



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



---

**“Resistencia a la corrosión y composición de la película pasiva de electrodepositos de Zn, Zn-Co y Zn-Mn expuestos en medio salino”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. Zahyra Ivett Ortiz Escamilla**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**Septiembre, 2009**



# **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica**

REALIZADO POR:

**I.Q. Zahyra Ivett Ortiz Escamilla**

DIRIGIDA POR

**Dr. Gabriel Trejo Córdova**

**SINODALES**

**Dr. Raúl Ortega Borges**  
Presidente

---

Firma

**Dr. Luis Antonio Ortiz Frade**  
Secretario

---

Firma

**M.C. José Mojica Gómez**  
Vocal

---

Firma

## RESUMEN

---

---

Los recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc son utilizados para mejorar las características físicas de materiales como el acero, utilizado comúnmente en diversos sectores industriales. Además de una buena apariencia, el principal requisito que los recubrimientos de zinc y sus aleaciones deben cumplir es tener una elevada resistencia al deterioro una vez que se encuentran en servicio.

La capacidad protectora de los recubrimientos metálicos puede verse influenciada por diversos factores siendo algunos de ellos la composición elemental del recubrimiento, así como las características morfológicas y cristalográficas del mismo.

Para comprender el alcance que las características anteriores pueden tener en la resistencia a la corrosión, en el Capítulo I se realizó la caracterización de los recubrimientos mediante diversas técnicas. Microscopía electrónica de barrido y Microscopía de fuerza atómica, fueron utilizadas para reconocer la morfología de los recubrimientos, Difracción de rayos X para determinar la orientación preferencial de los cristales y Espectrometría de descarga luminiscente, para conocer la composición elemental superficial y transversalmente

Los recubrimientos de zinc realizados a partir de un baño electrolítico alcalino sin aditivos, estuvieron constituidos por cristales hexagonales, orientados en los planos cristalográficos (101) y (002).

En el caso de los recubrimientos de zinc realizados en baños electrolíticos alcalinos con aditivos diversos, entre los cuales se encontraron diferentes compuestos aminados, en el recubrimiento denominado  $Z_{alc(B)}$  se observaron cristales en forma de agujas alargadas, orientados en los planos (110) y (101), mientras que en el recubrimiento denominado  $Z_{alc(A)}$  se observaron agregados de cristales orientados en los planos (100), (101) y (110), en ambos recubrimientos fue posible distinguir en la sección transversal y la interface, la oclusión de elementos como carbono, oxígeno y nitrógeno provenientes de los diferentes aditivos utilizados.

Los recubrimientos de zinc realizados en un baño electrolítico ácido con diversos aditivos, estuvieron constituidos por cristales esféricos formando cúmulos, orientados en los planos (101) y (100), en la sección transversal se distingue la oclusión de elementos como carbono y oxígeno, mientras que el nitrógeno se observa ocluido en mayor proporción en la interface, estos elementos provienen de los aditivos adicionados al baño electrolítico.

En el caso de las aleaciones de zinc, los recubrimientos realizados a partir de la aleación zinc-cobalto, estuvieron conformados por cristales nodulares formando agregados piramidales, orientados en los planos (110) y (101), la sección transversal de muestra la oclusión de oxígeno, carbono y nitrógeno, relacionado a los aditivos utilizados en el baño electrolítico. La aleación zinc-manganeso, estuvo conformada por cristales nodulares orientados en el plano (101) de la fase  $\gamma$ -ZnMn, los elementos oxígeno, carbono, nitrógeno y azufre se asocian a los aditivos empleados, como la Tiourea.

En el Capítulo II, la resistencia a la corrosión de los recubrimientos fue evaluada en un medio salino a base de cloruro de sodio, utilizando una técnica electroquímica típica, Curvas de polarización. Los resultados obtenidos fueron relacionados con la caracterización realizada en el primer capítulo, observando que los recubrimientos de zinc puro, con cristales de tamaño reducido y morfología nodular ó alargada en forma de agujas que se encuentran orientados en planos cristalográficos con elevada energía de activación, favorecen la corrosión generalizada. Además, la presencia de compuestos aminados ocluidos en la sección transversal y en la interface, así como la presencia de elementos aleantes, contribuyeron a mejorar la resistencia de los recubrimientos una vez que son expuestos en un medio salino. Las velocidades de corrosión disminuyeron en el siguiente orden:

Zn s/aditivos	>	Zn <sub>alc (A)</sub>	>	Zn medio ácido	>	Zn <sub>alc (B)</sub>	>	Zn-Co	>	Zn-Mn
1.43		1.08		1.03		0.75		0.68		0.61

Una vez que el recubrimiento se encuentra en servicio y a consecuencia directa del contacto con el medio en el que se encuentra, en la superficie del mismo se forman diversos compuestos denominados productos de corrosión que dan lugar a una película pasiva, creando con esto una barrera cuya función principal es disminuir la velocidad a la cual ocurre la degradación del recubrimiento. En capítulo III, se determina la composición de los productos de corrosión que constituyen la película pasiva de los diferentes recubrimientos, mediante la técnica de Difracción de rayos X, luego de exponer los recubrimientos por periodos de tiempo específicos en un medio agresivo de alta concentración salina, elevada temperatura y humedad, simulado mediante la Cámara de niebla salina.

Los productos de corrosión detectados en la superficie, una vez que la corrosión roja es observada, fueron óxido de zinc en el recubrimiento de zinc sin aditivos, óxido y carbonato de zinc, en el recubrimiento de zinc Z<sub>alc (A)</sub>, óxido, carbonato e hidroxiclورو de zinc, en el recubrimiento de zinc Z<sub>alc (B)</sub>. En el caso de la aleación zinc-cobalto se detectó un hidróxido de zinc-cobalto, Zn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>(OH)<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O, mientras que en la aleación zinc-manganeso, se detectaron óxidos de manganeso de diferentes fases, como - MnO<sub>2</sub>, -MnO<sub>0.98</sub> y Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

## ABSTRACT

---

---

The zinc coatings and zinc alloys are used to improve the physical characteristics like steel which is commonly used in a plenty of industries. More than a good appearance, the main requirement of zinc coatings and alloys is having a high level of resistance to deterioration once that these ones are working.

Protective capacity of metallic coating can be influenced by several factors, one of these factors is the elemental composition of the coating, as well as the morphological and crystallographic characteristics.

To understand the importance of previous characteristics occurring during the resistance to corrosion, on Chapter I the technique of scanning electron microscopy and atomic force microscopy were used to know its morphology, X-ray diffraction to determinate zinc's crystals preferential orientation, and also glow discharge spectroscopy to know the superficial and transversal elemental composition.

On Chapter II, resistance to corrosion coatings was tested in a saline medium based on sodium chloride, using a typical electrochemical technique like polarization curves. The obtained results were related to results obtained in the Chapter I, special attention in pure zinc coatings, with small crystals and nodular or elongated morphology with a needle-shaped located in high activation energy crystallographic planes, all this allow the generalized corrosion, moreover occluded amino compounds on cross section and interface allows to obtain a lower corrosion rate. At the same time it was found that zinc coatings alloyed with others metals reduces corrosion rates.

Once the coating is working and direct consequence of contact with the medium in which it is, on the surface of the coating compounds are formed, these are called corrosion products which creates a passive film, generating a barrier with a principal function: reducing the rate at which degradation of the coating occurs. On Chapter III, the composition of corrosion products that are contained in different coatings of the passive film using a X-ray diffraction technique, just after having exposed the coatings for specific periods of time in an aggressive high salt concentration, high temperature and humidity, all that simulated by a salt spray chamber. The main obtained corrosion products were: zinc oxides, zinc carbonates, zinc hydroxychlorides and zinc hydroxycarbonates in the specific case of pure zinc coatings, in the zinc-cobalt alloy obtaining zinc-cobalt hydroxide and some cobalt oxides, and finally in zinc-manganese alloy, the main compounds were manganese oxides of different phases.

---

---

## INTRODUCCIÓN GENERAL

Los recubrimientos metálicos son utilizados para modificar las propiedades del metal base, entre los que se encuentra principalmente el acero. Se utilizan especialmente para protegerlo de la corrosión ocasionada por el medio ambiente, mejorar sus propiedades mecánicas y en muchas ocasiones por cuestiones decorativas [1]. Los recubrimientos utilizados comúnmente para estos fines son de zinc, níquel, cromo, entre otros, encontrando también algunas aleaciones importantes, particularmente de zinc-níquel, zinc-cobre y zinc-cobalto.

