

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN AMBIENTE CORROSIVO CON  
CLORUROS Y SULFATOS, SOBRE UNA LÁMINA DE ACERO GALVANIZADO**

**CHEHIN ALEXIS ARIAS MALDONADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2011**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN AMBIENTE CORROSIVO CON  
CLORUROS Y SULFATOS, SOBRE UNA LÁMINA DE ACERO GALVANIZADO**

**CHEHIN ALEXIS ARIAS MALDONADO**

*Tesis de Grado, presentada como requisito para optar el título de ingeniero  
metalúrgico*

**DIRECTOR:**

**Ing. Ph.D DARÍO YESID PENA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2011**

## **DEDICATORIA**

A mis papás que con su esfuerzo y apoyo lograron que se cumpliera esta meta, la de llegar a ser un profesional, la cual hace unos años solo era un sueño, pero que hoy se hace realidad, no solo para mí, sino para todos quienes confiaron en mis conocimientos y nunca flaquearon a mi lado, también a mi abuelo Nevardo quien desde el inicio fue un pilar importantísimo, ya que con consejos y ejemplo logro que me enfocara en mis objetivos.

A mi novia quien ha estado siempre presente, apoyándome y alentándome, para que cada una de las cosas no parezcan tan difíciles como lo son.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al grupo de investigaciones en corrosión GIC, a mi director de proyecto, Darío Yesid Peña y a todos quienes con sus conocimientos aportaron su granito de arena en la estructuración y desarrollo de cada uno de los pasos por los cuales tuve que pasar, especialmente a Nerly Deyanira Montañés quien con su conocimiento y paciencia, estuvo pendiente en todo momento para que cada paso que diera fuese conciso y no perdiera el rumbo de la investigación, también a mis compañeros más cercanos quienes con su apoyo y constancia me mantuvieron firme en mis objetivos (Francy, Jhon, Edwing, Dora, Pilar, Henry, Giovanni, etc.)

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. ....	19
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. MARCO TEÓRICO.....	21
3.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR SULFATOS Y CLORUROS. ....	21
3.2 MECANISMOS DE CORROSIÓN EN EL ACERO GALVANIZADO.....	25
3.2.1 Mecanismo anódico.....	25
3.2.2 Mecanismo catódico.....	27
3.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACCIÓN DE LOS SULFATOS Y CLORUROS. ....	27
3.3.1 El efecto del espesor de la capa de cinc.....	27
3.3.2 Efecto de la concentración de cloruros.....	28
3.3.3 Efecto de la concentración de productos de corrosión.....	28
3.3.4 Efecto de la concentración de sulfatos.....	29
3.3.5 Condición superficial del material.....	29
4. METODOLOGÍA. ....	30
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	31

4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS .....	31
4.3 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.....	31
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL GALVANIZADO.....	32
4.5 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN. ....	33
4.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	34
4.7 PRUEBAS PRELIMINARES .....	36
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	38
5.1 ANÁLISIS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. ....	38
5.1.1 Modelo de los circuitos equivalentes.....	40
5.2 ANÁLISIS DE LAS PENDIENTES TAFEL.....	42
5.2.1 Cálculo de la velocidad de corrosión .....	44
5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	45
5.3.1 SEM efectuado sobre la superficie del acero galvanizado inmerso en las máximas concentraciones de cloruros y sulfatos (condición 4, Prueba 4). ....	47
5.3.2 SEM efectuado sobre la superficie del acero galvanizado inmerso en las máximas concentraciones de cloruros y sulfatos, seguimiento (Prueba 8). ....	52
5.4 SUPERFICIE ANALIZADA CON EL MICROSCOPIO HIROX Digital Microscope KH-7700. ....	55
5.5 ANÁLISIS DEL ACERO GALVANIZADO A DIFERENTES CONDICIONES	57
5.5.1 CONDICIÓN 1 (pruebas 1 y 5): (4.33 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /400ml). ....	57

5.5.2 CONDICIÓN 2 (pruebas 2 y 6): (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /400ml).....	58
5.5.3 CONDICIÓN 3 (pruebas 3 y 7): (4.33 gr NaCl/400ml) y (16.08 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /400ml).....	58
5.5.4 CONDICIÓN 4 (pruebas 4 y 8): (15.155 gr NaCl/400ml) y (16.08 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /400ml).....	59
6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	60
7. CONCLUSIONES .....	66
8. RECOMENDACIONES .....	68
BIBLIOGRAFÍA.....	69
ANEXOS .....	71

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Probeta de trabajo. ....	31
Figura 2. Fotografía de perfil del acero galvanizado .....	32
Figura 3. Microscopía a 10x de una lamina AISI xxx, galvanizado.....	32
Figura 4. Equipo potencióstato GAMRY. ....	33
Figura 5. Celda horizontal plana. ....	33
Figura 6. Electrodo de Calomel Saturado (SCE).....	33
Figura 7. Contra electrodo de grafito. ....	33
Figura 8. Plancha eléctrica Schott. ....	34
Figura 9. Multímetro.....	34
Figura 10. Curvas simuladas de Nyquist, con las pruebas adicionales. ....	38
Figura 11. Circuito equivalente de la condición 1, 3 y 4. ....	41
Figura 12. Circuito equivalente de la condición 2. ....	42
Figura 13. Curvas Tafel obtenidas experimentalmente para las pruebas 1, 2, 3 y 4 .....	43
Figura 14. Cálculo de las pendientes Tafel, ensayo 1.....	44
Figura 15. SEM de la probeta con las concentraciones de la condición 4, (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /400ml).....	46
Figura 16. Identificación de elementos mediante el análisis EDX. Condición 4, (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /400ml).....	46

Figura 17. Análisis EDX de la condición 4. ....	47
Figura 18. Identificación de las zona 1 en la probeta de la prueba 4.....	48
Figura 19. EDX realizado sobre la zona 1 en la probeta de la prueba 4.....	48
Figura 20. Identificación de la zona 2 de la probeta de la prueba 4. ....	49
Figura 21. EDX realizado sobre la zona 2.1 de la probeta de la prueba 4.....	49
Figura 22. EDX realizado sobre la zona 2.2 de la probeta de la prueba 4.....	50
Figura 23. Identificación de la zona 3.1, de la probeta de la prueba 4. ....	50
Figura 24. EDX realizado sobre la zona 3.1 de la probeta de la prueba 4.....	51
Figura 25. Identificación de la zona 3.2 de la probeta de la prueba 4. ....	51
Figura 26. EDX realizado sobre la zona 3.2 de la probeta de la prueba 4.....	52
Figura 27. Identificación de la zona 1.1 de la probeta de la prueba 8. ....	52
Figura 28. EDX realizado sobre la zona 1.1 de la probeta de la prueba 8.....	53
Figura 29. Identificación de la zona 1.1 de la probeta de la prueba 8. ....	53
Figura 30. EDX realizado sobre la zona 1.2 de la probeta de la prueba 8.....	54
Figura 31. Identificación de la zona 2 de la probeta de la prueba 8. ....	54
Figura 32. EDX realizado sobre la zona 2 de la probeta de la prueba 8.....	55
Figura 33. Mapas topográficos del acero galvanizado. ....	56
Figura 34. Mapa topográfico superficial en 3D de la prueba 5. ....	57
Figura 35. Micrografías de SEM del acero galvanizado observadas a: (a) 500 y (b) 10 $\mu\text{m}$ . ....	58
Figura 36. Mapa topográfico superficial en 3D de la prueba 4. ....	59

Figura 37. Diagrama de Pareto.....61

Figura 38. Diagrama de efectos principales. ....63

Figura 39. Diagrama de efectos de interacción.....64

Figura 40. Diagrama de tendencias de supuestos. ....65

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Espesor de la capa de galvanizado.....	32
Tabla 2. Espesor de la lámina de acero.....	32
Tabla 3. Variables utilizadas en el estudio de un ambiente compuesto por cloruros y sulfatos. ....	34
Tabla 4. Modelo de experimentos.....	35
Tabla 5. Aleatoriedad de las pruebas a realizar.....	36
Tabla 6. Pruebas con igual concentración ordenadas por condición.....	36
Tabla 7. Parámetros influyentes en el desarrollo de EIE (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) y Tafel.....	37
Tabla 8. Cálculo de la velocidad de corrosión (CR). ....	45
Tabla 9. Concentraciones de trabajo de dos pruebas adicionales y sus respectivas repeticiones. ....	60
Tabla 10. Máximos y mínimos.                      Tabla                      11.                      Variable                      de respuesta.....	61
Tabla 12. Análisis de varianza para la velocidad de Corrosión. ....	62
Tabla 13. Coeficiente de regresión para la velocidad de corrosión. ....	63
Tabla 14. Optimización de respuesta.....	64
Tabla 15. Espesor de la condición 1. ....	73
Tabla 16. Espesor de la condición 2. ....	73
Tabla 17. Espesor de la condición 3. ....	73

Tabla 18. Espesor de la condición 4. ....	73
Tabla 19. Espesor del blanco. ....	74
Tabla 20. Análisis EDX de la zona 1, prueba 4. ....	75
Tabla 21. Análisis de la zona 2.1, prueba 4. ....	75
Tabla 22. Análisis de la zona 2.2, prueba 4. ....	76
Tabla 23. Análisis de la zona 3.1, prueba 4. ....	76
Tabla 24. Análisis de la zona 3.2, prueba 4. ....	77
Tabla 25. Análisis de la zona 1.1, prueba 8. ....	77
Tabla 26. Análisis de la zona 1.2, prueba 8. ....	78
Tabla 27. Análisis de la zona 2, prueba 8. ....	78

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO 1. Procedimiento experimental.....	71
ANEXO 2. Aplicación de reconstrucción tridimensional, para medir los espesores de cada nivel de pruebas. ....	73
ANEXO 3. Datos de la Espectroscopía Electrónica de Barrido SEM para el nivel de concentraciones más elevadas de los electrolitos.....	75
ANEXO 4. Diagramas de Pourbaix para el Fe y el Zn, con S y Cl.....	79

## RESUMEN

**TITULO: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN AMBIENTE CORROSIVO CON CLORUROS Y SULFATOS, SOBRE UNA LÁMINA DE ACERO GALVANIZADO\***

**AUTOR: ARIAS MALDONADO, Chehín Alexis.\*\***

**PALABRAS CLAVES:** Acero galvanizado, Corrosión por picado, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Corrosión por Cloruros, Corrosión por Sulfatos.

### DESCRIPCION:

En el estudio los ensayos se realizaron en una celda electroquímica, variando las concentraciones de cloruros y las concentraciones de sulfatos, donde se realizaron pruebas en cada condición de concentraciones, tales como espectroscopia de impedancia electroquímica, pruebas tafel, análisis topográfico, SEM y EDX. Mediante parámetros estadísticos se determinó la susceptibilidad del acero galvanizado a sufrir corrosión debido a las concentraciones de cloruros y sulfatos; especialmente a la concentración de los sulfatos donde se demostró que la influencia de estos fue significativa y que la acción en conjunto de los cloruros y sulfatos obedece un comportamiento sinérgico.

Los resultados mostraron que a medida que aumentaba la concentración de los electrolitos la superficie se hacía más homogénea debido a la corrosión pasaba de ser una corrosión localizada a una corrosión general, y se demostró que los sulfatos son el factor crucial en el deterioro del material y por su acción son los responsables de la corrosión más agresiva en el sistema, sin embargo, la acción en conjunto con los cloruros produce un efecto sinérgico en el sistema.

El estudio demostró que en ambientes marinos-industriales la utilización de láminas de acero galvanizado no se debe utilizar, a menos que se les realice un tratamiento superficial, con pinturas u otros métodos de protección.

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Director: PEÑA, Dario.

## ABSTRACT

**TITLE: STUDY OF THE PERFORMANCE OF A CORROSIVE ENVIRONMENT WITH CHLORIDE AND SULFATE ON A GALVANIZED STEEL SHEET\***

**AUTHOR: ARIAS MALDONADO, Chehín Alexis.\*\***

**KEY WORDS:** Galvanized steel, Pitting Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Corrosion by chlorides, sulfates Corrosion, Corrosion Cl<sup>-</sup> Ion, corrosion by Sulfate Ion.

### DESCRIPTION:

In the study, trials were conducted in an electrochemical cell, varying concentrations of chloride and sulfate concentrations, which were tested in each condition of concentrations, such as electrochemical impedance spectroscopy, Tafel tests, topographic analysis, SEM and EDX. Statistical parameters were determined by the susceptibility of galvanized steel to corrode due to the concentrations of chlorides and sulfates, especially the concentration of sulfates which showed that the influence of these was significant and that the joint action of chlorides and sulfates reflects synergistic behavior.

The results showed that with increasing concentration of electrolytes the surface became more homogeneous due to corrosion was just a localized corrosion to general corrosion, and showed that the sulfates are the crucial factor in the deterioration of the material and for its action are responsible for more aggressive corrosion in the system, however, the action in conjunction with chloride produces a synergetic effect on the system.

The study showed that in marine-industrial use of galvanized steel sheets should not be used unless they perform a surface treatment, with paint or other protective methods.

\* Degree Thesis.

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty, School of Metallurgical Engineering, Director: PEÑA, Dario.

## INTRODUCCIÓN

La industria en la actualidad produce una gran pérdida debido a los mecanismos de corrosión, en donde los costos ascienden hasta el punto que son parte crucial en el desarrollo de los países, las pérdidas que se tienen que cuantificar de acuerdo al producto interno bruto de cada país.

Uno de los factores más influyentes y que propician el inicio de la corrosión, es el medio ambiente, el cual contiene iones que a ciertas concentraciones pueden llegar a ser altamente corrosivos, los costos que conlleva el control de la corrosión resultan ser elevados, teniendo en cuenta que las medidas preventivas que se toman actualmente no se cumplen a cabalidad y consecuentemente se ven reflejados en la pérdida de dinero en todos los sectores de la industria.

