

**INFLUENCIA DEL TAMAÑO DEL CRISTAL DE CINCO EN EL
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LÁMINAS DE ACERO
GALVANIZADAS, EXPUESTAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE
CLORUROS Y SULFATOS.**

**JULIETH ANDREA RAMIREZ JEREZ
MARIO VALERO ALVARADO**

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

2014

**INFLUENCIA DEL TAMAÑO DEL CRISTAL DE CINCO EN EL
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LÁMINAS DE ACERO
GALVANIZADAS, EXPUESTAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE
CLORUROS Y SULFATOS.**

**JULIETH ANDREA RAMIREZ JEREZ
MARIO VALERO ALVARADO**

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

**DIRECTOR
Ph.D DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**CODIRECTOR
Ing. JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2014**

DEDICATORIA

A Dios por hacer posible cada uno de mis sueños, por ser mi luz y mi guía en mi diario caminar, por tenerme como la niña de sus ojos y permitirme vivir experiencias maravillosas.

A mi madre Franczy Jerez, mi padre Jesús Ramírez y hermana Diana Ramírez, porque han sido un apoyo incondicional y han hecho de mí la persona que soy ahora. Gracias por sus grandes sacrificios para ayudarme a alcanzar cada uno de mis ideales. Ustedes son la razón de mi esfuerzo, dedicación y entrega.

A mi abuela Ana María Montañez por ser ese ejemplo de mujer, trabajadora y dispuesta siempre a brindar su amor incondicional. Y a todas mis tías y demás familiares por ser mis cómplices, mis alcahuetas, por acompañarme en este largo proceso y darme aliento en momentos de dificultad.

A mi novio Henry Fabián Ortega por llenarme de amor cada instante, por brindarme su apoyo incondicional y ser esa luz que irradia mi camino día a día. Por su entrega, su paciencia, por llenarme de felicidad y por hacer de mí una mejor persona.

A mi compañero de proyecto y gran amigo, Mario Valero por caminar juntos durante todo este proceso construyendo verdaderos lazos de hermandad, por ser ese gran compañero de viaje y llenar de enseñanzas mi vida.

A Helga Almeida, Lady Sandoval, Karen Gutiérrez y María Lalita García, por llegar a mi vida y permanecer en ella, un verdadero amigo es quien te toma de la mano y te toca el Corazón.

JULIETH ANDREA RAMÍREZ

DEDICATORIA

Dedicado principalmente a Dios por brindarme todas las herramientas necesarias para llegar a cumplir ésta, una de mis primeras metas, y a mi madre Maria Elena Alvarado, la mujer que más amo en este mundo, mi ejemplo a seguir, mi apoyo incondicional, mi motivo para luchar cuando se presentan obstáculos, a ella a quien le debo lo que hoy soy.

A mi padre Mario Valero y a mis hermanos, de quienes he recibido su apoyo incondicional y quienes han aportado cosas maravillosas en mi vida profesional y espiritual.

A Julieth Ramirez, mi amiga y compañera de trabajo de grado, con quien he compartido desde el inicio hasta el final de mi carrera universitaria, y quien me ha acompañado en algunos de mis momentos más difíciles y felices de mi vida, y quien me aportado entre tantas cosas su paciencia.

A mis amigos, Leidy Sandoval, Michell, Tatiana, Yolanda, Emerson, Jeisson, Ana María, quienes han sido cómplices de mi proceso, y quienes me apoyaron y me brindaron su verdadera amistad.

MARIO VALERO ALVARADO

AGRADECIMIENTOS

Los autores de esta tesis de grado expresamos nuestro agradecimiento a:

Dios por ser el gestor de nuestros talentos, habilidades y capacidades.

La Universidad Industrial de Santander por contribuir en nuestro proceso de formación.

Nuestro director Dr. Dario Yesid Peña Ballesteros, por su dedicación, confianza y tiempo dedicado para guiarnos.

Nuestro codirector Ing. Jhon Edison Torres Ramírez, por su entrega, su confianza y enseñanza en todos los aspectos, y por darnos aliento en los momentos de dificultad durante el desarrollo del proyecto.

Al grupo de investigación GIC, en especial al profesor Custodio Vásquez, Anderson Sandoval y Sofía Díaz, quienes con sus conocimientos aportaron un granito de arena para la estructuración y desarrollo de la tesis.

Al laboratorio de microscopía, de óptica y tratamiento de señales, en especial a Carlos Chacón, al laboratorio de difracción de rayos x por su colaboración, y a todas las personas que participaron en el desarrollo del proyecto, leyendo, opinando, corrigiendo.

Gracias a todos.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. ANTECEDENTES.....	19
1.1. MECANISMO DE CORROSIÓN EN EL ACERO GALVANIZADO	20
1.1.1. Mecanismo anódico	20
1.1.2. Mecanismo catódico	21
1.2. PROCESO DE SOLIDIFICACIÓN DE LOS CRISTALES DE CINC	22
2. OBJETIVOS	24
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	24
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
3.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	25
3.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	28
3.3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.....	28
3.4. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	29

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS EN EL GALVANIZADO.....	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	31
4.1.1. Polarización potenciodinámica	31
4.1.2. Resistencia a la polarización lineal.	35
4.1.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).....	37
4.2. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.	41
4.2.1. Microscopía óptica	41
4.2.2. Difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido.	43
4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	50
5. CONCLUSIONES	54
6. RECOMENDACIONES.....	56
REFERENCIAS	57
BIBLIOGRAFÍA.....	60
ANEXOS.....	63

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de la metodología.	25
Figura 2. Montaje de la celda electroquímica. a) Celda electroquímica plana. b) Electrodo de Ag/AgCl. c) Contra electrodo de grafito.	29
Figura 3. Curvas de polarización para tamaño de flor pequeña (FP) y flor grande (FG), a) solución 1, b) solución 2, c) solución 3, d) solución 4, e) blanco para NaCl. f) blanco para Na ₂ SO ₄	32
Figura 4. Curva de polarización de acero galvanizado para tamaño de flor regular en la solución 5.	34
Figura 5. Resistencia a la polarización para floreado pequeño, regular y grande expuestas en las soluciones 3 y 5.	36
Figura 6. Diagramas de Nyquist para floreado pequeño, regular y grande, en las soluciones 3 y 5.	38
Figura 7. Diagrama de Bode para la solución 3, flor pequeña.	39
Figura 8. Circuito equivalente para la solución 3, flor pequeña.	39
Figura 9. Diagrama de Bode para la solución 3, flor grande.	40
Figura 10. Circuito equivalente para la solución 3, flor grande.	41
Figura 11. Textura y topografía para láminas de acero galvanizadas con floreado pequeño y grande.	42

Figura 12. Micrografías de SEM y EDS para diferentes tamaños de flor en solución 4. a) Flor pequeña. b) Flor grande.	45
Figura 13. Micrografía de SEM y EDS para tamaño de flor regular en solución 5. .	47
Figura 14. Micrografías de SEM y EDS, formación de cristales definidos de Na_2SO_4 para una probeta en solución de NaCl	48
Figura 15. Micrografías de SEM y EDS, formación de cristales definidos de Na_2SO_4 para una probeta en solución de NaCl . a) Micrografía tomada a 100x, b) Zona seleccionada para el análisis a 500x. c) Formación de los cristales de Na_2SO_4 . d) Adherencia de sodio para la formación de cristales de Na_2SO_4	50
Figura 16. Diagrama de Pareto.	51
Figura 17. Diagrama de efectos principales.	53
Figura 18. Diagrama de interacciones.	53
Figura 19. Difracción de rayos x para la solución 4 flor pequeña.	65
Figura 20. Difracción de rayos x para la solución 4 flor grande.	66
Figura 21. Difracción de rayos x para la solución 5 flor regular.	67

LISTA DE TABLAS

Pág.	
	Tabla 1. Variables utilizadas.26
	Tabla 2. Modelo estadístico.27
	Tabla 3. Diseño de experimentos27
	Tabla 4. Composición elemental del metal base.....28
	Tabla 5. Concentraciones de Cl^- y SO_4^- para cada una de la soluciones.....28
	Tabla 6. Condiciones de las técnicas electroquímicas.....30
	Tabla 7. Velocidades de corrosión.....33
	Tabla 8. Medidas de R_p para flor pequeña, regular y grande para solución 3 y 5. 36
	Tabla 9. Valores de los elementos de circuito equivalente de la Figura 8.40
	Tabla 10. Valores de los elementos de circuito equivalente de la Figura 10.41
	Tabla 11. Fases cristalinas de la muestra de floreado pequeño, solución 4.....43
	Tabla 12. Fases cristalinas de la muestra de floreado grande, solución 4.....44
	Tabla 13. Fases cristalinas de la muestra de floreado regular, solución 5.....44
	Tabla 14. Efectos estimados para velocidad de corrosión (mpy).....51
	Tabla 15. Valores de resistencia a la polarización.63

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo a. Valores de la resistencia a la polarización para las muestras mencionadas en el diseño de experimentos.	63
Anexo b. Resultados de difracción de rayos x.	64
Anexo c. Curvas de resistencia a la polarización para todas las soluciones.	68

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DEL TAMAÑO DEL CRISTAL DE CINCO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LÁMINAS DE ACERO GALVANIZADAS, EXPUESTAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CLORUROS Y SULFATOS. *

AUTORES: RAMIREZ JEREZ, Julieth Andrea; VALERO ALVARADO, Mario. **

PALABRAS CLAVES: Galvanizado por inmersión en caliente, tamaño de floreado, técnicas electroquímicas, textura, resistencia a la corrosión.

DESCRIPCIÓN:

El presente trabajo estudió la influencia del tamaño de cristal de cinc, en el comportamiento electroquímico de láminas de acero galvanizadas de 22 μm de espesor con tamaño de flor pequeño, regular y grande. Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica plana en soluciones con diferentes concentraciones de NaCl y Na_2SO_4 . La velocidad y el mecanismo de corrosión, así como también las características resistivas y difusivas de las láminas se evaluaron mediante técnicas electroquímicas como EIE, resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas. La composición y distribución de los productos de corrosión (FeO y algunos compuestos de cinc) y el daño superficial causado por estos se determinaron por medio de DRX y SEM-EDS. Los resultados mostraron que la degradación de la capa de óxidos formada es afectada inicialmente por la presencia de iones cloruro los cuales penetran llegando a la superficie del metal base; sin embargo, son los sulfatos los encargados de deteriorar el recubrimiento.

Además, se encontró un comportamiento sinérgico entre el tamaño de cristal de cinc y las concentraciones de cloruros y sulfatos afectando la resistencia a la corrosión del galvanizado. Por esta razón, se puede afirmar que para zonas industriales con altos contenidos de iones sulfato, se recomienda emplear láminas de acero galvanizadas con floreado pequeño, debido a que presentan una menor rugosidad, favoreciendo la resistencia del recubrimiento.

*Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Bucaramanga, Colombia. Director. Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Jhon Edisson Torres Ramírez.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF CRYSTAL SIZE OF ZINC IN THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF GALVANIZED STEEL SHEETS, EXPOSED TO DIFFERENT CONCENTRATIONS OF CHLORIDE AND SULPHATE.

AUTHORS: RAMIREZ JEREZ, Julieth Andrea; VALERO ALVARADO, Mario. **

KEY WORDS: Hot-dip galvanizing, spangle, electrochemical techniques, texture, corrosion resistance

DESCRIPTION:

The present work, studied the influence from the spangle size, in the electrochemical behavior of steel sheets hot-dip galvanized, of 22 μm thickness with small spangle size, regular and large. The tests were performed in a flat electrochemical cells in solutions with different NaCl and NaSO₄ concentrations. The rate and the corrosion mechanism, as well as resistive and diffusive features of the sheet were evaluated by electrochemical like EIE, resistance to the polarization and potentiodynamic curves. The corrosion product's arrangements and assigning (FeO and some zinc's compound) and the surface damage made for these were determined through DRX and SEM-EDS. The results showed that the layer of oxides degradation made is impaired initially in the ions presence chloride which pierce arriving to the metal base surface; however the sulfates are managers of impair the coating.

Besides, a synergistic behavior if was found between the size spangle and the chlorides and sulfates concentrations affecting the resistance to the galvanized corrosion. For this reason, we can affirm that for industrial zone with high ion sulfate content, its recommended to use galvanized sheet with small flowered, because present a lower roughness, encouraging the coating resistance.

*Research work.

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

INTRODUCCIÓN

La corrosión se ha convertido en una de las principales causas del deterioro de los materiales fabricados por el hombre, consecuencia de las alteraciones en la composición del medio ambiente causadas por el desarrollo de la industria y el uso de combustibles. Durante los últimos años se ha venido implementando el galvanizado por inmersión en caliente, como método de protección catódica para contrarrestar la degradación del acero. Debido a que el cinc es un metal más activo que el hierro, genera una película protectora en la superficie, que prolonga la vida media del recubrimiento. Sin embargo, esta película al estar en contacto con medios corrosivos industriales con alta humedad o salinidad costera, disminuye la resistencia a la corrosión de la lámina de acero galvanizado.

En la búsqueda de mejorar las propiedades del recubrimiento, se han determinado factores que afectan el proceso electroquímico de las láminas de acero galvanizadas, tales como el espesor de la capa de cinc, la concentración de cloruros y sulfatos presentes en el medio corrosivo, la concentración de productos de corrosión y la condición superficial del material.

Este estudio se realiza como el fin de observar el comportamiento sinérgico de diferentes tamaños de flor, expuesto en concentraciones de cloruros y sulfatos, además de evaluar la influencia de dichos cristales formados por el proceso de galvanizado por inmersión en caliente como posible factor determinante en la velocidad de corrosión.

1. ANTECEDENTES

El galvanizado por inmersión en caliente es ampliamente usado en la industria caracterizándose por su costo efectivo, durabilidad y sostenibilidad. Consiste en hacer una inmersión de la pieza metálica en un baño de cinc fundido, a una temperatura de 450°C, obteniendo una superficie uniforme, resistente a la corrosión.

Este tipo de recubrimiento se ha venido implementando como método de protección contra la corrosión, sin embargo al estar en contacto con agentes agresivos puede disminuir la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Por tal razón se han hecho estudios sobre la influencia de algunas sales como NaCl, MgCl y el efecto que tienen los sulfatos sobre el proceso corrosivo del galvanizado. Los resultados obtenidos indican que los compuestos de azufre aumentan la solubilidad del cinc en presencia de iones sulfato acelerando la corrosión del acero galvanizado. Por otra parte el comportamiento sinérgico de los iones cloruros y sulfatos pueden destruir o evitar la formación de una capa pasiva que prolongue la vida del recubrimiento [1].

