

Corrosión de acero galvanizado en un ambiente que contiene cloruros y sulfatos mediante técnicas electroquímicas

Corrosion behavior of galvanized steel in an atmosphere containing chlorides and sulfates by electrochemical techniques

Recibido: 23-04-2015 Aceptado: 09-10-2015

Darío Yesid Peña Ballesteros¹
Anderson Sandoval Amador²
Hugo Armando Estupiñán Durán³
Deisy Sierra Fajardo⁴
Leidy Quintero Ascanio⁵

¹ Colombiano, PhD Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Grupo de Investigaciones en Corrosión. e-mail: dypena@uis.edu.co.

² Colombiano, MSc Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Grupo de Investigaciones en Corrosión. e-mail: anderson84f@gmail.com.

³ Colombiano, PhD Departamento de Materiales y Minerales Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Grupo de Tribología y superficies. e-mail: haestupinand@unal.edu.co.

⁴ Colombiano, Ing. Metalúrgica, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Grupo de Investigaciones en Corrosión. e-mail: deca1786@hotmail.com.

⁵ Colombiano, Ing. Metalúrgica Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Grupo de Investigaciones en Corrosión. e-mail: lemaquias_1@hotmail.com.

Resumen

Se estudió el comportamiento de la corrosión en láminas de acero galvanizado, inmersas en soluciones con diferentes concentraciones de NaCl y Na₂SO₄. Las láminas de acero se sumergieron empleando un elevador de muestras, con el fin de simular una atmósfera, donde las láminas estuvieran siempre interactuando con el medio corrosivo. El deterioro del galvanizado se evaluó mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas potenciodinámicas. La morfología del ataque se analizó por microscopía electrónica de barrido y la composición de los productos de corrosión se determinó por EDX y DRX. Los resultados tras 30 días mostraron que el potencial de corrosión del galvanizado aumentó en el tiempo, lo que corrobora la formación de productos pasivos sobre la superficie; la velocidad de corrosión también aumentó, originando corrosión por picado. Para los primeros días de exposición se obtuvo una corrosión generalizada como consecuencia de productos, de naturaleza pasiva, porosa y de color blanco.

Palabras clave: Acero galvanizado; corrosión atmosférica; pruebas electroquímicas.

Abstract

Corrosion behavior on galvanized steel sheets, immersed in solutions with different concentrations of NaCl and Na₂SO₄ was studied. The steel sheets were immersed using an elevator, in order to simulate an atmosphere, wherein the sheets were always interacting with corrosive medium. The degradation was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic curves. The morphology of surface was analyzed by scanning electron

microscopy and the composition of the corrosion products was determined by EDX and XRD. The results after 30 days showed that the corrosion potential increased with the time, confirming the formation of passive products on the surface; corrosion rate also increased, causing pitting corrosion. For the first few days of exposure, generalized corrosion was observed as a result of compounds passive, porous nature and white.

Key Word: Atmospheric corrosion; electrochemical test; galvanized steel.

Introducción

El galvanizado es un recubrimiento ampliamente usado en la industria; el zinc es un metal con un comportamiento más activo que el hierro; sin embargo la vida media del recubrimiento es mayor comparada con la del acero desnudo, debido a la formación de una película protectora de óxido sobre su superficie. El acero galvanizado expuesto a ambientes atmosféricos tropicales, es afectado por la acción de agentes presentes en la atmosfera marina, por la humedad relativa, temperatura y tiempo de exposición al ambiente, lo que causa un cambio en la composición de la capa protectora, y por lo tanto una disminución en su resistencia a la corrosión. Las empresas productoras de láminas de acero galvanizado se enfrentan a este problema de corrosión, debido a que es inevitable el contacto de los agentes corrosivos y la humedad al momento de almacenarlas, donde a pesar de los cortos periodos de tiempo de humectación sobre la lámina, es suficiente para generar focos de corrosión, antes de su despacho. De esta manera, en estos periodos cortos de permanencia del electrolito sobre la lámina, se puede iniciar corrosión atmosférica.

La corrosión de acero galvanizado es un proceso muy complejo que implica varios mecanismos electroquímicos y físicos que generalmente se dan en tres etapas diferentes. De acuerdo a estudios de Dubuisson *et al.* (2006), en la primera etapa, el comportamiento electroquímico del acero galvanizado se relaciona con la disolución de la capa de óxido de zinc que se forma en contacto con el aire. En la segunda etapa, la superficie de la capa de zinc

se cubre con un óxido blanco que permite la corrosión del acero. Durante esta etapa, la velocidad de corrosión de la capa de zinc disminuye rápidamente, acompañado por un cambio en el potencial de corrosión a un potencial más noble. En la etapa tres, la corrosión del acero avanza por disolución de hierro y, por lo tanto, en esta etapa, el revestimiento de zinc ya no actúa como un ánodo de sacrificio.