El zinc es uno de los metales más ampliamente utilizados en recubrimientos con fines protectores y de carácter decorativo, esto por razones de abundancia, técnicas de transformación relativamente sencillas y costo final del producto [2], en comparación con otros materiales como el níquel que suponen un costo más elevado en su proceso de transformación ó con respecto al cromo que tiene efectos dañinos en el organismo humano.

Los recubrimientos de zinc son empleados frecuentemente en sustratos como el acero, (particularmente en aceros suaves, cuyo componente principal es el hierro y tienen un contenido de carbono entre el 0.03-0.20%, de ahí que también sean conocidos como aceros de bajo carbono) que usualmente es utilizado en la fabricación de diversas piezas a nivel industrial, automotriz e incluso en el área de la construcción. La elevada actividad que tiene el acero de bajo carbono, es decir su rápida reacción con la humedad y el oxígeno presente en el medio ambiente cuando se encuentra expuesto en condiciones atmosféricas normales, favorece su deterioro casi por completo en lapsos de tiempo muy cortos, por tal motivo el uso de recubrimientos de zinc que permitan retardar su deterioro es muy importante.

La protección que ofrece el zinc al sustrato de acero se conoce como protección catódica, la cual consiste en depositar el zinc, que tiene un potencial de oxidación más negativo que el del sustrato de trabajo, en este caso el acero de bajo carbono.

---

---

El zinc que es el metal que recubre al acero, reacciona al entrar en contacto con los componentes de la atmosfera como vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono, entre otros, formando óxidos y diversos compuestos conocidos como productos de corrosión, los cuales forman una barrera protectora, evitando así el avance de la corrosión [3].

De este modo, el recubrimiento de zinc brinda una triple protección al acero, por una parte actúa como “barrera física” para aislar el acero del medio corrosivo, por otro lado actúa como recubrimiento de sacrificio, ya que mientras exista zinc, será éste el que se oxide para proteger al acero y además, los productos de corrosión forman una película protectora que protege al acero de la agresión del medio en que se encuentra.

Actualmente, los recubrimientos de zinc pueden obtenerse mediante diversas técnicas como:

- Inmersión en caliente, que consiste en sumergir el acero en un baño de zinc fundido a elevada temperatura generando con ello una capa externa de zinc,
- “Sheradizing”, por sus siglas en ingles, que consiste en la absorción de polvo de zinc en hornos de elevada temperatura, y
- Electrozincado o electrodeposición de zinc, proceso en el que el zinc se deposita en un sustrato de acero al carbón al hacer circular una corriente entre el acero a recubrir y una pieza de zinc utilizada como ánodo, ambas piezas se encuentran sumergidas en una solución de composición específica conocida como baño electrolítico [4].

Los baños electrolíticos son soluciones utilizadas para llevar a cabo la electrodeposición de diversos metales, entre ellos el zinc, y tienen una composición básica que consiste en iones del metal a depositar, amortiguadores de pH, sales conductoras y aditivos diversos [5]. Pueden ser además de diferente naturaleza, en el caso del zinc los baños electrolíticos son principalmente de dos tipos: alcalinos, que pueden ser cianurados o bien libres de cianuros y ácidos [6].

Los baños alcalinos cianurados incluyen cianuro de sodio y han sido desplazados poco a poco por electrolitos de base ácida, debido a los problemas de toxicidad y contaminación que representan los cianuros [7]. Los baños alcalinos no cianurados, se basan principalmente en una disolución de iones zinc, provenientes generalmente de



---

---

una sal de zinc, un exceso de una base como hidróxido de sodio y agua. Mientras que los baños ácidos, están constituidos por una sal de zinc, cloruro de potasio y ácido bórico como componentes base.

Los baños electrolíticos de zinc a base de cloruros, con las proporciones adecuadas de aditivos orgánicos e inorgánicos, son capaces de producir cambios significativos en diferentes características de los electrodepositos [6], ya que pueden modificar el crecimiento, estructura y tamaño de los cristales que constituyen el depósito y en consecuencia generar depósitos de mejor apariencia [8].

Actualmente, los requisitos que deben cumplir los recubrimientos metálicos utilizados en diferentes sectores industriales, principalmente en características como la resistencia a la corrosión, han ido en aumento, situación por la que el desarrollo de codepositos de zinc con diferentes elementos como hierro, níquel, cobalto [9] y más recientemente elementos como el manganeso, que permitan mejorar las características de los recubrimientos de zinc puro [7], ha tenido un gran auge en los últimos años.

Los baños electrolíticos empleados para la electrodeposición de aleaciones de zinc, son muy similares a los baños utilizados para la electrodeposición de zinc, la diferencia principal consiste en el agregado de una sal que contenga el elemento aleante y en algunos casos la modificación de los aditivos utilizados [7], de tal forma que favorezcan la electrodeposición del elemento aleante.

En investigaciones realizadas hasta 1980, se había considerado que la capacidad protectora de los recubrimientos de zinc y sus aleaciones estaba determinada únicamente por características como su espesor [10,11], sin embargo y en base a estudios realizados en años posteriores, argumentos como el anterior fueron rechazados.

Actualmente, la caracterización tanto macroscópica como microscópica, es un aspecto fundamental en el estudio de los recubrimientos metálicos, ya que permite conocer con mayor claridad diversas particularidades de los mismos. Investigaciones realizadas en recubrimientos de zinc puro, mediante diferentes técnicas de caracterización, han

---

---

mostrado diferencias significativas en características como porosidad, morfología, estructura cristalográfica, entre otras, situación que debe afectar características importantes como la resistencia a la corrosión.

Autores como R. Juskenas et al. [12], estudiaron diversos recubrimientos de zinc, en los cuales observaron que la mejor resistencia al deterioro, podía asociarse al efecto de dos características particulares, la orientación de los cristales en planos prismáticos como (100), (110) y la morfología nodular observada en los mismos. A su vez, R. Ramanauskas et al [13], señaló que al ser la corrosión un fenómeno esencialmente superficial, probablemente la velocidad de corrosión en recubrimientos de zinc puro pueda afectarse en mayor grado por la morfología de los cristales individuales que constituyen el recubrimiento. Sin embargo, algunas investigaciones sugieren que es la orientación cristalográfica la que afecta de forma significativa la corrosión de un material [14] mientras que la morfología y tamaño de cristal son características que se asocian principalmente a la mejora sustancial de otras propiedades como la dureza [15].

Por otro lado, A.Y. Hosny [16] y J.B. Bajaj [17], observaron que al codepositar el zinc con elementos aleantes como el cobalto, los cristales que constituyen el recubrimiento reducen significativamente su tamaño y la morfología del recubrimiento es más compacta, características que, así como la orientación cristalográfica, podrían influenciar la velocidad de corrosión, ya que estudios realizados por autores como R. Guo [18], sugieren que los recubrimientos de zinc cuyos cristales se encuentran orientados en los planos (100) y (002) pueden tener una mayor reactividad en medios agresivos. Por su parte D. Abayarathna [19] sugirió que los cristales de zinc orientados en el plano (110), pueden reaccionar más rápidamente en medios alcalinos. Mientras que, autores como R. Ramanauskas [20], evaluaron recubrimientos de zinc en medios salinos encontrando que la mayor reactividad de los cristales ocurre preferencialmente en la familia de planos del tipo  $(20\ell)$ , donde el índice  $\ell$  puede tomar valores de 1 hasta 6, además observaron que en aleaciones como zinc-cobalto la mayor reactividad se observa en cristales orientados en el plano (100).

---

---

El análisis de la posible influencia que las características de los recubrimientos de zinc tienen en la resistencia a la corrosión de los mismos, puede contribuir al desarrollo de recubrimientos cuyas propiedades permitan extender la durabilidad del mismo al soportar condiciones agresivas de exposición en medios naturales.

La disminución en la velocidad de corrosión del acero por efecto de los recubrimientos, es evaluada comúnmente mediante técnicas electroquímicas, en las cuales el recubrimiento inmerso en un medio agresivo, es perturbado del equilibrio en el que se encuentra mediante la aplicación de un potencial o corriente [13, 19]. El medio agresivo utilizando típicamente como medio de estudio, es comúnmente una disolución salina realizada a partir de cloruro de sodio, NaCl, que puede encontrarse en condiciones variadas de concentración, temperatura y aireación [20,21]. Estas disoluciones se consideran agresivas, debido a que uno de los contaminantes atmosféricos que influye de forma significativa en la corrosión de diversos materiales son los iones cloruro, Cl<sup>-</sup>. A medida que nos acercamos a la costa, el aire esta cargado con crecientes cantidades de sales, particularmente NaCl, observando grandes diferencias en la velocidad de corrosión en muestras expuestas en atmósferas marinas según su proximidad al mar.

