment containing chloride and sulfate ions. Behavior of galvanized steel sheets 3x3 cm, coating with a thickness of Zn 0.038 mm, immersion in solutions containing different concentrations of NaCl y Na₂SO₄, the sheets were immersed every 12 hours, using the lifting "SCAM" (designed by the authors), and simulate obtain atmospheric corrosion and thus the sheets were always interacting with the corrosive environment. Galvanized deterioration was evaluated by electrochemical techniques: as Electrochemical impedance spectroscopy, Linear polarization resistance, Resistance potentiodynamic, Cyclic voltammetry. Moreover, attack morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and the composition corrosion products were determined by x-ray diffraction. The results after 30 days showed that the corrosion potential increased time, which corroborates the formation of passive products on the surface; and the corrosion rate also increased, eventually causing pitting corrosion. in contrast to the early days of exposure had a generalized corrosion products resulting from passive nature, porous and white. Statistical analysis was performed, which allowed to know the corrosion process variables that had the greatest influence (Pareto diagram), resulting in time and concentration of sulphates, influencing are larger and directly proportional to the corrosion rate, followed by the concentration of chlorides.

* Research work.

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering. Group of corrosion research. Director: PhD Dario Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

El galvanizado es un recubrimiento ampliamente usado en la industria, se sabe que el zinc es un metal con un comportamiento más activo que el hierro, pese a lo anterior la vida media del recubrimiento es mayor comparada con la del acero desnudo, debido a la formación de una película de óxido sobre su superficie, que le brinda protección. Sin embargo, el acero galvanizado expuesto a ambientes atmosféricos tropicales, es afectado por la acción de agentes contaminantes presentes en la atmosfera marina (iones de sulfatos y cloruros), así como por la humedad relativa, temperatura y tiempo de exposición al ambiente, lo que con lleva a un cambio en la composición de la capa protectora, y por lo tanto una disminución en su resistencia a la corrosión.

Las empresas productoras de láminas de acero galvanizado se enfrentan a este problema de corrosión, debido a que es inevitable el contacto de los agentes corrosivos y la humedad al momento de almacenarlas, donde a pesar de los periodos cortos de tiempo de humectación sobre la lámina, es suficiente para generar focos de inicios de corrosión, antes de enviarlas a los respectivos puntos de despacho. De esta manera, en estos cortos periodos de permanencia del electrolito sobre la lámina, se puede iniciar corrosión atmosférica. Por lo que es necesario, hacer un estudio del comportamiento del acero galvanizado frente a la corrosión atmosférica mediante técnicas electroquímicas establecidas, bajo el conocimiento de las condiciones ambientales.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- ✓ Estudiar el comportamiento de la corrosión de una lámina de acero galvanizado expuesta a ambientes que contienen cloruros y sulfatos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Evaluar las velocidades de corrosión que se presentan en una lámina de acero galvanizado cuando es expuesta a un ambiente que contiene cloruros y sulfatos mediante técnicas electroquímicas como: espectroscopía de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal, y polarización potenciodinámica.
- ✓ Determinar el tipo de daño superficial sobre las láminas de acero galvanizado por medio de microscopía semi-confocal óptica y FESEM.
- ✓ Proponer los circuitos equivalentes del proceso mediante la técnica de espectroscopia de Impedancia electrónica y el software Z-view.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes históricos del proyecto

En 1986 Granesse y Rosales realizaron estudios y se dieron cuenta que el cinc, un metal más activo que el hierro, daba lugar a la formación de un par galvánico con el acero, disminuyendo así su velocidad de deterioro. Este cinc se deposita como una capa superficial compacta y de buena adherencia sobre el hierro constituida por sus productos de corrosión (Zhu et al., 2000) [1].

Sin embargo, Townsend et al., en 1999 y, Costa y Vilarrasca, en 1993 detectaron que el poder protector del cinc dependía de numerosos factores, entre los cuales se tiene, los contenidos de contaminantes atmosféricos (SO_2 , Cl^- , NO_x y O_3), y las precipitaciones pluviales que desplazan el equilibrio de las reacciones y proveen el electrolito necesario para que se den las reacciones electroquímicas (Chung et al., 1999; Vázquez y De Damborenea, en 1992) [2].

Años más tarde Yadav et al., en 2004 determinaron que la presencia de cloruros en ambiente marino, la dirección predominante e intensidad del viento y el número de ciclos de mojado y secado, modifican la composición de los productos de corrosión formados de cinc en este ambiente, aumentando su solubilidad y por ende la velocidad de corrosión [3]. Además, A.P. Yadav et al., en 2004, monitoreó por medio de la técnica de impedancia electroquímica, el comportamiento del acero galvanizado en condiciones cíclicas para periodos seco-húmedos durante 336 horas sometido por inmersión en una solución de 0,5 M de NaCl y detectó que la corrosión se aceleraba para los ciclos de mojado-seco en la primera etapa, se hizo más lenta cuando el periodo húmedo era más corto y aumentaba cuando el periodo húmedo se hacía mayor [4].

Atentos a este inconveniente entre 2004 y 2005 R.M. Vera y F.J. Cañas compararon el comportamiento electroquímico del recubrimiento de probetas de acero galvanizado de 3 mm de espesor que tenía una capa de cinc normalizada de 44.14 μm , con un acero galvanizado Duplex en un electrolito de solución NaCl 0.1 M, y se determinó que el acero galvanizado actuaba como un material activo en estas condiciones permitiéndose la disolución de la capa protectora de cinc, situación que no ocurrió con el acero galvanizado que estaba pintado ejerciendo una resistencia adecuada a la corrosión durante los 46 días de prueba [5].

Pero, para poder ofrecer una mejor salida a la caída de la resistencia del galvanizado bajo estos iones y demás, se requiere realizar un estudio electroquímico detallado de cómo el material reacciona y por qué se vuelve más activo en presencia de estos iones. Es así como C. A. Arias Maldonado, 2011 resaltó que las láminas de acero galvanizado expuestas en soluciones o vapores estancados de cloruros y sulfatos son muy susceptibles, y presentan un alto grado de corrosión aún para tiempos de exposición cortos. [6]

Con el fin de continuar con los estudios realizados y mencionados anteriormente, en este proyecto de grado se realizó un estudio de la velocidad de corrosión del cinc en ambientes que contienen cloruros y sulfatos, en un proceso de inmersión-emersión.

2.2 GENERALIDADES

2.2.1 Acero galvanizado.

El acero galvanizado es aquel que se obtiene luego de un proceso de recubrimiento de zinc sobre el acero. Este recubrimiento de zinc da mediante la galvanización en caliente, también llamada galvanización por inmersión o

galvanización al fuego. El proceso consiste en hacer una inmersión de la pieza en un baño de zinc fundido, a una temperatura aproximada de 450 °C.

El acero galvanizado se caracteriza por tener una buena resistencia a la corrosión, ya que la película de zinc es compacta y tiene una buena adherencia sobre el hierro, por otro lado, debido a que el zinc es un metal más activo que el hierro, forma un par galvánico con él, disminuyendo su velocidad de disolución [7].

2.2.2 Naturaleza de los productos de corrosión formados.

Las posibilidades termodinámicas de reacción entre el zinc y la atmósfera con sus distintos componentes pueden estudiarse mediante el diagrama potencial-pH, donde se encuentran las regiones de estabilidad de distintas especies de zinc.

Los productos de corrosión del zinc encontrados después de la exposición atmosférica son: óxido de zinc (ZnO), hidróxido de zinc ($\epsilon - Zn(OH)_2$), ($\beta - Zn(OH)_2$) carbonatos básicos de zinc ($ZnOH(CO_3)_{0.5}$), ($ZnOH_{1.2}(CO_3)_{0.4}$), ($ZnOH_{1.5}(CO_3)_{0.25}$), y carbonato de zinc. [8]

2.2.3 Mecanismo de corrosión en el acero galvanizado.

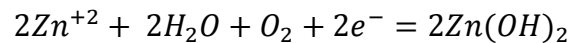
El producto inicial de la corrosión de zinc en el aire es la formación de óxido de zinc (ZnO), que se caracteriza por ser una película muy dura. Este óxido al reaccionar con la humedad del aire, forma el hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) como segundo producto de corrosión. Posteriormente, éste reacciona con el CO_2 de la atmósfera para formar un carbonato básico de zinc, generalmente de la forma $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Esta película de carbonato básico de zinc es altamente adherente, relativamente insoluble y es la responsable de la protección contra la corrosión en variadas condiciones atmosféricas.

Sin embargo, la presencia de sulfatos y cloruros modifican la composición de los productos de corrosión formados, aumentando su solubilidad y por tanto su velocidad de corrosión.

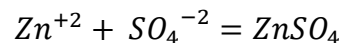
Reacciones que ocurren en la capa de zinc en presencia de iones cloruros y sulfatos:

Mecanismo anódico

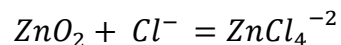
1. Ocurre la oxidación del zinc : $Zn = Zn^{+2} + 2e^{-}$
2. Se forma la primera capa compuesta de hidróxidos de zinc.



3. Esta capa $Zn(OH)_2$ se caracteriza por ser porosa, y por lo tanto permite el paso de los iones SO_4^{-2} y Cl^{-} , y continúan reaccionando, primero lo hace el ion SO_4^{-2} ya que este es más pequeño que el ion Cl^{-} .

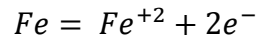


4. Esta capa $ZnSO_4$ es estable en el sistema, sin embargo al entrar en contacto con el ion Cl^{-} , éste es capaz de difundir a través de ésta capa.

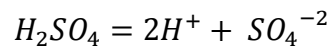
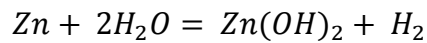
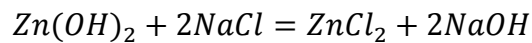
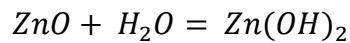
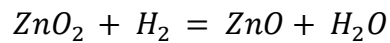
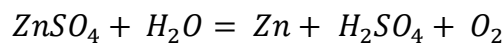


El $ZnCl_4^{-2}$ es un compuesto soluble, que se va acumulando debajo de las capas de hidróxido y sulfato de zinc, hasta romperlas y que al estar en presencia de agua

se disuelven, creando cráteres en la superficie del acero galvanizado, estos lugares son puntos en donde se desencadena la corrosión localizada, esta corrosión alcanza la interface del acero y originando la reacción anódica:



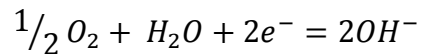
Simultáneamente, es posible que ocurran las siguientes reacciones:



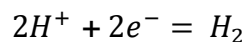
Estas reacciones proporcionan un mecanismo de corrosión autosuficiente que progresa en la medida en que entran cada uno de sus componentes.

Mecanismo catódico

En cuanto a la reacción catódica, ocurre la reducción del oxígeno disuelto

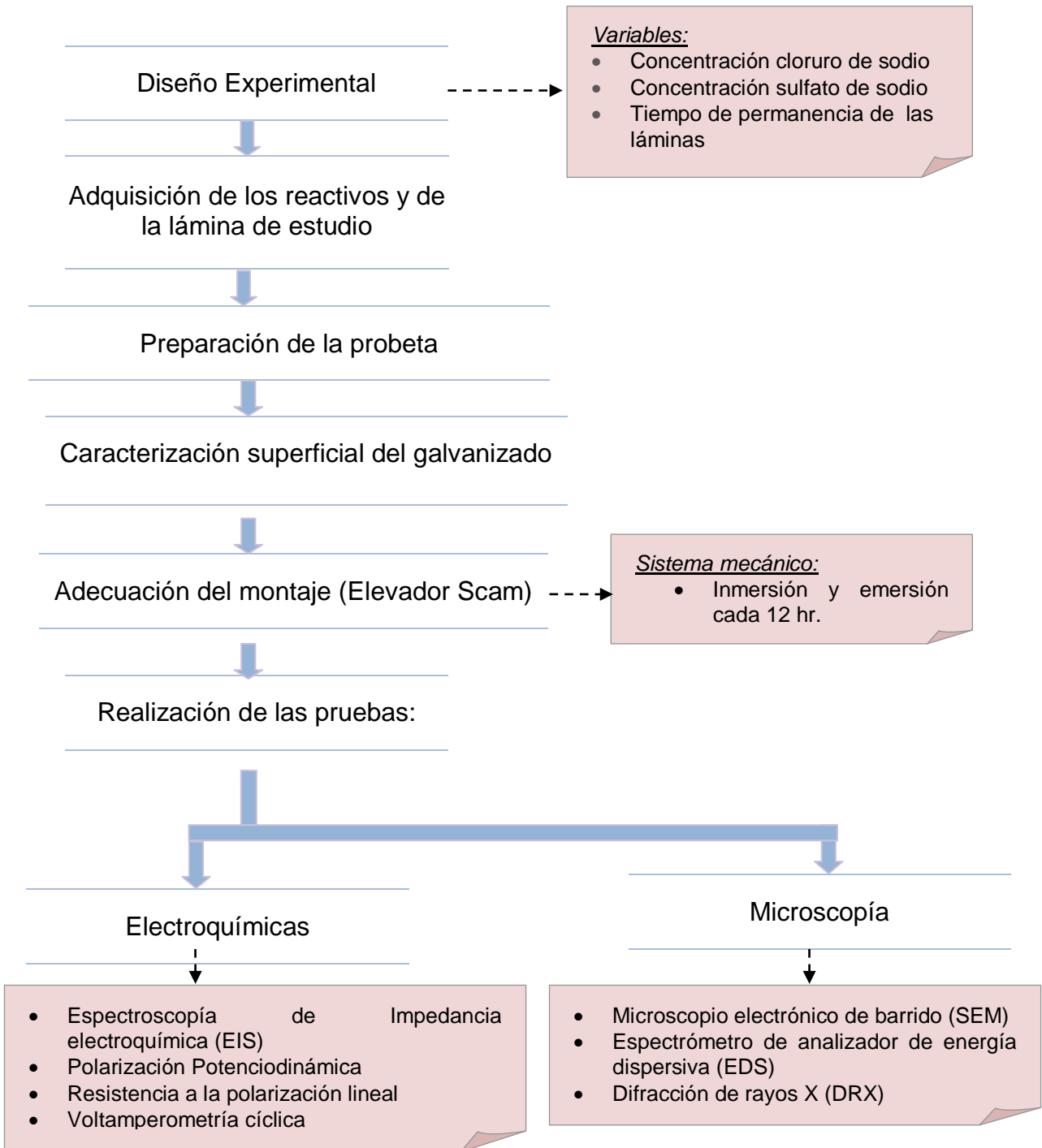


Dependiendo de las características del electrolito en contacto con la superficie del metal se da la reacción de evolución del hidrógeno. [9]



3. METODOLOGÍA

Figura 1. Esquema de la metodología



Fuente: Los autores.