Arias Maldonado [2] demostró que las láminas de acero galvanizado expuestas a soluciones de cloruros y sulfatos presentan un alto grado de corrosión aún en tiempos cortos de exposición. Los resultados obtenidos indicaron que en ambientes marinos–industriales las láminas de acero galvanizadas no se deben emplear a menos que se les realice un tratamiento superficial con pinturas u otros elementos de protección que aumenten la resistencia a la corrosión. Un año más tarde Sierra y L.M. Quintero [3] estudiaron el comportamiento de láminas de acero galvanizadas, expuestas a diferentes concentraciones de cloruros y sulfatos, tomando como variable de estudio el tiempo de inmersión de las láminas en dichas soluciones. Mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica,

se determinó que para un tiempo de inmersión de 15 días la velocidad de corrosión era menor, esto se debe a que los productos de corrosión formados durante este tiempo de exposición, actúan como barrera protectora en el acero. Pese a que las láminas inmersas en la solución durante 30 días, formaron productos de corrosión; la degradación de la capa de óxidos se ve afectada por la presencia de cloruros, quienes van a penetrar a través de esta, llegando a la superficie del metal base, dando lugar a una corrosión localizada.

1.1. MECANISMO DE CORROSIÓN EN EL ACERO GALVANIZADO

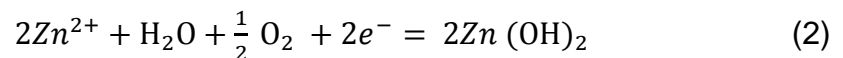
Con la presencia de iones SO_4^{2-} y los iones Cl^- , se puede llevar a cabo una serie de reacciones que ocurren en el recubrimiento de cinc.

1.1.1. Mecanismo anódico

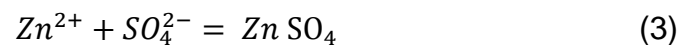
- a) **Reacción anódica:** El cinc se oxida con la presencia de iones SO_4^{2-} y Cl^- , como se muestra en la reacción (1) [4].



- b) **Formación de la primera capa de hidróxidos:** Debido a que el cinc entra a ser parte del electrolito como un ion y reacciona con el agua, se produce la primera capa compuesta por hidróxidos, reacción (2).



- c) **Reacción de la capa $Zn(OH)_2$ con el ion SO_4^{2-} :** Esta capa se caracteriza por ser porosa y reacciona inicialmente con el ion sulfato debido a la diferencia de tamaño molecular con el ion cloruro.



d) Reacción del ion Cl^- : El ion cloruro puede difundir a través de la capa de $ZnSO_4$, la cual proporciona cierta estabilidad, permitiendo que se propicie la reacción.



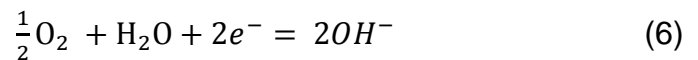
El $ZnCl_4^{2-}$ que es un compuesto soluble, se va acumulando debajo de las capas de hidróxido de cinc y sulfato de cinc, hasta que termina por romperlas y con la presencia del agua se disuelve creando cráteres en la capa protectora del acero galvanizado, causando la concentración de la corrosión en estos puntos, y por ende el desencadenamiento de corrosión localizada, esta corrosión termina por alcanzar el acero dado como resultado:



1.1.2. Mecanismo catódico

Se lleva a cabo en dos pasos:

a) Reducción del oxígeno disuelto



b) Reacción catódica



Dentro de las investigaciones documentadas se ha encontrado que los factores que afectan el galvanizado son la composición del acero, velocidad de enfriamiento, temperatura del baño y la composición química del baño de cinc, siendo esta la variable más influyente en el proceso de galvanizado por inmersión en caliente, pues determina la apariencia, estructura y propiedades finales del recubrimiento. La formación de compuestos intermetálicos debido a la interacción Fe-Zn, brinda una buena adherencia del recubrimiento al metal base, sin embargo,

dichos compuestos son frágiles y por lo tanto tienen baja ductilidad lo que limita la deformación plástica del material. En la actualidad, se he demostrado que la presencia de algunos elementos aleantes o impurezas presentes en el baño de cinc fundido, pueden influir en la morfología y la cinética del crecimiento de los cristales de cinc. El aluminio forma una capa inhibidora que retarda la formación de compuestos intermetálicos frágiles confiriéndole ductilidad al recubrimiento además de buena adherencia y resistencia a la corrosión. Por otra parte, la adición de plomo aumenta el tamaño del cristal de cinc y modifica su textura [5,6 y 11].

Durante muchos años los artículos galvanizados que fabricaban con técnicas de recubrimiento por inmersión en caliente eran fácilmente identificables por la apariencia de flor o lentejuela que quedaba en la superficie de dicha pieza. Dependiendo de la morfología del cristal se hablaba de floreado grande o pequeño.

1.2. PROCESO DE SOLIDIFICACIÓN DE LOS CRISTALES DE CINC

La flor de galvanizado o cristales de cinc, se produce por la solidificación del cinc fundido que se adhiere a la plancha de acero (419°C). Los cristales que se forman tienen una simetría hexagonal de seis dobleces. Cuando el recubrimiento está completamente solidificado, se definen granos específicos de cinc. Una alta velocidad de nucleación durante el proceso de solidificación causa la formación de granos pequeños en la estructura solidificada final, mientras que una baja velocidad favorece el crecimiento de granos grandes [7].

En la actualidad se han realizado estudios donde se evaluó la influencia de la textura del recubrimiento en la velocidad de corrosión. Dando como resultado que la superficie del recubrimiento puede presentar floreados pequeños, correspondientes a planos basales, que presentan estructuras más lisas y homogéneas. Mientras que los floreados grandes, corresponden a planos pseudo-

hexagonales, que crecen de manera ortogonal a la superficie del recubrimiento, formando islas. Los resultados experimentales indican que al aumentar el contenido de plomo en el baño de cinc se aumenta la intensidad de planos pseudo-hexagonales y a su vez la densidad de corriente, por lo tanto se presenta una disminución en la resistencia a la corrosión [8,9].

Estudios recientes determinan los productos de corrosión formados en diferentes atmosferas. Dando como resultado que en ambientes urbanos e industriales el carbonato de cinc que se forma inicialmente, se convierte en hidroxisulfato debido a los depósitos de compuestos de azufre. Mientras que en ambientes marinos el carbonato de cinc pasa a ser simonkolleita y una parte de esta, a Gordaita como producto final de corrosión que nuclea en los defectos de manera ortogonal a la superficie del recubrimiento, esto se debe a la evolución de una fase en otra por la presencia de sulfatos [10].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia del tamaño del cristal de cinc en el comportamiento electroquímico de láminas de acero galvanizadas, expuestas a diferentes concentraciones de cloruros y sulfatos.

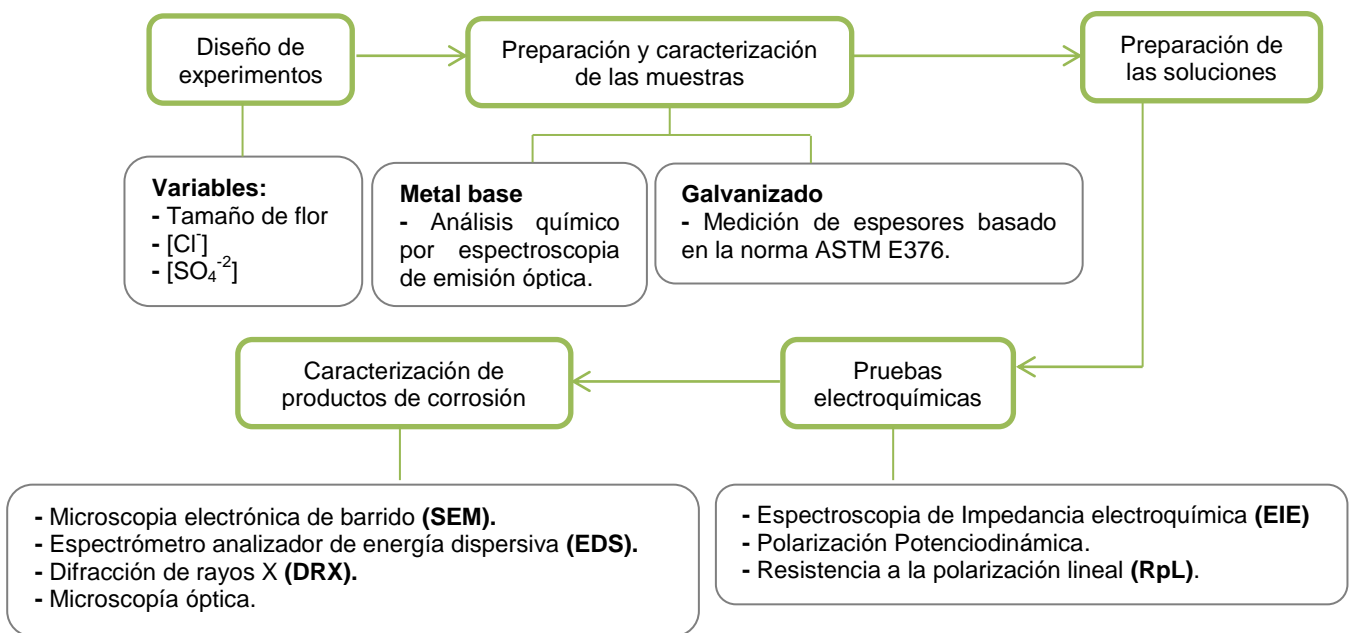
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión de tres láminas de acero galvanizado con diferente tamaño de cristal de cinc, empleando técnicas electroquímicas como Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia (EIS) y curvas de Polarización potenciodinámica.
- Evaluar el comportamiento corrosivo de las muestras, variando las concentraciones de cloruros y sulfatos.
- Determinar los productos de corrosión formados sobre las láminas de acero galvanizadas y el tipo de daño superficial que se presenta, bajo diferentes condiciones del electrolito.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se realizó con base en la figura 1, donde se especifican las etapas para el desarrollo del proyecto.

Figura 1. Esquema de la metodología.



3.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el fin de tener cierto grado de confianza y de cuantificar las pruebas y repeticiones necesarias, se realizó un diseño de experimentos basado en las variables que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Variables utilizadas.

VARIABLE	NIVEL
Concentración de cloruros	Variable
Concentración de sulfatos	Variable
Tamaño de floreado	Variable

Para realizar el diseño de experimentos, se estableció un modelo donde se tienen tres variables y dos niveles, donde el bloque 1 corresponde a las pruebas iniciales y el bloque 2 a las repeticiones de cada una de ellas, obteniendo un sistema de 2^3 . Se hizo una repetición al centro (valor medio), y a cada una de las soluciones, esto para corroborar la información que se obtenga en cada una de las pruebas a realizar, de esta manera se obtiene un total de 18 pruebas. Se estableció como punto mínimo y máximo (-1,0 y 1,0) respectivamente, lo cual correspondió a una concentración de cloruros de (0,18 M) y de sulfatos de (0,09 M), para el punto mínimo, y una concentración de cloruros de (0,64 M) y (0,28 M) para sulfatos, como máximo. Para el floreado se fijaron valores de (-1,0, 0,0 y 1,0) para tamaño de cristal pequeño, regular y grande respectivamente. La variable respuesta es la velocidad de corrosión, lo anterior se resumen en las tablas 2 y 3.

Atributos del Diseño de Cribado

Clase de diseño: De cribado

Nombre del diseño: Factorial 2^3

Nombre del archivo: Velocidades de corrosión

Diseño base:

Número de factores experimentales: 3

Número de bloques: 2

Número de respuestas: 1

Número de corridas: 18, incluyendo un punto central por bloque

Grados de libertad para el error: 10

Aleatorizar: Si

Tabla 2. Modelo estadístico.

Factores	Bajo	Alto	Unidades	Continuo
Tamaño de cristal	-1.0	1.0	Tamaño	Si
[Sulfatos]	-1.0	1.0	g/ml	Si
[Cloruros]	-1.0	1.0	g/ml	Si
Respuestas		Unidades		
Velocidad de corrosión		Mpy		

Tabla 3. Diseño de experimentos

Prueba	Bloque	Floreado	[Sulfatos]	[Cloruros]	Vcorr [mpy]
1	1	1	1	-1	
2	1	-1	1	1	
3	1	1	1	1	
4	1	0	0	0	
5	1	1	-1	1	
6	1	-1	1	-1	
7	1	1	-1	-1	
8	1	-1	-1	1	
9	1	-1	-1	-1	
10	2	1	1	-1	
11	2	-1	1	1	
12	2	1	1	1	
13	2	0	0	0	
14	2	1	-1	1	
15	2	-1	1	-1	
16	2	1	-1	-1	
17	2	-1	-1	1	
18	2	-1	-1	-1	

3.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Por medio de un análisis químico por espectrometría de emisión óptica, se determinaron los elementos presentes en el metal base, dando como resultado un acero de bajo carbono como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Composición elemental del metal base.

Elemento	Fe	C	Si	Mn	S	Ni	Cu	P
%	97.16	0.104	0.029	0.287	<0.150	0.316	1.050	<0.0050

La medición del espesor del recubrimiento de cinc (22 μ m) se realizó bajo la norma ASTM E376 [12]. Las láminas de acero galvanizadas se adecuaron a un tamaño de 2 x 2 cm.

3.3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Para la preparación de las soluciones se adquirieron los reactivos de Na₂SO₄ y NaCl. La concentración para cada una de ellas se muestra en la tabla 5.

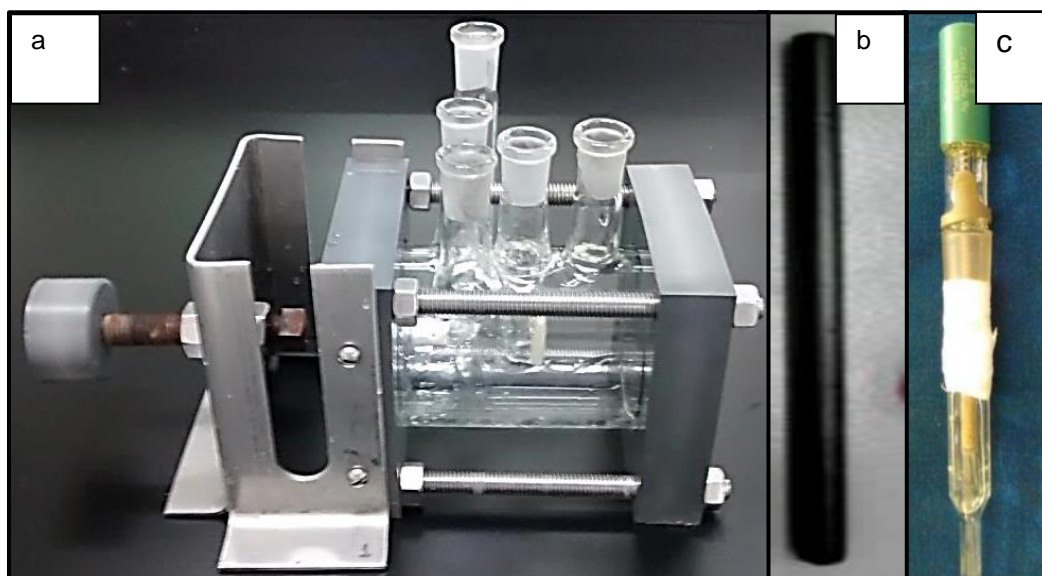
Tabla 5. Concentraciones de Cl⁻ y SO₄⁻ para cada una de la soluciones.