Autores como Padilla y Alfantazi, (2014) y Hamaloui (2008), han empleado las técnicas electroquímicas para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de aceros galvanizados, simulando condiciones ambientales con cloruros y sulfatos, encontrando que los ensayos potenciodinámicos y los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, son una herramienta fundamental para discernir, cuál de las especies adsorbidas sobre la superficie de zinc, son las responsables de formar los productos de corrosión. En este orden de ideas, se hace necesario hacer un estudio del comportamiento del acero galvanizado frente a la corrosión atmosférica mediante técnicas electroquímicas establecidas, simulando condiciones ambientales.

Metodología

Con el fin de cuantificar el número de pruebas y repeticiones necesarias, se realizó un diseño experimental. Se tuvieron en cuenta como variables manipulables las concentraciones de cloruro de sodio y sulfato de sodio, y el tiempo de permanencia de las láminas. Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Variables utilizadas. Concentración de cloruros y sulfatos [g/400ml].

Variable	Tipo	Valores		
[Cl ⁻]	Variante	4,33	9,74	15,15
[SO ₄ ⁻²]	Variante	5,36	10,72	16,08
Tiempo (días)	Variante	0	15	30

Fuente: Los autores

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

Tabla 2. Soluciones empleadas.

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

Fuente: Los autores

Caracterización superficial del galvanizado

Se tomaron micrografías mediante un microscopio Olympus BX-41 y se realizó SEM. Las especificaciones de la lámina de acero galvanizado de estudio se muestran en las Tablas 3 y 4; donde R: Recubrimiento y L: Lámina.

Tabla 3. Designación de los recubrimientos

JIS G3302	ASTM A653	NTC 4011
Z75	G90	Z275

Tabla 4. Especificación lámina de estudio.

Espesor [mm]	Dimensión [mm]	Peso R [g/m ²]	Espesor R [mm]	Peso L. [Kg]
3,0	1220*2440	257	0,038	70,37

Fuente: Manual técnico del acero galvanizado

Se diseñó un elevador mecánico para que las probetas se emergieran y se sumergieran en la solución cada 12 horas durante 15 y 30 días, para permitir la presencia de corrosión atmosférica.

Pruebas electroquímicas

El montaje de la celda electroquímica se elaboró bajo la norma ASTM G109 (ASTM INTERNACIONAL, 2003) se utilizó: un electrodo de referencia Ag/ AgCl, un contra electrodo de grafito, como electrodo de trabajo se utilizó una muestra de acero galvanizado (lámina). Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato GAMRY 750.

Pruebas de Microscopía

Con el fin de conocer el cambio superficial que se observó en las probetas al finalizar los días correspondientes a cada una de ellas, se realizaron las pruebas de microscopía electrónica de barrido, espectrometría de energía dispersiva y difracción de rayos. La microscopía electrónica se realizó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Fesem) marca Quanta® FEG 650 FEI a 10 kV dotado con un detector de campo amplio (*Large Field Detector*, LFD). El análisis elemental, a 10 kV, se realizó con un aditamento de espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX). El análisis químico se hizo en un equipo Leo 1550 Fesem a 5 kV, con un detector de lente. El análisis elemental, a 20 kV, se realizó con un aditamento de espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX). El análisis de las muestras por DRX se realizó en un difractómetro de rayos-X marca BrukerR modelo D8 Discover con Geometría DaVinci usando radiación CuKα1 = 1.5406 Å°.

Resultados y análisis de resultados

Análisis superficial del acero galvanizado

En la Figura 1 se muestra que la morfología del galvanizado en su estado de entrega es homogénea y sus orientaciones cristalográficas son determinadas por cada grano; se observaron unas zonas más oscuras que otras, debido a la difracción de la luz por el cristal. A mayores aumentos se observaron poros a través de toda la superficie, Figura 1b, condición que favoreció el proceso de difusión en la interface electrolito-recubrimiento, y esto conlleva a la oxidación del galvanizado con mayor facilidad. Por otra parte, en las Figuras 1c y 1d, se muestra la micrografía en el punto de estudio en el cual se realizó el análisis elemental de la misma y los resultados de EDX, respectivamente.

Al finalizar los 15 días de exposición, Figura 2, la morfología del recubrimiento es heterogénea con zonas preferenciales (ASTM INTERNACIONAL, 2003). La textura de la superficie presentó cristales aplanados y desordenados, debido a la formación de productos como la simonkoleita, que se caracterizó por ser de naturaleza protectora y porosa. La simonkoleita, se forma tras la formación de hidrocincita, siendo ambos productos de color blanco (Seré *et al.*, 1997). En otras zonas se observó la presencia de cristales más pequeños cuya forma masiva y crecimiento no homogéneo abarca mayor área superficial. Esto conlleva a una corrosión generalizada en toda la superficie de la probeta.