Es bien sabido que en ambientes naturales, los materiales se deterioran debido a su oxidación (corrosión) espontánea, cuando su superficie es humedecida con una capa de agua condensada, rocío, niebla o lluvia [22] y a consecuencia de la reacción del material con algunos compuestos presentes en la atmósfera como oxígeno, agua y dióxido de carbono. En los recubrimientos de zinc, este proceso lleva a la formación de una película protectora, denominada película pasiva, que actúa como una barrera física entre el metal y el medio ambiente.

El estudio de la composición de la película pasiva formada en los recubrimientos metálicos es de gran importancia, pues permite explicar el proceso por el cual ocurre la degradación del recubrimiento y analizar la influencia que los diferentes compuestos formados tienen en el comportamiento de la película pasiva que actúa como una barrera protectora que aísla el recubrimiento del medio agresivo.

---

---

Algunos de los métodos utilizados comúnmente en diferentes investigaciones realizadas con el objetivo de evaluar la composición de la película pasiva incluyen:

- a) Polarización anódica del recubrimiento inmerso en un medio agresivo hasta un potencial específico en el cual se alcanza la pasivación del material, para realizar posteriormente el análisis de la película pasiva formada.
- b) Inmersión de los recubrimientos en una solución agresiva por periodos de tiempo específicos (generalmente de 1 a 6 días), para analizar posteriormente la composición de la película pasiva.

Generalmente la identificación de los componentes se ha realizado mediante la técnica de Difracción de rayos X [23,24].

Otro método aun más común que los descritos anteriormente, es la exposición de los recubrimientos en condiciones naturales, que implican periodos de tiempo que pueden comprender desde varios meses hasta varios años [25], durante los cuales los recubrimientos expuestos son analizados para determinar la composición de la película pasiva formada. Sin embargo este método, tiene como principal desventaja el tiempo necesario para su realización.

En los estudios realizados por los métodos anteriormente descritos, se han observado diferentes resultados, entre los más importantes se encuentran los siguientes:

Algunos autores han reportado que los recubrimientos de zinc puro no tienen una pasivación completa especialmente en presencia de iones denominados “activadores de corrosión” como los iones cloruro,  $\text{Cl}^-$  [26]. Se ha reportado además, que la disminución en la velocidad de corrosión del zinc, esta relacionada a la formación de películas protectoras con productos de corrosión muy solubles [27]. Uno de los productos de corrosión encontrado comúnmente en los estudios realizados a la película pasiva de recubrimientos de zinc puro es el hidroxicloruro de zinc, (ZHC). Algunos autores han reportado que la velocidad de formación de este compuesto, dependerá de las condiciones experimentales y de las características propias del recubrimiento [28].

---

---

En otra serie de investigaciones, se ha indicado que la resistencia a la corrosión del zinc puede mejorarse al utilizar elementos aleantes como el níquel, hierro, manganeso ó cobalto entre otros. El empleo de estos elementos, se debe a que su presencia en los recubrimientos de zinc, en la gran mayoría de los casos, promueve la formación de cambios estructurales y en ocasiones la formación de diferentes fases, favorecen un desplazamiento del potencial de corrosión y pueden promover la formación de productos de corrosión más compactos.

Como se mencionó anteriormente el cobalto es un elemento aleante utilizado en recubrimientos de zinc [27]. Se ha observado que a temperatura ambiente, la aleación zinc-cobalto también puede formar fácilmente el compuesto ZHC, generando una película protectora de espesor significativo [29] y de mejor capacidad protectora que la cubierta de zinc puro. Este compuesto, también se ha detectado en recubrimientos de aleación zinc-manganeso, inmersos en disoluciones de cloruro de sodio altamente concentradas [30], en este caso, se afirma que la formación del compuesto ZHC, ocurre rápidamente, en grandes cantidades y únicamente cuando algún elemento aleante como el manganeso se encuentra presente [31].

En recubrimientos de aleaciones zinc-cobalto y zinc-manganeso evaluados en soluciones aireadas de cloruro de sodio y soluciones de sulfato de sodio [32], se ha observado la presencia de compuestos como hidroxiclорuro e hidroxisulfato de zinc respectivamente, en la superficie de los recubrimientos [31]. Estos estudios, sugieren que son únicamente estos productos de corrosión, conocidos como “hidroxi-sales” los que protegen al sustrato, y se considera además que en los recubrimientos de zinc puro inmersos en medios agresivos semejantes, estos compuestos no existen en proporciones considerables [33], lo que promueve una mayor velocidad de deterioro.

Por la importancia que el zinc puro tiene como recubrimiento protector del acero de bajo carbono, el proceso de formación de la película pasiva, así como la composición de la misma, han sido objeto de gran cantidad de estudios, mismos que se encuentran reportados para el caso específico de ciertos medios agresivos ácidos o alcalinos.

---

---

En el caso particular de las aleaciones de zinc, no existen estudios que profundicen en la determinación de la composición de la película pasiva, ya que la gran mayoría de las investigaciones realizadas están orientadas principalmente a estimar la velocidad de corrosión de las aleaciones de zinc y solo algunas investigaciones como las mencionadas previamente, revelan solamente como único producto de corrosión la formación del compuesto ZHC y no indican la formación probable de algún otro compuesto producto de la reacción del elemento aleante con el medio de estudio.

La determinación en periodos específicos de tiempo de los productos de corrosión que constituyen la película pasiva en recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, realizada en condiciones de exposición natural ó bien en ambientes simulados como el generado en cámara de niebla salina, permiten reconocer la composición de la película pasiva que protege al acero del medio agresivo, así como distinguir el intervalo de tiempo en el cual se forma y permanece en el recubrimiento, es decir, su evolución en el tiempo.

En el presente estudio, se realizaron diversos electrodepositos de zinc y aleaciones de zinc, que fueron caracterizados mediante diversas técnicas con el propósito de conocer la composición, morfología y orientación cristalográfica característica de cada uno de ellos, para posteriormente establecer una relación entre las características observadas y su posible influencia en la velocidad de corrosión, la cual fue evaluada en una disolución de cloruro de sodio, mediante Curvas de polarización potenciodinámicas. Finalmente, los recubrimientos fueron expuestos en Cámara de niebla salina por periodos de tiempo específico, y posteriormente analizados, con el objetivo de determinar la composición y evolución de la película pasiva formada en la superficie de los recubrimientos.

---

---

## **HIPÓTESIS**

Parámetros como composición, morfología, estructura cristalográfica y composición de la película pasiva, pueden influir sobre la capacidad protectora de los recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, como zinc-cobalto y zinc manganeso, expuestos en un ambiente corrosivo a base de cloruros.

## **OBJETIVO GENERAL**

Determinar la influencia que tienen la composición elemental, morfología y orientación cristalográfica, así como la composición de la película pasiva, de los recubrimientos de zinc, zinc-cobalto y zinc manganeso, en la resistencia a la corrosión.

## **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Electrodepositar y caracterizar recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc-cobalto y zinc-manganeso, mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza atómica (MFA), Espectrometría de Descarga Luminescente (EDL) y Difracción de Rayos X (DRX). Con el propósito de establecer su morfología, composición y orientación cristalográfica.
  
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los diferentes recubrimientos de zinc en una disolución salina de cloruro de sodio, mediante Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPD).
  
- Determinar la composición de los productos de corrosión formados en diferentes periodos de tiempo en la superficie de los recubrimientos expuestos en Cámara de Niebla Salina (CNS), mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX).

