

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**MÉTODO PARA EVALUAR INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN
ACERO GALVANIZADO Y GALVALUME**

POR

MAYRA YADIRA RODRÍGUEZ PÉREZ

TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA. N.L., DICIEMBRE DEL 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**MÉTODO PARA EVALUAR INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN
ACERO GALVANIZADO Y GALVALUME**

POR

MAYRA YADIRA RODRÍGUEZ PÉREZ

TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA. N.L., DICIEMBRE DEL 2013

HOJA DE REVISIÓN

Los miembros del comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“Método para evaluar inhibidores de corrosión en acero galvanizado y galvalume”** realizada por el Ingeniero Mayra Yadira Rodríguez Pérez con número de matrícula 1347235, sea aceptada como opción para el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Nelson Garza Montes de Oca
Presidente

Dra. Maribel de la Garza Garza
Secretario

Dr. Omar García Rincón.
Vocal

Vo.Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Diciembre del 2013

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi mamá María Cruz Pérez Torres y mi papá Leonardo Rodríguez Garza por todo el apoyo que me han brindado, ellos me han ensañado a valorar la vida y afrontar los retos que se me presenten de la mejor manera.

A mis abuelitos que los quiero mucho y admiro, en especial a mi abuelito Marcos porque él es para mí un ejemplo a seguir, el hasta el día de hoy sigue estudiando y aprendiendo cosas nuevas.

A mis hermanos David y Magaly, con ellos he compartido excelentes momentos y siempre los llevo en mi corazón.

A mi novio Carlos Vázquez con quién llevo cuatro años de compartir mi vida y hemos pasado por bellos momentos los cuales nunca olvidare, él siempre me ha apoyado inclusive en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios. Por llenar de bendiciones mi vida.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por ser mi alma máter.

Al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la confianza prestada en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico brindado tanto para la realización del proyecto como para mi persona.

Al Dr. Nelson Garza, por su asesoría, el tiempo que ha dedicado para realizar el proyecto, la confianza depositada en mí y por su amistad.

A la Dra. Maribel de la Garza, por acompañarme y aconsejarme a lo largo del desarrollo de este trabajo, por su amistad y por su tiempo.

Al Dr. Omar García de la empresa Ternium por su apoyo y asesoría.

Al Dr. Juan Genescá por su asesoría en las técnicas electroquímicas, su apoyo para la realización de la tesis y su amistad.

Al Dr. Luis Leduc por el tiempo que nos dedica en las juntas todos los viernes, por sus consejos y asesoría.

A la empresa Ternium México que con su programa Catedra Ternium | UANL me ha permitido realizar este proyecto en conjunto, a los ingenieros Rene Garza, Hilario García, Alejandro Treviño y al Dr. Antonio Maní por su apoyo.

A la Dra. Dora Irma y David Landeros por su apoyo con el potenciostato.

Al los centros de Investigación CIIDIT y CIIIA por su apoyo con los equipos.

A mis compañeros: Diego, Marcos, Alfredo, Mauricio, Alejandra, Brenda, Jorge, Alejandro, Douglas, Ariana y Lampa.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción.	1
1.1. Antecedentes.	1
1.2. Objetivo.	4
1.3. Hipótesis.	5
1.4. Alcance.	6
Capítulo 2. Fundamento Teórico.	8
2.1. Fundamentos de la Corrosión.	8
2.2. Aceros Recubiertos.	16
2.3. Inhibidores de corrosión.	24
2.4. Corrosión electroquímica.	30
2.5. Técnica electroquímica RPL.	34
2.6. Microscopia electrónica de Barrido (MEB).	38
2.7. Difracción de Rayos X.	40
2.8. Cromo hexavalente y la salud.	43
Capítulo 3. Metodología Experimental.	45
3.1. Material de prueba.	46
3.2. Caracterización de material de prueba.	47
3.3. Modelado físico ambiental.	47
3.4. Caracterización superficial.	51
3.4.1. Caracterización por Difracción de rayos x.	51
3.4.2. Caracterización por MEB.	52
3.5. Comportamiento electroquímico de los inhibidores.	53
3.5.1. Resistencia a la polarización lineal.	53

3.6. Modelado en Cámara Salina.	55
Capítulo 4. Resultados y Discusión.	56
4.1. Modelado físico	56
4.1.1. Inspección visual	57
4.1.1.1 Muestras de acero galvanizado en los tres ambientes	57
4.1.1.2 Muestras de acero galvalume en los tres ambientes	61
4.1.2. Cinética de ganancia en peso	67
4.1.3. Velocidad de corrosión por pérdida en peso	72
4.1.4. Caracterización de material de inicio y productos de Corrosión por MEB.	73
4.1.5. Caracterización de material de inicio y productos de Corrosión por XRD.	99
4.2. Técnica electroquímica RPL.	109
4.3. Cámara Salina.	127
Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones.	132
Capítulo 6. Referencias.	136
Apéndice A.	

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes.

El acero es el material más utilizado por el ser humano. Se producen en gran cantidad de elementos de tamaños y formas variadas para aplicaciones específicas desde la construcción de edificios de acero hasta aparatos electrodomésticos. El bajo costo relativo, alta resistencia y gran capacidad de producirlo en formas variadas son algunas de las características por las cuales este material es usado ampliamente. Desafortunadamente el acero tiene un debilidad, es fácilmente degradado mediante el fenómeno de corrosión, el cual causa que la superficie de productos hechos a partir de este material, adquiera una apariencia desagradable que con el tiempo, podía ocasionar una falla que muchas de las veces tienen consecuencias irreparables. [10]

A lo largo de los años, han sido creados varios métodos con la finalidad de proteger el acero contra la corrosión. Entre las más utilizadas de estas se encuentra el aislamiento eléctrico del material, el cual puede lograrse mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos para con esto, aislar la superficie del metal con el medio agresivo (agua, suelo y atmósfera por lo general). Otro de los métodos utilizados por el hombre es cambiar el sentido de la corriente en la pila de corrosión, conectando eléctricamente, por ejemplo, el acero con un

metal más activo (zinc o magnesio) se puede proteger, ya que dejará de actuar como ánodo y pasará a comportarse como cátodo, dejando el papel de ánodo al metal más activo (zinc o magnesio), este es el principio de la protección Catódica. Otro método es la polarización del mecanismo electroquímico, esto se puede lograr bien eliminando el oxígeno disuelto, mediante la adición en el medio agresivo de ciertas sustancias llamadas inhibidores, las cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión y por lo tanto, llegar a detener o cuando menos disminuir sus efectos. En la práctica, lo anterior conlleva una modificación del entorno o medio ambiente, al cual está expuesto el metal. [11]

Los revestimientos de zinc son comúnmente utilizados como medio de protección para el acero contra diversas formas de corrosión. Sin embargo, como el zinc es un metal electroquímicamente reactivo, normalmente es necesario aplicar un tratamiento superficial a los materiales galvanizados con el fin de aumentar la vida útil del sistema. Para esto los cromatos se utilizan en una amplia gama de industrias, incluyendo la construcción, alimentos, automóviles, electrodomésticos, revestimientos de conversión y como pigmento de la pintura.

La capa de cromato desempeña un número de funciones importantes, por ejemplo, actúa como un inhibidor anódico, la formación de una capa pasiva y la reducción de la velocidad de disolución de zinc. Es también un inhibidor catódico eficiente. Es decir, actúa como un inhibidor de la corrosión, proporcionando una excelente protección particularmente en las áreas de defectos tales como grietas o cortes. [12]

Los inhibidores a base de cromatos para el zinc han sido los más utilizados, ya que mejoran la resistencia a la corrosión, mejoran la adherencia de la pintura u otros acabados orgánicos, y proporcionan una superficie metálica con un acabado decorativo.

Se distinguen por su fácil aplicación, su aplicabilidad a una amplia gama de aleaciones y su capacidad para mejorar la resistencia a la corrosión galvánica. [13]

Por otro lado, cada vez más normas de legislación ambiental en todo el mundo restringe el uso de cromo. En la Comunidad Europea, el uso de compuestos de $Cr(VI)$, es considerado un agente carcinogénico.

En este sentido, molibdatos, tungstenos, permanganatos y vanadatos, incluyendo el cromo elemental, fueron los primeros elementos químicos que se utilizaron como sustitutos del cromo hexavalente. Recientemente, existen alternativas que se han desarrollado sobre la base de zirconio, sales de titanio, sales de cobalto, polímeros orgánicos, sales de tierras raras y carboxilo. Sin embargo, la preparación y el comportamiento a la corrosión de estos inhibidores no es clara y su uso práctico es a veces dudoso. Una posibilidad adicional es el uso de tratamientos a base de cromo trivalente, que no se considera carcinogénico. [12]

El propósito de este trabajo es el de encontrar un método confiable para evaluar inhibidores de corrosión para lámina galvanizada. Además, se desea comparar inhibidores de varias características con la finalidad de reemplazar los inhibidores que contienen cromo hexavalente.

1.2. Objetivo.

Objetivo general.

Encontrar un método para evaluar la eficiencia y eficacia de inhibidores de corrosión aplicados a lámina galvanizada y galvalume expuesta a diversos medios corrosivos bajo condiciones ambientales de degradación que pudieran estar presente en el transporte del material. Se desea estudiar el comportamiento a la corrosión de láminas de acero galvanizado mediante el uso de recubrimientos que no contenga cromo hexavalente.

Objetivos específicos.

- 1) Evaluar los inhibidores de corrosión en acero galvanizado y galvalume con un modelo físico donde se pueda observar la evolución del proceso de corrosión y bajo diferentes condiciones atmosféricas que simulan ambientes marino, industrial y lluvia.
- 2) Determinar la velocidad de corrosión por medio de la pérdida en peso, tomando las muestras expuestas en el modelo físico con los diferentes ambientes.
- 3) Obtener cinéticas de ganancia en peso, tomando las muestras expuestas en el modelo físico con los diferentes ambientes.
- 4) Determinar la resistencia a la polarización y velocidad de corrosión por técnica electroquímica.

5) Caracterizar los productos de corrosión por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x.

6) Realizar ensayos en cámara salina con la norma ASTM B117 [6] para correlacionar los resultados obtenidos en el modelo físico y la técnica electroquímica.

1.3. Hipótesis.

Es posible encontrar una correlación entre el modelado físico de proceso de corrosión y la aplicación de pruebas electroquímicas que permitan el desarrollo de un método confiable para la caracterización de inhibidores de corrosión en lámina de acero recubierta.

1.4. Alcance.

Los materiales sujetos a estudiar son acero galvanizado y galvalume con diferentes inhibidores de corrosión.

- Galvanizado: Cr^{+6} , Acrílico Plus, Cr^{+3} , libre de cromo, y sin inhibidor.
- Galvalume: Cr^{+6} , Acrílico Plus y sin inhibidor.

La química del acero y del baño de zinc se presenta en la **Tabla 1** y **Tabla 2**.

En donde el galvanizado se escribió en esta ocasión como (G) y el galvalume (GA).

Tabla 1. Química del acero (% en peso)

Material	Carbono	Manganeso	Fosforo	Azufre	Aluminio	Silicio	Titanio	Niobio	Cromo	Boro	Hierro
G- Cr^{+6}	0.053	0.177	0.004	0.008	0.055	0.013	0.001	-	0.006	-	99.683
G-Libre cromo	0.049	0.171	0.005	0.003	0.033	0.020	0.001	-	0.014	0.0036	99.700
G-Plus	0.059	0.169	0.008	0.002	0.041	0.024	0.002	0.001	0.008	-	99.686
G- Cr^{+3}	0.040	0.211	0.009	0.002	0.032	0.006	0.001	-	0.008	0.0001	99.690
G-SP	0.002	0.089	0.004	0.007	0.033	0.004	0.041	0.022	0.010	0.0002	99.787
GA- Cr^{+6}	0.048	0.176	0.005	0.003	0.031	0.011	0.001	-	0.010	-	99.715
GA-Plus	0.059	0.147	0.007	0.003	0.028	0.022	-	-	0.011	-	99.723
GA-SP	0.054	0.187	0.005	0.010	0.049	0.008	0.001	0.002	0.012	0.0001	99.671

Tabla 2. Química del baño de zinc (% en peso)

Material	Aluminio	Zinc	Antimonio	Hierro	Plomo	Silicio
G- Cr^{+6}	0.194	99.620	0.160	0.016	0.010	-
G-Libre cromo	0.228	99.552	0.189	0.019	0.012	-
G-Plus	0.275	99.531	0.184	0.005	0.005	-
G- Cr^{+3}	0.197	99.580	0.200	0.001	0.008	-
G-SP	0.269	99.527	0.191	0.007	0.006	-
GA- Cr^{+6}	56.250	41.700	-	0.519	0.002	1.506
GA-Plus	55.720	42.533	-	0.479	0.002	1.243
GA-SP	52.910	45.514	-	0.381	0.002	1.179

Estos materiales se sometieron a diferentes ambientes mostrados en la **Tabla 3.**

Tabla 3. Ambientes

Marino	$NaCl$ 3% [2]
Lluvia normal	Agua destilada [2]
Industrial	Na_2SO_3 0.1% [1]

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Fundamentos de la Corrosión.

Una generalidad para explicar el fenómeno de la corrosión, es que todo material que haya sido resultado de la mano del hombre, tiende a volver a su estado natural que es más estable.

Cuanto mayor haya sido la energía empleada en el proceso de elaboración el fenómeno de corrosión ocurrirá con una mayor velocidad. [35]

Este regreso al estado natural se realiza de manera espontánea a través de una serie de procesos irreversibles que se establecen entre el metal y su entorno. El conjunto de estos procesos físicos, químicos y electroquímicos es lo que denominamos corrosión. [40]

El término de corrosión es sustituido ocasionalmente por el proceso de mineralización ya que el resultado final de la corrosión es la transformación del metal en los minerales naturales de los que procede. [35]

Estos minerales o productos de corrosión son termodinámicamente más estables que el metal. Por ello, la elaboración del metal y su corrosión posterior constituyen un ciclo que se inicia y finaliza en el mineral correspondiente como en la **Figura 1**.

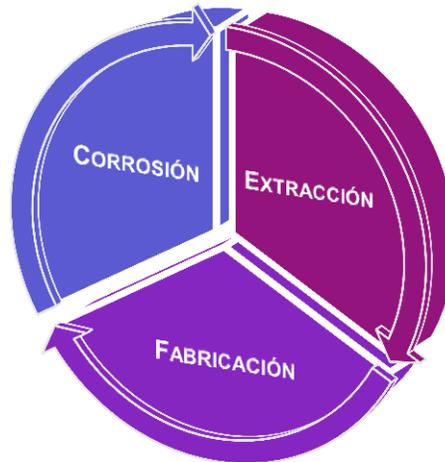


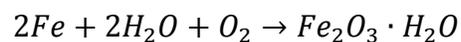
Figura 1. Ciclo de la corrosión.

El acero tiene innumerables aplicaciones técnicas y se le puede considerar imprescindible en la sociedad actual.

Las pérdidas económicas que supone la corrosión del acero son un capítulo importante en el presupuesto de cualquier país en la actualidad. [55]

En base a un estudio realizado por la NACE (National Association of Corrosion Engineers – Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión) se calculó el costo de la corrosión anual en los Estados Unidos de América, el cual se estima en 276 billones de dólares. [80]

El mecanismo general por el que se produce la corrosión del hierro inicia con la reacción global para la primera etapa con la oxidación del hierro metálico en presencia de oxígeno y humedad para resultar oxi-hidróxido férrico: [56]



Escrito de mejor manera $2FeO(OH)$, o simplemente, $2FeOOH$.

Pero esta reacción global, en realidad, es el resultado de una suma de reacciones independientes que ocurren con distintas intensidades en diferentes partes del metal, y en las que influyen diversos factores.

Los distintos criterios empleados en la clasificación de los fenómenos que ocurren en la corrosión, tienen como resultado una morfología utilizada muy variada. Esta morfología empleada es descrita en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Las formas de la corrosión. [46]

Criterio	Clasificación
Ataque	<ul style="list-style-type: none"> · Corrosión Uniforme · Corrosión Localizada · Corrosión Intergranular
Medio Atacante	<ul style="list-style-type: none"> · Corrosión por ácidos · Corrosión por sales fundidas · Corrosión atmosférica
Acciones físicas, mecánicas y químicas	<ul style="list-style-type: none"> · Corrosión bajo tensión · Corrosión por fatiga · Corrosión por fricción · Corrosión por corrientes parasitas
Mecanismos de reacción	<ul style="list-style-type: none"> · Oxidación directa · Corrosión electroquímica

La corrosión atmosférica es la más importante en cuanto a las pérdidas económicas que genera. Asumiendo atmósferas compuestas de una mezcla de oxígeno y nitrógeno en un 20 y 78 por ciento respectivamente. El oxígeno es importante, aunque permanece constante cuando la corrosión progresa. [45]

Son los otros materiales presentes en la atmósfera que pueden variar considerablemente la velocidad de corrosión. Estos materiales son sólidos, líquidos y gases.

Sólidos: un ejemplo de sólidos que afectan la corrosión atmosférica es la sal presente en la mayoría de los ambientes marinos.

Líquidos: el mejor ejemplo de un líquido que afecta la corrosión, es el agua. La velocidad de corrosión aumenta cuando la superficie está húmeda. No solo la cantidad de lluvia es importante, también su distribución en el tiempo y el tiempo requerido para su secado. La humedad puede ser beneficiosa para remover los agentes contaminantes de la superficie. La lluvia es muy efectiva en este proceso de limpieza, la neblina o humedad son menos efectivas por que incrementan los “tiempos de humectación”. La neblina o humedad son controladas por la humedad relativa del ambiente. El “tiempo de humectación” de una superficie es esencial para que se produzca la corrosión y depende del rocío y la humedad del aire. La velocidad de corrosión del acero depende del “tiempo de humectación”, el cual se define por *ISO 9223-192* como el período durante el cual una superficie metálica se cubre por capas absorbidas o líquidas de electrolito que son capaces de causar corrosión atmosférica. El lapso de tiempo cuando la humedad relativa es mayor al 80% a una temperatura dada mayor e igual a 0 grados según indica el estándar ISO.

Gases: los gases que afectan la corrosión incluyen óxidos de nitrógeno y sulfuro los cuales están presentes en la lluvia acida que es parte de la sociedad industrializada de hoy en día. Estos gases pueden disolverse en la humedad para crear condiciones más agresivas que en la lluvia acida porque tienden a mantenerse en la superficie y a concentrarse.

Temperatura: aunque en general al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de corrosión, puede tener un efecto beneficioso porque permite que se seque la superficie del metal. Este último efecto prevalece sobre el efecto en la velocidad de corrosión.

Las atmósferas pueden clasificarse como se describe en la **Figura 2**.



Figura 2. Tipos de atmósferas. [78]

Destacando que las atmósferas industriales, se caracterizan por poseer altos niveles de gases corrosivos como dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, los cuales pueden crear un ambiente severamente corrosivo.

Muchos de estos gases son solubles en agua y cuando se combinan con ésta en el ambiente, acidifican el agua.

Los sólidos también prevalecen en las atmósferas industriales. Estos sólidos pueden ser corrosivos o pueden simplemente cubrir la superficie del acero con una capa que retiene la humedad manteniendo así el metal húmedo por períodos prolongados de tiempo.

La corrosión atmosférica puede ser clasificada convenientemente de la siguiente manera: [45]

(a) Oxidación seca Tiene lugar en la atmósfera con todos los metales que tienen una energía libre de formación de óxido. Para metales que forman óxidos no porosos, la capa alcanza rápidamente un espesor limitante ya que la difusión del ion a través del arreglo del óxido es extremadamente lenta, a temperatura ambiente, y el espesor limitante de la capa de óxido es invisible. Para ciertos metales, esta capa provee protección contra ciertas impurezas.

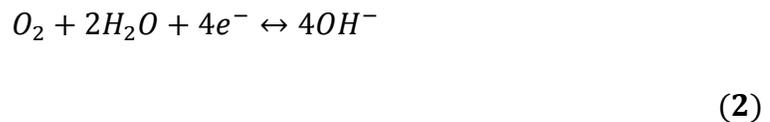
(b) Corrosión Se caracteriza por la presencia de una capa fina e

húmeda invisible de solución electrolítica en la superficie del metal
(c) Corrosión por (húmeda) o por depósitos visibles de rocío, lluvia (por
agua líquida agua líquida).

En la corrosión electroquímica la presencia de un electrolito es un requerimiento fundamental. Éste es una película delgada que tiende a formarse en las superficies bajo las condiciones de exposición atmosférica después de cierto nivel de humedad crítica. [40]

La humedad crítica para el hierro es 60% en una atmósfera libre de dióxido de azufre. El nivel de humedad crítico no es constante y depende del material corroído, la tendencia de los productos de corrosión y los depósitos superficiales a absorber humedad y la presencia de contaminantes atmosféricos.

La reacción anódica involucra la disolución del metal (*oxidación*), mientras que la reacción catódica se asume frecuentemente que es la *reducción* del oxígeno. [56]

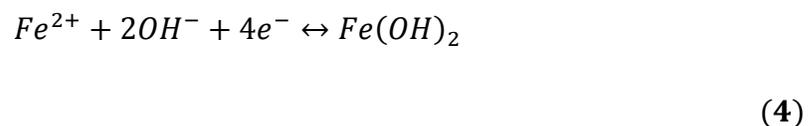


Esta es la forma común de la reacción catódica en la mayoría de los ambientes.

La reacción anódica:



En la reacción total, los iones OH^- reaccionan con los iones Fe^{2+} para formar hidróxido ferroso:

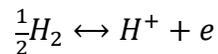


Éste es oxidado a hidróxido férrico $Fe(OH)_3$, el cual es una forma simple de herrumbre. El producto final es el óxido rojizo conocido como $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ el cual se presenta en una amplia gama como goethita y lepidocrocita.

En condiciones donde el suministro de oxígeno es limitado, se puede formar magnetita (Fe_3O_4) y hematita (γFe_2O_3).

Para establecer una base cuantitativa a lo anterior expuesto, se constituye el diseño de una escala en donde los diversos metales se colocan en soluciones que contienen sus mismas sales, para iguales condiciones de temperatura, presión y concentración de los electrólitos. No es posible medir el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal-solución, por lo que se selecciona una interfase como patrón de referencia contra la cual se puedan medir todos los demás potenciales de electrodo.

Para esto se seleccionó la reacción de equilibrio de hidrógeno: [11]



(5)

Llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándar, asignándosele un valor de 0.00 volt. A partir de esta convención es posible medir potenciales estándar de electrodos de cualquier metal, relativos a la reacción de hidrógeno he indicado de la siguiente manera: $E^\theta H$ (potencial estándar). A esta escala se le conoce como serie electroquímica o electromotriz de potenciales estándar, presentada en la **Tabla 5**.

Cuanto más negativo sea el valor del potencial, mayor será la tendencia a corroerse. Se puede decir que todos los metales que se encuentren por debajo de la reacción del hidrógeno se disuelven siempre que estén en contacto con un medio que contenga H^+ , tal como el agua o las soluciones ácidas. Los metales que se encuentran por encima de esta reacción, solo son susceptibles a disolverse en presencia de la reacción de reducción de oxígeno.

Tabla 5. Serie de fuerza electromotriz. [81]

Reacción de equilibrio	E°H (volt)
NOBLE	
$\text{Au}^{1+} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1.83
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1.2
$\text{Ag}^{1+} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0.799
$\text{Cu}^{1+} + 1\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0.522
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0.34
$2\text{H}^{1+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0.000 (Por definición)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	- 0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0.250
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0.763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Al}$	- 1.662
BASE	

Las limitaciones de la serie de fuerza electromotriz son:

- No considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio. La serie sólo considera sus estados activos, es decir, no pasivos.
- No considera las reacciones entre el metal y un medio acuoso.

Muchas de estas reacciones dependen del pH, es decir, de la concentración de iones H^+ (la acidez del medio). Estas reacciones son importantes para saber el estado del metal, si tiene tendencia a formar óxidos o hidróxidos, se tenderá a disolverse o si bajo esas condiciones el metal permanecerá inmune.

Fue necesario contar con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre el metal y el agua, obtenidos por el investigador belga Marcel Pourbaix, quien representó gráficamente los equilibrios posibles como función del potencial y del pH.

Los diagramas de Pourbaix [77] contienen una división del campo gráfico en tres regiones, de acuerdo con el comportamiento de un metal frente a la corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad.

Se describen a continuación: [81]

- La zona de pasividad, se aplica cuando el metal posee películas de óxidos o hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión.

- En la zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles.
- En la zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones de potencial y pH.

Los principales usos de los diagramas son:

- Predecir la dirección espontánea de las reacciones.
- Estimar la composición de los productos de corrosión.
- Predecir los cambios ambientales para reducir el ataque corrosivo.

2.2. Aceros Recubiertos.

Proceso de galvanizado.

Los recubrimientos de zinc se utilizan principalmente para evitar la corrosión del acero por dos métodos, la protección de barrera y protección galvánica. En la protección de barrera el recubrimiento de zinc, separa el acero del medio ambiente, primero se corroe el zinc antes de que el ambiente corrosivo alcance el acero. En la protección galvánica, el zinc es menos noble o anódico al hierro en condiciones ambientales, y actúa como ánodo de sacrificio para proteger el acero. Los procesos típicos usados en la producción de recubrimientos de zinc incluyen la galvanización en caliente, rociado térmico y electrodeposición.

En general, antes de la inmersión en el baño de zinc líquido, el acero galvanizado primero es limpiado para eliminar cualquier óxido de la superficie que pueda reaccionar en el baño de zinc. Después de la inmersión en caliente, el acero reacciona con el baño de zinc y da lugar a la formación del recubrimiento, el artículo se retira, se enfría y, a veces posteriormente es tratado con calor.

La galvanización se produce sólo en una superficie limpiada con químicos. Por lo tanto, la mayor parte del trabajo se hace con ese objetivo en mente. Al igual que en la mayoría de los procesos de revestimiento, el secreto para obtener un buen resultado se encuentra en la preparación de la superficie como lo muestra la **Figura 3**.

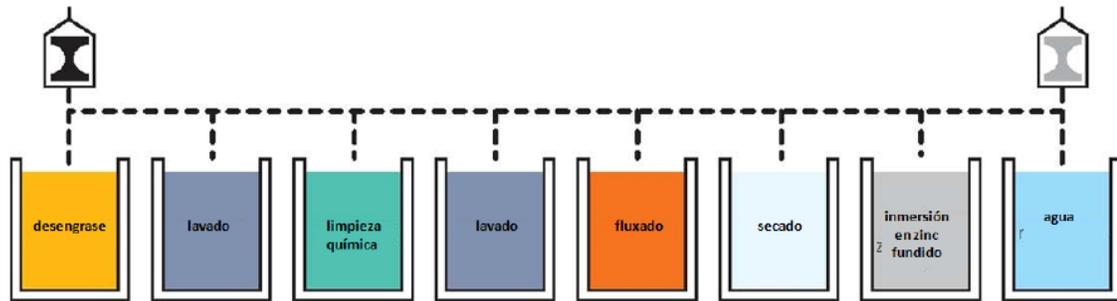


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de galvanizado. [14]

Es esencial que se encuentre libre de grasa, suciedad y acumulación antes de la galvanización. Estos tipos de contaminación se eliminan a través de una variedad de procesos. La práctica común es quitar la grasa mediante una solución de desengrase alcalina o ácida, en la que el material será sumergido. La pieza se lava en agua fría y por inmersión en ácido clorhídrico a temperatura ambiente (decapado) para eliminar la oxidación e incrustación de maquinado.

Los residuos de soldadura, pintura y grasa pesada no se quitan en esta etapa de limpieza y deben ser removidos antes de que el material sea enviado a galvanizar. Después del paso del enjuague, las piezas deben sumergirse en una solución del compuesto con un flujo comúnmente de 30% de cloruro de amonio y zinc, de 65 a 80°C. En la etapa de flujo se eliminarán los últimos rastros de óxido de la superficie para permitir una mejor interacción entre el zinc fundido y el acero. [14]

El acero recubierto de zinc consiste en: (1) el recubrimiento o revestimiento (2) una capa interfacial entre el recubrimiento y el sustrato de acero que contiene una serie de compuestos intermetálicos, y (3) el sustrato de acero. [15]

Cada uno de estas regiones puede ser afectada por el tiempo del baño y la temperatura, así como la química del baño de zinc y el acero.

Cinética y equilibrio de fases Fe – Zn.

Cuando el acero se sumerge en el baño de zinc líquido, un número de reacciones se producen en función de la composición del baño y de los solutos que se encuentra en el acero.

Diagrama de fases.

En la **Figura 4** se muestra el diagrama de fases Fe-Zn el cual presenta las siguientes características, las fases primarias formadas durante la inmersión en galvanizado son zeta (ζ), delta (δ), gamma 1 (Γ_1) y gamma (Γ), las cuales se muestran en la **Tabla 6**.

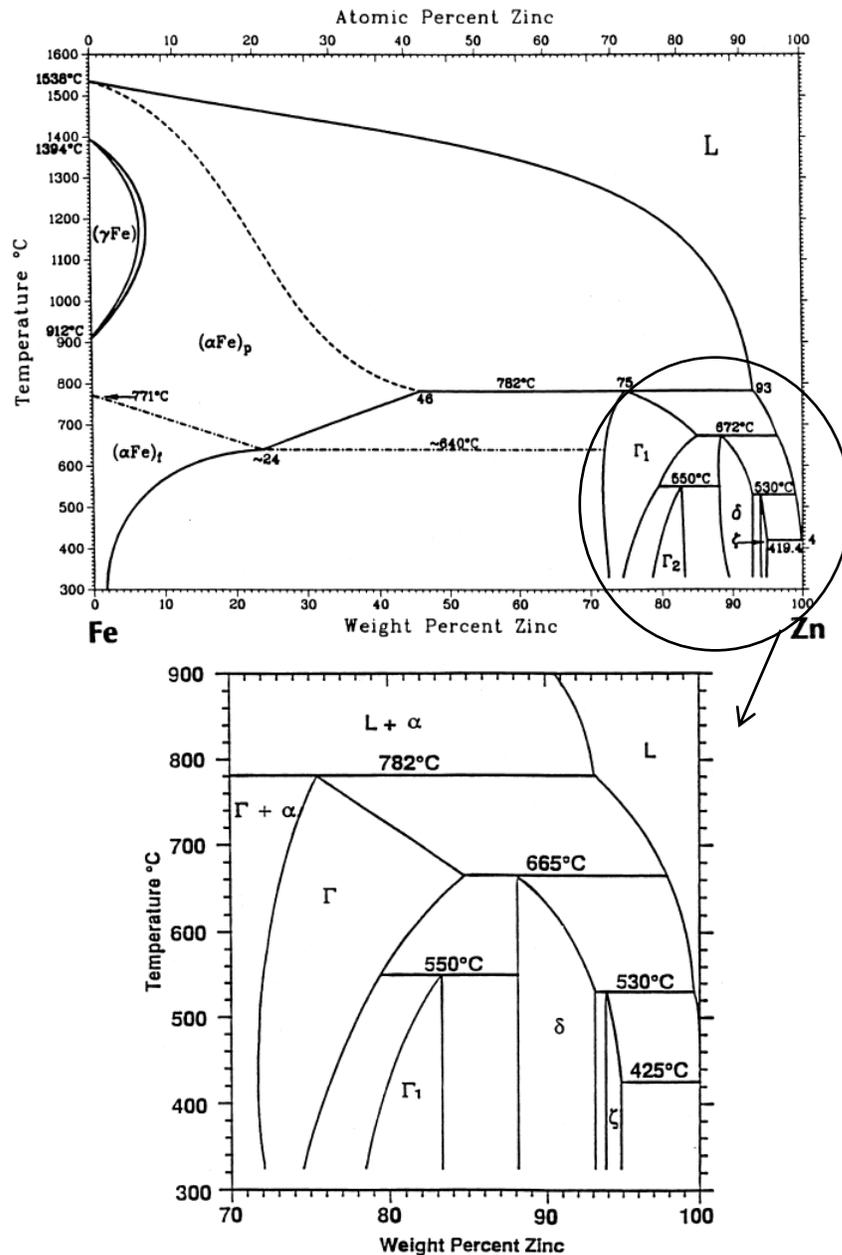


Figura 4. Diagrama de fases Fe-Zn. [16]

Tabla 6. Fases del Fe-Zn [15]

Fases	Formula	Estructura Cristalina	Dureza Vickers (25 mg) [20]	Dureza Vickers (25 g) [27]
αFe	$\text{Fe}(\text{Zn})$	BCC	104	86
Γ	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	BCC	326	-
Γ_1	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	FCC	505	-
δ	FeZn_{10}	Hexagonal	358	273
ζ	FeZn_{13}	Monoclínica	208	118
ηFe	$\text{Zn}(\text{Fe})$	HCP	52	41

Fase zeta (ζ).

La fase zeta contiene aproximadamente 5% en peso de hierro, se forma a partir de la reacción de la fase delta y el zinc líquido a $530 \pm 10^\circ\text{C}$, es isomorfa con una celda unitaria monoclinica y una estructura atómica que contiene un átomo de hierro y un átomo de zinc rodeado de 12 átomos de zinc en los vértices. [15]

Fase delta (δ).

La fase delta, contiene hierro de 7 a 11.5% en peso y tiene una celda hexagonal, se forma a partir de la reacción perlítica, entre gamma y líquido, a 665°C . [15]

Fase gamma 1 (Γ_1).

La fase gamma 1, tiene una estructura FCC, contiene hierro de 17 a 19.5% en peso, a 450°C . Se forma a partir de una reacción peritectoide entre la fase gamma y delta a $550 \pm 10^\circ\text{C}$. La fase gamma 1, aparece como una capa ininterrumpida entre la fase gamma y delta. [15]

Fase gamma (Γ).

La fase gamma, tiene una estructura BCC, contiene hierro de 23.5 a 28% en peso, a una temperatura de 450°C , se forma a partir de una reacción peritectica a 782°C , entre la fase α -hierro y zinc líquido. [15]

En la **Figura 5** se muestran las fases formadas sobre el sustrato después de 300 segundos de inmersión en el baño de zinc.

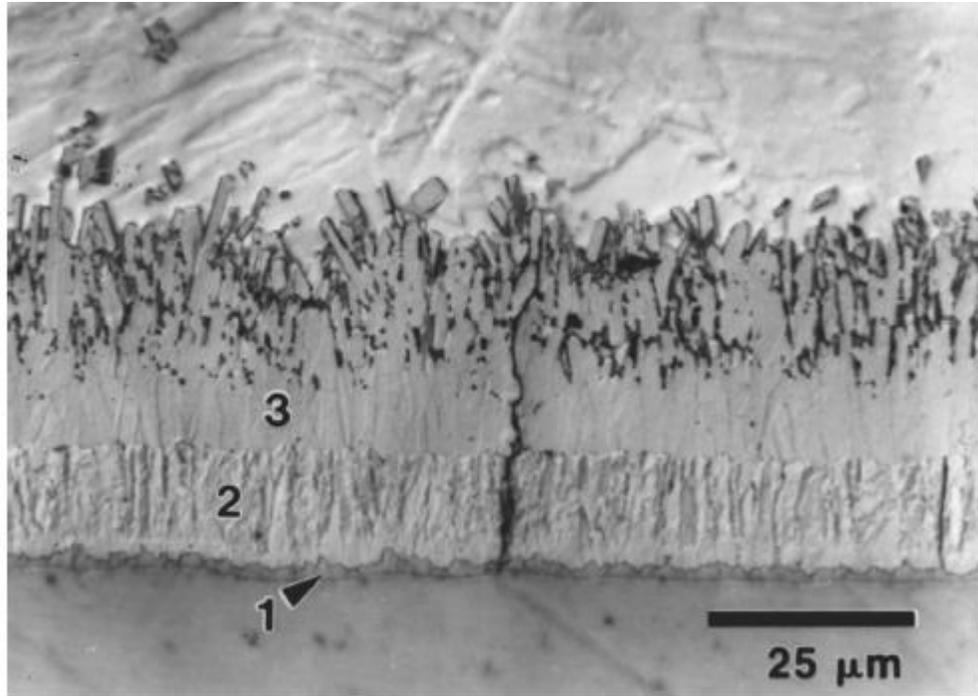


Figura 5. Microestructura de recubrimiento de zinc después de 300s de inmersión a 450°C.

(1) Fase gamma Γ , (2) Fase delta δ , (3) Fase zeta ζ . [15]

Cuando un acero es inmerso en el baño de zinc a temperaturas típicas de 450 - 490°C, se presentarán las siguientes capas: α -acero, fase gamma Γ , fase gamma 1 Γ_1 , fase delta δ , fase zeta ζ , y fase eta η .

Sin embargo a consecuencia de la nucleación de las fases de Fe-Zn ocurren las interfaces empezando con zeta ζ , seguida de delta δ y gamma Γ , como se muestra en la **Figura 5**. Como la fase gamma Γ es muy reducida se considera que en esta región se encuentran las fases Γ_1 y Γ .

A continuación se muestra la **Figura 6** donde se describe la formación de las diferentes fases del galvanizado. Se ha encontrado que la nucleación de la fase zeta ζ es inmediata, seguida por la formación de la fase delta δ en el tiempo 2,

ambas se han encontrado a 5 segundos de inmersión, por otra parte la fase gamma Γ se forma a los 30 segundos al tiempo 3. [15]

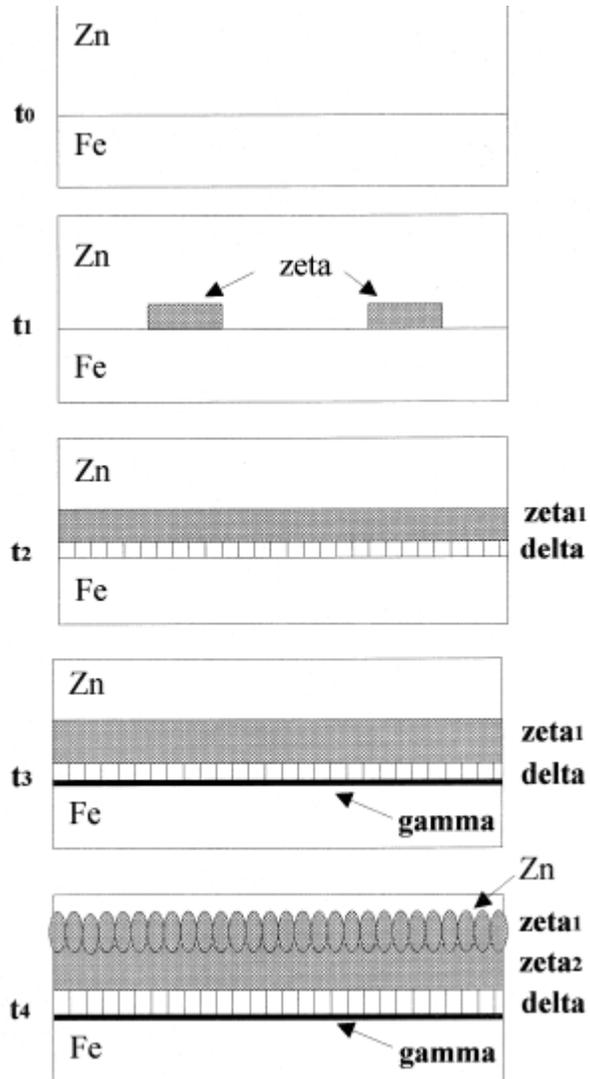


Figura 6. Representación de las fases Fe-Zn en diferentes tiempos. [15]

Tipos de recubrimiento de zinc.

Galvanizado (<1% en peso de Al).

Se agregan niveles de 0.005 a 0.02% en peso de Al para dar brillo inicial a la superficie, además el efecto del aluminio es la formación de la capa de alúmina que inhibe la oxidación actuando como barrera protectora.

Además un intervalo de 0.1 a 0.3% en peso de aluminio se añade al baño de zinc para suprimir el crecimiento quebradizo del intermetálico Fe-Zn, formando la capa de inhibición Fe_2Al_5 .

Los recubrimientos en caliente suelen tener una estructura que consta de grandes granos llamados “flor” como se muestra en la **Figura 7**. Los tres tipos de flor son regulares, mínimos y extra suaves.



Figura 7. Estructura típica de la flor en galvanizado. [15]

La formación de la flor grande esta generalmente asociados con adiciones de plomo al baño de zinc, en concentraciones superiores a 0.04% en peso. [21]

Galfan (5% en peso de Al).

Galfan es un recubrimiento de Zn y Al al 5% en peso. Se han reportado dos composiciones sobre las pequeñas adiciones de lantano y cerio aproximadamente 0.5% y 0.5% de magnesio. [19] Estas adiciones se hacen para mejorar la humectación sin afectar la resistencia a la corrosión del revestimiento. [20]

Uno de los objetos de la producción de un recubrimiento galfan es desarrollar una capa rica en zinc sin intermetálicos, para aumentar la capacidad de conformado del acero. La microestructura del galfan se caracteriza por una estructura de dos fases, una fase rica en zinc proeutectoide η rodeada por una fase de tipo eutéctico que consiste en beta (β) de aluminio y η de láminas de zinc, como se muestra en la **Figura 8**.

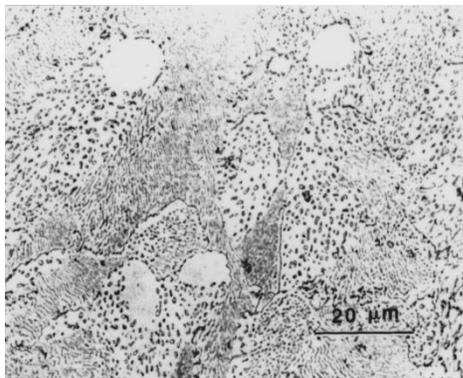


Figura 8. Microestructura laminar de un recubrimiento galfan. [17]

Galvalume (55% en peso de Al).

Galvalume es un recubrimiento que contiene 55% en peso de aluminio y 1.2 % de silicio, este elemento se agrega para evitar una reacción exotérmica entre el recubrimiento y el sustrato. [22] Durante el proceso de inmersión se forma un intermetálico entre el recubrimiento y el sustrato. La superficie del galvalume contiene una flor típica como se muestra en la **Figura 9**.

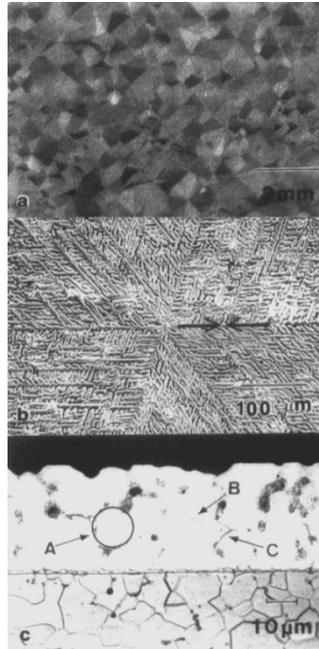


Figura 9. a) Flor de galvalume, b) espacio entre dendritas, c) sección transversal [17]

Clearly [18] ha demostrado que al incrementarse la velocidad de enfriamiento se incrementan las partículas de silicio como se muestra en la **Figura 10**.

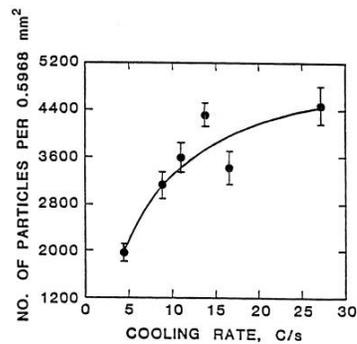


Figura 10. Efecto de la velocidad de enfriamiento y el Silicio. [18]

2.3. Inhibidores de Corrosión.

Una práctica utilizada comúnmente es la aplicación de inhibidores de corrosión para controlar el deterioro de instalaciones industriales, equipos, maquinarias y estructuras de diversa índole. Un inhibidor de corrosión es una sustancia que, añadida a un determinado medio, reduce de manera significativa la velocidad de corrosión. [58]

Las sustancias utilizadas dependen tanto del metal a proteger como del medio, y un inhibidor que funciona bien en un determinado sistema puede incluso acelerar la corrosión en otro.

Fundamentalmente los inhibidores forman en la superficie del material expuesto un compuesto insoluble o fijan una determinada materia orgánica, para polarizar y disminuir la tasa de corrosión.

Pueden clasificarse en pasivantes, anódicos y catódicos dependiendo de la reacción que inhibe, o bien, de acuerdo a su composición química, están los tipos orgánicos. [59]

Pasivantes. Causan un cambio del potencial de corrosión, forzando una conducta pasiva de la superficie metálica ante la corrosión. Ejemplos de estos son los aniones oxidantes, tales como iones de cromo, nitrato, nitrito y los no oxidantes como fosfato y molibdato.

Anódicos. Actúan formando un compuesto insoluble, que precipita en los sitios anódicos, evitando la reacción anódica y por ende, inhibiendo aún más la corrosión. Algunos de los más conocidos son hidróxido sódico, carbonato, silicato y borato de sodio, ciertos fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio. [11]

Catódicos. Actúan sobre la superficie y son menos eficaces. Disminuyen la corrosión formando una capa de alta resistencia eléctrica que funciona como una barrera para la corriente de corrosión. Algunos iones tales como calcio, zinc y magnesio, se pueden precipitar como óxidos para formar una capa protectora en el metal.

Orgánicos. Son generalmente protectores en soluciones neutrales y alcalinas, pero ofrecen poca protección en presencia de ácidos, salmueras y medios reductores. En tales casos, los compuestos orgánicos polares y los materiales orgánicos coloidales son los más utilizados.

Los inhibidores orgánicos protegen al metal mediante una película hidrofóbica. Estos serán fijados por adsorción según la carga iónica del inhibidor y la carga de la superficie. [60]

Las investigaciones relacionadas con recubrimientos de zinc han experimentado un significativo desarrollo debido a la creciente demanda de productos con mayor resistencia a la corrosión proveniente de distintos sectores industriales.

Si el recubrimiento de esos productos es zinc puro, tal resistencia puede ser mejorada mediante la aplicación de adecuados tratamientos de pasivación.

Desde hace más de 50 años se han utilizado películas de conversión basadas en cromatos, compuestas por óxidos e hidróxidos de $Cr(VI)$ y $Cr(III)$, que actúan como pasivantes de la superficie y, además, proveen una acción autoreparadora de la misma.

Tal tipo de tratamiento es ampliamente utilizado en acabados y en la protección anticorrosiva de superficies metálicas correspondientes a equipamientos eléctricos e industrias aeronáutica, alimenticia y automotriz, donde las láminas de acero galvanizado son tratadas con recubrimientos de conversión para conferirles buena adherencia al sistema de pintado aplicado posteriormente con fines de protección y estéticos.

Este tratamiento, comenzó a ser utilizado durante la segunda guerra mundial para la protección de la hojalata destinada a la fabricación de envases para alimentos.

La capa de pasivación se aplica en la etapa final del proceso y da origen a un complejo de óxidos de cromo denominado capa de conversión.

Las principales funciones de la capa de conversión son: (1) retardar el inicio de la corrosión del zinc; (2) dar brillo y/o pulir química o electroquímicamente las capas de zinc recién depositadas; (3) aumentar la adherencia de las películas de pintura aplicadas posteriormente, y conferir colores a la capa de zinc. [65]

Los compuestos basados en cromo hexavalente han constituido durante muchas décadas el principal agente químico usado para generar capas de conversión, capaces de proveer no sólo mayor resistencia a la corrosión sino también un mejor anclaje a los esquemas de pintado, que suelen aplicarse con el fin de prolongar la vida útil en servicio del sistema de protección anticorrosiva.

Sin embargo, a pesar de la efectividad demostrada por muchos de ellos, la imposición de nuevas, y cada vez más restrictivas, regulaciones ambientales están obligando al reemplazo paulatino del cromo hexavalente [53] usado en los baños de conversión por otros productos. Entre los productos alternativos se han estudiado recubrimientos de conversión basados en cromo trivalente, elementos de transición tales como molibdeno, zirconio, titanio, [66] recubrimientos orgánicos, y basados en tierras raras, especialmente formulaciones conteniendo cerio, tales como nitrato ($Ce(NO_3)_3$), perclorato ($Ce(ClO_4)_3$) y cloruro ($CeCl_3$). [54]

Los recubrimientos de conversión basados en cerio eran obtenidos inicialmente por inmersión del metal en una solución de sal de cerio durante un tiempo prolongado. [54] Posteriormente, el proceso se aceleró acidificando la solución y adicionando peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La adición de oxidante y acidificación de la solución permitió realizar el proceso en tiempos razonables (< 10min). [68, 69] Otros métodos de pasivación base cerio utilizados son: deposición electrolítica, [51,71] "spray", [70,72] proceso sol-gel [73,74] y codeposición con un polímero. [75]

El cromo inhibe la corrosión metálica mediante la formación de una capa de conversión, usualmente descrita como una reacción redox entre iones $Cr(VI)$ oxidantes y el sustrato metálico. [61,62] La formación de esta capa sobre el zinc en una solución de cromato tiene lugar en dos etapas: la primera involucra la disolución del zinc en la solución ácida del tratamiento y, la segunda, la formación de un precipitado adherente de Cr^{3+} . Esta precipitación de compuestos insolubles de Cr^{3+} es asistida por el aumento local del pH al consumirse iones H^+ en la reducción del Cr^{6+} . [63] En la capa de conversión, el

cromo está presente como $Cr(III)$ y $Cr(VI)$. En algunos estudios del comportamiento frente a la corrosión de esta capa [64] se enfatiza que la misma forma una barrera física entre el sustrato metálico y el medio corrosivo. Los componentes insolubles del cromato se consideran decisivos para la protección anticorrosiva, mientras que los solubles sólo proveerían un efecto protector suplementario. Los tratamientos de conversión basados en $Cr(III)$ se estudian para ciertas aplicaciones, se les considera alternativas aceptables al convencional $Cr(VI)$. Como en el caso de este último, los tratamientos a base de $Cr(III)$ involucran una reacción redox: la superficie de zinc es oxidada mientras que el agente oxidante del baño de tratamiento es reducido. Aquí también la reducción del oxidante neutraliza los iones H^+ generando un aumento local del pH y, por ende, la precipitación del $Cr(III)$ como un hidróxido insoluble. El color y espesor del tratamiento de conversión a base de $Cr(III)$ pueden ser alterados modificando la composición de la solución, pH, temperatura y tiempo de inmersión.

