

ND2011UNLP

UNIVERSIDADE: Universidad Nacional de La Plata

AUTORES: G.A. Calvo; C.I. Elsner; A.R. Di Sarli

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS AL EXPONER RECUBRIMIENTOS DE CINC Y ALEACIÓN 55%Al-Zn A DISTINTOS AMBIENTES AGRESIVOS

INTRODUCCIÓN

El comportamiento de un metal o aleación frente a la corrosión depende de factores tales como: historia previa, composición química, preparación superficial, concentración, pH, temperatura, convección, aireación, tiempo de exposición, etc. Todos ellos afectan en mayor o menor medida el desarrollo del proceso electroquímico y, por ende, modifican el valor de sus parámetros característicos: potencial de corrosión (E_{corr}) y corriente de corrosión (I_{corr}).

Los recubrimientos galvánicos aplicados por inmersión en caliente constituyen un método de protección normalizado, efectivo y económico para proteger al acero base contra la corrosión, por lo que se los emplea en aquellos casos en que el acero está expuesto a la atmósfera o a un medio acuoso agresivo [1-3]. Estos recubrimientos a base de cinc o sus aleaciones protegen catódicamente al sustrato base debido a su mayor actividad electroquímica y, además, por un efecto barrera proveniente de la acumulación de sus productos de corrosión [4].

El comportamiento del cinc puro en soluciones acuosas ha sido estudiado, estableciéndose que tiende a disolverse con formación de óxidos y/o hidróxidos cuyas características son determinadas no sólo por la composición del medio sino también por su pH [2]. También la posibilidad de que, en presencia de ciertos agentes químicos (sulfatos, cloruros y carbonatos) presentes en la mayoría de los casos, tenga lugar la formación de compuestos insolubles. La estabilidad de estos últimos posee una influencia directa sobre la resistencia a la corrosión del cinc en los diversos ambientes [5-7]. Según sean las condiciones de servicio, los productos de corrosión derivados de la exposición difieren en composición, estructura, morfología, etc., por lo que resulta de vital importancia la caracterización de los mismos para comprender, y luego combatir, el proceso de corrosión [8-9].

La situación es aún más compleja cuando se considera el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones base cinc [1-3]. En este caso, el potencial de corrosión dependerá no sólo del potencial de equilibrio del cinc sino también del de los aleantes. No obstante ello, sólo se observan diferencias significativas en el E_{corr} cuando el contenido de elementos de aleación es elevado. En contraposición, la variación de la I_{corr} posee una funcionalidad mucho

más compleja ya que es afectada tanto por la naturaleza y cantidad de los aleantes como por la formación de fases intermetálicas y la microestructura de la aleación [10]. Además, la corrosión de muchas aleaciones base cinc está asociada a una disolución preferencial de este metal, dando lugar a un incremento de la concentración superficial del aleante y, consecuentemente, a variaciones importantes de E_{corr} e I_{corr} en función del tiempo. Por lo tanto, resulta necesario un estudio sistemático de la cinética y caracterización de los productos de corrosión de estos materiales durante su exposición a distintas condiciones ambientales. Con tal propósito, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la influencia de la composición y el pH de diferentes electrolitos acuosos, sobre el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos galvánicos base cinc o aleación 55%Al-Zn.

METODOLOGÍA

Para llevar a cabo el estudio, se prepararon soluciones 0,5M de NaCl y 0,5M de Na_2SO_4 , a la que se le ajustó el pH desde 1 hasta 14 utilizando un electrodo de vidrio y cantidades incrementales de a) Na(OH), para aumentar la alcalinidad en ambas soluciones y, b) H_2SO_4 o HCl para disminuir el pH en las soluciones de Na_2SO_4 y NaCl, respectivamente.

A fin de lograr condiciones iniciales similares, y con ello disminuir el número de variables, para cada uno de los valores de pH se preparó 1 litro de solución, cantidad estimada suficiente para llevar a cabo los ensayos previstos.

Dado que el objetivo buscado era evaluar la respuesta frente a la corrosión de cada recubrimiento en los distintos medios, los bordes de las probetas debieron ser enmascarados para evitar el contacto del sustrato base con la solución acuosa. En tal sentido, fueron ensayados 4 posibles productos: cera natural, parafina, adhesivo “epoxi” y brea, a fin de evaluar su resistencia química en el amplio rango de pH considerado. Las probetas se mantuvieron en inmersión durante 14 días, luego de lo cual se concluyó que la cera natural era el producto más estable en todas las condiciones experimentales consideradas.