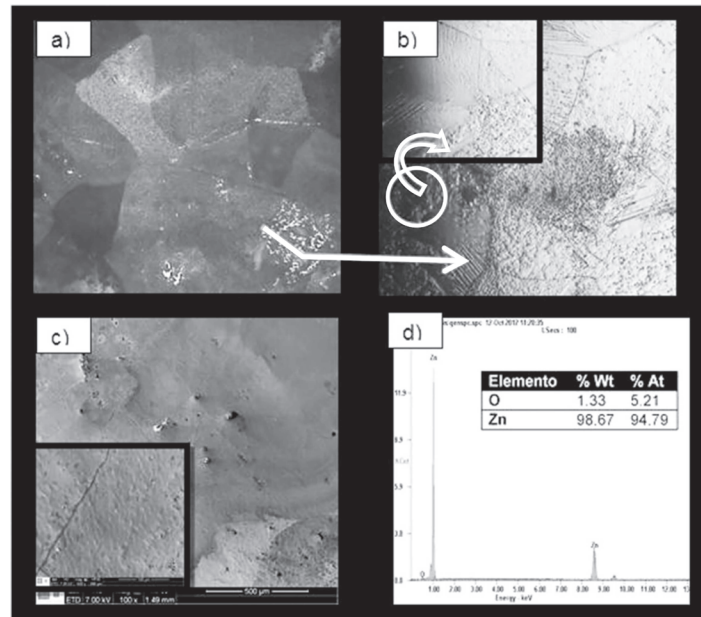


Figura 1. a) Micrografía lámina en estado de entrega, sin aumentos; b) micrografía óptica a 10x y 50x; c) micrografía SEM a 100x; d) EDX de la muestra analizada.

Fuente: Los autores

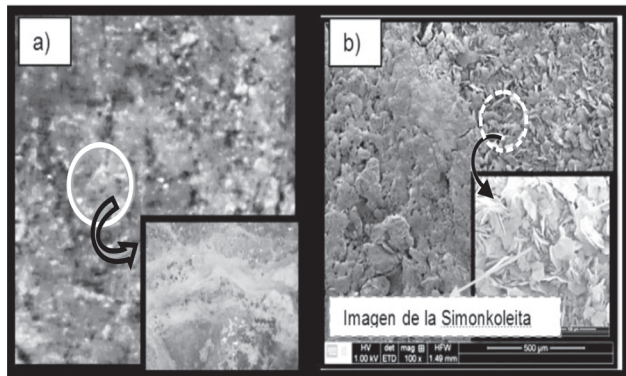


Figura 2. Micrografía solución 5 (15 días), a) Micrografía SEM, sin aumento y a 10x. b) Micrografía SEM a 100x y 500x.

Fuente: Laboratorio Microscopia UIS

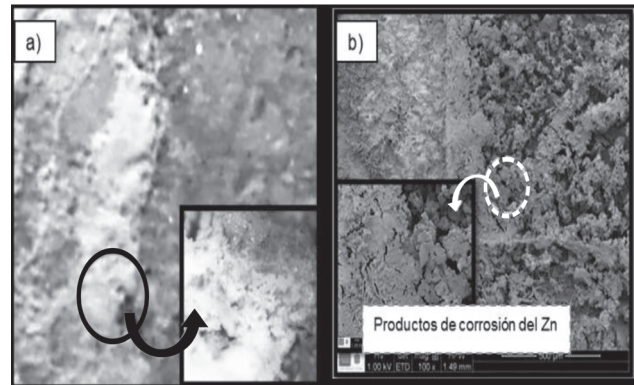


Figura 3. Micrografía solución 2 (30 días). a) Micrografía SEM, sin aumento y a 10x. b) Micrografía SEM a 100x y 500x.

Fuente: Laboratorio Microscopia UIS

La Figura 3, muestra que para la solución 2, tras 30 días, los cristales aplanados desaparecieron y el producto masivo creció dando lugar a la formación de pequeñas islas. Situación asociada al proceso continuo de oxidación por parte de los productos ya formados y al intercambio de iones carbonato por iones cloruro para la formación de sales solubles. Esto conlleva a un daño localizado y finalmente al picado de la probeta. Por tal razón, se encontraron compuestos como cloruro de hierro, que indican que el proceso de corrosión ha alcanzado el metal base (Hernández *et al.*, 2011).

Para verificar la presencia de los productos de corrosión formados en las muestras de acero galvanizado que estuvieron expuestas a la corrosión atmosférica por un tiempo de 15 días y 30 días, en las soluciones 5 y 2 respectivamente, se realizó la prueba de EDX, para el análisis elemental, Figuras 4, 5 y 6. En estos, se observa a 30 días la presencia de Fe a diferencia del EDX a 15 días, lo cual significa que el acero está posiblemente expuesto a este tiempo de exposición.