Para obtener la información necesaria para el desarrollo de esta investigación se emplearon técnicas electroquímicas reconocidas por su eficacia en la evaluación y control de la corrosión, EIE (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica), Tafel, las cuales proporcionaron la información pertinente para determinar el mecanismo de acción de la corrosión y por tanto la susceptibilidad del acero galvanizado.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La corrosión es una de las afecciones más grandes de la industria, en donde todos los días se encuentran dificultades, y especialmente debidas al medio ambiente; regularmente se encuentran diferentes tipos de circunstancias en donde se proporcionan las diferentes variables, que cuando se conjugan producen dificultades tan grandes, como para tener que reparar, o en casos extremos sustituir los elementos metálicos afectados.

En el caso del acero galvanizado, se encuentran dificultades cuando aparecen cloruros y sulfatos, que con suficiente concentración pueden llegar a tener efectos desastrosos, tal es el hecho, que se pueden llegar a perder las propiedades mecánicas de los materiales, causando de esta manera accidentes, y riesgos latentes debido al desconocimiento del comportamiento de este material a ciertas concentraciones excesivas.

Con este trabajo de grado se busca entender el comportamiento del acero galvanizado a diferentes niveles de concentración de cloruros y sulfatos, ya que en ambientes marino-industriales estos actúan en conjunto y causan tanto daño que en la industria se ve reflejado en el gasto de recursos tanto humanos como materiales; es cierto que el tiempo es un factor importante en la acción de estos elementos corrosivos, pero para este caso no evaluó, se supuso que los niveles de concentración ya se encontraban actuando sobre el acero galvanizado.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la corrosión de una lámina de acero galvanizado expuesta a ambientes con cloruros y sulfatos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

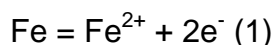
- Describir el comportamiento corrosivo de una lámina de acero galvanizado cuando se es expuesta a una solución de cloruros y sulfatos.
- Definir qué tipo de corrosión es el más influyente en el deterioro de la placa de acero galvanizado.

### 3. MARCO TEÓRICO

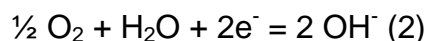
#### 3.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN POR SULFATOS Y CLORUROS.

En el trabajo realizado por Carlos A. Echeverría L, Jorge Rodríguez P, Mayrén Echeverría B, Asael González B [1], demostraron que la influencia del aerosol marino en la magnitud de la corrosión atmosférica, que el principal responsable de esta acción es el ion cloruro. Esta influencia se corrobora por las correlaciones que se obtuvieron entre la velocidad de deposición de cloruros y la velocidad de corrosión como han demostrado en Cuba Mertel [2], Echeverría [3], Corvo [4], y más recientemente Gómez [5].

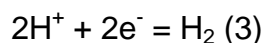
Gómez [5] citando a Espada, plantea que la deposición de iones  $\text{Cl}^-$  tiene un efecto de compactación de la capa de óxidos, pero que dicho ion también eleva la conductividad de la capa del electrolito. Al interactuar con la superficie del metal provoca un ataque continuo en el mismo como consecuencia de que el hierro no forma cloruros básicos estables. Expone el mecanismo de corrosión atmosférica, al señalar: La corrosión atmosférica del hierro y el acero es un proceso de naturaleza electroquímica, bastante bien conocido, por lo que el hierro en presencia de oxígeno y humedad conduce a la formación de una capa de herrumbre. La reacción anódica parcial viene dada por la disolución del metal:



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



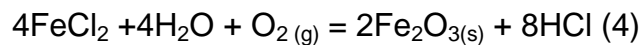
Sin embargo, dependiendo de las características del electrolito en contacto con la superficie metálica, la reacción de descarga de hidrógeno:



La cual puede constituir la reacción catódica principal del proceso de corrosión atmosférica.

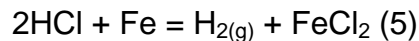
La cinética del proceso de corrosión por cloruros, abordado por Echeverría [3], se explica a partir del ciclo de formación de herrumbre por cloruros, el cual consta de los siguientes pasos:

- El cloruro se deposita sobre la superficie metálica, formando con el acero cloruro de hierro  $\text{FeCl}_2$ .
- El cloruro de hierro en presencia del oxígeno del aire y la humedad se interviene en la siguiente reacción:



Como se observa se forma óxido férrico que precipita sobre la superficie metálica y forma la herrumbre y se origina ácido clorhídrico.

- El ácido clorhídrico ataca el metal y forma nuevamente cloruro de hierro



Es importante observar que el ataque fundamental sobre el metal se debe a la acción del ácido, por lo cual se incrementa apreciablemente la velocidad de corrosión. El cloruro de hierro repite el ciclo, por lo cual basta con un solo ion cloruro para que se desencadene el proceso corrosivo.

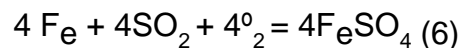
Tomashov [6], determina que del total de sales que contiene el agua de mar, el 7,68% en peso corresponde al ion sulfato, realizando un cálculo aproximado de acuerdo con la emisión de aerosol marino, citado por Echeverría [3], que por esta vía se emiten a la atmósfera 70 millones de toneladas anuales de sulfato, procedentes del aerosol marino.

El mismo autor refiere que la producción de dióxido de azufre para esa época (2002) se estimaba en 130 toneladas al año, lo que corresponde a emisiones de

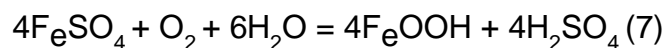
ion sulfato de 86 millones de toneladas por lo cual no resulta despreciable el sulfato procedente del aerosol marino.

En unos primeros estudios sobre la corrosión atmosférica se demostró, que en varias partes del mundo, la corrosión atmosférica era más rápida cuando el contenido de dióxido de azufre en la atmósfera era más alto. Gómez [5] asimismo, se demostró que en una localidad determinada, la herrumbre se formaba más rápidamente durante las estaciones del año en las que el contenido de dióxido de azufre era más alto y que una pequeña cantidad producía un volumen relativamente grande de herrumbre (1 molécula de dióxido de azufre permite la formación de 15 a 40 moléculas de herrumbre, de acuerdo a la estación).

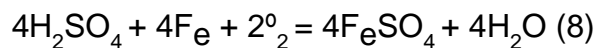
El ciclo de generación ácida según el cual: la humedad y el dióxido de azufre son adsorbidos en la superficie metálica y con ello tiene lugar el proceso de oxidación electroquímica del dióxido de azufre en presencia del oxígeno disuelto.



El sulfato ferroso formado, reacciona con más oxígeno, que oxida el Hierro (II) a Hierro (III), formando óxido de Hierro (III) y ácido sulfúrico.



- El ácido sulfúrico ataca al hierro y forma más sulfato ferroso, el cual es oxidado de acuerdo con el paso anterior y se repite el ciclo.



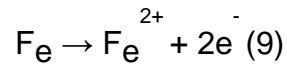
- Observe que la presencia de sulfato sobre la superficie metálica, tiende a la formación de Sulfato de Hierro (II) hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), tal y como se demuestra en el mecanismo que tiene lugar en zonas con influencia marina.

Cuando se acumula sobre la superficie metálica suficiente producto de corrosión, principalmente sulfato ferroso y óxido, las condiciones son

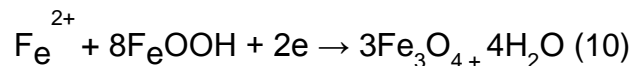
favorables para que exista un intercambio electroquímico en la celda Fe/FeSO<sub>4</sub>/FeOOH.

El Ciclo electroquímico comprende:

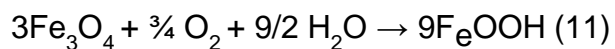
- Oxidación anódica del metal con liberación de dos electrones.



- Reducción catódica de la herrumbre a magnetita, utilizando los dos electrones liberados en la primera semireacción. Esto ocurre cuando la velocidad de difusión del oxígeno hasta la superficie del metal es muy lenta, sobre todo cuando existe una capa gruesa de electrolito sobre la superficie. Stratmann, citado por Gómez. Tener presente que el electrolito comprende al agua y los productos de la corrosión presentes.



- En una etapa posterior la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) será rápidamente convertida en herrumbre.



Con este mecanismo se incrementa la cantidad de óxido y la velocidad de corrosión y corresponde con los estudios de la estructura de la capa de producto de corrosión sobre el acero, donde se observa en las capas más internas sobre la superficie metálica la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) de color negro.

En la última reacción se forman 9 moléculas de FeOOH en lugar de las 8 que intervienen en la reacción anterior, por lo que se produce una ganancia neta de una molécula de herrumbre debido a la entrada del ión Fe<sup>+2</sup>. La cantidad usada de este ión es igual a la producida en la reacción anódica. Estos cambios fueron demostrados experimentalmente, citado por Gómez [5].

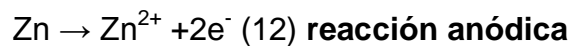
En investigaciones en Ibero América, al respecto de la influencia del sulfato en la corrosión, existen muy pocas referencias, la mayoría de ellas se refieren a la influencia del dióxido de azufre, reportadas en la publicación que recoge las investigaciones del Programa MICAT [7]. Es de interés esclarecer la presencia y acción del sulfato del aerosol marino en la corrosión.

Sin embargo, en investigaciones realizadas por Santana y González [8], demuestran que el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puede actuar como inhibidor con respecto a los iones cloruro. Observaron que aunque la concentración de sulfatos siendo muy pequeña, su efecto es más predominante que el de los iones cloruro.

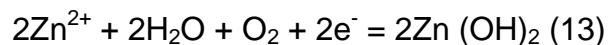
### **3.2 MECANISMOS DE CORROSIÓN EN EL ACERO GALVANIZADO.**

#### **3.2.1 Mecanismo anódico.**

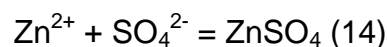
Para que haya un desencadenamiento de la reacción anódica es necesaria la presencia de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y los iones  $\text{Cl}^-$ , los cuales reaccionan proporcionando los electrones necesarios [14]:



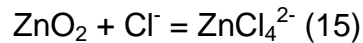
La primer y principal reacción es la (12), la cual ocurre al entrar en contacto con los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , esto permite que el zinc entre a ser parte del electrolito como un ion y pueda reaccionar con el agua, produciendo la primer capa compuesta por hidróxidos [14]:



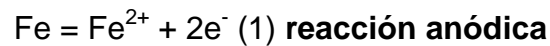
Esta capa es porosa y permite el paso continuo de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , los cuales continúan reaccionando, aunque ahora por la diferencia del tamaño de sus moléculas, el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  es el primero en reaccionar[14]:



Esta capa de  $\text{ZnSO}_4$  proporciona cierta estabilidad al sistema, pero instantáneamente entra en contacto el  $\text{Cl}^-$  con el Zn debido a que por su tamaño es capaz de difundir a través de la capa de  $\text{ZnSO}_4$ , y permite que se propicie la reacción del  $\text{Cl}^-$  [14]:

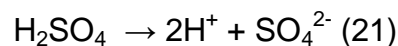
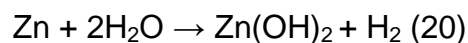
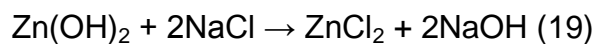
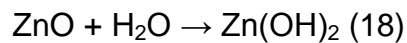
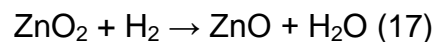
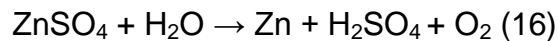


La cual produce  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  que es un compuesto soluble, este compuesto se va acumulando debajo de las capas de hidróxido de zinc y sulfato de zinc, hasta que termina por romperlas y con la presencia del agua se disuelve creando cráteres en la capa protectora del acero galvanizado, causando la concentración de la corrosión en estos puntos, y por ende el desencadenamiento de corrosión localizada, esta corrosión termina por alcanzar el acero dando por resultado [14]:



Esto sucede cuando los productos de corrosión de las reacciones anteriores alcanzan la interface del acero.

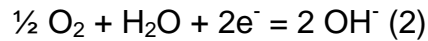
Paralelamente una serie de reacciones posiblemente ocurren, tales como:



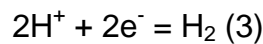
Las cuales proporcionan un mecanismo de corrosión autosuficiente, que progresa a medida que entran en contacto cada uno de sus componentes.

### **3.2.2 Mecanismo catódico.**

En cuanto a la reacción catódica, ocurre la reducción del oxígeno disuelto [14],



Juega un papel dominante, sin embargo, dependiendo de las características del electrolito en contacto con la superficie metálica, la reacción de descarga de hidrogeno [14]:



La cual puede constituir la reacción catódica principal del proceso de corrosión [14].

### **3.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ACCIÓN DE LOS SULFATOS Y CLORUROS.**

Cuando se habla sobre lo que influencia a la corrosión por sulfatos y cloruros en el acero galvanizado, se encontró diversos factores en los cuales está el efecto del espesor de la capa de cinc, la concentración de los cloruros, la concentración de los productos de corrosión, la concentración de sulfatos, la condición superficial del metal, etc. [14].

#### **3.3.1 El efecto del espesor de la capa de cinc.**

Teniendo en cuenta que la capa de cinc es uniforme en toda la superficie de las probetas, su influencia en los resultados del efecto corrosivo es constante, y por lo tanto, consecuente con lo que se espera obtener ya que actuando como una capa protectora pasiva, produce una capa de óxido que actúa como una barrera ante los agentes corrosivos del ambiente al que se encuentra expuesto el metal.

### **3.3.2 Efecto de la concentración de cloruros**

Los iones cloruros favorecen la corrosión activa del cinc, se adhieren al metal mediante fuerzas de adsorción fuertes y los cationes metálicos  $Zn^{2+}$  pasan al líquido sin que haga falta mucha energía. En las disoluciones de cloruro sódico la disolución del cinc puede verse favorecida por la difusión de especies cloro-cinc como por ejemplo  $ZnCl_4^{2-}$  fuera de la superficie del electrodo [9]. De los resultados experimentales se observa que el cinc se hace activo en presencia de iones cloruro; por tanto los iones cloruros destruyen la pasividad o evitan su formación. Esto se debe a que el cloro penetra en la película de óxido a través de los poros u otros defectos con mayor facilidad que otros iones por ejemplo  $SO_4^{2-}$ , o puede dispersar en forma de coloide la película de óxido y aumentar su permeabilidad. Los iones cloruro darán lugar a sales muy solubles sobre el cinc, es decir, películas escasamente protectoras. El poder protector de las películas pasivantes estará estrechamente ligado a determinados valores del potencial de electrodo. Por este motivo los cloruros perjudican la eficacia de las acciones de pasivación y causan corrosiones localizadas que disminuyen los potenciales de electrodo del metal hacia valores más negativos, menos nobles. En general los cloruros dan lugar a productos de corrosión menos compactos y adherentes que otros agentes oxidantes pueden dar, con lo cual el ataque es mayor [9].