Algunos cromatos de estroncio y zinc se consideran como estándares en la protección contra la corrosión, pero muchas autoridades sanitarias clasifican al cromo hexavalente, Cr^{6+} , como cancerígeno, [76] por lo tanto, su uso está siendo prohibido. Otros pigmentos del no crómicos contienen con frecuencia metales pesados clasificados como tóxicos por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency – EPA), tales como cadmio, cobalto, bario (excepto el $BaSO_4$), zinc y aluminio (como humo o polvo). Incluso un inhibidor de corrosión instantánea común, el nitrito de sodio, se enumera como tóxico.

Una nueva generación de inhibidores de corrosión orgánicos, comercializados bajo el nombre de *IRGACOR®*, proporcionan una alternativa a los metales pesados tóxicos para protección de corrosión a largo plazo, y puede trabajar sinérgicamente con los pigmentos anticorrosivos basados en metales no pesados. Algunos fueron creados específicamente para sistemas base agua, y otras para recubrimientos en polvo, todos encaminados a reducir el contenido

de solventes. Los inhibidores de corrosión orgánicos se utilizan típicamente en niveles (basados en los sólidos totales) de 2 a 4%, comparado con el 10 a 20% o más de los pigmentos anticorrosivos. Por lo tanto, cerca de un quinto del peso del inhibidor de la corrosión substituye a los pigmentos anticorrosivos. La “vacante” en peso causada por el retiro de los pigmentos anticorrosivos debe ser compensada por la adición de cargas inertes, como carbonato de calcio.

En la química de los inhibidores de corrosión se encuentra una gran cantidad de compuestos, como por ejemplo: sales del zinc de compuestos amino carboxilos, del ácido cianúrico y del ácido nitroisoftálico; sales metálicas del ácido dodecil naftalen sulfónico; el ácido benzotiazolitio (BTTSA) y sus sales de aminas; y los complejos derivados del ácido toluil propiónico (TPA) con amina o metales de transición.

La **Figura 11** muestra las estructuras de los compuestos descritos anteriormente.

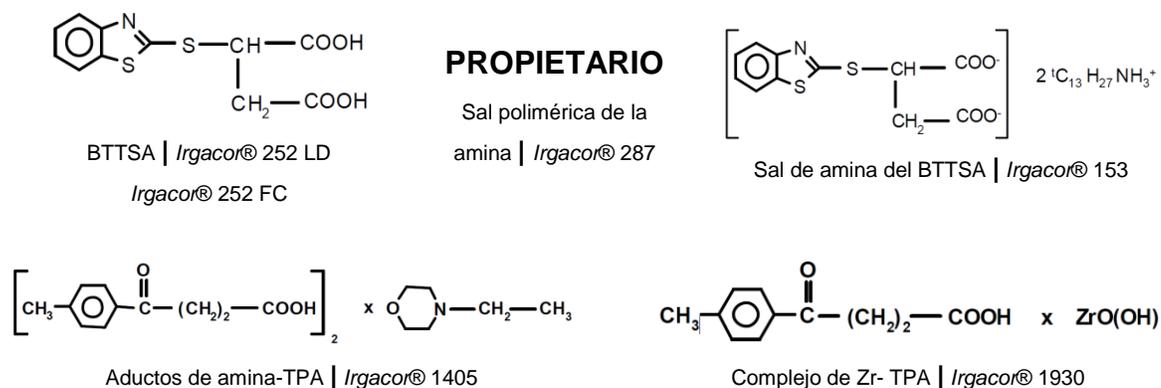


Figura 11. Estructuras químicas de algunos inhibidores de corrosión orgánicos. [79]

Cabe mencionar que las características dominantes son los ácidos carboxílicos y la presencia de compuestos aromáticos hidrofóbicos del TPA y de las moléculas de BTTSA. Las características secundarias, tales como solubilidad, punto de fusión, son afectadas por la 2 etil morfolina, el zirconio, y la alquil amina terciaria.

Mecanismos de acción:

1. Disminución de la permeabilidad de los recubrimientos al agua y a los iones.
2. Pasivación anódica. Esto se puede explicar por su adsorción sobre los metales, o los óxidos de metal. [48]
3. Aumento de la adherencia. Debido a se localizan en la interfaz pintura-metal, con los grupos carboxílicos en enlace coordinado con la superficie del metal (u óxido del metal), y la parte hidrofóbica orientada hacia la pintura, se produce un efecto neto de promover la adherencia por compatibilización entre la superficie y la pintura. [49]
4. Mejoramiento del mojado.
5. Rellenado de poros. Es en las zonas de los defectos donde se crean celdas galvánicas localizadas, en donde se liberan iones de hierro; éstos se combinarían con los inhibidores de corrosión para formar complejos extremadamente insolubles en el sitio del defecto, que literalmente lo rellenan, rompiendo así la célula galvánica. [47]

2.4. Corrosión Electroquímica.

También denominada corrosión húmeda, es aquella que tiene lugar entre dos metales, o distintas partes de un mismo metal, en presencia de un electrolito. Esta se origina por la tendencia de los distintos valores de potencial electroquímicos a igualarse, propiedad que es característica de cada material. Cuando entran en contacto dos metales a través de un medio líquido y conductor, con diferente potencial electroquímico, ambos tenderán a ceder sus electrones para transformarse en catión y disolverse pero en la práctica solo lo hará aquel que tenga mayor potencial electroquímico. [55]

Este contacto eléctrico se produce por medio de un conductor eléctrico, en este caso un electrolito. Un medio marino o terrestre constituye en la práctica un electrolito y por lo tanto posibilita una corrosión de este tipo. El conjunto de los dos metales y la disolución conductora constituyen lo que se denomina par galvánico o pila electrolítica. [35]

Químicamente se produce una reacción de oxidación-reducción compuesta de un proceso catódico de reducción y otro anódico de oxidación, en donde el intercambio electrónico permite a los átomos de los metales adquirir configuraciones electrónicas más estables.

Aunque independientes, estos dos procesos de oxidación y reducción deben ocurrir de forma, ya que el número de electrones totales siempre debe permanecer constante. [56]

Según el potencial electroquímico del metal, el pH del medio y los compuestos químicos presentes pueden producirse numerosas reacciones químicas. Cada una de estas se produce a un determinado potencial y en función de los valores termodinámicos de reactivos y productos.

No obstante el resultado de estas reacciones caben tres posibilidades:

- Inmunidad del metal: no hay corrosión
- Corrosión
- Pasivación: formación de un producto de corrosión estable y que tiende a disminuir la tasa de corrosión. [36]

Reacción anódica.

El proceso anódico de la corrosión consiste siempre en la semireacción de oxidación del propio metal, por medio de la cual determinadas partes del metal se transforman en iones M^{n+} y los electrones sobrantes permanecen en el núcleo metálico. [37]

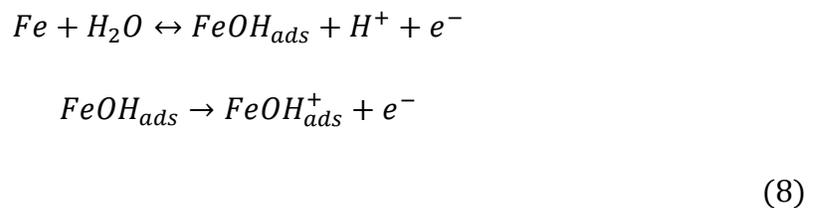
De tal manera que tendremos:



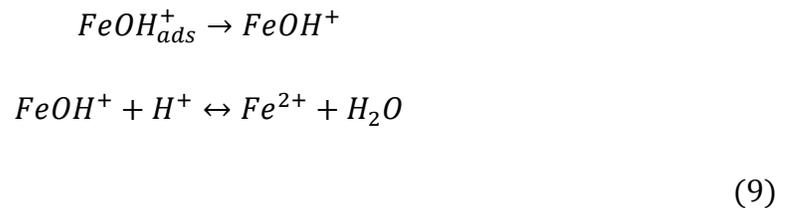
Para el caso de hierro,



Reacción que es una simplificación pues en realidad ocurre un paso intermedio con presencia de especies adsorbidas. Es el clásico mecanismo B.D.D. desarrollado en 1961 por Bockris, Drazic y Despic, en donde en las primeras etapas se produce la adsorción e hidrólisis simultáneas del ion ferroso:

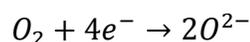


Esta última reacción es la que controla inicialmente la velocidad de la reacción global. En un medio básico, se produce después la desorción:



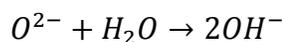
Reacción catódica.

Por otro lado, para un metal aislado, el proceso catódico de la corrosión consiste generalmente en la captación de estos electrones que permanecen en exceso en el núcleo metálico por parte del oxígeno atmosférico: [37]



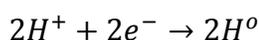
(10)

Producto muy inestable que enseguida reacciona con el agua:



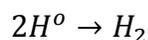
(11)

Este proceso catódico es el más común ya que predomina en un medio de pH básico como es el que proporciona un terreno calizo pero para un medio de pH neutro o ácido, como es el caso de un suelo de granito, el proceso catódico consiste en la captación de electrones por el catión de hidrógeno:



(12)

Átomos de hidrógeno muy inestables que al adsorberse sobre la superficie del metal forman enseguida la molécula de gas hidrógeno:



(13)

Ambas reacciones, anódica y catódica, deben ocurrir a la misma velocidad, es decir, el número de electrones producidos y consumidos deben ser igual durante un mismo espacio de tiempo.

Como resultado, la velocidad de corrosión dependerá de las correspondientes velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción, así como de la conductividad del electrólito. Cualquier circunstancia que altere alguno de estos procesos parciales determinara la velocidad final de la corrosión. [38]

Por lo tanto, cualquier modificación del entorno inmediato al metal puede modificar la velocidad de corrosión de forma puntual. Distintas concentraciones salinas o distintas concentraciones de oxígeno darán lugar a distintos grados de corrosión en zonas puntuales favoreciendo la formación de una capa de corrosión irregular.

La reacción anódica solo puede darse en la superficie del metal, por debajo de los productos de corrosión mientras que la catódica tiene lugar en el exterior, con ello los electrones están obligados a atravesar la capa altamente resistiva de corrosión para llegar a las zonas catódicas. Este contacto se realiza a través del electrolito donde los iones de mayor movilidad son empleados entre estos el anión cloruro. [35]

No obstante para obtener pasivación el producto de corrosión debe: ser muy poco soluble, muy poco poroso, tener una densidad inferior a la del metal, una baja conductividad iónica y adherirse con fuerza a la superficie.

2.5. Técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal.

Es primordial seleccionar una técnica o método para determinar el fenómeno de corrosión, por tal motivo es necesario elegirlo con la ventaja de obtener mediciones rápidas y precisas.

Un mecanismo electroquímico depende de la velocidad de dos reacciones: la anódica “oxidación” y la catódica “reducción”. Por lo que la medición de cargas eléctricas se utiliza para cuantificar este proceso, donde los métodos electroquímicos se basan en la excitación eléctrica exterior del sistema para su posterior análisis. [39]

Cualquier material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene un potencial característico en ausencia de influencias externas, que se conoce como el potencial de reposo, en circuito abierto o de corrosión y se denomina E_{corr} . Externamente se puede actuar sobre el sistema imponiéndole un potencial (E) y registrando la corriente o viceversa.

La polarización (η) es la diferencia entre estos potenciales, y a la relación que se establece entre el potencial y la intensidad de corriente se le conoce como curva de polarización. [33]

En el potencial de corrosión, debido a la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y reducción se compensan:

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad (14)$$

Siendo i_a e i_c las densidades de corriente anódica y catódica respectivamente, e i_{corr} la densidad de corriente de corrosión. Pero externamente no se aprecia ninguna corriente, porque al ser de distinto signo i_a e i_c se anulan y la i_{corr} no se puede medir directamente.

Cuando se rompe este equilibrio la intensidad de corriente total, que se puede medir, será la que se muestra en la siguiente ecuación.

$$i = i_0 \left(e^{\left[\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right]} - e^{\left[-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \right]} \right) \quad (15)$$

Dónde:

i : Densidad de corriente, A/m²

i_0 : Densidad de corriente de intercambio, A/m²

T : Temperatura, K

n : Numero de electrones involucrados en la reacción.

F : Constante de Faraday.

R : Constante universal de los gases.

α_c : Coeficiente de transferencia de carga catódica.

α_a : Coeficiente de transferencia de carga anódica.

η : Sobrepotencial de activación. (Definido como $\eta: (E - E_{eq.})$)

La resistencia a la polarización lineal (RPL) es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en los últimos 50 años, aún con el desarrollo de

herramientas más complejas que aportan información mecanística esta no ha sido desplazada. [32]

En 1957 Stern y Geary [34] publicaron una ecuación relacionando la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel la cual se presenta a continuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{RPL} \quad (16)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (17)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary (ec.16 y 17) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la corrosión.

Esta ecuación recuerda a la conocida ley de ohm donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

$$V = IR \quad (18)$$

La constante B en la ecuación (17) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación entre las pendientes de Tafel. Por lo que es indispensable que exista comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser utilizada. [32]

Las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV por década, por lo se decide realizar una aproximación suponiendo que ambas pendientes

tuvieran un valor de 120 mV por década. De esta manera, obtenemos una $B = 26\text{mV}$.

En cualquier caso, si aplicamos este valor de constante B los valores de velocidad de corrosión serán del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.

Las condiciones bajo las que es posible aplicar la ecuación de Stern y Geary sin restricción son todas aquellas que limitan a la ecuación de Butler-Volmer. (15)

La RPL es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por ello se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

La aproximación de bajo campo implica que aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales, en la inmediatez del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal.

Esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva $E - I$, por lo que se debe recordar que la RPL se ha definido como:

$$RPL = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (19)$$

O bien

$$\frac{1}{RPL} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}} \quad (20)$$

O dicho en otras palabras, la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a 0.

2.6. Microscopía electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido y de transmisión se utiliza como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos.

Tanto en el TEM (Transmission Electronic Microscope – Microscopio Electrónico de Transmisión) como en el MEB las interacciones pueden ser divididas en dos clases:

1. – Fenómenos de dispersión elástica que afectan las trayectorias del haz de electrones dentro del espécimen sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retrodispersión electrónica.

2. – Eventos de dispersión inelástica, dan como origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos del espécimen que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos.

En la **Figura 12** se observa el esquema general del efecto del haz de electrones sobre una muestra que dan lugar a los tipos de microscopía electrónica más importantes, así como las posibles técnicas de cada una, también se observa el volumen de interacción.

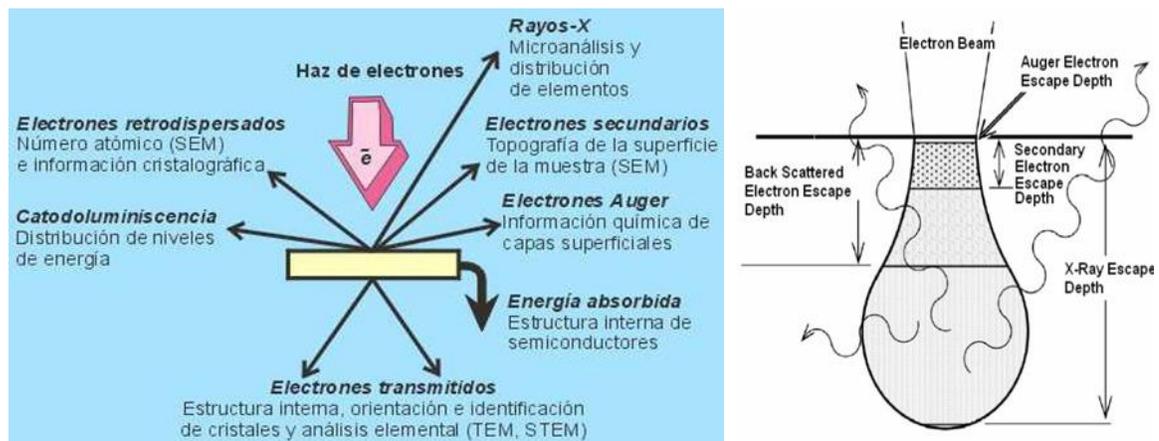


Figura 12. Interacción de los electrones con la muestra. [23]

La diferencia entre un electrón retrodispersado y secundario es que el retrodispersado cambia su trayectoria al atravesar un átomo, mientras que el electrón secundario es aquel que surge del átomo al colisionar con él un electrón primario, esto se ilustra en la **Figura 13**.

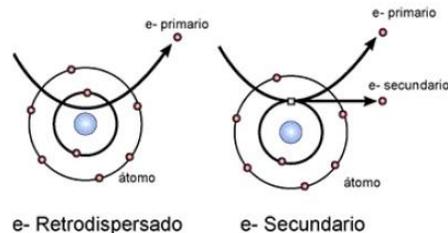


Figura 13. Electrones retrodispersados y secundarios. [23]

Para mejorar el medio ambiente donde viajará el haz de electrones es necesario contar con un sistema de vacío. El objetivo es eliminar las moléculas indeseables y así mejorar las condiciones de su trayectoria hacia la muestra.

Hay tres tipos principales de cañones de electrones: Tungsteno; hexaboruro de Lantano (LaB_6), y la emisión de campo. [25]

La fuente de tungsteno es la más económica, robusta y fácil de reemplazar, desafortunadamente es el emisor con las propiedades físicas más limitadas.

Las lentes del microscopio electrónico son electromagnéticas y actúan desviando las trayectorias seguidas por los electrones en el vacío. Una lente electromagnética [24] se compone de una bobina de hilos de cobre dentro de una pieza de polo de hierro. Una corriente pasa a través de las bobinas creando un campo magnético como se muestra en la **Figura 14**.

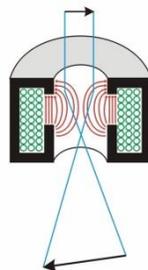


Figura 14. Lente electromagnética. [24]

Los aumentos en este tipo de lentes se obtienen modificando la intensidad de la corriente que se hace pasar por las bobinas que conforman las lentes, provocando un aumento del campo de fuerza y, por tanto, un desvío mayor o menor del haz de electrones.

Los tres defectos principales en las lentes son: aberración esférica, aberración cromática y astigmatismo.

2.7. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{21}$$

La difracción de rayos X es una técnica versátil, no-destructiva.

Cada familia de planos tiene una distancia interplanar (d), en donde mediante esta técnica vamos a detectar estos planos a diferentes ángulos y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que estemos midiendo, por lo que podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes picos de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase para una rápida identificación se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos. [26]

En la **Figura 15** se observa el equipo de difracción de rayos X utilizado en este trabajo, marca Bruker D8 ADVANCE.

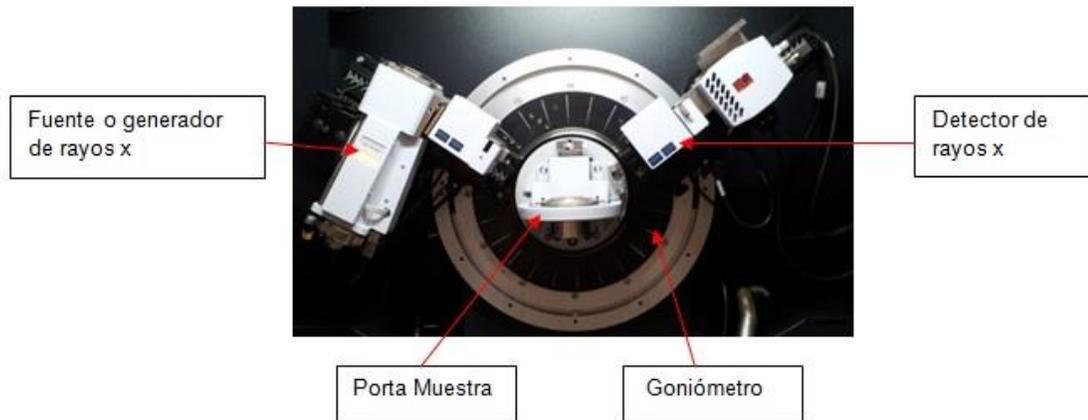


Figura 15. Difractor de Rayos X.

Las condiciones de operación del tubo de rayos X determinan en gran medida la optimización del ensayo a realizar, pueden ser de distintos materiales como se muestra en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Características de KV generalmente utilizadas para diferentes materiales de ánodos [27]

Ánodo	No. Atómico	$K_{1,2}$	Potencia de excitación,(KV)	Kilo voltaje óptimo,(KV)
Cu	29	1.542	8.98	30-45
Cr	24	2.291	5.99	20-30
Mo	42	0.0710	20.00	20-35
Fe	26	1.791	7.71	25-40
Co	27	0.361	25.51	70-80

Otro componente muy importante son las rejillas que se encargan de disminuir la divergencia de los rayos que llegan tanto a la muestra como al sistema detector o contador de rayos reflejados. La función del detector es la de leer la intensidad de los rayos que llegan al sistema de conteo, esto lo logra por medio de la conversión de los fotones de los que están compuestos los rayos a pulsos eléctricos que son contados por circuitos electrónicos.

Algunas de las aplicaciones más comunes que se encuentran en el estudio de los materiales especialmente:

- Determinación de la estructura de los materiales, esto se hace gracias a la recopilación de información que ha permitido tener una gran cantidad de patrones de difracción.
- Determinación de las composiciones y de los elementos presentes en una estructura que se somete a estudio, esto se logra realizando análisis cuantitativo y cualitativos de las estructuras que se someten a estudio.
- Determinación de los cambios de fases en las estructuras, este tipo de análisis se realiza por medio de difractómetros o cámaras en los cuales se puede someter el material a cambios de temperatura, lo cual permite realizar análisis a diferentes temperaturas.
- Determinación de esfuerzos residuales. Se realiza estudiando patrones de difracción del material es estudio y comparándolos con aquellos en los que se presentan esfuerzos residuales con el fin de detectar cambios en la morfología de los planos que producen difracción.

Sus características principales son consecuencia de ser una sonda electromagnética de la materia con una longitud de onda ($\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$), de magnitud muy parecido al espaciado interplanar de los sólidos. [28]

2.8. Cromo hexavalente y la salud.

A raíz de la problemática del cromo hexavalente para la salud surgió la propuesta del estudio presente, por ello se presenta una explicación del cromo hexavalente con respecto a la salud.

La directiva RoHS (de las siglas en inglés Restriction of Hazardous Substances) fue adoptada en febrero del 2003 por la unión Europea y entro en vigor el 1 de julio del 2006 e indica la restricción del uso de las siguientes seis sustancias: plomo, mercurio, cadmio, cromo VI (También conocido como cromo hexavalente), PBB y PBDE (PBB y PBDE son sustancias retardantes en algunos plásticos). [29]

Es un metal que se halla espontáneamente en el agua, el suelo y las rocas. También se lo encuentra en los cultivos y como elemento remanente en los suelos agrícolas. Además, hay niveles traza de cromo en el medio ambiente, el cual proviene de la actividad industrial. El cromo se presente comúnmente en las formas trivalente (Cr^{+3}) y hexavalente (Cr^{+6}). En la primera, al átomo de cromo le faltan tres electrones, mientras que en la forma hexavalente le faltan seis. El cromo generalmente se halla presenta en el medio ambiente bajo la forma trivalente. Bajo ciertas condiciones químicas, el cromo puede cambiar de una forma a la otra.

Las sales de cromo hexavalente $Cr(VI)$ se utilizan ampliamente en procesos industriales del acero, pinturas, colorantes y cerámicas. Las sales de cromo trivalente se utilizan en la industria textil para colorantes, en la industria de la cerámica y el vidrio, en la industria curtidora y en fotografía.

El estado hexavalente es tóxico para los humanos, los animales y la vida acuática. Puede producir cáncer de pulmón cuando se inhala y fácilmente produce sensibilización en la piel. [30] La **Tabla 8** muestra algunos efectos.

Tabla 8. Efecto del cromo hexavalente en las personas y animales. [31]

<p>Vías respiratoria</p>	<p>El problema de salud más común que ocurre en trabajadores expuestos al cromo involucra a las vías respiratorias. Estos efectos incluyen irritación del revestimiento del interior de la nariz, secreción nasal, y problemas para respirar (asma, tos, falta de aliento, respiración jadeante). Las concentraciones de cromo en el aire que pueden producir estos efectos pueden ser diferentes para los diferentes tipos de compuestos de cromo. Las concentraciones que causan problemas respiratorios en trabajadores son por lo menos 60 veces más altas que los niveles que se encuentran normalmente en el ambiente. En animales expuestos a cromo en el aire se han observado problemas de las vías respiratorias similares a los observados en trabajadores.</p>
<p>Estómago e intestino delgado</p>	<p>En animales, la ingestión de cromo (VI) principalmente afecta al estómago e intestino delgado (irritación y úlceras) y a la sangre (anemia). Los compuestos de cromo (III) son mucho menos tóxicos y parecen no causar estos problemas.</p>
<p>El sistema reproductivo del macho</p>	<p>En animales de laboratorio machos expuestos al cromo (VI) también se han observado daño de los espermatozoides y del sistema reproductivo</p>
<p>Cáncer</p>	<p>La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que los compuestos de Cromo (VI) son carcinogénicos en seres humanos. El undécimo Informe sobre Sustancias Carcinogénicas del Programa Nacional de Toxicología clasifica a los compuestos de cromo (VI) como sustancias reconocidas como carcinogénicas en seres humanos. En trabajadores, la inhalación de cromo (VI) ha causado cáncer del pulmón. Los estudios de poblaciones que viven en áreas con niveles altos de cromo (VI) han dado resultados mixtos. En animales de laboratorio, los compuestos de cromo (VI) han producido tumores del estómago, los intestinos y el pulmón.</p>

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la ruta experimental para lograr los objetivos marcados para este trabajo. Esta primordialmente, consistió en la caracterización microestructural y superficial del material de inicio, seguida del desarrollo de un modelo físico y una técnica electroquímica orientadas a determinar la resistencia del material recubierto con inhibidores a las condiciones atmosféricas de ambientes marino, industrial y de lluvia. El diagrama de la **Figura 16** muestra un esquema de la ruta experimental.

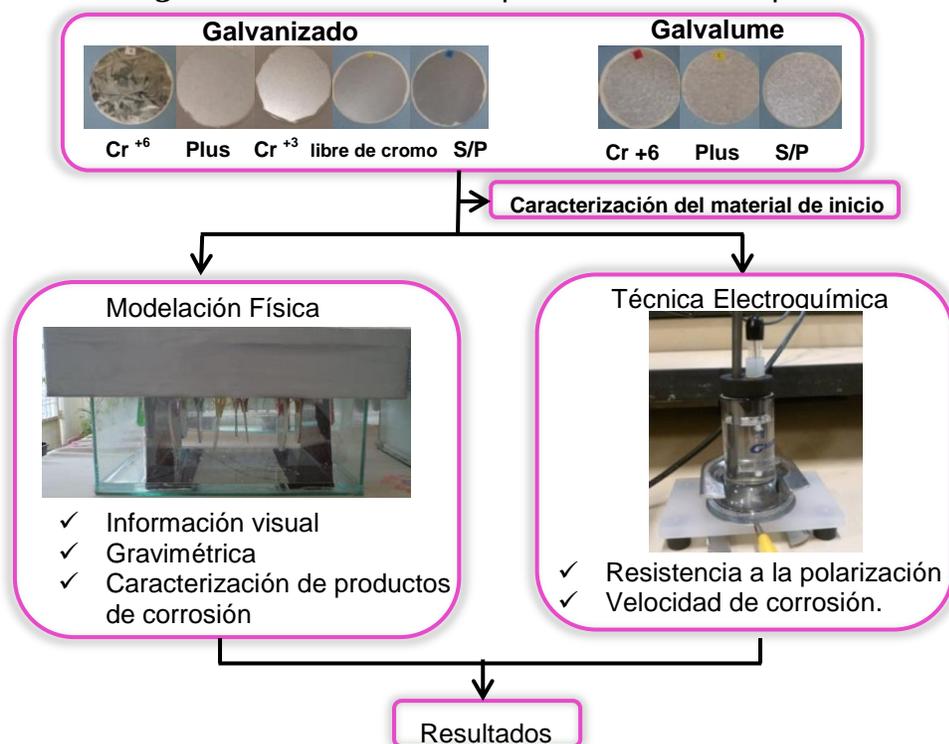


Figura 16. Diagrama que muestra la metodología experimental.

3.1. Materiales de prueba.

Los materiales que se utilizaron para este proyecto son acero galvanizado y acero galvalume (*Tablas 1 y 2*) a los cuales se aplicaron distintos inhibidores de corrosión, como se presenta en la *Figura 17*, estos inhibidores son los que se aplican directamente al producto terminado al final del proceso.

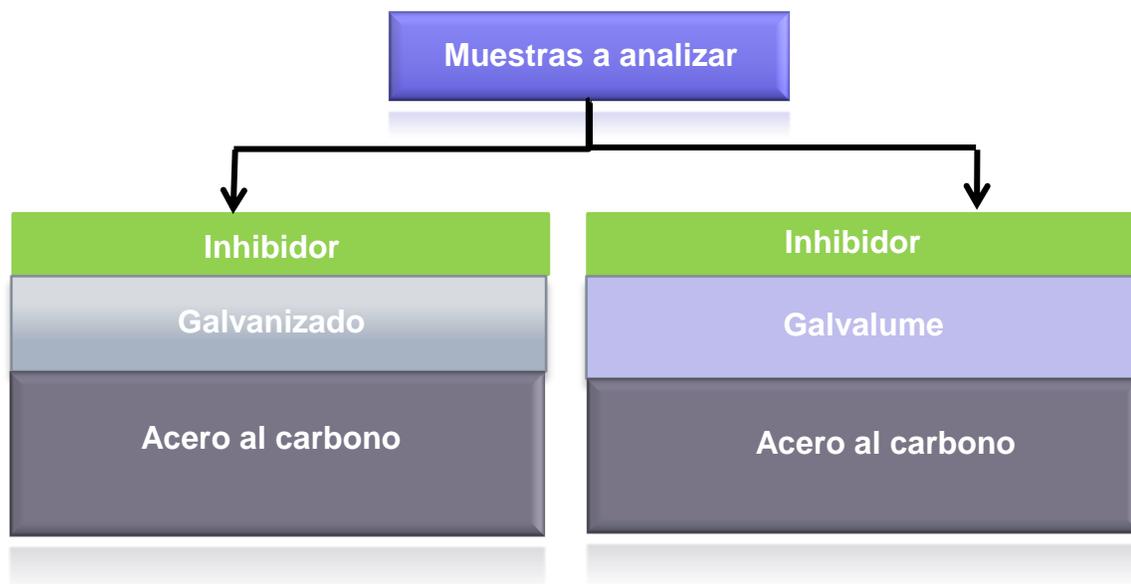


Figura 17. Materiales de estudio.

Al acero con recubrimiento metálico de galvanizado y galvalume se le aplicaron distintos inhibidores, los cuales se muestran en la *Tabla 9 y 10*, cabe mencionar que todos los inhibidores fueron diluidos en agua.

Tabla 9. Inhibidores de corrosión para el acero con galvanizado.

Inhibidores	Elemento principal
Cromo hexavalente	5 a 10% <i>Cr VI</i>
Libre de cromo	1 a 5 % <i>Zr</i>
Acrílico Plus	0.10 a 1% <i>Cr VI</i>
Cromo trivalente	1 a 10% <i>Cr III</i>

Tabla 10. Inhibidores de corrosión para el acero con galvalume.

Inhibidores	Elemento principal
Cromo hexavalente	10 a 20% <i>Cr VI</i>
Acrílico Plus	0.10 a 1% <i>Cr VI</i>

3.2. Caracterización de material de prueba.

Para la caracterización metalográfica del acero y los recubrimientos galvanizados, las muestras de interés se recolectaron en planta. Posteriormente estas se cortaron y se montaron en baquelita de retención de borde y se desbastaron utilizando lijas de diferentes grados como son 500, 800, 1200 y 4000. El pulido final de las muestras se realizó con un paño suave y varios grados de suspensión de diamante para obtener un acabado espejo. La **Figura 18** representa lo antes descrito.



Figura 18. Preparación de muestras
a) Corte, b) Montaje, c) Desbaste y Pulido.

Antes del modelado físico del fenómeno de corrosión, los materiales se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de observar el estado de la superficie. Adicionalmente, las fases de los recubrimientos metálicos así como la adhesión que estos presentaban al sustrato, fueron estudiadas con el mismo instrumento pero mediante la creación de secciones transversales de las muestras por los métodos metalográficos descritos anteriormente.

3.3. Modelado físico ambiental.

El modelado físico se desarrolló con el fin de estudiar la evolución de la superficie de los materiales de prueba con los distintos inhibidores, ante la acción de diversas condiciones atmosféricas. La evolución de las muestras con

inhibidor fue comparada con respecto al comportamiento de muestras a las cuales no se les aplicó inhibidor. La rapidez del fenómeno de degradación se cuantificó por métodos gravimétricos midiendo el peso de las muestras en un rango de tiempo máximo de 8 semanas de exposición al medio corrosivo. La **Figura 19** muestra el esquema de los objetivos del modelado físico.

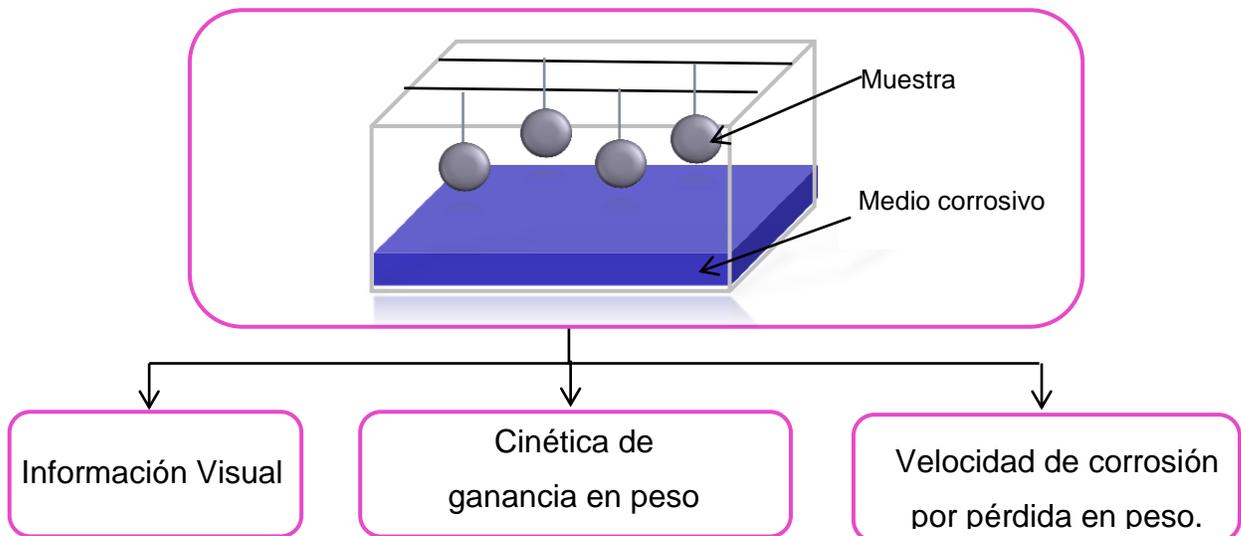


Figura 19. Esquema básico de los objetivos del modelado físico.

El modelado físico mostrado en la **Figura 20** consistió de las siguientes etapas las cuales se explicarán a continuación. Una vez recibidas las muestras estas fueron identificadas para cada etapa. Las superficies de estas fueron liberadas de contaminantes e impurezas utilizando acetona como solvente. Durante el proceso de corte para obtener los cupones de prueba directamente de hojas de lámina galvanizada, los cantos de las muestras exponían al acero, por lo tanto, estas zonas fueron recubiertas con pintura epóxica con el fin de evitar el contacto directo del acero con el medio corrosivo. Ya seca la pintura, las muestras se pesaron en una balanza que tiene una precisión de 1×10^{-5} g. Se

colocaron tres muestras juntas, con el fin de simular condiciones de enrollado del acero galvanizado. Las muestras fueron colgadas mediante ganchos de plástico dentro el reactor de corrosión el cual se fabricó simplemente utilizando una caja cuadrada de vidrio.

Una vez colocadas las muestras, se realizaron las pruebas de corrosión. Estas consistieron en la inmersión de las muestras en la solución que simulaba el ambiente corrosivo por un tiempo de 1 minuto. Después de esto, las muestras se dejaron dentro del reactor y fueron retiradas después de una semana y al paso de este tiempo, su peso fue registrado con la balanza. El peso de cada muestra fue registrado cada semana y después de esto, las muestras fueron colocadas de nuevo en el reactor para ser sumergidas nuevamente en el medio corrosivo. Este procedimiento fue realizado durante las 8 semanas de prueba. Es importante mencionar que se colocaron muestras adicionales en el reactor, las cuales fueron retiradas a diversos intervalos de tiempo de 3, 6 y 8 semanas con el fin de caracterizar la evolución superficial y el comportamiento del recubrimiento en sección transversal por técnicas de microscopía óptica y electrónica y los productos de corrosión por medio de difracción de rayos X.

La inspección visual de las muestras se realizó mediante la toma de fotografías del estado superficial de las muestras a las semanas 0, 3, 6 y 8. De estas imágenes y con la ayuda de un software de análisis se calculó el porcentaje que los productos de corrosión cubrían en las muestras.

Al finalizar las 8 semanas y una vez recolectada toda la información gravimétrica, los óxidos fueron removidos utilizando el procedimiento marcado

en la norma ISO 9226 [3] con el fin de determinar la velocidad de corrosión como lo indica la norma ASTM G1 [7]. Este procedimiento consiste en remover los productos de corrosión mediante la inmersión de las muestras utilizando trióxido de cromo disuelto en agua destilada a una temperatura de 80 °C por un lapso de 1 minuto. Después de este tiempo, las muestras se pesaron y con el valor registrado para cada una, se procedió al cálculo de la velocidad de corrosión utilizando la fórmula:

$$C = \frac{(8.76 \times 10^4)M}{(A)(T)(D)} \quad (22)$$

Dónde C es la velocidad de corrosión de las muestras en milímetros por año, M la masa pérdida en gramos, A el área de exposición en cm^2 , T el tiempo de exposición en horas y D la densidad del material en gramos por centímetro cúbico.



Figura 20. Modelo físico real.

3.4. Caracterización superficial.

Al terminar la modelación física, se caracterizaron los productos de corrosión formados en las muestras que se seleccionaron por cada etapa por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X.

3.4.1. Difracción de Rayos X.

Los estudios de difracción se realizaron utilizando un difractómetro marca Bruker, Davinci D8 Advance, mostrado en la **Figura 21**. Los análisis de difracción de rayos X se realizaron utilizando cobre $K\alpha$ como fuente de radiación, la cual fue generada a 40 kV y 30 mA. Los barridos fueron realizados en el intervalo 2θ comprendido entre 20 y 80 ° a una rapidez de 0.04 ° por minuto. Todos los scans fueron realizados utilizando rotación de muestra a 15 rev/min. Las reflexiones obtenidas del análisis fueron identificadas utilizando el software Diffrac.Eva con la base de datos JCPDS PDF.2012 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).



Figura 21. Difractómetro de rayos X.

3.4.2. Microscopio Electrónico de Barrido.

En este trabajo, la caracterización los productos de corrosión formados durante el periodo de 8 semanas de exposición tanto en superficie como en sección transversal, se realizó utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca FEI NANO NOVA200 como se muestra en la **Figura 22**. Se utilizaron los detectores de electrones secundarios y retrodispersados con el objetivo de observar diferentes morfologías de los productos de corrosión en la superficie, así como determinar el grado de ataque de los agentes corrosivos. Los análisis químicos fueron realizados por medio de espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) con el fin de determinar los elementos presentes en los productos de corrosión. Los análisis fueron tomados en modo puntual y en modo de mapa de distribución de elementos.



Figura 22. Microscopio electrónico de barrido.

3.5. Comportamiento electroquímico de los inhibidores.

En este trabajo, se utilizó la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal como una herramienta para complementar el modelo físico y sirve para comparar los resultados obtenidos en la técnica y el modelo físico.

3.5.1. Resistencia a la polarización lineal.

La técnica de resistencia a la polarización se realizó con el objetivo de determinar la eficacia del material al paso de corrientes que expresan el desarrollo de un proceso corrosivo mediante el cálculo de la velocidad de corrosión del material recubierto con cada inhibidor tomando como referencia el acero galvanizado y galvalume sin inhibidor. Con estos resultados fue posible determinar con cual inhibidor el acero galvanizado y galvalume está mejor protegido contra la corrosión.

Las pruebas se realizaron utilizando el potencióstato marca Solartron SI 1287, mostrado en la **Figura 23**, en la prueba se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de calomel, para el auxiliar un electrodo de grafito y como electrodo de trabajo se utilizaron las muestras de galvanizado y galvalume con los distintos inhibidores, así como el acero galvanizado y galvalume sin protección. Se utilizaron los siguientes electrolitos: $NaCl$ 3%, Agua destilada y Na_2SO_3 0.1% para representar el ambiente marino, lluvia e industrial respectivamente. La **Figura 24** representa el esquema de la celda electroquímica y la celda real que se utilizó en el estudio.



Figura 23. Potenciostato.

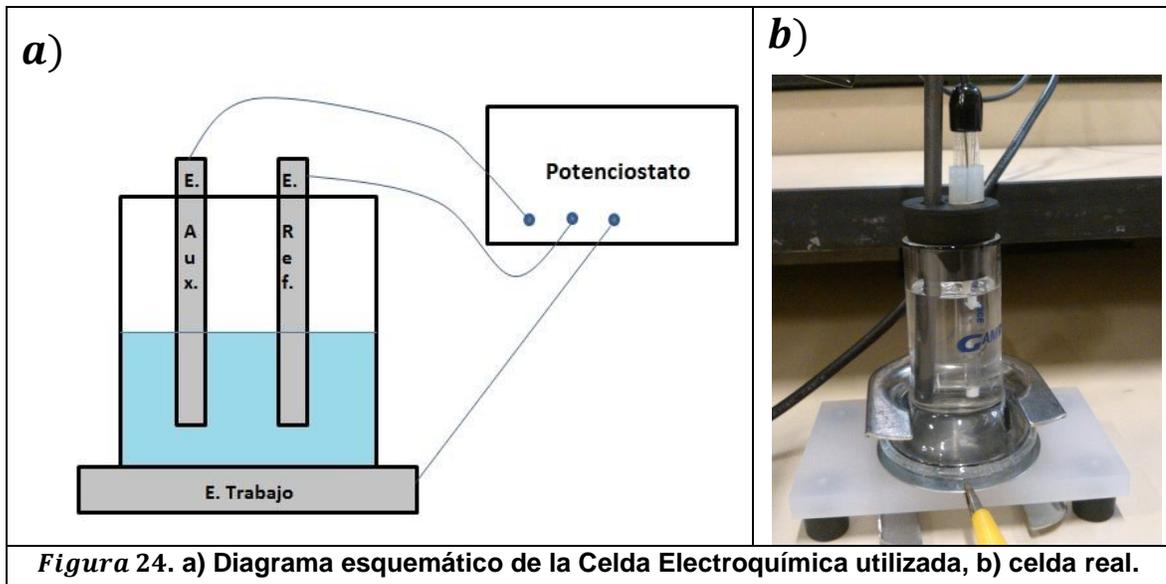


Figura 24. a) Diagrama esquemático de la Celda Electroquímica utilizada, b) celda real.

Las pruebas se realizaron con la siguiente metodología. Como primer paso, se estabilizó el potencial de corrosión con la ayuda del módulo del software (OCP), el cual permite graficar el potencial contra tiempo en donde puedes saber en qué momento el potencial es estable como se muestra en la **Figura 25**. Esto para que las medidas de la R_p sean las adecuadas. Para obtener el potencial en reposo se esperó 20 minutos para las muestras de galvanizado, mientras que para las muestras de galvalume se esperó 45 minutos para que el potencial se estabilizara.

Posteriormente se realizaron las mediciones para determinar el valor de resistencia en base a la norma ASTM G59 [5] utilizando los siguientes parámetros: una velocidad de barrido de 0.16 mV/s tomando como parámetro de medición un valor de +/- 10 mV con respecto al potencial de corrosión.

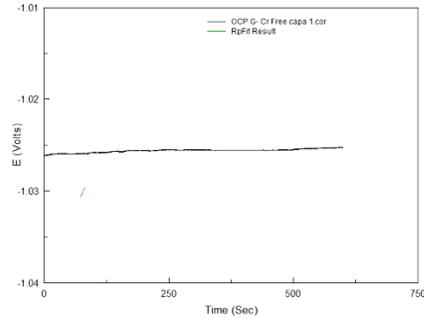


Figura 25. Grafica de OCP.

3.6. Cámara Salina.

Las pruebas de cámara salina se realizaron con el objetivo de estudiar la resistencia de los inhibidores en un ambiente altamente agresivo como son aquellos que contienen grandes concentraciones de cloruro de sodio NaCl estas pruebas se realizaron de acuerdo a la Norma ASTM B-117 [6]. Todas las pruebas se realizaron utilizando una niebla de NaCl al 5% aplicada de manera continua a una temperatura de 35°C. Los tiempos de exposición para el acero galvanizado fueron de 72, 168 y 408 horas, mientras que para el acero con galvalume fueron de 72, 168, 408, 787, 1728 y 2066 horas. Para cada uno de estos estos tiempos se tomaron fotografías para ver el progreso de degradación superficial de las muestras.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Modelado Físico.

Del modelado físico para simular el proceso de degradación de los especímenes como resultado de su exposición a diferentes condiciones ambientales se obtuvieron datos visuales del impacto de la atmosfera y tiempo en la evolución superficial de las muestras, además se cuantificó la rapidez de crecimiento de los productos de corrosión como una manifestación de la velocidad de degradación. De estas pruebas también se pudo definir la composición química de los productos formados con el fin de determinar cuál de los inhibidores presentaba mejor resistencia a la corrosión en los ambientes sugeridos.

4.1.1. Inspección Visual.

4.1.1.2 Muestras de acero galvanizado en los tres ambientes

En esta sección se presentan datos de la inspección visual de la evolución superficial de las muestras. Las **Figuras 26 a la 31** muestran el estado de la superficie después de ocho semanas de exposición en los tres ambientes. Debido a la gran cantidad de información en el **Apéndice A** se puede observar la evolución de cada tipo de muestra al inicio de la prueba así como, tres, seis y ocho semanas de exposición. También los datos registrados de temperatura y humedad relativa se presentan en el **Apéndice A**.

Las columnas muestran ambas superficies de exposición. En las **Figura 26 a la 28** se presenta la evolución superficial del acero galvanizado con varios inhibidores. En la primera fila se incluye al acero galvanizado con el inhibidor cromo hexavalente, en la segunda fila con inhibidor libre de cromo, y en la tercera las muestras con inhibidor plus, en la cuarta fila se presenta al mismo acero con inhibidor cromo trivalente y en la quinta fila, se presenta al acero galvanizado sin inhibidor. Todas estas muestras fueron expuestas al ambiente marino, industrial y lluvia normal.

Las **Figura 29 a la 31** son fotografías del acero con recubrimiento metálico galvalume, en donde en la primera fila se observa al material con inhibidor plus, en la segunda con inhibidor cromo hexavalente y en la tercera sin inhibidor.

El análisis visual de la **Figura 26** permite identificar el acero galvanizado expuesto a un ambiente marino durante ocho semanas de exposición, en donde el material con mayor daño por corrosión fue el acero galvanizado sin

inhibidor (SP), las imágenes se presentan de menor a mayor daño por corrosión.

De estas imágenes, se observa que el acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente fue el que presenta una menor cantidad de productos de corrosión en su superficie, seguido del inhibidor libre de cromo el cual presenta hasta un 28% de productos de corrosión, seguido por el inhibidor plus y cromo trivalente los cuales, a las ocho semanas presentan su superficie cubierta totalmente por un producto de corrosión blanco.

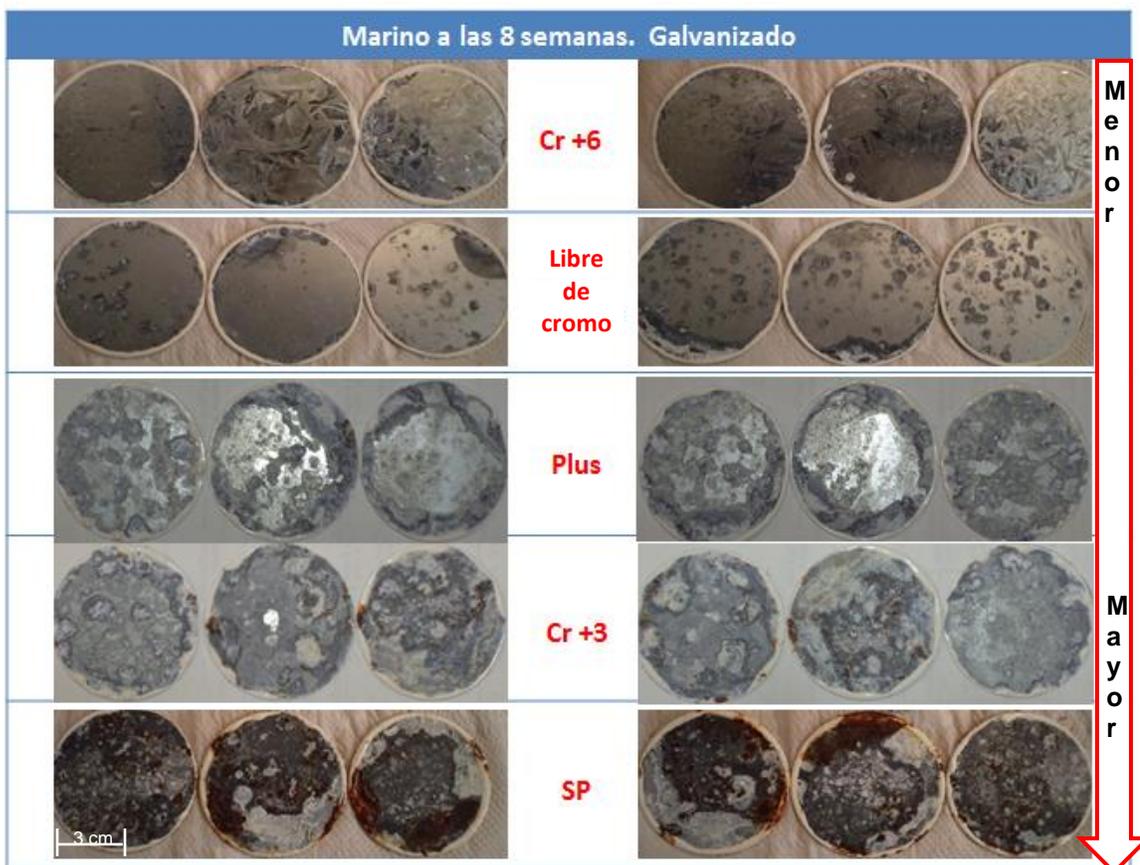


Figura 26. Acero galvanizado expuesto a un ambiente Marino por 8 semanas con los diferentes inhibidores.