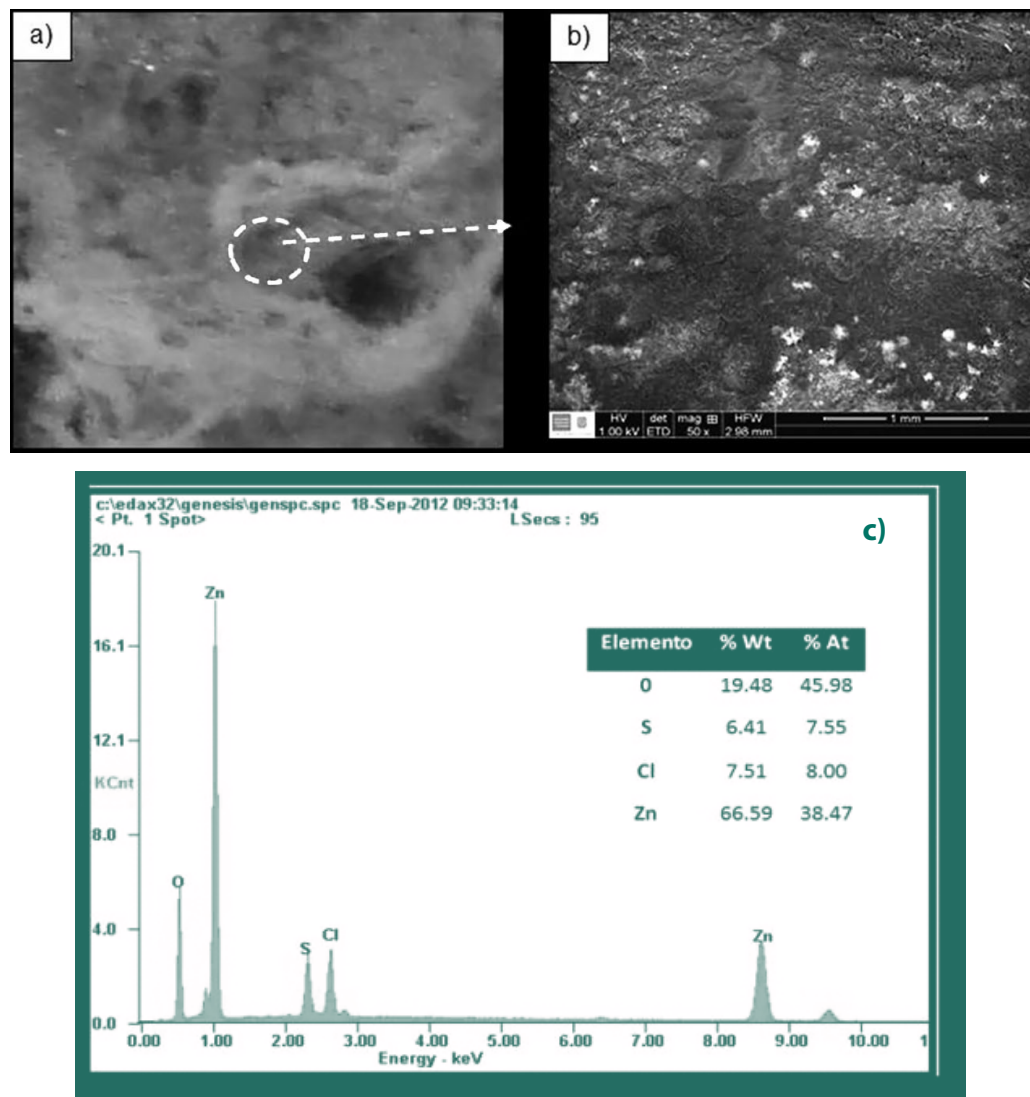


Figura 4. Micrografía de la zona de estudio para el análisis de la probeta sumergida en la solución 5 (15 días), a) imagen sin aumento, b) micrografía a 50x, c) EDX respectivo.

Fuente: Laboratorio Microscopia UIS

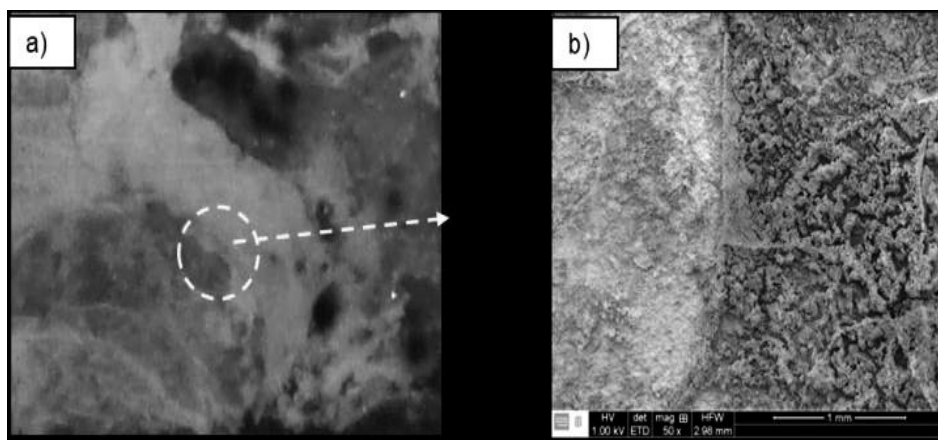


Figura 5. Micrografía de la zona de estudio de la probeta sumergida en la solución 2. a) Imagen sin aumento, b) micrografía a 50x.