### **3.3.3 Efecto de la concentración de productos de corrosión.**

De acuerdo con ciertas investigaciones electroquímicas [10], las concentraciones de iones  $SO_4^{2-}$  afectan la tasa constante de la disolución del cinc debido a la formación y la porosidad de la capa de óxido que influye en la tasa de intercambio de la evolución de hidrógeno sobre el cinc.

Según la investigación de C. Montesdeoca, J.J. Santana y J.E González [8], al aumentar la disolución del cinc, el cual es dador de electrones, hay una fuente inagotable que puede ir en aumento, por tanto el gradiente de concentración se mantiene constante. De esta forma la difusión se hace cada vez más rápida. Sin

embargo, el producto formado por la disolución de cinc, es decir, el ion metálico  $Zn^{+2}$ , precipita a partir de un cierto valor límite de la densidad de corriente anódica, por haber superado el producto de solubilidad de alguna de sus sales o compuestos. Por este motivo la disolución del cinc metálico puede conducir a la precipitación del hidróxido de cinc sobre la superficie del metal por lo que se formará una capa de hidróxido poroso que disminuye la velocidad de corrosión, pero no protege al metal de la corrosión. Sería una pasivación momentánea, la película delgada de productos de corrosión que se forma será poco estable, poco protectora y soluble, entonces ocurre el siguiente mecanismo, adsorción – disolución – precipitación [8].

### **3.3.4 Efecto de la concentración de sulfatos**

Las películas pasivas formadas a través de este proceso disolución – precipitación, son películas porosas y menos compactas que las formadas por un proceso de oxidación [10].

Los iones  $SO_4^{-2}$  y  $H^+$  reaccionan con  $ZnO_2$  que es un componente de la película protectora, formando el  $ZnSO_4$ . Se sugiere que la formación de películas de  $ZnO$  ocurre a través de un mecanismo de disolución-precipitación [11].

### **3.3.5 Condición superficial del material.**

Teniendo en cuenta que el cinc es quien se encuentra expuesto a la corrosión en el acero galvanizado se debe tener en cuenta lo siguiente: El cinc es un metal no noble que se corroe muy lentamente debido a su acusada sobretensión de desprendimiento de hidrógeno y además, se comporta como un reductor energético bastante inalterable que suele ser atacado por los ácidos comunes y por la sosa [12], teniendo en cuenta esto es claro que la homogeneidad del metal afecta la susceptibilidad a la corrosión, pues entre más homogéneo sea, los resultados tendrán una mejor interpretación.

#### 4. METODOLOGÍA.

Esquema 1. Metodología utilizada.



*Fuente: autor*

En este trabajo de grado se realizó el estudio de un ambiente compuesto por un electrolito que contenía cloruros y sulfatos, con los cuales se evaluó la corrosividad en una lámina de acero galvanizado, de uso industrial, utilizando la metodología que se describe a continuación:

#### **4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

En esta primera etapa del trabajo se consultaron diversas fuentes bibliográficas, como libros, artículos recientes publicados en revistas nacionales e internacionales y bases de datos referentes a los temas de interés en esta investigación.

#### **4.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS**

Se adquirieron los reactivos para el desarrollo de la metodología propuesta. Además se adquirió el acero galvanizado, suministrado por una empresa de galvanizado.

#### **4.3 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.**

Se prepararon 15 probetas de acero galvanizado, el cual se consiguió de una lámina donada por una empresa productora de galvanizados. Las dimensiones de la probeta: 30 mm ancho y 30 mm largo.

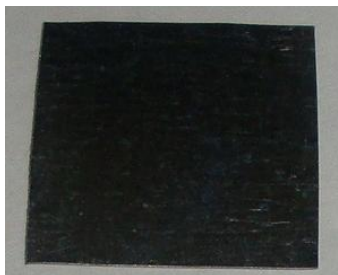
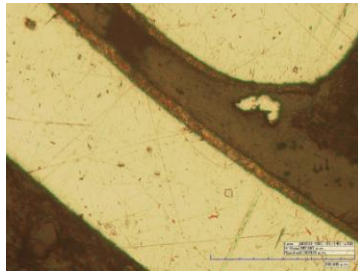


Figura 1. Probeta de trabajo.

*Fuente: el autor*

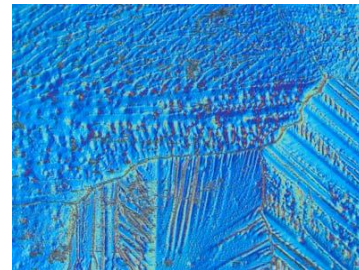
#### 4.4 CARACTERIZACIÓN DEL GALVANIZADO.

Figura 2. Fotografía de perfil del acero galvanizado



*Fuente: el autor*

Figura 3. Microscopía a 10x de una lamina de acero galvanizado.



*Fuente: el autor*

Tabla 1. Espesor de la capa de galvanizado.

	<b>Galvanizado (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Promedio:</b>	13.859
<b>Desviación estándar:</b>	18.337
<b>Desviación normal:</b>	2.4185

*Fuente: el autor*

Tabla 2. Espesor de la lámina de acero.

	<b>Acero (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Promedio:</b>	199.046
<b>Desviación estándar:</b>	191.203
<b>Desviación normal:</b>	8.954

*Fuente: el autor*

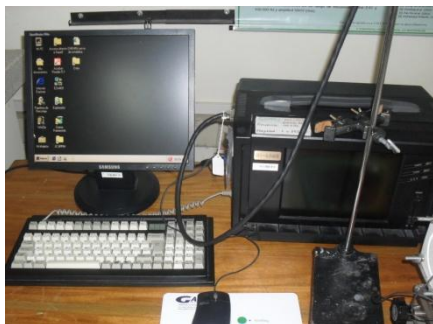
La verificación de las dimensiones se realizó utilizando el microscopio de barrido electrónico HIROX Digital Microscope KH-7700, Lens MX (G)-10C: 0L-140: x700, H-View 487.760  $\mu\text{m}$ , Resolve 0.307929  $\mu\text{m}$ .

En la figura 1 se muestra la microscopía del galvanizado, donde se observa, la orientación intergranular, y una topografía visiblemente rugosa.

#### 4.5 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

Siguiendo la norma ASTM G-109 se realizo el montaje de la celda como se ilustra en las figuras 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

Figura 4. Equipo potenciostato GAMRY.



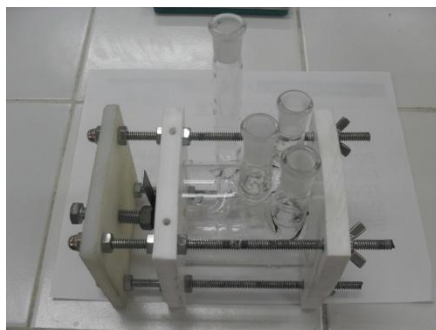
*Fuente: el autor*

Figura 6. Electrodo de Calomel Saturado (SCE).



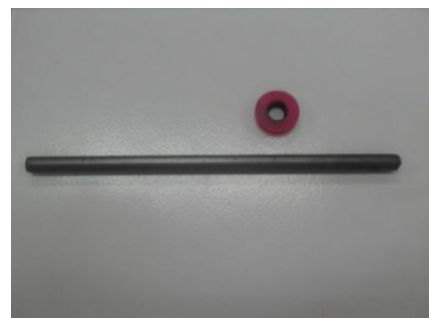
*Fuente: el autor*

Figura 5. Celda horizontal plana.



*Fuente: el autor*

Figura 7. Contra electrodo de grafito.



*Fuente: el autor*

Figura 8. Plancha eléctrica Schott.



*Fuente: el autor*

Figura 9. Multímetro.



*Fuente: el autor*

#### 4.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el conocimiento previo de los materiales a utilizar, tales como el NaCl, el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el acero galvanizado, y la teoría involucrada en el mecanismo de corrosión cuando se están presentes estos dos electrolitos actuando en forma combinada, se realizó el respectivo montaje para evaluar la corrosión en el sistema. Para realizar el diseño de experimentos se tuvo en cuenta parámetros tales como: concentración de Cl<sup>-</sup> y concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En la tabla 3, se presenta un resumen de las variables que se utilizarán en esta actividad con sus respectivos niveles.

Tabla 3. Variables utilizadas en el estudio de un ambiente compuesto por cloruros y sulfatos.

Factores (Variable Independiente)	Niveles
[Cl <sup>-</sup> ]	Variable
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	Variable

*Fuente: el autor*

En donde se tienen dos variables y 2 niveles, dando como resultado un sistema de  $2^2$ , y realizándose una repetición para corroborar la información que se obtenga en cada una de las pruebas a realizar, dando un total de 8 pruebas, estableciendo: (1.0) como punto máximo y (-1.0) como punto mínimo, donde se analizará concentración de cloruros máximo (15.155 g/400ml), y un mínimo de (4.33 g/400ml) respectivamente, en conjunto con variables máximas de (16.08 g/400ml) y mínimas de (5.36 g/400ml) para los sulfatos, ver tablas 4 y 5. Y teniendo como variable de respuesta a la velocidad de corrosión (VC), quedando el siguiente sistema:

$$VC = f([\text{Na}_2\text{SO}_4], [\text{NaCl}]) \quad (22)$$

Tabla 4. Modelo de experimentos.

BLOCK	NaCl	Na2SO4	Velocidad de Corrosión
1	-1	-1	
1	1	-1	
1	-1	1	
1	1	1	
2	-1	-1	
2	1	-1	
2	-1	1	
2	1	1	

#### Mixture Design Attributes

Design class: Multilevel Factorial

File name: C:\PROYECTO\Análisis estadístico\diseño 3.sfx

#### Base Design

Number of experimental factors: 2

Number of blocks: 2

Number of responses: 1

Number of runs: 8

Error degrees of freedom: 3

Randomized: No

Factors	Low	High	Levels	Units
NaCl	-1.0	1.0	2	
Na2SO4	-1.0	1.0	2	

Responses	Units
Velocidad de Corros	

Fuente: el autor

Tabla 5. Aleatoriedad de las pruebas a realizar.

Número de prueba	BLOCK	Concentración Cloruros (g/400ml)	Concentración Sulfatos (g/400ml)
1	1	4.33	5.36
2	1	15.155	5.36
3	1	4.33	16.08
4	1	15.155	16.08
5	2	4.33	5.36
6	2	15.155	5.36
7	2	4.33	16.08
8	2	15.155	16.08

*Fuente: el autor*

Tabla 6. Pruebas con igual concentración ordenadas por condición

Condición	pruebas
1	1 y 5
2	2 y 6
3	3 y 7
4	4 y 8

*Fuente: el autor*

#### 4.7 PRUEBAS PRELIMINARES

Con el objetivo de obtener resultados confiables, se realizaron pruebas preliminares, en las cuales se corrigieron los parámetros de cada una de las pruebas que fueron necesarias en el desarrollo del proyecto de grado.

El procedimiento realizado antes de cada prueba electroquímica se hizo según la norma ASTM G1-90. En el desarrollo de las pruebas en el laboratorio se diseñó un protocolo el cual se encuentra en el anexo 1.

Los parámetros ajustados en estas pruebas fueron:

Tabla 7. Parámetros influyentes en el desarrollo de EIE (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) y Tafel.

TÉCNICA	PARÁMETROS
<b>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)</b>	Frecuencia inicial: 30000 Hz
	Frecuencia final: 0.1 Hz
	Amplitud 10 mV
	Escala de Puntos: 7
<b>Extrapolación de Tafel</b>	Potencial de inicio: -250 mV
	Potencial de parada: 250 mV
	Velocidad 0.16 mV/Seg

*Fuente: el autor*

El área de trabajo fue medido con el calibrador FOWER, obteniendo así un área de exposición para cada ensayo de aproximadamente 0,785 cm<sup>2</sup>, y se empleo un volumen de solución de trabajo de 200ml con las concentraciones respectivas para cada una de las pruebas.

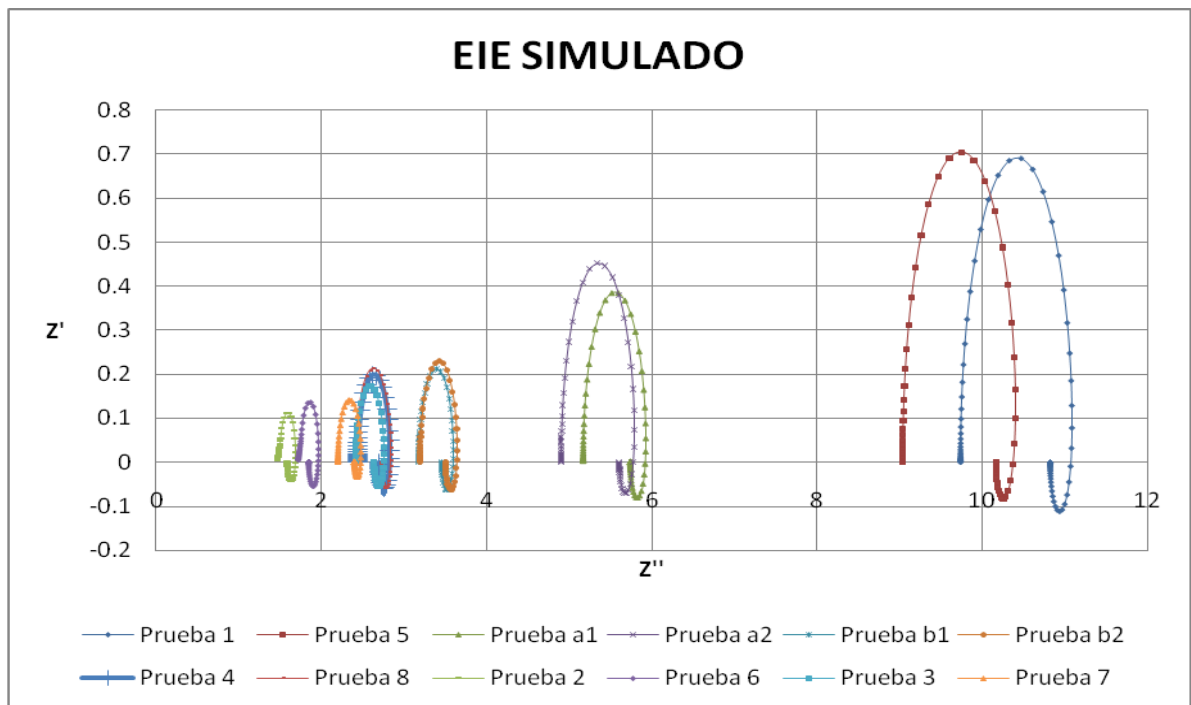
## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados más relevantes y análisis obtenidos en el desarrollo de la investigación, de acuerdo a las actividades propuestas en la metodología.