Adicionalmente, la **Figura 27** presenta muestras de acero galvanizado expuestas al ambiente industrial. A simple vista y por comparación de estas muestras con las expuestas al ambiente marino, se puede decir que el ambiente industrial es menos agresivo que el ambiente marino para este acero.

El acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente visualmente no tuvo ningún daño por corrosión, el material con inhibidor libre de cromo tuvo hasta un 3% de productos de corrosión formados en la superficie, el acero galvanizado con inhibidor plus tuvo hasta un 30%, mientras que con el inhibidor cromo trivalente se llegó a tener un 50% de productos de corrosión, y el acero galvanizado sin inhibidor tuvo mayor daño por corrosión visualmente el cual se puede considerar como el 100 %.

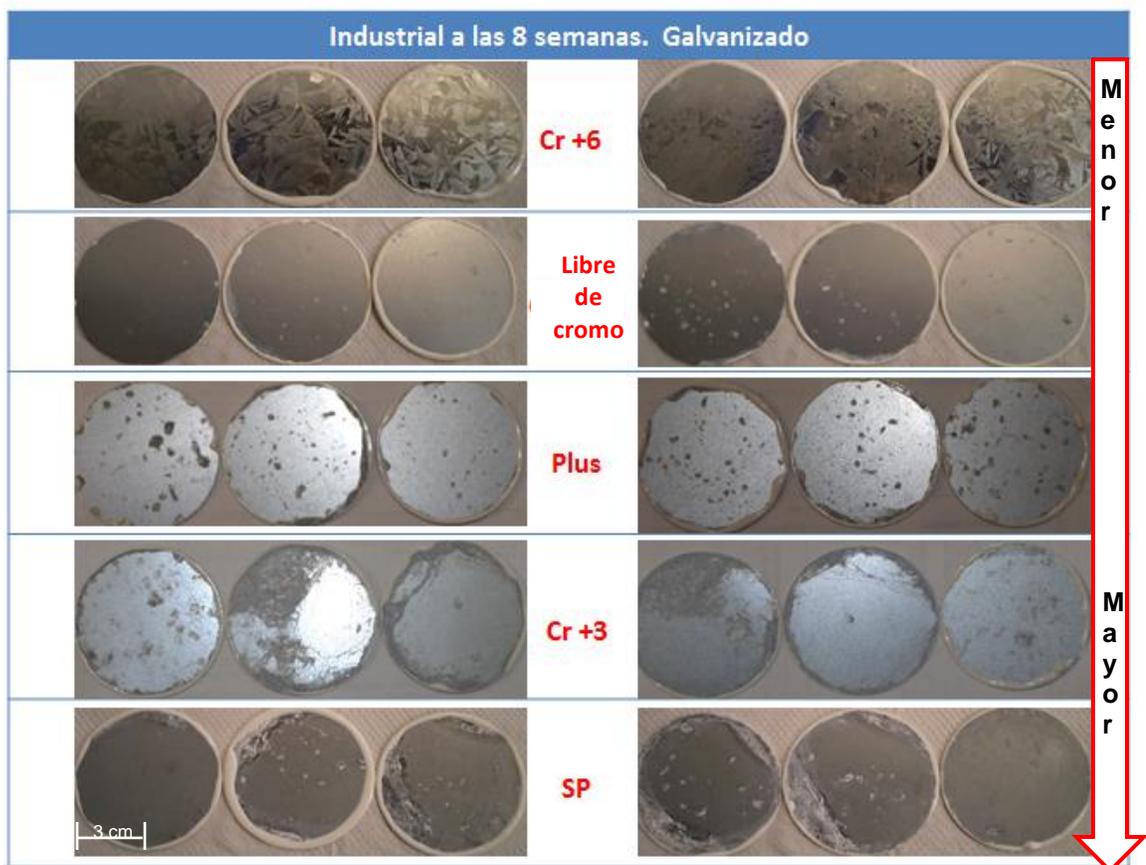


Figura 27. Acero galvanizado expuesto a un ambiente Industrial por 8 semanas con los diferentes inhibidores.

La **Figura 28** presenta las muestras de acero galvanizado expuestas al ambiente de lluvia. La comparación del estado superficial de estas muestras contra el estado de las muestras de acero galvanizado expuestas a los otros dos ambientes, se puede decir que este ambiente resulta ser el menos agresivo de los tres. Para esta prueba en particular, las muestras con el inhibidor cromo hexavalente y el inhibidor libre de cromo no presentaron daño significativo. Por el contrario, con los inhibidores plus y cromo trivalente se presentó la formación de óxidos en un área que representa menos del 10% de la superficie total de la muestra. Finalmente, la superficie del acero galvanizado sin inhibidor está cubierta totalmente por una capa de óxido blanco, aún en este ambiente.

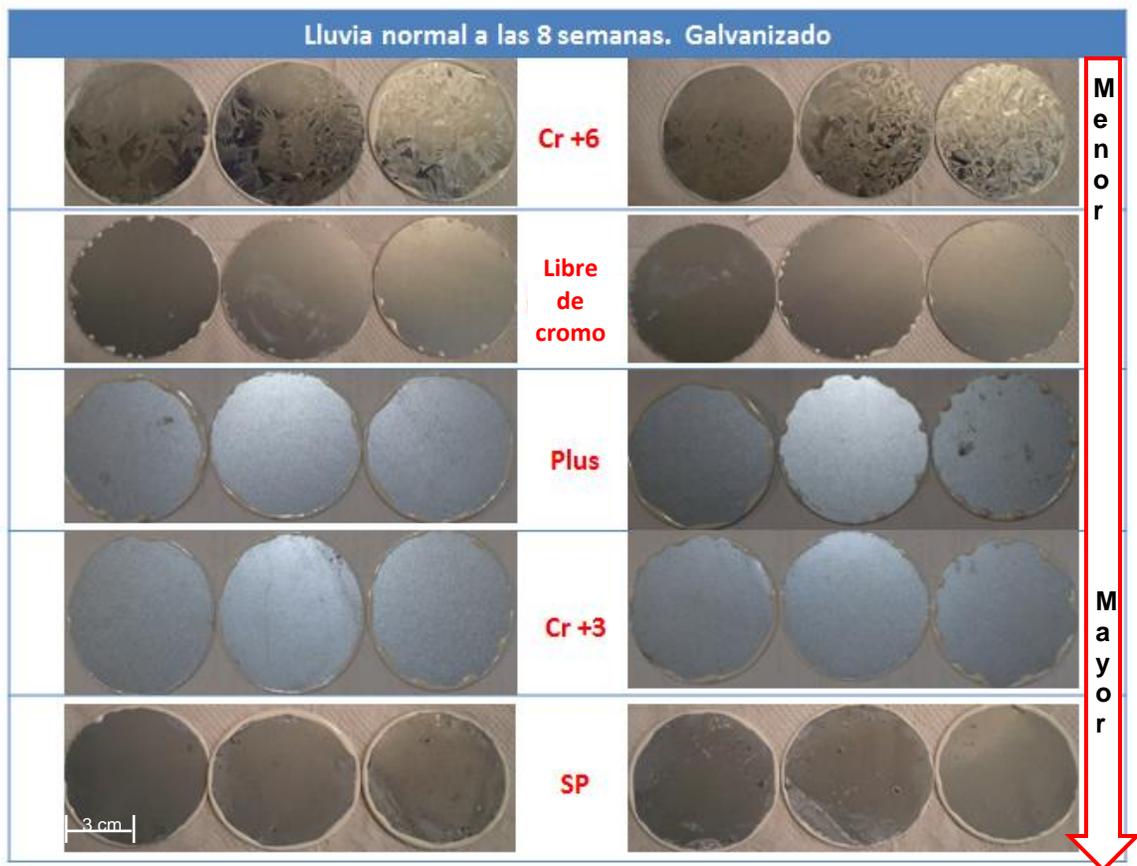


Figura 28. Acero galvanizado expuesto a un ambiente de lluvia normal por 8 semanas con los diferentes inhibidores.

4.1.1.3 Muestras de acero galvalume en los tres ambientes

Para este material solo se probaron la eficacia de los inhibidores Plus, Cromo hexavalente (Cr+6) contra las muestras sin inhibidor (SP) esto debido a que en la planta solo utilizan estos dos inhibidores de corrosión. Particularmente, la **Figura 29** muestra los especímenes de acero con recubrimiento metálico galvalume con el inhibidor plus, cromo hexavalente y sin inhibidor. En esta imagen, se puede apreciar que con el inhibidor plus y cromo hexavalente a las ocho semanas de exposición en el ambiente marino, no se presenta ningún daño por corrosión a simple vista. Por otro lado, puede apreciarse que las muestras sin inhibidor (SP) llegan a un 100% de productos de corrosión en la superficie.

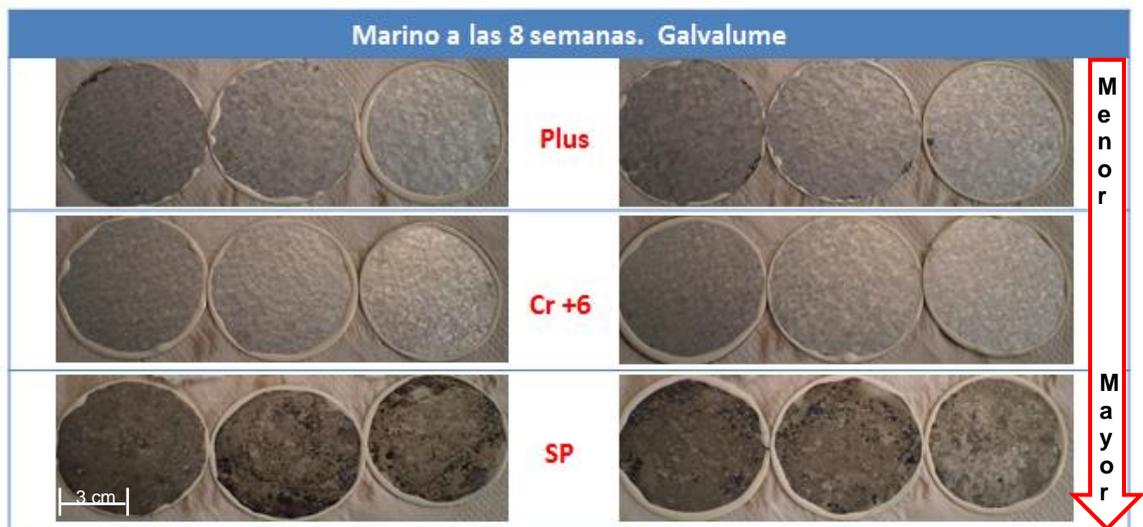


Figura 29. Acero galvalume expuesto a un ambiente marino por 8 semanas con los diferentes inhibidores.

La **Figura 30** muestra el acero con recubrimiento metálico galvalume con el inhibidor plus, cromo hexavalente y sin inhibidor. El análisis de esta imagen permite identificar que con los inhibidores plus y cromo hexavalente a las ocho semanas de exposición, el ambiente industrial no produce daño por corrosión. Contrariamente, las muestras sin inhibidor presentaron mayor daño por corrosión llegando a tener hasta un 97 % de productos de corrosión formados en la superficie. Si estas muestras se comparan con las muestras expuestas al ambiente marino, puede decirse que el comportamiento en este ambiente es mucho menos agresivo que el mencionado anteriormente.

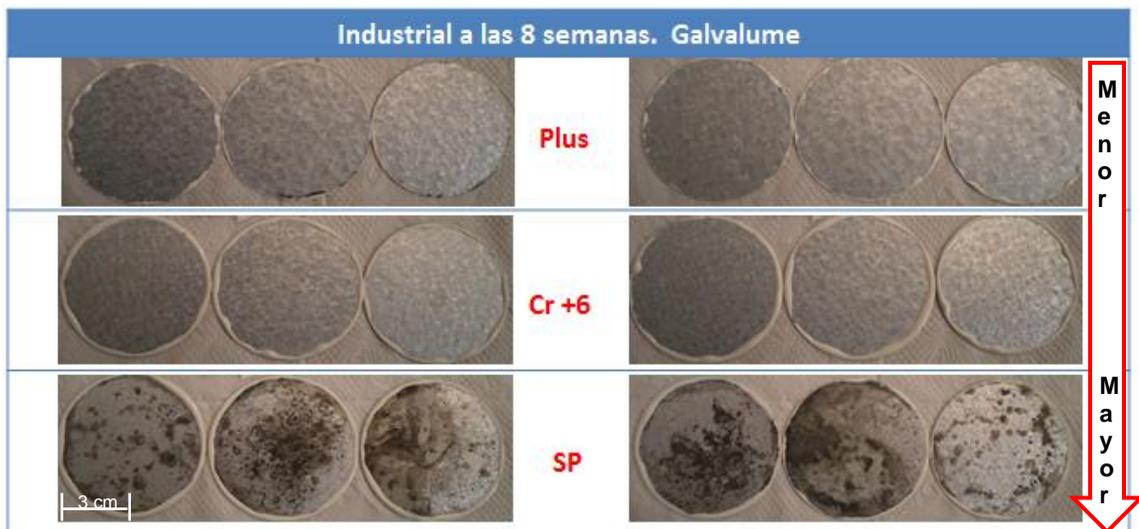


Figura 30. Acero galvalume expuesto a un ambiente industrial por 8 semanas con los diferentes inhibidores.

En la **Figura 31** , se puede observar que las muestras con inhibidor plus y cromo hexavalente no presentaron ningún daño visual, al igual que cuando fueron expuestas a los otros dos ambientes. Por el contrario, en las muestras sin inhibidor los productos de corrosión formados sobre las estas cubren un área del 80 % de total de la muestra lo cual sugiere al ambiente de lluvia normal como el menos agresivo de los dos antes mencionados.

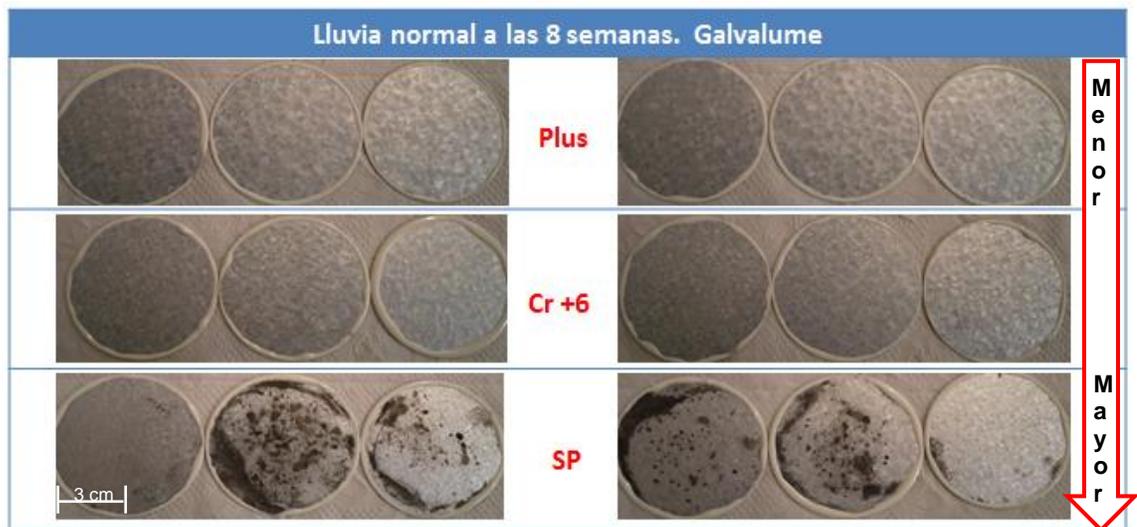


Figura 31. Acero galvalume expuesto a un ambiente de lluvia normal por 8 semanas con los diferentes inhibidores.

Tomando como consideración los porcentajes de superficie que los productos de corrosión cubren en las muestras, se procedió a realizar una clasificación del estado de degradación de las mismas la cual se presenta en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Clasificación de porcentaje de productos de corrosión.

1	0 – 10% óxido
2	10 – 25% óxido
3	25 – 50% óxido
4	50 – 100% óxido
5	Óxido Rojo

Adicionalmente, la **Figura 32** muestra un resumen del impacto de deterioro de cada ambiente. La primera columna indica el tipo de material, en la segunda columna indica la clasificación que se asignó considerando el porcentaje de óxido y en la tercera una imagen en cada ambiente.

Esta imagen permite distinguir cómo se comportan los distintos materiales en los tres ambientes, a lo largo de las ocho semanas del experimento, en el ambiente marino tenemos con clasificación 1 al galvanizado con cromo hexavalente, con clasificación 2 al libre de cromo, para el plus y cromo trivalente clasificación 4 ya que visualmente podemos notarlos iguales, y clasificación 5 para el galvanizado sin protección ya que presenta óxido rojo en la superficie.

En ambiente industrial se otorga una clasificación de 1 para el galvanizado con cromo hexavalente y libre de cromo aunque en el libre de cromo se puede observar daños pero está dentro del rango de la clasificación, para el inhibidor plus se clasificó con 2 y para el cromo trivalente y sin protección con clasificación de 4.

En ambiente de lluvia se otorga una clasificación de uno para todos excepto para el galvanizado sin protección.

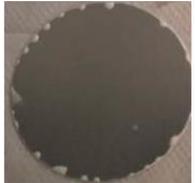
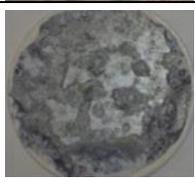
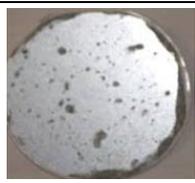
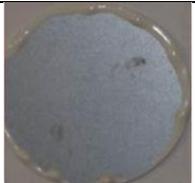
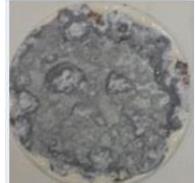
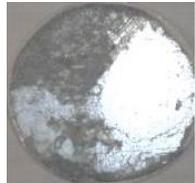
AMBIENTE	Marino		Industrial		Lluvia normal	
MATERIAL	Clasificación	Imagen	Clasificación	Imagen	Clasificación	Imagen
Cr ⁺⁶	1		1		1	
Libre de cromo	2		1		1	
Plus	4		2		1	
Cr ⁺³	4		4		1	
Sin Protección	5		4		4	

Figura 32. Clasificaciones de los aceros galvanizados en las tres condiciones ambientales.

En la **Figura 33** se puede observar como el galvalume con los inhibidores durante las ocho semanas no tuvieron cambios en el aspecto visual, solo las muestras sin protección tuvieron daños, podemos ver que tiene mayor daño en ambiente marino después en ambiente industrial y al final el de lluvia con clasificación de 3.

AMBIENTE	Marino		Industrial		Lluvia normal	
MATERIAL	Clasificación	Imagen	Clasificación	Imagen	Clasificación	Imagen
Cr ⁺⁶	1		1		1	
Plus	1		1		1	
Sin Protección	4		4		3	

Figura 33. Clasificaciones de los aceros galvalume en las tres condiciones ambientales.

4.1.2. Cinética de ganancia en peso.

En la modelación física, las muestras se pesaron cada semana con el fin de registrar variaciones en masa importantes, el experimento duró 8 semanas. A continuación se presentan los resultados de la cinética de ganancia en peso.

Los resultados de la **Figura 34** de ganancia en peso muestran que, el material con mayor ganancia en peso es decir el cual presenta un mayor grado de corrosión, fue el material sin protección el cual se representa con la línea en color azul, seguido después por las muestras de Cr +3 representada con línea roja, las muestras con inhibidor Plus, después el libre de cromo con línea verde y con la mejor resistencia a la corrosión el cromo hexavalente de color rosa.

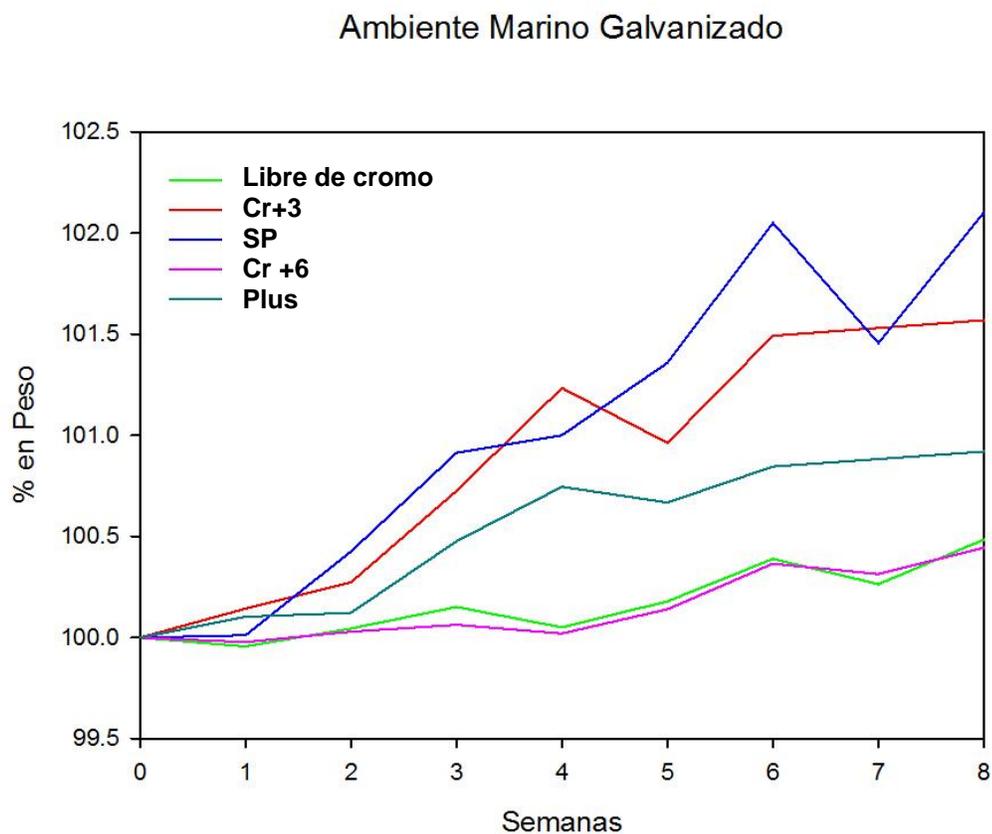


Figura 34. Gráfica de ganancia en peso de acero galvanizado en ambiente Marino.

De igual manera, las figuras **Figura 35 y 36** muestran que el material que tuvo mayor ganancia en peso, es decir una mayor corrosión en los ambiente de lluvia normal e industrial respectivamente fue, como era de esperarse, el acero galvanizado sin protección, seguido en menor grado de corrosión por los aceros con los inhibidores Cr +3, Plus, libre de cromo. Al igual que las muestras expuestas al ambiente marino, para estas dos condiciones ambientales, las muestras con el inhibidor cromo hexavalente resultaron con el menor grado de corrosión expresado mediante ganancia en peso, es decir este inhibidor es el más eficaz para proteger las muestras.

Ambiente Lluvia Galvanizado

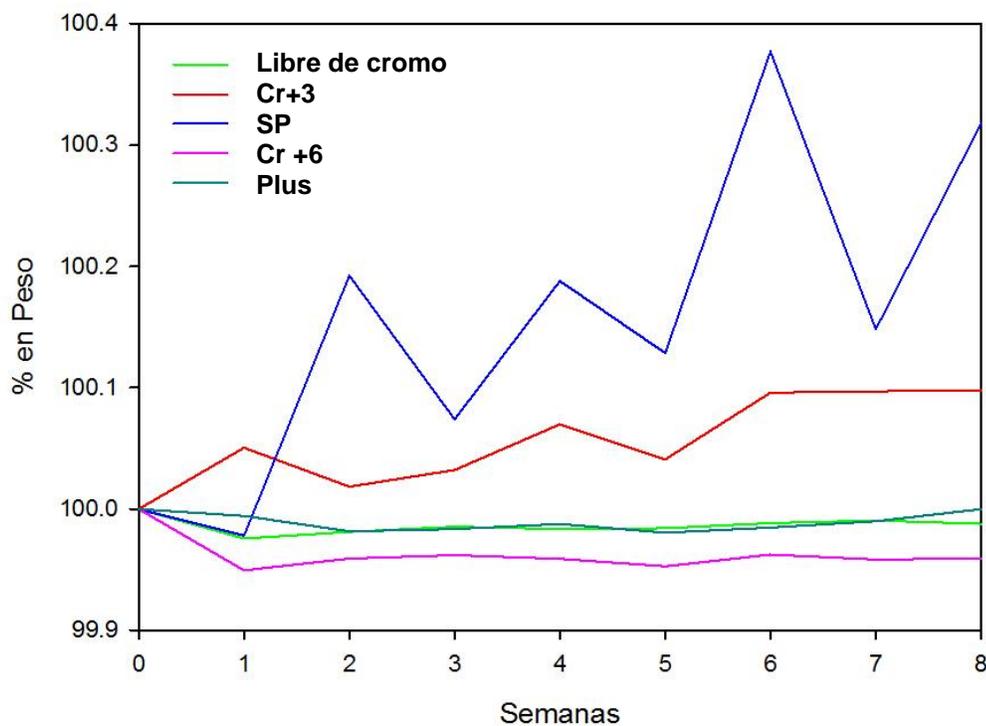


Figura 35. Gráfica de ganancia en peso de acero galvanizado en ambiente de lluvia normal.

Ambiente Industrial Galvanizado

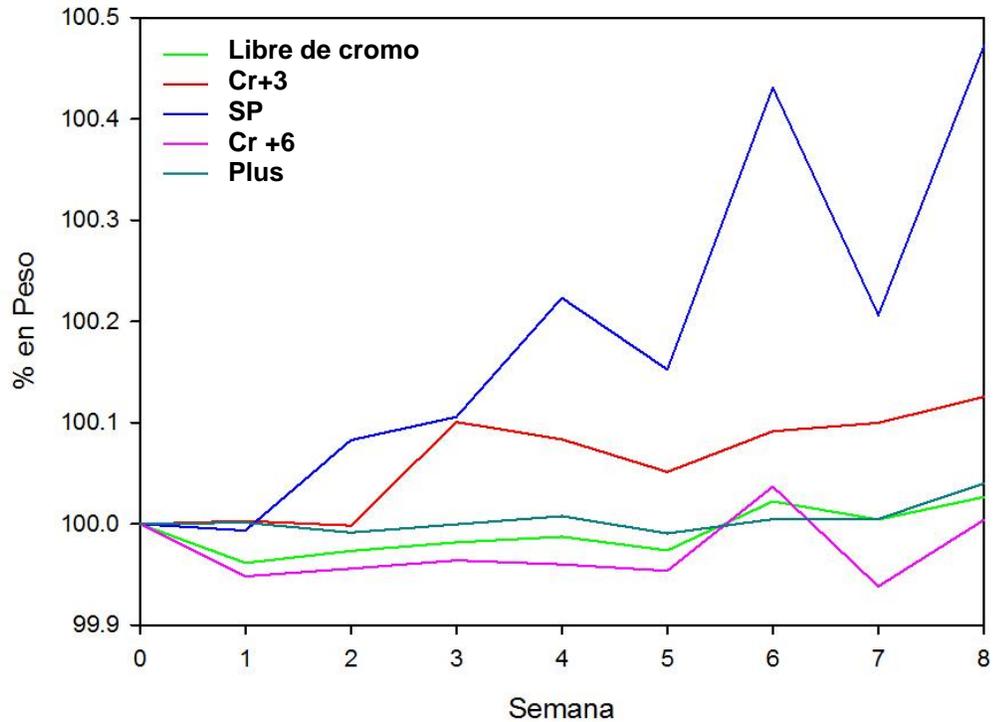


Figura 36. Gráfica de ganancia en peso de acero galvanizado en ambiente industrial.

Las **Figura 37 a la 39** muestran los resultados de ganancia en peso para el acero con recubrimiento metálico galvalume. Estos resultados muestran que, el material con mayor ganancia en peso es decir el cual presenta un mayor grado de corrosión, fue el material sin protección el cual se representa en las gráficas con la línea de color rojo, mientras que para el acero galvalume con los inhibidores plus y cromo hexavalente no tuvieron variaciones significativas en la ganancia en peso, cabe señalar que en la información visual no presentaban daños por corrosión.

Ambiente Marino Galvalume

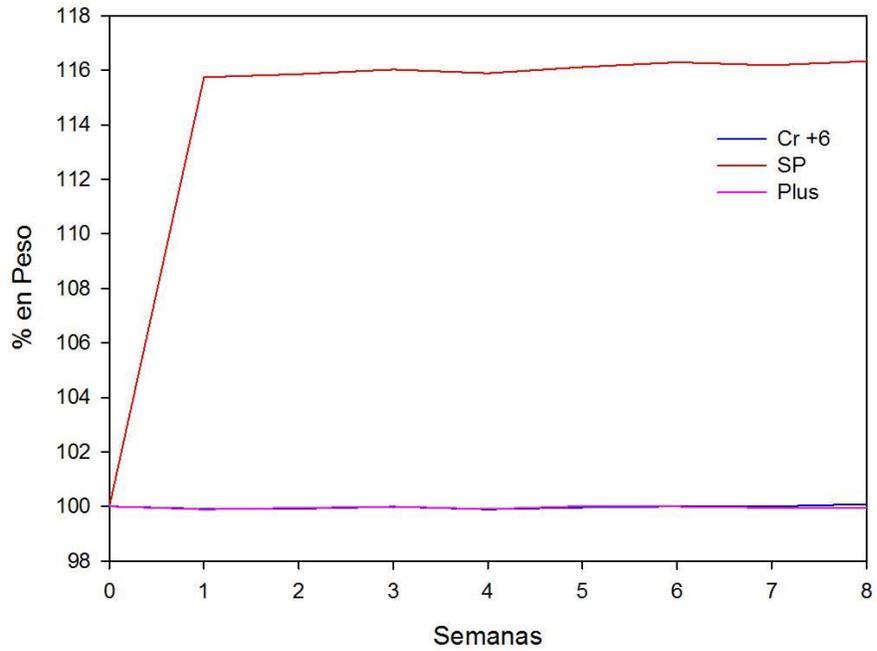


Figura 37. Gráfica de ganancia en peso de acero galvalume en ambiente marino.

Ambiente Lluvia Galvalume

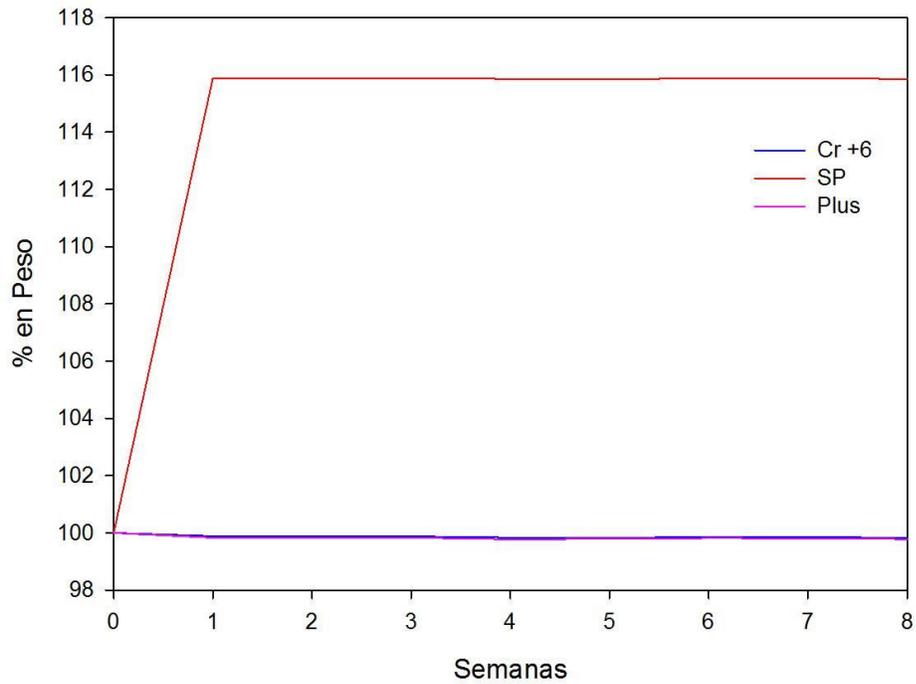


Figura 38. Gráfica de ganancia en peso de acero galvalume en ambiente de lluvia.

Ambiente Industrial Galvalume

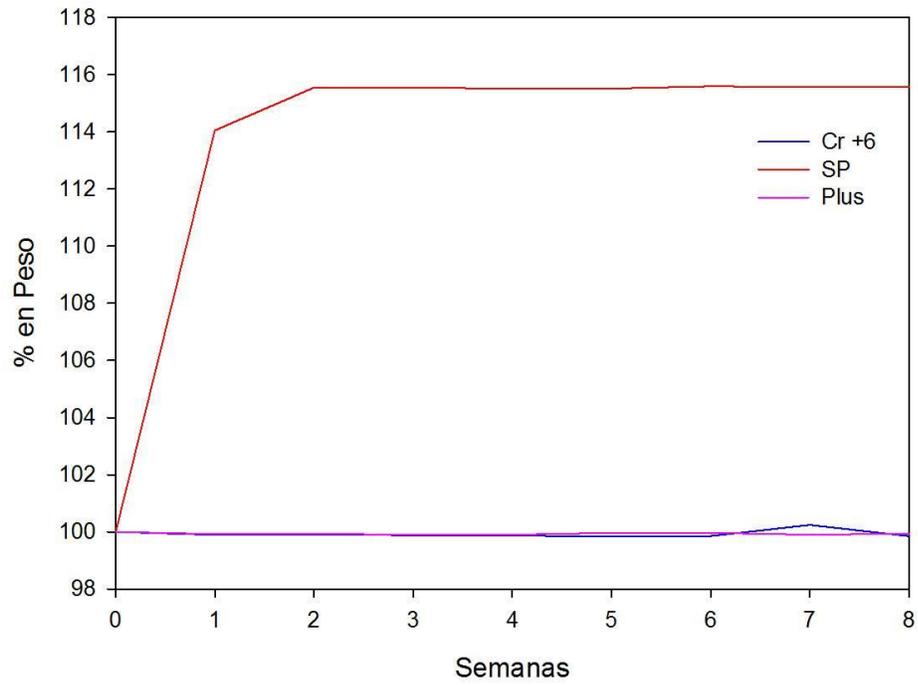


Figura 39. Gráfica de ganancia en peso de acero galvalume en ambiente industrial.

4.1.3. Velocidad de corrosión por pérdida en peso para el acero galvanizado.

La velocidad real de corrosión fue determinada siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3. Modelado físico ambiental del capítulo anterior. Los resultados de este análisis se presentan en la **Figura 40** en la cual sugieren que, como era de esperarse, el acero galvanizado sin inhibidor es el que presenta la mayor velocidad de corrosión seguido en magnitud decreciente por el acero galvanizado recubierto con el inhibidor libre de cromo y el acero con cromo hexavalente como recubrimiento anticorrosivo.

También se puede observar que en el ambiente marino es donde se presentan mayores velocidades de corrosión. La exposición de las muestras al ambiente de lluvia normal resultó con velocidades de corrosión muy bajas.

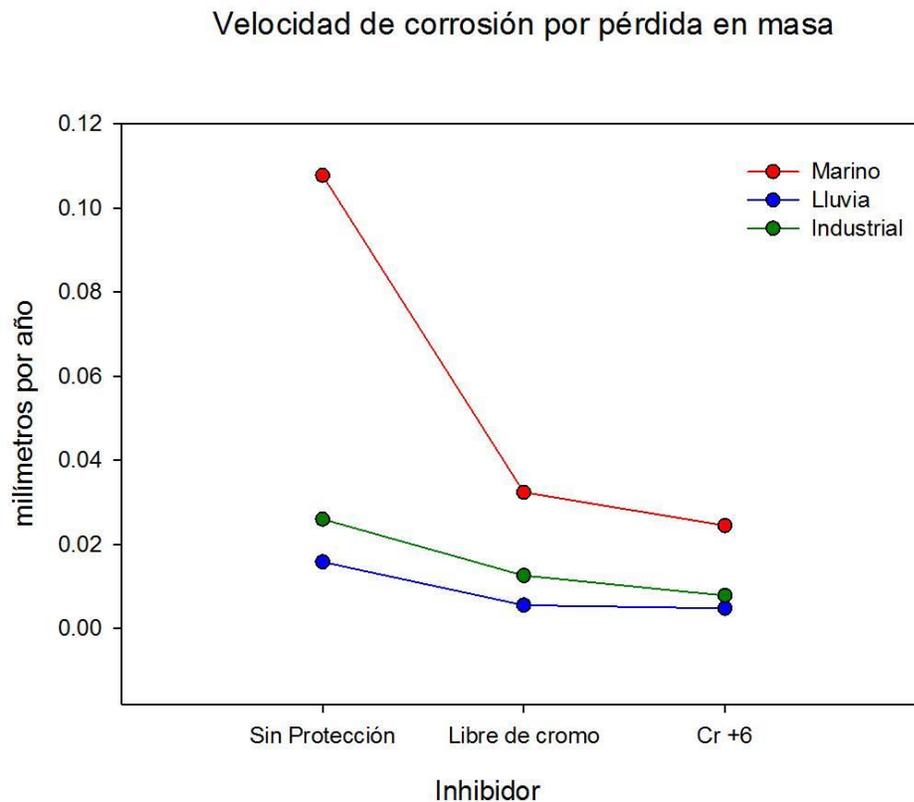


Figura 40. Gráfica de pérdida en peso en ambiente marino, industrial y lluvia normal.

4.1.4. Caracterización de material de inicio y productos de corrosión por MEB.

Las imágenes de las *Figuras 41 a la 46* muestran micrografías de electrones secundarios tomadas con el microscopio electrónico de barrido MEB, de las muestras de inicio en las cuales se observó las superficies del acero con galvanizado con los diferentes inhibidores. El cambio superficial como resultado de la aplicación de este recubrimiento no es notorio a bajas magnificaciones en el instrumento y esta tendencia se repitió para todos los materiales en analizados. El análisis de área realizado por medio de espectroscopia de difracción de electrones, permitió identificar elementos característicos de los recubrimientos, para así, comprobar que estos fueron depositados en los sustratos.

Particularmente, la *Figura 41* muestra el análisis realizado al acero galvanizado con recubrimiento cromo hexavalente. Se realizó el análisis de área para determinar los elementos presentes en la superficie en porcentaje en peso presenta a la derecha de la imagen. El elemento detectado en mayor cantidad sugiere al zinc, el cual se relaciona con el recubrimiento galvanizado. Además, de este elemento, la superficie de la muestra contiene cromo en cantidad mínima pero lo suficiente como para establecer y comprobar que este inhibidor con cromo hexavalente existe uniformemente sobre la superficie del acero. Adicionalmente se detecta la presencia del elemento oxígeno la cual puede estar relacionada con la adsorción de este elemento durante el proceso de galvanizado o bien como la formación de una capa muy delgada de óxido de zinc, la cual es una capa pasivante típica de este sistema metálico [11].

Análisis Superficial del material de inicio: Todas las imágenes se tomaron a una magnificación de 100x en superficie.

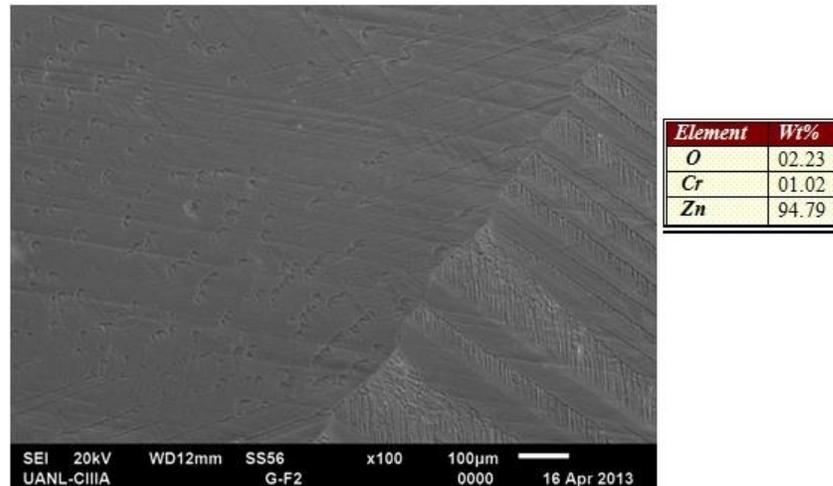


Figura 41. Micrografía de la superficie en galvanizado con inhibidor Cr^{+6} al inicio.

La **Figura 42** muestra el análisis realizado al espécimen de acero galvanizado a la cual se le aplico el recubrimiento libre de cromo. A diferencia del recubrimiento con cromo hexavalente, el análisis de elementos señala la presencia de una gran cantidad de carbono en las muestras de 57.82% en peso, además de los elementos titanio y oxígeno. La naturaleza de este inhibidor es de tipo orgánica, creado principalmente mediante la aplicación de ácidos grasos, por lo cual, el elemento carbono es representativo de este producto anticorrosivo.

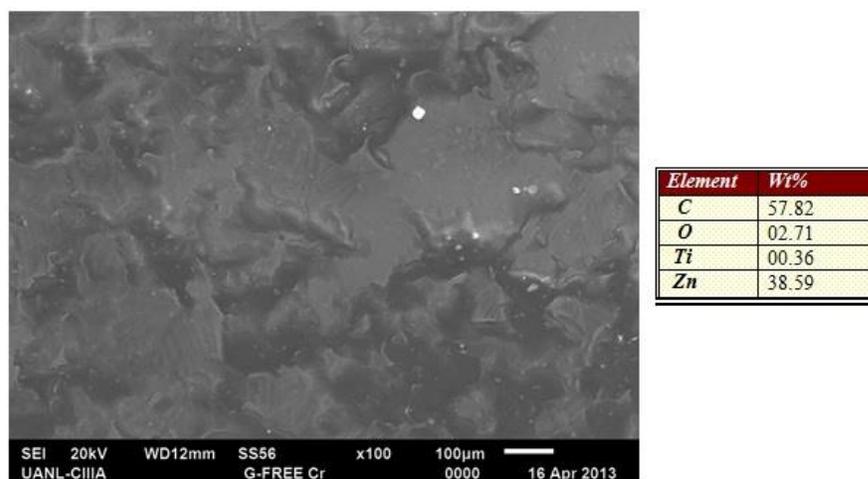


Figura 42. Micrografía de superficie en galvanizado con inhibidor libre de cromo al inicio.

La **Figura 43** muestra el análisis realizado al espécimen de acero galvanizado a la cual no se le aplicó inhibidor de corrosión. El análisis de elementos señala la presencia de una gran cantidad de zinc de 95% en peso ya que es el elemento principal del galvanizado.

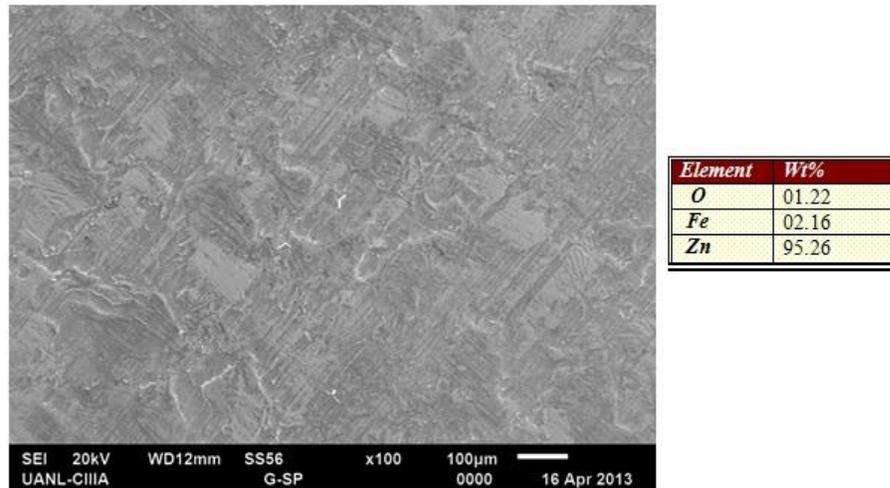


Figura 43. Micrografía de superficie en galvanizado sin inhibidor (SP) al inicio.

A diferencia de las muestras de acero galvanizado, los aceros recubiertos con galvalume detectan la presencia de aluminio, el cual es un elemento característico en la metalurgia de estos recubrimientos. De manera similar que los aceros galvanizados, los aceros recubiertos con los productos cromo hexavalente en la **Figura 44**, muestra los elementos característicos de este recubrimiento.

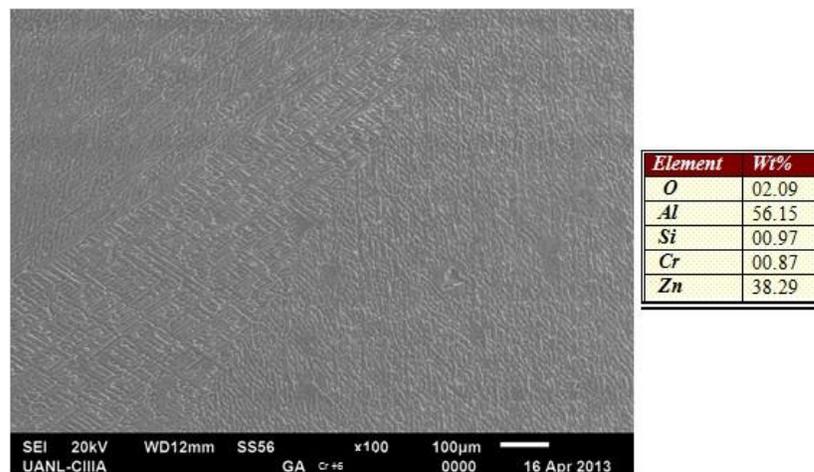


Figura 44. Micrografía de superficie en galvalume con inhibidor Cr^{+6} al inicio.

La **Figura 45** muestra el análisis realizado al espécimen de galvalume con inhibidor plus el cual es orgánico y contiene cromo por lo cual en el microanálisis se observa mayor porcentaje en peso de carbono de 40.02% en peso y un 0.33% en peso de cromo.

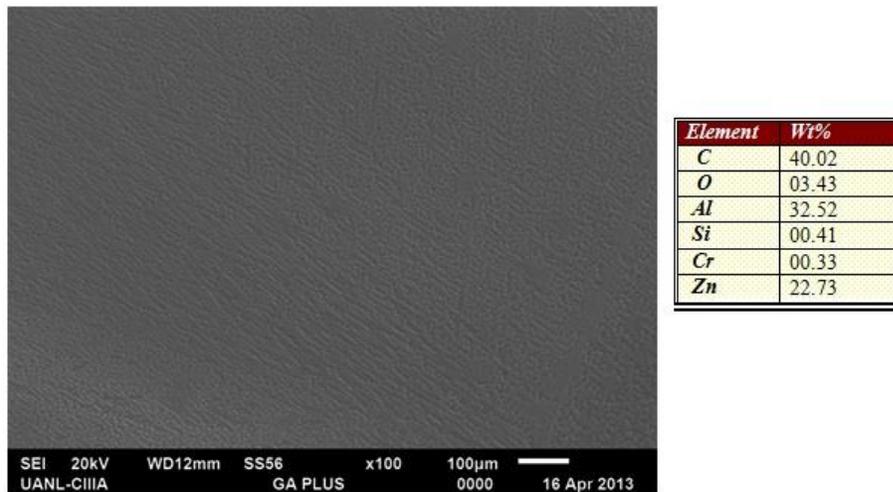


Figura 45. Micrografía de superficie en galvalume con inhibidor Plus al inicio.

El espécimen de galvalume sin inhibidor se muestra en la **Figura 46** en donde en el microanálisis señala la presencia de zinc, aluminio y silicio típicos de este recubrimiento.

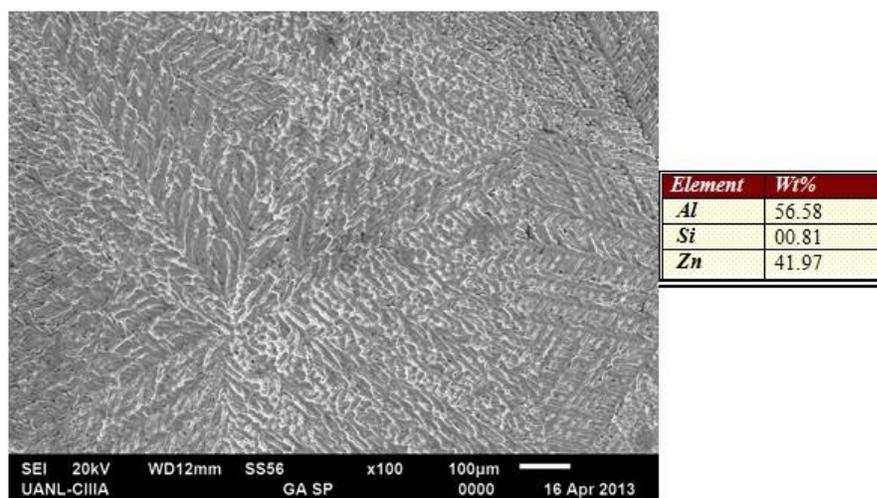


Figura 46. Micrografía de superficie en galvalume sin inhibidor (SP) al inicio.