---

---

## SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidades
E	Potencial	V
E <sub>oc</sub>	Potencial a circuito abierto	V
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosión	V
E <sub>crit</sub>	Potencial crítico	V
E <sub>tpass</sub>	Potencial de transpasivación	V
ECS	Electrodo de calomel saturado	V
P.E.	Peso específico	g
V.C.	Velocidad de corrosión	mm·año <sup>-1</sup>
	Densidad	g·cm <sup>-3</sup>
j	Densidad de corriente	μA·cm <sup>-2</sup>
ν	Velocidad de corrosión	mm·año <sup>-1</sup>

## ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
CP	Curva de Polarización
DRX	Difracción de rayos X
EDL	Espectrometría de descarga luminiscente
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MFA	Microscopía de fuerza atómica
ZHC	Hidroxiclорuro de zinc



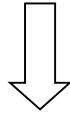
---

---

## METODOLOGÍA

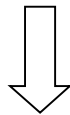
La serie de etapas en las cuales se desarrolló el estudio fueron las siguientes:

Electrodeposición de zinc y aleaciones de zinc en sustratos de acero 1018



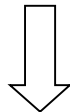
Caracterización

- Microscopía electrónica de barrido
- Microscopía de fuerza atómica
- Difracción de rayos X
- Espectrometría de descarga luminiscente



Evaluación de la resistencia a la corrosión en disolución de cloruro de sodio, NaCl

Curvas de Polarización



Determinación de productos de corrosión

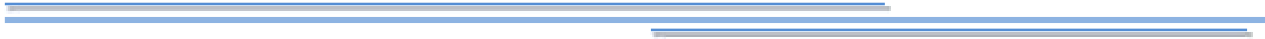
- Exposición en cámara salina
- Análisis mediante Difracción de rayos X, en diferentes periodos de exposición

---

---

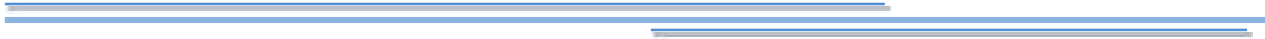
# **Capítulo 1.**

## **Electrodeposición y Caracterización de recubrimientos de Zn, ZnCo y ZnMn**



## **Capítulo 2.**

# **Evaluación de la resistencia a la corrosión mediante curvas de polarización**



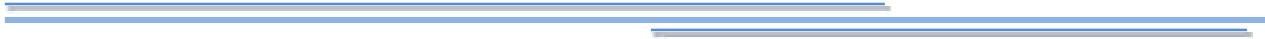
## **Capítulo 3.**

**Determinación de productos de  
corrosión mediante el empleo  
combinado de Cámara de niebla  
salina-Difracción de rayos X**

---

---

# **Conclusiones Generales y Perspectivas**



# **Anexos**

---

---

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Los baños electrolíticos para llevar a cabo electrodeposiciones de zinc son básicamente de dos tipos: alcalinos, que pueden ser cianurados o bien libres de cianuros y ácidos. Sin embargo, debido a las regulaciones ambientales actuales, los depósitos obtenidos a partir de baños electrolíticos cianurados son cada vez menos, favoreciendo con ello el uso de baños del tipo ácido y alcalino a base de zincatos para la generación de electrodeposiciones de zinc y aleaciones de zinc.

De forma general estos baños electrolíticos están constituidos principalmente por los iones del metal a depositar, sales conductoras y diversos aditivos. Los aditivos son compuestos químicos utilizados con el propósito de modificar las características de los recubrimientos [1] como forma y tamaño de los cristales que lo constituyen [2], así como su orientación cristalográfica, promoviendo la formación de depósitos homogéneos y brillantes, esto es, generan cambios en la morfología y en la orientación preferencial de los cristales que constituyen el recubrimiento.

En los recubrimientos metálicos, a nivel microestructural es posible distinguir la forma que poseen los cristales que lo constituyen, así como su distribución y orientación, mediante las técnicas de Microscopía electrónica de barrido y Difracción de rayos X. Aunque estas técnicas son de uso común, la caracterización de recubrimientos también se lleva a cabo en algunas investigaciones mediante técnicas como Microscopía electrónica de barrido, Espectroscopia de dispersión de energía, Microscopía de fuerza atómica, Microscopía electrónica de transmisión y algunas otras técnicas, consideradas convenientes de acuerdo a las características de los recubrimientos obtenidos, ya que en algunas ocasiones permiten ampliar la información referente a los mismos y en consecuencia tener una mejor comprensión del efecto que diversas características pueden tener en aspectos específicos de los recubrimientos como la resistencia a la corrosión.

En el presente estudio, se realizaron diversos electrodeposiciones de zinc y aleaciones de zinc a partir de baños electrolíticos ácidos y alcalinos libres de cianuros y posteriormente fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: Microscopia

---

---

Electrónica de Barrido (**MEB**), Microscopía de fuerza atómica (**MFA**), Espectrometría de Descarga Luminiscente (**EDL**) y Difracción de Rayos X (**DRX**).

La descripción general y fundamento de las técnicas anteriores se expone en el Anexo I.

## **1.2 ANTECEDENTES**

El desarrollo de recubrimientos metálicos de propiedades específicas, es resultado del estudio y análisis de sus características, ya que la comprensión de las mismas permite mejorar las cualidades de los recubrimientos.

Es por lo anterior, que la caracterización de recubrimientos metálicos realizados a partir de condiciones diversas, es llevada a cabo en varias investigaciones. Este tipo de estudios han permitido observar que los electrodepositos de zinc obtenidos en baños electrolíticos sin aditivos, pueden generar recubrimientos grises, opacos y poco adherentes [3].

La caracterización de los recubrimientos obtenidos en baños electrolíticos de tipo ácido y alcalino, cuya composición incluye el empleo de diferentes aditivos [4, 5,6], ha sido objeto de varios estudios, ya que un conocimiento detallado de sus características, permite explicar en muchas ocasiones, el comportamiento de los recubrimientos una vez que estos se encuentran en servicio.

Algunas caracterizaciones llevadas a cabo en recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, incluyen las investigaciones realizadas por autores como M.Mouanga, et al. [7], que caracterizaron recubrimientos de zinc, realizados a partir de un baño electrolítico ácido, que tuvieron diversos aditivos como la tiourea y la guanidina entre otros. Los depósitos obtenidos, fueron caracterizados mediante las técnicas de MEB y DRX, observando una reducción en el tamaño de los cristales de los recubrimientos y cristales orientados preferencialmente en los planos (101), (002) y (100).

En recubrimientos realizados en baños electrolíticos ácidos y cuya composición incluía compuestos como cetil-trimetil-amonio (CTA) y el tritón X-100, A. Gómez, y M.I. da Silva Pereira [1] utilizaron técnicas como MEB y DRX para caracterizar los



---

---

recubrimientos obtenidos, en los cuales observaron la formación de cristales compactos en forma de agujas alargadas y orientadas en el plano (110), así como la formación de depósitos con cristales en forma de aglomerados irregulares, poco compactos y orientados en el plano (101).

En la caracterización realizada por investigadores como Shanmugasigamani y Malathy Pushpavanam [8], en recubrimientos de zinc realizados a partir de baños electrolíticos alcalinos que tuvieron aditivos como el alcohol polivinílico (PVA) y el Piperonal, se observaron mediante MEB, recubrimientos no compactos con cristales en forma de hojuelas distribuidos aleatoriamente.

Algunos resultados obtenidos a partir de la caracterización realizada a recubrimientos de aleaciones de zinc, son los observados por Chandrasekar M.S. et al. [9] en la aleación zinc-níquel, realizada a partir de un baño electrolítico alcalino con diversos aditivos, entre ellos la trietanolamina. Mediante la técnica de MEB se observaron cristales compactos y en forma de nódulos de diferente tamaño, el análisis por DRX indicó además la formación de la fase  $\gamma$ -ZnNi. En otras aleaciones como la de zinc-cobalto, realizada a partir de un baño electrolítico alcalino y con aditivos como la urea, M. Mouanga et al. [10] observaron recubrimientos porosos y con morfología hexagonal, con cristales orientados en planos basales.

En aleaciones de reciente creación como la de zinc-manganeso, realizada partir de un baño electrolítico ácido y con diversos aditivos como poliamidas, C. Savall et al. [11], observaron la formación de cristales piramidales compactos y orientados preferencialmente en los planos (110) y (002) de la fase  $\alpha$ -ZnMn.

En este estudio, los diferentes recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc obtenidos a partir de baños electrolíticos ácidos y alcalinos de composición diversa, fueron caracterizados morfológica, composicional y estructuralmente mediante diferentes técnicas. Los resultados de esta caracterización se describen en el presente capítulo.

---

---

### 1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los diferentes electrodepósitos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en una celda de placas paralelas, con volumen aprox. de 500 ml. Como cátodo fue utilizada una placa de acero AISI 1018 fijando un área de depósito entre 0.20-0.25 dm<sup>2</sup> y como ánodo una placa de Zinc de pureza 99.99% (Atotech). Los recubrimientos se llevaron a cabo galvanostáticamente utilizando una fuente de poder Kikusui Pad-1, tipo Y2, y las densidades de corriente utilizadas variaron entre 2-2.5 A/dm<sup>2</sup> según el baño electrolítico (Anexo II).

Una vez obtenidos los electrodepósitos su caracterización se llevo a cabo mediante las siguientes técnicas y de acuerdo a las condiciones a continuación descritas:

La técnica de **MEB**, empleada para analizar la morfología y distribución de los cristales que constituyen los diferentes recubrimientos, utilizando un microscopio tipo Scanning Microscope JEOL, modelo JSM-5400LV con 14 kV de voltaje de aceleración en promedio y 90  $\mu$ A. Debido al alcance de esta técnica y las características morfológicas presentadas en ciertos recubrimientos, fue necesario complementar el estudio mediante la técnica de **MFA**, con el propósito de obtener información más detallada de la morfología de los mismos. Este estudio se llevo a cabo en un equipo Digital Instruments, modelo Nanoscope E en modo contacto, las mediciones se realizaron ex situ utilizando puntas de Nitruro de silicio, las imágenes se obtuvieron a 1 Hz y se presentan en el modo denominado "height mode" en el que las partes mas altas del recubrimiento se observan con mayor brillo.