Definido esto, se prepararon probetas de acero galvanizado y acero/55%Al-Zn de origen comercial, las que fueron enmascaradas con cera virgen dejando un área expuesta de recubrimiento de $3,9 \text{ cm}^2$ y mantenidas en inmersión continua durante 7 días con el propósito de caracterizar los productos de corrosión formados. A fin de evaluar la reproducibilidad de respuesta se utilizaron 3 probetas de cada material para cada electrolito.

Periódicamente, se realizó la inspección visual de todos los sistemas y diariamente se determinó el potencial de corrosión de una probeta testigo en cada condición experimental utilizando un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia.

Finalizado este período los productos de corrosión formados fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y EDAX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EVOLUCIÓN DE E_{CORR} - INSPECCIÓN VISUAL DE LAS PROBETAS

En términos generales, la evolución del E_{CORR} con el tiempo de inmersión presentó en todos los sistemas recubrimiento metálico/electrolito considerados características cualitativamente semejantes. En el rango de pH comprendido entre 1 y 11, el E_{CORR} mostró variaciones poco significativas; en cambio, para $pH \geq 12$ su valor inicial, mucho más negativo que en el caso anterior, estuvo acompañado por un intenso ataque del material y abundante generación de burbujas de H_2 . Este hecho trajo aparejado un importante cambio del valor del potencial en los estadios iniciales de la inmersión.

Si bien estos lineamientos generales son comunes, cada sistema presentó particularidades, que se detallan a continuación:

a) Recubrimiento de cinc en solución 0,5M NaCl

La observación visual de las probetas al final de la etapa de inmersión puso en evidencia importantes cambios de comportamiento en los valores de $pH = 1, 13$ y 14 .

Para los valores intermedios, ($pH = 3, 6$ y 8) el ataque sufrido por el recubrimiento fue preferencial en la zona de límite de grano, aunque presentó diferencias apreciables en el volumen de productos de corrosión formados.

En cambio, las muestras sumergidas en las soluciones de $pH 10$ y 11 mostraron un leve ataque, la superficie permaneció en general brillante con islas de productos de corrosión.

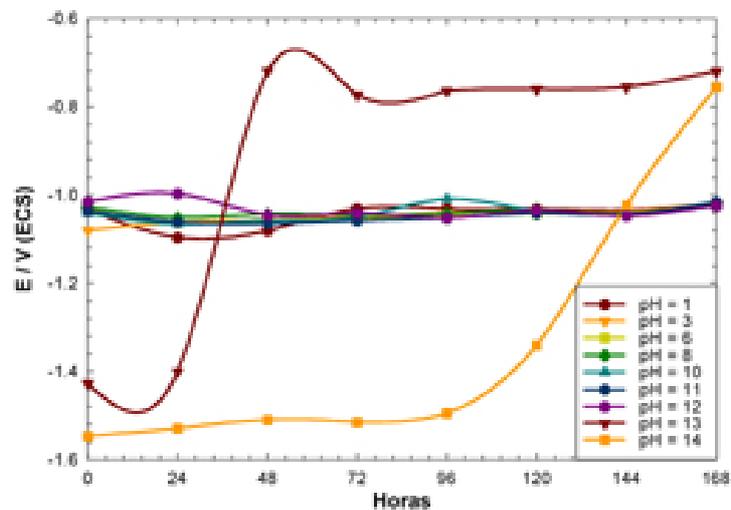
En concordancia con estos resultados, la evolución del E_{CORR} en el tiempo mostró leves oscilaciones en el rango comprendido entre $-1,0/-1,075$ V(ECS) a lo largo de toda la inmersión.

Un comportamiento bien diferente se presentó a partir de $pH = 12$, la observación visual de las probetas al final de la inmersión mostró un ataque que se intensificaba con la alcalinidad del medio.

A $\text{pH} = 12$ la corrosión fue generalizada pudiendo observarse zonas con distintas tonalidades, indicativas de que el ataque se produjo sobre diferentes caras cristalinas del recubrimiento y que dejó de ser preferencial al límite de grano para pasar al interior del mismo. Por otro lado, se observó la formación de una importante cantidad de productos de corrosión blancos, típicos del cinc, sobre la superficie de la probeta.

La evolución de E_{corr} presentó mínimos desplazamientos dentro del mismo rango que para los valores de pH intermedios.

EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN EN EL TIEMPO PARA MUESTRAS DE RECUBRIMIENTO DE CINCO EN INMERSIÓN DURANTE 7 DÍAS EN SOLUCIÓN 0,5M DE NaCl



A $\text{pH} = 13$, el ataque se intensificó y se hizo más generalizado, la superficie se tornó opaca y más oscura con distintas tonalidades de gris.

A $\text{pH} = 14$, la superficie fue muy atacada. La misma, en presencia de luz, adquirió un color tornasol rojizo el cual sería indicativo de la aparición de hierro y, por ende, de que el recubrimiento se disolvió totalmente en algunas zonas de la superficie expuesta.

Es importante resaltar que para estos dos últimos casos se produjeron las mayores diferencias de potencial (≈ 700 mV) a lo largo de la inmersión. A $\text{pH} = 13$, el recubrimiento se mantuvo muy activo ($E_{\text{corr}} \approx -1,4$ V) durante las primeras 24 horas y luego el potencial fue creciendo hasta alcanzar un valor del orden de $-0,7$ V(ECS). Este comportamiento puede ser atribuido a cierto bloqueo de la superficie activa causado por la acumulación de productos de corrosión protectores. En cambio, a $\text{pH} = 14$, el material permaneció activado durante los primeros cuatro días de inmersión ($E_{\text{corr}} \approx -1,55$ V(ECS)) y a partir de allí el potencial tendió monótonamente hacia un valor final de $-0,75$ V(ECS). Asumiendo que el prolongado período de actividad electroquímica produjo la pérdida casi completa del recubrimiento, este valor de

E_{corr} puede ser en este caso atribuido a la respuesta del sustrato base. Este hecho es corroborado por el estado final de la muestra.

Por último, al considerar la solución con $\text{pH} = 1$ el estado final de la probeta mostró la superficie totalmente cubierta por adherentes productos de corrosión de color blanco grisáceo. Durante los primeros días de inmersión la disolución del recubrimiento se vio acompañada por una abundante generación de H_2 .

Los resultados presentados hasta aquí establecen claramente la influencia del pH sobre el comportamiento electroquímico del recubrimiento de cinc. Los intervalos de pH en los cuales el material se corroyó o pasivó, dependen del desarrollo de la capa de productos de corrosión que efectivamente detiene o intensifica la disolución del metal.

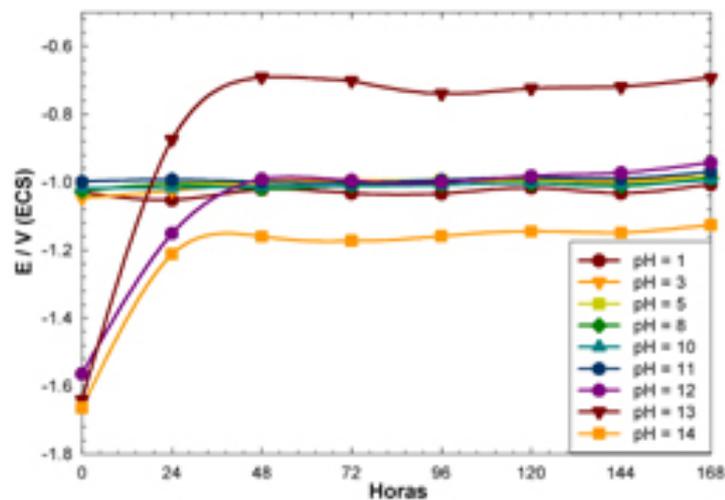
b) Recubrimiento 55% Al-Zn en solución 0,5M NaCl

La inspección visual de las probetas al final de la inmersión puso en evidencia que en el rango de pH comprendido entre 3 y 10, el ataque sufrido por el recubrimiento fue muy leve, sin pérdida apreciable de su brillo característico. En las soluciones de $\text{pH} = 3, 5, 8$ y 10, el ataque del recubrimiento fue muy localizado observándose un leve incremento del mismo al elevar el pH . En concordancia con lo antedicho, el valor del E_{corr} mostró leves oscilaciones en el rango $-1,00/-1,07$ V(ECS) a lo largo de los 7 días de inmersión.

Un comportamiento bien diferente al precedente fue observado para las probetas expuestas a las soluciones de $\text{pH} = 12, 13$ y 14. En todos los casos, la superficie se oscureció mostrando tonalidades variables entre gris oscuro y negro.