Según el diseño de experimentos, se realizó el análisis de los resultados dividiendo las pruebas en 4 condiciones, teniendo en cuenta que se realizaron dos bloques de pruebas los cuales fueron distribuidos por el paquete estadístico según se muestra en la tabla 5.

### 5.1 ANÁLISIS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Figura 10. Curvas simuladas de Nyquist, con las pruebas adicionales.



*Fuente: el autor*

Según los resultados obtenidos se puede deducir que la resistencia del electrolito disminuye a medida que aumenta la concentración de los cloruros y sulfatos, además cumple las predicciones acerca de la disminución de la resistencia a la polarización.

Las concentraciones de iones  $\text{SO}_4^{-2}$  afectan a la tasa constante de la disolución del cinc debido a la formación y la porosidad de la capa de óxido que influye en la tasa de intercambio de la evolución de hidrógeno sobre el cinc, ya que el proceso de disolución de cinc es dador de electrones, es una fuente inagotable que puede ir en aumento, por tanto el gradiente de concentración se mantiene constante. De esta forma la difusión se hace cada vez más rápida. Sin embargo, el producto formado por la disolución del cinc es decir el ion metálico  $\text{Zn}^{+2}$ , precipita a partir de un cierto valor límite de la densidad de corriente anódica, por haber superado el producto de solubilidad de alguna de sus sales o compuestos.

Por este motivo la disolución del cinc metálico puede conducir a la precipitación de hidróxido de cinc poroso sobre la superficie del metal que disminuye la velocidad de corrosión, pero no protege al metal de corrosión. Sería una pasivación momentánea, la película de productos de corrosión que se forma será poco estable, poco protectora y soluble.

Los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Cl}^-$  podrán difundir al interior de esta capa, y reaccionarán con el cinc, debido a que el diámetro de las moléculas de  $\text{SO}_4^{-2}$  es mayor que el diámetro de las moléculas de  $\text{Cl}^-$ , por lo que se determina que los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  reaccionarán primero creando una capa por la cual posteriormente el ion  $\text{Cl}^-$  también difundirá y podrá reaccionar también con la capa de galvanizado, ésta última reacción se dará constantemente ya que la homogeneidad del material propicia que la formación de cada una de las capas sea uniforme, pero consecuentemente se concentrarán los productos de corrosión provenientes de la reacción del ion  $\text{Cl}^-$ , esto se puede explicar al observar las probetas al microscopio y donde hay una serie de cráteres repartidos uniformemente en toda el área estudiada (ver figura 9), estos cráteres

fueron formados por la acumulación constante de los productos de corrosión provenientes de la reacción del ion  $\text{Cl}^-$  con el cinc.

Estos productos de corrosión al ser solubles terminan por disolverse nuevamente permitiendo la concentración de la corrosión en estos puntos críticos, y dando como consecuencia el picado en toda la superficie expuesta al electrolito, debido a que se sigue un ciclo, este picado pasa a ser una corrosión localizada, ya que el diámetro de los cráteres en la superficie van aumentando a medida que transcurre el proceso corrosivo, hasta alcanzar el acero.

Esto se puede comprobar con los datos obtenidos a partir del análisis realizado en el SEM el cual corrobora la presencia de productos de corrosión que están compuestos de hierro.

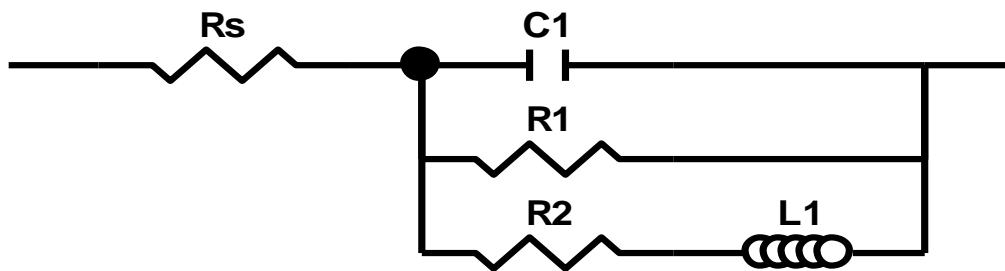
### **5.1.1 Modelo de los circuitos equivalentes**

Con base en el análisis de los datos de impedancia, se plantearon dos modelos de circuitos equivalentes para el sistema de acero galvanizado en presencia de cloruros y sulfatos, buscando un ajuste entre los datos experimentales y teóricos para altas y bajas frecuencias. El sistema con dos constantes de tiempo corresponde a las pruebas donde se encuentran los mínimos de cloruros y sulfatos y al sistema en el que se encuentran los máximos de cloruros y sulfatos, la primera pendiente se relaciona con la doble capa eléctrica y la impedancia con la transferencia de carga.

El circuito para la condición 1, 3 y 4, cuenta con los siguientes elementos: la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), en serie la constante de fase ( $C_1$ ) de la doble capa eléctrica, que a su vez se encuentra en paralelo con la resistencia de la doble capa ( $R_1$ ), relacionada con la resistencia a la transferencia de carga debida a la

presencia de la doble capa, esto, para altas frecuencias. A frecuencias medias, se encuentra en paralelo la resistencia ( $R_2$ ), asociada a la resistencia de la interface de los productos de corrosión, en serie a esta resistencia se encuentra la inductancia ( $L_1$ ), relacionada posiblemente con la disolución de los productos de corrosión.

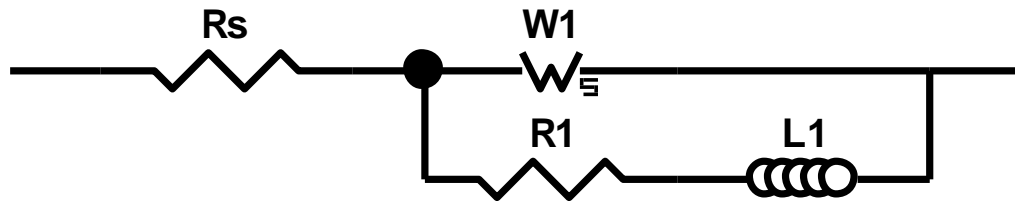
Figura 11. Circuito equivalente de la condición 1, 3 y 4.



*Fuente: el autor*

El circuito de la condición 2: cuenta con los siguientes elementos: la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), en serie el elemento constante ( $W_s$ ), que se presenta por la disolución y reabsorción que se da en la doble capa, que a su vez se encuentra en paralelo con la resistencia de la doble capa ( $R_1$ ), relacionada con la resistencia a la transferencia de carga debida a la presencia de la doble capa, esto, para altas frecuencias. A medianas frecuencias, en serie se encuentra la inductancia ( $L_1$ ), relacionada posiblemente con la disolución de los productos de corrosión.

Figura 12. Circuito equivalente de la condición 2.



*Fuente: el autor*

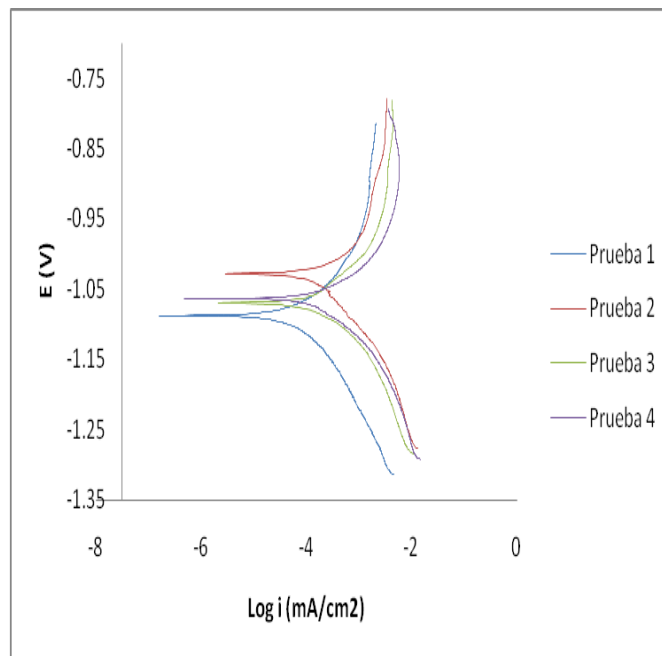
## 5.2 ANÁLISIS DE LAS PENDIENTES TAFEL

El análisis de las curvas Tafel de la figura 21, mostraron un comportamiento típico de un proceso de control mixto, como se observa en la tabla 7, donde los datos de las pendientes catódicas y anódicas son muy cercanos, por tanto se evidencia que en el proceso posiblemente hubo transferencia de carga y transferencia de masa.

Al observar los distintos comportamientos presentados en las pruebas se pudo determinar la influencia de los cloruros y los sulfatos sobre la velocidad de corrosión en el acero galvanizado al exponerse a las diferentes concentraciones de los electrolitos. En la figura 21 (prueba 1), se observa que el acero galvanizado expuesto a las mínimas concentraciones de cloruros y sulfatos, no se ve afectado considerablemente, caso contrario a lo que ocurre en la prueba 2, en la que se encuentran las máximas concentraciones de cloruros y mínimas de sulfatos, donde se observa que el potencial tiende a valores más positivos mostrando así que los óxidos formados en la superficie tienden a ser estables, y por otro lado los valores de densidad de corriente se hacen mayores mostrando así un comportamiento más corrosivo.

También se pudo observar que en la prueba 4, la cual corresponde a las máximas concentraciones de cloruros y sulfatos, el potencial de corrosión se hace menos negativo y la corriente de corrosión se hace mayor, lo que significa que se corroe en mayor proporción, pero con menor velocidad que la prueba 2, y mayor proporción que la corrosión que hubo en la prueba 3, donde se encuentra las máximas concentraciones de sulfatos y mínimas de cloruros.

Figura 13. Curvas Tafel obtenidas experimentalmente para las pruebas 1, 2, 3 y 4



*Fuente: el autor*

De las curvas Tafel se obtuvo gráficamente los valores de las pendientes catódica y anódica, siguiendo los requerimientos de la norma ASTM G-102, para poder obtener la densidad de corrosión  $i$ , que posteriormente se utilizó para obtener la velocidad de corrosión aplicando la fórmula de CR.

### 5.2.1 Cálculo de la velocidad de corrosión

La ley de Faraday puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión, medida en términos de velocidad de penetración (CR):

$$CR = K1 (i_{cor}/\rho) EW$$

Donde:

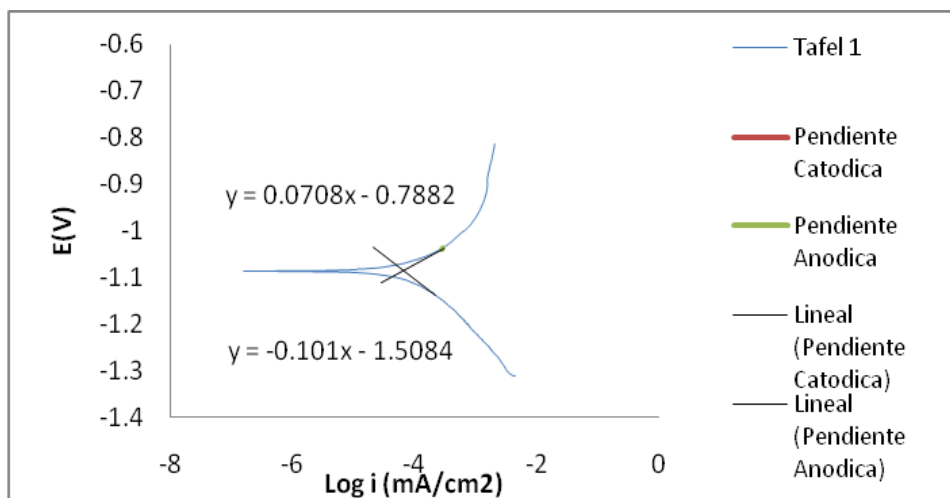
CR es dado en mm/yr,  $i_{cor}$  en  $\mu A/cm^2$

$K1$ :  $3.27 \cdot 10^{-3}$ , mm g/ $\mu A$  cm yr

$\rho$ : densidad en  $g/cm^3$

Los datos se calcularon para cada una de las pruebas como se muestra en la figura 22, y los datos de todas las pruebas se consignaron en la tabla 7.

Figura 14. Cálculo de las pendientes Tafel, ensayo 1.



Fuente: el autor

Tabla 8. Cálculo de la velocidad de corrosión (CR).