REACTIVOS	UNIDADES	SOLUCIONES						
		1	2	3	4	5	6	7
NaCl	M	0,18	0,64	0,18	0,64	0,42	0,42	-
Na ₂ SO ₄		0,09	0,09	0,28	0,28	0,18	-	0,18

3.4. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

El montaje de la celda electroquímica plana se realizó según la norma ASTM G109 [13], la cual consta de un electrodo de referencia Ag/AgCl, un contra electrodo de grafito y una lámina de acero galvanizada como electrodo de trabajo (ver figura 2).

Figura 2. Montaje de la celda electroquímica. a) Celda electroquímica plana. b) Electrodo de Ag/AgCl. c) Contra electrodo de grafito.



Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato GAMRY 750. Las condiciones para cada prueba se presentan en la tabla 6 [14 y 15].

Tabla 6. Condiciones de las técnicas electroquímicas

Técnica	Condición
Potencial de circuito abierto (OCP)	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo: 3600 s
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) ASTM G106-89	<ul style="list-style-type: none"> • Frecuencia inicial: 100000 Hz • Frecuencia final: 0,05 Hz • Amplitud: mV • Escala de puntos: 10
Resistencia a la Polarización Lineal (Rp) ATSM G59-97	<ul style="list-style-type: none"> • Potencial inicial: -20 mV vs E_{oc} • Frecuencia final: 20 mV vs E_{oc}. • Velocidad de barrido: 0,125 mV / s.
Polarización Potenciodinámica ASTM G59-97	<ul style="list-style-type: none"> • Potencial inicial: -0,5 V vs E_{oc} • Frecuencia final: 1,8 V vs E_{oc}. • Velocidad de barrido: 1,6 mV / s.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS EN EL GALVANIZADO.

Para determinar los productos de corrosión formados sobre las muestras de acero galvanizadas y el tipo de daño superficial que se presenta, se realizaron pruebas de microscopia electrónica de barrido (SEM) con espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE Geometría DaVinci.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de evaluar la influencia del tamaño de cristal de cinc en el comportamiento electroquímico de láminas de acero galvanizadas por inmersión en caliente, se realizaron pruebas electroquímicas y de microscopia, DRX. A continuación se presentan los resultados del estudio experimental.

4.1. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Como se mencionó anteriormente se realizaron pruebas electroquímicas de corriente directa (curvas potenciodinámicas, RpL) y de Corriente alterna (EIE) para evaluar el comportamiento corrosivo de las muestras.

4.1.1. Polarización potenciodinámica

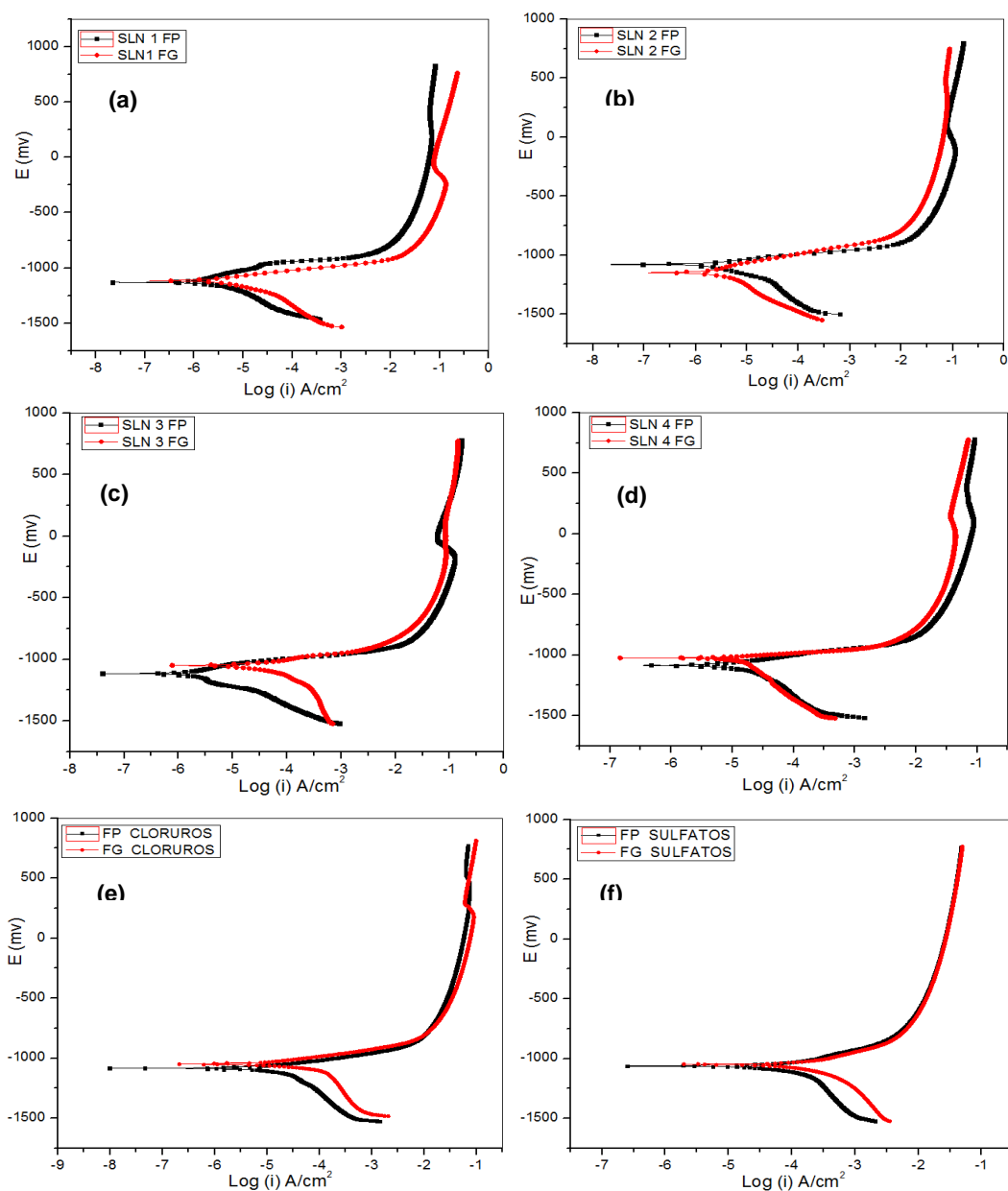
Partiendo del análisis de las curvas potenciodinámicas que se muestran en la figura 3, se observa de manera general un desplazamiento de la densidad de corriente hacia valores más positivos para todas las muestras correspondientes a floreado grande, por ende una velocidad de corrosión ligeramente mayor que los floreados pequeños, lo que inicialmente indica que existe una influencia del tamaño de cristal en el proceso corrosivo del galvanizado.

La pequeña pendiente y cambio de potencial de corrosión observada al inicio de la región anódica, junto al incremento rápido de la densidad de corriente de todas las curvas de polarización de la figura 3, aluden a que el proceso anódico es inicialmente controlado por activación, mientras que el comportamiento en la zona catódica se atribuye a la tendencia espontánea del cinc para reaccionar y formar productos de corrosión. La parte anódica de la curva de polarización, muestra que con el aumento de potencial, el cinc del galvanizado se empieza a disolver en el

(b)

electrolito, mientras que la densidad de corriente se acerca a la del acero al carbono, de esta manera se puede asumir que el cinc está sometido a una fuerte disolución, teniendo poco efecto las posibles capas porosas que se puedan formar como productos de corrosión [16].

Figura 3. Curvas de polarización para tamaño de flor pequeña (FP) y flor grande (FG), a) solución 1, b) solución 2, c) solución 3, d) solución 4, e) blanco para NaCl. f) blanco para Na₂SO₄.



A potenciales entre 150 y -300 mv (Ag / AgCl) de la figura 3a, b, c y d se evidencia un punto de inflexión característico del acero galvanizado, donde se muestra una disminución en la densidad de corriente la cual se atribuye a la formación de productos de corrosión que tienden a pasivarse pero de manera inmediata se disuelven en la solución. [1].

Haciendo una comparación entre la solución 1 y 2, se espera que a altos contenidos de iones cloruro el deterioro del recubrimiento sea mayor, pero por medio de los resultados obtenidos (tabla 7), se puede observar que se presenta una mayor velocidad de corrosión para la solución 1, esto se debe a que los iones cloruro inician el ataque por medio de la difusión a través de la capa de galvanizado llegando al sustrato, pero son los sulfatos los encargados de su deterioro, debido principalmente a la formación de compuestos solubles que se disuelven en el electrolito y se reabsorben en la superficie del galvanizado atacando el sustrato, este proceso ocurre de manera repetitiva [3].

Tabla 7. Velocidades de corrosión.

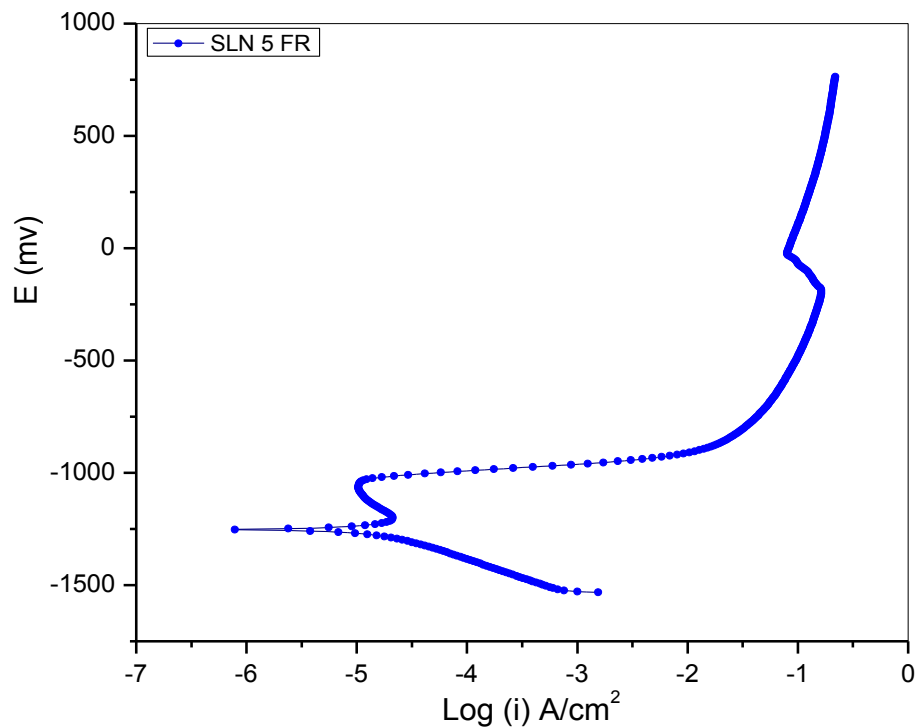
SOLUCIÓN	FLOR	Ecorr (mv)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	mpy
1	Pequeña	-1130	2,079	0,95
	Grande	-1114	2,725	1,245
2	Pequeña	-1079	1,439	0,664
	Grande	-1171	1,078	0,94
3	Pequeña	-1099	2,072	1,028
	Grande	-1050	12,955	6,325
4	Pequeña	-1086	8,355	3,818
	Grande	-1025	12,622	5,767
5	Regular	-1254	10,536	4,815

Cabe resaltar, que para la solución 3, el alto contenido de sulfato elevó la velocidad de corrosión considerablemente en relación con las otras soluciones, esto se atribuye por una parte a que los iones sulfatos acidifican el electrolito y por

otra parte a que la estructura pseudo-hexagonal del floreado grande, facilita la absorción de sulfatos [17].

En la figura 4, se presenta la curva de polarización para la flor regular expuesta en la solución 5, donde se puede observar dos puntos de inflexión en las zona anódica, el primero a un potencial de -1000 mv (Ag / AgCl) que indica la formación de productos que retardan la velocidad de corrosión, pero que se transpasivan rápidamente, y el segundo a un potencial aproximado de -300 mv (Ag / AgCl) que corresponde al mismo comportamiento de las curvas de la figura 3, al parecer tanto la densidad de corriente como el potencial al que se presenta este fenómeno depende de la concentración del electrolito.

Figura 4. Curva de polarización de acero galvanizado para tamaño de flor regular en la solución 5.



Los cálculos de las velocidades de corrosión se realizaron teniendo en cuenta la norma ASTM G-102, empleando las técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica (ver anexo a); debido a que los valores por las tres técnicas describieron la misma tendencia, en la tabla 7 se presentan los valores de densidades de corriente, potenciales y velocidad de corrosión para las muestras estudiadas, calculados por curvas potenciodinámicas.

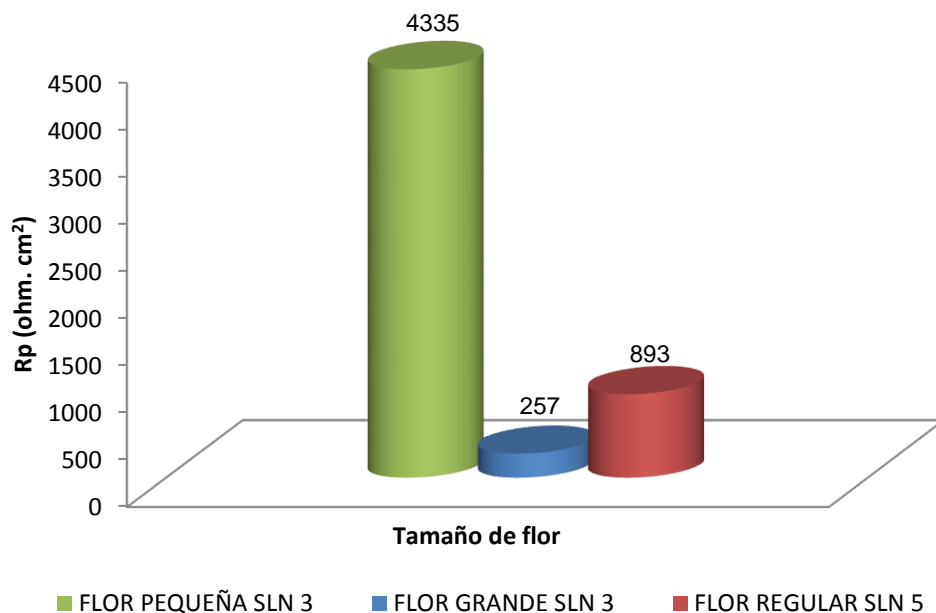
Debido a que los sistemas para soluciones 1, 2, y 4 presentan una tendencia similar, se realizará el análisis de resistencia a la polarización y EIE a los sistemas correspondientes a la solución 3 (alto contenido de sulfatos y bajo contenido de cloruros), donde se evidenció la mayor velocidad de corrosión, y a la solución 5 con el fin de estudiar las características resistivas y capacitivas del recubrimiento que presentó pasivación.