3.1 Diseño experimental

Con el fin de cuantificar el número de pruebas y repeticiones necesarias, y tener cierto grado de confianza en los datos obtenidos se realizó un diseño experimental. Para ello, se tuvo en cuenta las variables que se podían manipular en este sistema: la concentración de cloruro de sodio ($NaCl$) y sulfato de sodio (Na_2SO_4), y el tiempo de permanencia de las láminas. En la tabla 1, se muestran las variables que se utilizaron para realizar el diseño de experimentos y en la tabla 2 se mencionan las concentraciones para cada una de las soluciones.

Tabla 1. Variables utilizadas. Concentraciones de cloruros y sulfatos [g/400mL].

VARIABLE	NIVEL			
	Tipo	Valores		
[Cl ⁻]	Variante	4.33	9.74	15.15
[SO ₄ ⁻²]	Variante	5.36	10.72	16.08
Tiempo (días)	Variante	0	15	30

Fuente: Los autores

Tabla 2. Soluciones a utilizar.

	Unidades	1	2	3	4	5	6	7	8
[Cl ⁻]	g/400 mL	4,33	15,15	4,33	15,15	9,74	9,74	-	-
[SO ₄ ⁻²]		5,36	5,36	16,08	16,08	10,72	-	10,72	-
[Cl ⁻]	M	0,18	0,64	0,18	0,64	0,42	0,42	-	-
[SO ₄ ⁻²]		0,09	0,09	0,28	0,28	0,18	-	0,18	-

Fuente: Los autores.

Haciendo uso de un paquete estadístico, se estableció un modelo de 2^n , donde n es el número de variables, y 2 el número de niveles, dando lugar a un modelo tipo

2³, se hicieron 2 repeticiones al centro (valor medio), así mismo se hizo una repetición a dos sistemas escogidos aleatoriamente, para un total de 12 pruebas. Se estableció que el punto mínimo sería (-1,0), y como punto máximo (1,0), lo cual correspondió a una concentración de cloruros de (4,33 g / 400mL) y de sulfatos de (5,36 g / 400 mL), para el punto mínimo, y una concentración de cloruros de (15,15 g / 400mL) y (16,08 g / 400 mL) para sulfatos, como máximo. El tiempo tuvo un máximo de 30 días y un mínimo de 0 días. La variable respuesta obtenida fue la velocidad de corrosión, ver Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Modelo estadístico de las pruebas electroquímicas

<u>Atributos del Diseño de Cribado</u>				
Clase de diseño: De Cribado				
Nombre del Diseño: Factorial		2 ³		
Nombre del archivo: vel.rpl.sfx				
Diseño Base				
Número de factores experimentales: 3				
Número de bloques: 2				
Número de respuestas: 1				
Número de corridas: 12, incluyendo 1 puntos centrales por bloque				
Grados de libertad para el error: 13				
Aleatorizar: Sí				
<i>Factores</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Unidades</i>	<i>Continuo</i>
Concentración de Cloruros	-1.0	1.0	g/ml	Sí
Concentración de Sulfatos	-1.0	1.0	g/ml	Sí
Tiempo	-1.0	1.0	Días	Sí
<i>Respuestas</i>	<i>Unidades</i>			
Velocidad de Corrosión	mpy			
Fuente: Los autores				

Tabla 4. Diseño de experimentos

Diseño de Experimentos					
	BLOCK	Conc. de Cloruros	Conc. de Sulfatos	Tiempo	Velocidad de Corrosión
		g/ml	g/ml	Días	mpy
1	1	0.0	0.0	0.0	
2	1	-1.0	1.0	1.0	
3	1	1.0	1.0	-1.0	
4	1	1.0	-1.0	1.0	
5	1	-1.0	-1.0	1.0	
6	1	-1.0	-1.0	-1.0	
7	2	1.0	-1.0	-1.0	
8	2	1.0	1.0	1.0	
9	2	-1.0	1.0	-1.0	
10	2	0.0	0.0	0.0	
11	2	-1.0	1.0	1.0	
12	2	-1.0	-1.0	1.0	

Fuente: Los autores.

3.2 Adquisición de los reactivos y de la lámina de estudio

Se adquirieron los reactivos de Na_2SO_4 y NaCl para la preparación de las soluciones de estudio. De igual manera una empresa productora de acero galvanizado suministró las láminas, objeto de estudio.

3.3 Preparación de las probetas

En esta etapa se adecuaron las probetas a un tamaño de 30*30 mm y se protegió el borde de las mismas con una cinta adhesiva Acorlad P1 para evitar la presencia de corrosión allí. Ver Figura 2.

Figura 2. Probeta de trabajo



Fuente: Los autores.

3.4 Caracterización superficial del galvanizado

Fue importante conocer el estado superficial del galvanizado antes de colocarlo en contacto con la solución en el tiempo de exposición de estudio, y de esta manera lograr determinar cuáles fueron los cambios superficiales que se dieron en el mismo. Por tal motivo, se tomaron fotografías de la micrografía a10x mediante un microscopio Olympos BX-41 y adicional a esto, se realizó un aprueba de SEM a 100x y 500x aumentos. En tabla 5 se muestran las especificaciones de la lámina de acero galvanizado de estudio.

Tabla 5. Especificación de la lámina de estudio

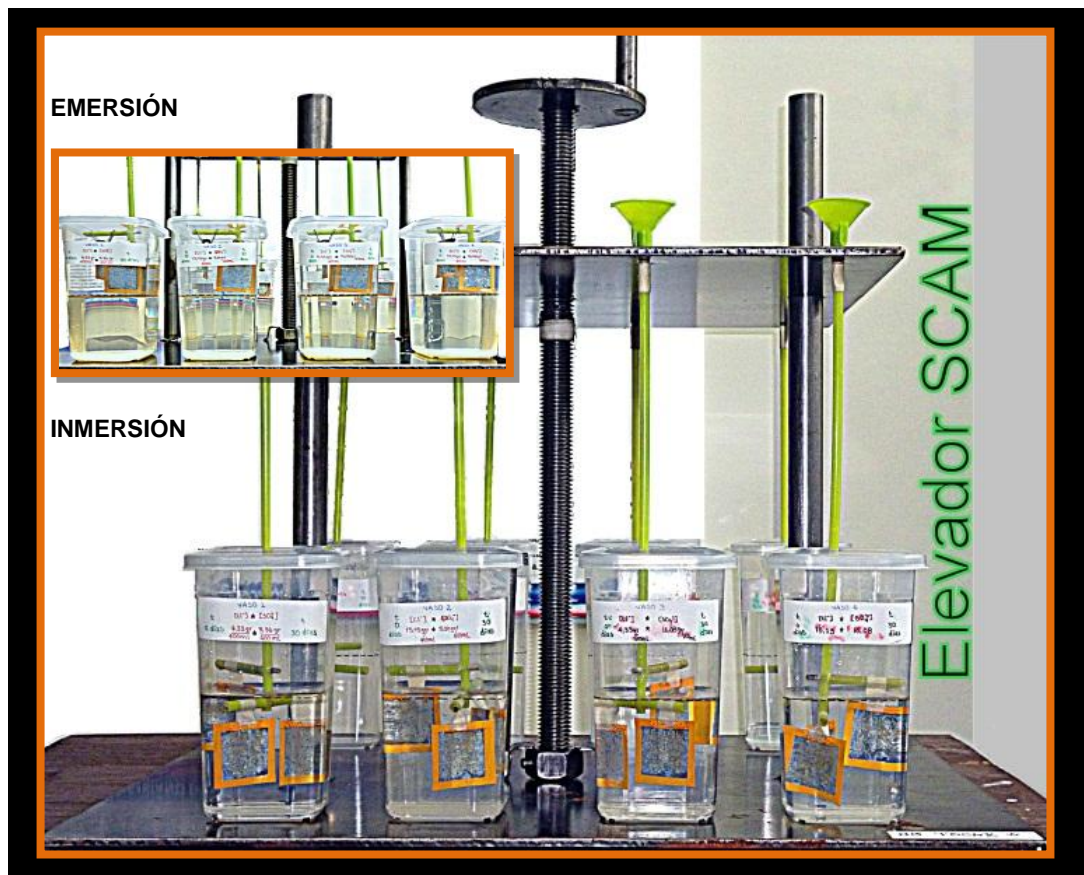
Espesor [mm]	Dimensiones [mm]	Peso del Recub. [g/m ²]	Designación del Recub.			Espesor del Recub. [mm]	Peso de la lámina galv. [Kg]
			JIS G3302	ASTM A653	NTC 4011		
3,0	1220*2440	275	Z75	G90	Z275	0,038	70,37

Fuente: Manual Técnico del Acero Galvanizado.

3.5 Adecuación del montaje: elevador SCAM

Se diseñó un elevador mecánico en el cual las probetas se pudieran emerger y sumergir de la solución cada 12 horas durante 15 y 30 días, y de esta manera permitir la presencia de corrosión atmosférica. Ver figura 3.

Figura 3. “Elevador SCAM”. Probetas de acero galvanizado sumergidas por 12 horas en la solución salina



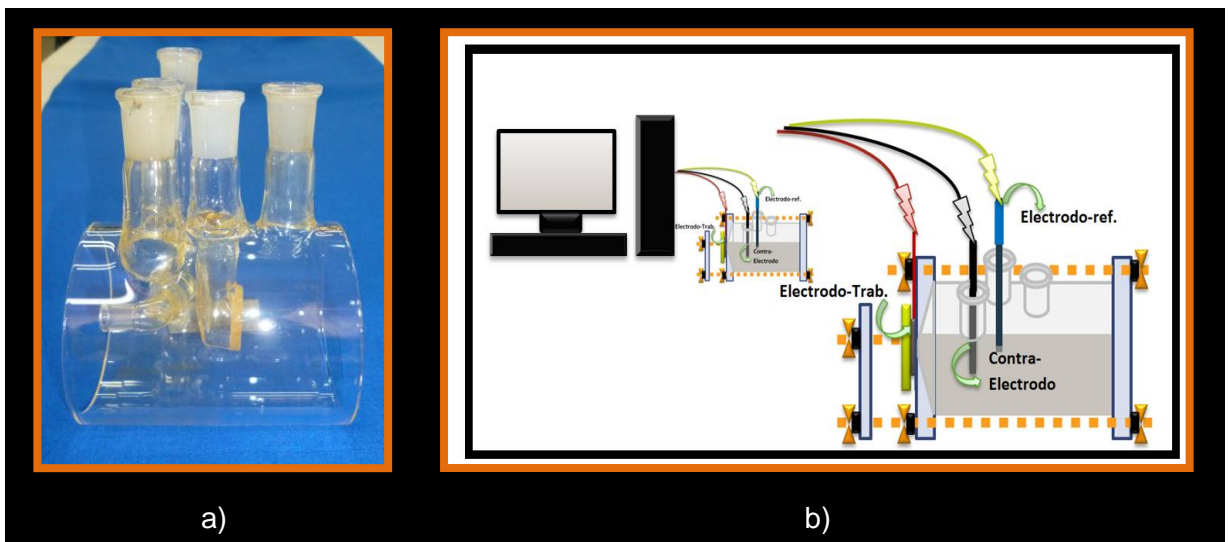
Fuente: Los autores

3.6 Realización de las pruebas

Pruebas Electroquímicas

El montaje de la celda electroquímica se elaboró bajo la norma ASTM G109 [10] y para ello se utilizó, un electrodo de referencia Plata / Cloruro de plata (Ag/ AgCl) 3,0 M, un contra electrodo de grafito, y el electrodo de trabajo fue una muestra de acero galvanizado (lámina), como se observa en la figura 4.