Fuente: Laboratorio Microscopia UIS

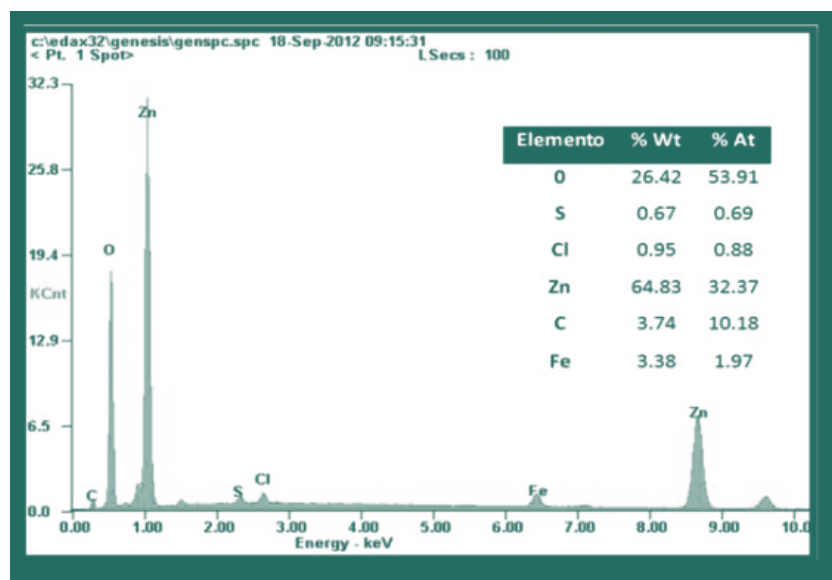


Figura 6. EDX de la probeta sumergida solución 2.

Fuente: Laboratorio Microscopia UIS

Los resultados de difracción de rayos X se realizaron con base a dos soluciones específicas: la solución 2 cuya concentración de cloruros fue mayor que la de sulfatos y finalizado en un tiempo de 30 días, y la solución 5 quien terminó su tiempo de exposición a 15 días. Para conocer los productos

de corrosión que se formaron a estos tiempos de exposición en la superficie se realizó una prueba de difracción de rayos X, obteniendo los siguientes resultados, mostrados en la tabla 5 y en la figura 7a y 7b.

Tabla 5. Frases cristalinias presentes en las soluciones.

15 DÍAS DE EXPOSICIÓN SOLUCIÓN 5	
Fase Cristalina	Nombre
$NaZn_4(SO_4)Cl(OH)_6 \cdot 6H_2O$	Gordaita
$(Na_{0.8}Zn_{0.1})_2SO_4$	Sulfato de sodio y zinc
$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$	Simonkolleita
30 DÍAS DE EXPOSICIÓN SOLUCIÓN 2	
$NaZn_4(SO_4)Cl(OH)_6 \cdot 6H_2O$	Gordaita
$NaCl$	Halita
$Zn_5(OH)_8Cl_2(H_2O)$	Simonkolleita
$FeCl_2$	Cloruro de Hierro
$ZnSO_3 \cdot 2.5H_2O$	Sulfito de zinc hidratado
Fe	Hierro
$Fe_{2.962}O_4$	Magnetita