Es importante resaltar que, en estos casos, el E_{corr} inicial fue del orden de $-1,5/-1,7$ V(ECS), lo cual es indicativo de una gran reactividad del recubrimiento en estas condiciones de operación. Como consecuencia de ello, durante las primeras 24-48 horas tuvo lugar un violento ataque de la superficie con intensa producción de burbujas y bruscos cambios de E_{corr} . La condición final alcanzada fue diferente dependiendo del pH de la solución. A $\text{pH} = 12$ la tendencia del sistema fue semejante a la observada precedentemente, es decir, el E_{corr} se estabilizó en $\approx -1,00$ V(ECS). En cambio, a $\text{pH} = 14$ la interfase se estabilizó a $E_{\text{corr}} \approx -1,2$ V(ECS) mientras que para $\text{pH} = 13$ lo hizo a $E_{\text{corr}} \approx -0,7$ V(ECS). En principio, esta diferencia puede ser atribuida a la distinta morfología y composición de los productos de corrosión formados. Este postulado fue verificado a partir del análisis de los resultados de MEB, EDAX y DRX.

EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN EN EL TIEMPO PARA MUESTRAS DE RECUBRIMIENTO 55%AL-ZN EN INMERSIÓN DURANTE 7 DÍAS EN SOLUCIÓN 0,5M DE NaCl



c) Recubrimiento de cinc en solución 0,5M Na₂SO₄

Al igual que en el caso del recubrimiento de cinc inmerso en solución de NaCl, las muestras sumergidas en Na₂SO₄ sólo mostraron diferencias apreciables de comportamiento para los valores de pH = 2, 13 y 14.

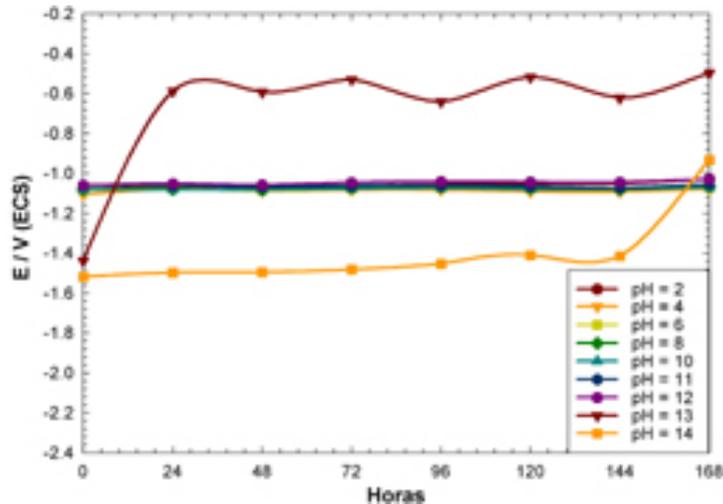
Para el rango comprendido entre 2 y 13 la respuesta del sistema fue muy semejante, presentando mínimas diferencias en la cantidad de productos de corrosión formados, el ataque fue muy leve y gran parte de la superficie de las probetas mantuvo su brillo original. Sólo se evidenció la presencia de una delgada y no uniforme película de productos de corrosión blancos y, en muy pocos casos, la aparición de pequeños puntos dispersos que podrían deberse al picado del recubrimiento. En concordancia con las apreciaciones realizadas a partir de la inspección visual, la evolución de E_{corr} para las probetas inmersas en las soluciones de pH 1 a 12 mostró mínimas variaciones en el rango comprendido entre $-1,0/-1,1\text{V(ECS)}$.

Es importante resaltar que si bien la probeta correspondiente a pH = 2 no presentó singularidades respecto a la variación de E_{corr} , su aspecto final fue muy distinto al anterior; sobre la superficie se formó una película opaca y compacta de productos de corrosión, los que presentaron distintas tonalidades de gris dependiendo de la orientación cristalográfica considerada.

Un comportamiento bien diferente a todos los anteriores fue el exhibido por las probetas sumergidas en las soluciones de pH 13 y 14. En ambos casos, el E_{corr} inicial varió entre $-1,4/-1,5\text{ V(ECS)}$ pero su evolución fue muy distinta. A pH = 13, el potencial se

desplazó rápidamente unos 800 mV en sentido positivo dentro de las primeras 24 horas y a partir de allí se mantuvo oscilando entre $-0,5/-0,65$ V(ECS). La inspección visual de la probeta al final de la inmersión mostró que la misma se encontraba cubierta por una película muy adherentes de productos de corrosión de color blanco.

EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN EN EL TIEMPO PARA MUESTRAS DE RECUBRIMIENTO DE CINCO EN INMERSIÓN DURANTE 7 DÍAS EN SOLUCIÓN 0,5M DE Na_2SO_4



Para la probeta sumergida en la solución con $\text{pH} = 14$, el E_{corr} se mantuvo en un valor de aproximadamente $-1,4$ V(ECS) hasta la completa disolución del recubrimiento. En concordancia con esto, a las 24 horas de inmersión la superficie mostró un importante grado de ataque, el que se intensificó con el tiempo de inmersión dando lugar a la formación de una película de color gris oscuro en la cual aún se divisaban formas poco definidas de los granos.

d) Recubrimiento 55%Al-Zn en solución 0,5M Na_2SO_4

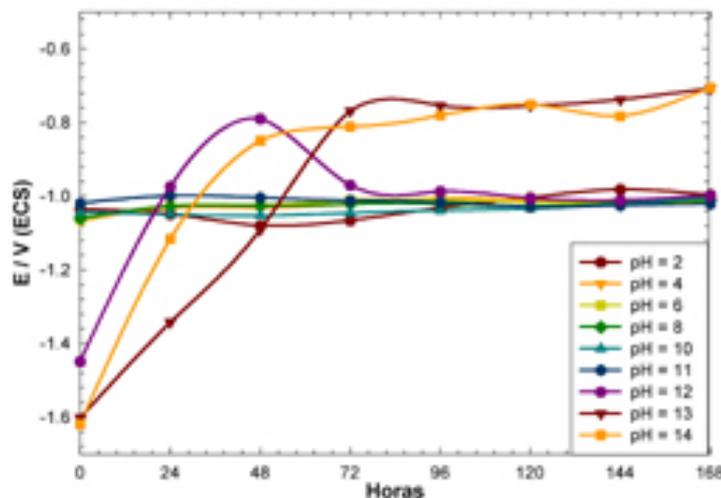
El comportamiento del recubrimiento 55% Al-Zn en solución de Na_2SO_4 es análogo al observado en NaCl.

A valores intermedios de pH (4, 6, 8, 10 y 11), el recubrimiento presentó un ataque muy leve, la superficie conservó su brillo original y sólo a $\text{pH} = 10$ se observó la aparición de muy pocos puntos bien localizados de productos de corrosión. Estos hechos son coincidentes con los mostrados en la evolución del potencial ya que para los valores de pH comprendidos entre 1 y 11, el E_{corr} presentó leves oscilaciones en el rango $-1,0/-1,07$ V(ECS).

A $\text{pH} = 2$, la superficie se cubrió de una película compacta, translúcida, uniforme y bien adherente de productos de corrosión.

A pH = 12, el ataque sufrido por la muestra fue selectivo y preferencial a los límites de grano, este hecho generó en la superficie la aparición de zonas claras y oscuras en la gama del gris. Este aspecto visual podría estar asociado con la evolución del potencial, el cual a partir de las 48 horas de inmersión se desplazó hacia valores más activos, alcanzando en el estado final un valor de $\approx -1,0\text{V}(\text{ECS})$.

EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN EN EL TIEMPO PARA MUESTRAS DE RECUBRIMIENTO DE 55%AL-ZN EN INMERSIÓN DURANTE 7 DÍAS EN SOLUCIÓN 0,5M DE Na_2SO_4



En las soluciones de pH = 13 y 14, el recubrimiento se observó totalmente atacado, formándose en ambos casos, una película muy compacta, uniforme y adherente; la misma fue de color blanco para pH = 13 y negra para pH = 14. Su formación se vio reflejada en la evolución del potencial en el tiempo ya que en ambos casos se presentaron variaciones bruscas de potencial durante los primeros estadios de inmersión (72 horas) seguidos por la estabilización a un valor cercano a los $-0,8 \pm 0,05 \text{ V}(\text{ECS})$.

CONCLUSIÓN

Si bien cada sistema recubrimiento/electrolito presentó particularidades, en términos generales pueden plantearse las siguientes tendencias de comportamiento.