Análisis de las secciones transversales del material de inicio: Todos los mapeos se realizan a la magnificación de la sección transversal del inciso *a*). En la *Figura 47* se muestra la sección transversal de la muestra galvanizada con inhibidor cromo hexavalente. En *a*) se puede ver los dos extremos del galvanizado y un microanálisis en el sustrato donde está presente el Fe, en el intermetálico y sobre el galvanizado el elemento con mayor cantidad es el Zn. En *b*) se muestra un mapeo donde se distingue la zona del galvanizado y el sustrato.

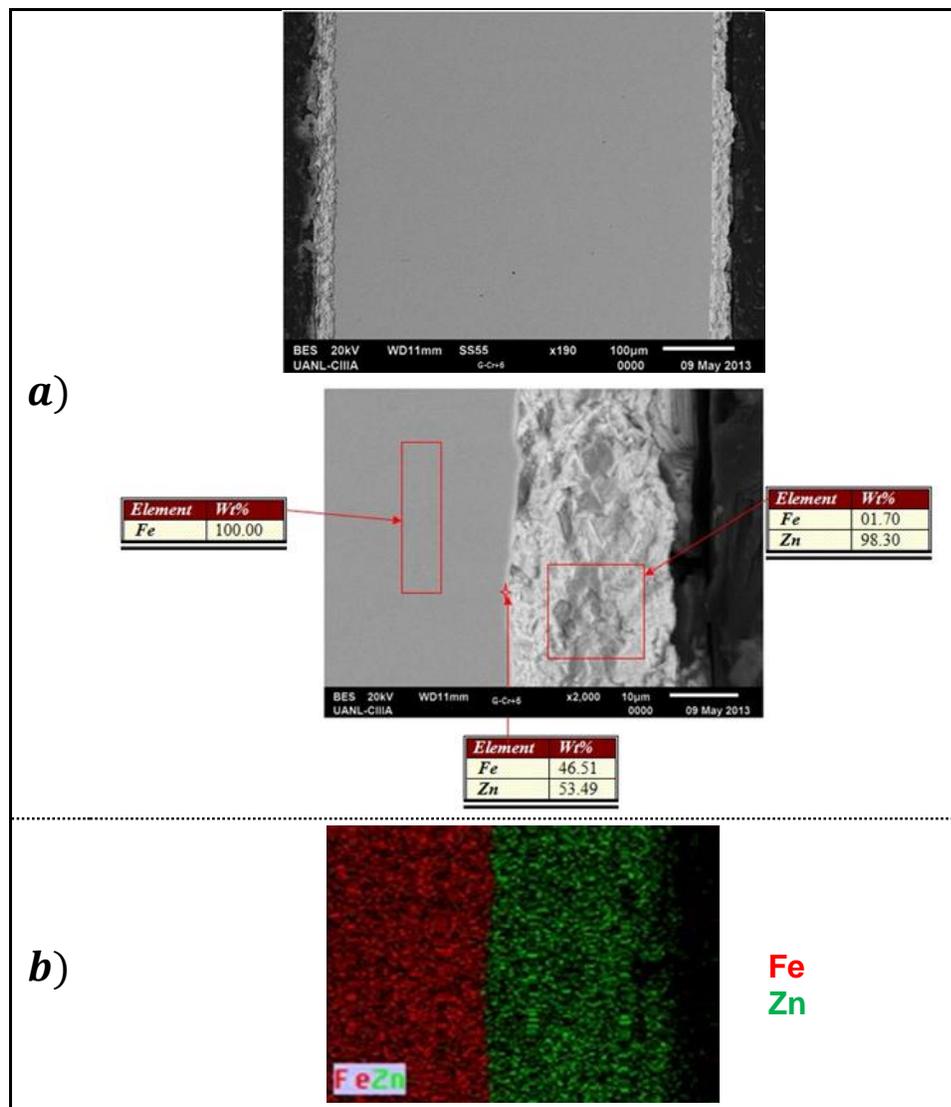


Figura 47. Micrografía de sección transversal en galvanizado con Cr^{+6} al inicio. *a*) sección transversal, *b*) Mapeo de rayos X.

La **Figura 48** presenta una micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal de la muestra de galvanizado con inhibidor libre de cromo. En el **a)** se observa el recubrimiento de galvanizado así como los resultados del porcentaje en peso de los elementos característicos de cada zona. Adicionalmente, el **b)** presenta el mapeo de elementos que permite distinguir entre las zonas del sustrato y galvanizado.

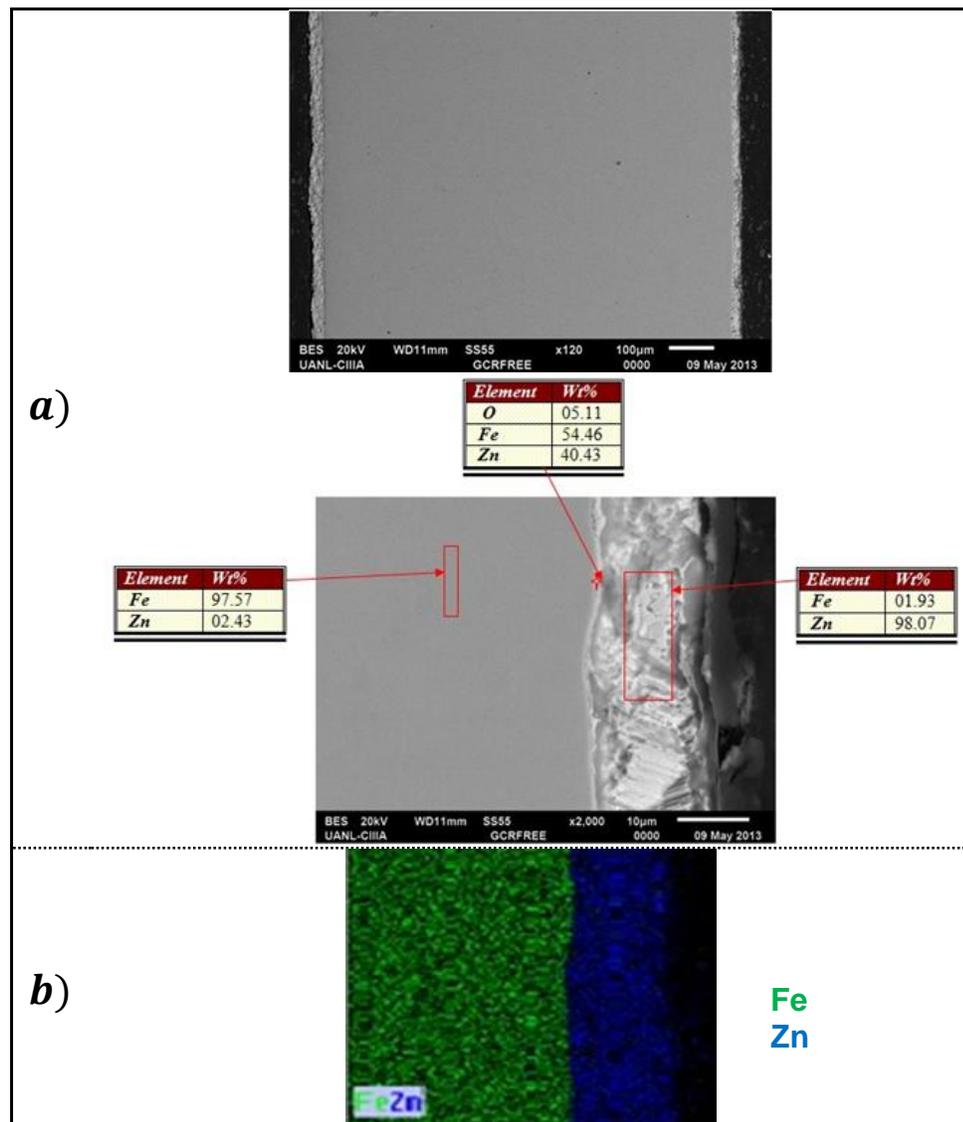


Figura 48. Micrografía de sección transversal en galvanizado con libre de cromo al inicio. a) Sección transversal, b) Mapeo de rayos X.

En el *a)* de la *Figura 49* se aprecia la sección transversal completa y a mayor definición se realizó un microanálisis donde el sustrato señala la presencia de Fe, en el galvanizado el elemento en mayor porcentaje es zinc, en el *b)*, se muestra el mapeo donde se aprecia el recubrimiento metálico.

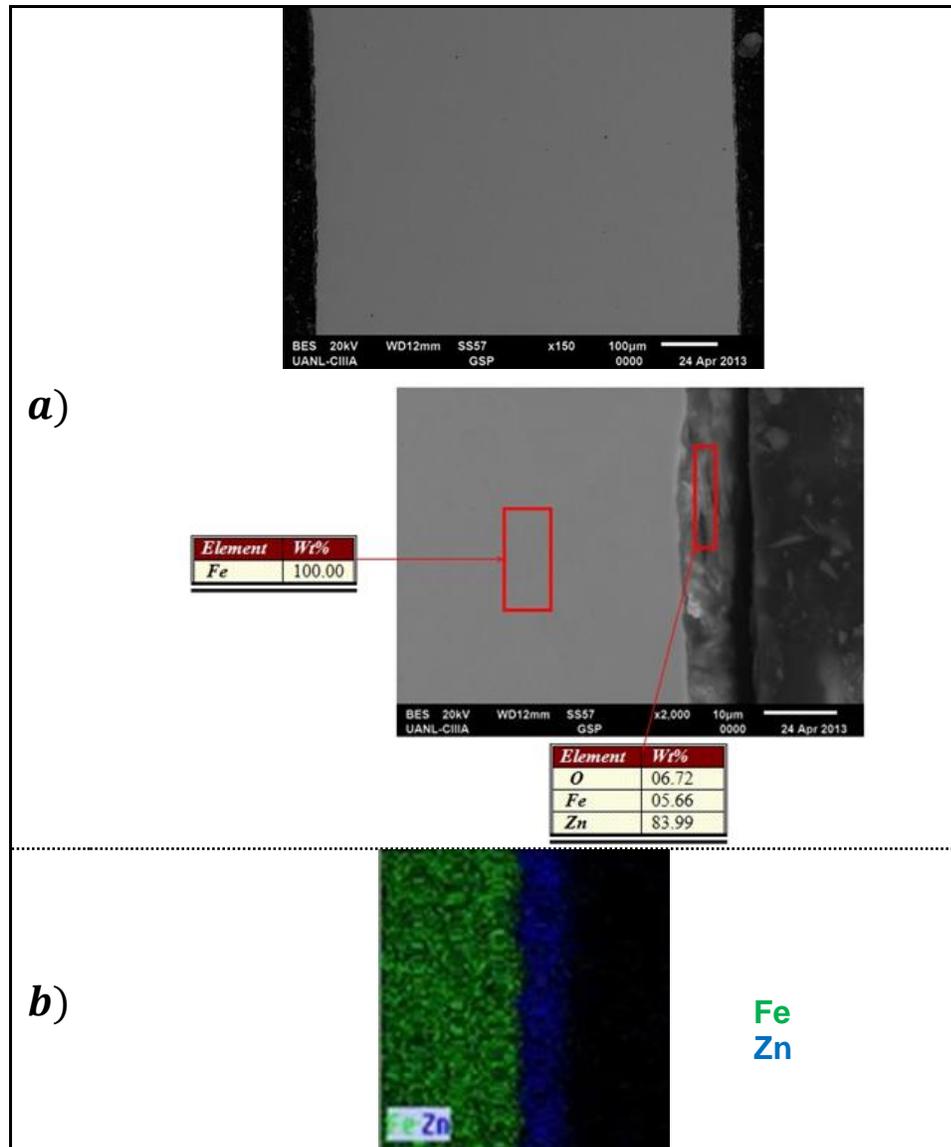


Figura 49. Micrografía de sección transversal en galvanizado sin inhibidor al inicio. *a)* Sección transversal, *b)* Mapeo de rayos X.

La **Figura 50** muestra el galvalume con inhibidor cromo hexavalente en sección transversal en el **a)** se observa el recubrimiento metálico uniforme y un microanálisis en el sustrato y galvalume el cual contiene aluminio, zinc y silicio típicos de este recubrimiento. Las diferentes tonalidades en la zona del galvalume indican diferentes fases, la zona más oscura representa islas ricas en zinc y silicio, mientras en lo más claro existe mayor cantidad de aluminio. **[8,9]**

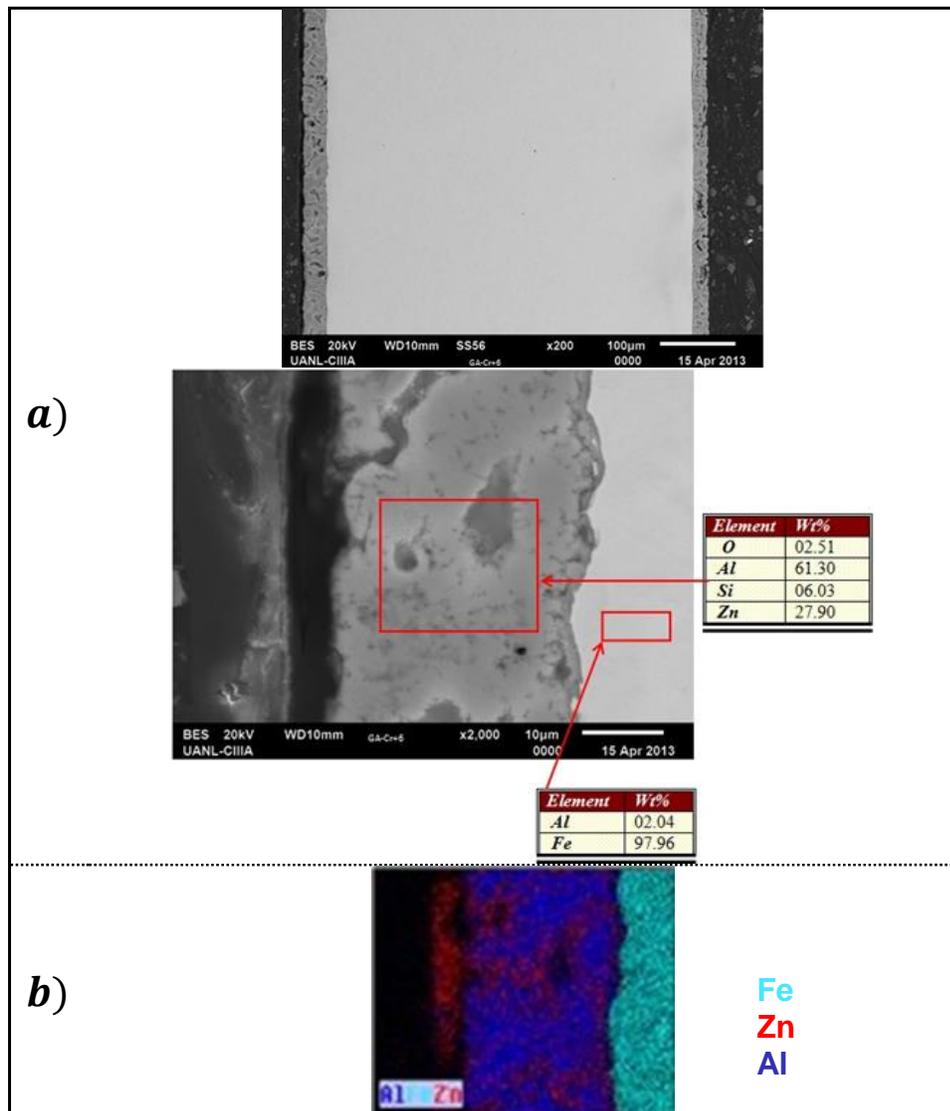


Figura 50. Micrografía de sección transversal en galvalume con cromo hexavalente al inicio. **a)** Sección transversal, **b)** Mapeo de rayos X.

La **Figura 51** muestra el galvalume con inhibidor plus en sección transversal en él **a)** se puede observar el recubrimiento metálico y un microanálisis en el intermetálico que se forma entre el galvalume y el sustrato el cual contiene aluminio, zinc, silicio, fe. El **b)** muestra el mapeo de elementos donde se aprecia el recubrimiento galvalume.

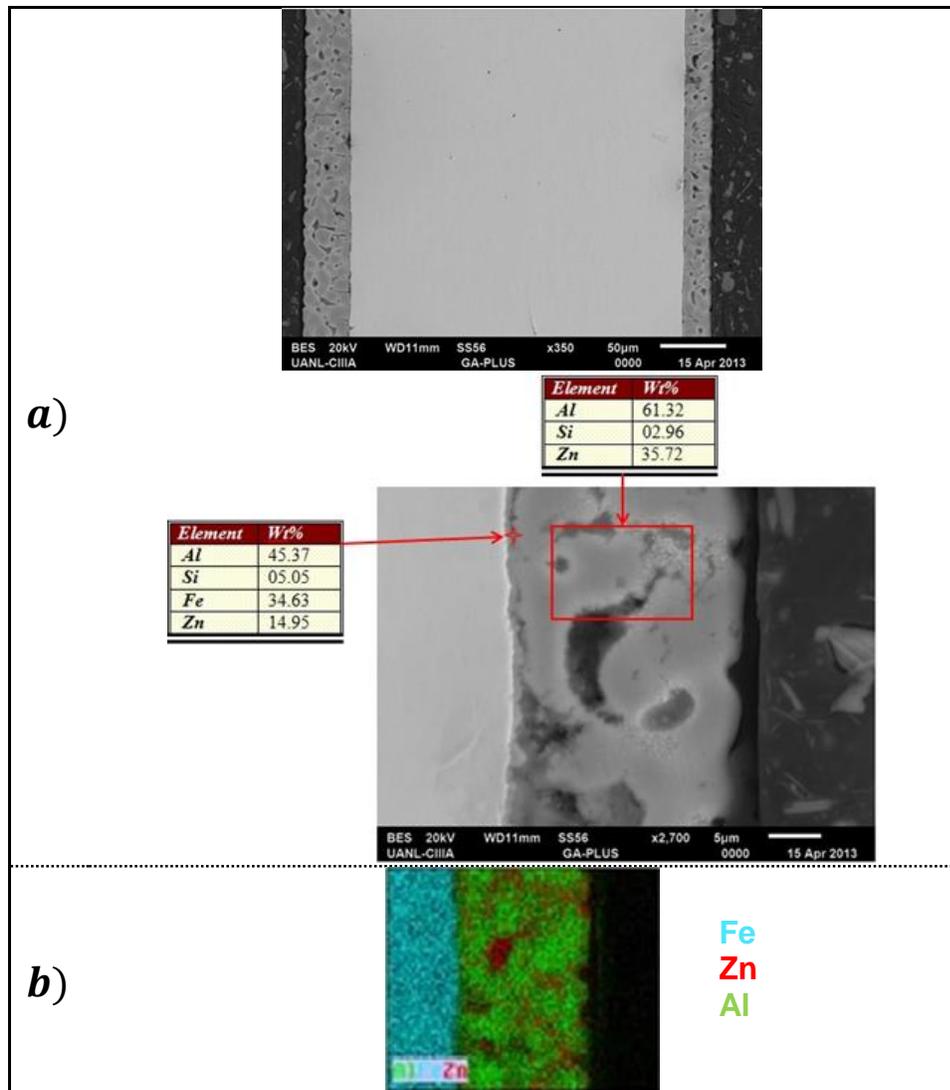


Figura 51. Micrografía de sección transversal en galvalume con plus al inicio. a) Sección transversal, b) Mapeo de rayos X.

La **Figura 52** muestra la sección transversal del espécimen de acero galvanizado sin inhibidor en el **a)** se realizó un microanálisis en el sustrato y galvanizado donde también se aprecia que el recubrimiento metálico es uniforme y tiene buena calidad. En microanálisis realizado en el sustrato señala que el elemento principal es Fe, mientras que los elementos principales del recubrimiento son el Al, Zn. El mapeo mostrado en el **b)** señala estos elementos.

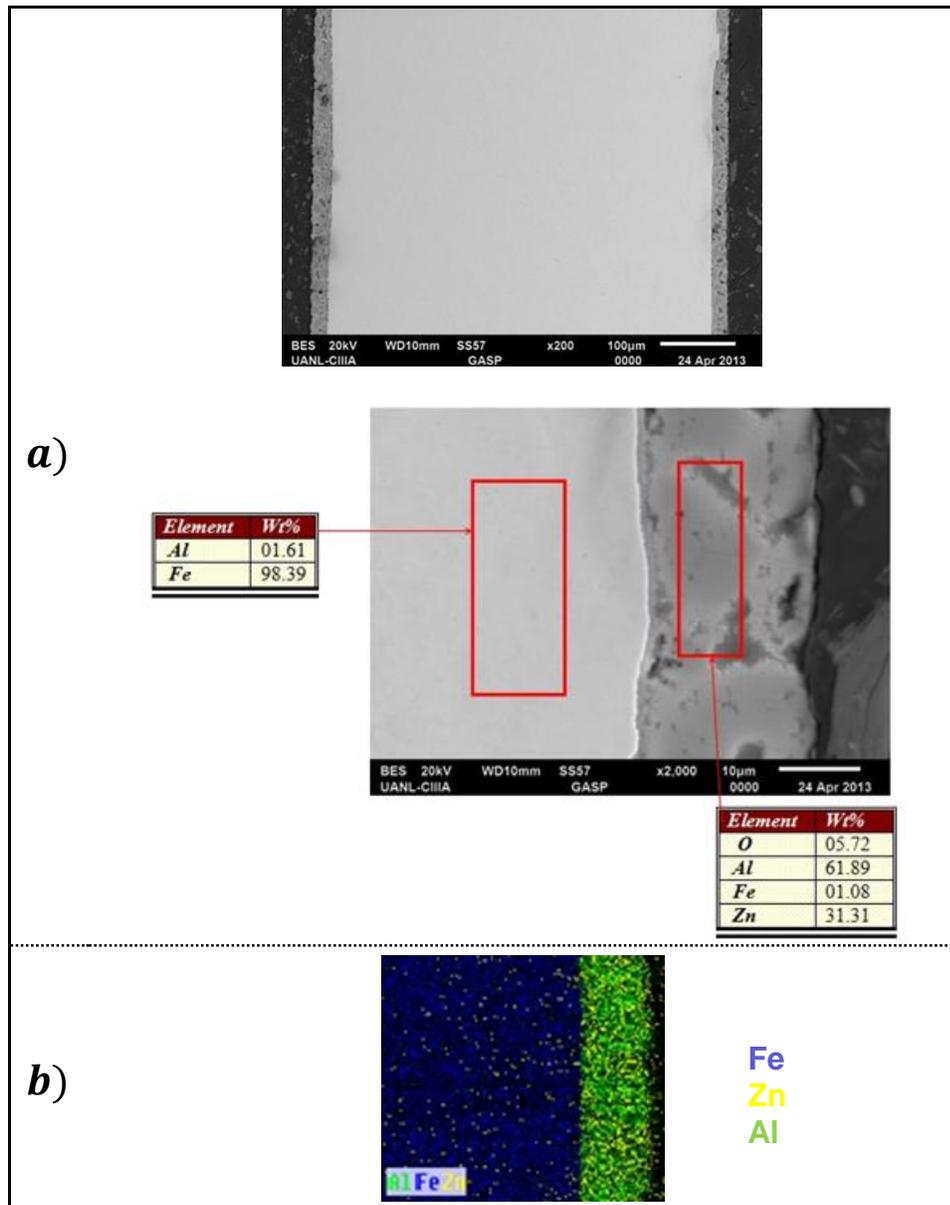


Figura 52. Micrografía de sección transversal en galvanizado sin inhibidor (SP) al inicio. a) Sección transversal, b) Mapeo de rayos X.

Análisis superficial del material a las 8 semanas: El análisis superficial de las muestras de los aceros recubiertos con los diferentes inhibidores de corrosión después de 8 semanas de exposición a los tres ambientes se presentan en esta sección.

Particularmente, la *Figura 53* muestra imágenes de MEB y análisis EDS tomados de la superficie del acero galvanizado recubierto con el inhibidor cromo hexavalente expuesto al ambiente marino. El *a)* muestra los porcentajes en peso de los elementos que están presentes en zonas características formadas en las muestras después de este período de tiempo. Es importante mencionar que la zona más oscura contiene elementos que sugiere la presencia de los productos de corrosión ZnO y $ZnCl_2$, los cuales se esperarían debido al alto contenido de cloro en este ambiente. Además, el análisis de elementos realizado en las zonas más clara detecta al elemento cromo lo cual indica que el inhibidor permanece presente sobre la superficie de las muestras aún después de este tiempo. La figura 53 *b)*, muestra la morfología de los productos de corrosión formados los cuales se presentaron sobre las muestras con una estructura similar a plaquetas [80] y que son características de óxidos metálicos.

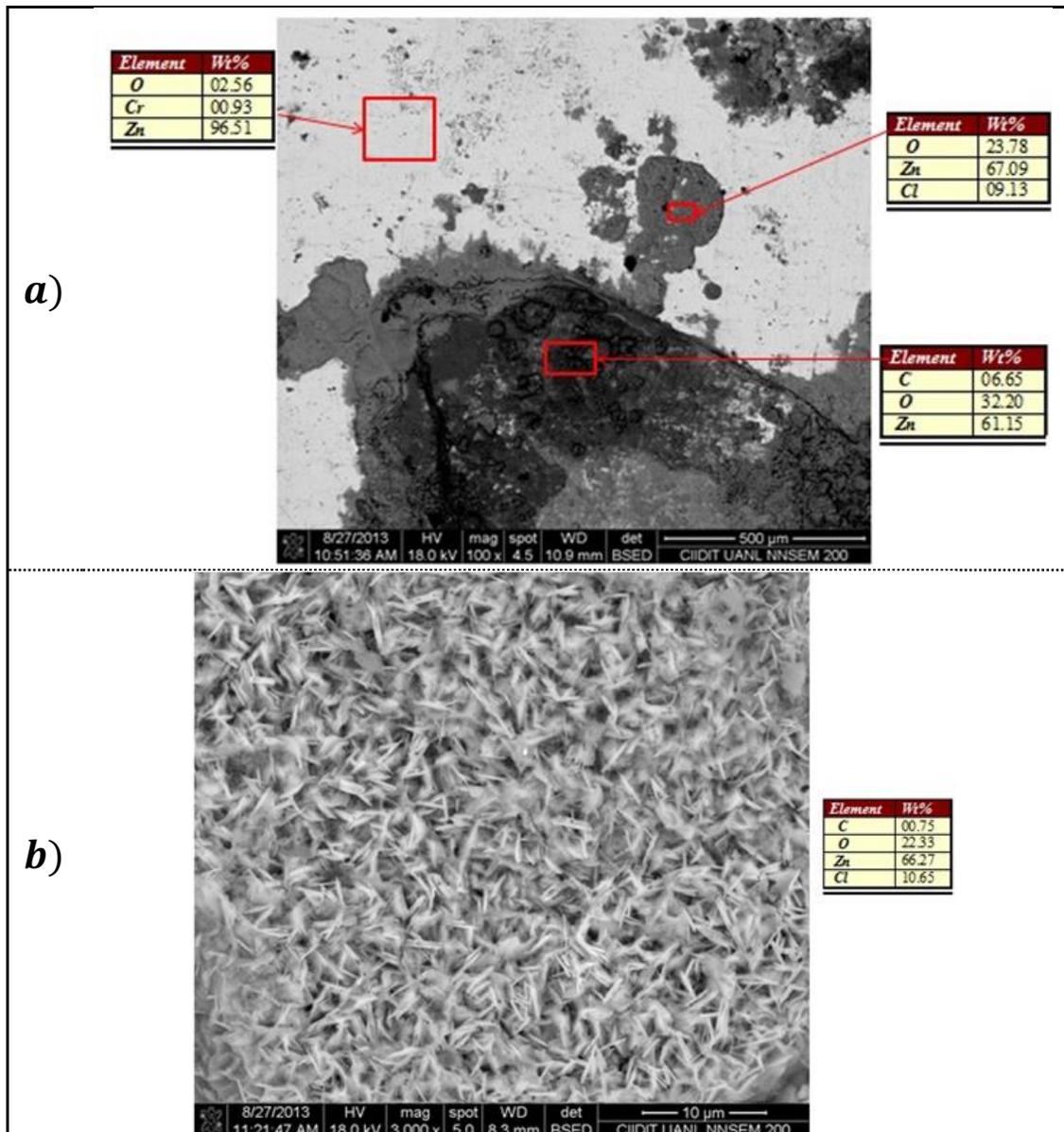


Figura 53. Micrografía de superficie en galvanizado con inhibidor Cr^{+6} a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 54** muestra el análisis realizado en el MEB a las muestras de acero galvanizado recubiertas con el inhibidor libre de cromo. Las imagen 54 **a)** muestra zonas que presentan corrosión abundante y zonas donde no lo hay. Las zonas donde no hay productos de corrosión se muestran en la imagen en un tono más oscuro y a través del microanálisis realizado en estas regiones, se puede comprobar que el inhibidor orgánico permanece presente sobre la

muestra después de este tiempo de exposición, esto, basado en la cantidad considerable de carbono de 59.32% en peso que se detecta en estas zonas. Por el contrario, en las zonas donde si hay producto de corrosión, se detectan cantidades importantes de los elementos cloro y oxígeno. El mapeo de elementos que se presenta en la figura 54 *b* permite distinguir los elementos característicos de cada zona donde la escala de color en rojo indica al elemento carbono, el oxígeno y cloro están concentrados en la zona de los productos de corrosión. Las figuras 54 *c* y *d* muestran las morfologías de los productos de corrosión ZnO y ZnCl₂ los cuales se presentan en forma de hojuelas y cristales respectivamente.

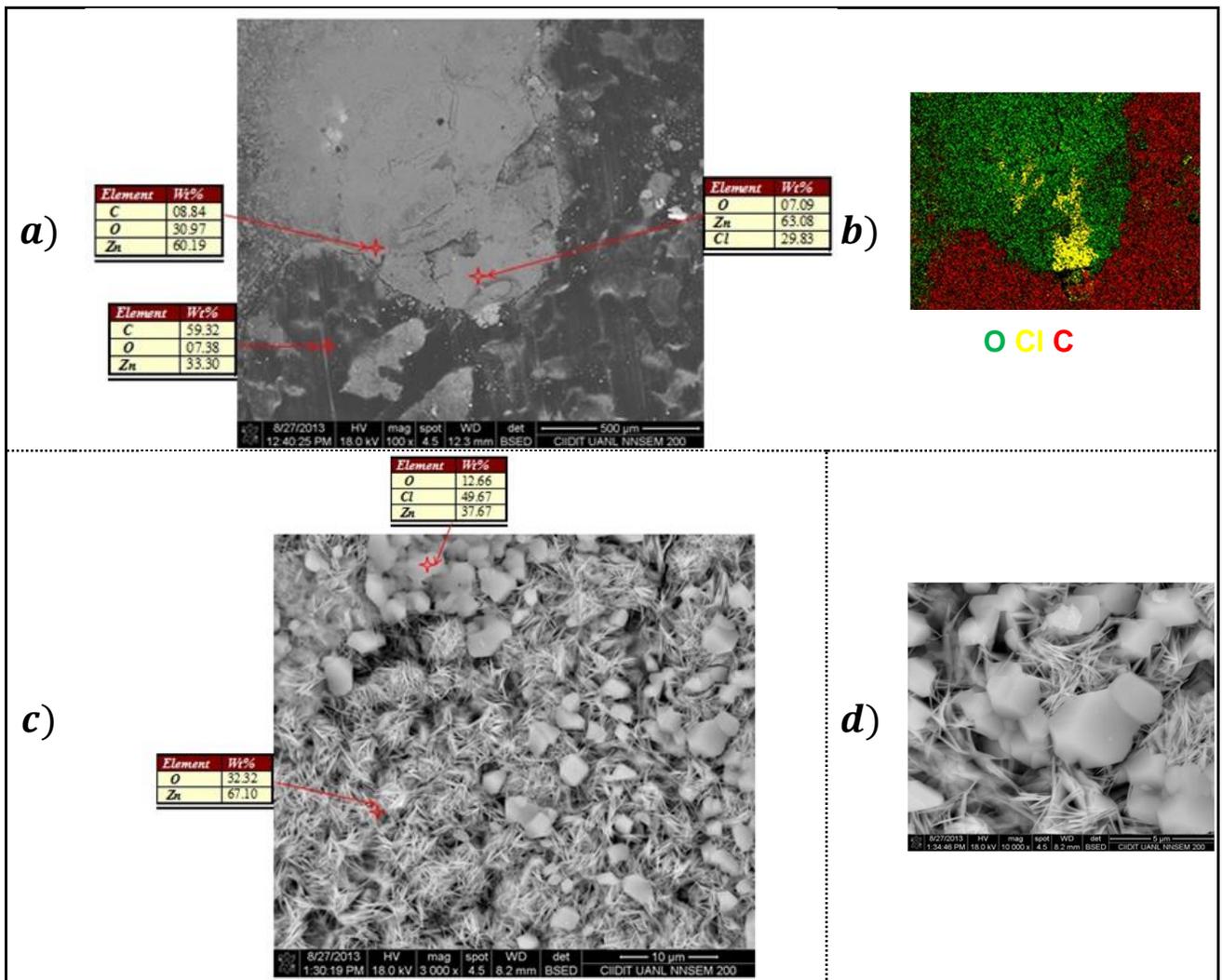


Figura 54. Micrografía de superficie en galvanizado con inhibidor libre de cromo a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 55** muestra en el **a)**, la superficie del galvanizado con inhibidor plus en donde se realizó un microanálisis, resultando como elementos principales el zinc, cloro y oxígeno. En el **b) y c)**, se observa la morfología de hojuelas de los óxidos de zinc, el **d)**, muestra otro tipo de morfología en donde en esta zona está presente en su mayoría el zinc.

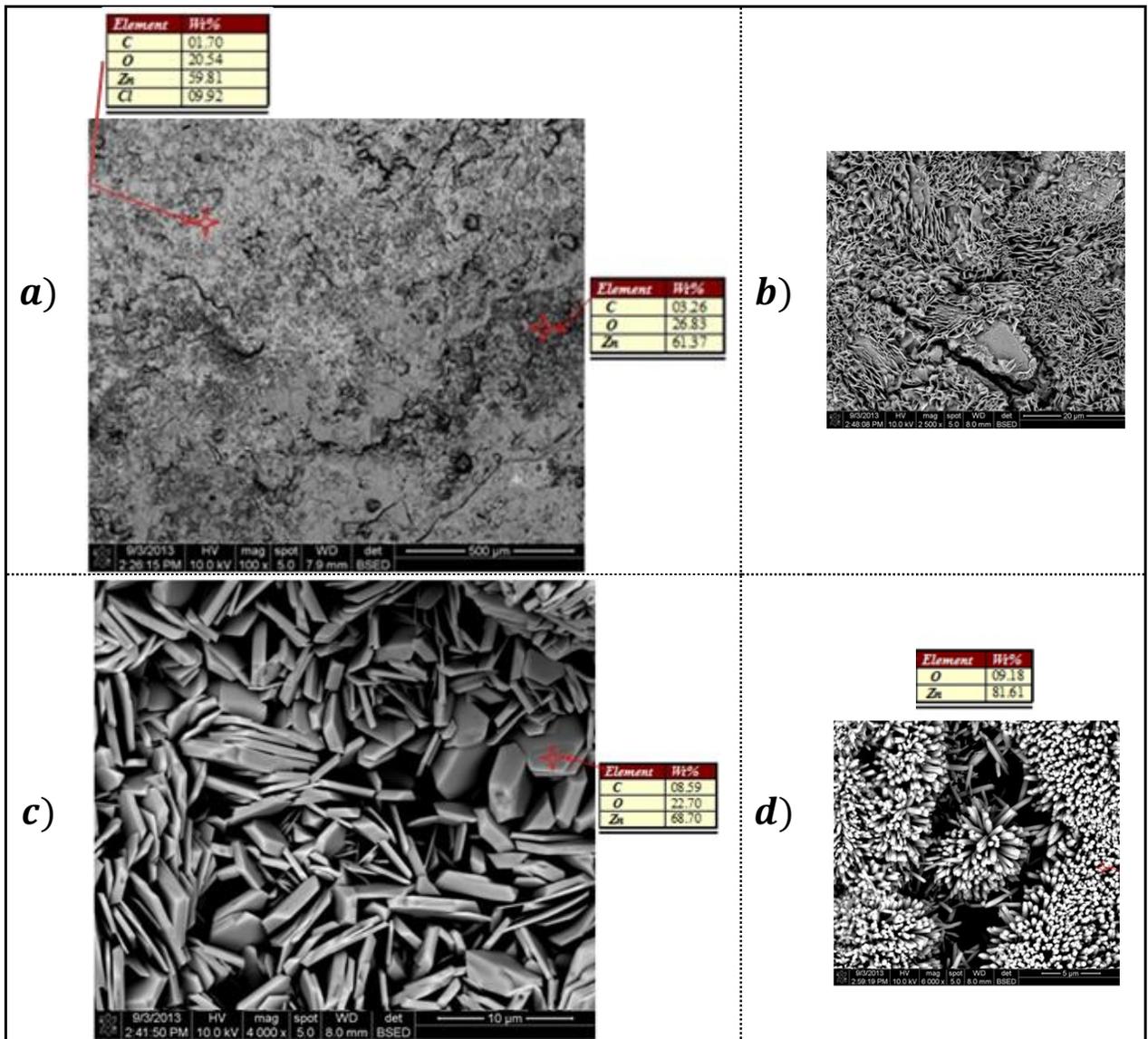


Figura 55. Micrografía de superficie en galvanizado con inhibidor Plus a las 8 semanas en ambiente marino.

La muestra de galvanizado con inhibidor cromo trivalente se muestra en la **Figura 56** en donde en el **a)**, se realizó un microanálisis en diferentes zonas encontrando en dos de ellas presencia de hierro (Fe), en el **b)** y **c)**, se realizó un microanálisis a mayor magnificación para ver las dos morfologías, en el **b)**, señala la presencia de hierro (Fe) y su morfología es diferente a las hojuelas que se ven cuando tenemos óxidos de zinc como se muestra en el **c)**.

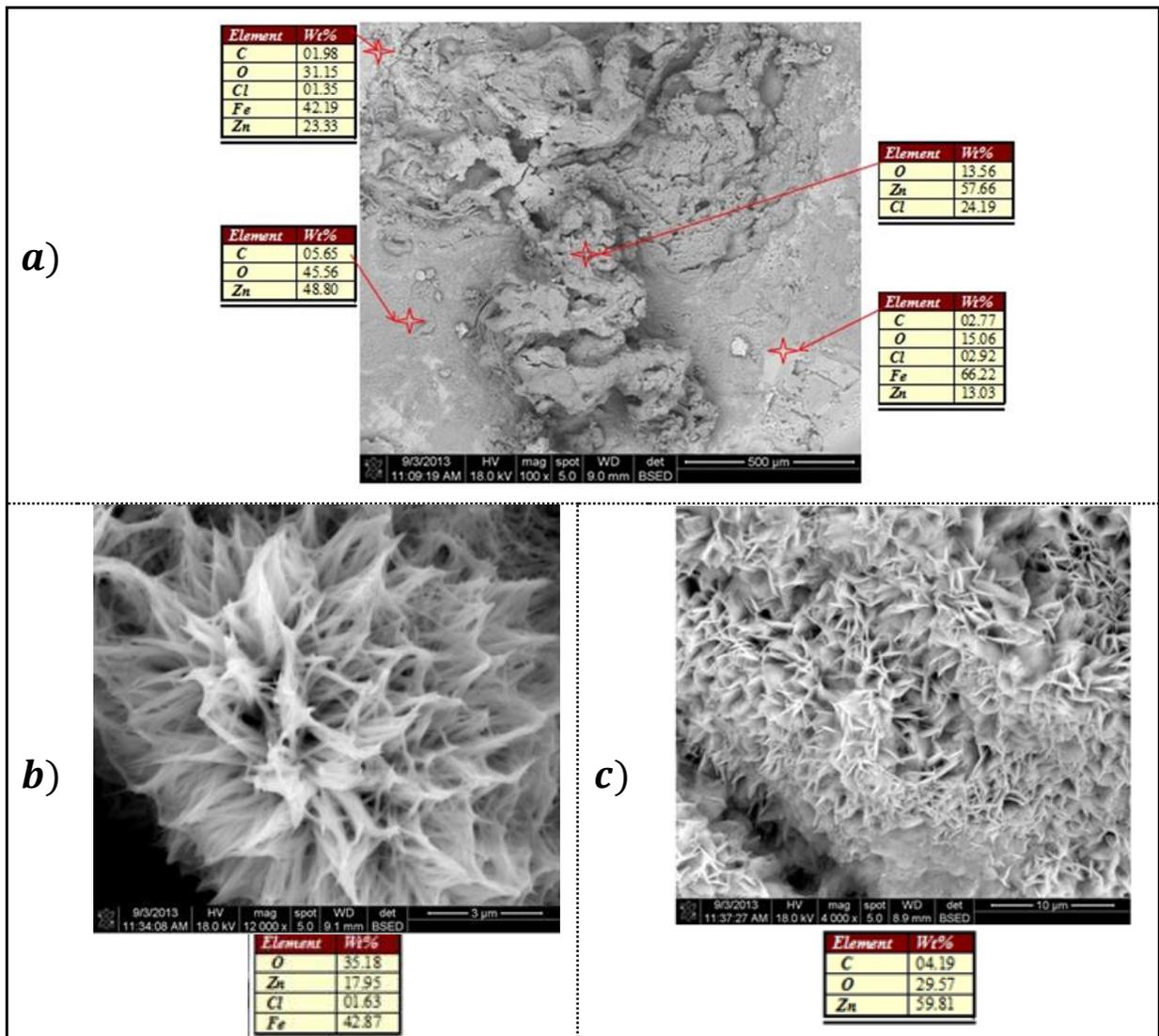


Figura 56. Micrografía de superficie en galvanizado con inhibidor Cr^{+3} a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 57** muestra la superficie del galvanizado sin inhibidor, en el **a)**, se observa en el microanálisis que el porcentaje de Fe es muy alto en la zona más oscura es importante destacar que después de 8 semanas de exposición a este ambiente en la inspección visual de estas muestras revelaron la presencia de óxido rojo el cual indica la formación de Fe_2O_3 o herrumbre [11] En la figura **57 b** se observan los óxidos de hierro y zinc a mayor magnificación.

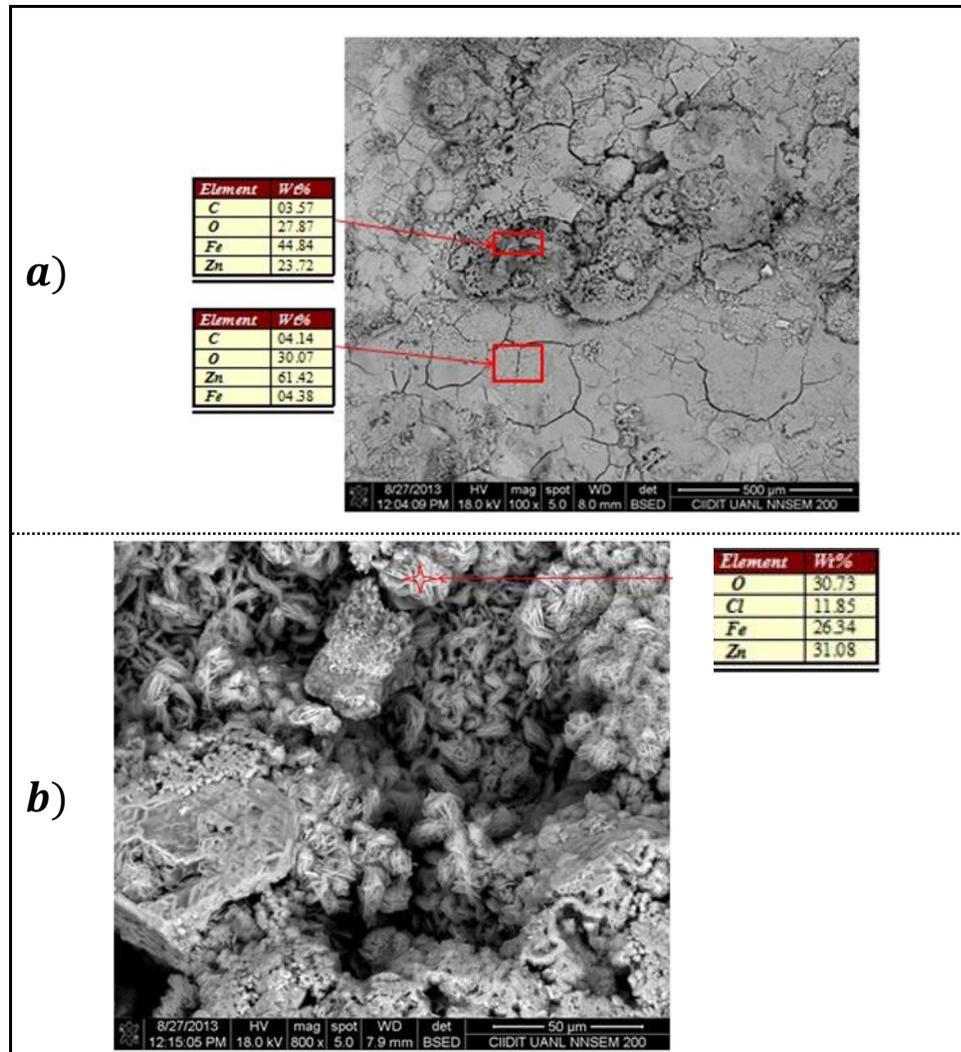


Figura 57. Micrografía de superficie en galvanizado sin inhibidor (SP) a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 58** muestra la superficie del acero galvanume con inhibidor cromo hexavalente, el microanálisis señala la presencia de cromo en la superficie lo que indica que el inhibidor de corrosión sigue presente, al igual que los elementos característicos de este recubrimiento. El modelo físico revela que las muestras de acero galvanume con inhibidor cromo hexavalente no tienen daño visual a las ocho semanas de exponerse en ambiente marino.

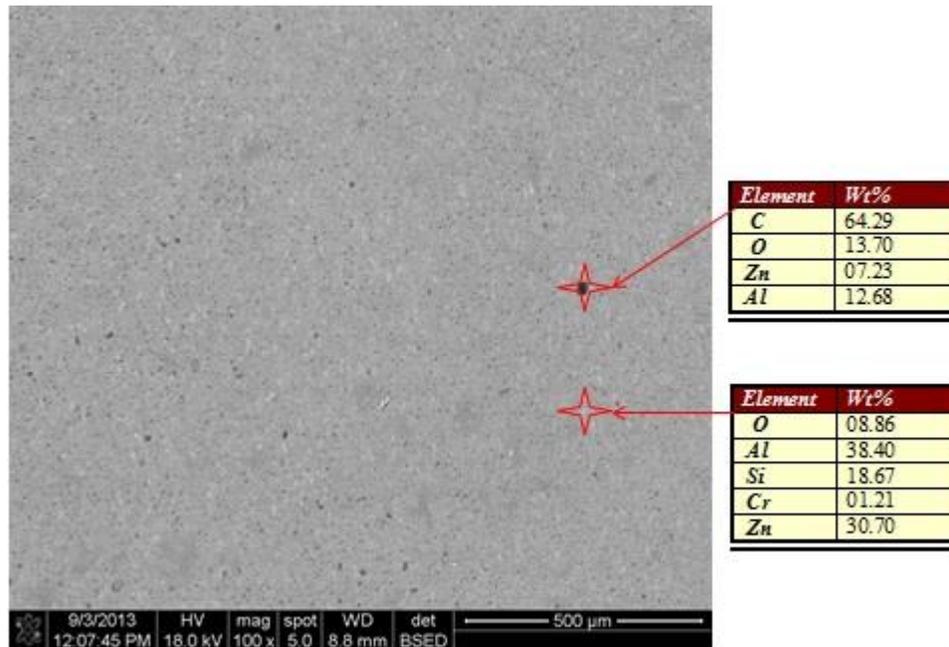


Figura 58. Micrografía de superficie en galvanume con inhibidor Cr^{+6} a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 59** muestra el espécimen de acero galvalume con inhibidor plus después de ocho semanas de exposición en ambiente marino, en el área del microanálisis se observan dos zonas, en la zona más clara está presente el elemento de cloro con 44.46% en peso, sobre esta se tomó otra micrografía a mayor detalle para observar los cristales de cloruros. En la zona donde no tenemos producto de corrosión está presente una cantidad mayor de carbono de 42.32% en peso lo cual nos indica la presencia del inhibidor orgánico está presente en la superficie del material.