4.1.2. Resistencia a la polarización lineal.

Empleando la técnica de resistencia a la polarización lineal, se puede determinar la resistencia que presenta la superficie metálica a la transferencia de carga en las diferentes soluciones.

En la figura 5, se presentan los resultados obtenidos para las curvas de resistencia a la polarización lineal de las soluciones 3 y 5, donde se evidencia un alto valor en la resistencia a la polarización para el floreado pequeño, lo que indica que tiene mayor resistencia a la transferencia de carga, por lo tanto tiene una menor velocidad de corrosión. (Ver anexo c).

Figura 5. Resistencia a la polarización para floreado pequeño, regular y grande expuestas en las soluciones 3 y 5.



La resistencia a la polarización lineal se define como la tangente de la curva de polarización (E vs I) según la norma ASTM G59-97, [10].

En la tabla 8, se pueden ver los valores de las resistencias a la polarización obtenidos para las soluciones 3 y 5, y en el anexo (a) se muestran los valores de las pendientes anódicas y catódicas, además todos los valores necesarios para el cálculo de la resistencia a la polarización de cada una de las muestras.

Tabla 8. Medidas de Rp para flor pequeña, regular y grande para solución 3 y 5.

SOLUCIÓN	FLOR	B (V/década)	Rp (ohm. cm ²)
3	Pequeña	10,837	3728
	Grande	13,583	357
5	Regular	8,934	893

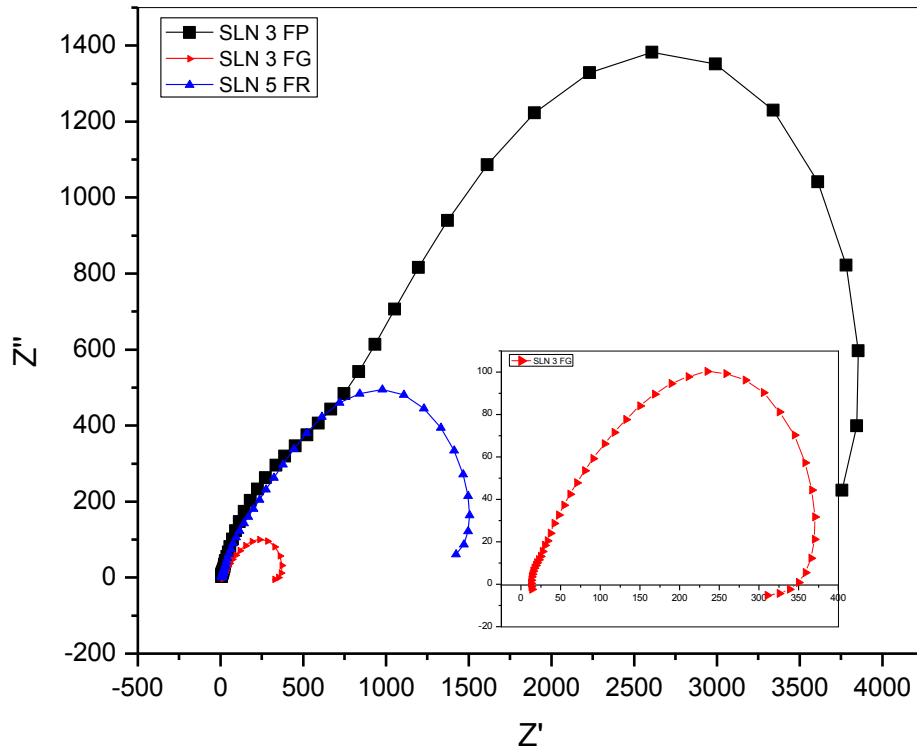
Mediante la figura 5 y los valores presentados en la tabla 8, se puede observar el comportamiento del tamaño de cristal de zinc respecto a la resistencia que opone cada floreado a la transferencia de carga en las dos soluciones. De esta manera se puede confirmar lo planteado mediante las curvas de polarización, donde existe un incremento de la resistencia a la polarización a media que disminuye el tamaño de cristal de cinc, es decir, el floreado grande presenta una baja resistencia a la polarización, indicando un mayor deterioro de la superficie, mientras que el floreado pequeño presenta el valor más alto de resistencia.

4.1.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

Dentro del intervalo de potenciales estudiados, se han obtenido dos tipos de respuesta electroquímica, una para flor pequeña y otra para floreado grande y regular, caracterizadas cada una de ellas por presentar diagramas de Nyquist diferentes.

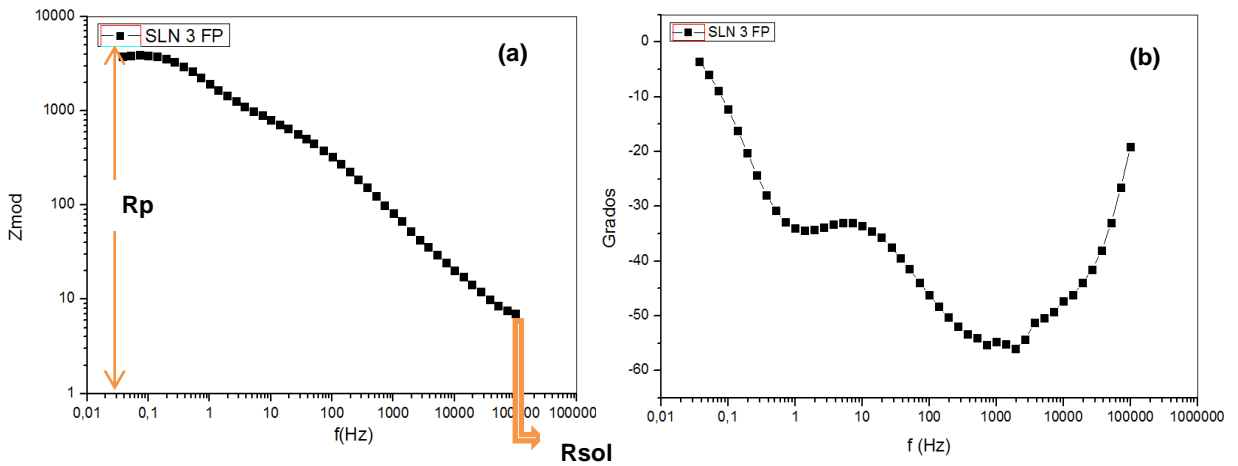
En la figura 6, se puede observar que la resistencia a la polarización es inversamente proporcional al tamaño de cristal de cinc. Además, los resultados se pueden relacionar con las características morfológicas de los cristales, siendo los floreados pequeños más brillantes y homogéneos en la superficie, por esta razón presentan un comportamiento más resistivo que los floreados grandes, debido a que el crecimiento de este tipo de cristales es paralelo a la superficie del galvanizado impide que se depositen impurezas, a diferencia del floreado grande que presenta una estructura porosa.

Figura 6. Diagramas de Nyquist para floreado pequeño, regular y grande, en las soluciones 3 y 5.



Al analizar los diagramas de Nyquist para la solución 3 y 5, se observa la formación de semicírculos capacitivos a altas frecuencias, correspondientes al proceso de transferencia de carga y a bajas frecuencias la tendencia a formar lazos inductivos, debido a la absorción de especies en la superficie involucradas en el mecanismo de disolución. Cabe resaltar que la solución 3 con un floreado grande presenta una menor resistencia a la transferencia de carga por lo tanto una mayor velocidad de corrosión. Por otra parte, la solución 3 con floreado pequeño tiende a formar un segundo semicírculo a frecuencias intermedias, debido a la resistencia que opone el recubrimiento a reaccionar, como consecuencia de la posible formación de compuestos intermetálicos Fe-Al, (ver figura 7a y b).

Figura 7. Diagrama de Bode para la solución 3, flor pequeña.



Mediante el análisis de EIE se planteó un circuito equivalente en el cual a alta frecuencia se presenta la resistencia a la solución (R_{sol}), a medias se puede observar tanto la capacitancia como la resistencia del recubrimiento y a bajas frecuencias los elementos correspondientes a la capacitancia y resistencia a la polarización como se muestra en la figura 8. Los resultados obtenidos resaltan un alto valor de capacitancia en el recubrimiento (0,6688), asociado a productos de corrosión formados con presencia de poros que permiten la difusión de los iones cloruro y sulfato que podrían llevar al deterioro del metal base.

Figura 8. Circuito equivalente para la solución 3, flor pequeña.

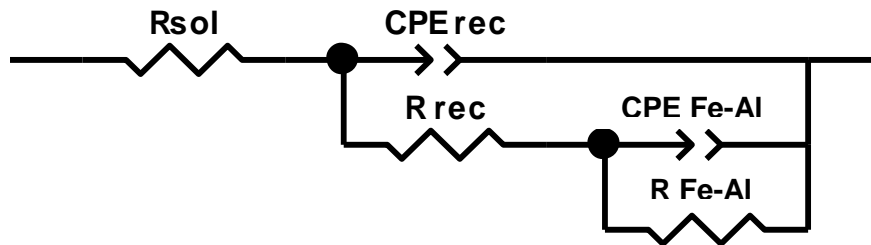


Tabla 9. Valores de los elementos de circuito equivalente de la Figura 8.

	Componentes	Magnitud
Resistencia de la solución.	R_{sol}	4,593
Componente de fase constante del recubrimiento.	CPE_{rec}	0,668
Resistencia del recubrimiento.	R_{rec}	844,7
Componente de fase constante del producto (Fe-Al).	CPE_{Fe-Al}	0,727
Resistencia del producto (Fe-Al).	R_{Fe-Al}	3512

Para la flor grande en solución 3 (alta concentración de sulfatos y baja de cloruros) el diagrama de bode de la figura 9, representa la corrosión del recubrimiento de cinc, en el cual a alta frecuencia se presenta la resistencia a la solución (R_s), a medias frecuencias se puede observar los elementos del galvanizado, tanto su capacitancia (CPE_{rec}), como su resistencia; y a bajas frecuencias se observan los elementos correspondientes a la capacitancia (CPE_{rec}) y resistencia a la polarización (R_p) [18], además de un comportamiento inductivo, que se asocia a la absorción de especies en la superficie o la rugosidad de la lámina, en este caso de iones sulfato. El diagrama de Bode se ilustra en la Figura 9, y el circuito equivalente se plantea en la Figura 10.

Figura 9. Diagrama de Bode para la solución 3, flor grande.

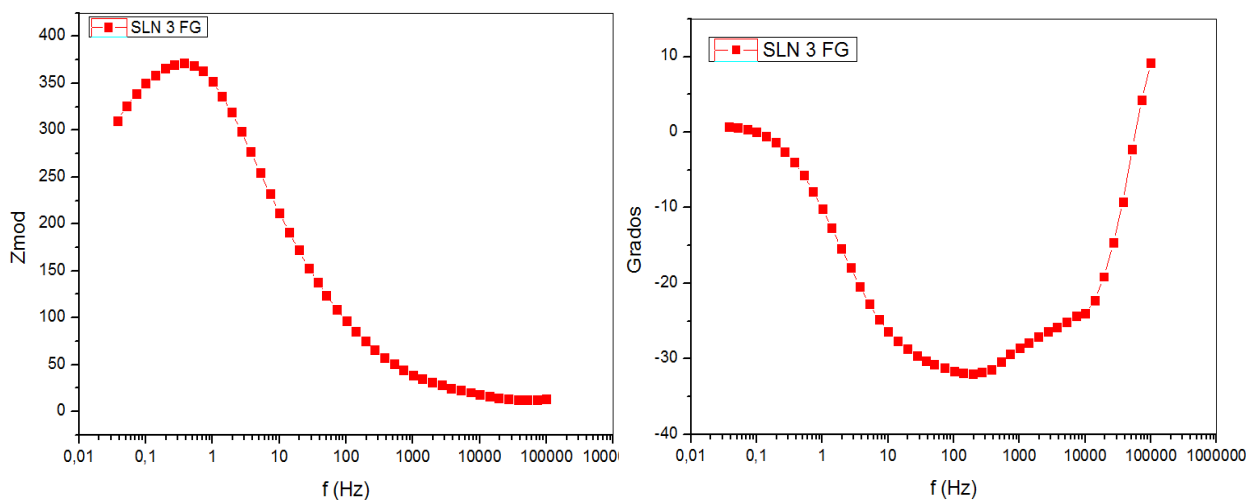


Figura 10. Circuito equivalente para la solución 3, flor grande.

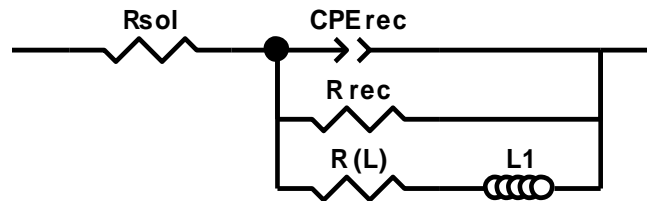


Tabla 10. Valores de los elementos de circuito equivalente de la Figura 10.