Fuente: los autores

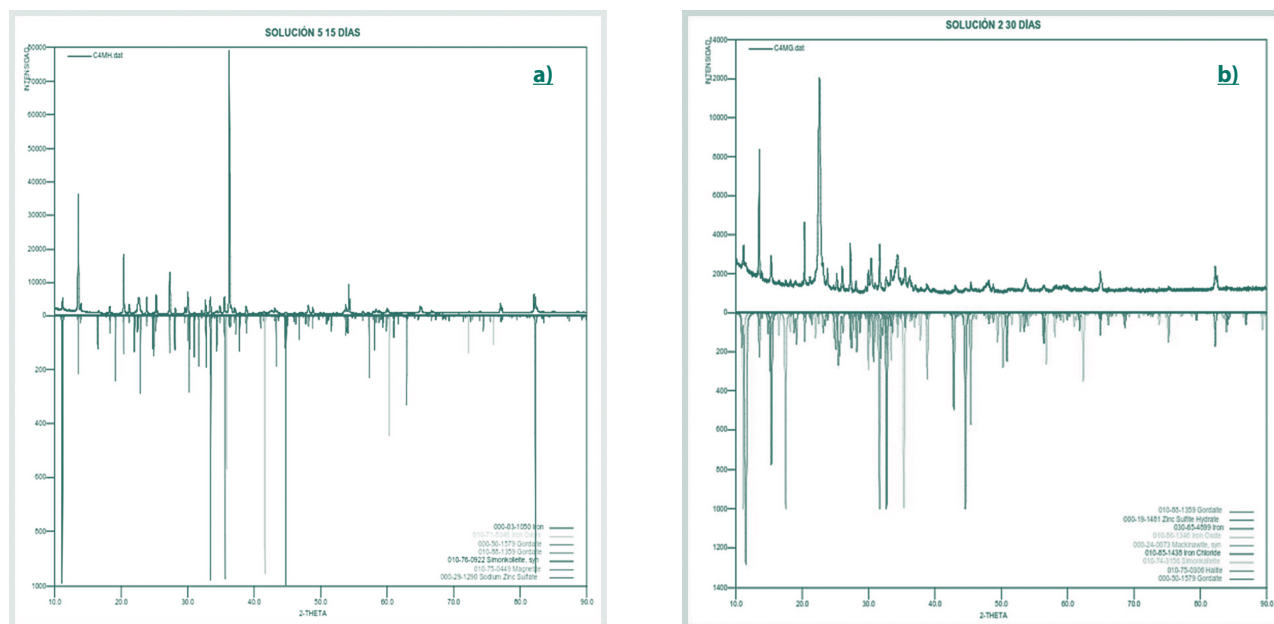


Figura 7. DRX de las probetas sumergidas a 15 y a 30 días.
Fuente: los autores

Se observa la presencia de productos de corrosión relacionados con el hierro del acero a 30 días de exposición y óxido de hierro inestable (magnetita).

Espectroscopia de impedancia electroquímica

Al analizar los diagramas de impedancia se observó la aparición de dos puntos de inflexión, Figura 8, indicando que hay dos constantes de tiempo (las pendientes son negativas) en las reacciones de corrosión. La primera a baja frecuencia, está relacionada con la resistencia a la transferencia de masa, la cual es mayor a 0 días que a 30 días. A más altas frecuencias, la transferencia de carga es mayor a 30 días de exposición que a 0 días, lo cual se relaciona con la formación de productos de corrosión que degradan el zinc y con la posible exposición y degradación del acero en solución, que corrobora lo observado en el análisis por DRX.

Se presenta la formación de dos semicírculos, los cuales se pueden identificar en el diagrama de Nyquist a 0 días de inmersión, Figura 9. El primer semicírculo se forma a altas frecuencias y se atribuye al proceso de transferencia de carga faradaica (Echeverría, 2002) y el segundo se forma a frecuencias intermedias debido a la resistencia que

presenta la película para reaccionar (resistencia a la conversión del zinc o resistencia a la transferencia de masa); además este semicírculo termina con un comportamiento inductivo relacionado con un mecanismo heterogéneo de adsorción a bajas frecuencias desde 0,03–1 Hz (la pendiente es positiva en el diagrama de Bode) y tiene un ángulo de fase que varía entre 0° y -20°.

Este comportamiento de la impedancia se dio para todas las soluciones a 0 días, con excepción de la solución 6 (sin presencia de iones sulfato), cuyo diagrama de Nyquist no presenta el comportamiento inductivo a bajas frecuencias. El circuito equivalente propuesto por ajuste de los datos experimentales se muestra en la Figura 10.

Cuando las soluciones estuvieron sumergidas durante 15 y 30 días de acuerdo a la respectiva concentración de cloruros y de sulfatos, la impedancia del sistema siguió mostrando dos constantes de tiempo pero ninguna con inductancia, es posible que esto ocurra por efecto de una disminución en las atracciones electroquímicas de los sólidos disueltos en la solución y los productos de corrosión adheridos a la superficie de la probeta, lo cual evita la adsorción a bajas frecuencias.

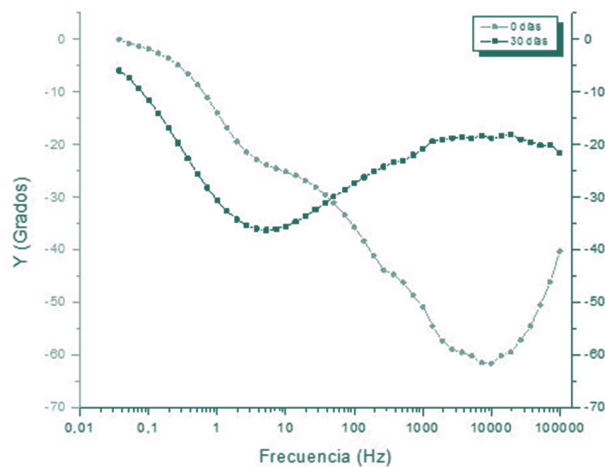
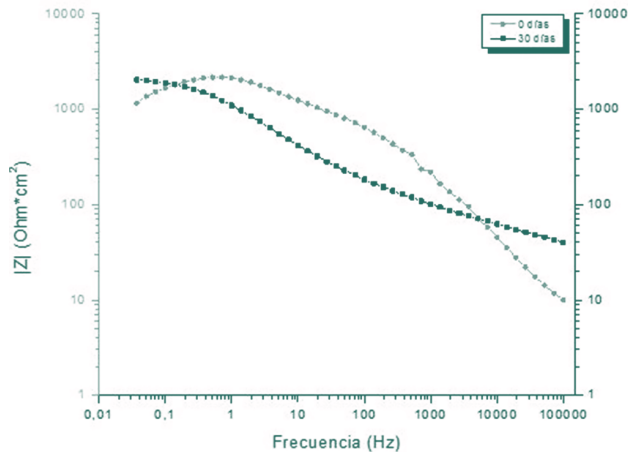


Figura 8. Diagrama de Bode para la solución 2 a 0 y 30 días de tiempo de inmersión.
Fuente: los autores