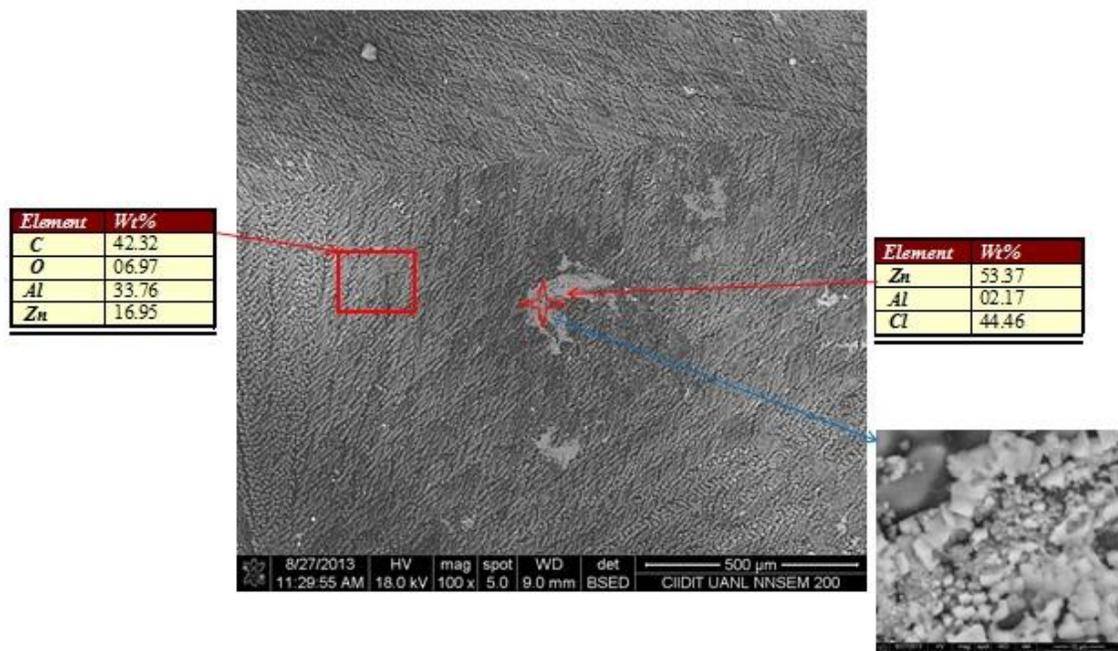


Figura 59. Micrografía de superficie en galvalume con inhibidor Plus a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 60** muestra el espécimen de acero galvalume sin inhibidor a las ocho semanas de exposición en ambiente marino, el **a)** muestra el microanálisis en donde hay presencia de los elementos aluminio y zinc típicos de este recubrimiento, también la presencia de cloro y oxígeno formando productos de corrosión. El **b)** muestra la morfología de los cristales en donde la presencia mayor es del elemento cloro y en la morfología de hojuelas los elementos principales son el zinc y oxígeno.

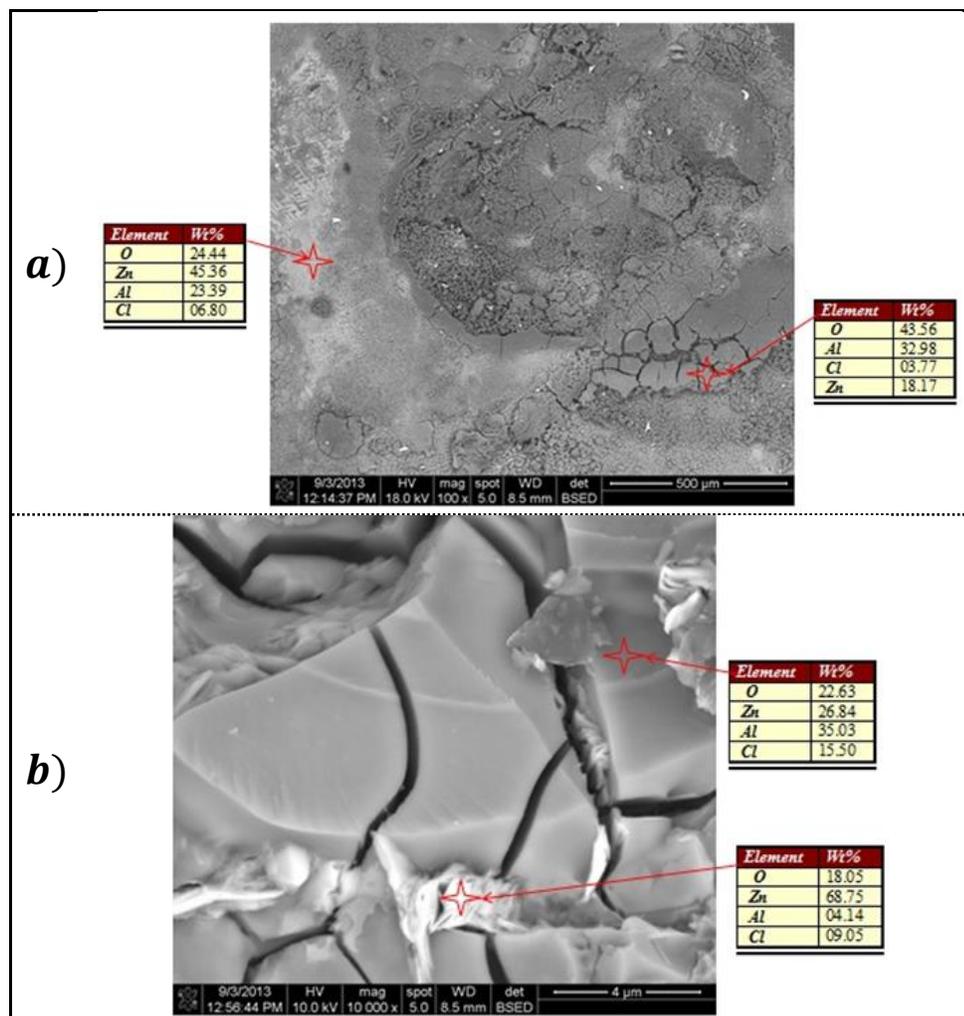


Figura 60. Micrografía de superficie en galvalume sin inhibidor (SP) a las 8 semanas en ambiente marino.

Análisis de las secciones transversales del material a las ocho semanas:

El análisis en sección transversal de las muestras de los aceros recubierto con el galvanizado y el galvalume con los diferentes inhibidores de corrosión después de 8 semanas de exposición a los tres ambientes se presenta en esta sección.

La **Figura 61** muestra imágenes de MEB y análisis EDS tomados de la sección transversal del acero galvanizado recubierto con el inhibidor cromo hexavalente, expuesto durante ocho semanas en ambiente marino, en el **a)** el microanálisis revela en la zona del galvanizado la presencia de oxígeno con 32.09 % en peso y cloro con 1.37 % en peso esto se comprueba con un mapeo de elementos mostrado en el **b)** para distinguir la concentración del oxígeno y cloro sobre el galvanizado.

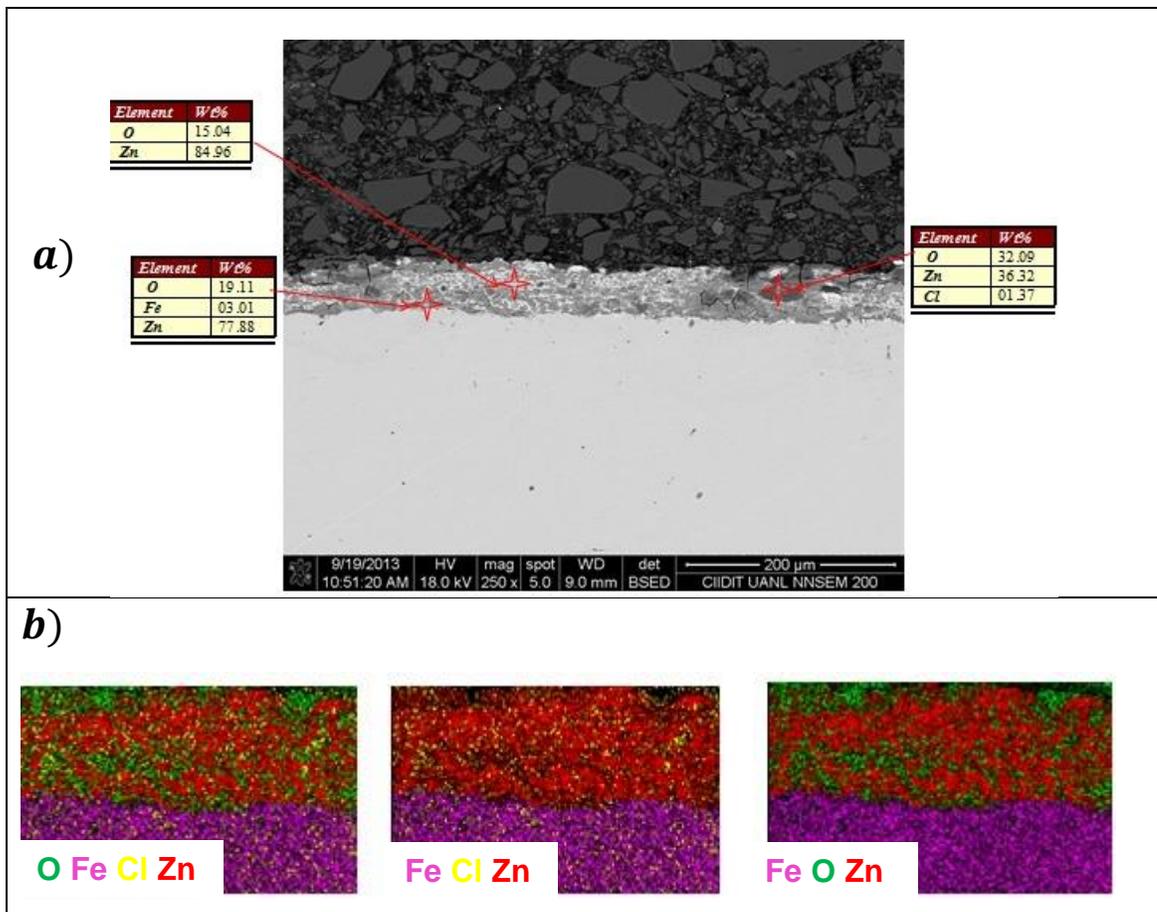


Figura 61. Micrografía de sección transversal en galvanizado con inhibidor Cr^{+6} a las 8 semanas en ambiente marino.

En la **Figura 62** se observa la sección transversal de la muestra galvanizada con inhibidor libre de cromo en donde se aprecia el daño del recubrimiento galvanizado presentado grietas y el ataque de los agentes corrosivos. En el microanálisis mostrado en la figura 62 **a** se observa que en el galvanizado están presentes los elementos cloro 12.85% en peso y oxígeno 22.43% en peso, se analizó la interfase del galvanizado y sustrato en la cual también se encontró, esto se comprueba mediante el mapeo de elementos en el **b**) realizado en el microscopio el cual comprueba que la presencia de cloro en el galvanizado es abundante.

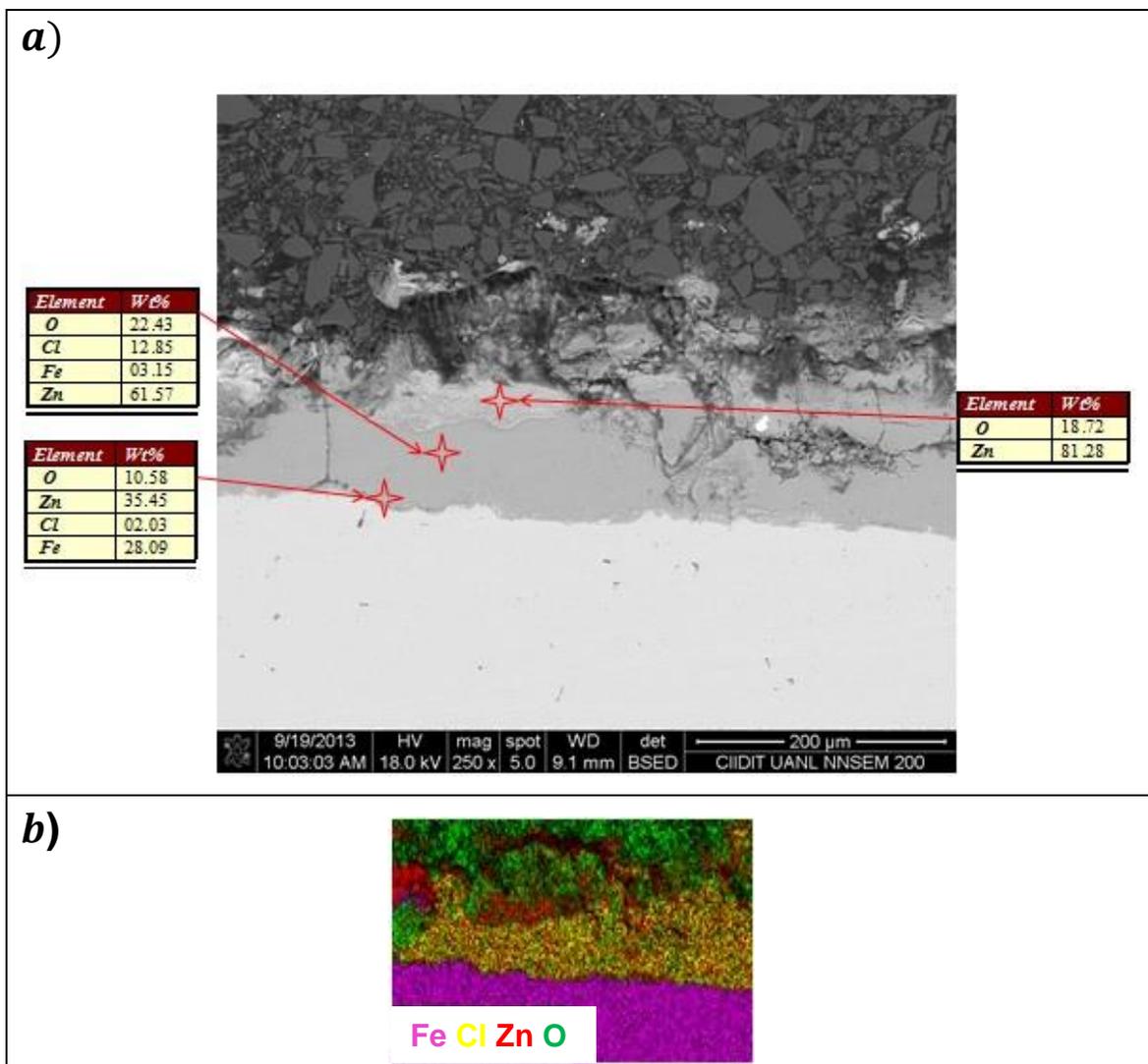


Figura 62. Micrografía de sección transversal en galvanizado con inhibidor libre de cromo a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 63** muestra la calidad del galvanizado después de exponerse ocho semanas en ambiente marino, en el microanálisis se encuentra presencia de cloro y oxígeno al igual que en la interfase del galvanizado y el sustrato, esto se corrobora con el mapeo de elementos en la figura 63 **b** en el cual se muestra el ataque del cloro representado de color amarillo junto con el oxígeno de color verde. También se observa el daño del galvanizado causado por el ataque de los agentes corrosivos.

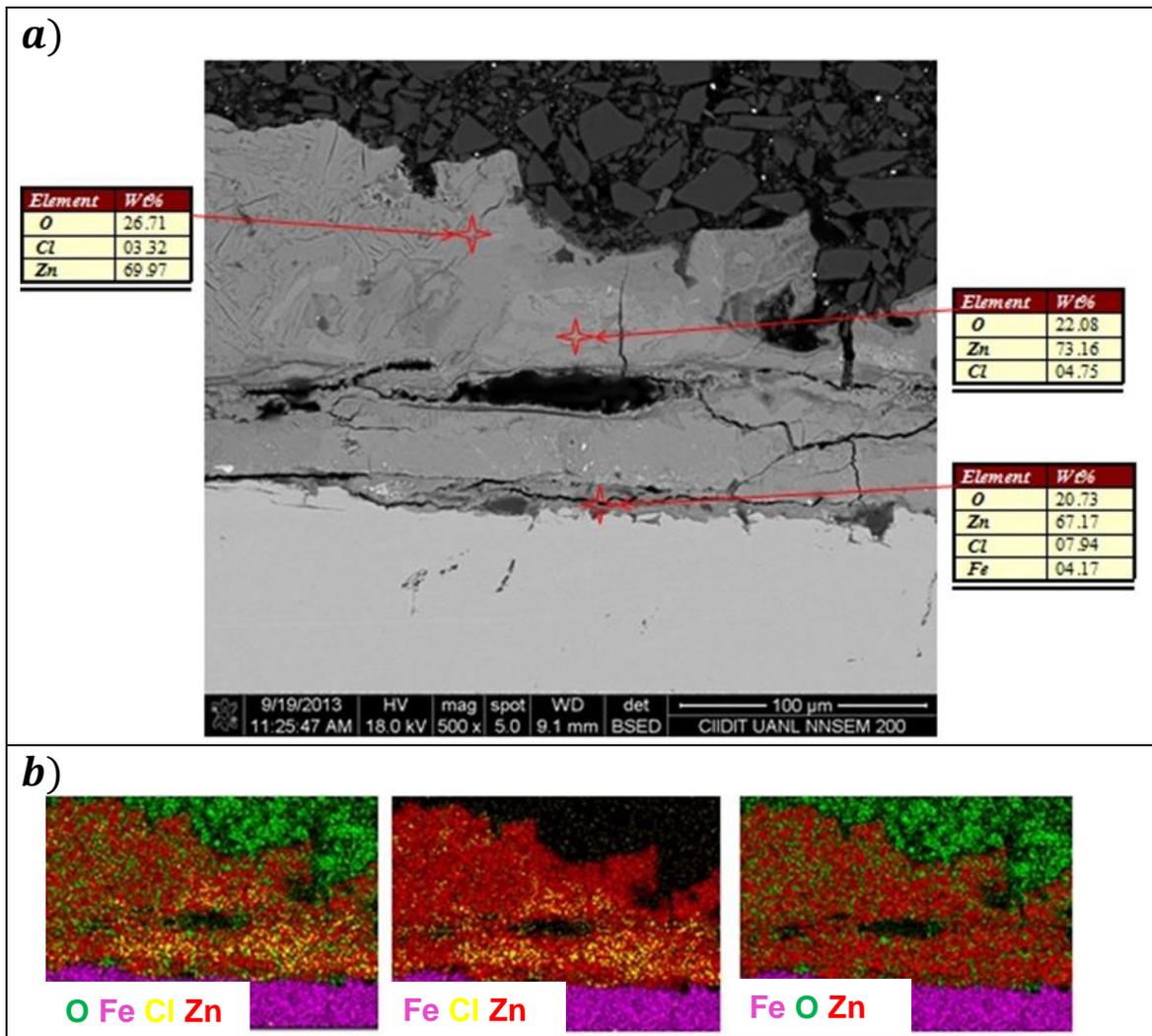


Figura 63. Micrografía de sección transversal en galvanizado con inhibidor Plus a las 8 semanas en ambiente marino

En la **Figura 64** se observa como el galvanizado después de ocho semanas de exponerse a ambiente marino está completamente dañado, el inciso **a** muestra el microanálisis del galvanizado señalando presencia de los elementos cloro 13.03% en peso y oxígeno 19.24%. El **b)** muestra el mapeo de elementos donde el cloro y oxígeno están concentrados en el galvanizado provocando su deterioro.

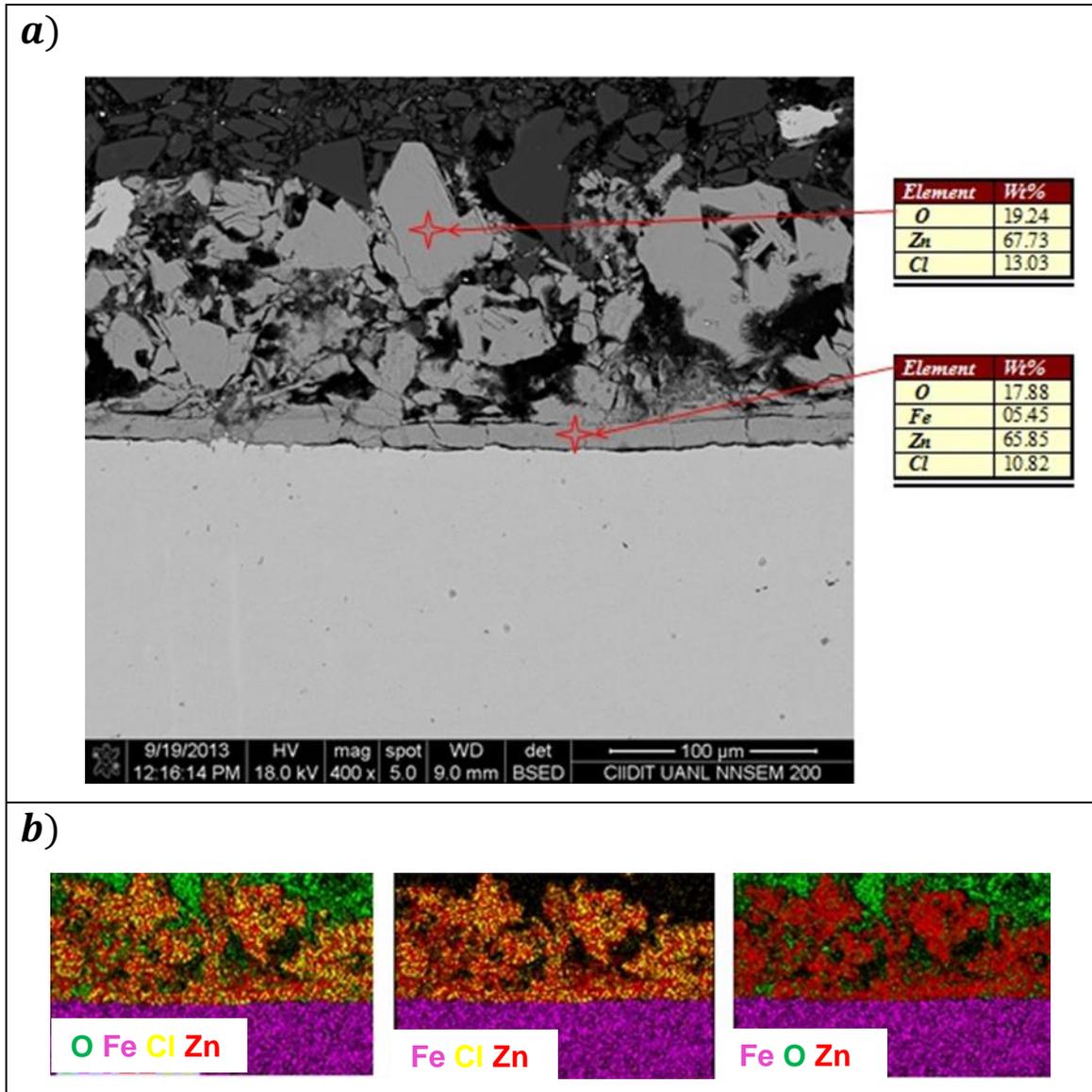


Figura 64. Micrografía de sección transversal en galvanizado con inhibidor Cr^{+3} a las 8 semanas en ambiente marino

La **Figura 65** muestra el espécimen de galvalume con inhibidor cromo hexavalente a las ocho semanas de exposición en ambiente marino. En el **a)**, el microanálisis en la parte superior del galvalume señala la presencia de oxígeno con 36.40% en peso, en la parte central del galvalume contiene un 10.96% de oxígeno y en la interfase un 5.50% en peso, con esto se analiza como el oxígeno va penetrando el recubrimiento de galvalume. En él **b)**, se comprueba la formación de óxidos. El **c)**, muestra la metalografía del espécimen en donde se aprecia la microestructura de ferrita para el sustrato.

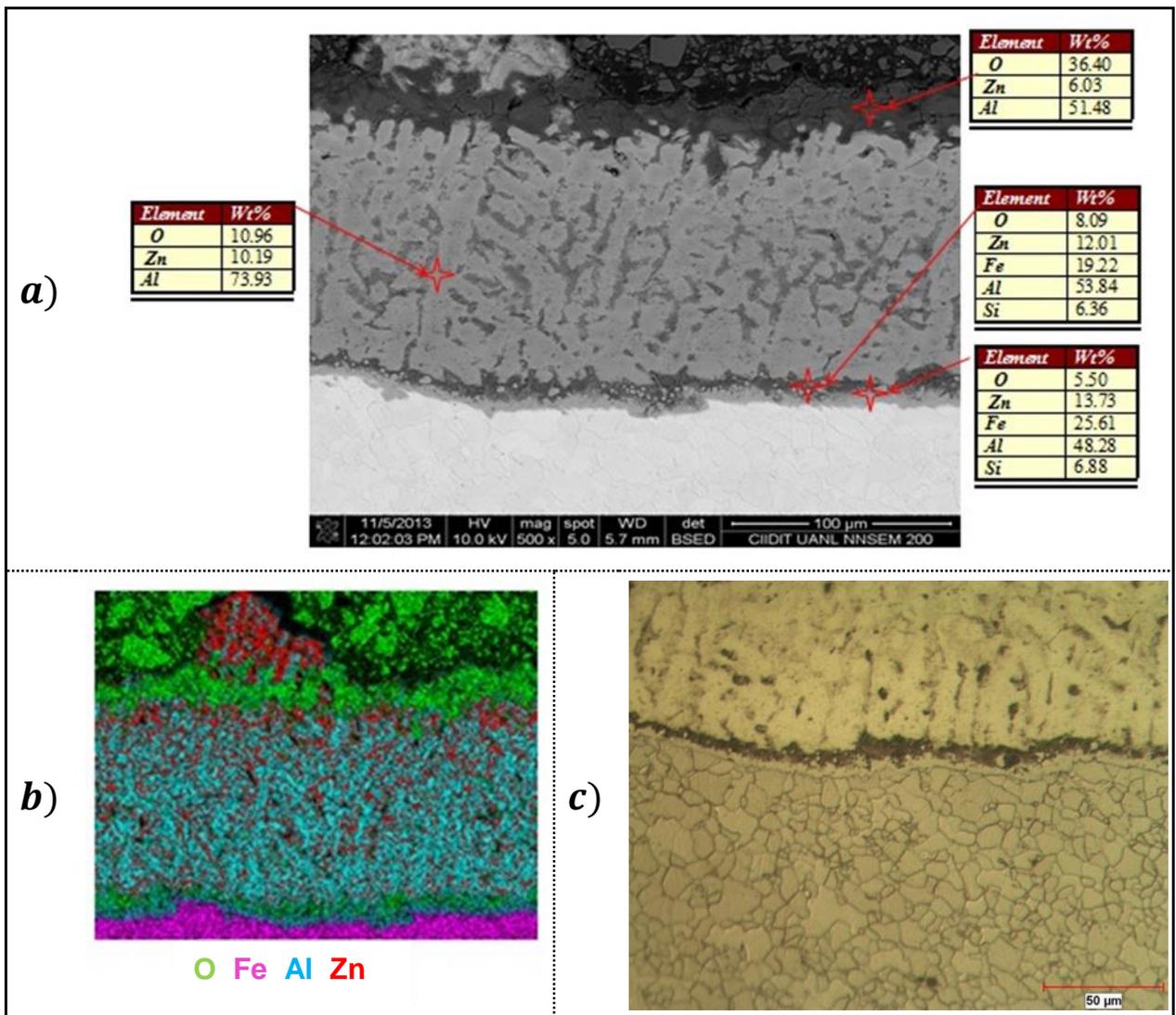


Figura 65. Micrografía de sección transversal en galvalume con inhibidor Cr^{+6} a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 66** muestra el espécimen de galvalume con inhibidor plus a las ocho semanas de exposición en ambiente marino. El **a)** muestra la sección transversal, en el **b)**, se observa el mapeo en donde se identifican los elementos típicos de este recubrimiento así como la presencia del oxígeno en la interfase y las islas de silicio en color azul. El **c)** muestra la metalografía en sección transversal.

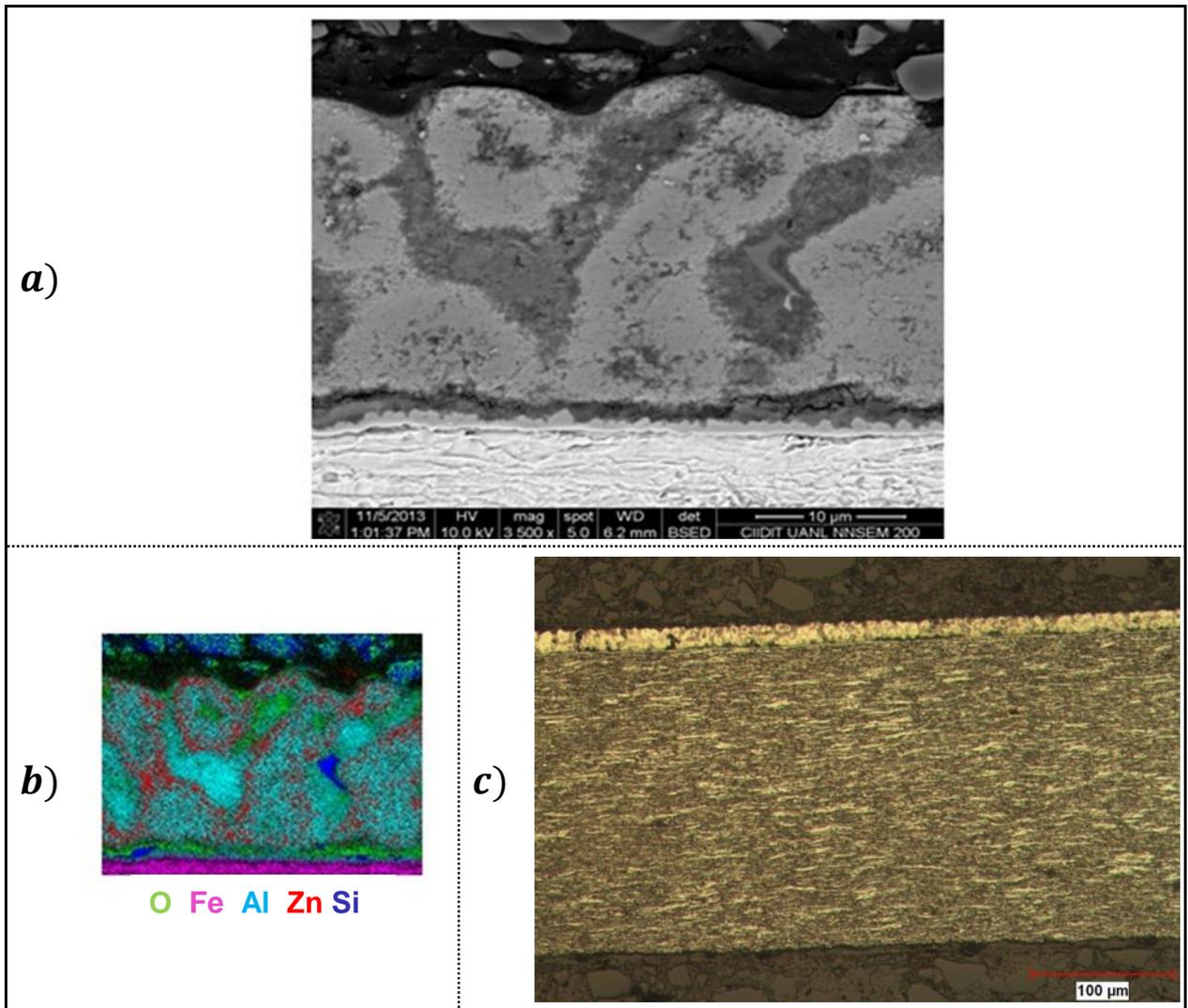


Figura 66. Micrografía de sección transversal en galvalume con inhibidor Plus a las 8 semanas en ambiente marino.

La **Figura 67** muestra en el **a)** la imagen de MEB de la sección transversal del acero galvalume sin inhibidor a las ocho semanas de exposición en ambiente marino, en el **b)**, se observa las zonas ricas de silicio en el galvalume representadas de color azul, también se observa la presencia del oxígeno en la superficie del galvalume y cómo se va penetrando en el galvalume llegando hasta la interfase. En el **c)**, se muestra la metalografía donde se aprecia la microestructura de ferrita para el sustrato.

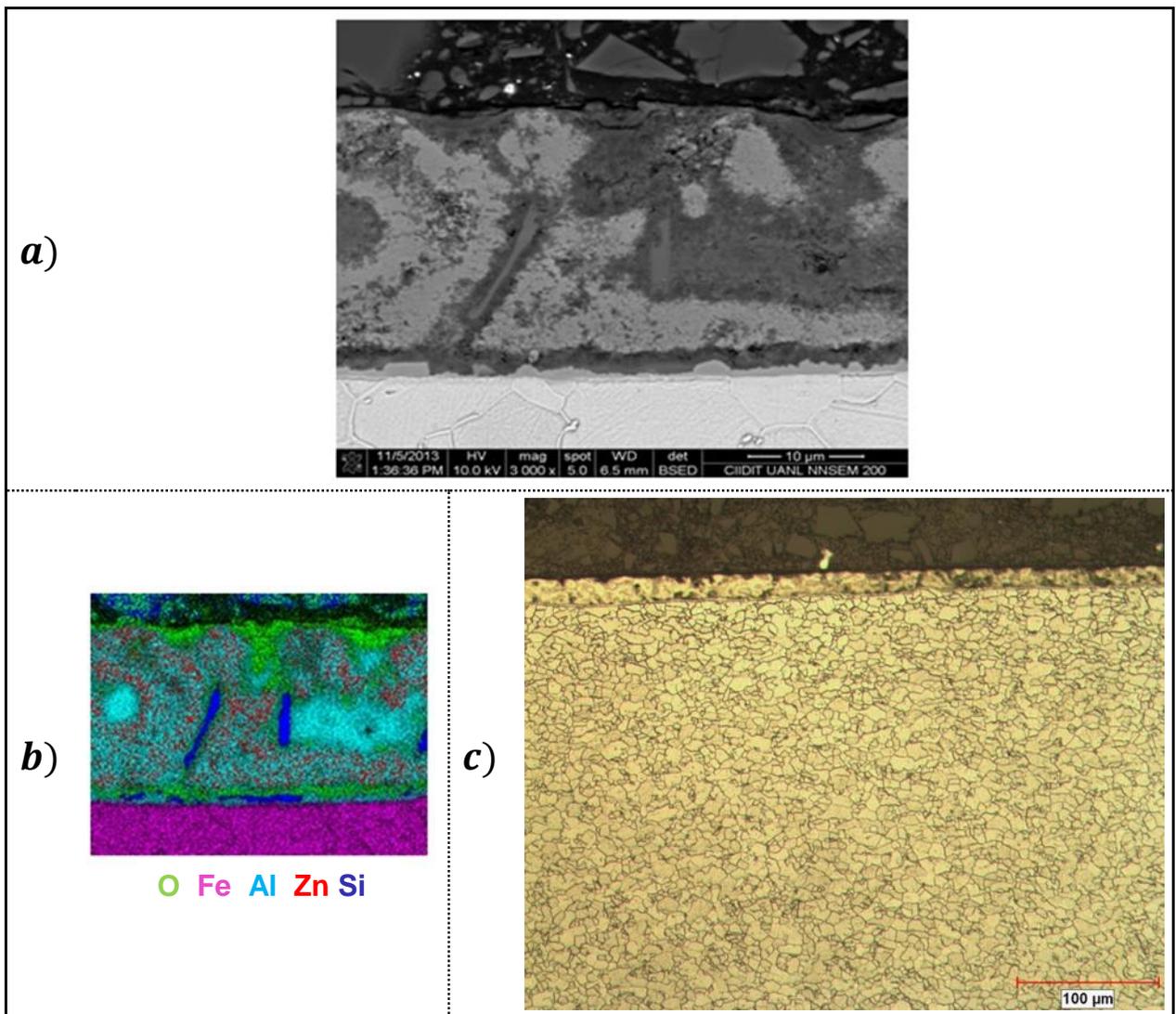


Figura 67. Micrografía de sección transversal en galvalume sin inhibidor a las 8 semanas en ambiente marino.

4.1.5. Caracterización de material de inicio y productos de corrosión por XRD.

La **Figura 68** muestra un espectro típico de difracción de rayos X tomado de la muestra de acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente en el ambiente marino después de tres semanas de exposición. Las reflexiones de la muestra corresponden a planos característicos del elemento zinc. Es importante mencionar que debido a que la muestra de acero galvanizado recubierta con el inhibidor cromo hexavalente no presentaba daño considerable en su superficie aun después de 3 semanas de exposición, el espectro de difracción de rayos X de la **Figura 68**, al no revelar picos asociados con los productos de corrosión ZnO y $ZnCl_2$, prueba la eficacia del inhibidor al proteger al acero del medio corrosivo. NO fue sino hasta 8 semanas de exposición que las muestras recubiertas con este inhibidor, presentaban productos de corrosión. Con respecto a este fenómeno, en la **Figura 69** se muestra el difractograma que se obtuvo a las 8 semanas de exposición a los ambientes marino, lluvia e industrial en donde a diferencia al difractograma tomado para la muestra expuesta a tres semanas en el reactor, este contiene reflexiones características del óxido de zinc esto, para los tres ambientes estudiados.

La información generada de este análisis, junto con los elementos detectados durante el análisis de espectroscopia de rayos X en el MEB, confirman que el producto de corrosión, característico de la degradación de las muestras del acero galvanizado, recubiertas con cromo hexavalente, es el óxido de zinc. Aún y cuando el análisis del MEB sugiera la presencia de $ZnCl_2$, este compuesto no fue detectado en los análisis de difracción de rayos X, probablemente, porque no fue formado en cantidades importantes hasta este tiempo de exposición. Esta premisa se respalda mediante el análisis de la **Figura 53**, en la cual se muestran la superficie del acero con este inhibidor cubierta completamente con plaquetas de ZnO y no con cristales de $ZnCl_2$.

G-Cr +6 - Marino 3

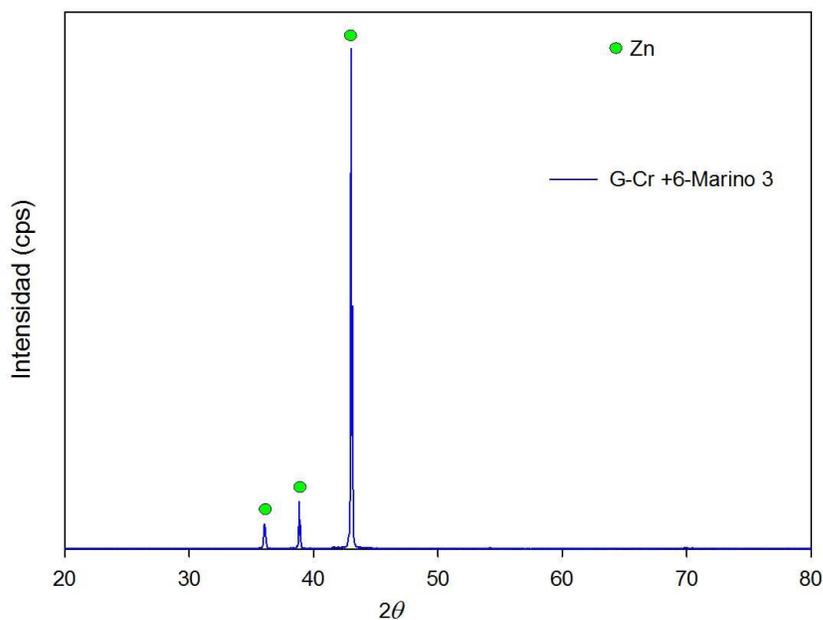


Figura 68. Difractograma del acero galvanizado con inhibidor Cr^{+6} , en ambiente marino a las 3 semanas de exposición.

G-Cr +6- 8 semanas

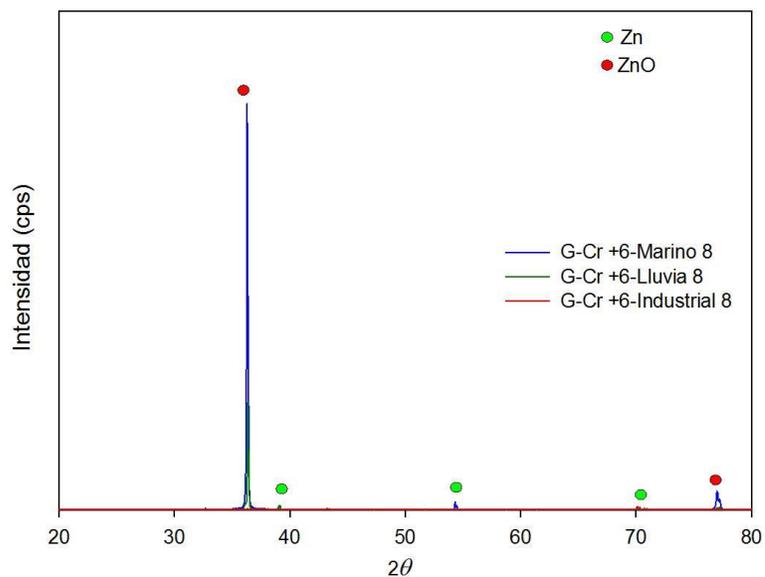


Figura 69. Difractograma de acero galvanizado con inhibidor Cr^{+6} , en ambiente marino, lluvia e industrial a las 8 semanas de exposición.

La muestra de acero galvanizado recubierta con el inhibidor libre de cromo, presenta un comportamiento diferente a la muestra recubierta con el inhibidor hexavalente. Estos especímenes, a las 3 semanas de exposición, muestran la presencia de ZnO en su superficie como se muestra en la **Figura 70**. Esta información se comprueba mediante la inspección visual realizada la cual reveló, que a partir de la tercera semana, las muestras con este inhibidor presentaron daños por corrosión en la superficie expresado mediante la formación de una capa de óxido blanco.

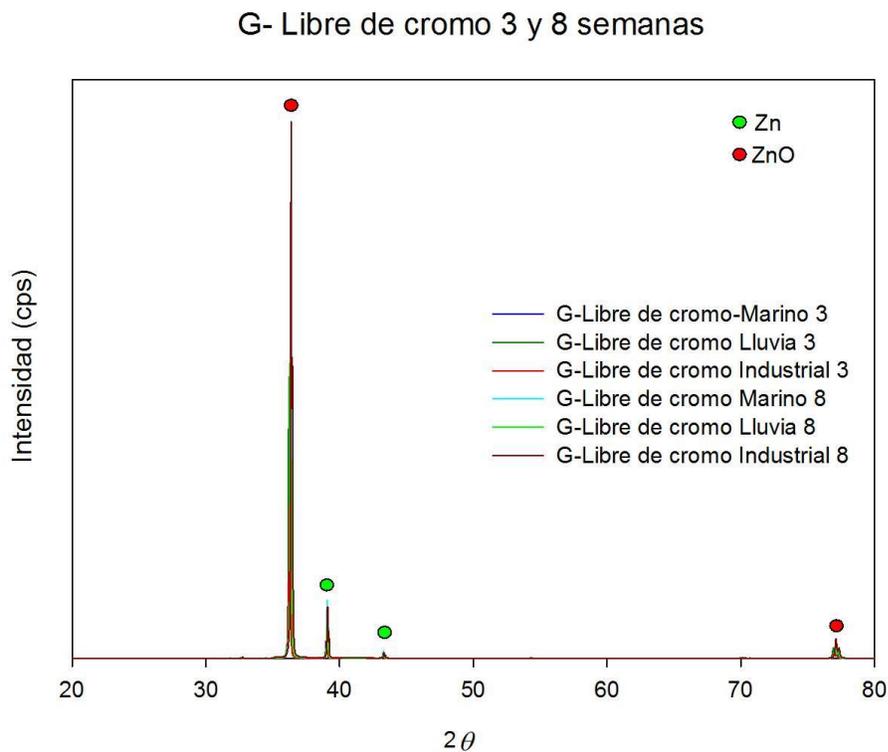


Figura 70. Difractograma de acero galvanizado con inhibidor libre de cromo, en ambiente marino, lluvia e industrial a las 3 y 8 semanas de exposición.

La **Figura 71** muestra un espectro típico de difracción de rayos X tomado de la muestra de acero galvanizado con inhibidor plus en el ambiente marino después de ocho semanas de exposición. Las reflexiones de la muestra corresponden a planos característicos del elemento zinc y óxido de zinc. Estos resultados se comprueban con la información visual presentada en la **Figura 26** donde se observan daños por corrosión en la superficie expresado mediante la formación de una capa de óxido blanco.

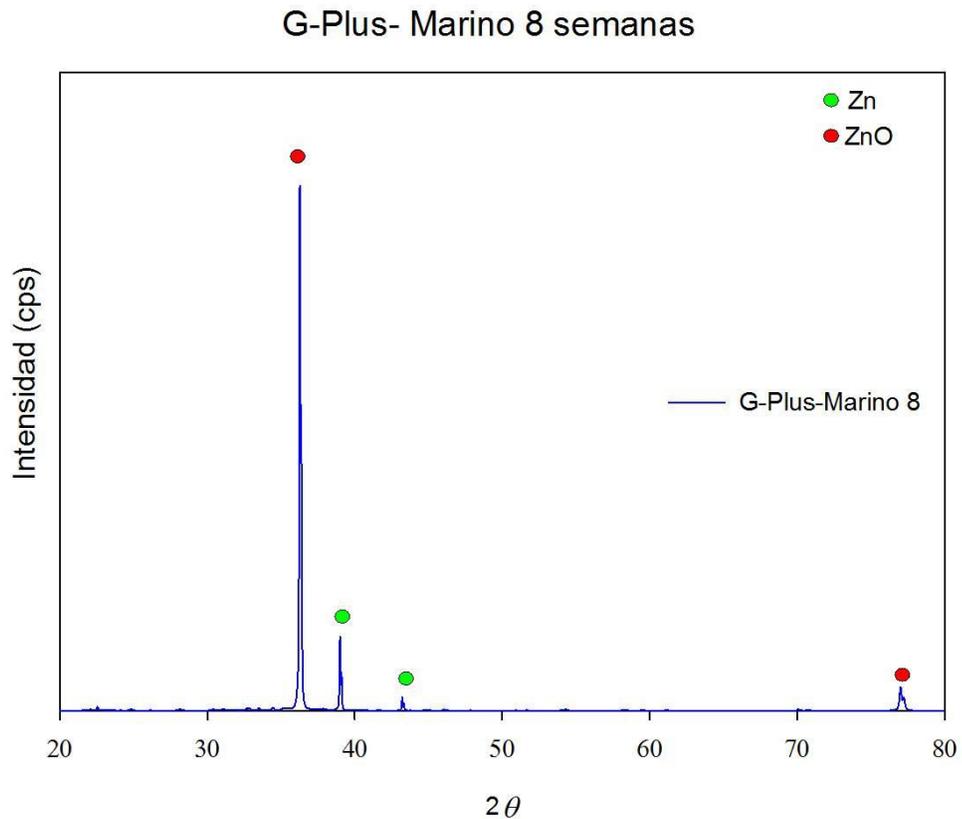


Figura 71. Difractograma de acero galvanizado con inhibidor Plus, en ambiente marino a las 8 semanas de exposición.

La **Figura 72** muestra los resultados que se obtuvieron en la técnica de difracción de rayos X, en donde de acuerdo con su estructura cristalina corresponden al zinc y óxido de zinc, cabe señalar que la muestra con cromo trivalente a las ocho semanas de exposición presentaba daño visual por corrosión por lo cual tiene correlación con los resultados presentados en esta técnica.

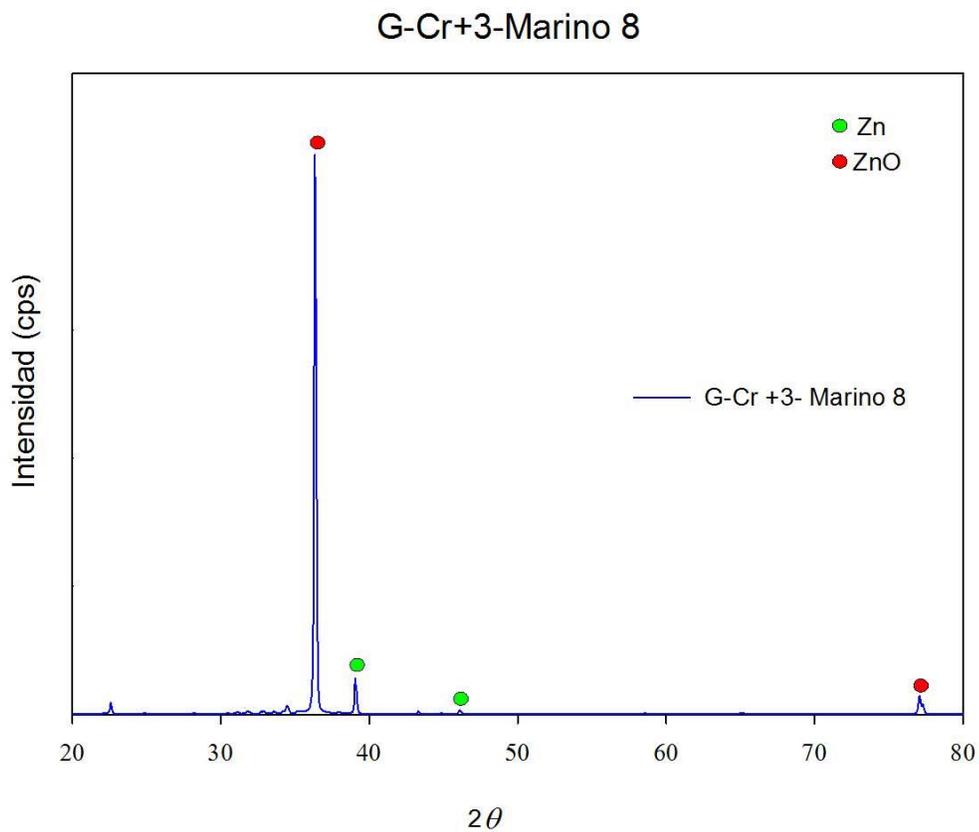


Figura 72. Difractograma de acero galvanizado con inhibidor Cr^{+3} , en ambiente marino a las 8 semanas de exposición.

La **Figura 73** muestra un espectro típico de difracción de rayos X tomado de la muestra de acero galvanizado sin inhibidor en el ambiente marino después de tres y ocho semanas de exposición. Las reflexiones de la muestra corresponden a planos correspondientes del ZnO, Fe₂O₃, Fe y Na₂Zn₂O₃. Comparando los resultados con los demás difractogramas se observa que solo este presenta el elemento de Fe, debido a que el acero galvanizado sin protección fue el que presentó en la información visual óxido rojo que corresponde a Fe₂O₃. Estos resultados también se comprueban con los análisis por MEB donde se encuentra presencia de Fe en un 44% en peso, descrito en la **Figura 56**, resultando ser el material con menor resistencia a la corrosión.