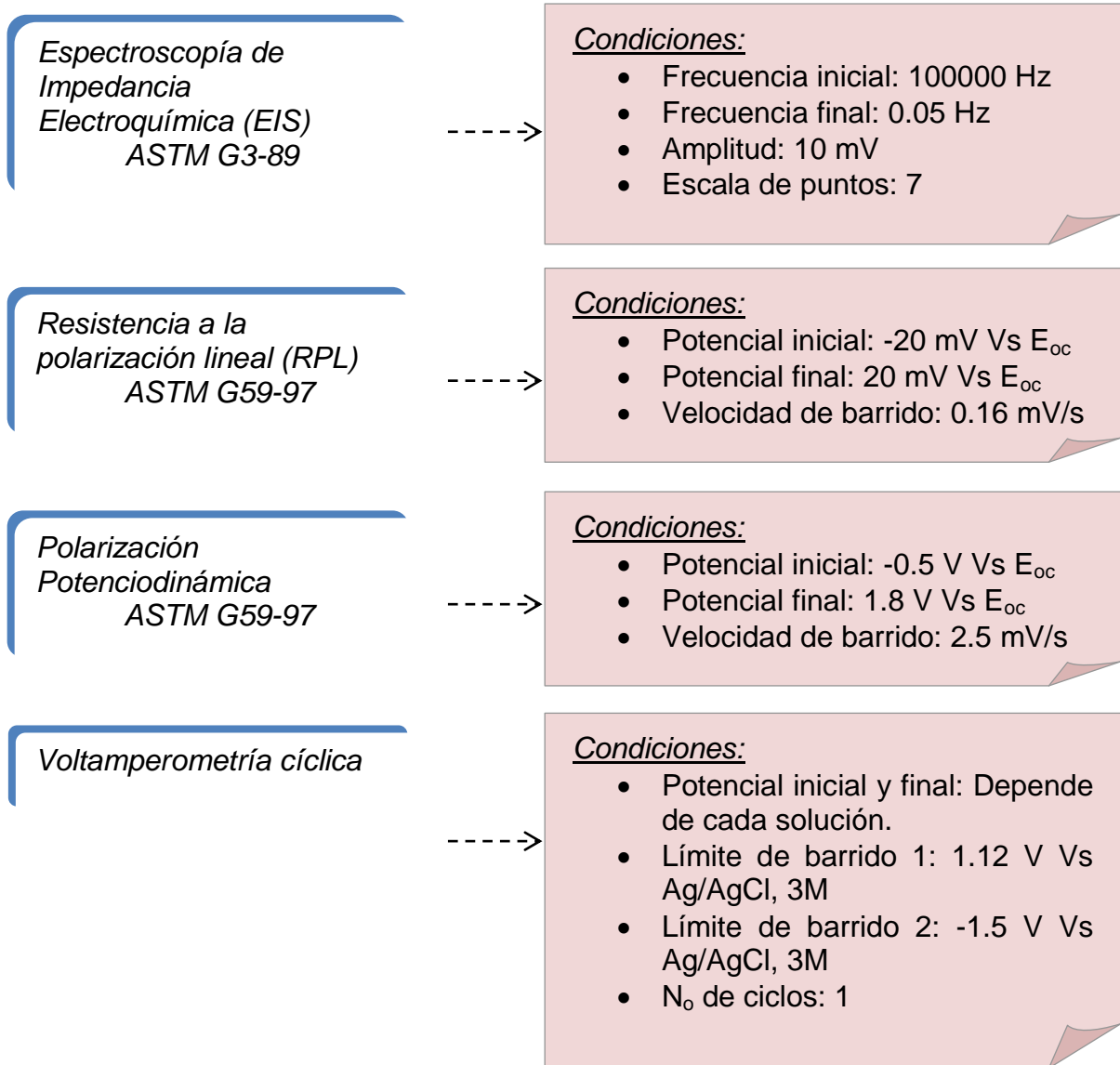
Figura 4. a) Celda de Faraday. b) Montaje de la celda para las pruebas electroquímicas



Fuente: Los autores

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato GAMRY 720 bajo las siguientes condiciones, ver figura 5.

Figura 5. Técnicas electroquímicas y sus condiciones de trabajo



Fuente: Los autores

Pruebas de Microscopía.

Con el fin de conocer el cambio superficial que se observó en las probetas al finalizar los días correspondientes a cada una de ellas, se tomaron muestras representativas de algunas soluciones y se realizaron las pruebas de microscopía, correspondientes a: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y Difracción de rayos X (DRX).

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados se realizaron con base a dos soluciones específicas: la solución 2 cuya concentración de cloruros fue mayor que la de sulfatos y finalizado en un tiempo de 30 días, y la solución 5 quien terminó su tiempo de exposición a 15 días. Para conocer los productos de corrosión que se formaron a estos tiempos de exposición en la superficie se realizó una prueba de difracción de rayos x y se obtuvieron los siguientes resultados:

Para la solución 5:

Tabla 6. Fases cristalinas presentes a 15 días.

Fase Cristalina	Nombre
$NaZn_4(SO_4)Cl(OH)_6 * 6H_2O$	Gordaita
$(Na_{0.8}Zn_{0.1})_2SO_4$	Sulfato de Sodio y Cinc
$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$	Simonkolleita
Fuente: Los autores	

Para la solución 2:

Tabla 7. Fases cristalinas presentes a 30 días de exposición.

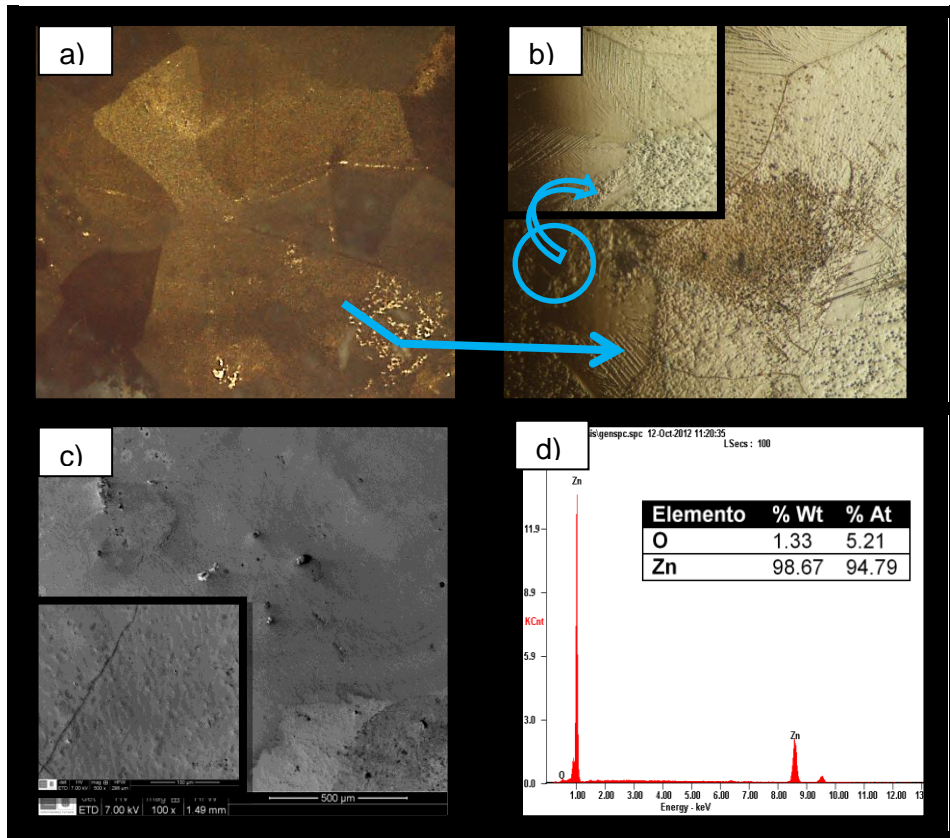
Fase Cristalina	Nombre
$NaZn_4(SO_4)Cl(OH)_6 * 6H_2O$	Gordaita
$NaCl$	Halita
$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$	Simonkolleita
$FeCl_2$	Cloruro de Hierro
$ZnSO_3 * 2.5H_2O$	Sulfito de Cinc Hidratado
Fe	Hierro
$Fe_{2.962}O_4$	Magnetita
Fuente los autores	

4.1 Análisis superficial del acero galvanizado

La figura 6a muestra que la morfología del galvanizado en su estado de entrega es homogénea cuyas orientaciones cristalográficas están determinadas por cada grano, ya que se observan zonas más oscuras que otras, debido a la difracción de la luz por el cristal.

A mayores aumentos se observan poros a través de toda la superficie (figura 6b), condición que favorece el proceso de difusión en la interfase electrolito-recubrimiento, y esto conlleva a la oxidación del galvanizado con mayor facilidad. Por otra parte, en la figura 6c y figura 6d se muestran la micrografía en el punto de estudio en el cual se realizó el análisis elemental de la misma y los resultados del difractograma, respectivamente.

Figura 6. a) Micrografía de la probeta en estado de entrega sin aumento, b) micrografía a 10x y 50x tomada de un microscopio óptico, c) micrografía tomada de SEM a 100x de la zona de estudio para el análisis elemental, d) difractograma del EDS.

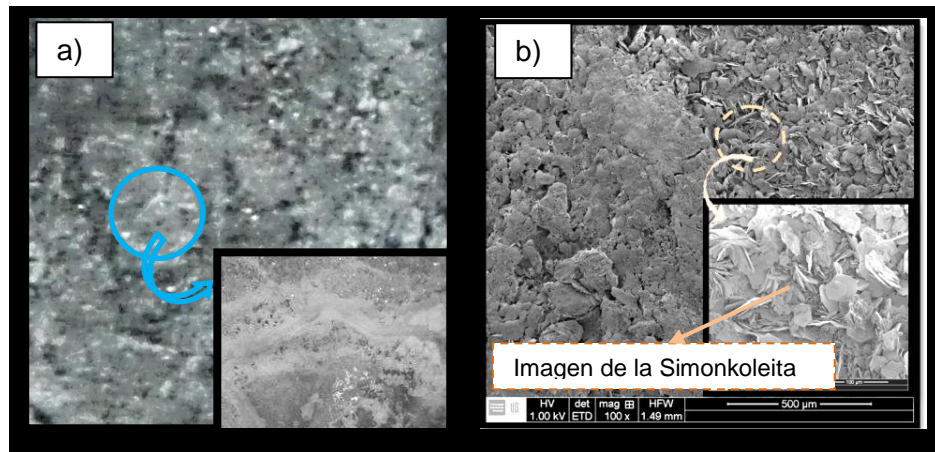


Fuente: Los autores

Al finalizar los 15 días de exposición, en la figura 7 se muestra que la morfología del recubrimiento se torna heterogénea con zonas preferenciales [10], donde la textura de la superficie presenta cristales aplanados y en desorden, debido a la formación de productos como la Simonkoleita o Clorohidróxido hidratado de zinc, quienes se caracterizan por ser de naturaleza protectora y porosa. La simonkoloita, se forma poco tiempo después de la exposición del zinc y tras la formación del hidroxicarbonato de cinc o Hidrocincita, siendo ambos productos de

color blanco [11]. Y en otras zonas se observó la presencia de cristales más pequeños cuya forma masiva y crecimiento no homogéneo (presencia de cráteres) abarca mayor área superficial. Esto conlleva a una corrosión generalizada en toda la superficie de la probeta.

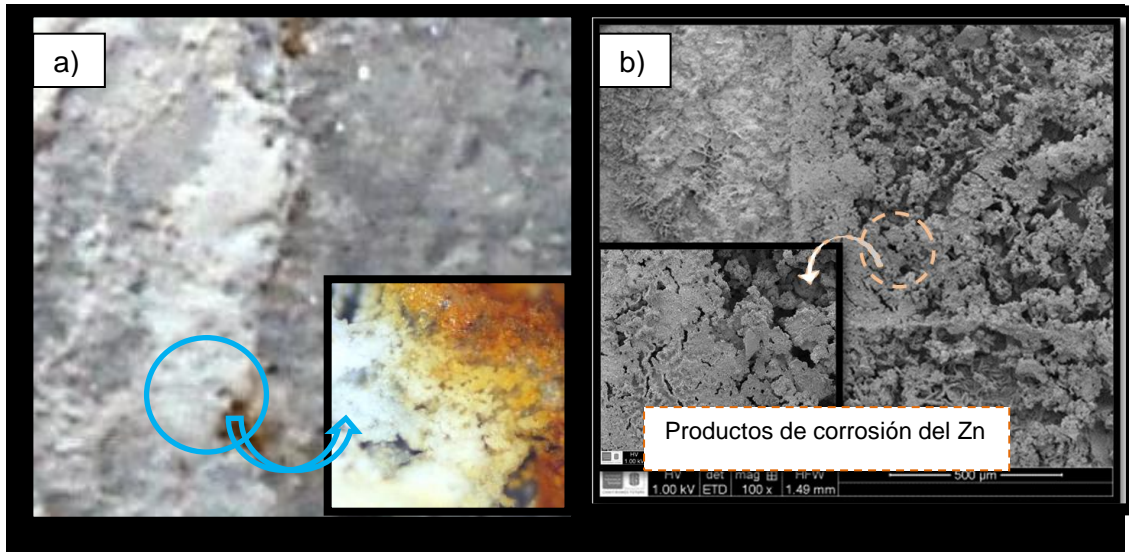
Figura 7. Micrografía para la solución 5 (15 días) [0,42M Cl⁻ y 0,18M SO₄²⁻], a) Micrografía tomada con FE-SEM, sin aumento y a 10x. b) Micrografía tomada con SEM a 100x y 500x.