	Componentes	Magnitud
Resistencia de la solución.	R_{sol}	8,787
Componente de fase constante del recubrimiento.	CPE_{rec}	0,5907
Resistencia del recubrimiento.	R_{rec}	470,8
Componente de fase constante del acero.	R_{acero}	1632
Inductancia	$L1$	1169

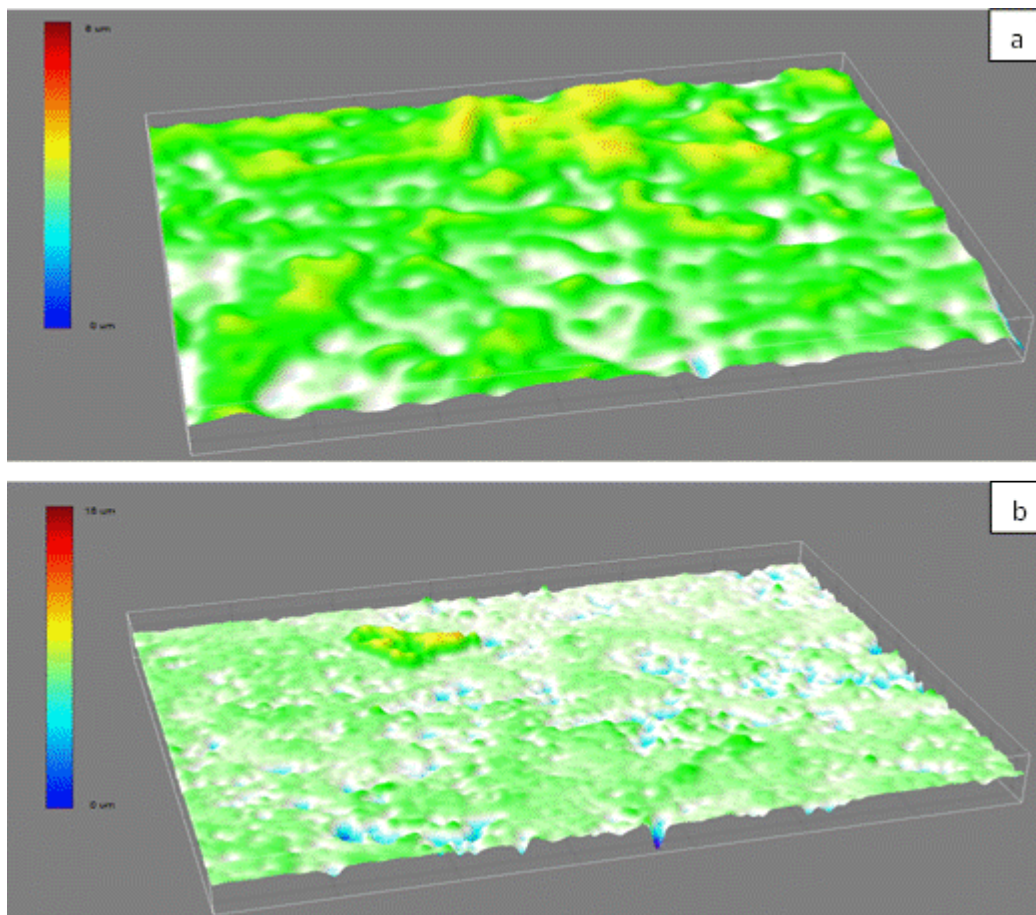
4.2. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

4.2.1. Microscopía óptica

Con la finalidad de estudiar la textura de cada uno de los floreados y su influencia en la velocidad de corrosión, se realizó microscopía óptica. Los resultados se presentan en la figura 11.

En la figura 11, se observa el mapa topográfico para las muestras de acero galvanizado antes de realizar las pruebas electroquímicas. La figura 11a, corresponde a la muestra de floreado pequeño que presentó una rugosidad promedio de $8,16 \mu\text{m}$, mientras que para el floreado grande (figura 11b), la rugosidad promedio del recubrimiento es de $18,13 \mu\text{m}$, lo cual confirma la diferencia de textura entre los tipos de floreado.

Figura 11. Textura y topografía para láminas de acero galvanizadas con floreado pequeño y grande.



Según algunos estudios [21 y 22], la textura del galvanizado por inmersión en caliente, se caracteriza por tener dos tipos de texturas. La primera de ellas denominada como cristales lisos brillantes, los cuales se caracterizan por tener un

alto contenido de cinc; y la segunda como floreados opacos, donde nuclea antimonio y plomo en los cristales de cinc, aumentando el tamaño del cristal y modificando la textura haciéndola más rugosa (ver figura 11b). Cabe resaltar, que el aluminio se ubica sobre el floreado grande, pero según la literatura no afecta la solidificación del floreado [21 y 22].

Las zonas blancas para el floreado pequeño y grande (figura 11a y b) corresponden a los cristales de cinc brillantes (lisos), y las zonas verdes a cristales opacos (piramidales) [9], estos últimos presentan una mayor rugosidad en la superficie, y según los resultados de las pruebas electroquímicas, presentan una menor resistencia a la corrosión.

4.2.2. Difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido.

Resultados DRX

Se realizó un análisis cualitativo de las fases presentes y mediante la comparación de perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los resultados de las fases cristalinas presentes se muestran en las tablas 11, 12, y 13. (Ver Anexo b).

Tabla 11. Fases cristalinas de la muestra de floreado pequeño, solución 4.

	FASE	NOMBRE
Cristalino	Fe	Hierro
	Fe ₂ (OH)SO ₄	Sulfato de hidróxido de Hierro
	(Zn ₄ Na(OH) ₆ (SO ₄)Cl(H ₂ O) ₆)	Gordaita
	NaCl	Halita
	Zn	Cinc
	Fe ₂ (H ₂ O) ₄ ((SO ₄) ₂ O) (H ₂ O) ₄ .	Hohmanita

Tabla 12. Fases cristalinas de la muestra de floreado grande, solución 4.

	FASE	NOMBRE
Cristalino	Fe	Hierro
	Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sodio
	(Zn ₄ Na(OH) ₆ (SO ₄)Cl(H ₂ O) ₆)	Gordaita
	NaCl	Halita
	Zn	Cinc
	Fe ₂ (H ₂ O) ₄ ((SO ₄) ₂ O) (H ₂ O) ₄ .	Hohmannita

Tabla 13. Fases cristalinas de la muestra de floreado regular, solución 5.

	FASE	NOMBRE
Cristalino	Fe	Hierro
	Fe ₂ (OH)SO ₄	Sulfato de hidróxido de Hierro
	(Zn ₄ Na(OH) ₆ (SO ₄)Cl(H ₂ O) ₆)	Gordaita
	Zn	Cinc
	Fe ₂ (H ₂ O) ₄ ((SO ₄) ₂ O) (H ₂ O) ₄ .	Hohmannita

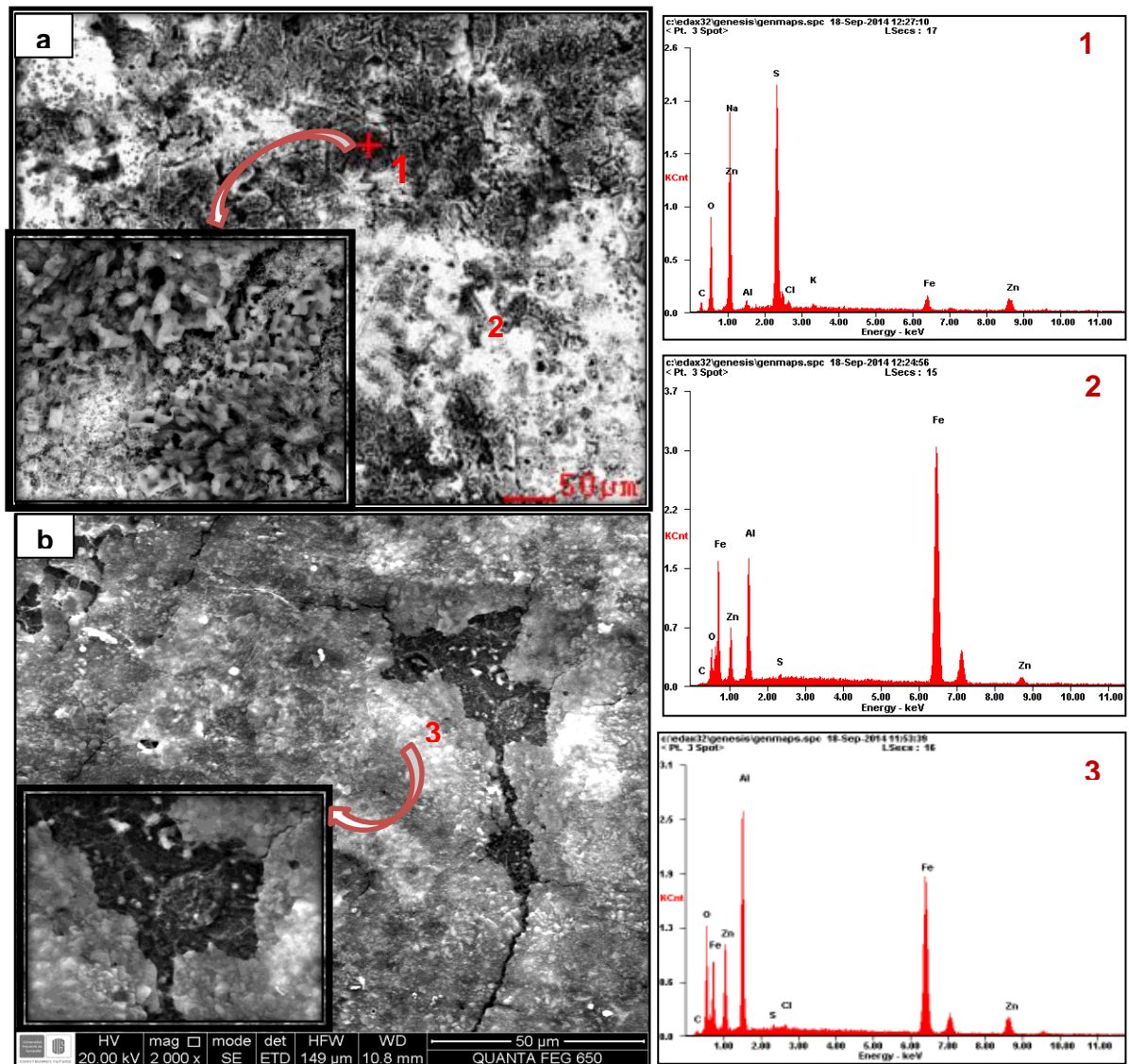
Posteriormente se analizarán estos datos junto a los de FeSEM.

Resultados FeSEM

Mediante microscopía electrónica de barrido fue posible identificar la presencia de diferentes morfologías en la superficie del recubrimiento. En la figura 12a, se observa la formación de islas asociadas a cristales pseudo-hexagonales que se ubican en la superficie del galvanizado [8]. Dichos cristales inicialmente se asociaban a productos de corrosión comunes como lo es la simonkolleita (Zn₅ (OH)₈ Cl₂ (H₂O)) formado principalmente por la presencia de iones cloruro, pero los resultados de EDS indican que el compuesto formado corresponde a la Gordaita (Zn₄Na(OH)₆ (SO₄)Cl(H₂O)₆), ésto se debe a la evolución de una fase en otra por la presencia de sulfatos, para este caso según Castaño [10], se lleva a cabo una transformación morfológica, inicialmente el carbonato de cinc pasa a ser simonkolleita y una parte de esta a Gordaita como producto final de corrosión que nuclea en los defectos de manera ortogonal a la superficie del recubrimiento [1 y 10]. Por otra parte, en esta misma micrografía donde se señala la zona más clara, se puede observar mediante EDS la presencia de altos picos de hierro, que junto a

las pequeñas cantidades de azufre, oxígeno y carbono posiblemente dan paso a la formación de compuestos de hierro como Hohmannita $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4((\text{SO}_4)_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4$.

Figura 12. Micrografías de SEM y EDS para diferentes tamaños de flor en solución 4. a) Flor pequeña. b) Flor grande.



En los procesos de galvanizado por inmersión en caliente se adicionan algunos elementos al baño del recubrimiento de cinc como plomo, estaño, cobre, níquel y aluminio, siendo este último, uno de los elementos químicos más importantes en el

proceso ya que no sólo mejora la resistencia a la corrosión y aumenta el brillo del revestimiento; sino que también asegura una buena adherencia del recubrimiento en el sustrato y le proporciona ductilidad [11]. Según la Asociación latinoamericana de cinc – LATIZA [7], las cantidades de aluminio que debe contener el baño de cinc están entre 0,15 y 0,17%, pero al analizar posteriormente la superficie del galvanizado se observa un incremento en la cantidad de este elemento entre (0,25 y 0,40%), esto se debe a la fuerte afinidad que tiene el aluminio con el hierro formando una capa de inhibición Fe_2Al_5 que retardan pero no eliminan la reacción de compuestos intermetálicos frágiles Fe-Zn.

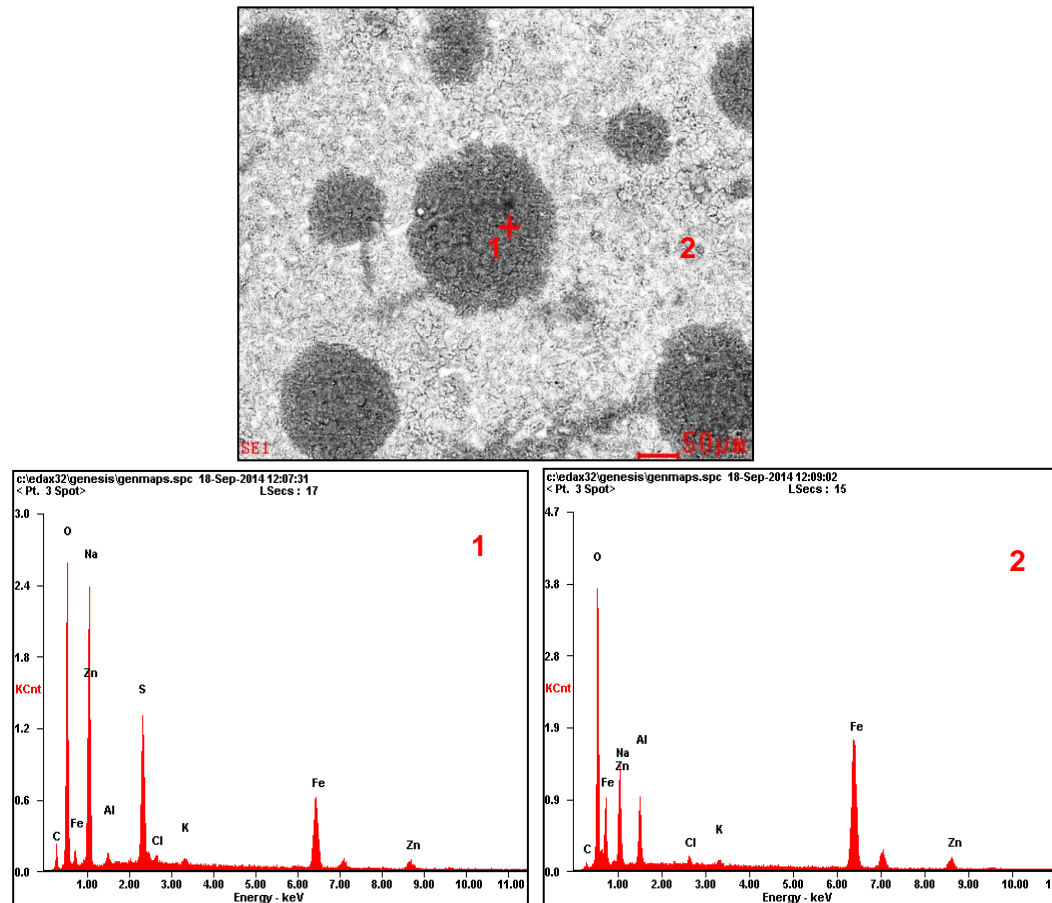
Las figura 12a y 12b, muestran una cantidad representativa tanto de aluminio como de hierro, las cuales probablemente reaccionaron para formar un compuesto intermetálico de Fe-Al que mejora la resistencia a la corrosión del recubrimiento, como se mencionó con anterioridad este compuesto se caracteriza por ubicarse entre el sustrato y el recubrimiento del cinc. Debido a que estas micrografías corresponden a las muestras atacadas con la solución 4, las altas concentraciones de cloruros y sulfatos deterioraron los primeros productos de corrosión formados en los floreados grandes, permitiendo de esta manera observar la capa de Fe-Al formada.