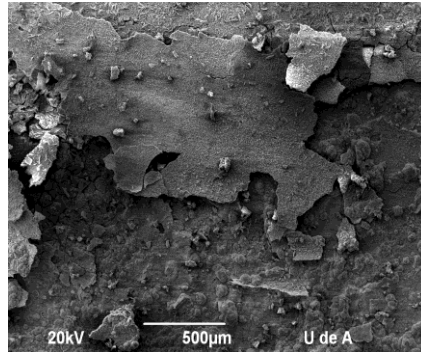
Prueba	Rp (ohm/cm <sup>2</sup> )	log icorr tafel (mA/cm <sup>2</sup> )	i (mA/cm <sup>2</sup> )	i (μA/cm <sup>2</sup> )	CR (mm/yr)
1	6.599	-4.114	0.016	16.337	0.189
2	6.991	-4.307	0.013	13.464	0.156
3	0.369	-3.634	0.026	26.406	0.306
4	0.503	-3.660	0.025	25.716	0.298
5	1.036	-3.890	0.020	20.434	0.237
6	0.937	-3.906	0.020	20.107	0.233
7	1.138	-3.744	0.023	23.650	0.274
8	1.417	-3.867	0.020	20.911	0.242
a1	2.955	-3.495	0.030	30.322	0.351
a2	4.003	-4.007	0.018	18.184	0.211
b1	1.235	-4.016	0.0180	18.022	0.209
b2	1.403	-3.700	0.024	24.706	0.286

Fuente: el autor

### 5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En el SEM se puede obtener una mayor información de la capa formada por los productos de corrosión, como la poca adherencia que posee la capa de los productos de corrosión, también se nota en la zona en la que ya se ha desprendido la capa, como quedan unas pequeñas protuberancias dejadas por la formación de los productos de corrosión originados por la reacción de los iones [Cl<sup>-</sup>] y iones [SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] en sí, se pudo ver como el trabajo en conjunto de estos dos iones pudo conllevar al deterioro extremo de la capa de galvanizado, ver figura 23.

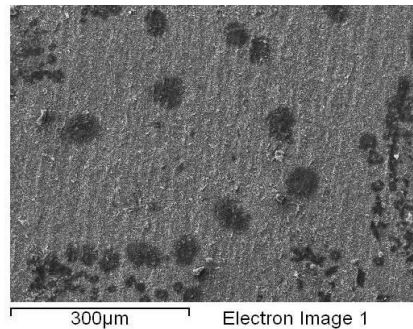
Figura 15. SEM de la probeta con las concentraciones de la condición 4, (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).



*Fuente: UdeA*

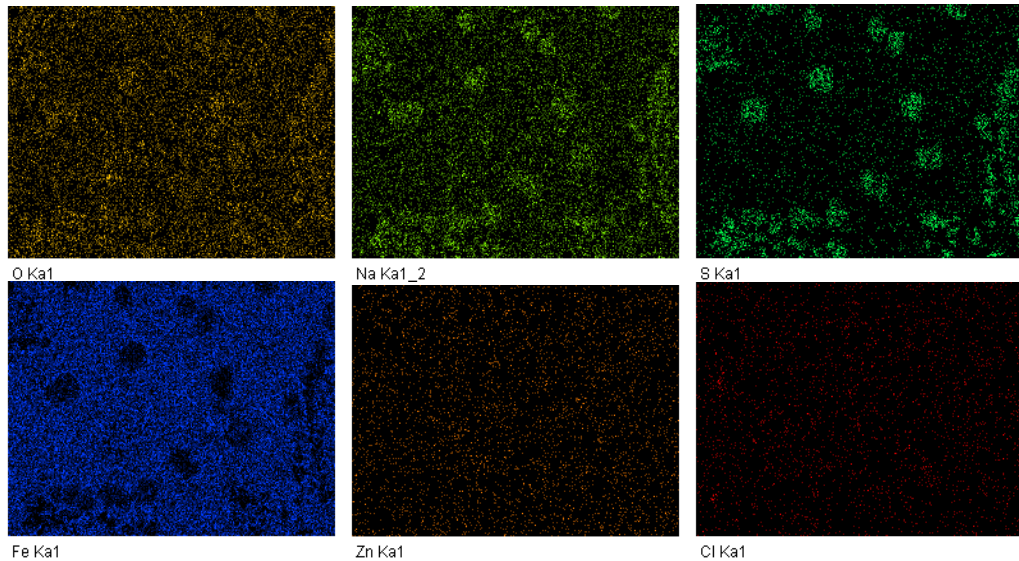
El análisis por mapeo EDX permitió la identificación de los sitios donde los elementos (productos de corrosión) se formaron en la probeta estudiada, y se resaltaron con un color diferente al de su fondo para identificarlos, ver figura 24. Se observa claramente sitios donde empieza a formarse los productos que contienen azufre (sulfatos) sobre la superficie del acero si galvanizado. Este proceso conlleva a que el acero se degrade más rápidamente ya que los sulfatos eliminan los iones de hierro del material en un ciclo continuo mientras haya una fuente de azufre.

Figura 16. Identificación de elementos mediante el análisis EDX. Condición 4, (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).



*Fuente: el autor*

Figura 17. Análisis EDX de la condición 4.



*Fuente: el autor*

### 5.3.1 SEM efectuado sobre la superficie del acero galvanizado inmerso en las máximas concentraciones de cloruros y sulfatos (condición 4, Prueba 4).

**Zona 1, prueba 4:** En este análisis de EDX realizado en la frontera entre la zona atacada, (ver figura 25) de la probeta y la zona sana, se puede observar que las concentraciones de cloruros y sulfatos son reducidas a comparación de los demás elementos, esto se debe a que está compuesta principalmente de galvanizado y es evidente su fragilidad, ya que se presenta un desprendimiento pronunciado, (ver figura 26).

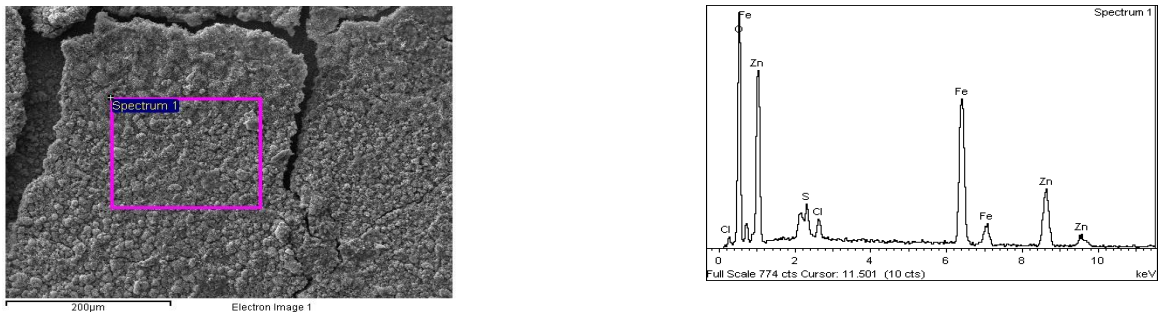
La figura 25 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml)

Figura 18. Identificación de las zona 1 en la probeta de la prueba 4.



*Fuente: el autor*

Figura 19. EDX realizado sobre la zona 1 en la probeta de la prueba 4.



*Fuente: el autor*

**Zona 2.1, prueba 4:** En este análisis de EDX realizado en el centro de la exposición, (ver figura 27) a la corrosión, se puede observar la formación de protuberancias causadas por la formación de productos de corrosión provenientes de la reacción de los cloruros, los cuales forman una superficie porosa, compuesta especialmente de hidróxidos, (ver figura 28).

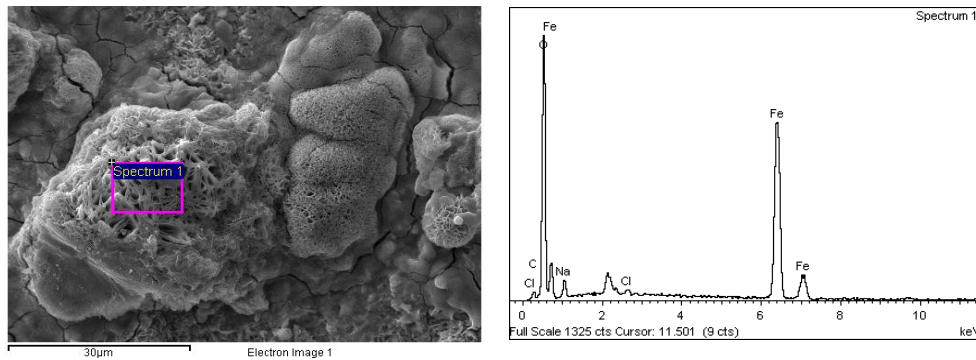
La figura 27 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Figura 20. Identificación de la zona 2 de la probeta de la prueba 4.



*Fuente: el autor*

Figura 21. EDX realizado sobre la zona 2.1 de la probeta de la prueba 4.

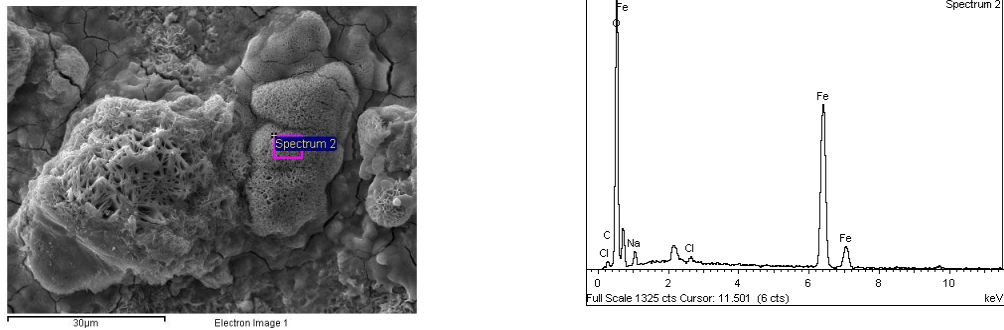


*Fuente: el autor*

**Zona 2.2, prueba 4:** En este análisis de EDX realizado en la zona 2 de la probeta de la prueba 4, se diferencia del realizado en la zona 2.1 de la prueba 4, especialmente en la cantidad de Oxígeno y Cloro, se pudo deducir que posiblemente se formo un oxido de cloro, (ver figura 29).

La figura 29 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Figura 22. EDX realizado sobre la zona 2.2 de la probeta de la prueba 4.



*Fuente: el autor*

**Zona 3.1:** Se realizó un análisis de EDX sobre la mancha oscura, (ver figura 30), encontrándose azufre, lo cual indica que es un producto de corrosión proveniente de la reacción de los sulfatos, (ver figura 31).

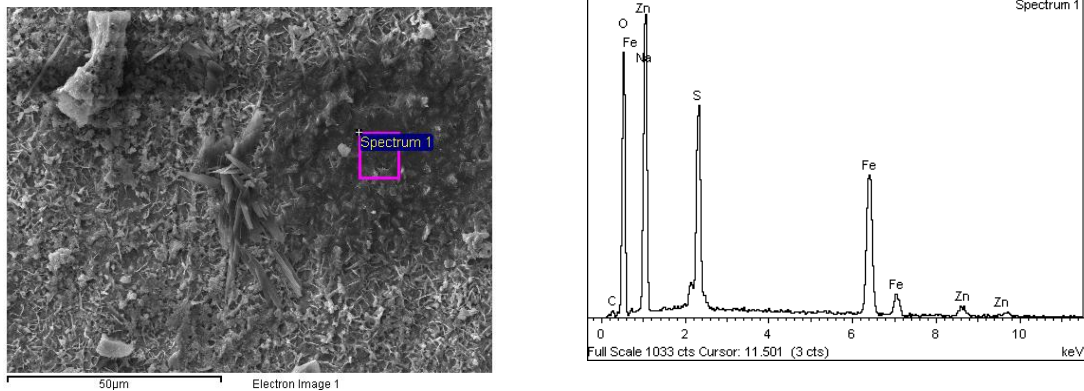
La figura 30 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Figura 23. Identificación de la zona 3.1, de la probeta de la prueba 4.



*Fuente: el autor*

Figura 24. EDX realizado sobre la zona 3.1 de la probeta de la prueba 4.



*Fuente: el autor*

**Zona 3.2:** En este análisis de EDX, (ver figura 32), a diferencia de la zona 3.1 se nota un incremento en la cantidad de hierro, y de oxígeno, lo cual nos indicó que hay posiblemente hay presencia de óxidos de hierro.

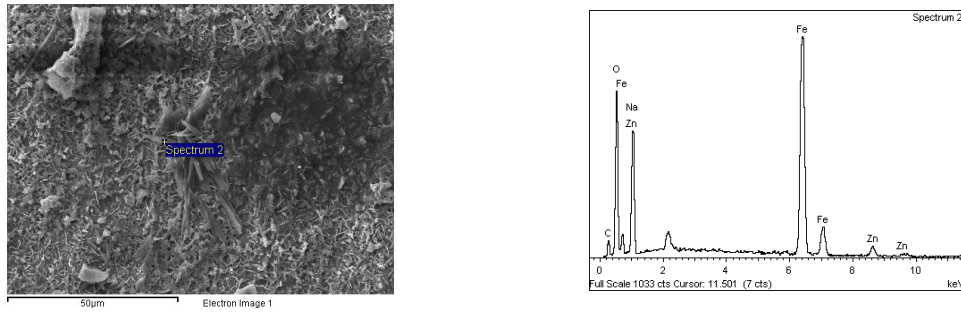
La figura 32 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Figura 25. Identificación de la zona 3.2 de la probeta de la prueba 4.



*Fuente: el autor*

Figura 26. EDX realizado sobre la zona 3.2 de la probeta de la prueba 4.



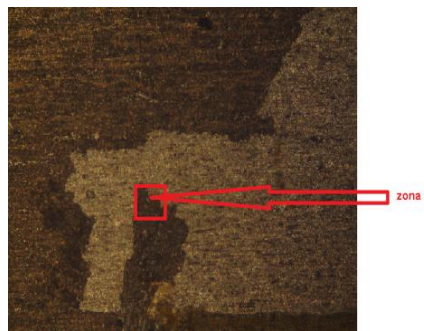
*Fuente: el autor*

### 5.3.2 SEM efectuado sobre la superficie del acero galvanizado inmerso en las máximas concentraciones de cloruros y sulfatos, seguimiento (Prueba 8).

**Zona 1.1:** En este análisis (ver figura 34) de EDX el cual se le realizó a la prueba 8, al abarcar una zona amplia, en lo que posiblemente es la capa interna de los productos de corrosión después de que se ha caído la capa de galvanizado, se observa la presencia de Cl y S, que combinados con la gran cantidad de oxígeno detectado, se deduce que posiblemente estos productos de corrosión son óxidos, (ver figura 35).