Fuente: Los autores

Así mismo, en la figura 8 se observa que para la solución 2 a 30 días, los cristales aplanados desaparecieron, como consecuencia, el producto masivo creció dando lugar a la formación de pequeñas islas. Situación asociada al proceso continuo de oxidación por parte de los productos ya formados y al intercambio de iones carbonato por iones cloruro para la formación de sales solubles. Esto conlleva a un daño localizado y finalmente al picado de la probeta. Por tal razón, encontramos compuestos como cloruro de hierro ($FeCl_2$), que indican que el proceso de corrosión ha alcanzado el metal base (el hierro) [12].

Figura 8. Micrografía para la solución 2 (30 días) [0,64M Cl⁻ y 0,09M SO₄²⁻]. a) Micrografía tomada con FE-SEM, sin aumento y a 10x. b) Micrografía tomada con SEM a 100x y 500x.



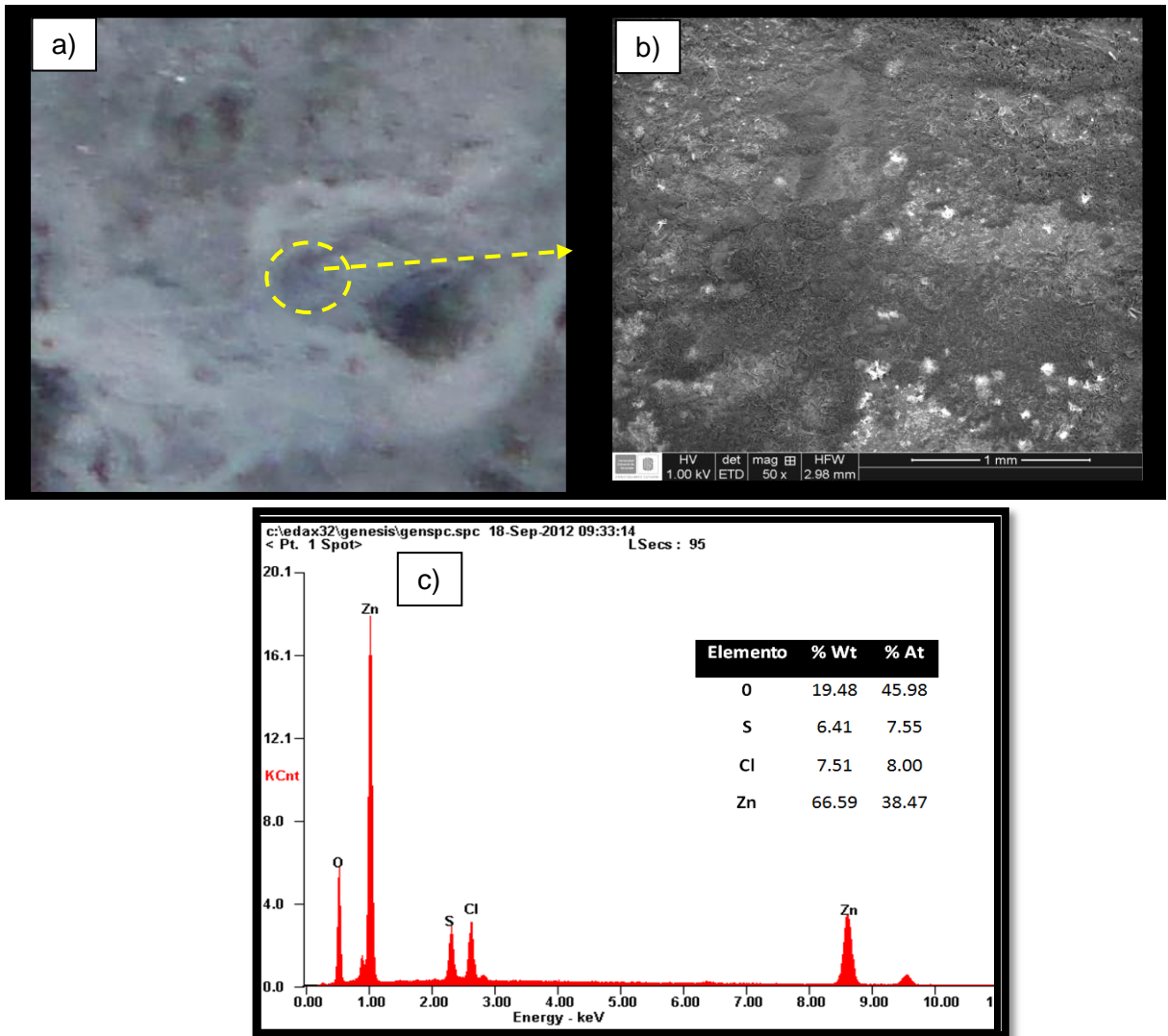
Fuente: Los autores

Para verificar la presencia de los productos de corrosión formados en las muestras de acero galvanizado que estuvieron expuestas a la corrosión atmosférica por un tiempo de 15 días y 30 días, en las soluciones 5 y 2 respectivamente; se realizó la prueba de difracción de rayos x, así como el análisis elemental, (Ver Figura 9 y 10).

Productos identificados:

- ✓ Solución 5, tiempo 15 días

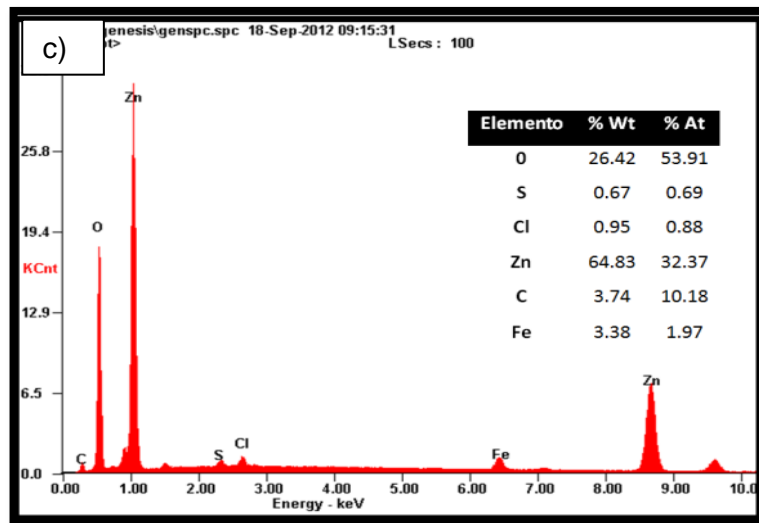
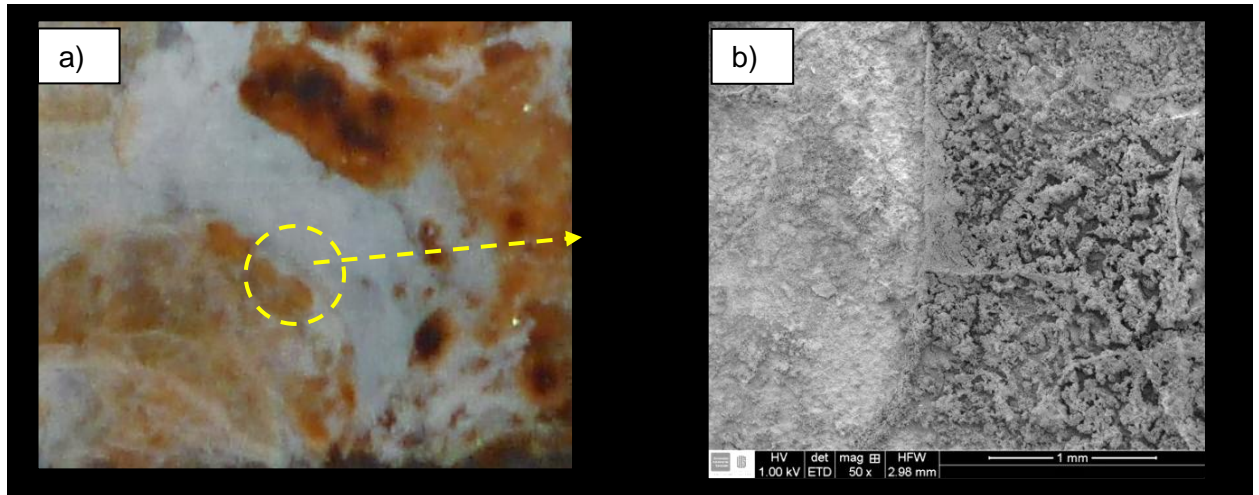
Figura 9. Micrografía de la zona de estudio para el análisis del DRX de la probeta sumergida en la solución 5 (15 días) [0,42M Cl⁻ y 0,18M SO₄²⁻], a) imagen sin aumento, b) micrografía a 50x, c) difractograma de EDS para esta misma superficie.



Fuente: Laboratorio de Microscopía, Parque Tecnológico Guatiguará-UIS

✓ Solución 2, tiempo 30 día

Figura 10. Micrografía de la zona de estudio para el análisis del DRX de la probeta sumergida en la solución 5 (15 días) [0,42M Cl⁻ y 0,18M SO₄⁻²], a) imagen sin aumento, b) micrografía a 50x, c) difractograma de EDS para esta misma superficie.

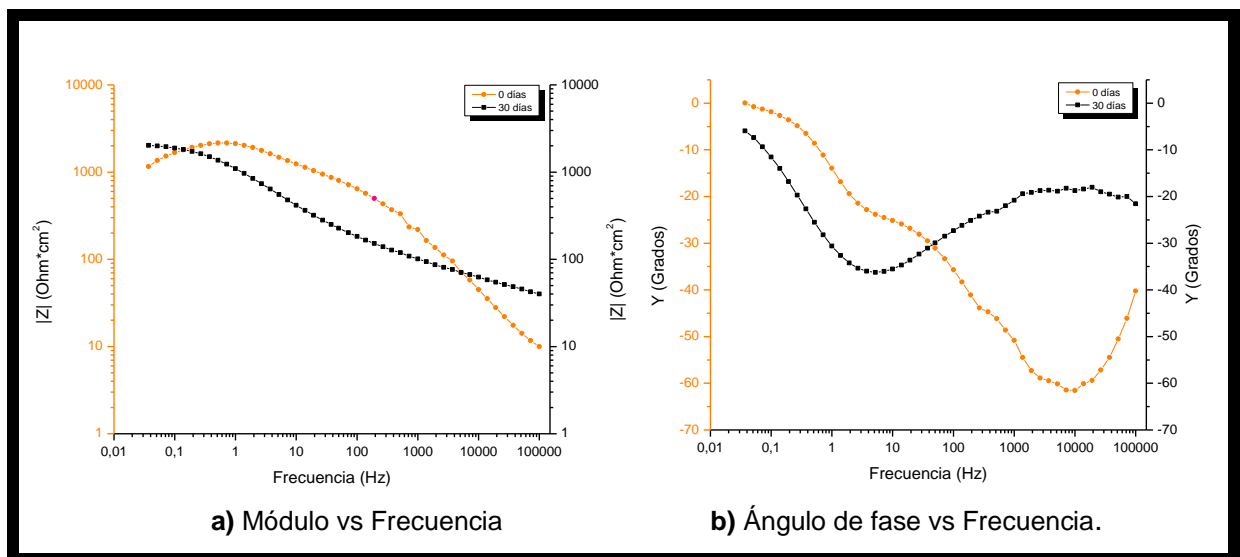


Fuente: Laboratorio de Microscopía, Parque Tecnológico Guatiguará-UIS

4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Al analizar los diagramas de impedancia se observó la aparición de dos puntos de inflexión (figura 11) indicando que hay dos constantes de tiempo (diagrama de Bode donde las pendientes son negativas) en las reacciones de corrosión.