También se puede observar que a diferencia de la figura 12.a (floreado pequeño), la figura 12.b muestra un mayor deterioro del recubrimiento, lo que se puede atribuir principalmente a la agresividad de la solución y al tamaño del cristal de cinc. De esta manera se puede afirmar que las muestras con floreado grande presentan un efecto perjudicial en la resistencia a la corrosión, esto se debe a que en el proceso de galvanizado se adicionan elementos como antimonio y plomo que disminuyen los sitios de nucleación de planos basales que se caracterizan por tener superficies más lisas y favorece los sitios de nucleación de planos piramidales donde el revestimiento se hace más débil a los ataques por corrosión,

ya que estos planos son más activos electroquímicamente y requieren de menor energía para romper estos enlaces [6].

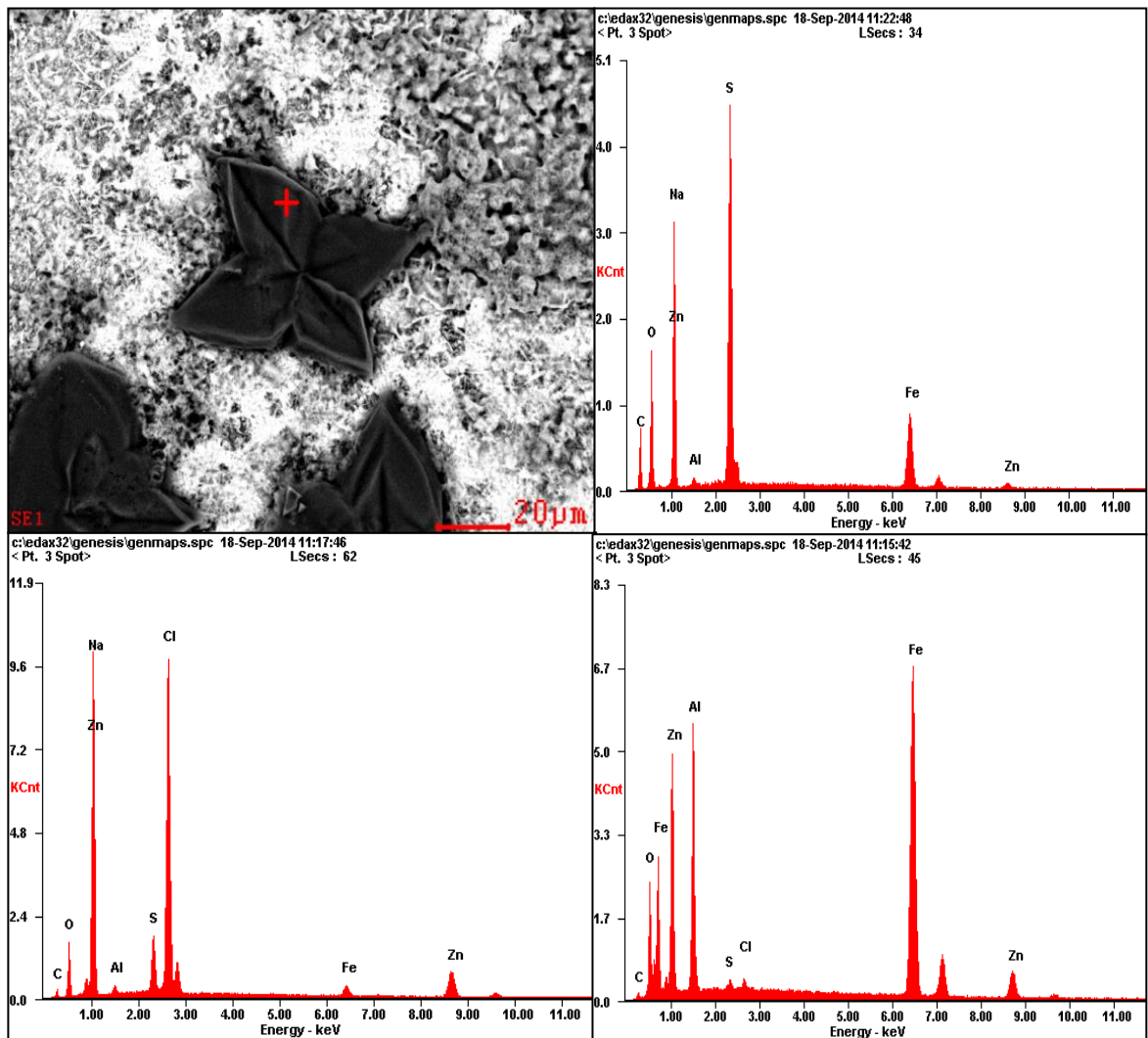
En la figura 13, se evidencian dos tipos de morfologías, según los resultados de EDS, las altas cantidades de oxígeno, sodio y azufre para la zona 1 representada por la tonalidad oscura, y según los resultados de DRX (tabla 12) el compuesto formado corresponde a Gordaita ($Zn_4Na(OH)_6(SO_4)Cl \cdot (H_2O)_6$), mientras que para la zona 2 se asume que las fases cristalinas presentes pertenecen a Sulfato Hidróxido de Hierro, quien es el responsable de la formación de la zona pasiva en la parte anódica de la curva de polarización presentada en la figura 4, la cual señala que a -1000 mV (Ag / AgCl) este compuesto disminuye la densidad de corriente, pero se transpasa con facilidad. Además en la figura13, también se encontraron productos como Gordaita y Honmannita.

Figura 13. Micrografía de SEM y EDS para tamaño de flor regular en solución 5.



Para poder hacer una comparación entre los productos de corrosión formados en las diferentes soluciones empleadas como electrolito, se tomó una muestra de flor grande expuesta únicamente a concentraciones de NaCl. Los resultados se muestran en la figura 14, donde el EDS registra la presencia de un producto de corrosión con una estructura definida, compuesto principalmente por azufre, sodio y oxígeno. Al lado derecho de la micrografía se encuentran cantidades considerables de simonkolleita con una tonalidad grisácea y las partes blancas se asocian a formación de productos de Fe-Al.

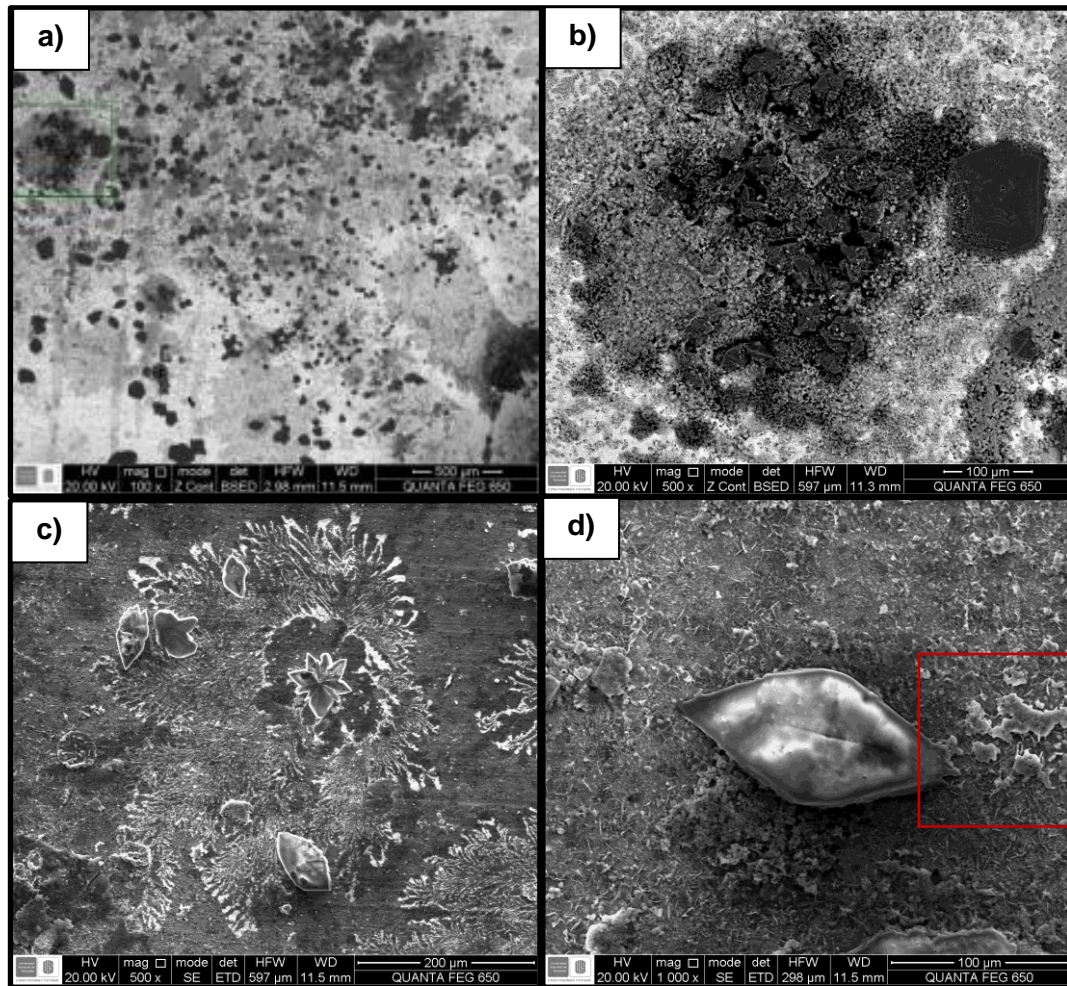
Figura 14. Micrografías de SEM y EDS, formación de cristales definidos de Na_2SO_4 para una probeta en solución de NaCl.



Mediante difracción de rayos x, se detectó la presencia de un producto cristalino correspondiente a Na_2SO_4 , la figura 15 describe el proceso de formación de este compuesto. En primer lugar en la figura 15.a, se presenta una matriz compuesta principalmente por cristales de NaCl; las partes oscuras representan algunas cantidades de azufre; cabe resaltar que la solución empleada como electrolito solo contiene NaCl, por esta razón el azufre se atribuye a impurezas adheridas a la superficie. La figura 15.b representa la zona elegida para el análisis de la formación del sulfato, mientras que en la figura 15.c se pueden observar claramente que los cristales bien definidos, empiezan a absorber el sodio presente en la sal que se encuentran a su alrededor, esto se debe a que el azufre tiende a buscar su mayor estabilidad y lo hace absorbiendo oxígeno y sodio de sus vecindades para formar sulfatos, esto se confirma observando la figura 15.d, donde una parte de la formación del cristal aún está absorbiendo parte de la simonkolleita.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la muestra que presentó mayor corrosión fue la del sistema compuesto por una flor con tamaño de cristal grande en una solución con bajo contenido de cloruro y alto contenido de sulfatos. Esto se debe a que los floreados grandes del galvanizado por inmersión en caliente tienen una estructura piramidal donde se depositan los sulfatos. Por medio de los diagramas de Nyquist para esta muestra se presentó un comportamiento inductivo a bajas frecuencias, y empleando SEM-EDS, se comprueba que este comportamiento se atribuye a la reabsorción, en este caso de iones sulfato. La posible razón por la cual no se pueden observar estos cristales definidos en las otras soluciones con altos contenidos de sulfatos, se debe a que inicialmente estos iones se depositan sobre la superficie de los floreados con estructura piramidal, mientras los compuestos como la simonkolleita que contienen cloruros se adhieren a la base deteriorando las pirámides y permitiendo que los sulfatos lleguen al sustrato y se lleve a cabo la reabsorción que se mencionó anteriormente.

Figura 15. Micrografías de SEM y EDS, formación de cristales definidos de Na_2SO_4 para una probeta en solución de NaCl. a) Micrografía tomada a 100x, b) Zona seleccionada para el análisis a 500x. c) Formación de los cristales de Na_2SO_4 . d) Adherencia de sodio para la formación de cristales de Na_2SO_4 .

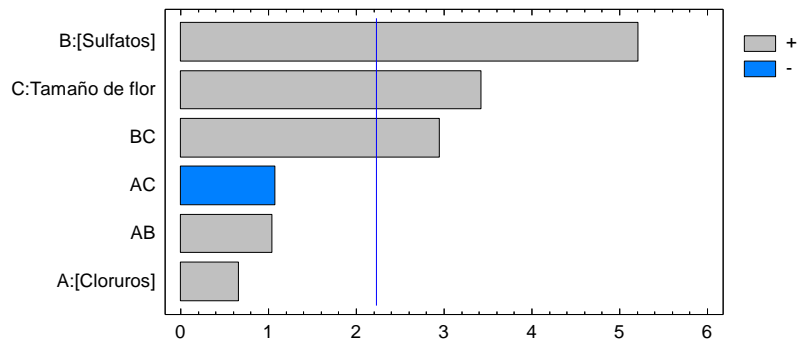


4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Por medio del diagrama de Pareto se pueden visualizar los resultados del análisis de varianza, mediante una representación gráfica de cada factor. (Ver Figura 16). Los efectos que sobrepasan la línea vertical son aquellos que presentan significancia en el proceso, se observa como el factor B, correspondiente a la concentración de sulfatos tiene la mayor influencia sobre la velocidad de corrosión,

seguido por los términos C y BC ; todos en una relación directamente proporcional (+). De lo anterior se deduce que la velocidad de corrosión aumenta, con la concentración de sulfatos y el aumento del tamaño de cristal de cinc.

Figura 16. Diagrama de Pareto.



En la tabla 14 se observa el análisis de varianza, éste expresa la variación total de los resultados obtenidos en el diseño de experimentos.

Tabla 14. Efectos estimados para velocidad de corrosión (mpy)

Fuentes	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:[Cloruros]	0,652969	1	0,652969	0,43	0,5258
B:[Sulfatos]	41,1155	1	41,1155	27,20	0,0004
C:Tamaño de flor	17,7557	1	17,7557	11,75	0,0065
AB	1,64728	1	1,64728	1,09	0,3211
AC	1,7539	1	1,7539	1,16	0,3067
BC	13,1642	1	13,1642	8,71	0,0145
blocks	0,00286589	1	0,00286589	0,00	0,9661
Total error	15,114	10	1,5114		
Total (corr.)	91,2064	17			

R-cuadrado = 83,4288 %

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 74,3899 %

La tabla ANOVA relaciona el efecto que tiene cada uno de los factores por separado con relación a la velocidad de corrosión, probando la significancia estadística de cada efecto comparando el cuadrado medio con un valor de error experimental. Al aplicar un intervalo de confianza del 95 % existe un error permisible del 5%. De acuerdo a la estadística de la prueba, para todos los factores cuyo valor de p es menor a 0.05, se considera que tienen una influencia significativa en la velocidad de corrosión.