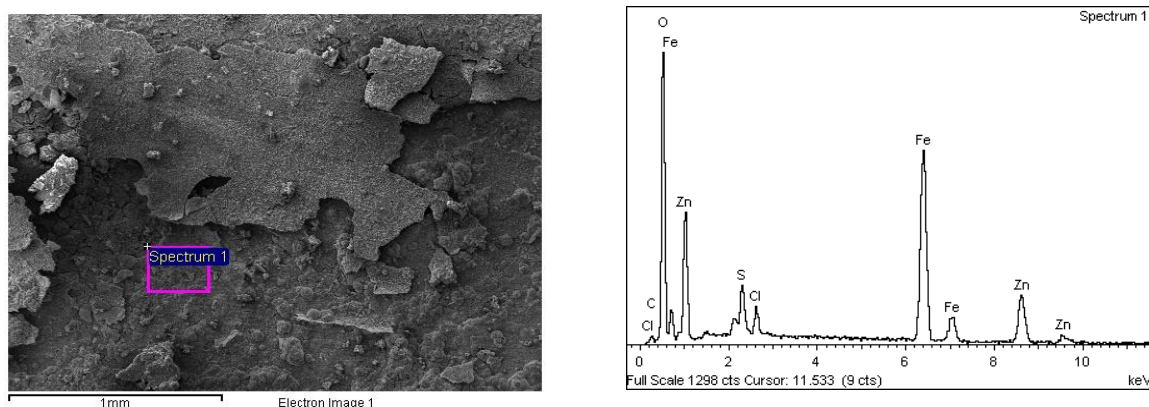
La figura 34 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Figura 27. Identificación de la zona 1.1 de la probeta de la prueba 8.



*Fuente: el autor*

**Figura 28.** EDX realizado sobre la zona 1.1 de la probeta de la prueba 8.

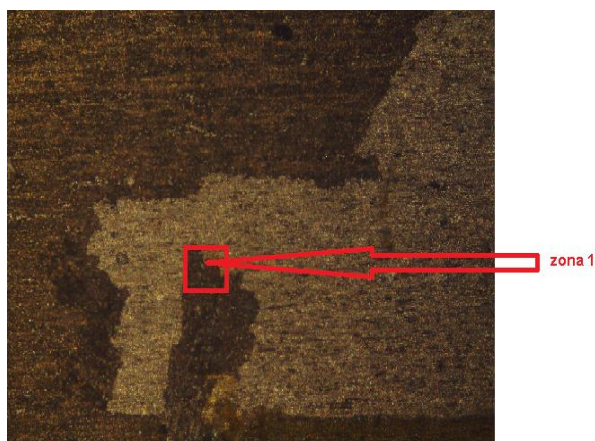


*Fuente: el autor*

**Zona 1.2:** En este análisis (ver figura 36) de EDX a diferencia de la tabla 19, la cantidad de hierro y cinc similar, y la presencia de alto contenido de oxígeno, nos dice que posiblemente haya presencia de sulfatos de hierro y cinc y cloruros de hierro y cinc, (ver figura 37).

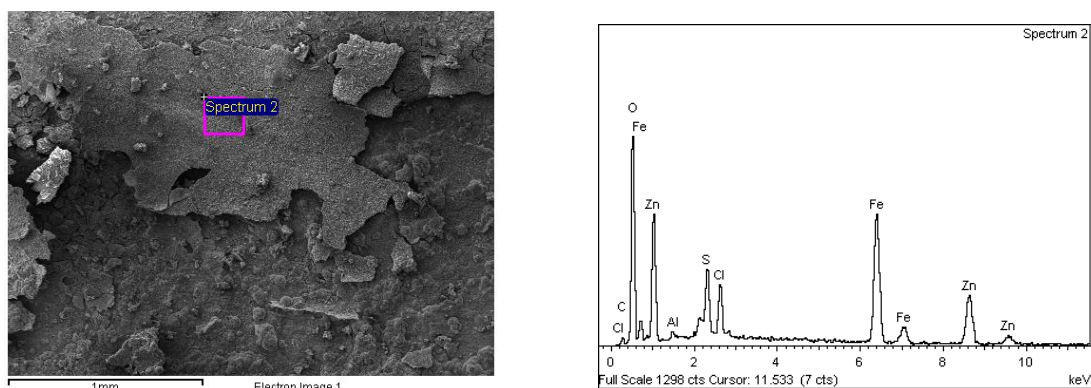
La figura 36 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

**Figura 29.** Identificación de la zona 1.1 de la probeta de la prueba 8.



*Fuente: el autor*

**Figura 30.** EDX realizado sobre la zona 1.2 de la probeta de la prueba 8.

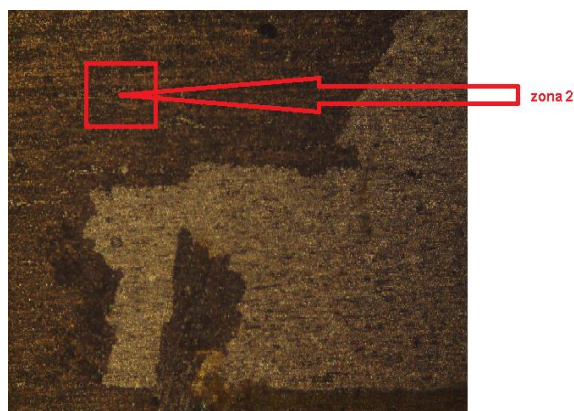


*Fuente: el autor*

**Zona 2:** En este análisis (Ver figura 38) de EDX realizado en la zona en donde posiblemente ya se ha desgastado la capa de galvanizado, se observó que la presencia de óxidos de hierro son los que posiblemente se encuentran en mayor cantidad debido a que son los elementos más abundantes, (ver figura 39).

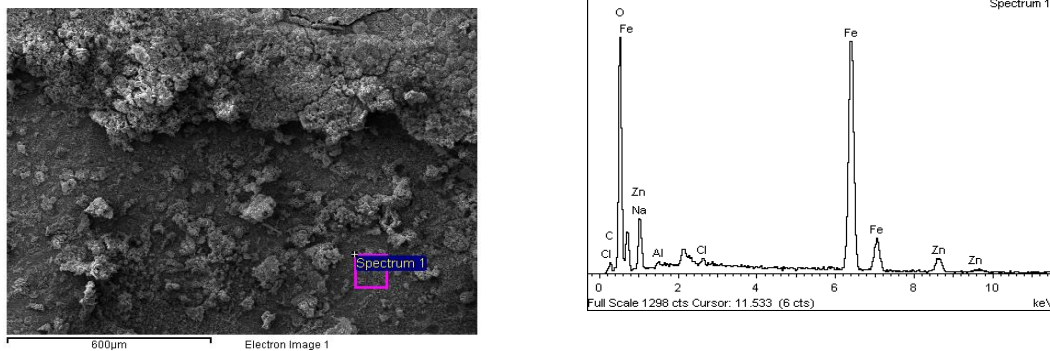
La figura 38 muestra un área determinada para la condición 4, la cual corresponde a las concentraciones de (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

**Figura 31.** Identificación de la zona 2 de la probeta de la prueba 8.



*Fuente: el autor*

**Figura 32.** EDX realizado sobre la zona 2 de la probeta de la prueba 8.



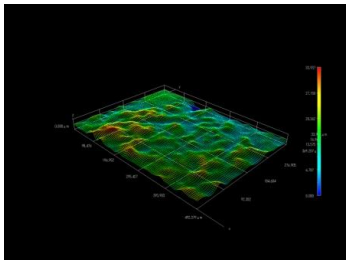
*Fuente: el autor*

#### **5.4 SUPERFICIE ANALIZADA CON EL MICROSCOPIO HIROX Digital Microscope KH-7700.**

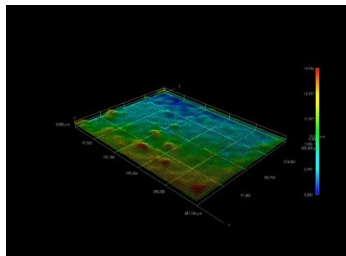
En las fotografías de la figura 33 se puede observar la formación de productos de corrosión justo debajo de una capa superficial la cual es significativamente homogénea, pero que debido a su posible proveniencia de la reacción de los sulfatos  $[\text{SO}_4^{-2}]$  no tiene buena adherencia, ni buena compactación, en consecuencia, al difundir el ion  $[\text{Cl}^-]$  produce su rompimiento, al acumularse justo bajo la capa, ya que la acumulación es puntualizada, termina por desquebrajar la capa superficial de  $\text{ZnSO}_4$ , y conllevando en una aceleración del proceso de corrosión.

Este proceso se repite hasta llegar a la lámina de acero, en donde por diferencia de potenciales, el cinc continuara deteriorándose y se iniciará la formación de una capa pasiva, como lo demuestran las curvas de Tafel, en donde se pasa a una sobrepasivación y el deterioro de la lámina de acero galvanizado se hace extrema, en consecuencia esta lámina pierde todas sus propiedades, y pierde su utilidad en la industria.

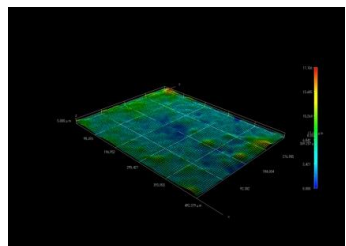
**Figura 33.** Mapas topográficos del acero galvanizado.



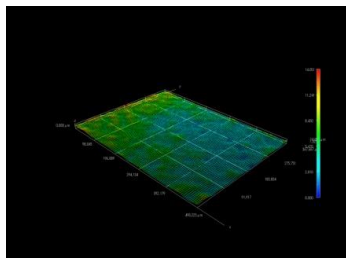
Mapa topográfico superficial de la probeta del blanco.



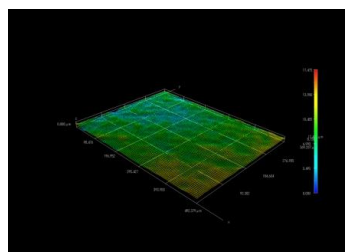
Mapa topográfico de la probeta de la condición 1.



Mapa topográfico de la probeta de la condición 2.



Mapa topográfico de la probeta de la condición 3.



Mapa topográfico de la probeta de la condición 4.

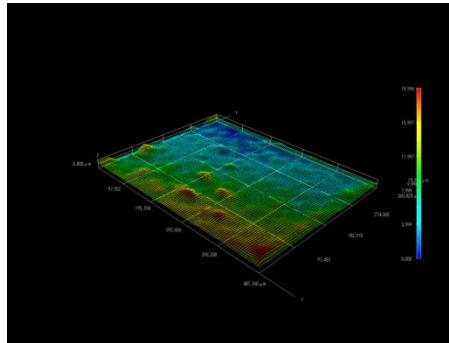
*Fuente: Laboratorio Biomateriales UIS*

## 5.5 ANÁLISIS DEL ACERO GALVANIZADO A DIFERENTES CONDICIONES

### 5.5.1 CONDICIÓN 1 (pruebas 1 y 5): (4.33 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

En la figura 41, se puede observar la formación de una capa superficial producida por la reacción del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con la capa de cinc y una capa interna producida por la reacción del ion Cl<sup>-</sup> al difundir a través de la capa semiestable de sulfato de cinc, el cual posiblemente se forme, según lo demuestra su termodinámica, (ver anexo 3),

**Figura 34.** Mapa topográfico superficial en 3D de la prueba 5.



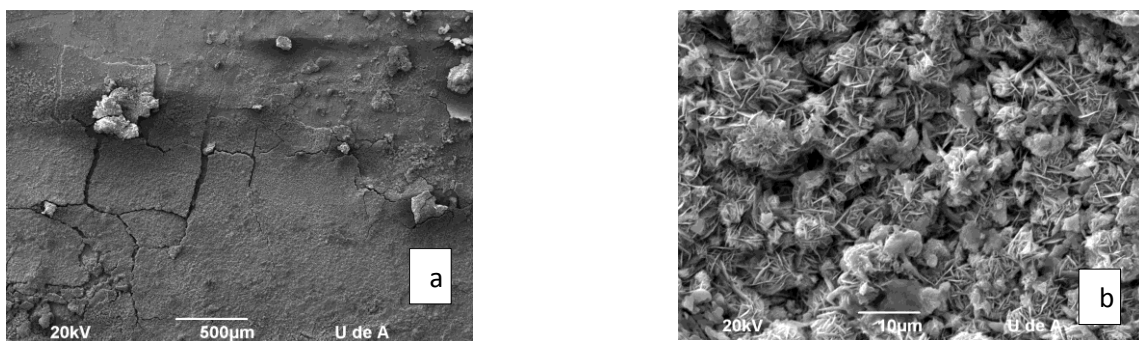
Fuente: Laboratorio de Biomateriales-UIS

La presencia de estos diferentes niveles de espesores se corrobora con los datos obtenidos en el análisis topográfico al cual se le realizó 10 cortes para medir la distancia entre los picos más altos y los valles más profundos, (ver anexo 2).

### 5.5.2 CONDICIÓN 2 (pruebas 2 y 6): (15.155 gr NaCl/400ml) y (5.36 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Se determinó mediante técnicas electroquímicas como EIE y Tafel, que la resistencia del electrolito es considerablemente baja, lo cual indica que hay un flujo de electrones elevado, por lo que se esperaría que la velocidad de corrosión sea alta, como se ve en las figuras 42a y 42b, se produce la formación de hidróxidos los cuales producen una capa porosa, la cual permite el paso continuo de los iones cloruro y sulfato.