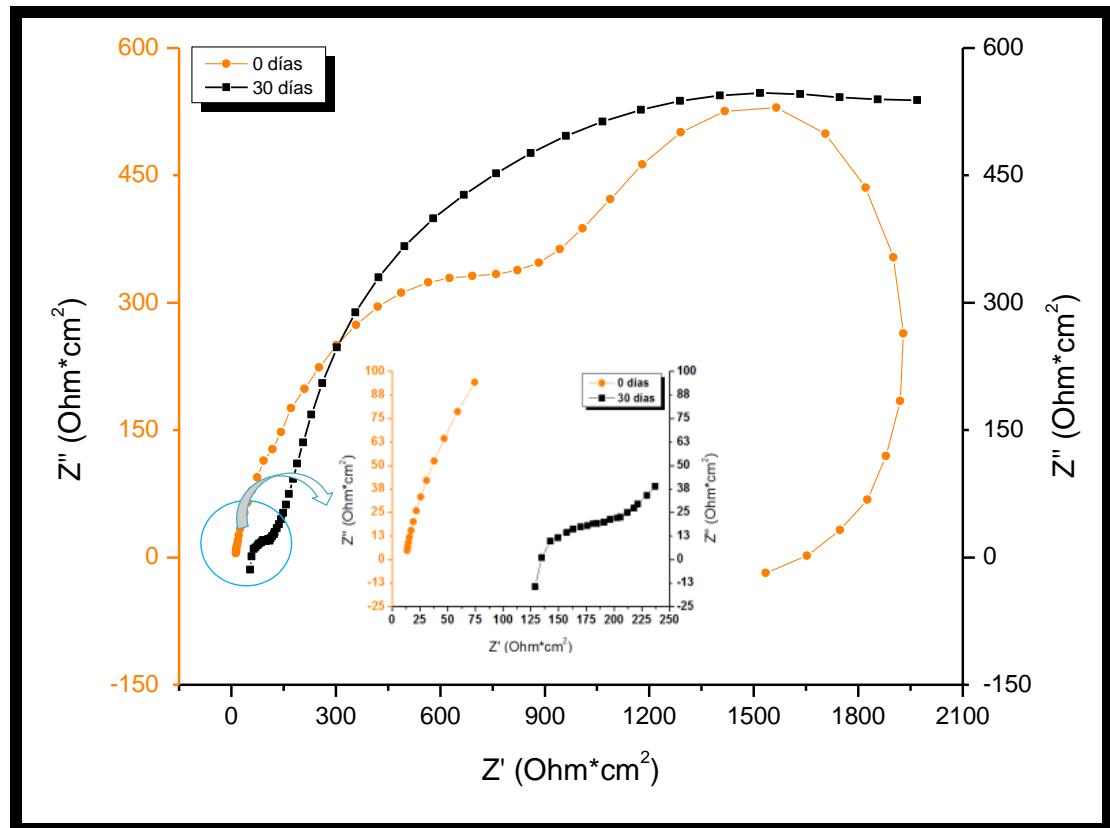
Figura 11. Diagrama de Bode para la solución 2 [0,64M Cl⁻ y 0,09M SO₄²⁻] a 0 y 30 días de tiempo de inmersión.



Fuente: Presentación de los autores.

Esto conlleva a la formación de dos semicírculos, los cuales se pueden identificar en el diagrama de Nyquist a 0 días de inmersión (figura 12). El primer semicírculo se forma a altas frecuencias y se atribuye al proceso de transferencia de carga faradaica [13] y el segundo se forma a frecuencias intermedias debido a la resistencia que presenta la película para reaccionar (resistencia a la conversión del Zn o resistencia a la transferencia de masa); además éste semicírculo termina con un comportamiento inductivo relacionado con un mecanismo heterogéneo de adsorción a bajas frecuencias desde 0,03–1 Hz (pendiente es positiva en el diagrama de Bode) y tiene un ángulo de fase que varía entre 0° y -20° .

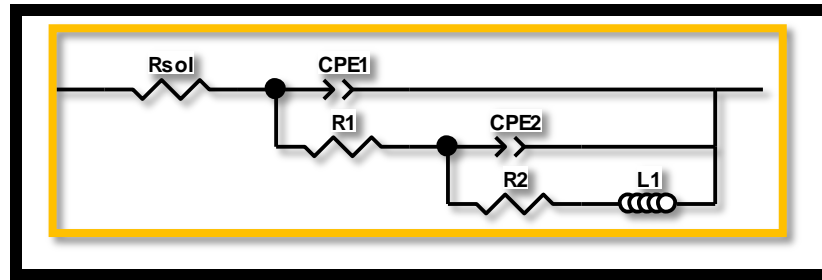
Figura 12. Diagrama de Nyquist para la solución 2 [0,64M Cl⁻ y 0,09M SO₄²⁻] a diferentes tiempos de inmersión.



Fuente: los autores

Este comportamiento de la impedancia se dio para todas las soluciones a un tiempo de inmersión de 0 días, con excepción de la solución 6 donde no hay presencia de iones sulfato, cuyo diagrama de Nyquist no presenta el comportamiento inductivo a bajas frecuencias. El circuito equivalente propuesto por ajuste de los datos experimentales se muestra en la figura 13 (ver también anexo B- figura c).

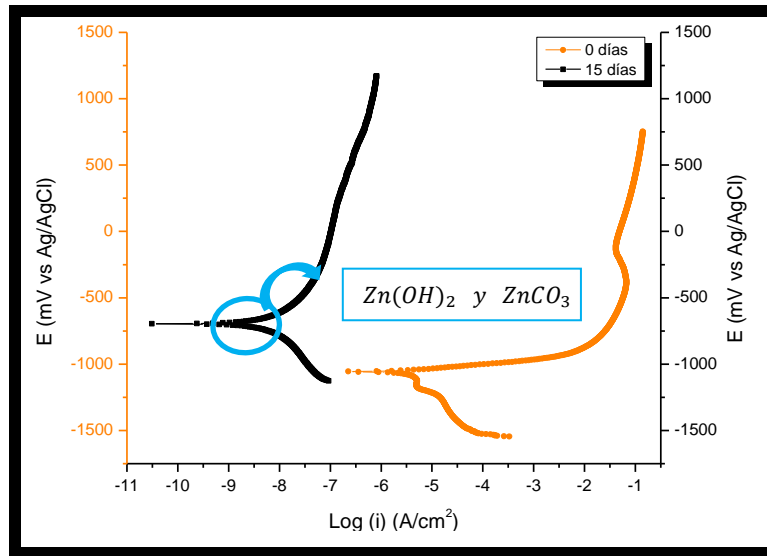
Figura 13. Circuito equivalente para las soluciones a 0 días.



Fuente: Los autores

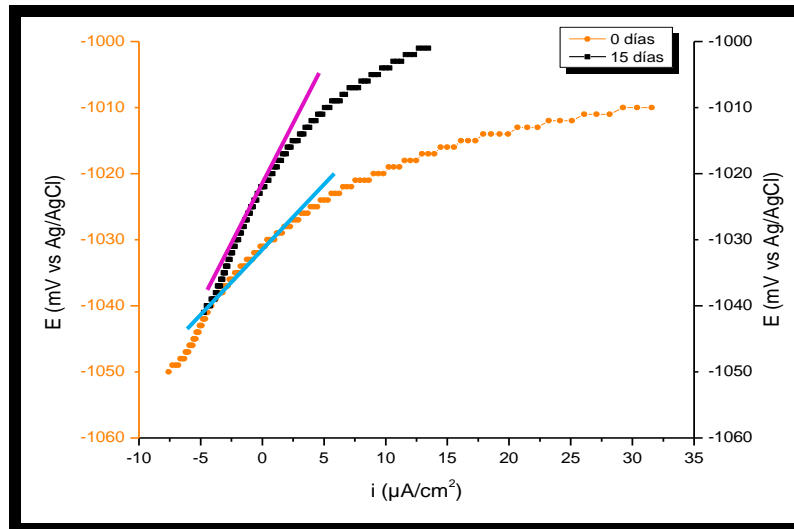
Cuando las soluciones estuvieron sumergidas durante 15 y 30 días de acuerdo a la respectiva concentración de cloruros y de sulfatos, la impedancia del sistema siguió mostrando dos constantes de tiempo pero ninguna con inductancia (ver anexo B- figura d), es posible que esto ocurriera por efecto de una disminución en las atracciones electroquímicas de los sólidos disueltos en la solución y los productos de corrosión adheridos a la superficie de la probeta, evitándose así la adsorción a bajas frecuencias. Para 15 días (solución 5) la resistencia a la transferencia de carga aumentó considerablemente con respecto a cero días y esto conlleva a una disminución en la conductividad iónica y en la velocidad de corrosión, evidenciado según el diagrama E vs Log i (ver figura 14) donde se muestra que la curva se mueve hacia potenciales más positivos, es decir se aleja de la zona activa, y la densidad de corrosión disminuye, porque el galvanizado reacciona con la solución formando como productos de corrosión el $Zn(OH)_2$ y $ZnCO_3$, adhiriéndose a la superficie, formando una capa uniforme (generalizada). Esto causa una disminución en la velocidad de corrosión que también se puede observar en la curva de resistencia a la polarización (figura 15) donde el valor de R_p para 15 días es mayor que en 0 días.

Figura 14. Curva Potenciodinámica para la solución 5



Fuente: Los autores

Figura 15. Curva de Resistencia a la Polarización Lineal para la solución 5 [0,42M Cl^- y 0,18M SO_4^{2-}].

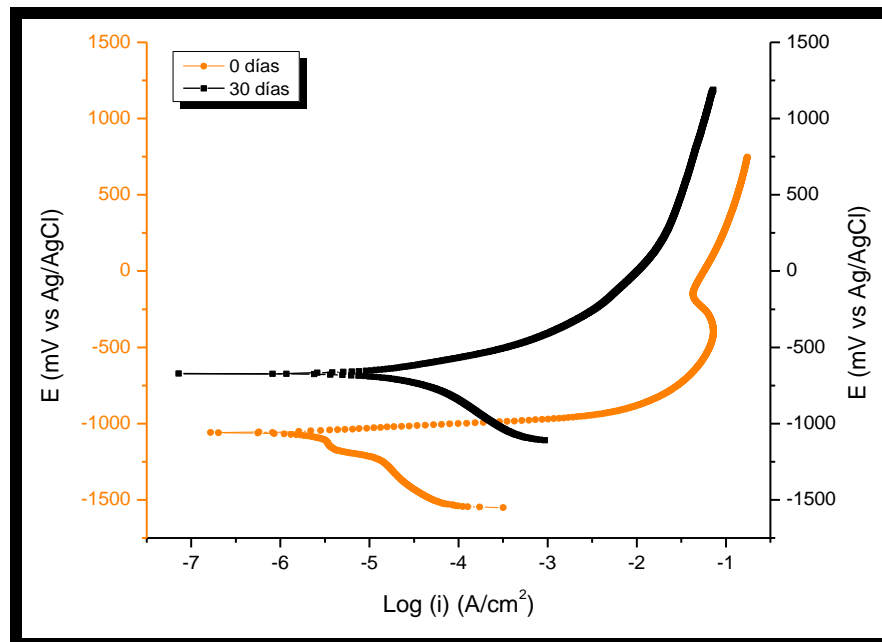


Fuente: Los autores

Entonces el comportamiento de la velocidad de corrosión para un tiempo de 30 días dependerá de las concentraciones de los iones agresivos presentes en la solución, de las características de los productos de corrosión que se forman al pasar el tiempo (adherencia y porosidad), de la condición superficial de la probeta.

También, es importante saber que de acuerdo a lo observado en la figura 16 el potencial de corrosión de la curva Potenciodinámica para la solución 2 se hizo más positivo, y aumentó la densidad de corriente de corrosión debido a que la concentración de cloruros era muy grande con relación a la concentración de sulfatos. Cabe resaltar, que para una solución donde se encuentran presentes los iones cloruros y sulfatos, una concentración alta de este último hace que el incremento de la velocidad de corrosión sea 2 a 3 veces mayor en magnitud con respecto al incremento por efecto de los cloruros.

**Figura 16. Curva Potenciodinámica de la solución 2
[0,64M Cl⁻ y 0,09M SO₄²⁻].**



Fuente: Los autores

4.3 Cálculo de las velocidades de corrosión

En la tabla B (Ver anexo C) se muestra los valores de las pendientes anódicas y catódicas obtenidas de las curvas experimentales de Tafel, para cada una de las probetas en sus respectivas soluciones y tiempos de prueba. Estos cálculos se realizaron bajo la norma ASTM G- 102 [14]. Utilizando estos valores se determinó la velocidad de corrosión (Tabla 8), según las siguientes ecuaciones:

$$B = \frac{B_a * B_c}{2,303(B_a + B_c)} \quad i_{corr} = \frac{B}{Rp}$$

B_c : Pendiente de la reacción anódica de Tafel

B_a : Pendiente de la reacción catódica de Tafel

$$CR = K_1(i_{corr} / \rho) EW$$

Dónde:

i_{corr} = Densidad de Corriente de Corrosion [$\mu A/cm^2$]

$$K_1 = 0.00327, \frac{mm \ g}{\mu A \ Cm \ yr}$$

EW : Peso Equivalente 27.92

ρ : Densidad del material 7.87 [$\frac{g}{cm^3}$]

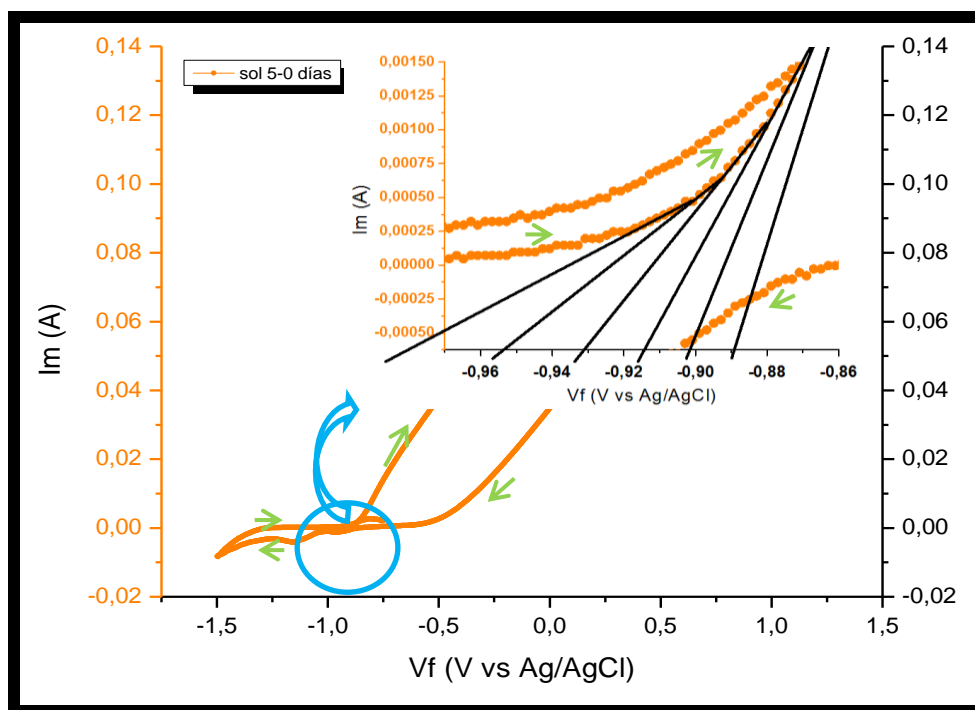
Tabla 8. Datos obtenidos de la Técnica Resistencia a la Polarización