En el rango de pH comprendido entre 2 y 12, e independientemente del electrolito considerado, el E_{corr} del sistema se mantuvo en el orden de $-1,00/-1,1 \text{ V}(\text{ECS})$ y el producto de corrosión mayoritariamente encontrado fue el carbonato básico de Zn o hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), el que según su morfología aportó distinto grado de protección. Es

importante resaltar que, en ningún caso el efecto barrera resultante fue suficiente como para generar cambios cualitativamente importantes en el nivel de reactividad del recubrimiento.

Para $\text{pH} < 2$, en los primeros estadios de la inmersión la reacción de disolución del recubrimiento fue acompañada por generación de burbujas de H_2 , las que desaparecieron al formarse una incipiente película de carbonatos. Este comportamiento sería indicativo de un posible cambio de control del proceso de corrosión.

Finalmente, a $\text{pH} 13$ y 14 fueron observados los cambios cuali-cuantitativos más importantes. En ambos casos, el E_{corr} inicial puso en evidencia una gran actividad del recubrimiento lo que condujo para $\text{pH} 14$ a la desaparición total del mismo y para $\text{pH} 13$ a la aparición de productos de corrosión mucho más protectores ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{AlO}(\text{OH})$).

El mayor nivel de protección observado a $\text{pH} = 13$ se debió a la presencia de una película base de carbonato sobre la cual se formaron diferentes especies alotrópicas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ para el caso del recubrimiento de cinc y, $\text{AlO}(\text{OH})$ para el recubrimiento de aleación 55%Al-Zn.

Cuando las muestras se mantuvieron en inmersión en la solución de NaCl, como producto de corrosión secundario fue detectada la presencia de simonkoleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$), en tanto que en Na_2SO_4 no fueron detectados productos específicos ya que los sulfatos de cinc y aluminio son solubles.

Si bien los productos de corrosión obtenidos fueron mayoritariamente dependientes del electrolito considerado más que del tipo de recubrimiento estudiado, es importante resaltar que la diversidad de morfologías observadas dependió fundamentalmente de su mecanismo de formación.

Del análisis comparativo del comportamiento de ambos recubrimientos puede considerarse que: en todos aquellos sistemas 55%Al-Zn/electrolito donde la fase Al se encontraba pasiva, el comportamiento de este recubrimiento fue muy superior al de cinc. En cambio, cuando el Al estaba activo el nivel de deterioro alcanzado durante la inmersión fue mucho mayor para la aleación que para el cinc.

REFERENCIAS

[1] ASM Handbook : Corrosión ASTM, 1992. V. 13

[2] ZHANG, X. G. **Corrosion and Electrochemistry of Zinc**. New York: Plenum Press, 1996.

- [3] PORTER, F. C.; DEKKER, M. **Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys**. New York 1994.
- [4] ELSNER, C.I.; SERÉ, P.R.; CULCASI, J.D. y DI SARLI, A.R. Influencia del electrolito sobre la protección catódica del acero por recubrimientos metálicos de base Zn. In: Jornadas SAM'97 y 1^{er} Taller Nacional sobre Materiales para la Construcción, Argentina – 1997. **Anales ...**
- [5] SERÉ, P.R.; ZAPPONI, M.; ELSNER, C.I.; DI SARLI, A.R. **Comportamiento frente a la corrosión de acero recubierto con cinc o cinc-aluminio aplicado por inmersión**. Proc. VII Jornadas Argentinas de Corrosión y Protección, Argentina – 1996.
- [6] SERÉ, P.R.; ZAPPONI, M.; ELSNER, C.I. ; DI SARLI, A.R. Comparative corrosion behavior of 55Al-Zn alloy and zinc hot-dip coating deposited on low carbon steel substrates. **Corrosion Sci.**, v. 40, n.10, p.1711, 1998.
- [7] MORCILLO, M.; ALMEIDA, E.; ROSALES, B.; URUCHURTES, J.; MARROCOS, M. **Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica – Parte I – Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica**. Madrid: CYTED 1998.
- [8] MACIAS, A.; ANDRADE, C. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions– Part 1: Electrochemical results. **British Corrosion Journal**, v. 22, n. 2, p.113, 1987.
- [9] MACIAS, A.; ANDRADE, C. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions – Part 2: SEM study and identification of corrosion products. **British Corrosion Journal**, v. 22, n. 2, p.119, 1987.
- [10] ELSNER, C.I. et al. Study of intermetallic phases growth in a hot-dip galvanizing process by SEM. **Journal of Scanning Microscopies**, v.19, n. 3, 1997. (April Meeting Proceedings, FAMS, Inc., Mahwah, NJ. 9-12, Estados Unidos – 1997)