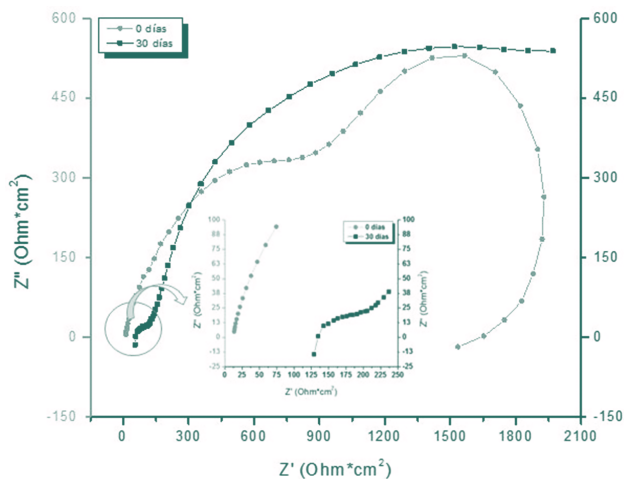


Figura 9. Diagrama de Nyquist para la solución 2 a diferentes tiempos de inmersión.

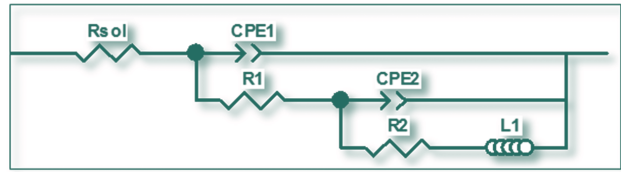


Figura 10. Circuito equivalente para las soluciones a 0 días.
Fuente: los autores

Para 15 días (solución 5) la resistencia a la transferencia de carga aumentó considerablemente con respecto a cero días y esto conlleva a una disminución en la conductividad iónica y en la velocidad de corrosión, evidenciado en la Figura 11, donde se muestra que la curva se mueve hacia potenciales más positivos, es decir se aleja de la zona activa, y la densidad de corrosión disminuyó, porque el galvanizado reacciona con la solución formando como productos de corrosión el $Zn(OH)_2$ y $ZnCO_3$, al adherirse a la superficie y formar una capa uniforme (generalizada). Esto causó una disminución en la velocidad de corrosión que también se observó en la curva de resistencia a la polarización, Figura 12, donde el valor de R_p para 15 días es mayor que en 0 días.

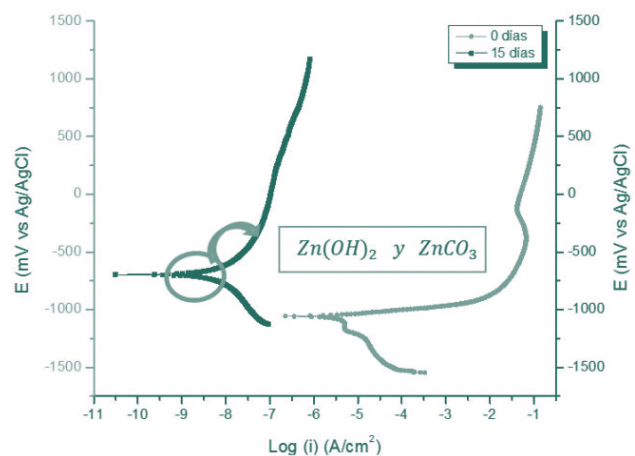


Figura 11. Curva Potenciodinámica para la solución 5.

De acuerdo a estos resultados, la corrosión para un tiempo de 30 días dependerá de las concentraciones de los iones agresivos presentes en la solución, de las características de los productos de corrosión que se forman al pasar el tiempo (adherencia y porosidad) y de la condición superficial (zinc) de la probeta. Un incremento en el potencial de corrosión observado en la curva potenciodinámica para la solución 2 y 5 y una disminución en la densidad de corriente de corrosión con el tiempo de exposición, se ha observado, probablemente debido a que la concentración de cloruros fue mayor que la concentración de

sulfatos, Figura 13. (INTERNACIONAL, 2010; INTERNATIONAL, 2010; Yadav *et al.*, 2004a; Arenas and Damborenea, 2006).

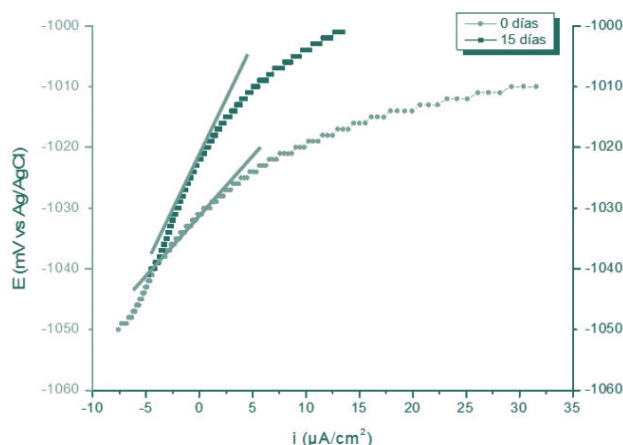


Figura 12. Curva de resistencia a la polarización lineal para la solución 5.
Fuente: Los autores