Solución	Tiempo [días]	E_{corr} [mV]	i_{corr} [$\mu A/cm^2$]	B	Mpy
1	0	-1022	5,74	12,354	2,622
	30	-877,4	1,438	13,722	3,057
2	0	-1021	2,1137	6,825	0,965
	30	-568	9,287	13,964	4,243
3	0	-1037	2,7907	14,123	1,275
	30	-594,5	15,521	14,202	7,092
4	0	-1042	2,469	11,888	1,128
	30	-568,3	20,6201	12,502	9,422
5	0	-1031	8,2621	14,79	3,775
	15	-1022	5,9069	20,002	2,699
6	0	-996,1	6,7418	14,252	3,080
	30	-998,1	3,8514	15,382	3,759
7	0	-1027	2,1839	9,668	0,997
	30	-1033	10,867	9,837	4,965
8	0	-939,1	0,3194	12,115	0,145
	30	-938,5	0,7285	13,5	0,332
Fuente: Los autores					

4.4 Voltamperometría Cíclica

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica con el fin de conocer la energía necesaria para que comience el proceso de disolución oxidante, y relacionar la corriente con las velocidades de disolución del proceso. La prueba se inició a partir del potencial a circuito abierto (OCP) con una velocidad de barrido de 2,5 mV/s, ver figura 17.

Figura 17. Voltamperograma del acero galvanizado, en la solución 5 (0 días) [0,42M Cl⁻ y 0,18M SO₄²⁻].



Fuente: Los autores

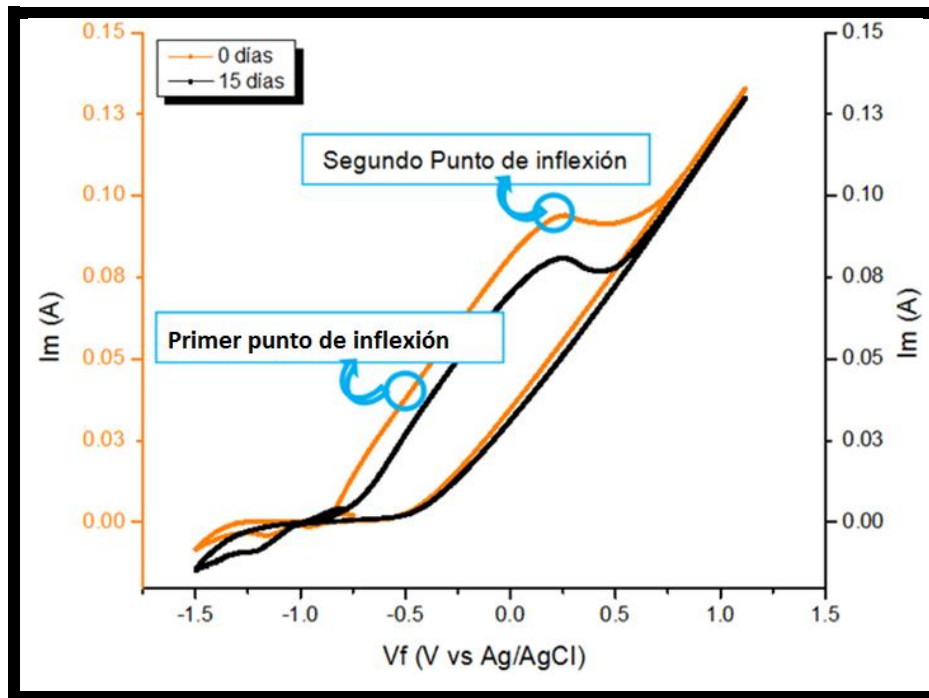
Para determinar el sobrepotencial de oxidación, se identificó el valor de potencial en el cual la corriente comienza a incrementarse, además se identificaron los cambios en la velocidad del proceso, a través de las variaciones en la pendiente de la curva voltamperométrica dentro de los rangos de potencial (-0,96V) a (-0,86V). Se observó que hay un primer punto de inflexión asociado al proceso de oxidación del Zn y se localizó el potencial donde inicia este cambio de pendiente, su valor se resta con el valor del OCP ($\eta = E_{apl} - E_{i=0}$), esta diferencia será el sobrepotencial necesario para que se inicie la oxidación y da una idea de la estabilidad del galvanizado al aplicar una energía de oxidación, ya sea con un potencial o un agente oxidante. En la tabla 9 se muestra los sobrepotenciales aproximados para los cuales se dan cada uno de los procesos en el sistema.

Tabla 9. Valores de los sobrepotenciales para el inicio de cada uno de los procesos.

PROCESO	η [mV vs OCP]
Oxidación del Zn	98
Oxidación del Fe	≈580
Oxidación del medio	≈847
Fuente: Los autores	

La curva de voltamperometría para la solución 5 indica que la velocidad de reacción para iniciar el proceso de disolución del Zn a 0 días ocurre a una mayor velocidad y con una menor resistencia a oxidarse, ya que el cambio de pendiente en el primer punto de inflexión es bastante pronunciado, comparado con la curva a 15 días, esto se debe a la ausencia de productos de corrosión sobre la superficie de la probeta que retarden la disolución. De igual manera, es posible conocer cualitativamente la proporción con el cual se disuelven el Zn y el Fe de acuerdo al área bajo la curva del voltamperograma, siendo mayor la disolución para 0 días (Ver figura 18).

Figura 18. Voltamperograma para la solución 5 [0,42M Cl⁻ y 0,18M SO₄²⁻].

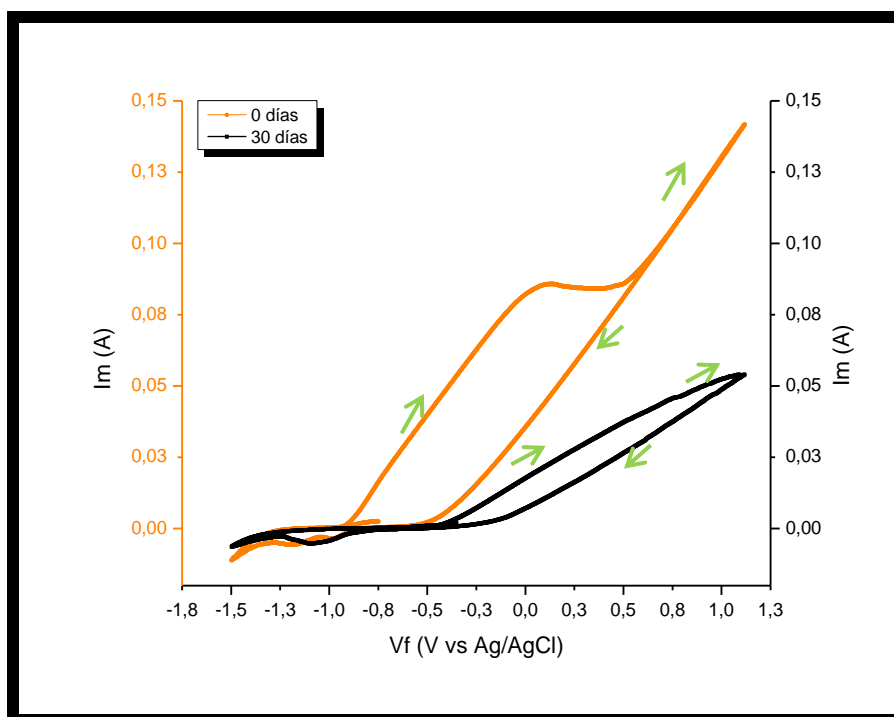


Fuente: Los autores.

Para la solución 2 (30 días) el proceso de disolución es más lento, sin embargo requiere un sobrepotencial mucho mayor para que se inicie el proceso de disolución del Zn, debido a la presencia de productos de corrosión ya formados y de naturaleza pasiva, por lo tanto, el porcentaje de disolución también disminuyó. (Ver figura 19).

Las curvas de voltamperometría para las demás soluciones presentaron un comportamiento similar, donde los procesos de disolución se relacionan directamente con la conductividad iónica de la solución, el tiempo de inmersión y por consiguiente, con la concentración de los iones cloruros y sulfatos.

Figura 19. Voltamperograma para la solución 2 [0,64M Cl⁻ y 0,09M SO₄²⁻]. Las flechas indican la dirección de barrido.

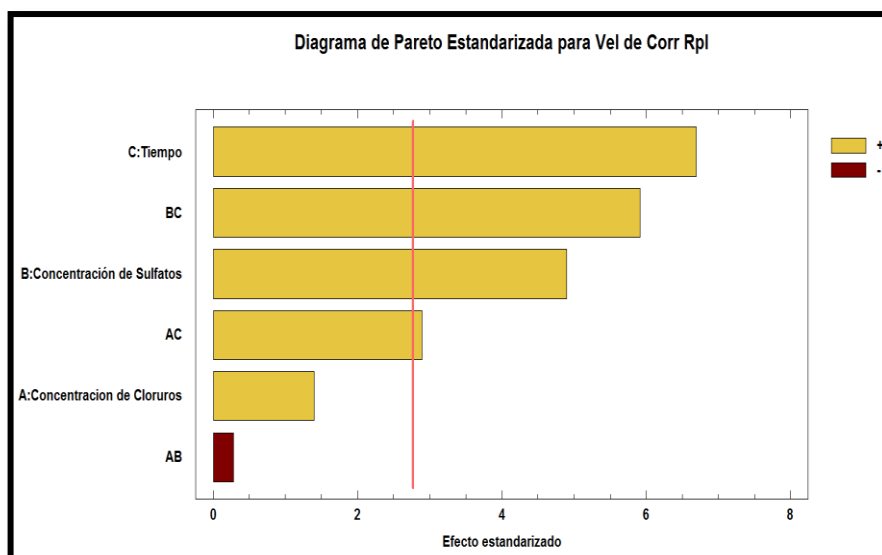


Fuente: Los autores

4.5 Análisis estadístico

El diagrama de Pareto permite visualizar los resultados del análisis de varianza, mediante una representación gráfica de cada factor. (Ver Figura 20). Los efectos que sobrepasan la línea vertical son aquellos que presentan significancia en el proceso, se observa como el factor C (Tiempo) posee la mayor influencia sobre la velocidad de corrosión, seguido por los términos BC, B y AC; todos en una relación directamente proporcional (+). De lo anterior se deduce que la velocidad de corrosión aumenta, con la concentración de sulfatos y el tiempo.

Figura 20. Diagrama de Pareto estandarizado para la velocidad de corrosión por RPL.



Fuente: Los autores

En la tabla 10 se observa el análisis de varianza, éste expresa la variación total de los resultados obtenidos en el diseño de experimentos.

Tabla 10. Análisis de varianza del diseño estadístico

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razó n-F	Valor-P
A:Concentraci on de Cloruros	1.52812	1	1.52812	1.96	0.2342
B:Concentraci ón de Sulfatos	18.728	1	18.728	24.01	0.0080
C:Tiempo	34.9408	1	34.9408	44.79	0.0026
AB	0.059042	1	0.059042	0.08	0.7969
AC	6.54726	1	6.54726	8.39	0.0442
BC	27.3167	1	27.3167	35.02	0.0041
Bloques	0.0315848	1	0.0315848	0.04	0.8503
Error total	3.12024	4	0.78006		
Total (corr.)	103.973	1			
		1			

Tabla 11. Porcentajes de error del diseño estadístico.

R-cuadrada	96.999 %
R-cuadrada (ajustada por g.l.)	91.7472 %
Error estándar del estimado	0.88321 %
Error absoluto medio	0.450033
Estadístico Durbin-Watson	1.75118
Autocorrelación residual de Lag 1	-0.0447637
Fuente: Los autores	

Al aplicar un intervalo de confianza de 95% existe un error permisible del 5 %. De acuerdo al criterio de la estadística de la prueba, para todos los factores e interacciones cuyo valor P arrojado por la ANOVA sea menor a 0.05, se considera que poseen una influencia significativa sobre la velocidad de corrosión.

El valor de R^2 calculado, se emplea como una medida de ajuste de los datos al modelo planteado. Para nuestro caso el modelo explica en un 96.99 % la variabilidad de los valores de velocidad de corrosión y las posibles causas de error presentes se reducen a un 3.01% restante.