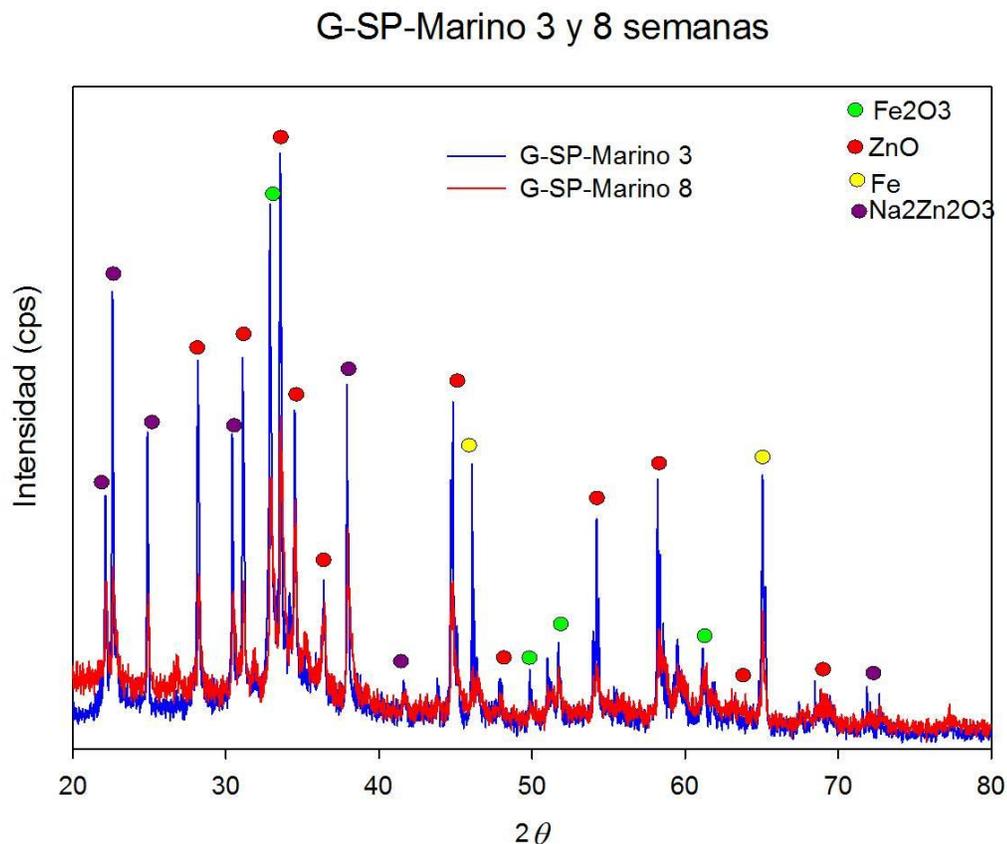


Figura 73. Difractograma de acero galvanizado sin inhibidor, en ambiente marino a las 3 y 8 semanas de exposición.

La **Figura 74** muestra el espectro de difracción de rayos X tomado de la muestra de acero galvanizado sin inhibidor en el ambiente industrial y de lluvia después de tres y ocho semanas de exposición. Los resultados obtenidos de acuerdo a la estructura cristalina corresponden al zinc y óxido de zinc, comparando este mismo material pero en ambiente marino el acero galvanizado sin inhibidor en ambiente de lluvia e industrial no presenta fases de óxido de hierro, esto se comprueba con la información visual presentada en la **Figura 27 y 28** en donde no presenta óxido rojo para estos dos ambientes, por lo cual tiene correlación a los resultados presentados en esta técnica.

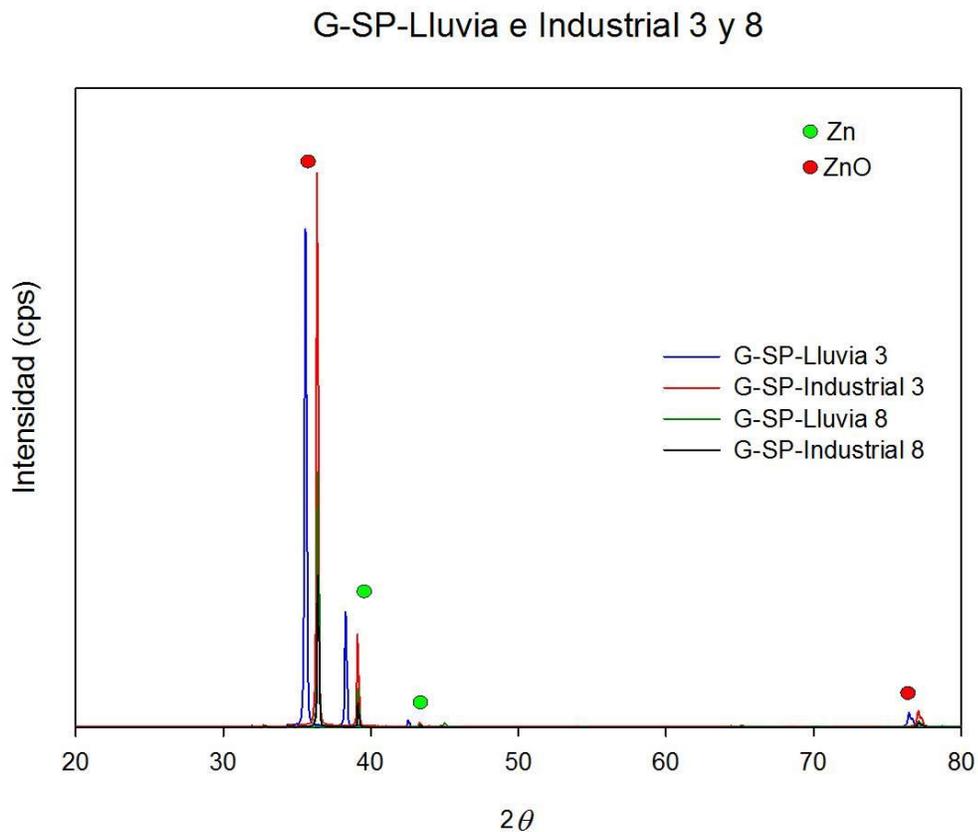


Figura 74. Difractograma de acero galvanizado sin inhibidor, en ambiente de lluvia e industrial a las 3 y 8 semanas de exposición.

La **Figura 75** muestra los resultados obtenidos con la técnica de difracción de rayos X, en la cual las fases que presenta corresponden al aluminio-zinc, Al_2O_3 y zinc. Cabe señalar que este material en la información visual que se obtuvo no presentaba daño por corrosión. Pero es muy sabido que la alúmina es un óxido que no se aprecia a simple vista, por lo que pareciera que el material no presentaba productos de corrosión.

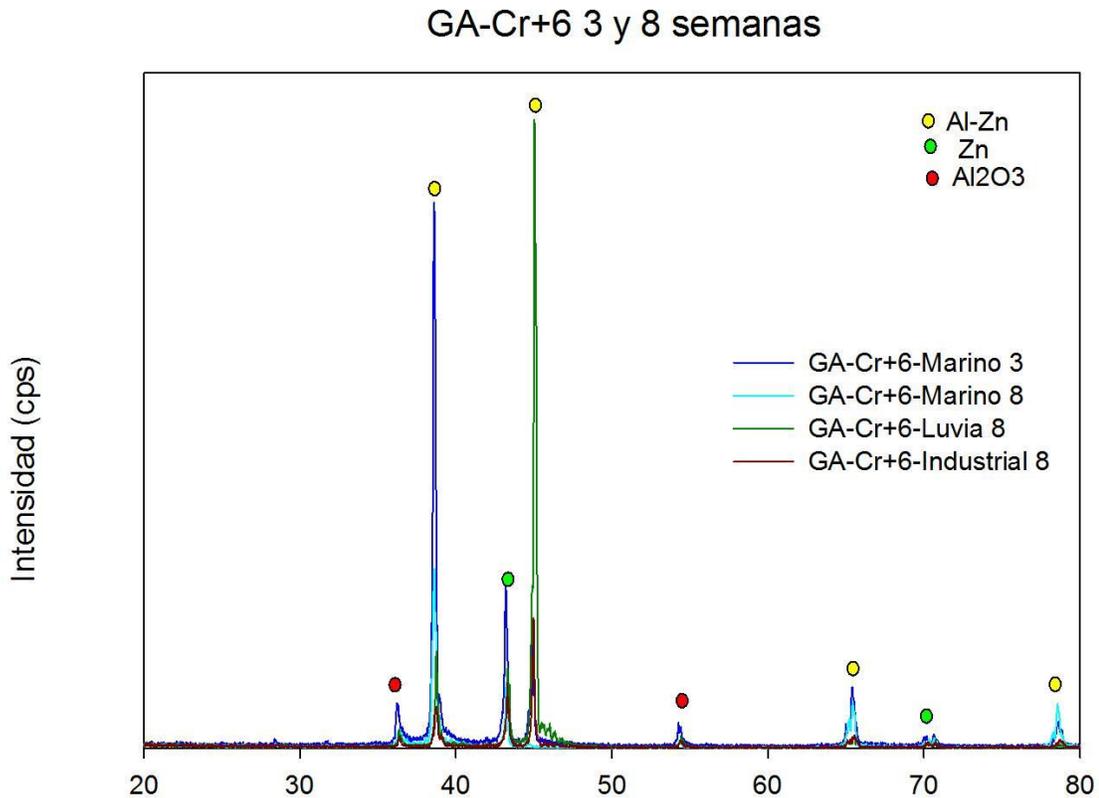


Figura 75. Difractograma de acero galvalume con inhibidor Cr^{+6} , en ambiente marino, lluvia e industrial a las 3 y 8 semanas de exposición.

La **Figura 76** muestra un espectro típico de difracción de rayos X tomado de la muestra de acero galvalume con inhibidor plus en el ambiente marino, lluvia e industrial después de ocho semanas de exposición. Las reflexiones de la muestra corresponden a planos correspondientes de aluminio-zinc, zinc y Al_2O_3 al igual que la muestra de galvalume con inhibidor cromo hexavalente esta muestras no presentaban daño por corrosión a las ocho semanas de exposición en los tres ambientes a los que se le sometieron. Por lo que se encuentra una relación entre la información visual y los resultados de la técnica presente.

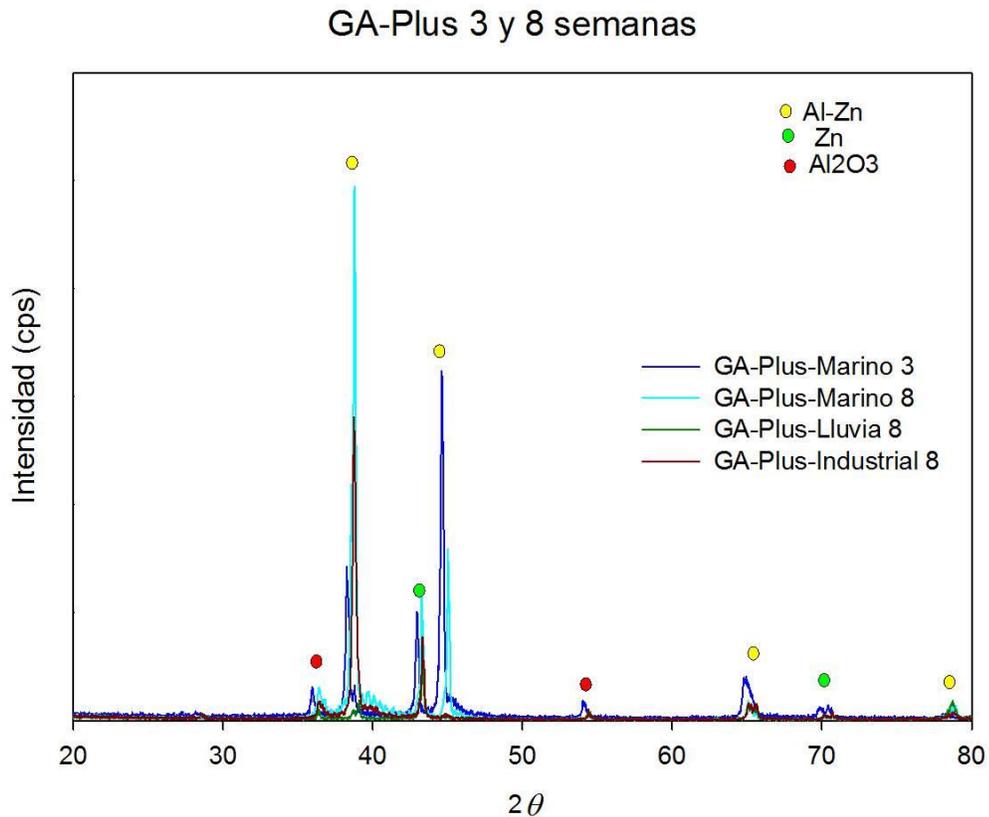


Figura 76. Difractograma de acero galvalume con inhibidor Plus, en ambiente marino, lluvia e industrial a las 3 y 8 semanas de exposición.

La **Figura 77** muestra un espectro de difracción de rayos X tomado de la muestra de acero galvalume sin inhibidor en el ambiente marino, lluvia e industrial después de tres y ocho semanas de exposición. Las reflexiones de la muestra corresponden a planos correspondientes de aluminio-zinc, zinc y Al_2O_3 .

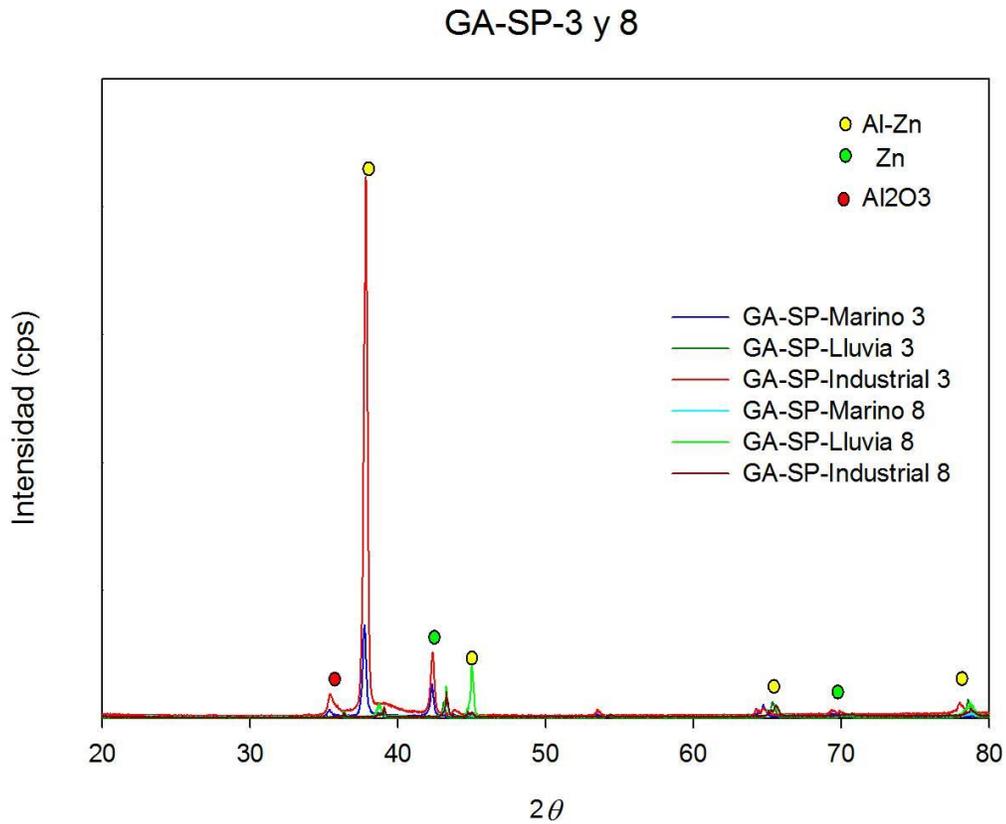


Figura 77. Difractograma de acero galvalume sin inhibidor, en ambiente marino, lluvia e industrial a las 3 y 8 semanas de exposición.

4.2. Técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal.

Se realizó la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal, para obtener datos de velocidad de corrosión de los especímenes en milímetros por año (mmpa) y la resistencia a la polarización (ohms-cm^2). Este último indica que tan resistente es el material al paso de la corriente, entre mayor sea este valor mejor protección contra la corrosión ofrecerá.

Esta técnica se seleccionó como el método para validar los resultados del modelo físico.

En esta técnica electroquímica, la cantidad de inhibidor depositada sobre el galvanizado, juega un papel muy importante, previo a la prueba, se midió el espesor de las capas de inhibidor mediante un espectrógrafo de rayos x el cual se muestra en la **Figura 78** . Los resultados de espesor de capa se obtienen en miligramos por pie cuadrado mg/pe^2 , Para cada tipo de inhibidor se encontraron diferentes espesores de capa. Con estos valores, se procedió a analizar la relación que tiene esta variable con la resistencia a la polarización y por lo tanto, con el grado de protección que el inhibidor ofrece.



Figura 78. Espectrógrafo de rayos X.

A continuación se presentan las curvas de polarización del acero galvanizado y galvalume con los inhibidores de corrosión con los tres electrolitos que simulan el ambiente marino, industrial y lluvia normal.

La **Figura 79** muestra las distintas curvas de la polarización lineal y sus resultados para el ambiente marino el cual se simuló mediante el uso de una solución de agua destilada y NaCl al 3%, para el acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente, libre de cromo, plus, cromo trivalente y sin inhibidor. El **a)**, muestra las curvas con tres capas de inhibidor de cromo hexavalente y se analiza como al aumentar la capa del inhibidor aumenta la pendiente de la curva lo cual indica un aumento a la resistencia de polarización y por lo contrario disminuye la velocidad de corrosión. En **b)**, muestra dos curvas de polarización utilizando capas de 1 y 1.6 mg/ft² de inhibidor libre de cromo en el cual con la capa de 1 se obtiene valor de 15,963 ohms-cm² y para la capa de 1.6 aumenta el valor de R_p a 45,878 ohms-cm², en el inciso **c)**, se aprecia la misma tendencia de aumentar el valor de resistencia a la polarización cuando la capa de inhibidor aumenta pero en esta ocasión con inhibidor plus, el **d)**, muestra tres curvas con capa de inhibidor cromo trivalente de 1, 2 y 2.2 mg/ft² en la cual se comprueba como aumenta la R_p con respecto al incremento de la capa y en el inciso **e)**, se aprecia la curva de polarización del acero galvanizado sin inhibidor el cual en comparación con los valores de las demás muestras con inhibidor es inferior teniendo un valor de 2,309 ohms-cm². Los resultados obtenidos nos indican que aumentando la cantidad de inhibidor aumenta la resistencia a la polarización y disminuye la velocidad de corrosión.

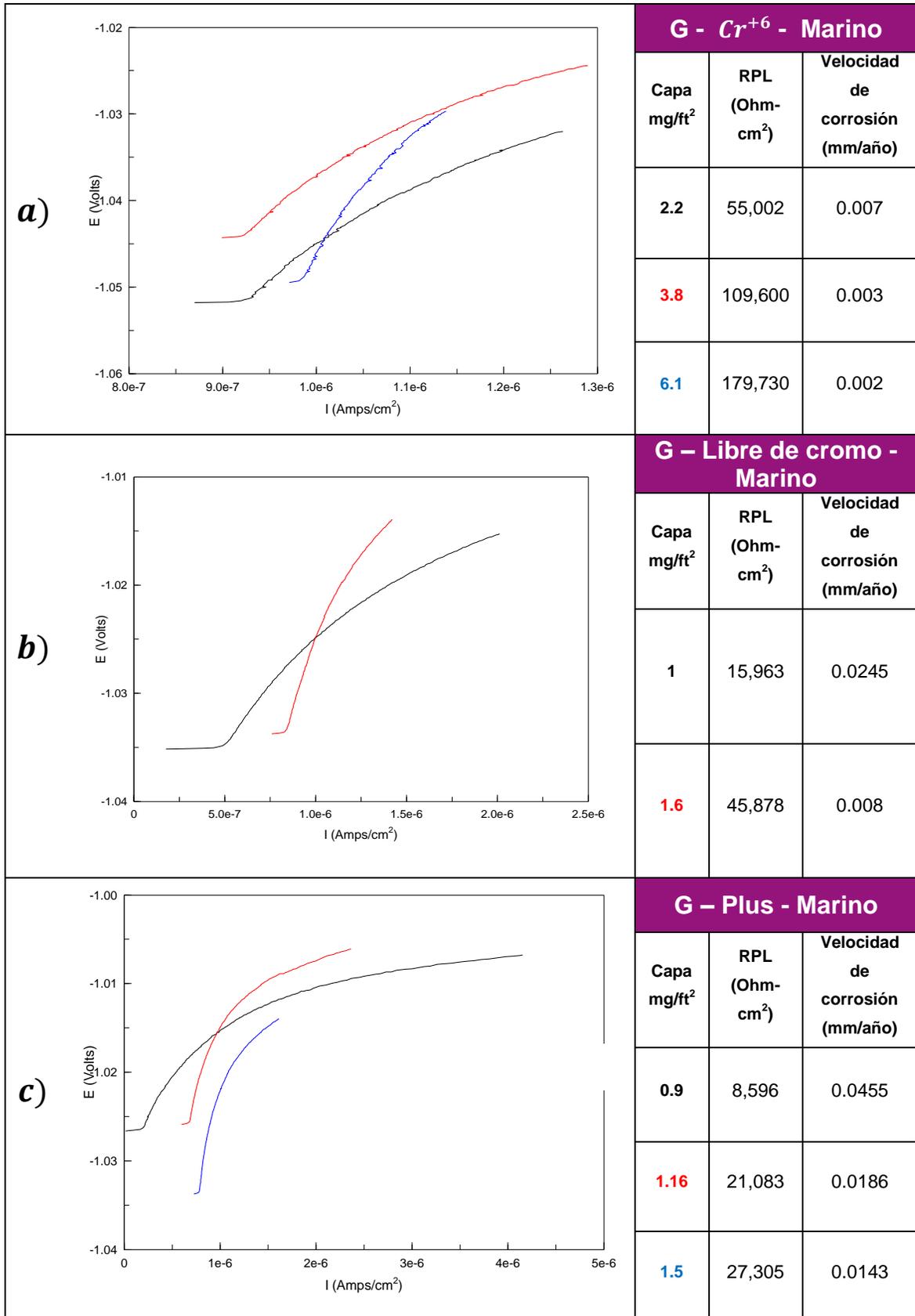


Figura 79. Curvas de RPL para acero galvanizado en NaCl al 3%. PARTE 1

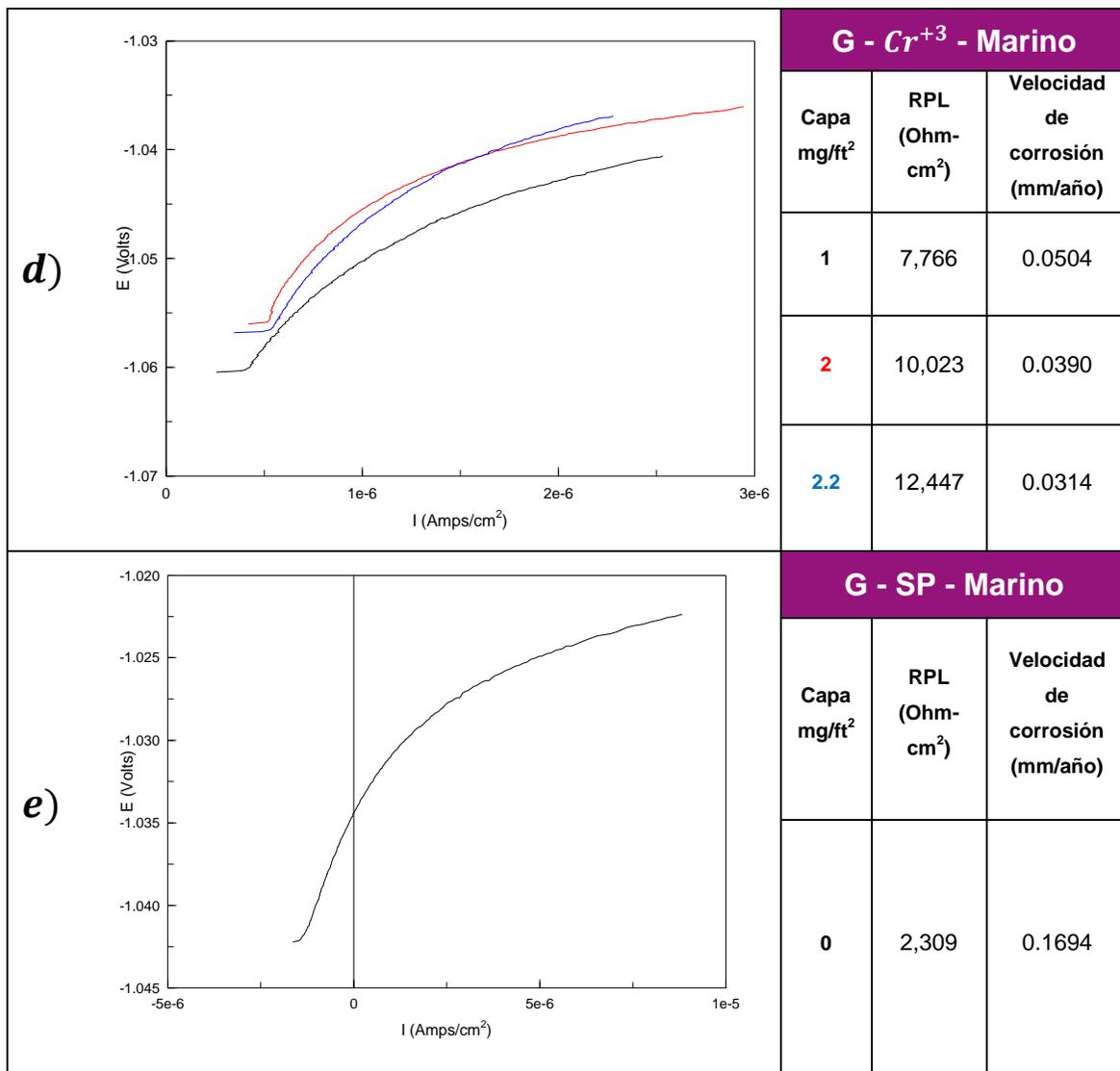


Figura 79. Curvas de RPL para el acero galvanizado en NaCl al 3%. PARTE 2

Con estos resultados se pueden comparar los inhibidores de corrosión utilizando la misma capa de inhibidor ya que si se utiliza un inhibidor con una capa baja y otro inhibidor con una capa alta se obtendrían resultados erróneos.

Las curvas de polarización obtenidas para el acero galvanizado con un mismo espesor de capa de cada tipo de inhibidor se muestran de la **Figura 80 a la 82**. El color de letra de cada tipo de material ayuda a identificar a que curva corresponde al igual que los valores de resistencia y velocidad de corrosión se identifican por el color.

La **Figura 80** muestra la comparación del acero galvanizado sin protección y con los cuatro inhibidores de corrosión utilizando la misma capa para los cuatro inhibidores de corrosión con un espesor de 1mg/ft^2 , estos resultados se obtuvieron utilizando como electrolito NaCl 3% simulando un ambiente marino.

La gráfica de las curvas de polarización se muestra en el inciso **a**, donde comparando la pendiente se observa que el acero galvanizado sin protección representada con línea verde es la de menor magnitud, mientras que la pendiente de mayor magnitud es la del acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente representada con línea de color amarilla. En el inciso **b**, se muestra la gráfica de barras en el cual el eje x son los inhibidores con la misma capa de 1 mg/ft^2 contra el valor de resistencia a la polarización lineal en el cual el menor valor es por parte del acero galvanizado sin inhibidor con $2\text{ K}\Omega\text{-cm}^2$ seguido del cromo trivalente, plus, libre de cromo y finalmente el cromo hexavalente con un valor de $28\text{ K}\Omega\text{-cm}^2$.

El **c**), muestra el gráfico de la velocidad de corrosión en milímetros por año en el cual se observa que el material que tuvo mayor velocidad de corrosión fue el galvanizado sin protección, seguido del acero galvanizado con inhibidor cromo trivalente, plus, libre de cromo, mientras el que tuvo menor velocidad de corrosión fue el acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente.

Los resultados mostrados en la **Figura 80** tienen correlación con los resultados obtenidos en la información visual y en la ganancia en peso, en donde los inhibidores se comportan en el mismo orden.

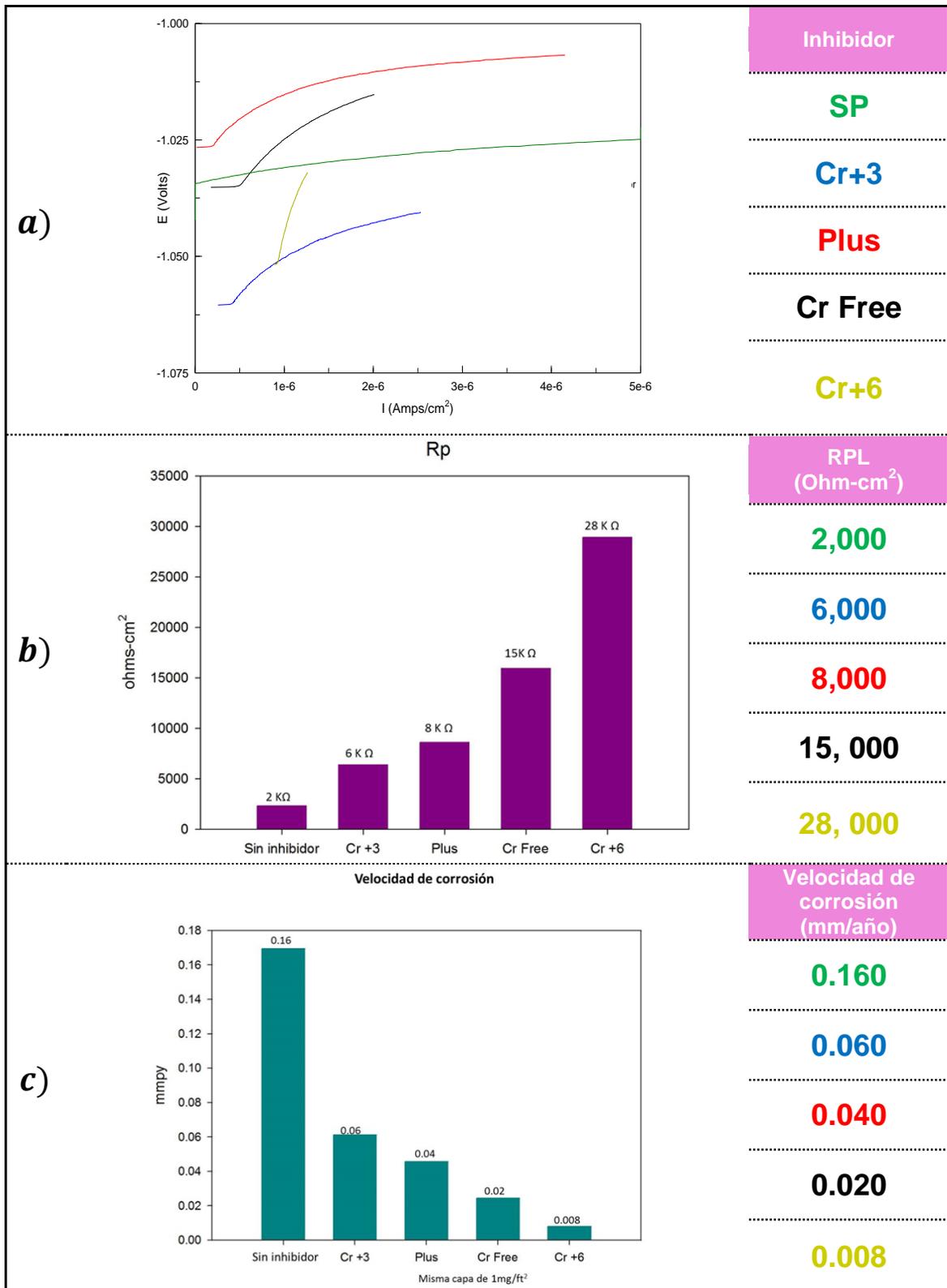


Figura 80. Comparación de acero galvanizado con la misma capa de inhibidor de 1 mg/ft² en ambiente Marino.

La **Figura 81** muestra la comparación del acero galvanizado sin protección y con los cuatro inhibidores de corrosión utilizando la misma capa para los cuatro inhibidores de corrosión con un espesor de 1mg/ft^2 , estos resultados se obtuvieron utilizando como electrolito Na_2SO_3 .1% simulando un ambiente industrial.

La gráfica de las curvas de polarización se muestra en el **a)**, donde comparando la pendiente se observa que el acero galvanizado sin protección representada con línea verde es la de menor magnitud, mientras que la pendiente de mayor magnitud es la del acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente representada con línea de color amarilla, lo que significa que el valor de la resistencia a la polarización es mayor.

El **b)**, muestra la gráfica de barras en el cual el eje x son los inhibidores con la misma capa de 1 mg/ft^2 contra el valor de resistencia a la polarización lineal en el cual el menor valor es por parte del acero galvanizado sin inhibidor con $30\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ seguido del cromo trivalente $33\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$, plus $153\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$, libre de cromo $224\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ y finalmente el cromo hexavalente con un valor de $1334\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$, si se compara los valores de resistencia a la polarización en el ambiente marino e industrial se aprecia que los valores en el ambiente industrial son mayores ya que el electrolito es menos agresivo que el marino y esto ayuda a tener mayores resistencias, esto también se comprueba en la información visual.

El **c)**, muestra el gráfico de la velocidad de corrosión en milímetros por año en el cual se observa que el material que tuvo mayor velocidad de corrosión fue el galvanizado sin protección, seguido del acero galvanizado con inhibidor cromo trivalente, plus, libre de cromo, mientras el que tuvo menor velocidad de corrosión fue el acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente. Los resultados mostrados en la **Figura 81** tienen correlación con los resultados obtenidos en la información visual y en la ganancia en peso, en donde se comportan en el mismo orden.

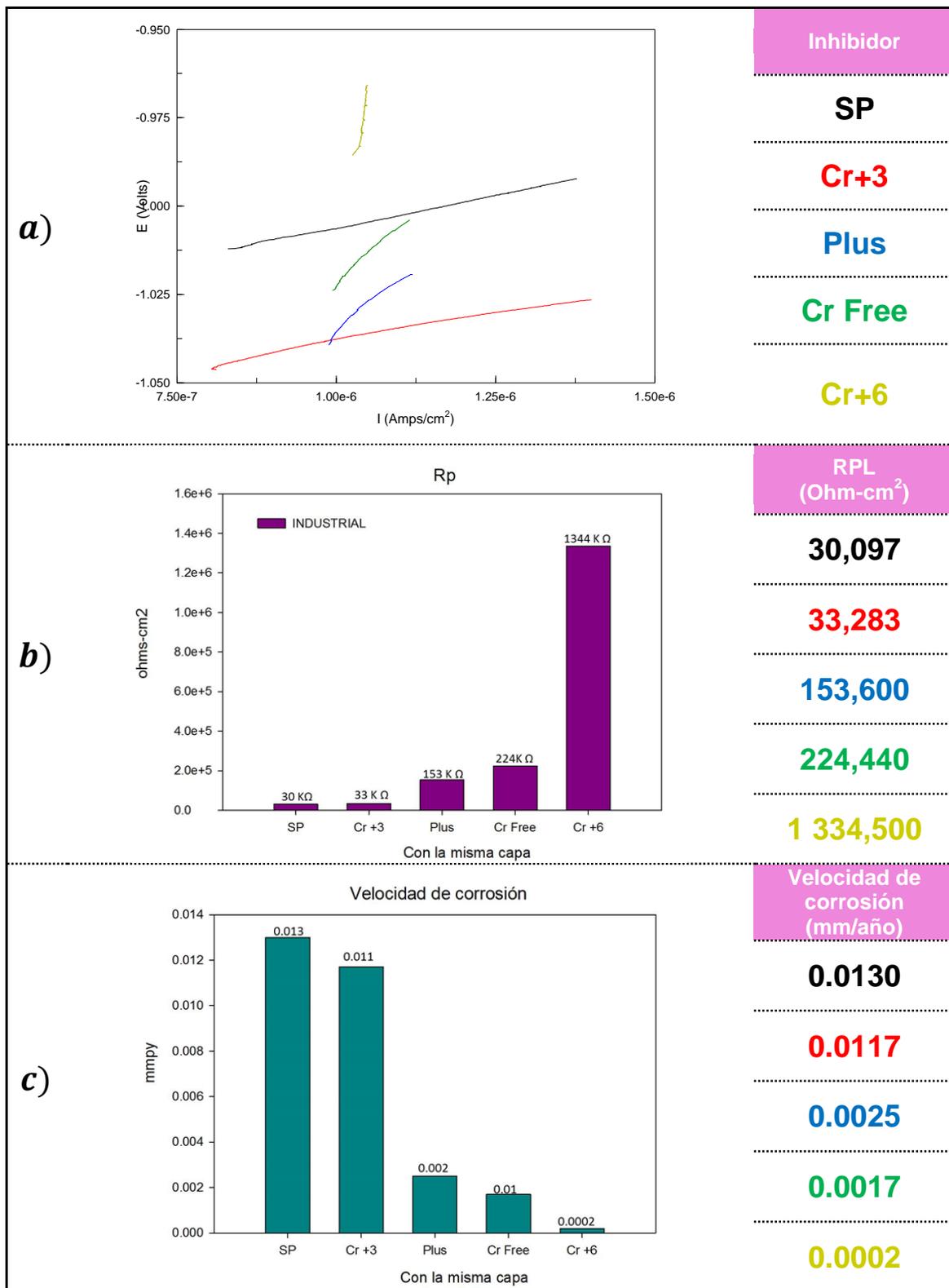


Figura 81. Comparación de acero galvanizado con la misma capa de inhibidor de 1 mg/ft² en ambiente industrial.

La **Figura 82** muestra la comparación del acero galvanizado sin protección y con los cuatro inhibidores de corrosión utilizando la misma capa para los cuatro inhibidores de corrosión con un espesor de 1mg/ft^2 , estos resultados se obtuvieron utilizando como electrolito agua destilada simulando un ambiente de lluvia.

La gráfica de las curvas de polarización se muestra en el **a)**, donde comparando la pendiente se observa que el acero galvanizado sin protección representada con línea amarilla es la de menor magnitud, mientras que la pendiente de mayor magnitud es la del acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente representada con línea de color verde, lo que significa que el valor de la resistencia a la polarización es mayor.

El **b)**, muestra la gráfica de barras en el cual el eje x son los inhibidores con la misma capa de 1 mg/ft^2 contra el valor de resistencia a la polarización lineal en el cual el menor valor es por parte del acero galvanizado sin inhibidor con $6\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ seguido del cromo trivalente $69\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$, plus $110\text{ K}\Omega\text{-cm}^2$, libre de cromo $219\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ y finalmente el cromo hexavalente con un valor de $417\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$.

El **c)**, muestra el gráfico de la velocidad de corrosión en milímetros por año en el cual se observa que el material que tuvo mayor velocidad de corrosión fue el galvanizado sin protección, seguido del acero galvanizado con inhibidor cromo trivalente, plus, libre de cromo, mientras el que tuvo menor velocidad de corrosión fue el acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente.

Los resultados mostrados en la **Figura 82** tienen correlación con los resultados obtenidos en la información visual y en la ganancia en peso, en donde se comportan en el mismo orden los inhibidores de corrosión.

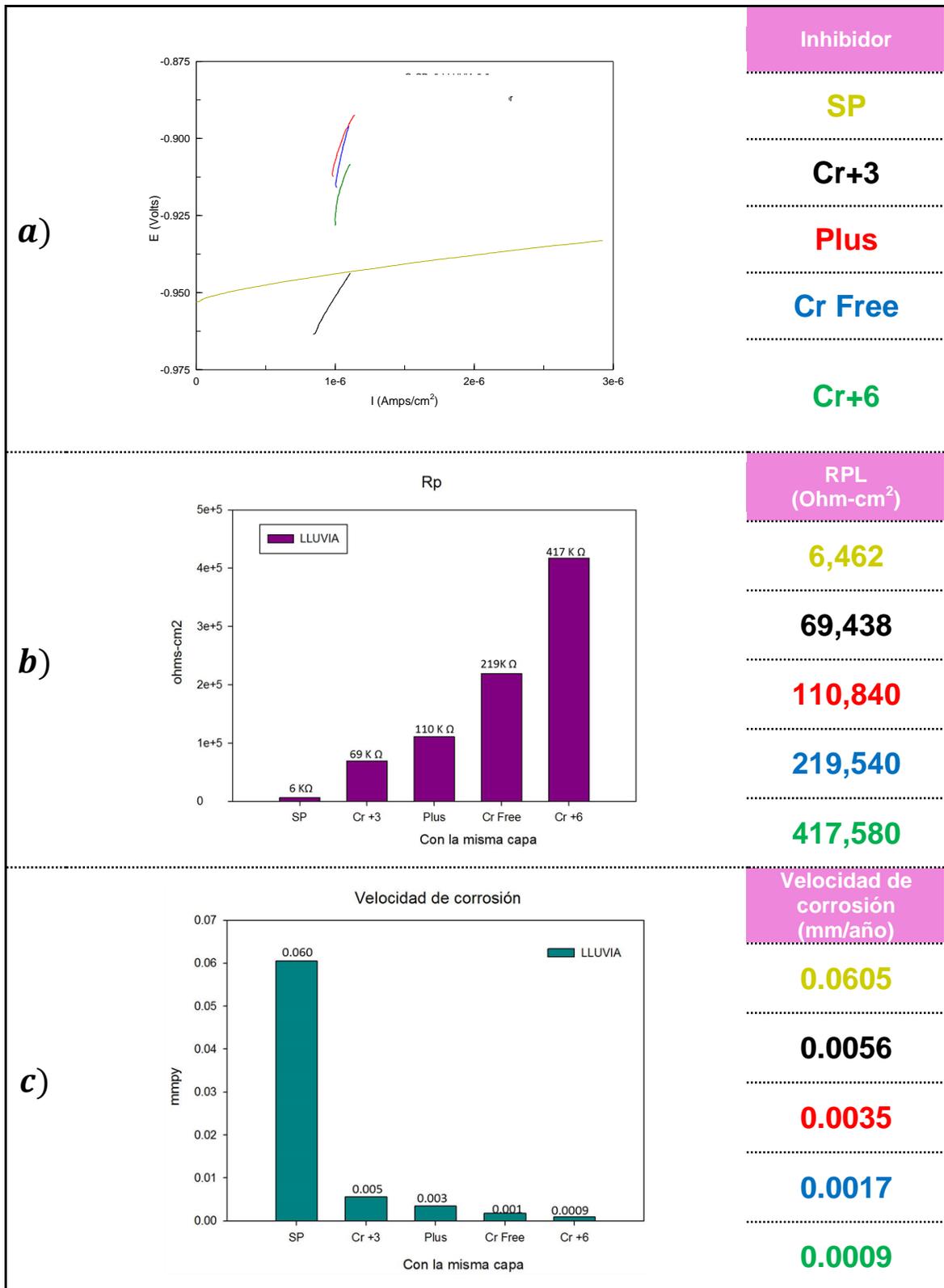


Figura 82. Comparación de acero galvanizado con la misma capa de inhibidor de 1 mg/ft² en ambiente de lluvia normal.

Las **Figura 83, 84 y 85** muestran las curvas de polarización lineal así como los valores de resistencia a la polarización y velocidad de corrosión para el acero galvalume sin inhibidor y con inhibidor cromo hexavalente con capa de $3\text{mg}/\text{ft}^2$ y el inhibidor plus con capa de $1.1\text{ mg}/\text{ft}^2$, esto debido que en la planta solo se aplican estos dos tipos de inhibidores sobre el galvalume.

En el **a) de las Figuras 83, 84 y 85**, se muestran las curvas de polarización en ambiente marino, industrial y lluvia respectivamente, en donde el acero galvalume con inhibidor plus presenta una pendiente de mayor magnitud representada con línea de color azul en los tres ambientes, seguida de la pendiente del inhibidor cromo hexavalente representada con línea de color rojo y por último la pendiente de menor valor es el acero galvalume sin inhibidor representada de color negra.

En el **b) de las Figuras 83, 84 y 85** se muestran los datos obtenidos en la técnica electroquímica la cual nos indica que el material que tuvo menor valor de resistencia a la polarización fue el acero galvalume sin inhibidor, seguido del acero galvalume con inhibidor cromo hexavalente y con mayor valor de resistencia a la polarización el acero galvalume con inhibidor plus. Se puede apreciar como los valores de resistencia a la polarización son menores en el ambiente marino ya que este es un electrolito más agresivo y crea una menor resistencia del material ante la corrosión.

En el **c) de las Figuras 83, 84 y 85** se muestra los resultados de la velocidad de corrosión en milímetros por año en el cual es valor más alto es para el acero galvanizado sin inhibidor, después para el inhibidor cromo hexavalente y con una velocidad menor el acero galvalume con inhibidor plus, lo cual indica que para el acero galvalume el inhibidor plus es el más eficiente, aun con un valor de capa más alto para el cromo hexavalente.

Los datos obtenidos mediante la técnica electroquímica se comprobaron utilizando la cámara salina para crear un ambiente más agresivo ya que en el modelo físico no se observaron daños por corrosión para las muestras galvalume con inhibidor.

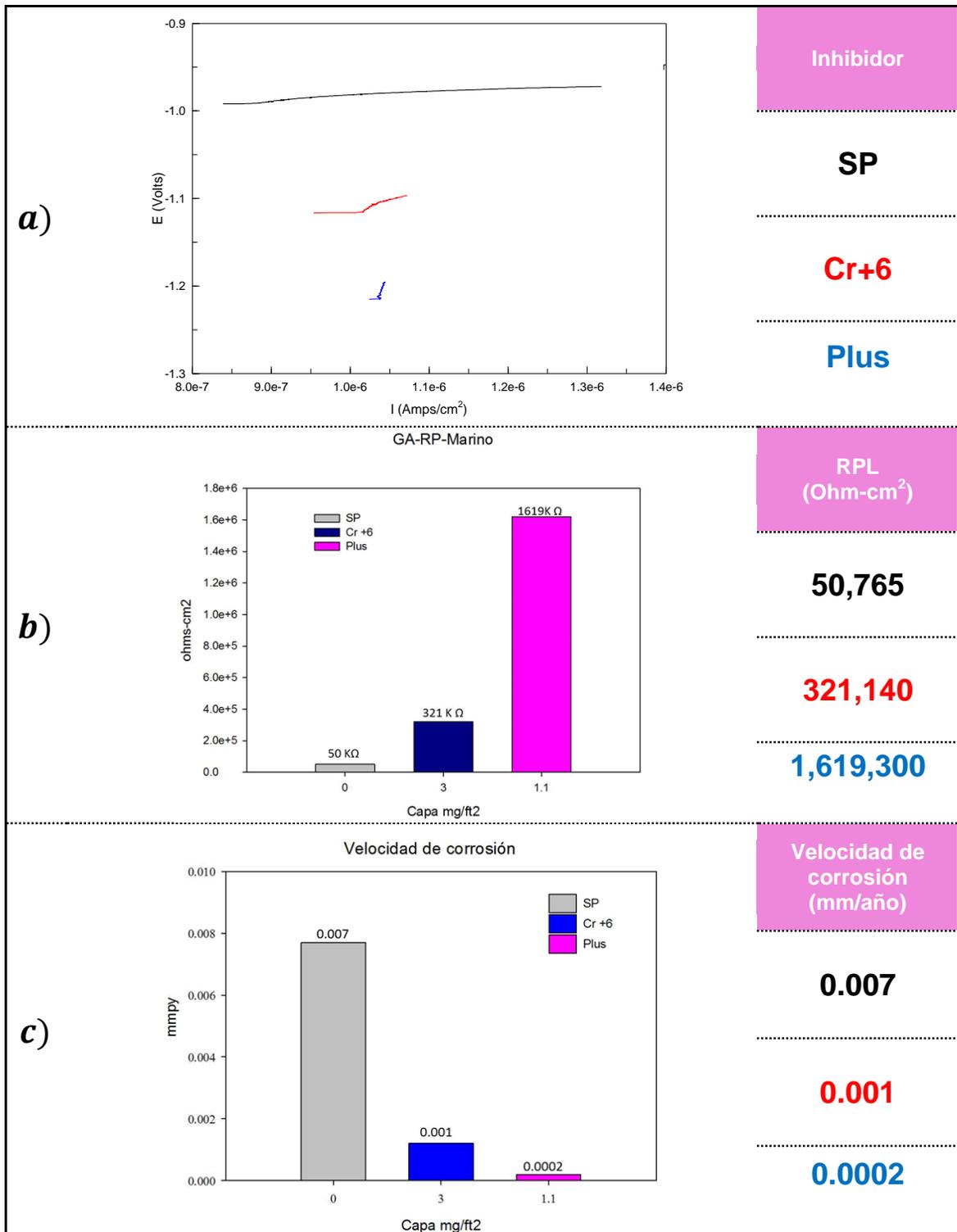


Figura 83. Comparación de acero galvanume sin inhibidor y con diferentes inhibidores de corrosión en ambiente Marino.