La técnica de **EDL**, fue utilizada para determinar la composición elemental de los depósitos superficial y transversalmente, paralelamente también fue utilizada para conocer el espesor del depósito. El equipo utilizando fue un Espectrómetro LECO modelo GDS850A.

Finalmente, la orientación cristalográfica de los recubrimientos metálicos se obtuvo mediante la técnica de **DRX**, utilizando un Difractómetro D8 Advance Bruker AXS, con radiación Cu-K ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) (35 mA y 40 kV) en un intervalo de 10-120° (2 $\theta$ ).

---

---

A continuación se describe la composición de los diferentes baños electrolíticos utilizados para obtener los recubrimientos metálicos de zinc y aleaciones de zinc, así como los resultados obtenidos en la caracterización realizada a los diferentes recubrimientos.

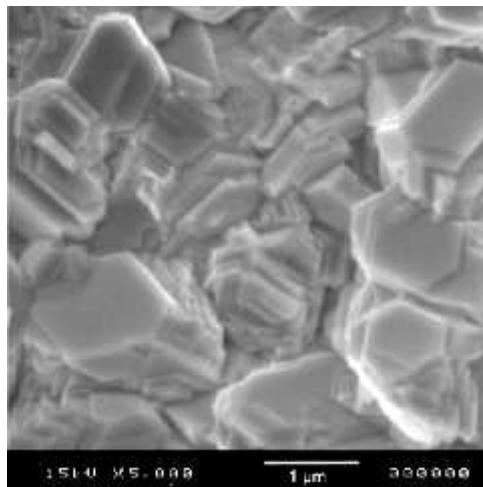
## **1.4. ELECTRODEPÓSITOS DE ZINC EN MEDIO ALCALINO**

### **1.4.1 ZINC ALCALINO SIN ADITIVOS**

#### **1.4.1.1 Composición del baño electrolítico y condiciones de operación**

La composición del baño electrolítico fue:  $35.10 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnCl}_2 + 160 \text{ g L}^{-1} \text{ NaOH}$ , pH de 13.5, aplicando una densidad de corriente de  $2.5 \text{ A/dm}^2$ .

#### **1.4.1.2 Caracterización del recubrimiento por MEB**

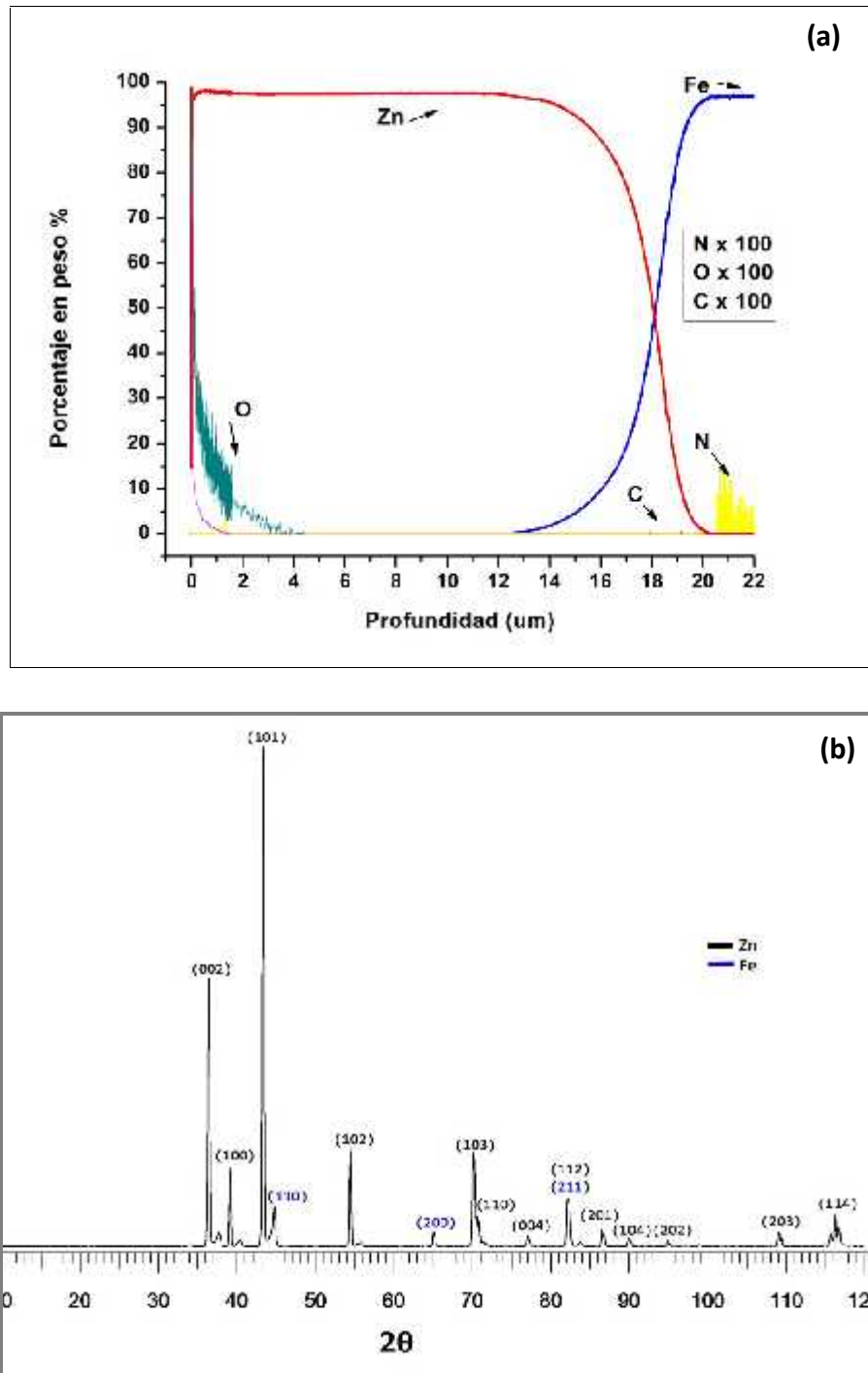


**Figura 1.** Micrografía de electrodeposición de zinc alcalino sin aditivos 5,000 X

La morfología del electrodeposición se muestra en la figura 1, en la cual se observa que los cristales son de gran tamaño compactos y de forma hexagonal, característicos del zinc puro [12], además se encuentran apilados en varias direcciones formando un depósito irregular. El recubrimiento obtenido tiene una apariencia opaca, gris y sin brillo. Las características descritas, concuerdan con la morfología usualmente observada en depósitos obtenidos a partir de baños electrolíticos en los que ningún aditivo es utilizado [13,14]. Además de las características mencionadas, estos depósitos suelen ser dendríticos y poco adherentes.

### 1.4.1.3 Caracterización del recubrimiento mediante EDL y DRX

En la figura 2 (a) y (b), se muestra la composición transversal así como la orientación cristalográfica preferencial del depósito de zinc sin aditivos.



**Figura 2.** Recubrimiento de zinc sin aditivos, a) Composición superficial y transversal, b) orientación cristalográfica

---

---

En este depósito se observa superficialmente (profundidad de 0  $\mu\text{m}$ ) zinc en un 99%, el porcentaje de este elemento en el depósito permanece constante conforme se avanza en la profundidad del análisis, observando un recubrimiento compuesto por zinc hasta aprox. 12.5 micras, profundidad a la cual la señal del hierro correspondiente al sustrato de trabajo (acero 1018) comienza a evidenciarse y la señal del zinc empieza a disminuir. En el recubrimiento se observa la presencia de oxígeno superficialmente y hasta una profundidad de aprox. 4 micras, la presencia de éste elemento se asocia a la oxidación de la superficie. Asimismo, nitrógeno es observado en el análisis una vez que el sustrato es alcanzado y se relaciona con el pre-tratamiento realizado con ácido nítrico al sustrato de acero, de tal forma que probablemente cierta cantidad de este compuesto pudo quedar retenida en algunos poros del sustrato.