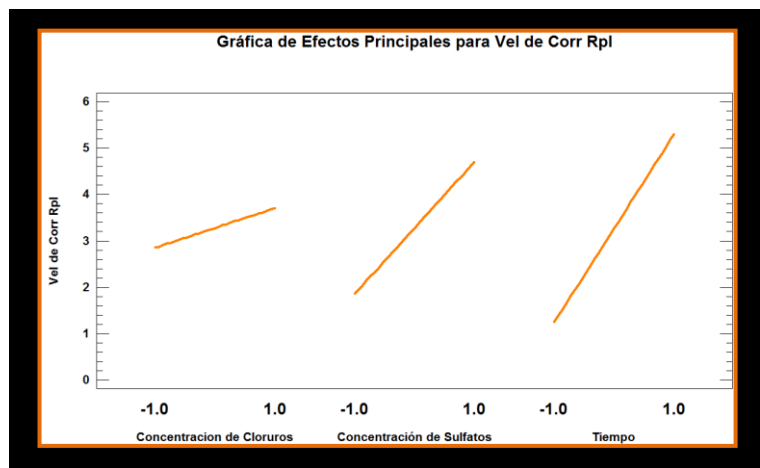
El modelo que mejor se ajusta a los datos es:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de Corrosión} = & 3.36328 + 0.495456 * \text{Concentración de Cloruros} + \\ & 1.44071 * \text{Concentración de Sulfatos} + 2.0062 * \text{Tiempo} - 0.105708 * \text{Concentración de} \\ & \text{Cloruros} * \text{Concentración de Sulfatos} + 0.888804 * \text{Concentración de Cloruros} * \text{Tiempo} + \\ & 1.67906 * \text{Concentración de Sulfatos} * \text{Tiempo} \end{aligned}$$

En el diagrama de efectos principales (Ver figura 21) se observa que la velocidad de corrosión aumenta conforme lo hace el tiempo y la concentración de sulfatos.

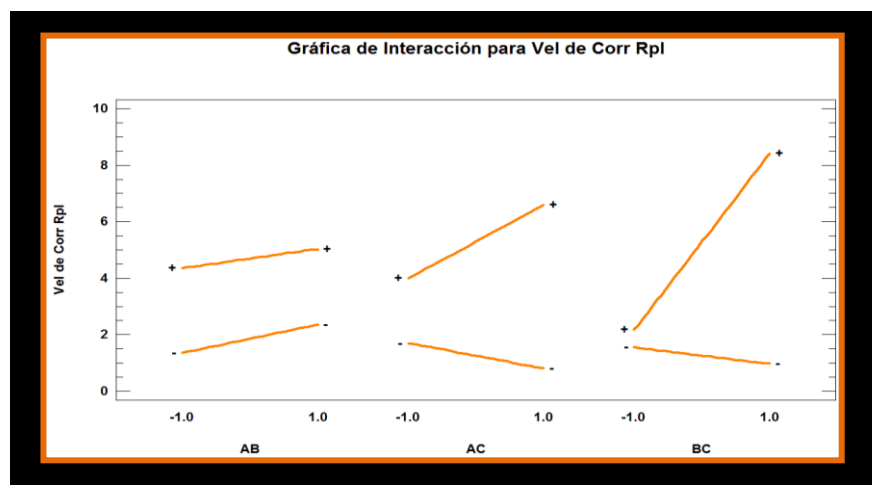
Así mismo lo hace con el aumento de la concentración de cloruros, pero en menor medida. La gráfica de interacción corrobora lo dicho anteriormente (Ver figura 22), la velocidad de corrosión es mayor cuando el factor BC es mayor (Concentración de Sulfatos- Tiempo), seguido por la interacción AC (Concentración de cloruros- Tiempo), y la interacción entre los iones contaminantes (AB).

Figura 21. Diagrama de efectos principales.



Fuente: Los autores

Figura 22. Diagrama de interacciones.



Fuente: Los autores

5. CONCLUSIONES

- ✓ La velocidad de corrosión del sistema expuesto a cloruros y sulfatos, presentó una disminución para un tiempo de inmersión-emersión de 15 días en la solución 5, debido a que la interfase galvanizado-electrolito se hizo más resistiva como se observó en la curva de Nyquist y los valores del ángulo de fase, los cuales tienden a cero; sin embargo aumentó al finalizar los 30 días de estudio, lo cual se verificó en la curva Potenciodinámica, la cual se desplazó hacia mayores valores en la densidad de corriente.
- ✓ El acero galvanizado experimentó corrosión generalizada para los primeros días de exposición, influenciada por la concentración de los iones contaminantes presentes en cada solución; y para 30 días, se presentó un daño de tipo localizado (con puntos de picado) sobre la superficie.
- ✓ Debido a las variaciones de la impedancia con respecto al tiempo de exposición se propusieron dos circuitos equivalentes, uno para 15 y 30 días donde se simuló la resistencia a la solución y dos constantes de tiempo; y otro para 0 días, donde adicionalmente al circuito ya propuesto, se incluye un inductor debido a la adsorción de los iones cloruros y sulfatos en la interfase electrolito-recubrimiento.
- ✓ Las láminas de acero galvanizado, que en su etapa de almacenamiento son expuestas a ambientes que contienen cloruros y sulfatos, por un tiempo inferior a 15 días, tienen buena protección contra la corrosión, debido a la alta resistencia de los productos formados.

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar el comportamiento de la corrosión, cuando se le agrega a la solución de inmersión un inhibidor como tricloruro de cerio, con el fin de aumentar la capacidad protectora del acero galvanizado.
- Determinar la influencia del espesor del recubrimiento en las propiedades protectoras del acero en ambientes que contienen cloruros y sulfatos.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. GRANESSE S. L. Y B.M. ROSALES, Corrosión y Protección, XVII, Rev. Iberoam: 3, 197 (1986).
2. COSTA, J. M. Y M. VILARRASCA, Effect of air pollution on atmospheric corrosion of zinc, British Corrosion Journal: 28 (2), 117 (1993).
3. YODAV, A.P., A. NISHIKATA, Y T. TSURU, Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions, Corrosion Science: 46, 361–376 (2004a).
4. A. P. YADAV, A. NISHIKATA, T. TSURU, Electrochemical impedance study on galvanized Steel corrosion under cyclic wet-dry conditions-influence of time of wetness, Corrosion Science, Volume 46, Issue1, January 2004, Pages 169-181.
5. R. M. VERA Y F.J. CAÑAS, Comportamiento Frente a la Corrosión en Ambiente Marino de Acero Galvanizado y Acero Galvanizado Pintado (Duplex), Información Tecnológica-Vol. 16 N°4-2005, págs.: 53-58.
6. CHEHIN ALEXIS ARIAS MALDONADO, estudio del comportamiento de un ambiente corrosivo con cloruros y sulfatos, sobre una lámina de acero galvanizado. Bucaramanga, 2011. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímicas.
7. OSCAR INFANTE A, Galvanizado en caliente y en frío, Revista Metalindustria, 24 de Octubre de 2012. Disponible en: <http://www.asimet.cl/galvanizado.htm>

8. PALMA BELLIDO ENRIQUE, Comportamiento en la atmosfera del recubrimiento 55% Al-Zn sobre acero. Comparación con el recubrimiento galvanizado. Tesis Doctoral (Doctor). Universidad complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Pág. 14. Disponible en: <http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0022601.pdf>
9. ECHEVERRIA, C.A y Col. Corrosión Atmosférica del Acero en Condiciones Climáticas de Cuba: Influencia del Aerosol Marino. ISBN: 959-16-0188-3. 32 p. (monografía), 2002.
10. ASTM G109-97 – 2003 – Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments.
11. P. R. SERÉ, J. D. CULCASI, C. I. ELSNER Y A. R. DI SARLI, Factores que afectan a la estructura de los recubrimientos de cinc obtenido por inmersión. Revista de Metalurgia, Madrid, 31 de Marzo de 1997.
12. HERNÁNDEZ ALVARADO LAURA, HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ LUIS, Recubrimientos para aumentar la duración del acero galvanizado. Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosi, SLP, México.
13. PAULO S. G DA SILVA, ALBERTO N. C. COSTA, OSCAR R. MATTOS. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment. Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36: 375- 383.
14. M. A. ARENAS Y J. J. DE DAMBORENEA, Mecanismo de corrosión e inhibición electroquímica del acero galvanizado, Revista de Metalurgia, 42 (3), Mayo-Junio, 165-174, 2006, ISSN: 0034-8570.

15. ASTM G102 - 89(2010) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements
16. J. G. CASTAÑO, C. A. BOTERO Y S. PEÑARANDA, Corrosión Atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores. Revista de Metalurgia, Marzo- Abril, 133-145, 2007 ISSN: 0034-8570
17. ASTM G102 - 89(2010) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements
18. DÍAZ RODRÍGUEZ, FRANCISCO MIGUEL, Estudio de la corrosión atmosférica del cinc y el acero galvanizado. Universidad de la Laguna. Departamento de Química Física.
19. ASTM G3 - 89(2010) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
20. ASTM G59 - 97(2010) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

8. ANEXOS

Anexo A. Resultados de la difracción de rayos X para el producto precipitado.

❖ Preparación y Montaje de las muestras

El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un porta-muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

❖ Toma de datos de difracción:

Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Da Vinci bajo las siguientes condiciones:

Tabla A. Condiciones para la realización del difractografía

Voltaje	40(kV)
Corriente	30(mA)
Rendija de Divergencia	0.6mm
Rendijas Soller Primario	2.5°
Muestreo	0.01526° 2theta
Rango de Medición	10-90° 2theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0.4 segundos
Fuente: Laboratorio de Rayos X, Parque Tecnológico Guatiguará-UIS	

Figura A. Difractograma para la solución 5 (15 días).