**Figura 35.** Micrografías de SEM del acero galvanizado observadas a: (a) 500 y (b) 10  $\mu\text{m}$ .



*Fuente: el autor*

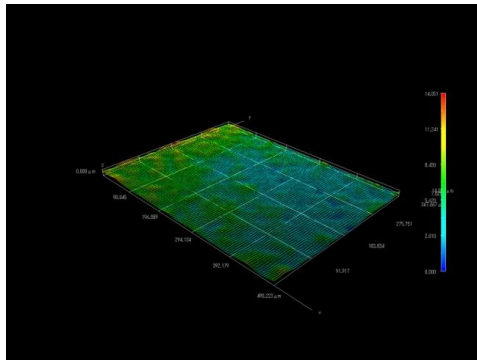
### 5.5.3 CONDICIÓN 3 (pruebas 3 y 7): (4.33 gr NaCl/400ml) y (16.08 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Se determinó mediante técnicas electroquímicas como EIE y Tafel, que la resistencia del electrolito es considerablemente baja, lo cual indica que hay un flujo de electrones elevado, por lo que se esperaría que la velocidad de corrosión sea alta.

#### 5.5.4 CONDICIÓN 4 (pruebas 4 y 8): (15.155 gr NaCl/400ml) y (16.08 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/400ml).

Se puede observar la formación de una capa superficial producida por la reacción del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con la capa de cinc y una capa interna producida por la reacción del ion Cl<sup>-</sup> al difundir a través de la capa semiestable de sulfato de cinc, que termina por destruir la capa externa. Esto sucede de manera repetida hasta llegar al acero, lo que ayuda para que los iones sulfatos difundan y alcancen el acero acelerando la corrosión, el cual posiblemente se forme, según lo demuestra su termodinámica, (ver anexo 4).

Figura 36. Mapa topográfico superficial en 3D de la prueba 4.



*Fuente: Laboratorio de Biomateriales-UIS*

En esta topografía (figura 43) se puede observar que la superficie es más homogénea, esto se debe a que la corrosión es general y los valles que se forman son más grandes y homogéneos por lo que se ha alcanzado la superficie del acero, esto se debe a que la capa de cinc ya ha sido destruida, por los iones agresivos del sistema, esto se demuestra con el estudio de SEM realizado a las pruebas 4 y 8, donde se observó el desprendimiento del galvanizado y la formación de diversos productos de corrosión.

Con las máximas concentraciones de cloruros y sulfatos (pruebas 7 y 8), se deduce que en aproximadamente 20 días el galvanizado es corroído completamente (ver tabla 7).

Adicionalmente al proyecto se realizó dos pruebas más (A y B), ver tabla 8, con sus respectivas repeticiones para corroborar la tendencia a la disminución de la resistencia del electrolito y de la resistencia a la polarización a medida que aumenta la concentración de los sulfatos y cloruros actuando sinérgicamente.

Tabla 9. Concentraciones de trabajo de dos pruebas adicionales y sus respectivas repeticiones.

Nivel	Concentración Cloruros (%)	Concentración Sulfatos (%)	Concentración Cloruros (g/400ml)	Concentración Sulfatos (g/400ml)
A1	0.917	0.917	7.93689	8.93512
A2	0.917	0.917	7.93689	8.93512
B1	1.333	1.167	11.54378	12.51024
B2	1.333	1.167	11.54378	12.51024

*Fuente: el autor*

## 6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión teniendo en cuenta el diseño de experimentos se realizó el siguiente análisis estadístico:

### Base de diseño

Número de factores experimentales: 2

Número de bloques: 2

Número de respuestas: 1

Numero de pruebas: 8

Grados de libertad de error: 3

Al azar: No

Tabla 10. Máximos y mínimos.  
respuesta.

Factores	bajos	altos	niveles	Unidades
NaCl	-1.0	1.0	2	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.0	1.0	2	

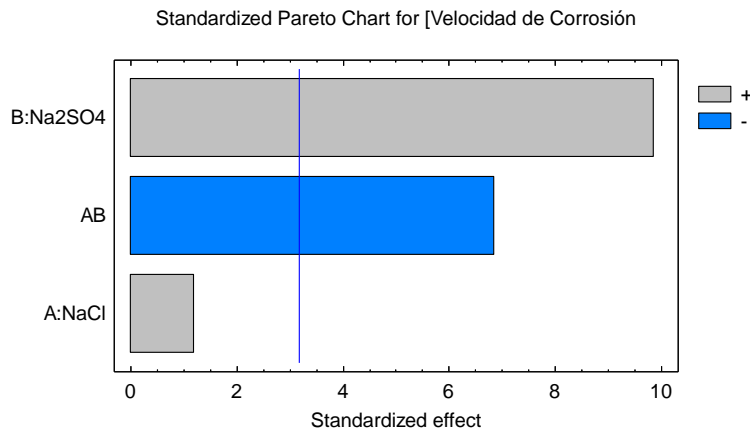
*Fuente: el autor*

Tabla 11. Variable de respuesta

Respuestas	Unidades
Velocidad de Corrosión	

*Fuente: el autor*

Figura 37. Diagrama de Pareto.



*Fuente: el autor*

En el diagrama de Pareto se observa que existen dos defectos significativos, uno es el de un factor principal el cual es concentración de sulfato de sodio, y el otro es de un factor secundario, el cual es concentración de cloruro de sodio. El efecto del sulfato es positivo, lo que quiere decir que a mayor concentración de sulfato, mayor es la velocidad de corrosión. Lo mismo sucede con el efecto que tiene el cloruro de sodio ante la variable de respuesta, pero este efecto es menor al que tiene los sulfatos.

Tabla 12. Análisis de varianza para la velocidad de Corrosión.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
A:NaCl	0.000169974	1	0.000169974	1.42	0.3197
B:Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.011672	1	0.011672	97.19	0.0022
AB	0.00563459	1	0.00563459	46.92	0.0064
Bloques	0.000739362	1	0.000739362	6.16	0.0892
Error total	0.000360271	3	0.00012009		
Total (corr.)	0.0185762	7			

*Fuente: el autor*

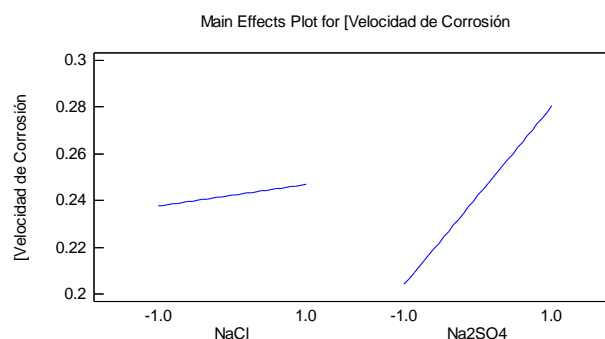
R-cuadrado = 98.0606 por ciento

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 96,606 por ciento

La tabla ANOVA de la variabilidad muestra el efecto que tiene cada uno de los factores por separado con respecto a la velocidad de corrosión, también muestra las pruebas de significación estadística de cada efecto comparando el cuadrado medio contra una estimación del error experimental. En este caso, dos efectos tienen los valores de p menor de 0,05, que indica que son significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95,0%. Esto corrobora lo observado en el diagrama de Pareto, figura 65.

El R-cuadrado estadístico indica que el modelo explica el 98,0606% de la variabilidad en los datos experimentales de velocidad de corrosión. El R cuadrado estadístico ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96,606%, lo cual es un buen ajuste del modelo a los datos experimentales.

Figura 38. Diagrama de efectos principales.



*Fuente: el autor*

En el diagrama de efectos principales se observa que a una concentración menor de sulfato, menor es la respuesta de velocidad de corrosión, y que a mayor concentración de mismo, mayor es la velocidad de corrosión. El mismo efecto tiene la concentración de cloruro, pero el efecto es menor ya que la pendiente de la línea es menor; sin embargo si el factor NaCl se excluye del modelo el  $R^2$  disminuye, lo que indica que este factor aporta al modelo para observar mejor la variabilidad de los resultados.

Tabla 13. Coeficiente de regresión para la velocidad de corrosión.

Coeficiente	Estimación
constante	0.24221
A:NaCl	0.00460941
B:Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0381969
AB	-0.0265391

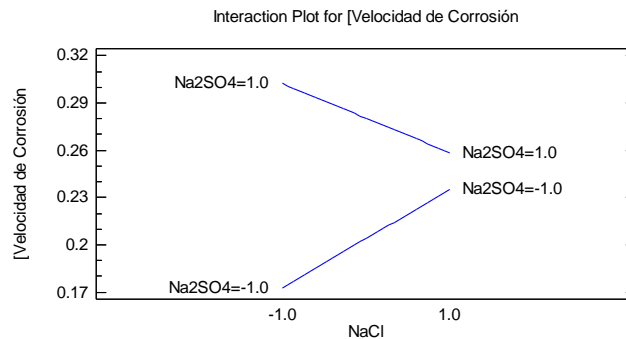
*Fuente: el autor*

Este panel muestra la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Velocidad de corrosión} = 0.242 + 0,005 \text{ NaCl} + 0,038 * \text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,027 * * \text{NaCl} \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

Figura 39. Diagrama de efectos de interacción.



*Fuente: el autor*

El diagrama de efectos de interacción se observa que a una concentración mayor de sulfatos y a una concentración menor de cloruros, se encuentra la mayor respuesta de velocidad de corrosión, y que a medida que aumenta la concentración de cloruros, en el mismo nivel de sulfatos, disminuye la velocidad de corrosión.

Optimizar la respuesta:

Objetivo: maximizar la velocidad de Corrosión

Valor óptimo = 0.302

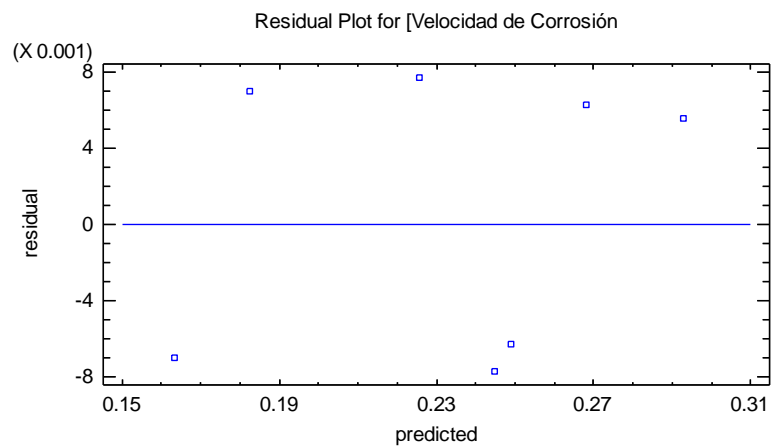
Tabla 14. Optimización de respuesta.

Factor	Low	High	Optimum
NaCl	-1.0	1.0	-1.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.0	1.0	1.0

*Fuente: el autor*

Esta tabla muestra en que niveles de cada factor se obtiene alta velocidad de corrosión, luego para el caso en estudio las mejores condiciones del material en ambientes de sulfatos y cloruros sería en mayor concentración de cloruros y menor concentración de sulfatos para obtener una respuesta en velocidad de corrosión menor.

Figura 40. Diagrama de tendencias de supuestos.



*Fuente: el autor*

Para hacer el análisis estadístico se supone normalidad, varianza constante e independencia de los factores. Si los puntos en la gráfica de residuos Vs. Predichos se distribuyen aleatoriamente por encima y por debajo en una banda horizontal, entonces es señal de que se cumple el supuesto de que los supuestos se cumplen.

## 7. CONCLUSIONES

- La corrosividad en una lámina de acero galvanizado, al inicio, se ve influenciada principalmente por los cloruros, quienes son los responsables del deterioro de la capa de galvanizado, y a medida que aumenta la concentración de los electrolitos se hace más severo su efecto, hasta que se llega al acero, el cual se deteriora principalmente por la influencia de los sulfatos, quienes actúan formando compuestos solubles, y se produce una reabsorción ya que los iones pasan a la solución y vuelven a entrar en el sistema atacando el acero galvanizado nuevamente; esto ocurre repetidamente convirtiéndose en un sistema cíclico.
- La superficie del galvanizado influyó de manera significativa, ya que propicio la concentración de la corrosión en los valles más profundos (sitios activos para la corrosión), y dejó expuestos los picos más altos y más activos, quienes se redujeron a medida que las concentraciones aumentaron, hasta que la superficie quedó relativamente homogénea; esto indicó que el tipo de corrosión cambió de localizada a corrosión general.
- A concentraciones bajas de los electrolitos, se demuestra que el deterioro de la placa de galvanizado se ve influenciado por el picado, el cual es producido por los cloruros quienes difunden a través de la capa de productos de corrosión y de galvanizado nucleándose uniformemente y concentrándose en estos puntos hasta romper las capas; esto sigue sucediendo a medida que se aumentan las concentraciones de los electrolitos, solo que a concentraciones más elevadas el deterioro se va volviendo más localizado, hasta convertirse en una corrosión general, la cual resulta ser más severa.

- En este trabajo de investigación se demostró que las láminas de acero galvanizado expuestas a soluciones de cloruros y sulfatos son susceptibles a un grado alto de corrosión en soluciones o vapores estancados, aún a tiempos cortos de almacenamiento, por lo que se sugiere que se debe llevar un control estricto con inhibidores o utilizar un sistema de apilamiento que no conlleve a esos problemas.