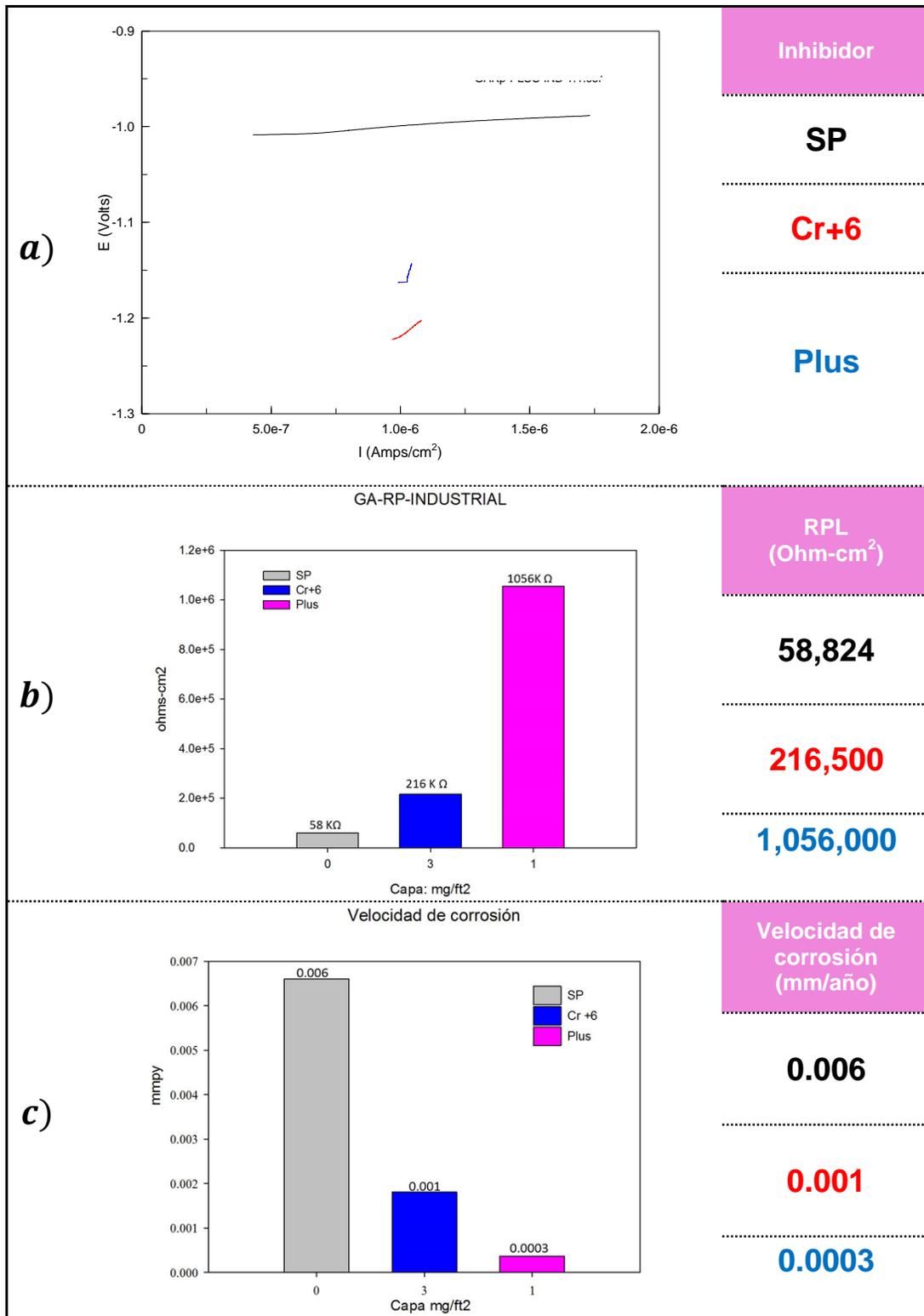


Figura 84. Comparación de acero galvanizado sin inhibidor y con diferentes inhibidores de corrosión en ambiente Industrial.

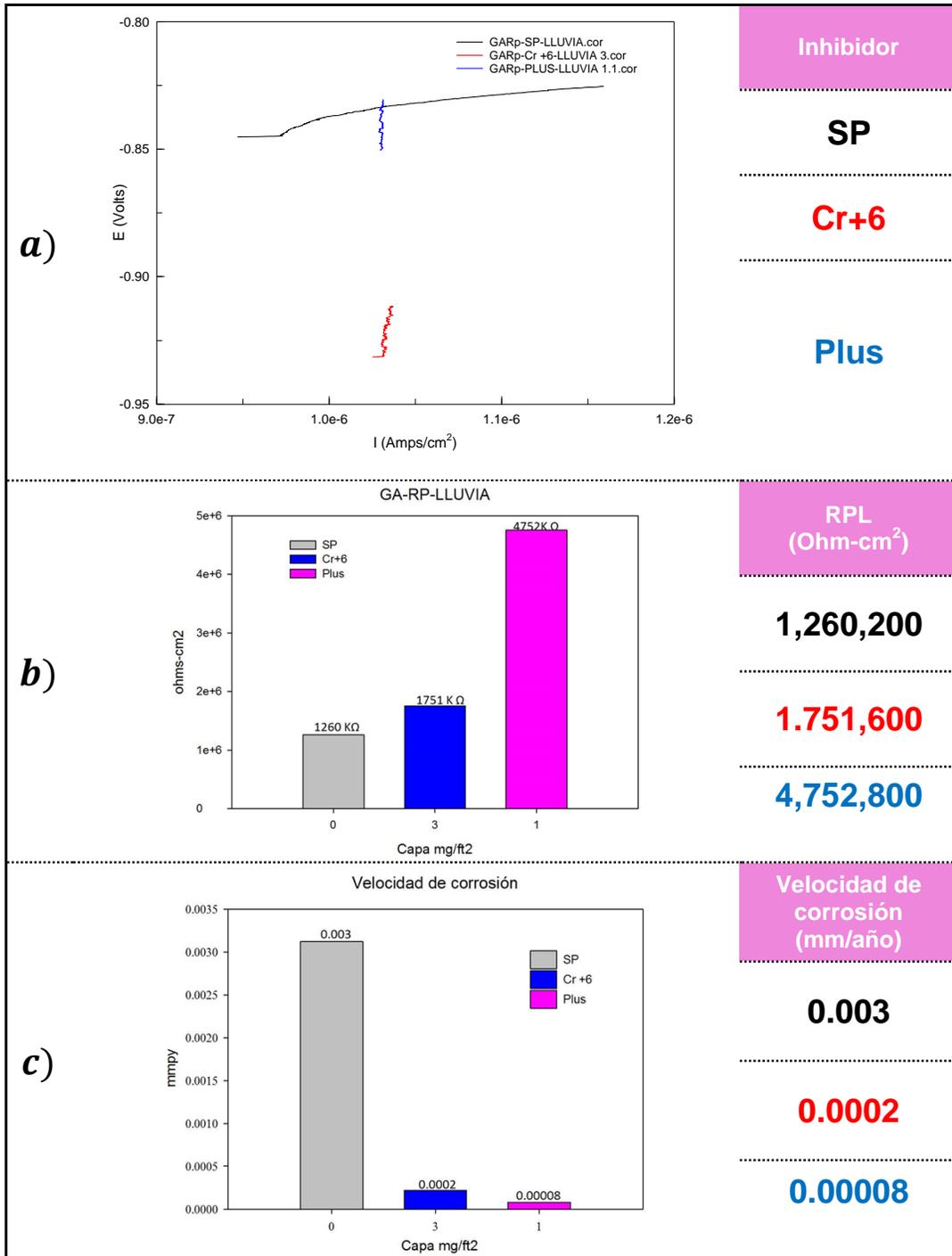


Figura 85. Comparación de acero galvanume sin inhibidor y con diferentes inhibidores de corrosión en ambiente de Lluvia.

A continuación se presenta la **Figura 86** en donde se muestra la relación de los resultados de velocidad de corrosión en milímetros por año que se obtuvo en la técnica electroquímica y la información visual que se obtuvo con el modelo físico utilizando la clasificación descrita en la **Tabla 11** en los tres ambientes.

En la **Figura 86** se puede analizar que sí existe una relación entre la información visual que se obtuvo y los resultados de la técnica electroquímica, en el **a)**, se aprecia como existe una relación entre la clasificación visual y los datos de velocidad de corrosión en donde al aumentar la clasificación visual o dicho de otra manera que al aumentar el daño de la muestra por corrosión aumenta la velocidad de corrosión en ambiente marino, solo en la muestra de acero galvanizado con inhibidor plus y cromo trivalente se les asignó la misma clasificación visual pero en la técnica electroquímica fue posible distinguir cuál de las dos muestras tiene mayor velocidad de corrosión en este caso fue el acero galvanizado con inhibidor cromo trivalente.

El **b)**, muestra la gráfica en ambiente industrial donde se observa que la muestra con cromo hexavalente y libre de cromo tienen la misma clasificación de 1, esto pasa ya que la clasificación visual tiene un rango mayor de valores mientras que en la técnica es más exacta en los resultados. Pero se observa en las muestras de acero galvanizado con inhibidor plus, cromo trivalente y sin inhibidor que al aumentar el daño por corrosión aumenta la velocidad de corrosión.

En el inciso **c**, todas las muestras corresponden a la clasificación 1 excepto el acero galvanizado sin inhibidor con clasificación de 4, esto sucede porque el rango de clasificación visual es más amplio en comparación con los resultados obtenidos en la técnica electroquímica en donde se pudo comparar cual inhibidor tiene menor velocidad de corrosión también influye que el ambiente de lluvia es menos agresivo que el marino e industrial por lo que las muestras no resultan tan dañadas para distinguirse en la clasificación visual.

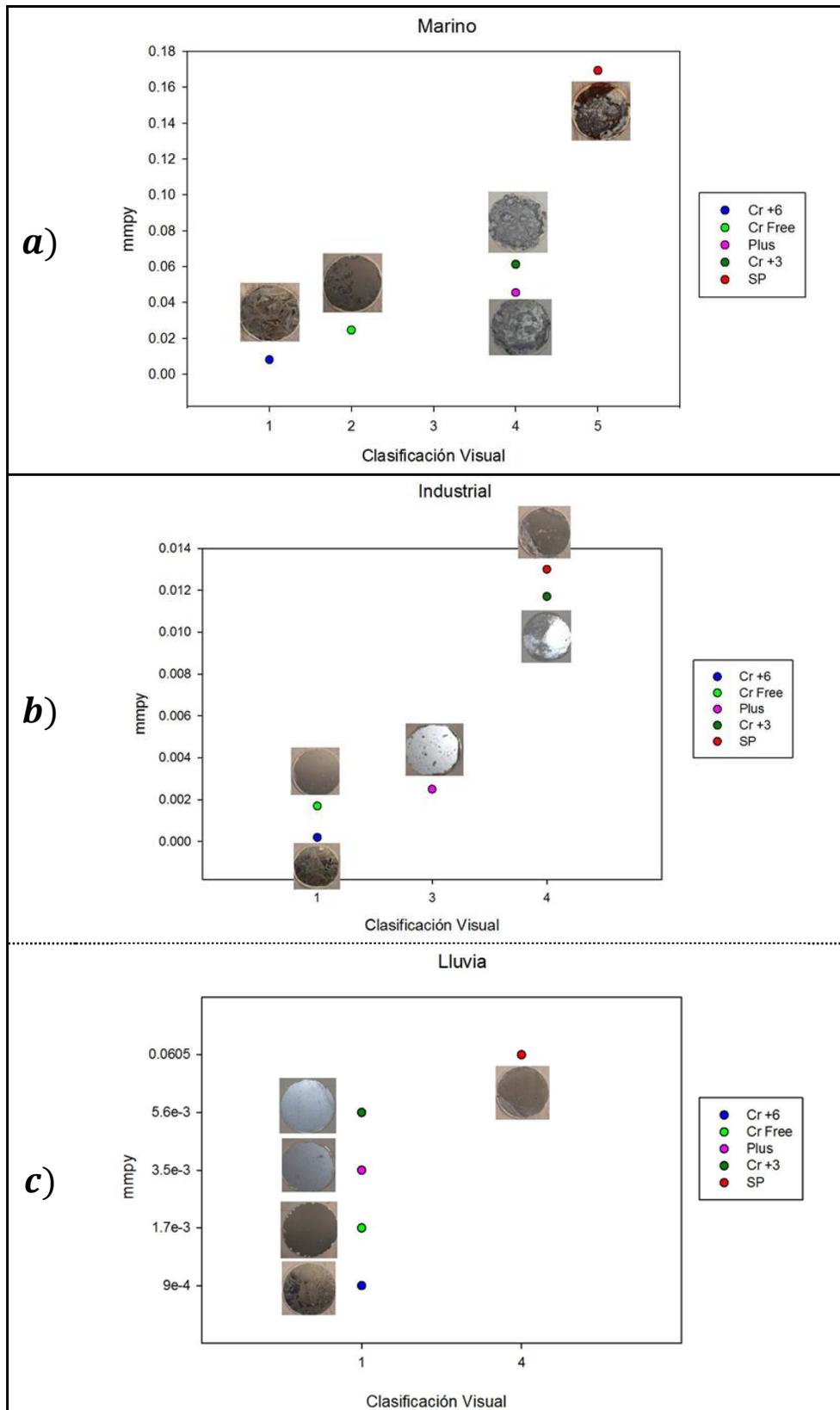


Figura 86. Relación entre clasificación visual y velocidad de corrosión en acero galvanizado.

A continuación se presenta la **Figura 87** en donde se muestra la relación de los resultados de velocidad de corrosión en milímetros por año que se obtuvo en la técnica electroquímica y la información visual que se obtuvo con el modelo físico utilizando la clasificación descrita en al **Tabla 11** en los tres ambientes.

En la **Figura 87** se puede observar que para los tres ambientes marino, industrial y lluvia todas las muestras con inhibidor plus y cromo hexavalente tienen clasificación de 1 esto porque a las ocho semanas de exponerse en los ambientes no se presentaron daño en la superficie por corrosión excepto las muestras de acero galvalume sin inhibidor en las cuales en el ambiente marino e industrial tienen clasificación de 4, mientras que en el ambiente de lluvia se obtuvo clasificación de 3 porque el ambiente es menos agresivo.

En la información visual no se logró diferenciar el acero galvalume con los dos inhibidores de corrosión pero en la técnica electroquímica si fue posible analizar que el acero galvalume con inhibidor plus presenta menores velocidades de corrosión que con el inhibidor cromo hexavalente, por lo antes explicado se procedió a utilizar la cámara salina para crear un ambiente más agresivo y poder comparar las muestras galvalume con los dos inhibidores de corrosión en donde se pudo observar que el acero galvalume con inhibidor plus es más eficiente que el inhibidor cromo hexavalente para este acero recubierto.

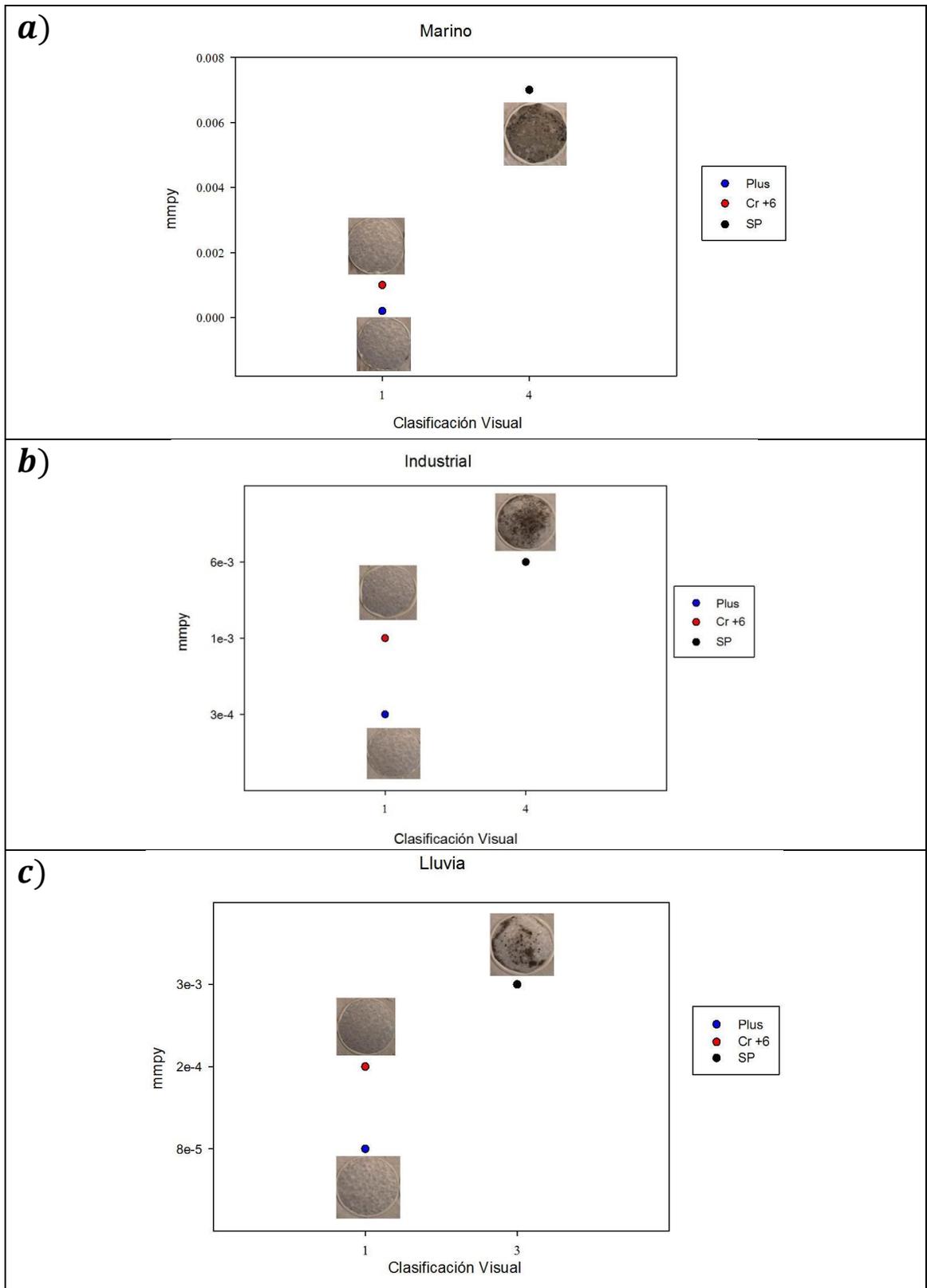


Figura 87. Relación entre clasificación visual y velocidad de corrosión en acero galvalume.

4.3. Cámara Salina.

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron en la cámara salina utilizando la norma ASTM B117. [6] La **Figura 88** muestra la cámara salina que se utilizó para realizar las pruebas.



Figura 88. Ensayo de Cámara Salina.

Para las muestras que se sometieron al ensayo de cámara salina se cubrieron los cantos con pintura epóxica para evitar que la corrosión empezara por esta zona.

Los resultados de la **Figura 89** muestran el acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente, libre de cromo, plus, cromo trivalente y sin protección acomodados de mayor a menor duración de vida útil, a diferentes tiempos de exposición de 72, 168 y 408 horas en las cuales se aprecia cual tuvo mayor resistencia a la corrosión. El acero galvanizado sin inhibidor fue quien tuvo peores resultados ya que presento oxido rojo a las 168 horas, el material con cromo trivalente presento oxido rojo a las 408 horas, en cuanto al material con plus y libre de cromo se observa que el plus contiene mayor oxido blanco a las 72 y 168 horas, el acero galvanizado con cromo hexavalente contiene oxido blanco hasta las 408 horas de ensayo. Estos resultados son similares a los obtenidos en el modelo físico y tiene relación con la técnica electroquímica ya que se comportan en el mismo orden los resultados de las muestras ensayadas.



Figura 89. Cámara Salina B117 Galvanizado. PARTE 1

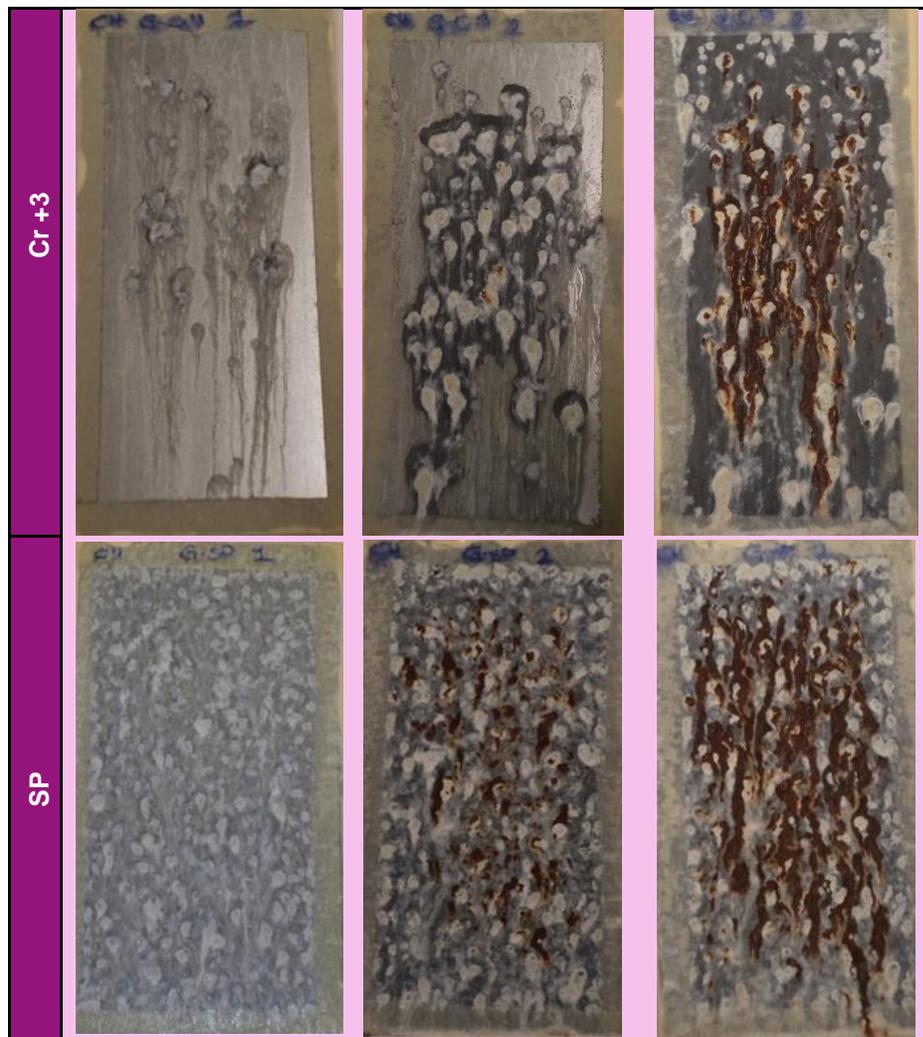


Figura 89. Cámara Salina B117 Galvanizado. PARTE 2

La **Figura 90** muestra los resultados del acero con recubrimiento metálico galvalume. Estos materiales se expusieron a diferentes tiempos de 72, 168, 408, 787, 1728 y 2064 horas de ensayo en cámara salina, se observa que a las 408 horas solo el material sin inhibidor está completamente dañado por corrosión, los cambios en las muestras con inhibidor son a partir de las 787 horas, a las 1728 horas se observa la diferencia entre los dos inhibidores de corrosión en donde el material con inhibidor plus presenta mejores resultados, cabe señalar que los resultados que se obtuvieron a partir de la técnica electroquímica indican tener mayor velocidad de corrosión el galvalume con inhibidor cromo hexavalente, lo que tienen una relación en los resultados.



Figura 90. Cámara Salina B117 Galvalume. PARTE 1



Figura 90. Cámara Salina B117 Galvalume. PARTE 2

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las conclusiones y recomendaciones de acuerdo a los resultados obtenidos.

Conclusiones:

- 1) Se concluye que el modelado físico es una buena herramienta para evaluar los inhibidores de corrosión complementada con la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal al igual que la cámara salina para medir la resistencia a la corrosión de los aceros galvanizados y galvalume.
- 2) La información visual obtenida del modelo físico resulta ser efectiva para caracterizar la eficiencia de los inhibidores de corrosión en acero galvanizado, en tanto para el acero galvalume con inhibidores de corrosión no se aprecian cambios visuales.
- 3) El acero galvanizado en los ambientes marino, industrial y lluvia normal se comportaron en el mismo orden basado en la cinética de ganancia en peso en

donde el material con mayor ganancia fue el acero galvanizado sin inhibidor, después el acero galvanizado con inhibidor cromo trivalente, seguido del inhibidor plus, libre de cromo y con menor ganancia en peso el acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente.

4) El ambiente marino es el más agresivo de los tres, en donde el galvanizado y galvalume sin inhibidor fueron los materiales con mayor degradación.

5) El acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente es el que presenta mejores resultados en la información visual, cinética de ganancia en peso, técnica electroquímica y cámara salina, llegando a la conclusión que es el inhibidor para el acero galvanizado con mayor eficiencia. Lamentablemente este compuesto es nocivo para la salud.

6) El acero galvalume con inhibidor plus es el que presenta mejores resultados en la prueba de cámara salina y en la técnica electroquímica, llegando a la conclusión que es el inhibidor para el acero galvalume con mayor eficiencia.

7) El ambiente de lluvia es el menos agresivo de los tres ambientes, en donde todas las muestras presentan menor daño por corrosión.

8) La caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido indica que el material de inicio tiene una buena calidad del recubrimiento metálico y para las ocho semanas de exposición el material presenta daños en el recubrimiento y los productos de corrosión en su mayoría fueron óxidos de zinc y cloruros.

9) La técnica de resistencia a la polarización lineal valida el modelado físico en donde el comportamiento de los inhibidores son iguales.

10) Se comprobó con la técnica de resistencia a la polarización lineal que cuando se incrementa la capa del inhibidor incrementa la resistencia a la polarización y se reduce la velocidad de corrosión, por ello es necesario utilizar la misma cantidad de inhibidor depositada sobre el recubrimiento metálico para poder evaluar los inhibidores de corrosión mediante esta técnica.

11) Utilizando la misma capa de inhibidor se concluye que el acero galvanizado con mayor velocidad de corrosión fue en el siguiente orden, de mayor a menor: acero galvanizado sin inhibidor, acero galvanizado con inhibidor cromo trivalente, acero galvanizado con inhibidor plus, acero galvanizado con inhibidor libre de cromo y acero galvanizado con inhibidor cromo hexavalente.

12) Utilizando la misma capa de inhibidor se concluye que el acero con recubrimiento metálico galvalume con mayor velocidad de corrosión fue en el siguiente orden, de mayor a menor: acero galvalume sin inhibidor, acero galvalume con inhibidor cromo hexavalente y galvalume con inhibidor plus.

13) El ensayo B117 de cámara salina para el acero galvanizado el material que tuvo mayor deterioro por corrosión fue en el siguiente orden, de mayor a menor: acero galvanizado sin inhibidor, acero galvanizado con inhibidor cromo trivalente, con inhibidor plus, con inhibidor libre de cromo y con inhibidor cromo hexavalente. Estos resultados fueron iguales que en el modelo físico a diferencia que este es un medio muy agresivo para el acero galvanizado y el tiempo en que se degradan las muestras no representa los ambientes estudiados.

14) El ensayo B117 de cámara salina para el acero con recubrimiento metálico galvalume el material que tuvo mayor deterioro por corrosión fue en el siguiente orden, de mayor a menor: acero galvalume sin inhibidor, acero galvalume con inhibidor cromo hexavalente y acero galvalume con inhibidor plus, estos resultados son en el mismo orden que en la técnica electroquímica. Para el acero galvalume con inhibidores es necesario que el ambiente sea muy agresivo para llegar a ver el deterioro de las muestras.

15) Se encontró una correlación entre los resultados obtenidos mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal, el modelo físico y la cámara salina.

Recomendaciones:

- 1) Se recomienda reducir el tiempo de prueba mediante el aumento de la concentración de las soluciones a utilizar para que sean más agresivas y ver el daño por corrosión en un menor tiempo.
- 2) Para la evaluación de inhibidores de corrosión en acero galvanizado se recomienda utilizar el modelo físico y la validación de los resultados mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal ya que se ha comprobado ser una herramienta confiable.
- 3) Para la evaluación de inhibidores de corrosión en acero con recubrimiento metálico galvalume se recomienda utilizar la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal y el uso de la cámara salina con la norma B117 o aumentar la agresividad del ambiente corrosivo en el modelo físico ya que este tipo de material a las ocho semanas de exposición no presentan daños por corrosión.
- 4) Determinar el mecanismo por el cual, para el galvalume el inhibidor plus es el que tiene la mejor eficiencia.
- 5) Se recomienda caracterizar a detalle los inhibidores de corrosión por medio de la técnica IR para conocer más sobre su estructura química y grupos funcionales.
- 6) Se recomienda analizar el efecto de esfuerzos de tensión o compresión en las muestras bajo condiciones de corrosión con el fin de determinar si el estado de esfuerzos presentes en los rollos combinado con los electrolitos altera el desarrollo del fenómeno de corrosión.

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS

- [1]. HAO Long, ZHANG Sixun, DONG Junhua, “Atmospheric corrosion resistance of MnCuP weathering steel in simulated environments”, Technical Centre of Laiwu Steel Group Ltd., China, 2011.
- [2]. CHAMPION F. A., “Ensayos de corrosion”, Chapman and Hall, Londres.
- [3]. ISO 9226, “Chemical cleaning procedures for removal of corrosion products”.
- [4]. ASTM G92, “Standard Practice for Characterization of Atmospheric Test Sites”.
- [5]. ASTM G59, “Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements”.
- [6]. ASTM B117 – 11, “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”.
- [7]. ASTM G1, “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”.
- [8]. ROCCOA A., NOGUEIRAB Tania, SIMA Renata, LIMAA Wilma, “Evaluation of chromate passivation and chromate conversion coating on 55% Al–Zn coated Steel”, Universidad Federal do Rio de Janeiro, Brazil.

- [9]. RAMUS MOREIRA A., PANOSSIAN Z., CAMARGO P., FERREIRA MOREIRA M., DA SILVA I., RIBEIRO DE CARVALHO J., “Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism”, São Paulo/SP, Brazil.
- [10]. <http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/Q206/q206aprdallyinside.html>.
- [11]. ÁVILA J., GÉNESCA J., “Más allá de la herrumbre”, FCE-SEP-CONACyT, México, 1986.
- [12]. ZAPPONI M., ELSNER C.I., ACTIS F. & DI SARLI A.R., “Correlation between accelerated tests and outdoor exposure of coil coated chromate and chromate free systems”, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
- [13]. HERNANDEZ-ALVARADO Laura A., Hernandez Luis S., & RODRIGUEZ-REYNA Sandra L., “Evaluation of Corrosion Behavior of Galvanized Steel Treated with Conventional Conversion Coatings and a Chromate-Free Organic Inhibitor”, Universidad Autónoma de San Luis Potosi, Mexico.
- [14]. ASOCIACIÓN LATINOAMERICANA DE ZINC, “Guía para Galvanizado en Caliente”, Perú.
- [15]. MARDER A.R., “The metallurgy of zinc-coated Steel”, Lehigh University, Bethlehem, USA.
- [16]. MASSALSKI T.B., “Phase Diagrams: ASM Metals Handbook”, 3:206, 1992.
- [17]. MARDER A.R., “Microstructural characterization of zinc coatings”, Krauss G - Matlock DK editors. Zinc-based steel coating systems: metallurgy and performance, p.55, Warrendale, 1990.
- [18]. CLEARY H.J., Microstructure Science, 12:103, 1985.
- [19]. HARVEY G.J., RICHARDS R.N., “Zinc-based coatings for corrosion protection of steel sheet and strip”, Met Forum, 6:234, 1984.
- [20]. RADTKE S.F., HERRSCHAFT D.C., “Role of mischmetal in galvanizing with a Zn±5%Al alloy”, J Less Common Met, 93:253, 1983.

- [21]. FRALEY R.E., "The effect of lead on the solidification and preferred orientation of the zinc coating on continuously hot dipped galvanized sheet steel", M.S. Thesis, Lehigh University, 1994.
- [22]. SELVERIAN J.H., MARDER A.R., NOTIS M.R., "The effect of silicon on the reaction between solid iron and liquid 55 wt pct Al±Zn baths", Met Trans, 20A:543, 1989.
- [23]. PASCAL Nicolás, "Técnicas de microscopía aplicadas a las Ciencias Forenses", Dpto. de Zoología y Antropología Física.
- [24]. <http://www.microscopy.ethz.ch/lens.htm>.
- [25]. HAFNER Bob, "Scanning Electron Microscopy Primer", University of Minnesota.
- [26]. http://investigacion.us.es/docs/web/files/fundamentos_drx.pdf.
- [27]. <http://www.angelfire.com/mi3/mambuscay/Art6.htm>.
- [28]. MAZUELAS Esteban, "Caracterización por rayos x de heteroestructuras de semiconductores III-IV aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si", Madrid.
- [29]. SIERRA MOLINA M^a Teresa, "La Directiva RoHS y sus implicaciones en la industria eléctrica/electrónica", Universidad Carlos III, Madrid, 2006.
- [30]. SECRETARIA DE ECONOMÍA, "Análisis de aguas - Determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba", NMX-AA-044-SCFI, 2001.
- [31]. DIVISIÓN DE TOXICOLOGÍA Y CIENCIAS DE LA SALUD, "Resumen de Salud Pública del Cromo", 2012.
- [32]. RODRÍGUEZ GÓMEZ Francisco J., "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de velocidad de corrosión", Depto. Ing. Metalúrgica, UNAM, México.

- [33]. QUIROGA Aguilar, "Comportamiento a la corrosión del acero de refuerzo en el concreto", Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [34]. STERN M., GEARY A.L., J. Electrochem. Soc., 56-63, 1957.
- [35]. ANDRADE C., FELIU S., "Fundamentos teóricos de la corrosión", Corrosión y Protección Metálica I, pp. 3-25, Ed: C.S.I.C., Madrid, 1991.
- [36]. ARRIETA M., "Factores que intervienen en la calidad de un recubrimiento electrolítico", ION Vol. XII, Madrid, 1952.
- [37]. BASTIDAS Jose M., MACÍAS M., "Técnicas electroquímicas", Corrosion y protección metálicas, Madrid, 1991.
- [38]. VILARRASA M., "Corrosión de acero en ambiente marino", Barcelona, 1988.
- [39]. TRETHEWEY K.R. & CHAMBERLAIN J., "Corrosion for Science and Engineering", Longman.
- [40]. FELIU S., "Principios de Electroquímica", Principios de Electroquímica, Madrid, 1984.
- [41]. ROYUELA J.J., GONZALEZ J.A., "Inhibidores de Corrosión", Capítulo XIX, Madrid, 1984.
- [42]. STAMBOLOV T., "Corrosion Inhibitors", ICOM 5(78/23/9) Zagreb, Amsterdam, 1978.
- [43]. WALKER R., "The Role of Corrosion Inhibitors in the Conservation of Iron", Conservation of Iron (Symposium), pp. 40-49, Edinburgh, 1979.
- [44]. GIL L., "Fundamentos de corrosión y protección de los metales", pp. 7-8, Venezuela, 2002.
- [45]. MORANTES, YUÑEZ, YANES, "Corrosión en aceros al carbono", Venezuela, 2007.
- [46]. DILLON C.P., "Forms of Corrosion Recognition and Prevention", Handbook 1, NACE, Texas, 1982.

- [47]. BRAIG A., “A new class of corrosion inhibitors for waterborne coatings: 4-methyl-g-oxobenzene-butanoic acid complexes”, *Progress in Organic Coatings*, 34, pp. 13-20, 1998.
- [48]. AGARWAL P. & LANDOLT D., “Effect of Anions on the Efficiency of Aromatic Carboxylic Acid Corrosion Inhibitors in Near Neutral Media: Experimental investigation and Theoretical Modeling”, *Corrosion Science*, 40:4/5, pp. 673-691, 1998.
- [49]. HODGES S.A., UPHUES W.M., TRAN M.T., “Non Toxic Corrosion Inhibitor Synergisms”, *Pigment and Resin Technology*, 27:3, pp. 150-156, 1998.
- [50]. ECCA TC PROJECT TEAM, “Chromium (VI) used in the coil coating industry/situation regarding health, safety and environmental aspects”, *Chrome Coverage*, 2004.
- [51]. LUMPP Sheila Natalia, Tesis doctoral Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005.
- [52]. EPA FEDERAL REGISTER, “National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Aerospace Manufacturing and Rework Facilities”, Vol. 60, 1995.
- [53]. TWITE R.L., BIERWAGEN G.P., *Program Organic Coating*. 33, 91-100, 1998.
- [54]. DABALÀ M., ARMELAO L., BUCHBERGER A., CALLIARI I., *Application Surface Science*. 172, 312-322, 2001.
- [55]. UHLIG Herbert, WINSTON R., “Corrosion and corrosion control”, Fourth Ed., Wiley-Interscience, New Jersey, USA, 2008.
- [56]. FONTANA Mars G., “Corrosion Engineering”, Third Ed., McGraw Hill, New York, 1987.
- [57]. GONZÁLEZ José A., “Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión”, 1era Ed., McGraw Hill, New York, 1978.
- [58]. APPLEGATE L.M., “Cathodic Protection”, McGraw Hill, University of Central Florida, New York, 1960.
- [59]. MORGAN Joseph, HILL Leonard, “Protección catódica”, Prentice Hall, Londres, 1998.

- [60]. JHOACC Raúl, PAREDES Alberto, MEJIA Salvador, “Protección superficial de los metales”, Tercera ed., SITESA, México, 1998.
- [61]. CAMPESTRINI P., PhD Tesis, Delft University of Technology, Netherlands, 2002.
- [62]. GOEMINNE G., CAMPESTRINI P., TERRY H., J. Electrochem. Soc., 151, B359-B369, 2004.
- [63]. GIGANDET M.P., FAUCHEU J., Surf. Coat. Technol., 89, 285-291, 1997.
- [64]. POCOCK W.E., Met. Finishing, 52, 48-53, 1954.
- [65]. BIBBER J., Metal Finishing, 100, P.98, 2002.
- [66]. FOUSSE D., MALLE P., SEURIN P., Anales de la 7th Intern. Tinplate Conference, Amsterdam, Holanda, 2000.
- [67]. BÖHM S., GREEF R., MCMURRAY H.N., POWELL S.M., WORSLEY D.A., J. Electrochem. Soc., 147, 3286-3293, 2000.
- [68]. SCHOLES F.H., SOSTE C., HUGHES A.E., HARDIN S.G., CURTIS P.R., Appl. Surf. Sci., 253, 1770-1780, 2006.
- [69]. ARAMAKI K., Corros. Sci., 48, 766-782, 2006.
- [70]. HELLER D.K., FAHRENHOLTZ W.G., O'KEEFE M.J., Corros. Sci., 52, 360-368, 2010.
- [71]. MORA N., CANO E., POLO J.L., PUENTE J.M., BASTIDAS J.M., Corros. Sci., 46, 563, 2004.
- [72]. PINC W., YU P., O'KEEFE M., FAHRENHOLTZ W., Surf. Coat. Technol., 203, 3533, 2009.
- [73]. PEPE A., APARICIO M., DURÁN A., CERÉ S., Anales CONAMET/SAM, 2004.
- [74]. ROSERO-NAVARRO N.C., PELLICE S.A., DURÁN A., APARICIO M., Corros. Sci., 50, 1283, 2008.
- [75]. ARAMAKI K., Corros. Sci., 44, 1621-1632, 2002.
- [76]. FREY M., HARRIS S.G., HOMES J.M., NATION D.A., PARSONS S., TASKER P.A., TEAT S.J. & WINPENNY R.E.P., “Modeling Surface Engineering: Use of Polymetallic Iron Cages and Computer Graphics to

Understand the Mode of Action of a Corrosion Inhibitor”, *Angew. Chem. Int.*, Ed. 37, No. 23, pp. 3245-3248, 1998.

- [77]. POURBAIX M., “Atlas d’équilibres électrochimiques”, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- POURBAIX M., “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, Pergamon Press, New York, 1966.
- [78]. ALVAREZ CH. María D., “Evaluación de recubrimientos orgánicos sobre acero estructural”, Universidad Nacional Experimental Politécnica, Venezuela, 2007.
- [79]. BRAIG Adalbert, KRAMER Andreas, “Inhibidores de corrosión orgánicos para recubrimientos: ayudando a la industria a cubrir las regulaciones ambientales y laborales del futuro”, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Switzerland.
- [80]. Garza-Montes-de-Oca Nelson, Colas Rafael. “Lack of adhesion of paint in galvanised Steel strip.” Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2012.

APÉNDICE A

Información Visual del modelo físico.

En esta sección se muestra las fotografías de las muestras en el inicio, semana 3, 6 y 8 de exposición en ambiente marino, industrial y lluvia normal.

De la ***Figura A1 a la A15*** se muestran los aceros galvanizado en los tres ambientes, mientras que de la ***Figura A16 a la A24*** se muestran los acero galvalume en los tres ambientes.

Las columnas muestran ambas superficies de exposición. En donde se presenta la evolución superficial del acero galvanizado y galvalume con distintos inhibidores de corrosión.

En la primera fila se observan ambas superficies de exposición las tres al inicio del experimento, la segunda fila se muestran los especímenes a las 3 semanas de exposición en el ambiente, en la tercera fila se muestran los especímenes a las 6 semanas y en la cuarta fila a las 8 semanas del experimento.

La **Figura A1** muestra que las muestras galvanizadas con inhibidor cromo hexavalente no tuvieron daño considerable durante las ocho semanas de exposición, en la semana 8 tuvieron un 2% de óxido blanco como máximo.

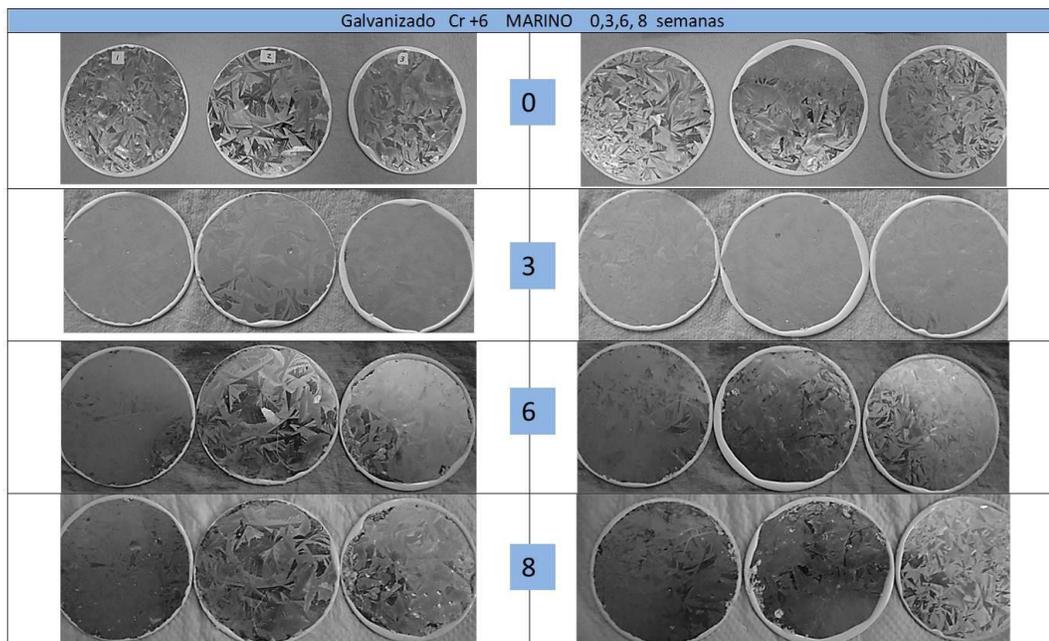


Figura A1. Acero galvanizado con inhibidor Cr +6 en ambiente Marino

En las **Figura A2 y A3** se muestra como con el inhibidor cromo hexavalente no tenemos ningún cambio visual durante las ocho muestras en exposición del ambiente de lluvia normal e industrial respectivamente.

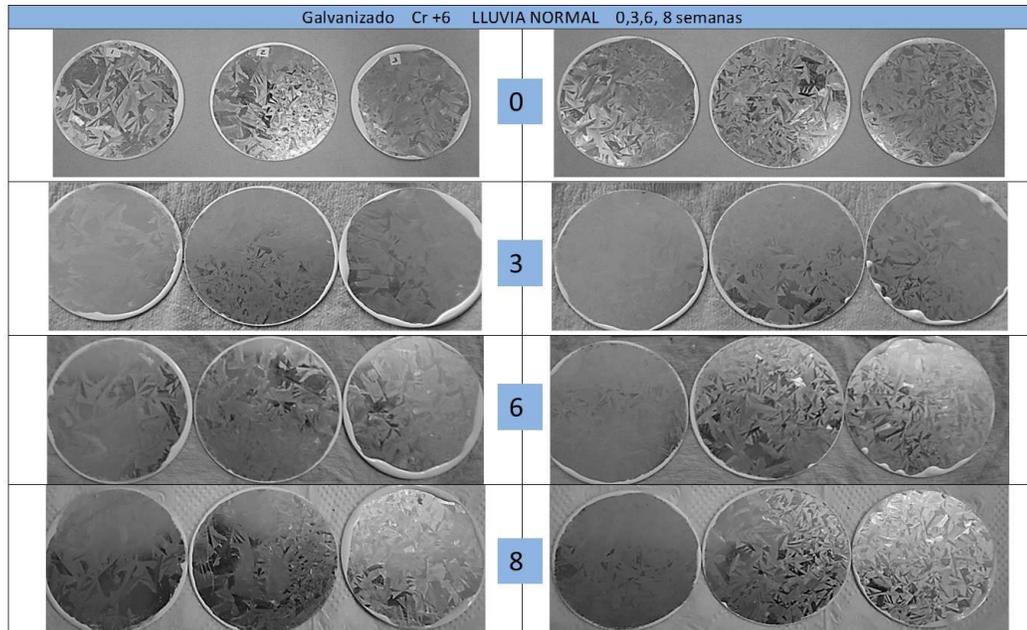


Figura A2. Acero galvanizado con inhibidor Cr +6 en ambiente Lluvia normal

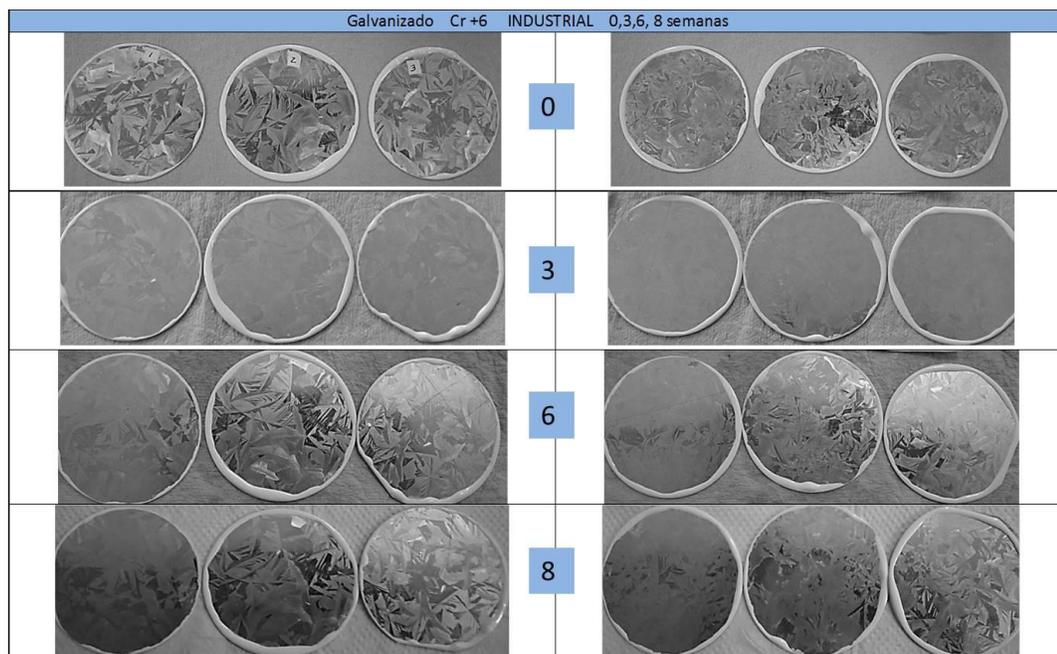


Figura A3. Acero galvanizado con inhibidor Cr +6 en ambiente Industrial

En la **Figura A4** se observa como hay un cambio mayor de la semana 0 al semana 3 en el daño por corrosión para el acero galvanizado con inhibidor libre de cromo en el ambiente marino, mientras que en el ambiente de lluvia mostrado en la figura A5 no se presentan daños por corrosión.