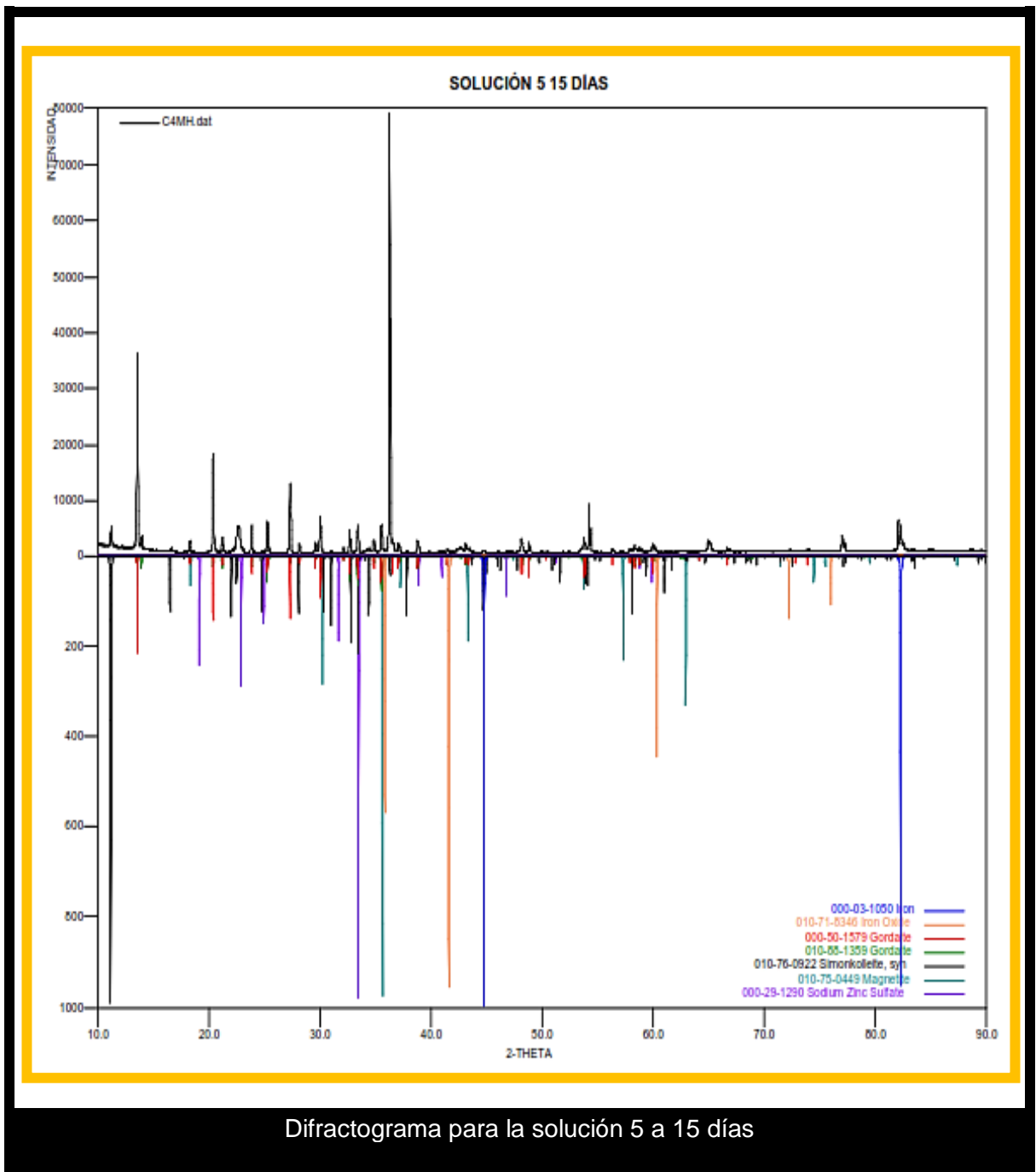
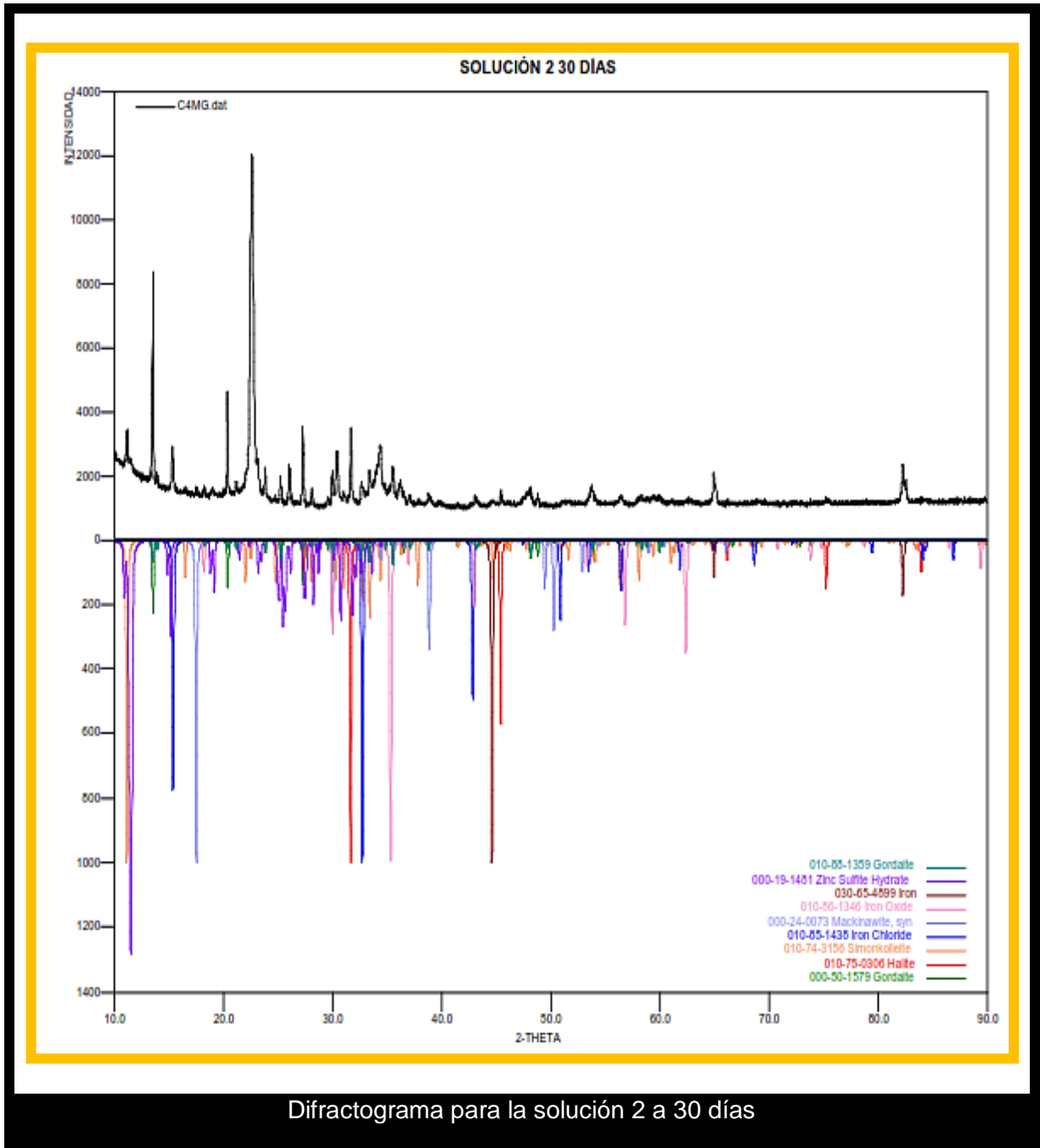


Figura B. Difractograma para la solución 2 (30 días).



Difractograma para la solución 2 a 30 días

Anexo B. Circuitos equivalentes simulados.

Figura C. Circuito equivalente simulado para un tiempo de inmersión a 0 días.

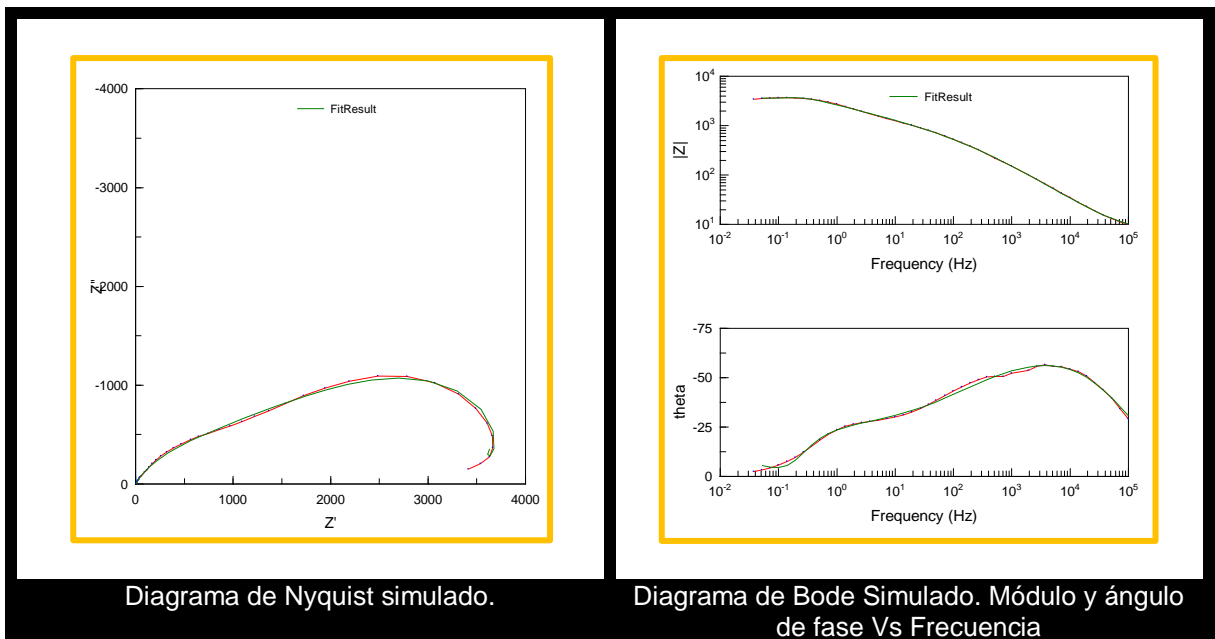
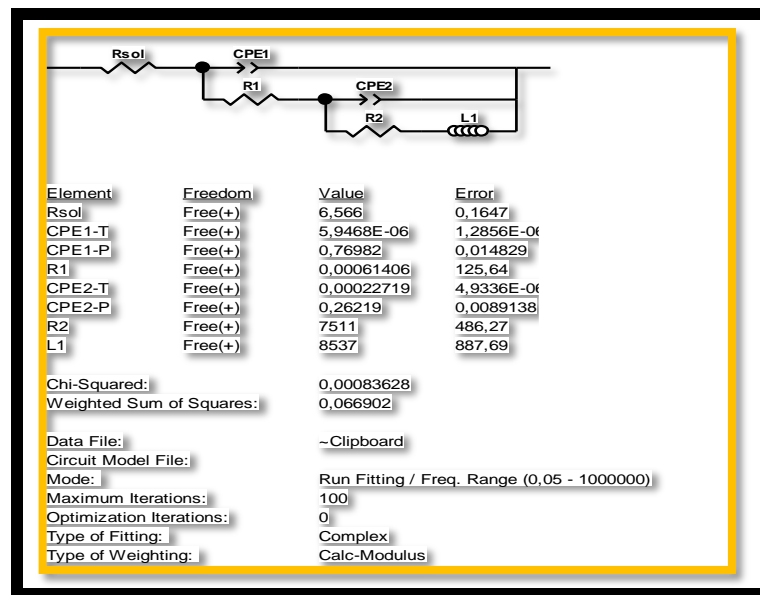


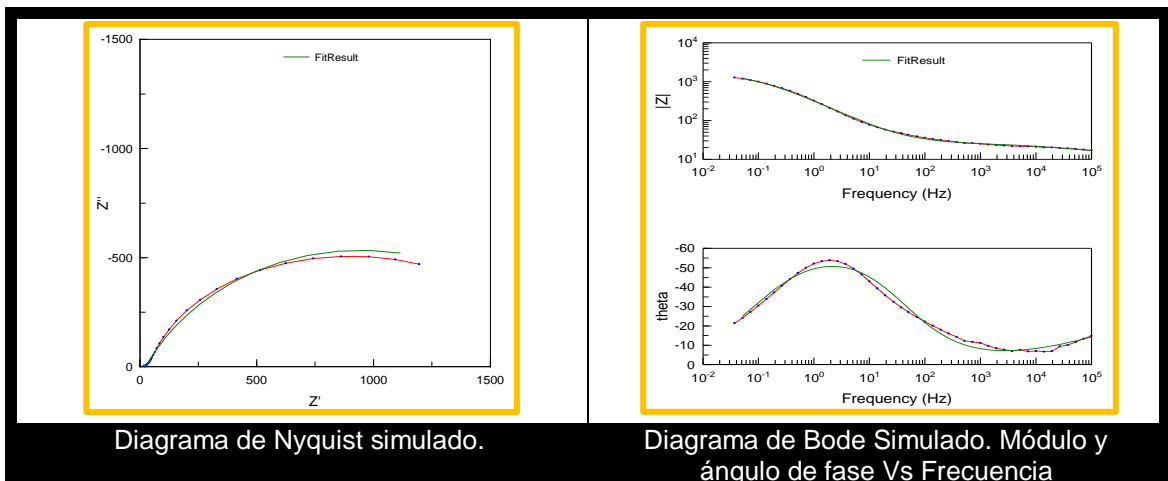
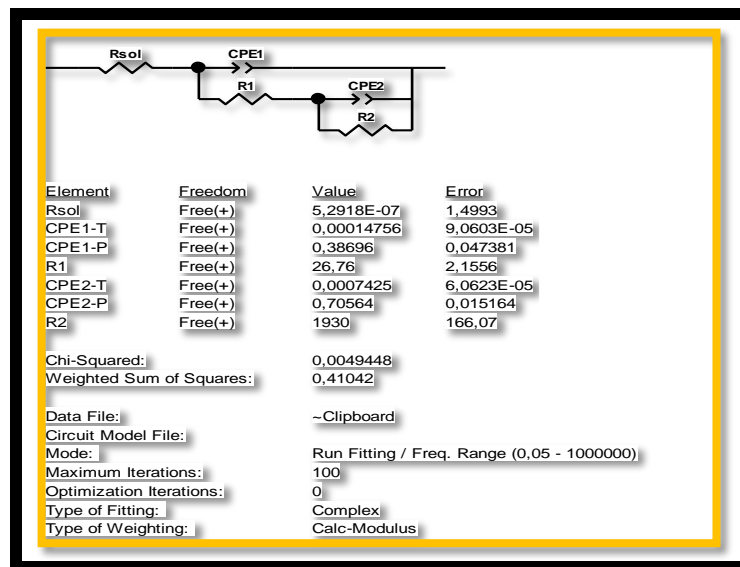
Diagrama de Nyquist simulado.

Diagrama de Bode Simulado. Módulo y ángulo de fase Vs Frecuencia

Fuente: Software Zview 2

El circuito simulado incluye la resistencia a la solución del electrolito (R_{sol}), las dos constantes de tiempo que hacen referencia a un primer elemento de fase constante CPE1 con su respectiva $R1$ atribuido a la capacitancia de la doble capa ocasionada por el proceso de transferencia de carga; un segundo elemento de fase constante CPE2 y su $R2$ atribuido al proceso de reacción (conversión del Zn). Finalmente una inductancia ocasionada por el proceso adsorción.

Figura D. Circuito equivalente para las soluciones en los tiempos de inmersión 15 y 30 días.



Anexo C. Valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas.

Tabla B. Valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas de las soluciones.

Solución	Tiempo [días]	Ecorr [mV]	B catódica [mV/década]	B anódica [mV/década]	B
1	0	-1075	-235,8457	32,3536	12,354
	30	-749,4	-84,696	50,4118	13,722
2	0	-1108	-138,0069	17,7384	6,825
	30	-671,6	-89,2437	50,2754	13,964
3	0	-1219	-93,9214	49,7582	14,123
	30	-818,2	-87,9712	52,0657	14,202
4	0	-1116	-101,5348	37,4849	11,888
	30	-714,6	-82,4369	44,2434	12,502
5	0	-1056	-258,8201	39,2238	14,79
	15	-1272	-59,9582	198,7931	20,002
6	0	-1070	-101,0995	48,5987	14,252
	30	-1129	-76,1132	66,2646	15,382
7	0	-1068	-186,8045	25,278	9,668
	30	-1219	-91,8132	30,0759	9,837
8	0	-807,7	-146,099	34,4862	12,115
	30	-966,4	-99,1876	45,2862	13,5
Fuente: Los autores					