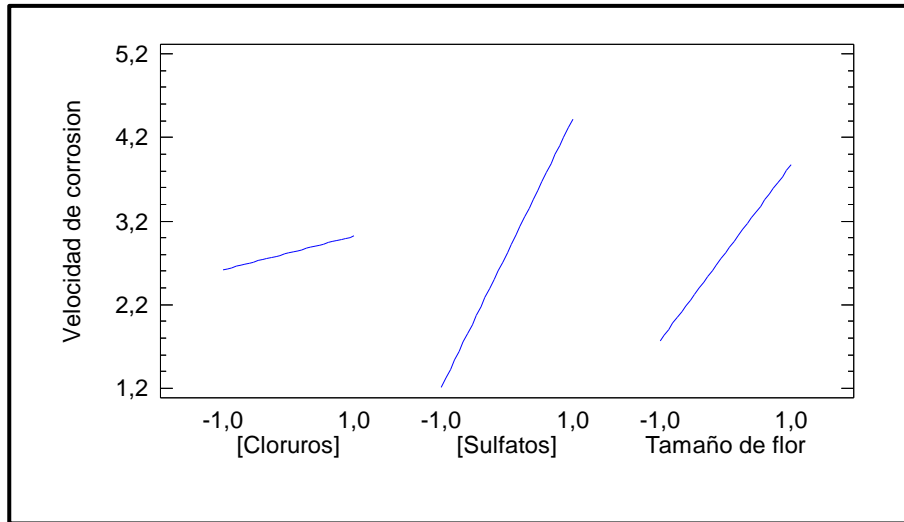
El R-Cuadrado estadístico indica una medida de ajuste de los datos al modelo planteado. De esta manera el modelo planteado explica en un 83,4288 la variabilidad en los datos asociados a la velocidad de corrosión y el 15,57 % restante está asociado a las posibles causas de error.

El modelo que mejor se ajusta a los datos es:

$$\text{Velocidad de corrosión} = 2,8182 + 0,202016 * [\text{Cloruros}] + 1,60303 * [\text{Sulfatos}] + 1,05344 * \text{Tamaño de flor} + 0,320866 * [\text{Cloruros}] * [\text{Sulfatos}] - 0,331087 * [\text{Cloruros}] * \text{Tamaño de flor} + 0,907064 * [\text{Sulfatos}] * \text{Tamaño de flor}$$

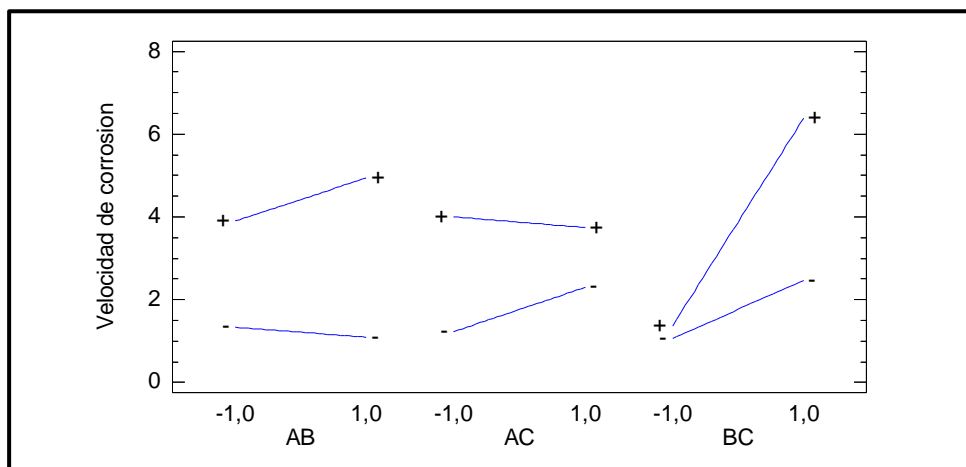
En la figura 17. se observa que la velocidad de corrosión está influenciada principalmente por el tamaño de flor y la concentración de sulfatos, ya que a medida que aumenta la concentración de Na_2SO_4 y el tamaño de flor, la velocidad de corrosión es mayor. A su vez ocurre con la concentración de cloruros pero en menor proporción.

Figura 17. Diagrama de efectos principales.



En el diagrama de interacción (ver figura 18.) se corrobora lo mencionado anteriormente, ya que la velocidad de corrosión es mayor cuando el factor BC aumenta, seguido por la interacción de AB asociado a la concentración de cloruros y sulfatos respectivamente y por último AC correspondiente a la concentración de cloruros y el tamaño de flor.

Figura 18. Diagrama de interacciones.



5. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados obtenidos, se encontró un comportamiento sinérgico entre el tamaño de cristal de zinc y las concentraciones de cloruros y sulfatos que afecta la velocidad de corrosión de láminas galvanizadas por inmersión en caliente. Por esta razón, se puede afirmar que para zonas industriales con altos contenidos de iones sulfato, no se recomienda emplear láminas de acero galvanizadas con floreado grande, mientras que para zonas con alto contenido de iones cloruro se obtienen valores de velocidad de corrosión similares para los diferentes tamaños de cristal.
- La muestra que presentó una menor resistencia a la corrosión corresponde a un tamaño de flor grande expuesta a concentraciones con bajo contenido de cloruro y alto contenido de sulfatos. Esto se debe a que los floreados grandes del galvanizado tienen una estructura más rugosa donde se depositan preferencialmente los sulfatos. Lo anterior se asocia al comportamiento inductivo que se hizo evidente en el diagrama de Nyquist a bajas frecuencias, presentándose una reabsorción de especies en la superficie por parte de los iones sulfato.
- La velocidad de corrosión está influenciada principalmente por el tamaño de flor y la concentración de sulfatos, ya que a medida que aumenta la concentración de Na_2SO_4 y el tamaño de flor, la velocidad de corrosión es mayor. A su vez ocurre con la concentración de cloruros pero en menor proporción.

- Mediante el análisis estadístico, se puede afirmar que la resistencia a la corrosión está influenciada por las altas concentraciones de sulfatos, debido a que los cloruros inician el ataque difundiendo por medio de las capas porosas que se forman y deterioran el recubrimiento hasta permitir que los iones sulfatos ingresen y ataquen directamente al metal base.
- Por medio de las técnicas de DRX y SEM-EDS se identificaron productos de corrosión solubles como Gordaita y Simonkolleita, los cuales presentan características eléctricas capacitivas según los circuitos equivalentes obtenidos, asociadas a capas porosas que promueven o facilitan la difusión de especies deteriorando el metal base.

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar la influencia del tamaño de floreado pequeño en la velocidad de corrosión a diferentes temperaturas.
- Evaluar la influencia de las diferentes texturas del acero galvanizado por inmersión en caliente, en la aplicación de recubrimientos.

REFERENCIAS

- [1] Victor Padilla , Pouria Ghods ,Akram Alfantazi. Corrosion film breakdown of galvanized steel in sulphate–chloride solutions. Volume 66, 15 Septiembre de 2014, páginas 447–457.
- [2] D.Sierra F. , L. A. Quintero, Estudio del comportamiento de la corrosión de un acero galvanizado, en un ambiente que contiene cloruros y sulfatos mediante técnicas electroquímicas. Bucaramanga, 2012. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas.
- [3] C. A. 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 Fisicoquímicas.
- [4] Kunitsugu Aramaki, The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0,5 M NaCl. Volumen 43, Issue 3, March 2001, pages 591-604.
- [5] Rico Oviedo Yraiman, Estructura y caracterización de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente sobre aceros. Universidad Nacional Experimental Politecnica Antonio Jose de Sucre. UNEXPO. Barquisimeto. Departamento de Ingeniería Metalúrgica Venezuela. Vol. 2 N° 5, Octubre de 2012, pp. 368-378.
- [6] 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 obtenidos por inmersión. Revista de Metalurgia, Madrid. (33), 6. 1997
- [7] Asociación latinoamericana de zinc – LATIZA. GalvinfoNotes, Proceso de Recubrimiento y Tratamiento de Superficies. 2008.

- [8] H. Asgari a,b,* , M.R. Toroghinejad a, M.A. Golozar. Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. Volumen 9, Issues 1, Junio de 2009, páginas 59-66
- [9] H. Asgari, MR Toroghinejad ,MA Golozar , Relationship between (00.2) and (20.1) texture components and corrosion resistance of hot-dip galvanized zinc coatings (2008). Volumen 198, Issues 1-3, 3 de Marzo de 2008, páginas 54-59.
- [10]. J. G. Castaño, C. A. Botero** y S. Peñaranda**. Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores. Revista de metalurgia, 43 (2), Marzo-abril de 2007, paginas 133-145
- [11]. G.K. Mandal, D. Mandal, S.K. Das, R. Balasubramaniam and S.P. Mehrotra. Microstructural study of galvanized coatings formed in pure as well as commercial grade Zinc baths. Transactions of the Indian Institute of Metals. Vol. 62, Issue 1, February 2009, pp. 35-40.
- [12]. ASTM E376 - 11 Standard Practice for Measuring Coating Thickness by Magnetic-Field or Eddy-Current (Electromagnetic) Testing Methods.2011
- [13]. ASTM G109-07(2013) Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments.
- [14]. ASTM G106-89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements; 2010.
- [15]. ASTM G59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements; 2009.
- [16]. Victor Padilla, Pouria Ghods, Akram Alfantazi, Effect of de-icing salts on the corrosion performance of galvanized steel in sulphate contaminated soil. Construction and Building Materials. Vol. 40, Marzo 2013, páginas 908–918.

- [17]. V.E. Padilla Perez and A. Alfantazi, Effects of Oxygen and Sulfate Concentrations on the Corrosion Behavior of Zinc in NaCl Solutions. *Corrosion*: March 2012, Vol. 68, No. 3, pp. 035005-1-035005-11.
- [18]. J. Salazar Ortega, H. Armando Estupiñán, et al. Correlación experimental entre la resistencia a la corrosión de Ti6Al4V en solución ringer anodizada en H₂SO₄ y los parámetros de tiempo y voltaje electrolítico. *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.
- [19]. S.J. García, J. Suay. A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC): Application to the optimisation of the cathoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry. *Workshop on Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings, AETOC*. Volume 59, Issue 3, 1 June 2007, Pages 251–258.
- [20]. Shu Peng, Jintang Lu et al. Morphology and antimony segregation of spangles on batch hot-dip galvanized coatings. *Applied Surface Science*, junio 2010, volumen 256, Issue 16, páginas 5015–5020.
- [21]. A.R. Marder, The metallurgy of zinc-coated Steel, *Progress in Materials Science*, 45 (2000), páginas 191-271.
- [22]. S. Shawki, Z.A. Hamid, Effect of aluminium content on the coating structure and dross formation in the hot-dip galvanizing process, *Surf. Interface Anal.*, 35 (2003), páginas 943–947.

BIBLIOGRAFÍA

A.R. Marder, The metallurgy of zinc-coated Steel, Progress in Materials Science, 45 (2000), págs 191-271.

Asociación latinoamericana de zinc – LATIZA. GalvinfoNotes, Proceso de Recubrimiento y Tratamiento de Superficies. 2008.

ASTM E376 - 11 Standard Practice for Measuring Coating Thickness by Magnetic-Field or Eddy-Current (Electromagnetic) Testing Methods.2011.

ASTM G106-89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements; 2010.

ASTM G109-07(2013) Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments.

ASTM G59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements; 2009.

C. A. 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 Fisicoquímicas.

D.Sierra F. , L. A. Quintero, Estudio del comportamiento de la corrosión de un acero galvanizado, en un ambiente que contiene cloruros y sulfatos mediante técnicas electroquímicas. Bucaramanga, 2012. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas.

G.K. Mandal, D. Mandal, S.K. Das, R. Balasubramaniam and S.P. Mehrotra. Microstructural study of galvanized coatings formed in pure as well as commercial

grade Zinc baths. Transactions of the Indian Institute of Metals. Vol. 62, Issue 1, February 2009, pp. 35-40.

H. Asgari a,b,* , M.R. Toroghinejad a, M.A. Golozar. Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. Volumen 9, Issues 1, Junio de 2009, páginas 59-66

H. Asgari, MR Toroghinejad ,MA Golozar , Relationship between (00.2) and (20.1) texture components and corrosion resistance of hot-dip galvanized zinc coatings (2008). Volumen 198, Issues 1-3, 3 de Marzo de 2008, páginas 54-59.

J. G. Castaño, C. A. Botero** y S. Peñaranda**. Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores. Revista de metalurgia, 43 (2), Marzo-abril de 2007, paginas 133-145

J. Salazar Ortega, H. Armando Estupiñán, et al. Correlación experimental entre la resistencia a la corrosión de Ti6Al4V en solución ringer anodizada en H₂SO₄ y los parámetros de tiempo y voltaje electrolítico. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.

Kunitsugu Aramakl, The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0,5 M NaCl. Volumen 43, Issue 3, March 2001, pag 591-604.

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 obtenidos por inmersión. Revista de Metalurgia, Madrid. (33), 6. 1997

Rico Oviedo Yraiman, Estructura y caracterización de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente sobre aceros. Universidad Nacional Experimental Politecnica Antonio Jose de Sucre. UNEXPO. Barquisimeto. Departamento de Ingeniería Metalúrgica Venezuela. Vol. 2 N° 5, Octubre de 2012, pp. 368-378.

S. Shawki, Z.A. Hamid, Effect of aluminium content on the coating structure and dross formation in the hot-dip galvanizing process, *Surf. Interface Anal.*, 35 (2003), páginas 943–947.

S.J. García, J. Suay. A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC): Application to the optimisation of the cathodic and curing parameters of a primer for the automotive industry. *Workshop on Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings, AETOC*. Volume 59, Issue 3, 1 June 2007, Pages 251–258.

Shu Peng, Jintang Lu et al. Morphology and antimony segregation of spangles on batch hot-dip galvanized coatings. *Applied Surface Science*, junio 2010, volumen 256, Issue 16, páginas 5015–5020.

V.E. Padilla Perez and A. Alfantazi, Effects of Oxygen and Sulfate Concentrations on the Corrosion Behavior of Zinc in NaCl Solutions. *Corrosion*: March 2012, Vol. 68, No. 3, pp. 035005-1-035005-11.