## 8. RECOMENDACIONES

- Estudiar diferentes tipos de inhibidores para mitigar el problema de la corrosión de láminas de acero galvanizado expuestas a ambientes marinos.
- Utilizar diferentes espesores de galvanizado para determinar si esta variable es fundamental en el proceso de corrosión del acero galvanizado.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Echeverría, C.A. y Col. 2002. Corrosión Atmosférica del Acero en Condiciones Climáticas de Cuba: Influencia del Aerosol Marino. ISBN: 959 – 16 – 0188 – 3. 32 p. (monografía).
- [2]. Mertell, J. Tesis para optar por el grado de Dr. En Ciencias Técnicas, 1985.
- [3] Echeverría Lage, C. 1991. La corrosión atmosférica del acero y la protección temporal de los centrales azucareros en la provincia de Matanzas. Tesis (en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas) – Ministerio de Educación Superior.
- [4] Corvo, F.; Betancourt, N.; Mendoza, A. 1995 Influencia de la salinidad de la atmósfera sobre la corrosión del acero. XII Seminario Científico CNIC. Corrosión'95. Encuentro Nacional del Área de Investigación, Desarrollo y Lucha contra la Corrosión. C. Habana.
- [5] Gómez Lorenzo, J.1999. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Ciudad Habana. 183 h. Tesis (en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas). Ministerio de Industria Básica.
- [6] Tomashov, N.D. Theory of corrosion and protection of metals. La Habana. Ed. Revolucionaria, 1979.
- [7] Morcillo M. y otros: Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica. (Proyecto MICAT). Editor Programa CYTED 1998. Págs. 787.
- [8] Juan José Santana Rodríguez, Juan Emilio González González, Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono y sus productos de corrosión mediante el empleo de técnicas electroquímicas, Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica, 2005. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

- [9] Bastidas, J.M., Aballe, M. y González, J.A., Influencia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética de corrosión atmosférica del aluminio, cobre, hierro y cinc, Rev. Metal. CENIM, Vol. 18, N° 6, pp. 361 (1982).
- [10] Sziráki, L., Cziráki, A., Geröcs, I., Vértesy, Z., Kiss, L., A Kinetic model of the spontaneous passivation and corrosion of zinc in near neutral Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, Electrochimica Acta, Vol 43, Nos 1-2. Pp. 175-186 (1998).
- [11] Foad, E.E., Sherbini, El., Abd, S.S y Rehm, El., Pitting corrosion of zinc in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions and the effect of some organic inhibitors, Corrosion Science N° 42, pp. 785-798 (2000)
- [12] Pourbaix, M., Lecciones de corrosión electroquímica, Ed. Instituto Español de corrosión y protección (1987).
- [13] ASTM G1-90. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. (1990).
- [14] C. Montesdeoca, J.J. Santana, F.J. Santana y J.E. González, Univ. De Las Palmas de Gran Canaria, Caracterización electroquímica del efecto de los iones cloruro y sulfato sobre el cinc. (2001)
- [15] ASTM G3-89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical measurements in Corrosion Testing.
- [16] ASTM G5-94 (Reapproved 2004) Standard Reference Test Method for Making potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [17] ASTM G59-97 - 2003 - Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements
- [18] ASTM G102-89 (reapproved 1999). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements
- [19] ASTM G106-89 (Reapproved 1999) Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.

## ANEXOS

### ANEXO 1. Procedimiento experimental.

#### a. Preparación de la celda:

- Se utilizó una celda plana vertical, la cual consta de dos tapas y tornillos que las interconectan y ajustan contra la celda de vidrio, una de las bases tiene el orificio en el cual se ajusta la probeta de tal manera que haga contacto con la solución de trabajo.

#### b. Preparación del Lugin:

- Se pesa 1 gramo de KCl y 1 gramo de Agar-Agar y se mezclan en 20 mililitros de agua destilada.
- Se llevan a la plancha a 160 grados centígrados hasta que hierva, se deja hervir durante 5 minutos mientras desaparecen las burbujas pequeñas y se retira de la plancha.
- Se deja a temperatura ambiente durante 5 minutos mientras las burbujas grandes desaparecen.
- Utilizando una jeringa esterilizada se procede a introducirla dentro del lugin teniendo cuidado de no inyectarle burbujas y que en los dos extremos del lugin quede sobrante solidificado, así al ajustar la superficie, esta quedara más uniforme.

#### c. Ajuste del Lugin dentro de la celda:

- Teniendo la celda esterilizada se introduce el Lugin ajustándolo en la ranura correspondiente y asegurándonos que quede hermética (si la celda no lo permite agréguele teflón con cuidado de no tapar la superficie de contacto).

#### d. Ajuste de la celda:

- Se ajustan las tapas de la celda, (previamente lavada y esterilizada), los tornillos se aprietan simultáneamente para obtener una hermeticidad adecuada.

- Se ajusto la probeta de manera que quede sellando adecuadamente la ranura correspondiente de la celda, y que el conductor eléctrico (lamina de metal conductor) quede ajustado.
- Se introduce una pequeña cantidad de solución de trabajo en la celda para que quede hermética.

**e. Preparación de la solución:**

- Se mide la solución de trabajo (compuesta según la tabla 4), se introduce 200ml en la celda, a temperatura ambiente (25°C), aireada, teniendo cuidado de no dejar burbujas entre el Lugin y la probeta, (se puede sacudir con cuidado la celda para hacer salir las burbujas).
- Se introduce solución de KCl al 3% molar en la ranura designada para el electrodo de referencia, y seguidamente se ajusta el electrodo de referencia de calomel.

**f. Medición de la conductividad:**

- Utilizando un multímetro se mide la conductividad en el contra electrodo de grafito (si no es así, se puede a lijar su superficie y se repite el procedimiento para analizar la conductividad), se introduce el contraelectrodo de grafito, que quede al mismo nivel de la probeta de trabajo.
- Se ubica la celda sobre una superficie que disminuya la vibración, (puede ser icopor, o una esponja).
- Utilizando un multímetro se mide la conductividad en cada una de las partes de la celda.
- Se procede a conectar la celda al equipo GAMRY para el inicio de las pruebas.

**ANEXO 2. Aplicación de reconstrucción tridimensional, para medir los espesores de cada condición de pruebas.**

Tabla 15. Espesor de la condición 1.

<b>Height (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
5.472	
6.381	
5.743	
8.187	
9.312	
6.862	
5.45	
4.437	
4.394	
5.721	
<b>Promedio:</b>	6.1959

*Fuente: El autor*

Tabla 17. Espesor de la condición 3.

<b>Height (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
5.71	
5.243	
4.404	
3.521	
3.656	
4.052	
7.374	
6.127	
3.548	
7.21	
<b>Promedio:</b>	5.0845

*Fuente: El autor*

Tabla 16. Espesor de la condición 2.

<b>Height (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
4.545	
5.16	
4.288	
4.608	
4.728	
5.834	
6.765	
7.029	
6.632	
6.404	
<b>Promedio:</b>	5.5993

*Fuente: El autor*

Tabla 18. Espesor de la condición 4.

<b>Height (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
5.618	
4.213	
2.956	
4.819	
2.746	
3.997	
4.882	
3.348	
3.316	
4.636	
<b>Promedio:</b>	4.0531

*Fuente: El autor*

Tabla 19. Espesor del blanco.

<b>Height (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
	10.395
	13.558
	21.912
	28.854
	16.503
	19.695
	12.905
	13.434
	14.610
	16.101
<b>Promedio:</b>	16.797

*Fuente: El autor*

**ANEXO 3. Datos del EDX para el nivel de concentraciones más elevadas de los electrolitos.**

**Prueba 4**

**Zona 1:**

Tabla 20. Análisis EDX de la zona 1, prueba 4.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	64.68	1.3084	32.48	0.66	63.60
S K	1.98	0.8138	1.60	0.20	1.56
Cl K	1.79	0.7561	1.55	0.16	1.37
Fe K	47.17	0.9655	32.10	0.60	18.01
Zn K	42.70	0.8696	32.26	0.76	15.46
Total			100.00		
Acero Galvanizado Owner: INCA Site: Site of Interest 1			Prueba 7 Default ID:		

*Fuente: el autor*

**Zona 2.1:**

Tabla 21. Análisis de la zona 2.1, prueba 4.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	101.84	1.5667	38.24	0.63	62.16
Na K	2.86	0.4368	3.85	0.33	4.36
Cl K	0.77	0.8025	0.57	0.12	0.41
Fe K	82.16	0.9017	53.60	0.70	24.96
Total			100.00		
Prueba 7 Default ID:			Acero Galvanizado Owner: INCA Sitio de interes 2		

*Fuente: el autor*

## Zona 2.2:

Tabla 22. Análisis de la zona 2.2, prueba 4.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	119.11	1.6027	41.59	0.63	65.31
Na K	2.64	0.4408	3.35	0.32	3.66
Cl K	0.59	0.8027	0.41	0.12	0.29
Fe K	81.50	0.8959	50.90	0.67	22.90
Total			100.00		
Acero Galvanizado			Prueba 7		
Owner: INCA			Default		
Sitio de interes 2			ID:		

*Fuente: el autor*

## Zona 3.1:

Tabla 23. Análisis de la zona 3.1, prueba 4.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	72.01	1.1866	30.44	0.60	45.99
Na K	34.71	0.6426	27.09	0.59	28.48
S K	17.34	0.8573	10.14	0.27	7.65
Fe K	46.05	0.8804	26.23	0.51	11.35
Zn K	5.72	0.8214	3.49	0.40	1.29
Total			100.00		
Acero Galvanizado			Prueba 7		
Owner: INCA			Default		
Sitio de interes 3			ID:		

*Fuente: el autor*

### Zona 3.2:

Tabla 24. Análisis de la zona 3.2, prueba 4.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	59.08	1.3106	21.71	0.51	37.42
Na K	16.86	0.4826	16.82	0.58	20.18
Fe K	95.00	0.9174	49.85	0.69	24.62
Zn K	8.25	0.8359	4.75	0.42	2.00
Total			100.00		
Acero Galvanizado Owner: INCA Sitio de interes 3				Prueba 7 Default ID:	

*Fuente: el autor*

### Prueba 8

#### Zona 1.1:

Tabla 25. Análisis de la zona 1.1, prueba 8.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	96.90	1.2691	34.53	0.60	61.12
S K	4.74	0.8403	2.55	0.16	2.25
Cl K	2.94	0.7661	1.74	0.13	1.39
Fe K	75.88	0.9365	36.64	0.58	18.58
Zn K	40.21	0.8494	21.41	0.61	9.27
Total			100.00		
Acero Galvanizado Owner: INCA Sitio de Interes 1				Prueba 8 Default ID:	

*Fuente: el autor*

**Zona 1.2:**

Tabla 26. Análisis de la zona 1.2, prueba 8.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	75.12	1.0976	34.13	0.66	58.14
S K	7.37	0.8408	4.29	0.20	3.71
Cl K	6.05	0.7542	3.93	0.18	3.07
Fe K	52.56	0.9375	27.45	0.54	13.64
Zn K	45.22	0.8522	25.98	0.68	11.03
Total			100.00		
Acero Galvanizado Owner: INCA Sitio de interes 1			Prueba 8 Default ID:		

*Fuente: el autor***Zona 2:**

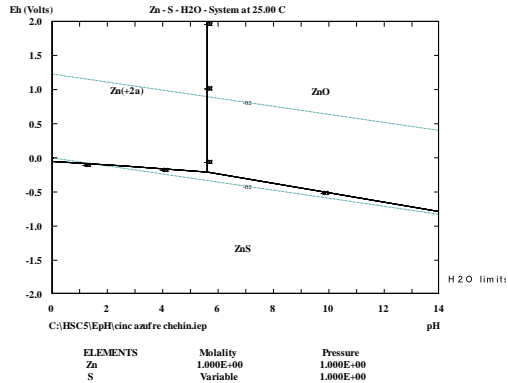
Tabla 27. Análisis de la zona 2, prueba 8.

Elemento	App Conc.	Intensidad Corn.	% en peso	% en peso Sigma	% atómico
O K	92.87	1.4038	28.98	0.55	51.88
Na K	4.73	0.4298	4.82	0.46	6.01
Cl K	0.94	0.7904	0.52	0.10	0.42
Fe K	112.71	0.9252	53.81	0.69	27.37
Zn K	14.22	0.8388	7.42	0.46	3.25
Total			100.00		
Acero Galvanizado Owner: INCA Sitio de interes 2			Prueba 8 Default ID:		

*Fuente: el autor*

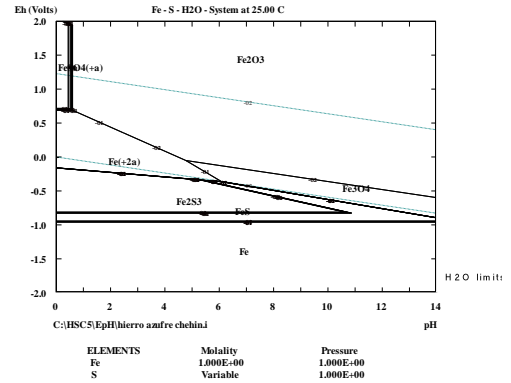
## ANEXO 4. Diagramas de Pourbaix para el Fe y el Zn, con S y Cl.

Diagrama de Pourbaix de Zn-S, superponiendo los diagramas para cada una de las concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilizadas en las pruebas



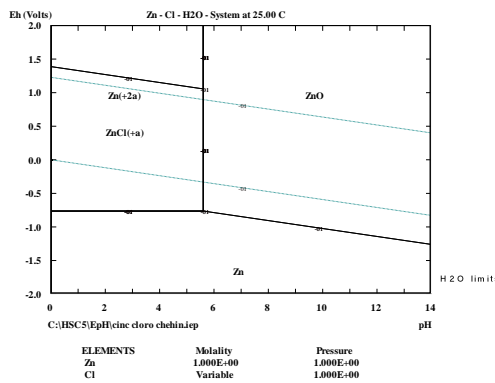
*Fuente: el autor*

Diagrama de Pourbaix de Fe-S, superponiendo los diagramas para cada una de las concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilizadas en las pruebas



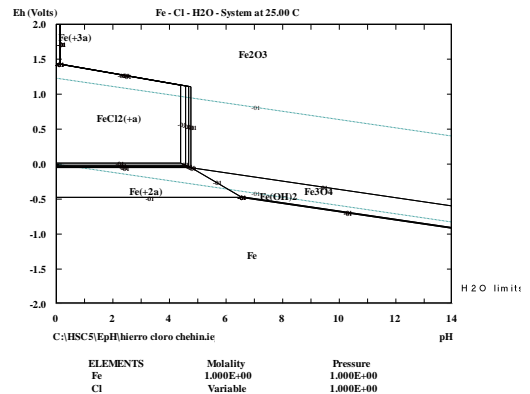
*Fuente: el autor*

Diagrama de Pourbaix de Zn-Cl, superponiendo los diagramas para cada una de las concentraciones de  $\text{NaCl}$  utilizadas en las pruebas



*Fuente: el autor*

Diagrama de Pourbaix de Fe-Cl, superponiendo los diagramas para cada una de las concentraciones de  $\text{NaCl}$  utilizadas en las pruebas



*Fuente: el autor*