En este recubrimiento, los cristales de zinc se encuentran orientados preferencialmente en los planos (101) y (002), (JCPDS 04-0831) estos resultados coinciden con estudios realizados por otros investigadores en recubrimientos de zinc sin aditivos [3]. Se observan además otras orientaciones características del zinc, (100), (102), (103), (110) y (112) en intensidades menores. Asimismo se advierten las orientaciones (110), (200) y (211) correspondientes al hierro (JCPDS 06-0696), componente principal del sustrato de trabajo

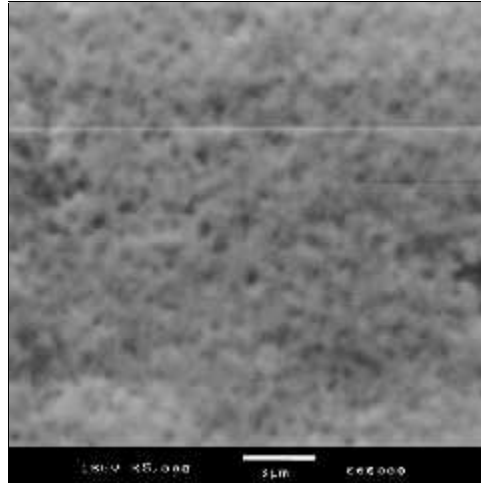
#### **1.4.2 ZINC ALCALINO CON ADITIVOS, $\text{Zn}_{\text{alc}}$ (A)**

##### **1.4.2.1 Composición del baño electrolítico y condiciones de operación**

El baño electrolítico alcalino no cianurado, estudiado en este proyecto tiene la siguiente composición: 35.10 g  $\text{L}^{-1}$   $\text{ZnCl}_2$  + 160 g  $\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  + 7.5 g  $\text{L}^{-1}$   $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (compuesto conocido como sal de Rochelle) + 60 ml  $\text{L}^{-1}$  trietanolamina + 10 ml  $\text{L}^{-1}$  Aditivo "A" (poliamina cuaternaria alifática-*síntesis 1*) + 7.5 ml  $\text{L}^{-1}$  Aditivo "B" (poliamina cuaternaria aromática), los aditivos "A" y "B" fueron sintetizados en el laboratorio (Anexo III), el pH del baño electrolítico fue 13.4 y la densidad de corriente aplicada 2.5  $\text{A}/\text{dm}^2$ .

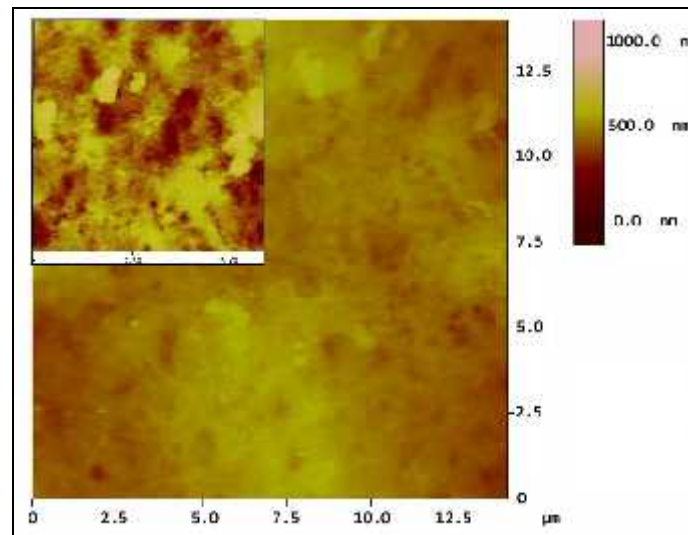
### 1.4.2.2 Caracterización del recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (A) por MEB y MFA

(a)



**Figura 3(a).** Micrografía del electrodeposición Zn<sub>alc</sub> (A) obtenida por MEB, 5,000 X

(b)

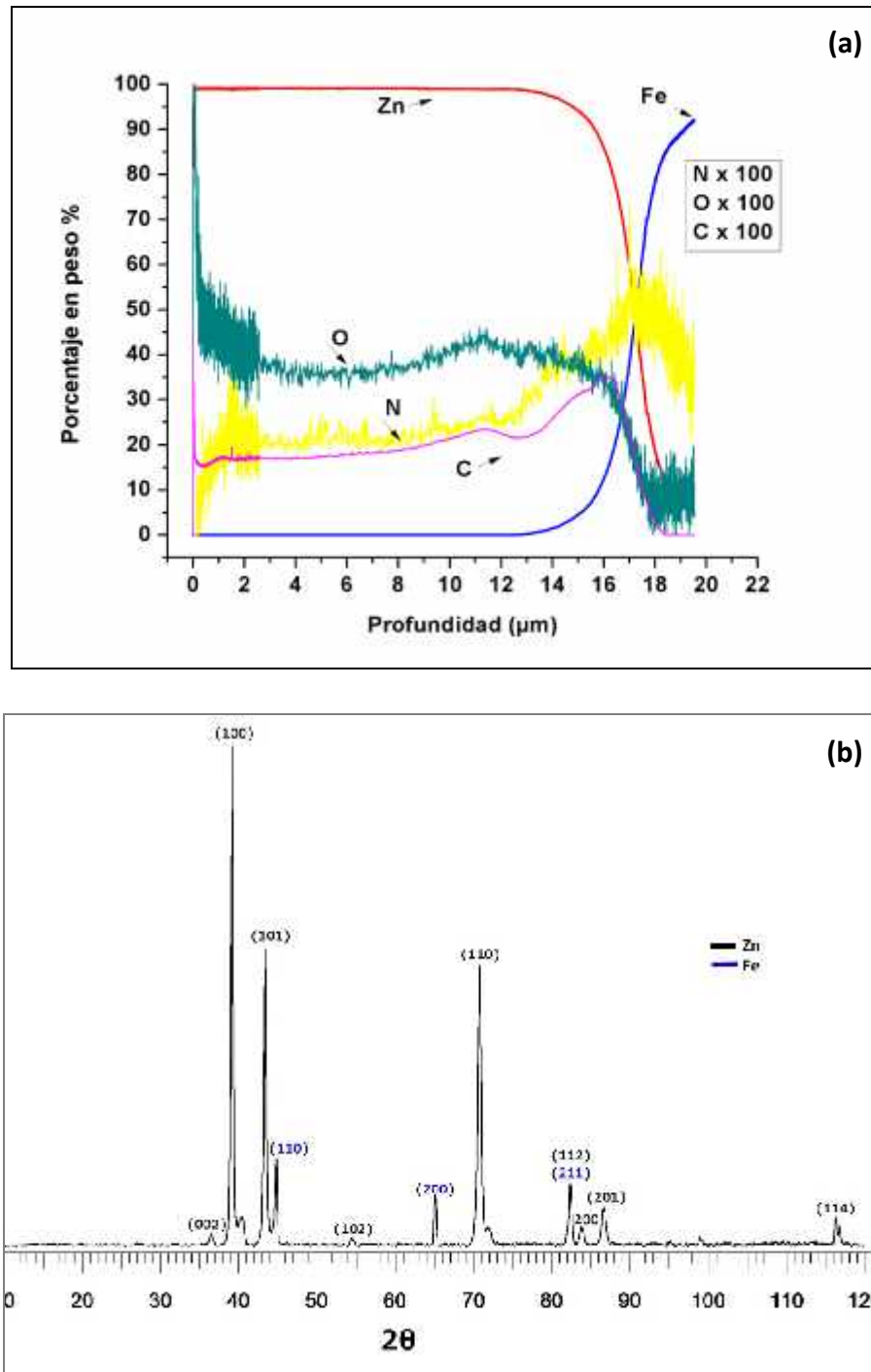


**Figura 3(b).** Micrografía del electrodeposición Zn<sub>alc</sub> (A) obtenida mediante MFA

En la figura 3(a), se observa un recubrimiento constituido por cristales de tamaño reducido respecto al recubrimiento de zinc sin aditivos, compacto y distribuido homogéneamente en el sustrato de acero. El análisis posterior mediante AFM, figura 3(b), no distingue una forma particular de cristales de zinc, sin embargo, es posible observar que el recubrimiento se encuentra compuesto por agregados de diferente tamaño.

### 1.4.2.3 Caracterización del recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (A) por EDL y DRX

En la figura 4 (a) y (b), se muestra la composición transversal así como la orientación cristalográfica preferencial del recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (A).