Victor Padilla, Pouria Ghods, Akram Alfantazi, Effect of de-icing salts on the corrosion performance of galvanized steel in sulphate contaminated soil. *Construction and Building Materials*. Vol. 40, Marzo 2013, páginas 908–918.

Victor Padilla, Pouria Ghods, Akram Alfantazi. Corrosion film breakdown of galvanized steel in sulphate–chloride solutions. Volume 66, 15 Septiembre de 2014, páginas 447–457.

ANEXOS

Anexo a. Valores de la resistencia a la polarización para las muestras mencionadas en el diseño de experimentos.

Tabla 15. Valores de resistencia a la polarización.

SLN	BLOQUE	FLOR	Ecorr	Ba	Bc	B (V/dèc)	Rp RpL (Usando Ba y Bc de PTD)	Rp EIE (Usando Ba y Bc de PTD)	mpy
1	1	Pequeña	-1130	31,767	119,24	10,892	4356	4356	0,95
	1	Grande	-1114	33,102	93,296	10,609	1156	1156	1,245
2	1	Pequeña	-1149	70,048	62,655	14,361	2428	2428	0,664
	1	Grande	-1149	57,101	125,52	17,042	47765	47765	0,94
3	1	Pequeña	-1116	24,594	296,57	9,861	3728	3728	1,028
	1	Grande	-1085	37,441	155,19	13,098	357	357	6,325
4	1	Pequeña	-1086	43,026	123,35	13,851	1846	1846	3,818
	1	Grande	-1149	25,428	153,79	9,475	503	503	5,939
5	1	Regular	-1254	25,203	112,06	8,934	893	893	4,815
1	2	Pequeña	-1114	55,835	71,064	13,577	4867	4867	0,821
	2	Grande	-1046	30,614	108,18	10,361	1356	1356	1,14
2	2	Pequeña	-1079	55,143	97,165	15,275	2738	2738	0,657
	2	Grande	-1171	36,987	130,71	12,518	4215	4215	0,895
3	2	Pequeña	-1099	34,029	93,645	10,838	4867	4867	0,995
	2	Grande	-1050	50,765	82,455	13,643	257	257	5,92
4	2	Pequeña	-1080	32,057	79,369	9,915	1997	1997	2,869
	2	Grande	-1025	38,852	317,63	15,032	403	403	5,767
5	2	Regular	-1248	26,811	114,72	9,436	786	786	5,555

Anexo b. Resultados de difracción de rayos x.

- **Preparación de las muestras**

El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra 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 DaVinci bajo las siguientes condiciones:

Voltaje: 40(kV)

Corriente: 30(mA)

Rendija de Divergencia: 0.6mm

Rendijas Soller Primario: 2.5°

Muestreo: 0.013° 2theta

Rango de Medición: 5-90° 2theta

Radiación: CuK α 1 Filtro: Níquel

Detector Lineal: LynxEye

Tipo de barrido: A pasos

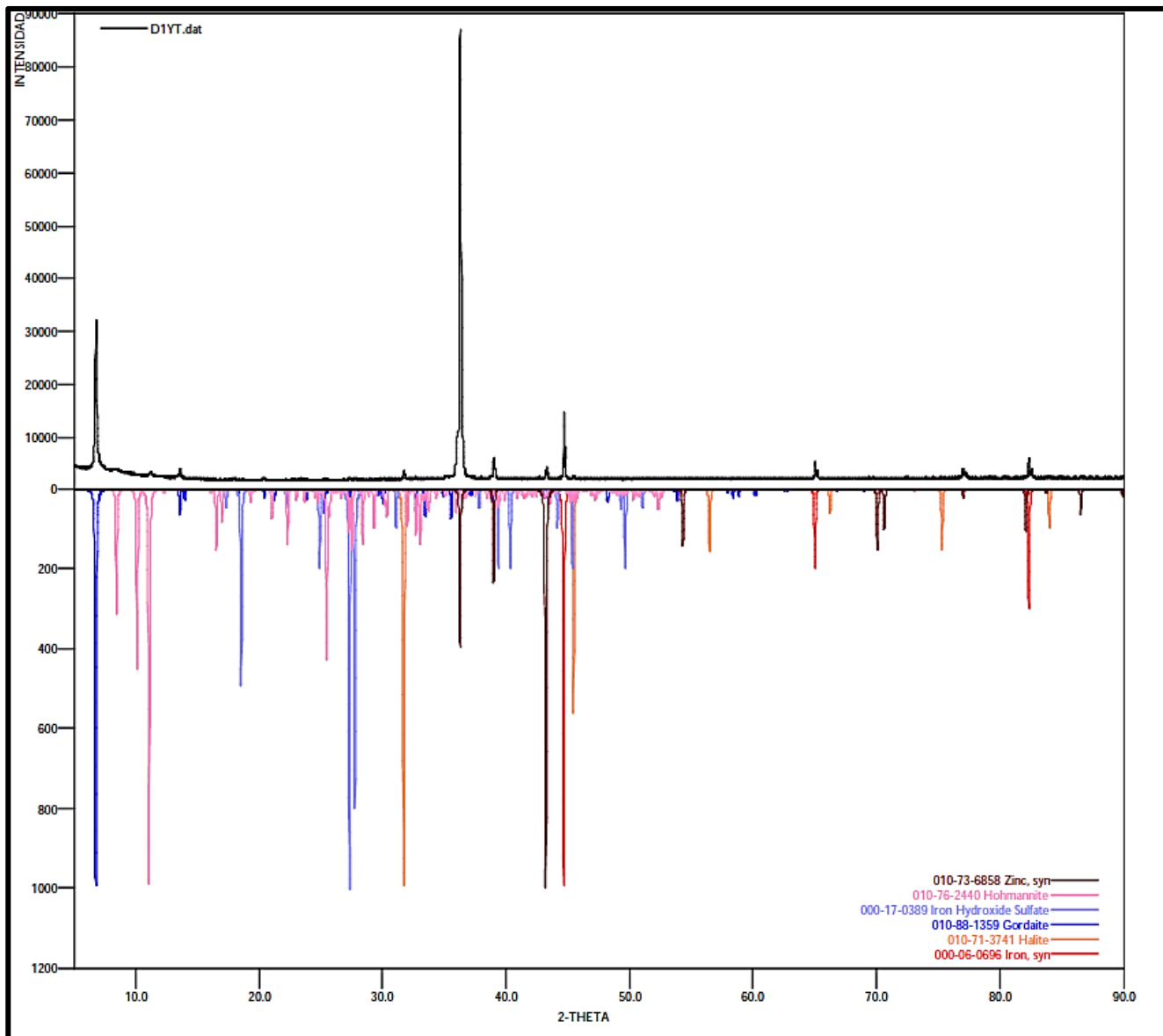
Tiempo de muestreo: 0.4 segundos

- **Tipo de Análisis**

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

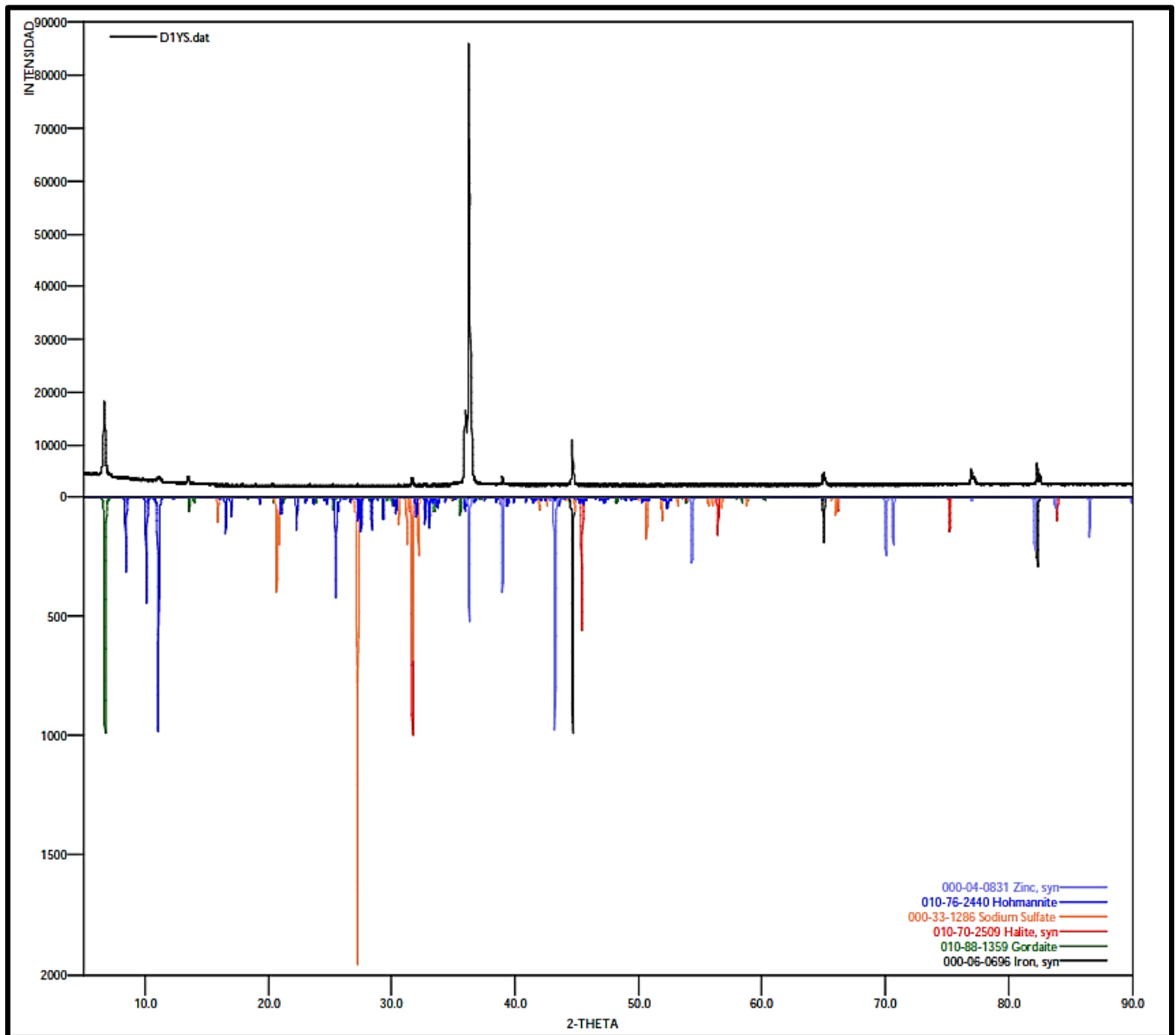
- **SOLUCIÓN 4 FLOR PEQUEÑA**

Figura 19. Difracción de rayos x para la solución 4 flor pequeña.



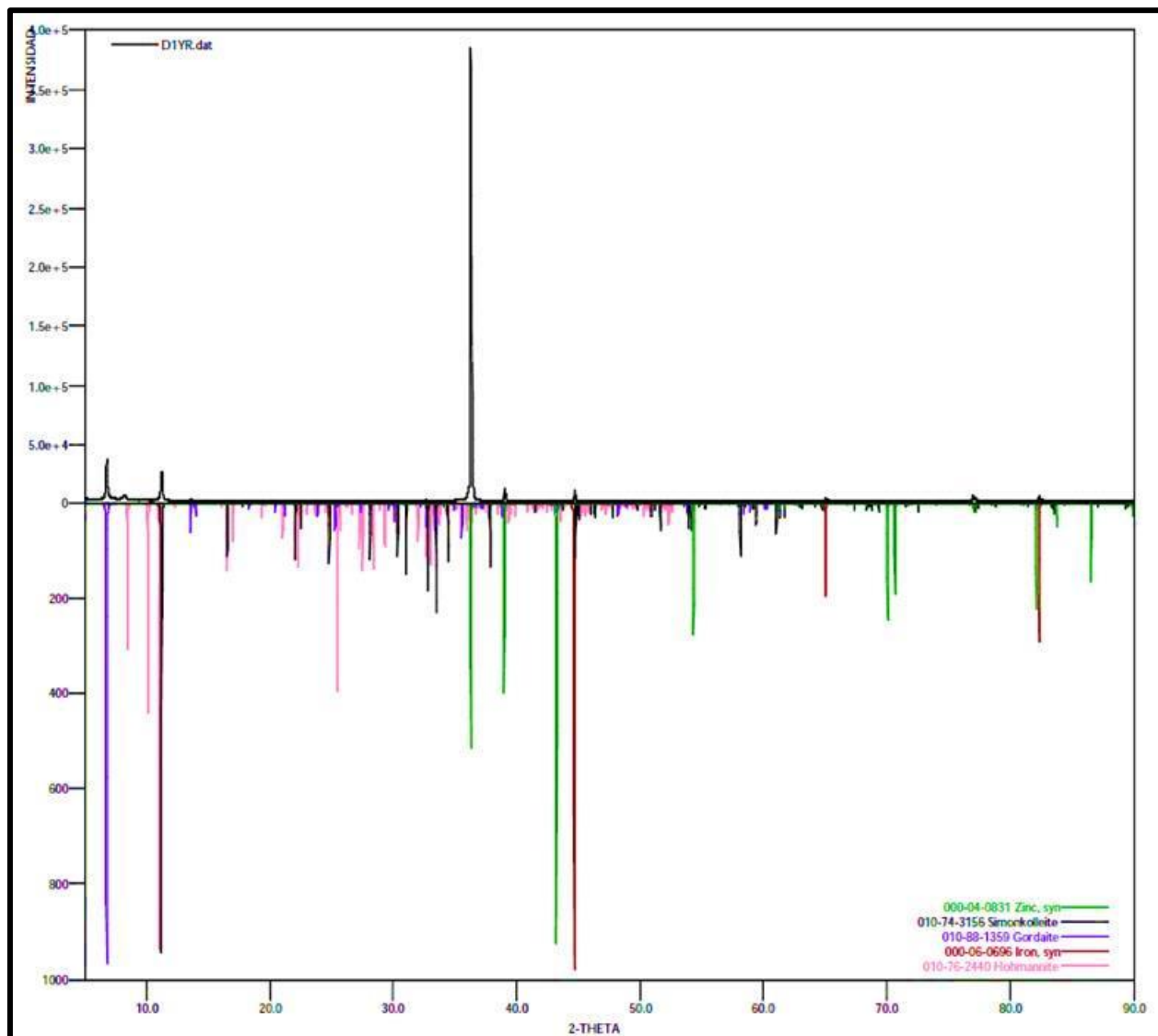
- **SOLUCIÓN 4. FLOR GRANDE**

Figura 20. Difracción de rayos x para la solución 4 flor grande.



- **SOLUCIÓN 5 FLOR REGULAR**

Figura 21. Difracción de rayos x para la solución 5 flor regular.



Anexo c. Curvas de resistencia a la polarización para todas las soluciones.