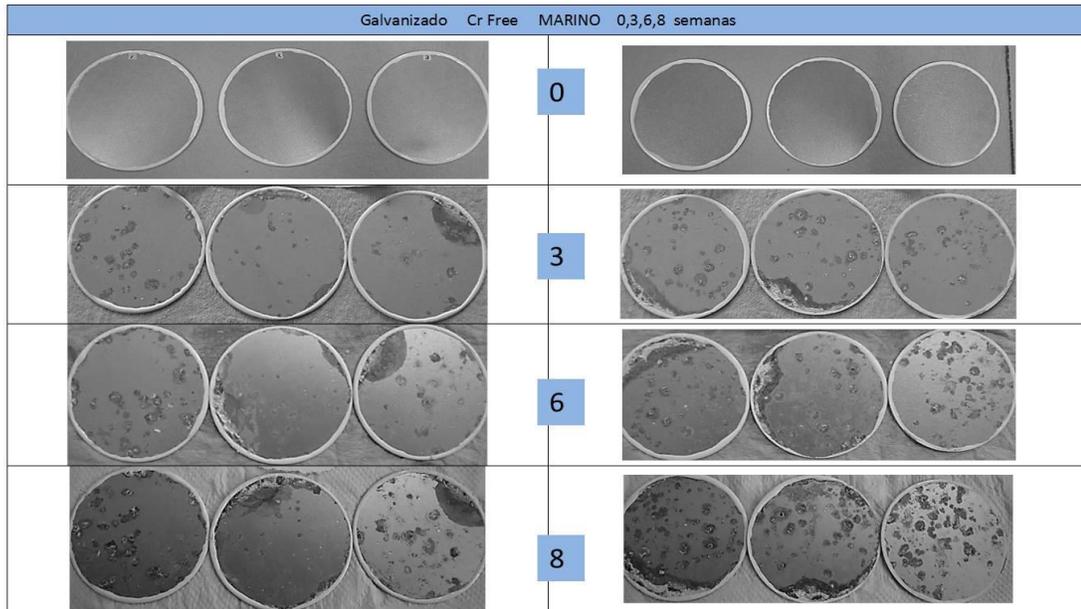


Figura A4. Acero galvanizado con inhibidor libre de cromo en ambiente Marino

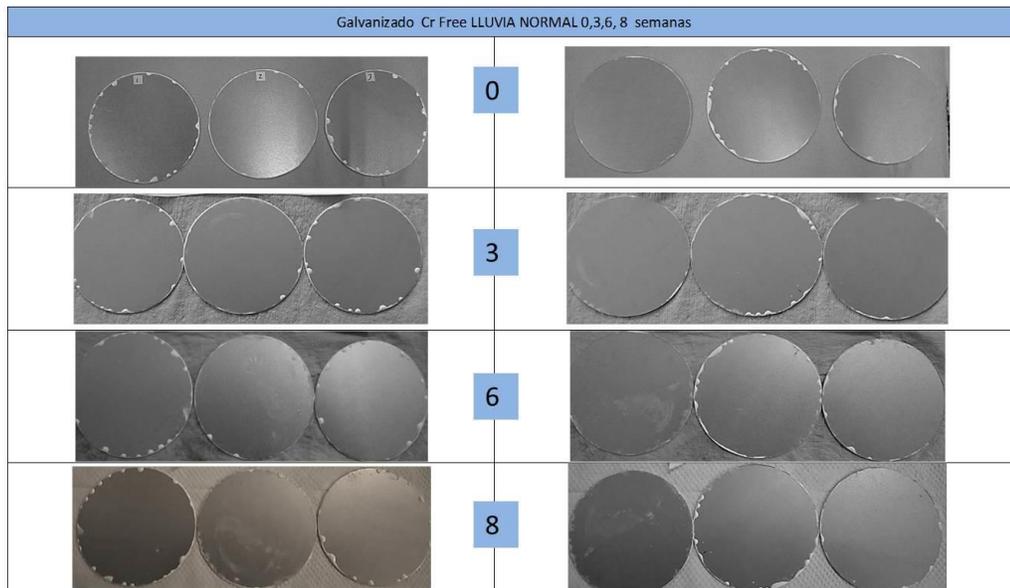


Figura A5. Acero Galvanizado con inhibidor libre de cromo en ambiente Lluvia normal

En la **Figura A6** a partir de la semana tres aparecen productos de corrosión hasta llegar a un 3% de producto de corrosión como máximo en la semana ocho

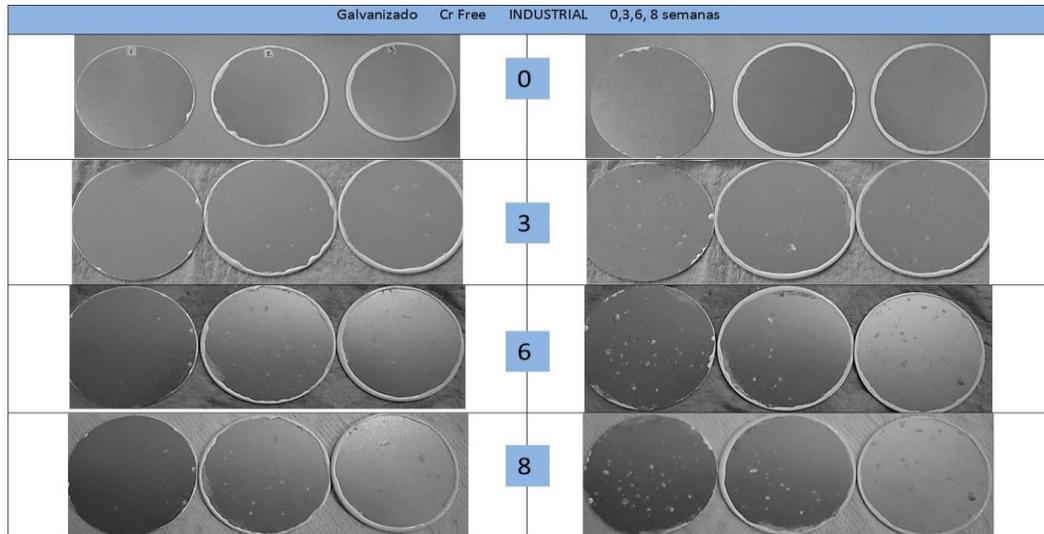


Figura A6. Acero galvanizado con inhibidor libre de cromo en ambiente Industrial

En **la Figura A7** con el inhibidor Plus se observa a las ocho semanas un gran daño en las muestras hasta llegar a un 100% de productos de corrosión visualmente.

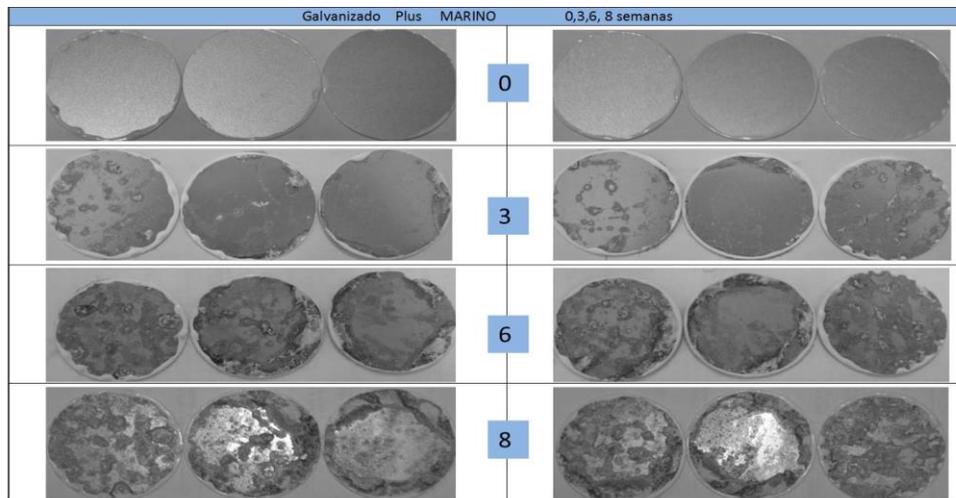


Figura A7. Acero galvanizado con inhibidor Plus en ambiente Marino

En la **Figura A8** se observa que solo en la semana ocho tenemos producto de corrosión sin exceder el 5%, mientras en el ambiente industrial se aprecian daños desde las 3 semanas de exposición llegando a tener un 20% de productos de corrosión, mostrado en la **Figura A9**.

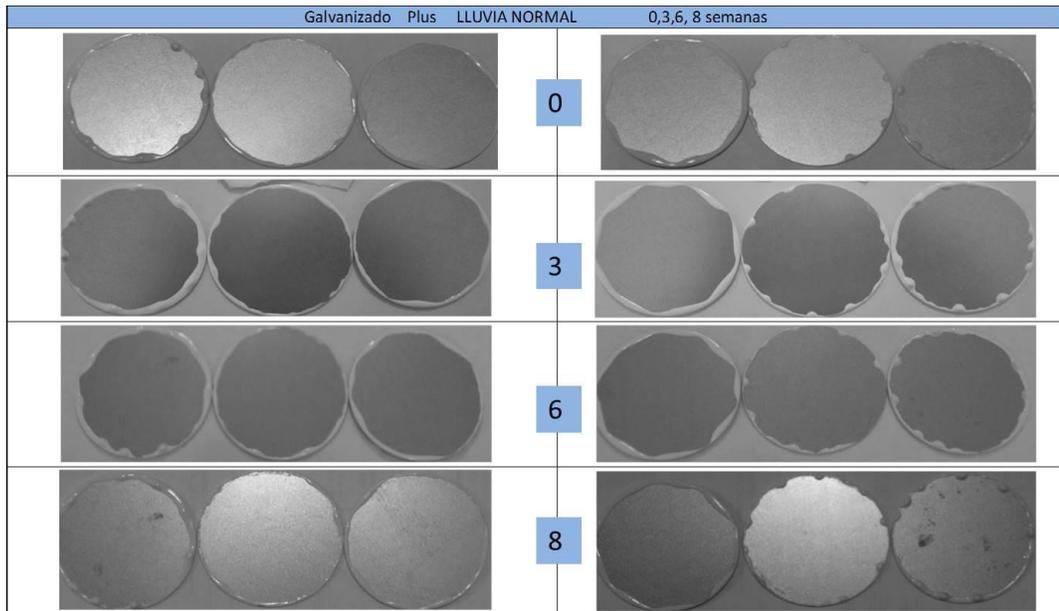


Figura A8. Acero galvanizado con inhibidor Plus en ambiente Lluvia normal

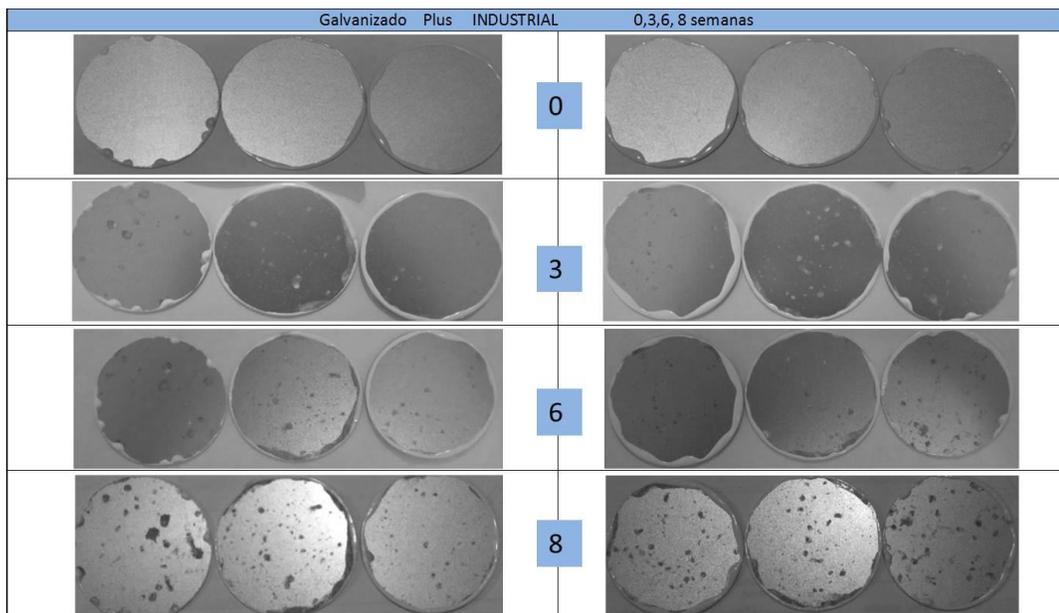


Figura A9. Galvanizado con inhibidor Plus en ambiente Industrial

En la **Figura A10** con inhibidor cromo trivalente se observa que en la semana tres hay un cambio muy drástico hasta llegar a la semana ocho en donde tenemos hasta un 100% de óxido blanco, mientras que en el ambiente de lluvia no se presentaron daños, mostrado en la **Figura A11**.

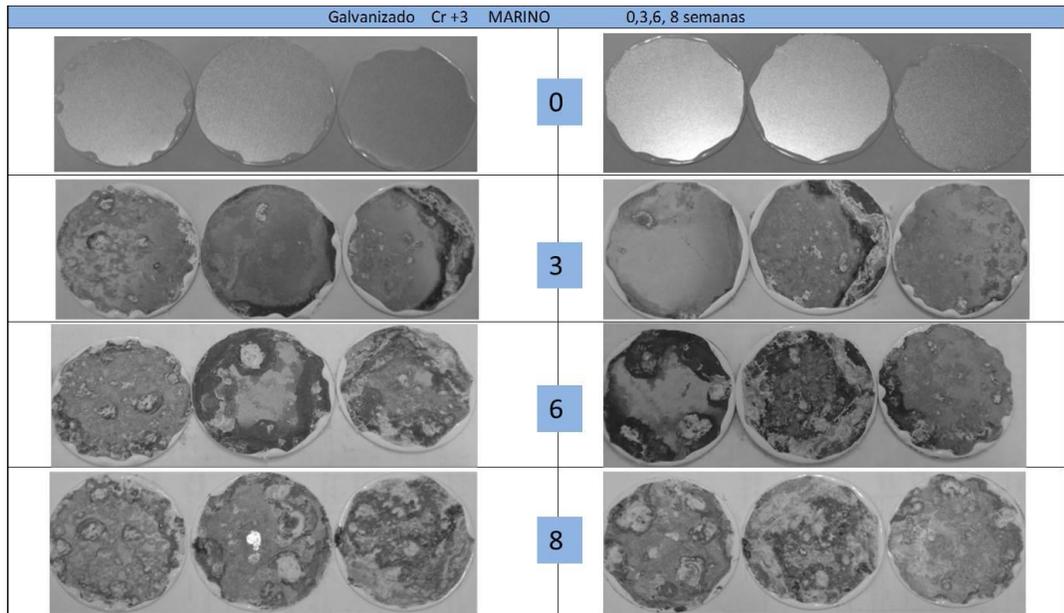


Figura A10. Acero galvanizado con inhibidor Cr +3 en ambiente Marino

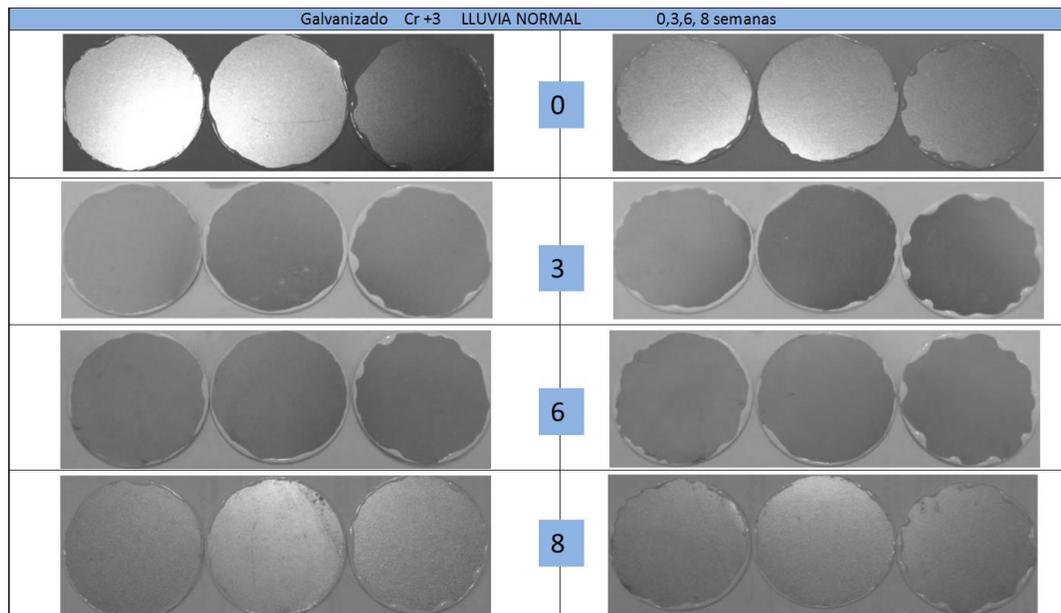


Figura A11. Acero galvanizado con inhibidor Cr +3 en ambiente Lluvia normal

Los resultados con el ambiente industrial fueron más agresivos que con ambiente de lluvia, en el cual se observa en la semana ocho hasta un 60% en productos de corrosión para el cromo trivalente mostrado en la **Figura A12**.

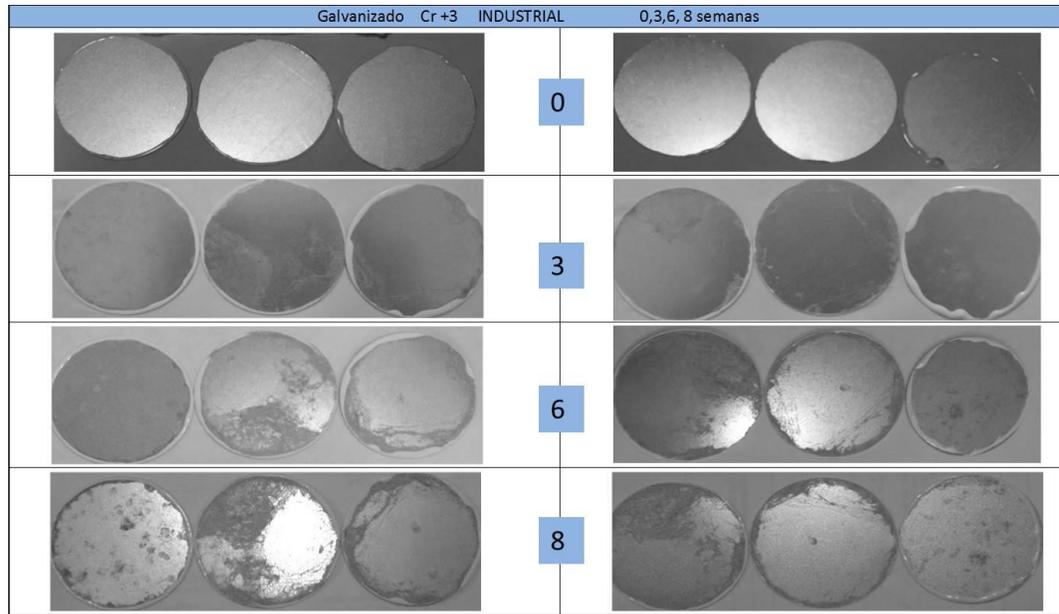


Figura A12. Acero galvanizado con inhibidor Cr +3 en ambiente Industrial

Las muestras sin protección presentan oxido blanco desde las tres semanas y a partir de la semana seis se observó oxido rojo lo cual indica que el óxido de hierro está presente en la superficie, mostrado en la **Figura A13**.

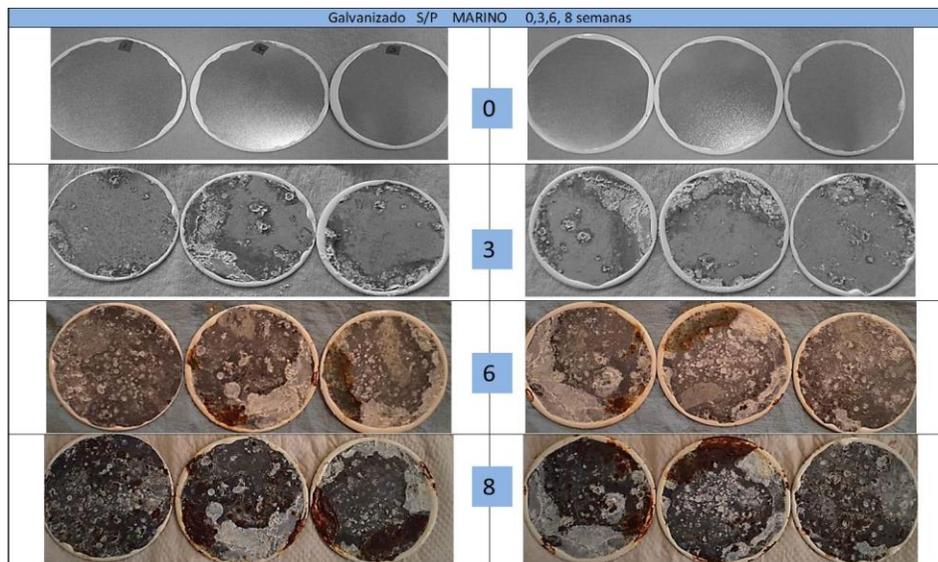


Figura A13. Acero galvanizado Sin Protección en ambiente Marino

En la **Figura A14 y 15** se observa que a partir de la semana tres aparece óxido blanco y así permanece hasta la semana ocho para el ambiente de lluvia normal e industrial.

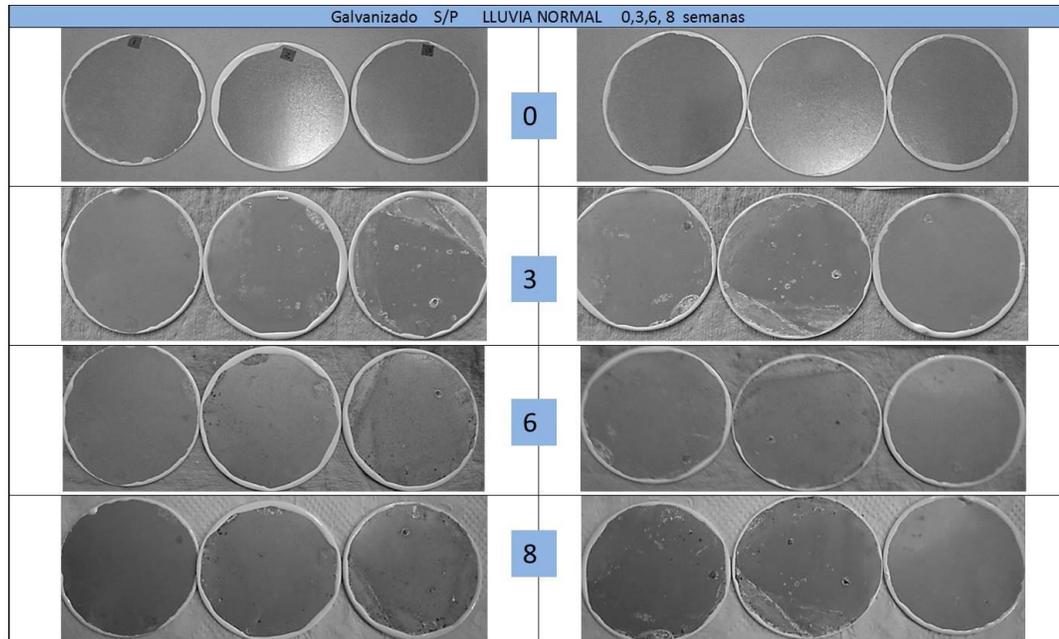


Figura A14. Acero galvanizado Sin Protección en ambiente Lluvia normal.

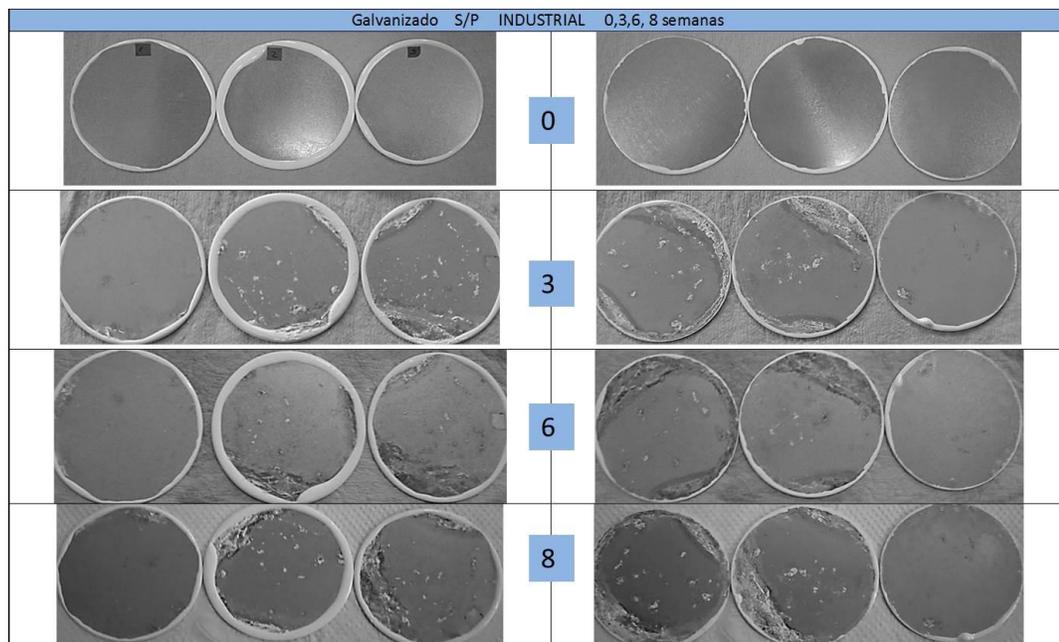


Figura A15. Acero galvanizado Sin Protección en ambiente Industrial.

Las siguientes figuras son con recubrimiento metálico Galvalume.

Los resultados del cromo hexavalente en ambiente marino, lluvia e industrial durante las ocho semanas no hubo visualmente ningún cambio, como se muestra en las **Figuras A16, 17 y 18** respectivamente.

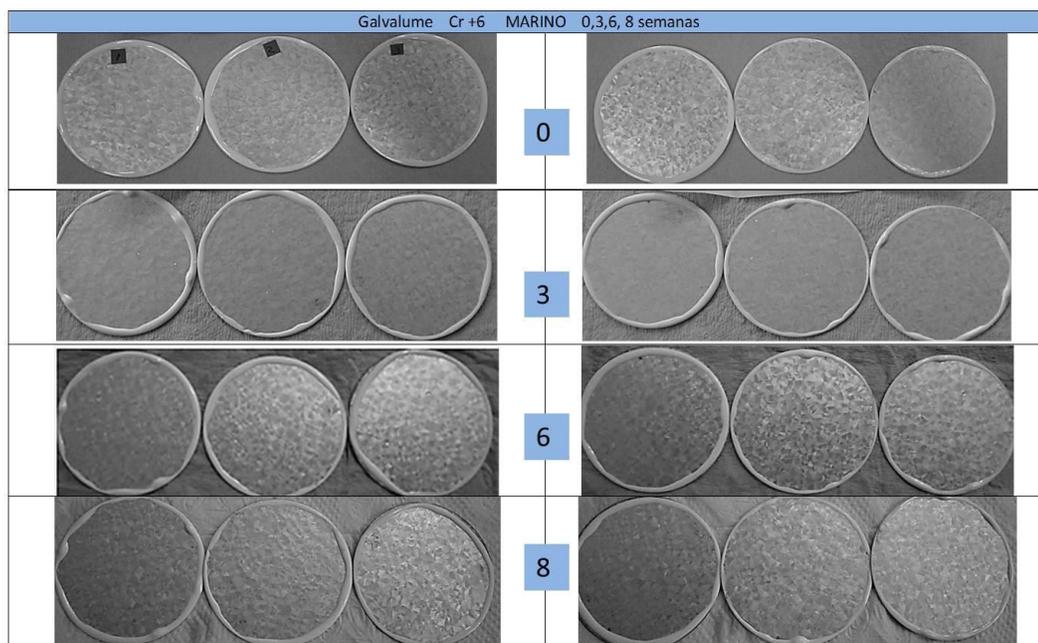


Figura A16. Acero galvalume con inhibidor Cr +6 en ambiente Marino

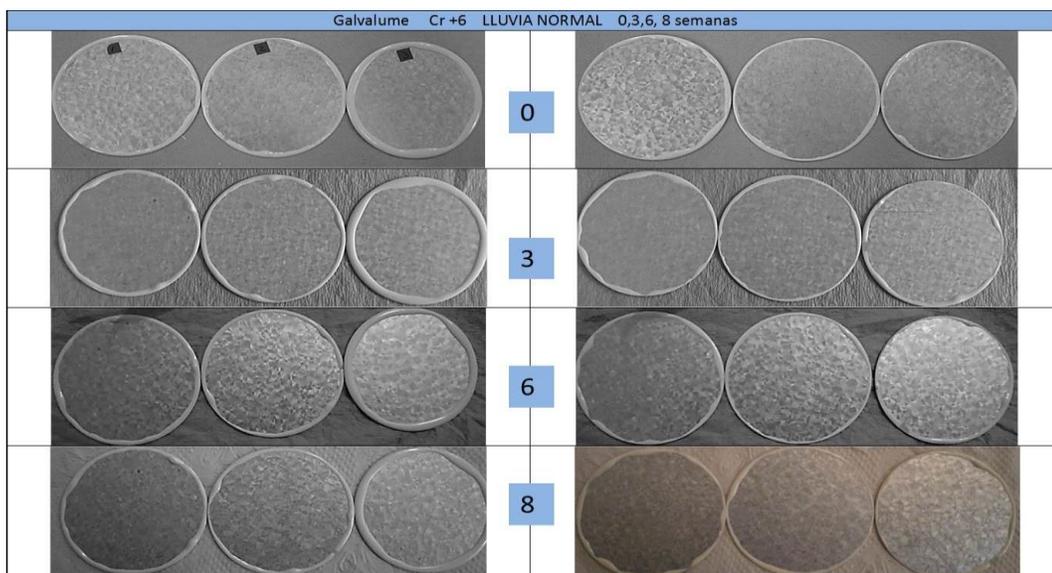


Figura A17. Acero galvalume con inhibidor Cr +6 en ambiente Lluvia normal.

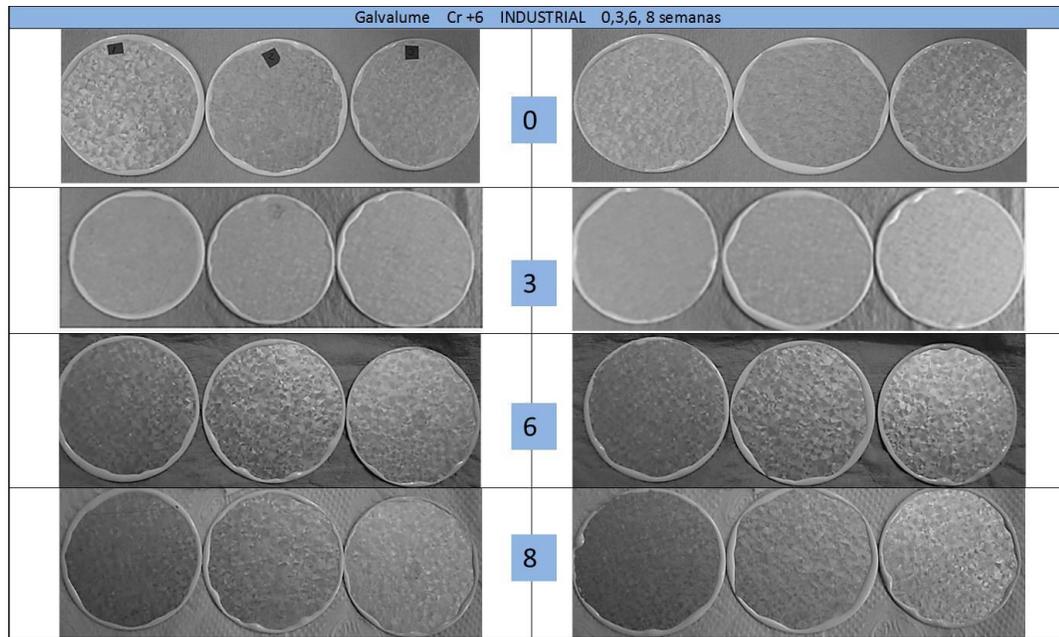


Figura A18. Acero galvalume con inhibidor Cr +6 en ambiente Industrial.

Los resultados del inhibidor plus en ambiente marino, lluvia e industrial durante las ocho semanas no hubo visualmente ningún cambio, como se muestra en las **Figuras A19, 20 y 21** respectivamente.

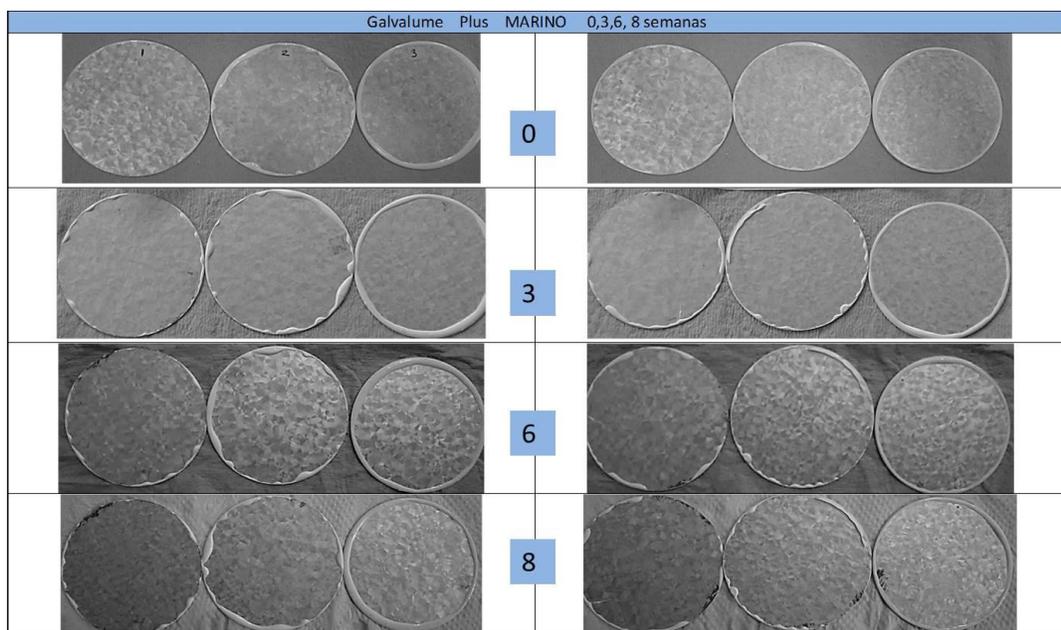


Figura A19. Acero galvalume con inhibidor Plus en ambiente Marino.

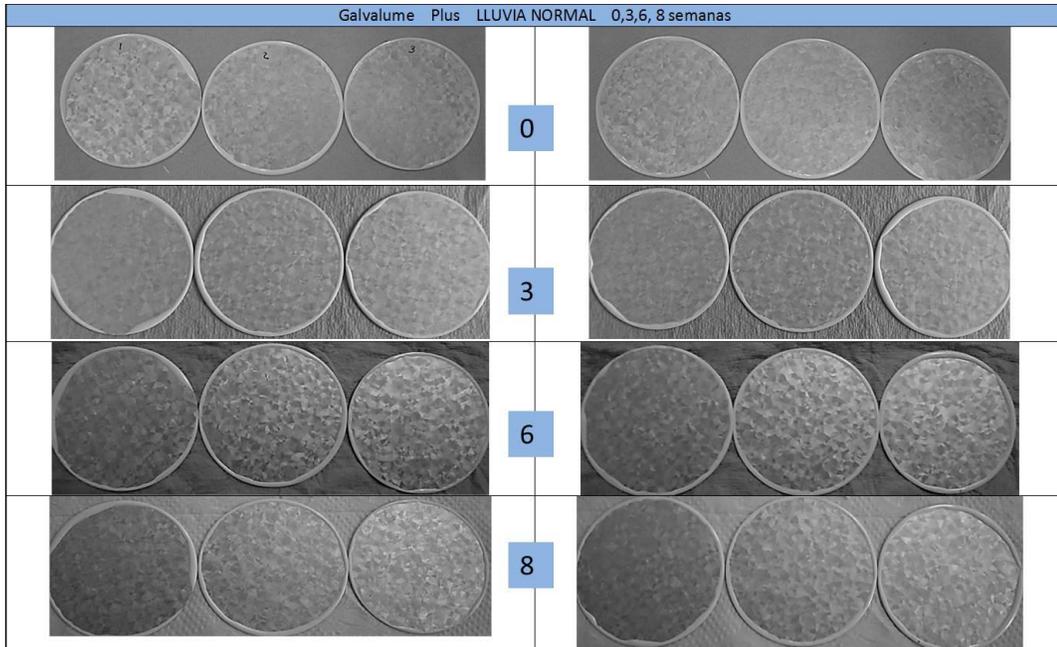


Figura A20. Acero galvalume con inhibidor Plus en ambiente Lluvia normal.

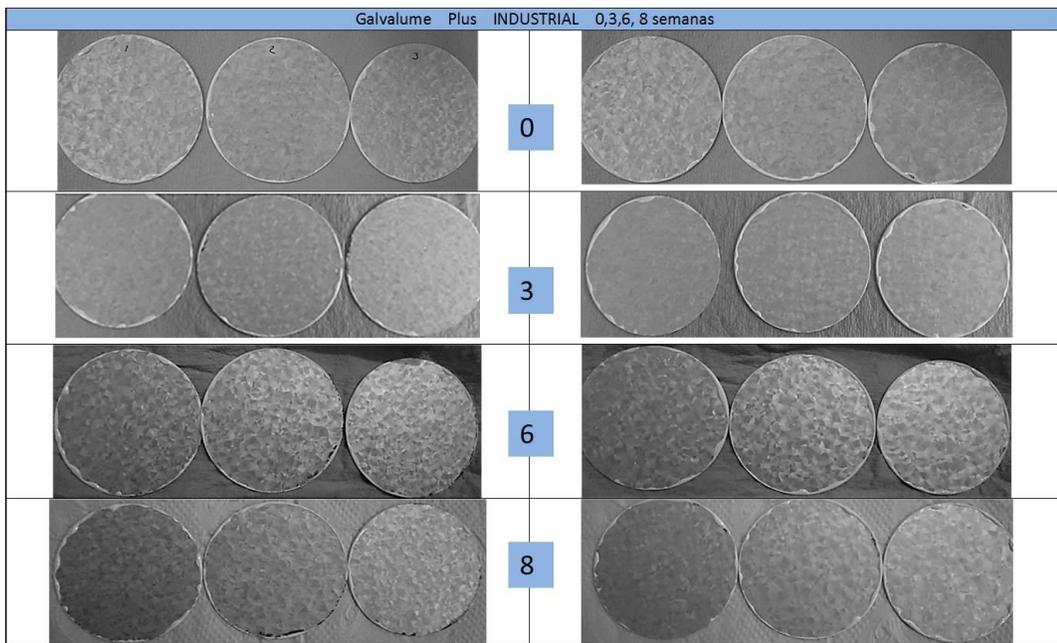


Figura A21. Acero galvalume con inhibidor Plus en ambiente Industrial.

A diferencia del galvalume con inhibidores de corrosión, en este caso el galvalume sin inhibidor presenta daños desde la tercera semana donde existe el mayor cambio para el ambiente marino, lluvia normal e industrial, mostrados en la **Figura A22, 23 Y 24**.

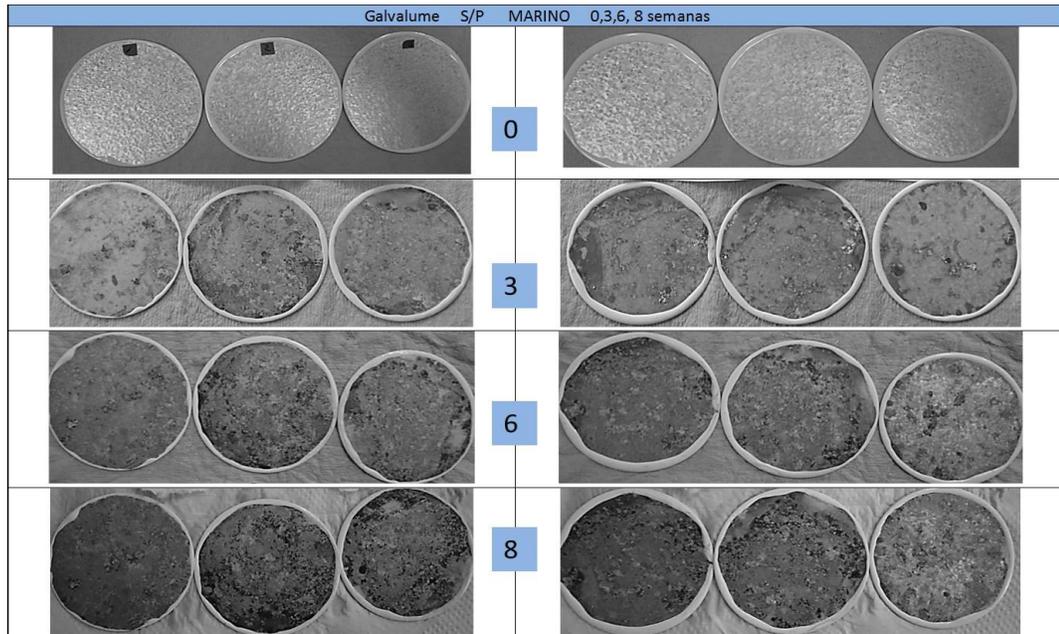


Figura A22. Acero galvalume Sin Protección en ambiente Marino.

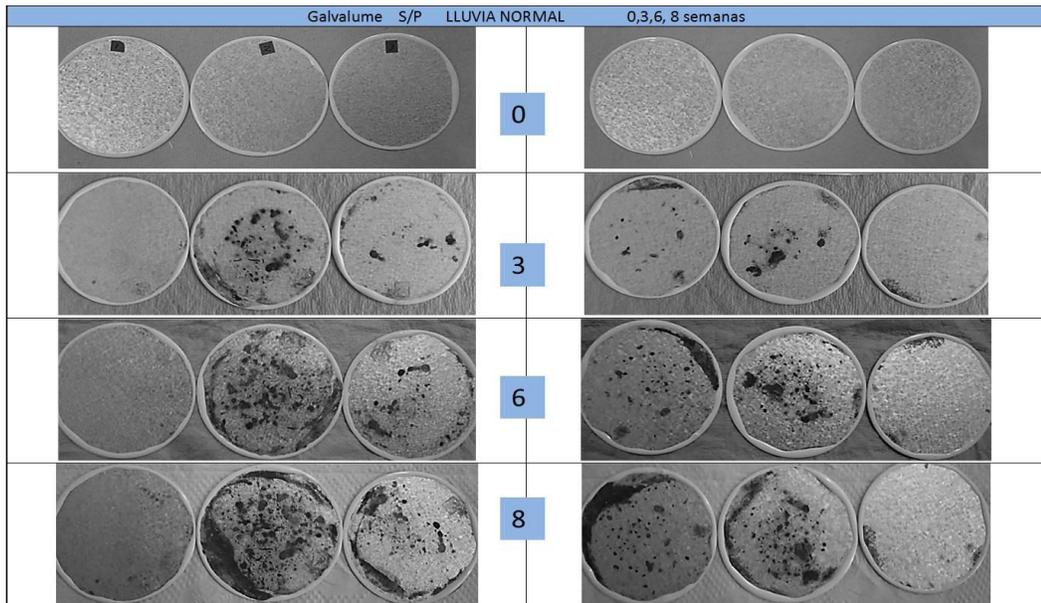


Figura A23. Acero galvalume Sin Protección en ambiente Lluvia normal.

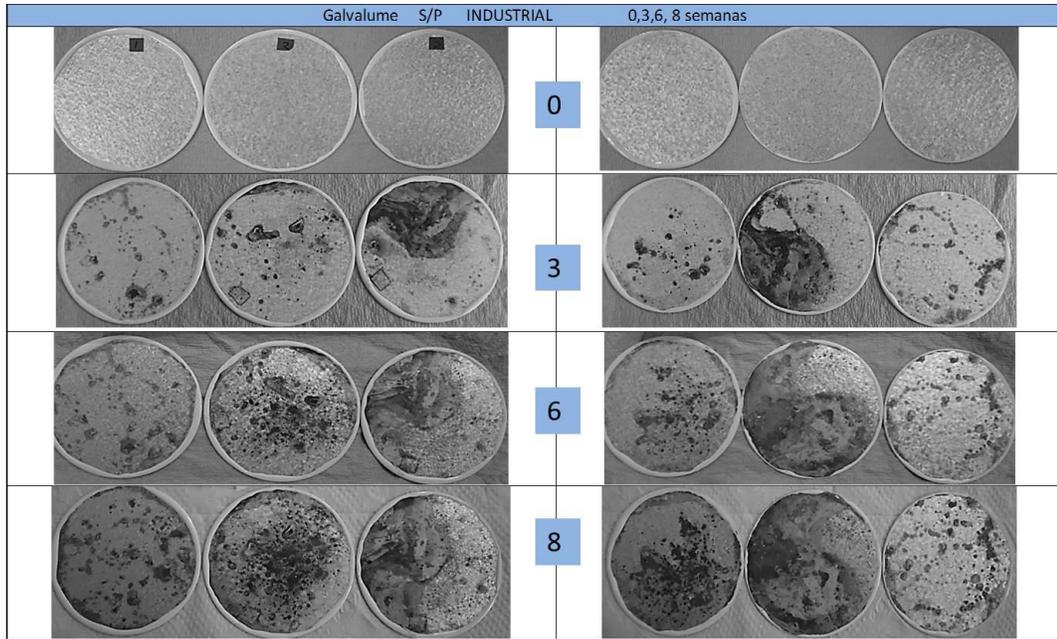


Figura A24. Acero galvalume Sin Protección en ambiente Industrial.

Datos de Temperatura y Humedad relativa para la modelación física.

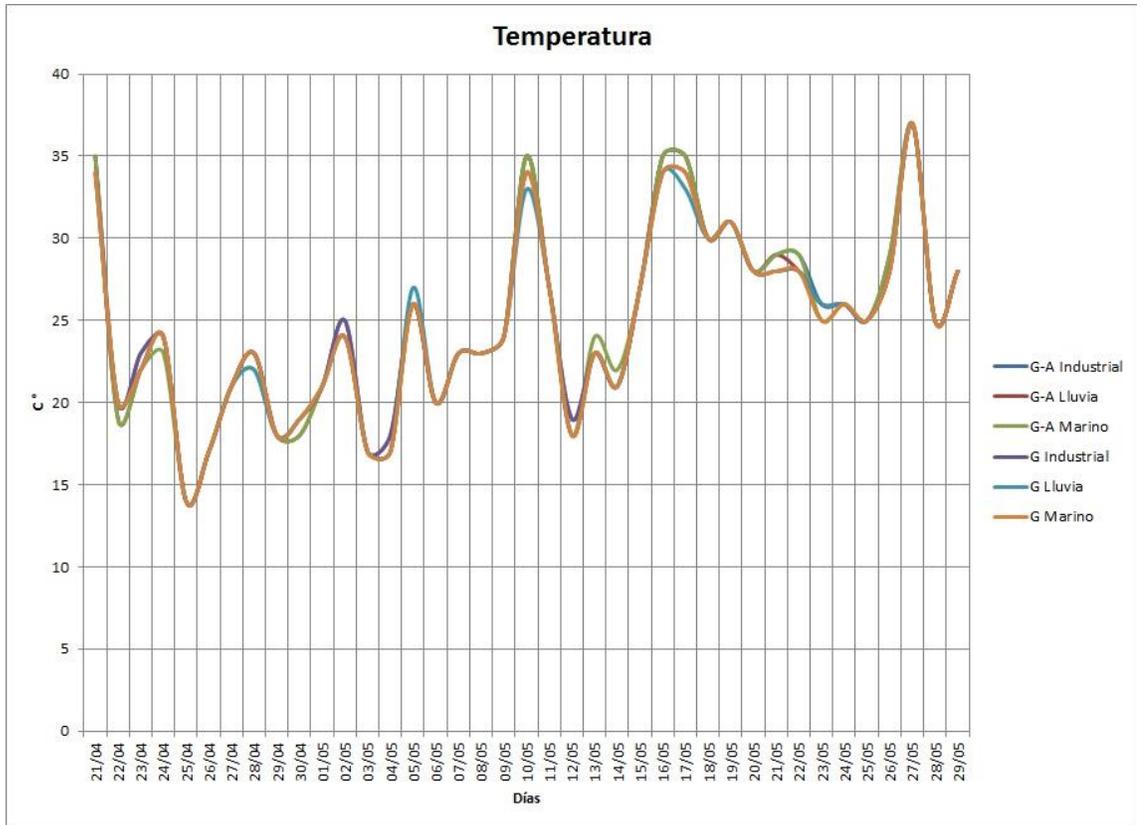


Figura A25. Registro de Temperaturas.

En la **Figura A25**, se observa el registro de las temperaturas que se tomaron diariamente para el modelo físico en donde hubo mucha variación desde los 14 °C hasta los 37 °C.

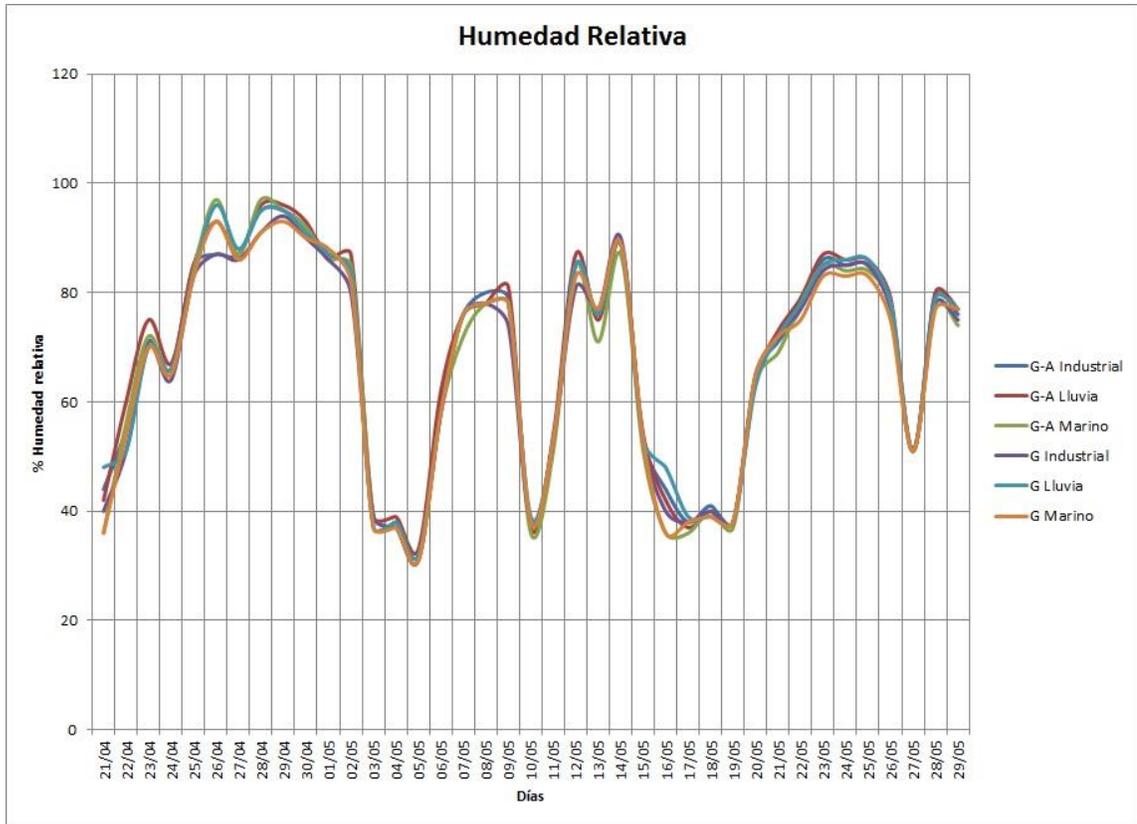


Figura A26. Registro de Humedad Relativa.

En la **Figura A26** se observa el registro que se llevó diariamente de la humedad relativa para el modelo físico en donde los resultados varían desde 31 % hasta un 97 % de humedad relativa.