**Figura 4.** Recubrimiento de zinc, Zn<sub>alc</sub> (A), a) Composición superficial y transversal, b) orientación cristalográfica

---

---

El análisis elemental del recubrimiento se muestra en la figura 4(a). Superficialmente el electrodepósito está constituido por aprox. 99% en peso de zinc. Al avanzar en la profundidad del recubrimiento, esto es en la sección transversal, el porcentaje en peso del zinc se mantiene constante y a diferencia del recubrimiento de zinc sin aditivos, se observa la presencia de elementos como carbono (0.18%), oxígeno (0.39%) y nitrógeno (0.22%) con porcentajes en peso aprox. constantes en toda la sección transversal. Se observa además en la zona próxima a la interface Zn-Fe, que la señal correspondiente al oxígeno disminuye drásticamente, mientras que la señal del carbono presenta un ligero incremento para después disminuir de forma semejante al oxígeno. A esta profundidad y de forma contrastante a los elementos anteriores, el porcentaje en peso de nitrógeno presenta un incremento, alcanzando un máximo (de aprox. 0.50 % en peso) en la interface Fe-Zn (aprox. 16.5 micras) para luego disminuir una vez que en el análisis el sustrato, constituido principalmente por hierro, ha sido alcanzado por completo.

A diferencia del recubrimiento de zinc sin aditivos descrito previamente, en este recubrimiento se observa la presencia de elementos como C, O y N, en porcentajes aproximadamente constantes en toda la sección transversal del recubrimiento, misma que se asocia a la adsorción de los diferentes compuestos utilizados como aditivos, (ver sección 1.4.2.1).

Particularmente, la presencia de nitrógeno en la sección transversal se asocia a los compuestos aminados trietanolamina y las poliaminas alifática y aromática. La diferencia observada por el nitrógeno en la interface respecto a la sección transversal del recubrimiento, es relacionado a la adsorción específica a circuito abierto, de alguno de estos compuestos aminados utilizados como aditivos.

La orientación cristalográfica de este depósito, figura 4(b), también se modifica con respecto al recubrimiento de zinc sin aditivos, observando un recubrimiento con cristales orientados de forma preferente en el plano (100), es notoria además una disminución en la intensidad del plano (101) y la supresión del plano (002), observados como preferentes en el depósito de zinc sin aditivos.



---

---

Un comportamiento similar en la orientación de los cristales de zinc, fue observado por Barceló [3] quien lo atribuyó al efecto de diversos aditivos utilizados en el baño electrolítico. El proceso de electrocristalización es sensible a la composición del baño electrolítico [15], por tal motivo, el efecto que tiene en la orientación cristalográfica de los depósitos ha sido estudiado por varios autores [7,16].

En el recubrimiento de zinc  $Zn_{alc (A)}$ , el efecto sinérgico de los aditivos utilizados promueve cambios en la morfología y orientación preferencial de los cristales de zinc.

La apariencia de estos recubrimientos es mejor que la observada en los recubrimientos de zinc sin aditivos, ya que en contraste con estos últimos no son opacos sino brillantes y de buena apariencia.

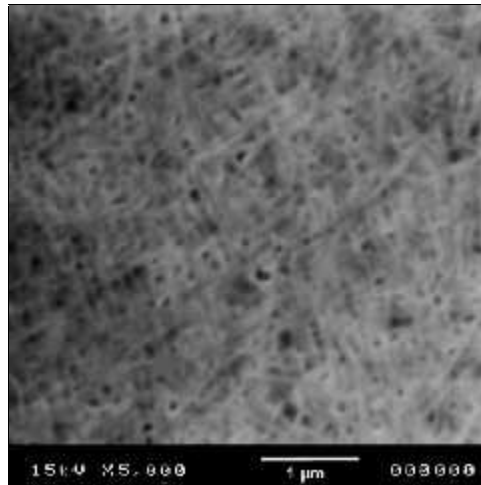
### **1.4.3 ZINC ALCALINO CON ADITIVOS, $Zn_{alc (B)}$**

#### **1.4.3.1 Composición del baño electrolítico y condiciones de operación**

El baño electrolítico alcalino denominado  $Zn_{alc (B)}$ , tiene la siguiente composición: 35.10 g L<sup>-1</sup> ZnCl<sub>2</sub> + 160 g L<sup>-1</sup> NaOH, sal de Rochelle 7.5 g L<sup>-1</sup> + 60 ml L<sup>-1</sup> trietanolamina + 10 ml L<sup>-1</sup> Aditivo “A” (poliamina cuaternaria alifática-síntesis 2) + 7.5 ml L<sup>-1</sup> Aditivo “B” (poliamina cuaternaria aromática), los aditivos “A” y “B” fueron sintetizados en el laboratorio (Anexo III), el pH del baño electrolítico fue 13.4 y la densidad de corriente aplicada 2.5 A/dm<sup>2</sup>.

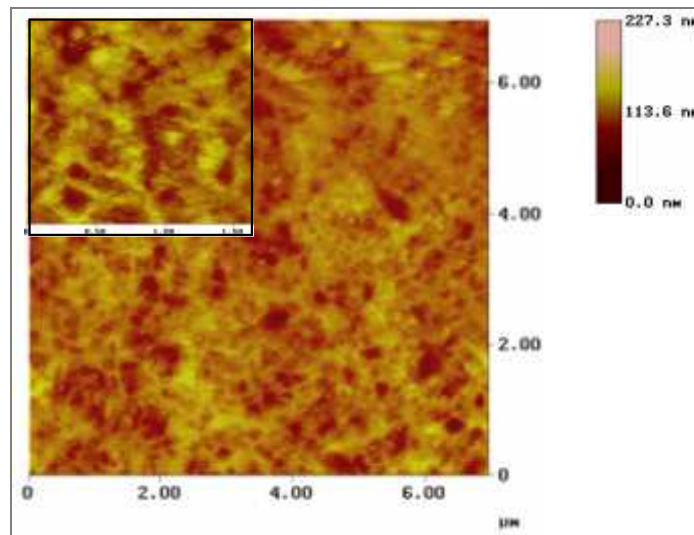
### 1.4.3.2 Caracterización del recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (B) mediante MEB y MFA

(a)



**Figura 4(a)** Micrografía del electrodepósito Zn<sub>alc</sub> (B) obtenida por MEB 5,000 X

(b)



**Figura 4(b).** Micrografía obtenida por MFA del electro depósito de zinc Zn<sub>alc</sub> (B).

La micrografía obtenida mediante SEM, figura 4(a), muestra que el recubrimiento está constituido por cristales en forma de pequeñas agujas alargadas orientadas aleatoriamente en el sustrato formando una red continua, estos cristales son de tamaño notablemente inferior a aquellos observados en el recubrimiento de zinc sin