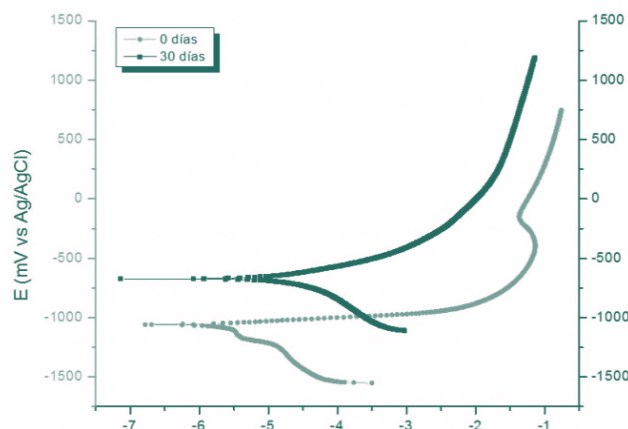


Figura 13. Curva potenciodinámica de la solución 2.
Fuente: Los autores

Cabe resaltar, que para una solución donde se encuentran presentes los iones cloruros y sulfatos, una concentración alta de este último hace que el incremento de la velocidad de corrosión sea 2 a 3 veces mayor con respecto al incremento por efecto de los cloruros. (Yadav *et al.*, 2004b; Arias, 2011).

Conclusiones

- La velocidad de corrosión del sistema expuesto a cloruros y sulfatos, presentó una disminución para un tiempo de inmersión-emersión de 15 días en la solución 5, debido a que la interfase galvanizado-electrolito se hizo más resistiva como se observó en la curva de Nyquist y

los valores del ángulo de fase, los cuales tienden a cero; sin embargo aumentó al finalizar los 30 días de estudio, lo cual se verificó en la curva potenciodinámica, la cual se desplazó hacia mayores valores en la densidad de corriente, evidenciando una mayor exposición del acero a la solución (no protección del galvanizado).

- El acero galvanizado presentó corrosión generalizada para los primeros días de exposición, influenciada por la concentración de los iones contaminantes presentes en cada solución; y para 30 días se presentó un daño de tipo localizado (con puntos de picado) sobre la superficie.

- Debido a las variaciones de la impedancia con respecto al tiempo de exposición se propusieron dos circuitos equivalentes, uno para 15 y 30 días donde se simuló la resistencia a la solución y dos constantes de tiempo; y otro para 0 días donde adicionalmente al circuito ya propuesto, se incluye un inductor debido a la adsorción de los iones cloruros y sulfatos en la interfase electrolito-recubrimiento.

- Las láminas de acero galvanizado que en su etapa de almacenamiento son expuestas a ambientes que contienen cloruros y sulfatos, por un tiempo inferior a 15 días, tienen buena protección contra la corrosión, debido a la alta resistencia de los productos formados.

Referencias

- Arenas, M. A., and Damborenea, J. J. (2006). Mecanismo de corrosión e inhibición electroquímica del acero galvanorrecocido. *Revista Metalurgia*, 165 - 174.
- Arias, A. C. (2011). *Estudio del comportamiento de un ambiente corrosivo con cloruros y sulfatos, sobre una lámina de acero galvanizado*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga: Trabajo de grado.
- ASTM INTERNACIONAL. (2003). Standard test method for determining effects of chemical admixtures on corrosion of embedded steel reinforcement in concrete exposed to chloride environments. *ASTM G*, 97 - 109.
- ASTM INTERNATIONAL. (2010). Standard practice for calculation of corrosion rates and

related information from electrochemical measurements. *ASTM G 102* - 89.

Echeverría, C. A. (18 de Septiembre de 2002). *Monografías: Corrosión atmosférica del acero en condiciones climáticas de Cuba. Influencia del aerosol marino*. Recuperado de: umcc.cu/monos/2002/Carlos%20Echeverria.pdf.

Hernández, L., Hernández, L., and Rodriguez, S. (Sem de 2011). Recubrimientos para aumentar la duración del acero galvanizado. *Memorias del XVII congreso internacional anual de la somim* (págs. 749 - 755). San Luis Potosí: SOMIM.

INTERNACIONAL, A. (2010). Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. *ASTM G3* - 89.

INTERNACIONAL, A. (2010). Standard test method for conducting potentiodynamic polarización resistance measurements. *ASTM G59* - 97.

Seré, P. R., Culcasi, J. D., Elsner, A. R., and Sarli, D. (1997). Factores que afectan a la temperatura de los recubrimientos de cinc obtenido por inmersión. *Revista de Metalurgia.*, 376 - 381.

Yadav, A. P., Nishikata, A., and Tsuru, T. (2004). Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions. *Corrosion Science*, 165 - 174.

Yadav, A. P., Nishikata, A., and Tsuru, T. (2004). Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosión under cyclic wet - dry conditions - influence of time of wetness. *Corrosion Science*, 169 - 181.