---

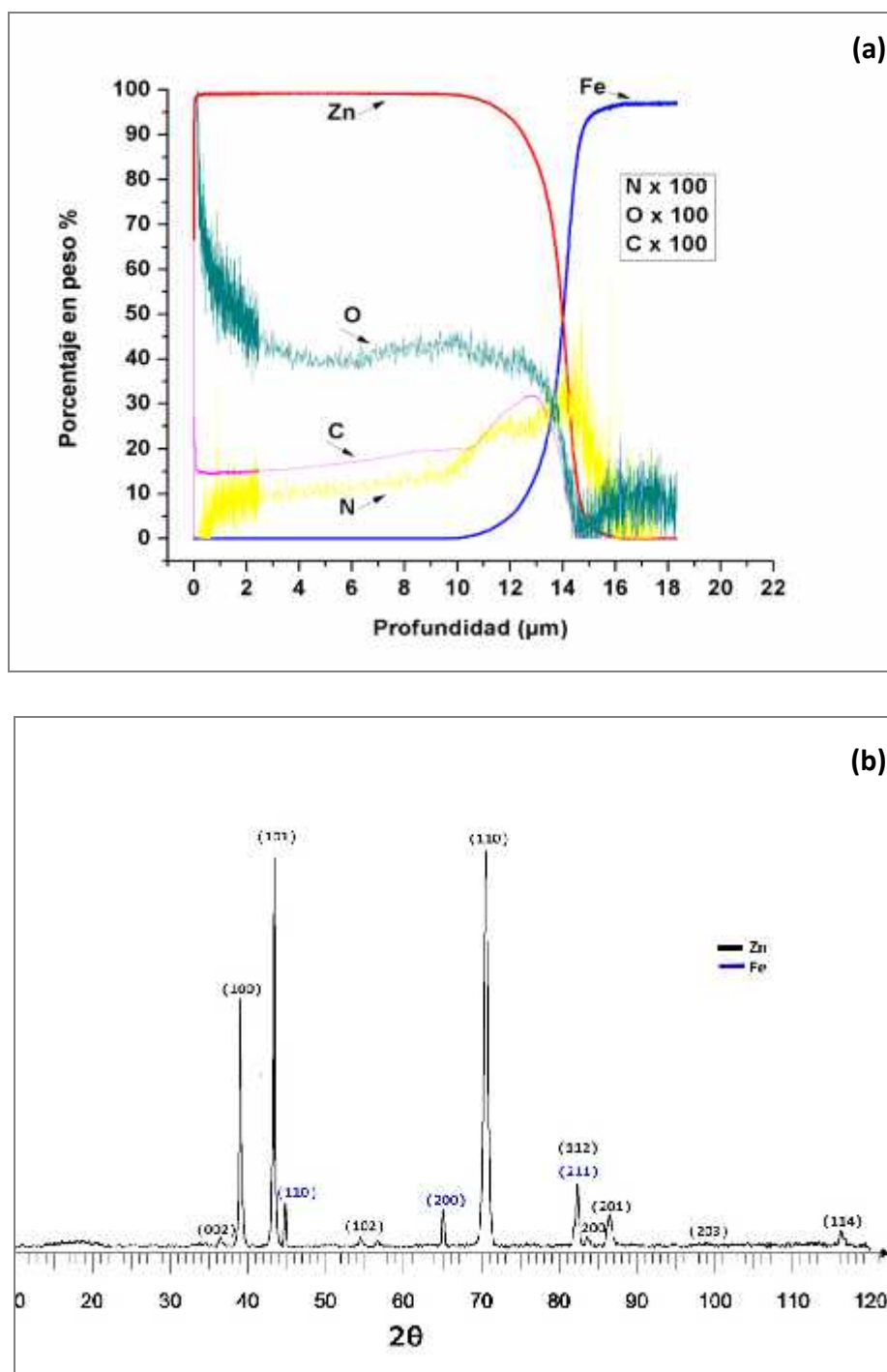
---

aditivos. Un análisis más detallado mediante la técnica de MFA, figura 4(b), permite reconocer cristales granulares (pequeños cúmulos en forma de esferas), que constituyen los cristales alargados en forma de agujas observados previamente mediante la técnica de MEB, se observa además que estos cristales se encuentran entrelazados formando una red. En el recubrimiento de zinc  $Zn_{alc}$  (B) a diferencia del recubrimiento  $Zn_{alc}$  (A), sí se observan cristales de zinc con una forma bien definida que se encuentran cubriendo la superficie del sustrato. La morfología de cristales en forma de agujas, ya ha sido observada por autores como M.Wery et al. [17] en electrodepósitos llevados a cabo en medio alcalino.

Es sabido que el proceso de cristalización es fuertemente influenciado por la composición del baño electrolítico [18] y los aditivos utilizados pueden modificar el crecimiento de los cristales [19]. Compuestos orgánicos como el citrato de sodio, gelatina y algunas aminas [20] han sido empleados para obtener depósitos de zinc con cristales de tamaño reducido. De tal modo que, el efecto sinérgico de aditivos diversos puede favorecer que los cristales que conforman un electrodepósito disminuyan su tamaño y adquieran formas nodulares [10], como la observada en el recubrimiento de zinc  $Zn_{alc}$  (B).

### 1.4.3.3 Caracterización del recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (B), por EDL y DRX

En la figura 5 (a) y (b), se muestra la composición transversal así como la orientación cristalográfica preferencial del recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (B).



**Figura 5.** Recubrimiento de zinc, Zn<sub>alc</sub> (B), a) Composición superficial y transversal, b) orientación cristalográfica

---

---

El análisis elemental del recubrimiento se muestra en la figura 5(a), observando que el recubrimiento se encuentra constituido principalmente por zinc en aprox. un 99% en peso. En la sección transversal de este recubrimiento se observa la presencia de elementos como carbono (0.19%), oxígeno (0.42%) y nitrógeno (0.13%) en porcentajes aprox. constantes a lo largo de la sección transversal, en la zona próxima a la interface se observa una disminución drástica en la señal del oxígeno, así como un ligero incremento y posterior disminución de la señal del carbono, mientras que el nitrógeno presenta un incremento en el porcentaje de oclusión, observando aprox. 0.35% en peso ocluido en la interface, para luego disminuir una vez que en el análisis el sustrato, ha sido alcanzado por completo.

Por otro lado, en la figura 5(b), se muestra la orientación de los cristales de zinc en el recubrimiento, en este caso los cristales se orientan preferencialmente en los planos (110) y (101), y se observa además la supresión del plano (002). Los cristales están orientados en dos planos cristalográficos que se caracterizan por su alta densidad de empaquetamiento.

En este recubrimiento, la morfología y orientación cristalográfica también se ve influenciada por el efecto sinérgico de los aditivos utilizados en el baño electrolítico.

Los recubrimientos obtenidos físicamente son brillantes y de buena apariencia.

#### **1.4.4 Comparación de la composición elemental de los recubrimientos de zinc, Zn<sub>alc</sub> (A) y Zn<sub>alc</sub> (B)**

La composición elemental de los recubrimientos de zinc Zn<sub>alc</sub> (A) y Zn<sub>alc</sub> (B), figura 4(a) y 6(a) respectivamente, es muy similar, ya que en ambos casos se observa la presencia de elementos como carbono, nitrógeno y oxígeno, en porcentajes aprox. constantes en la sección transversal del recubrimiento. La siguiente tabla resume los porcentajes observados en esta zona: (La profundidad de referencia fue 6.5 micras)

	<b>Zn<sub>alc</sub> (A)</b>	<b>Zn<sub>alc</sub> (B)</b>
<b>Carbono</b>	0.18%	0.19%
<b>Nitrógeno</b>	0.22%	0.13%
<b>Oxígeno</b>	0.39%	0.42%

---

---

En el caso del recubrimiento de zinc  $Zn_{alc} (A)$ , se observa un mayor porcentaje en peso de nitrógeno presente en la sección transversal, la diferencia respecto al recubrimiento de zinc  $Zn_{alc} (B)$  es de aprox. 0.10% en peso.

Además, como se describió anteriormente, el nitrógeno se encuentra presente también en la interface de ambos recubrimientos:

	$Zn_{alc} (A)$	$Zn_{alc} (B)$
<b>Nitrógeno (interface)</b>	0.50%	0.35%

Al comparar la composición elemental de ambos electrodepositos, se observa una diferencia importante en el contenido de nitrógeno en la sección transversal y en la interface.

Ambos electrodepositos se llevaron a cabo en un baño alcalino de composición semejante (secciones 1.4.2.1 y 1.4.3.1), donde la única variante fue el precursor utilizado en la síntesis de la poliamina alifática usada como aditivo, ya que en un caso fue la dimetilaminopropilamina y en otro la trietilamina (anexo III)

Siendo lo anterior, la única diferencia en los electrodepositos de zinc  $Zn_{alc} (A)$  y  $Zn_{alc} (B)$ , la presencia de nitrógeno en la interface de ambos recubrimientos, se asocia a la adsorción a circuito abierto de la Poliamina alifática utilizada como aditivo.

Asimismo, la presencia de los elementos carbono, oxígeno y nitrógeno en la sección transversal se asocia a los diferentes compuestos utilizados como aditivos.

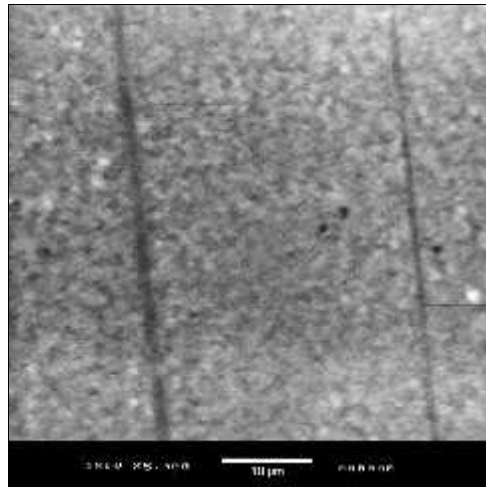
## **1.5 ELECTRODEPOSITO DE ZINC EN MEDIO ÁCIDO**

### **1.5.1 Composición del baño electrolítico y condiciones de operación**

La composición del baño ácido para llevar a cabo electrodepositos de zinc fue la siguiente:  $81.78 \text{ g L}^{-1} ZnCl_2 + 208.74 \text{ g L}^{-1} KCl$ ,  $20.0 \text{ g L}^{-1} H_3BO_3 + 0.75 \text{ g L}^{-1}$  benzoato de sodio +  $0.20 \text{ g L}^{-1}$  bencilidenacetona +  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  PEG 8000 +  $2.8 \text{ ml L}^{-1}$  trietanolamina +  $10 \text{ ml L}^{-1}$  etanol,  $pH = 5.30$ , aplicando una densidad de corriente de  $2.0 \text{ A/dm}^2$ .

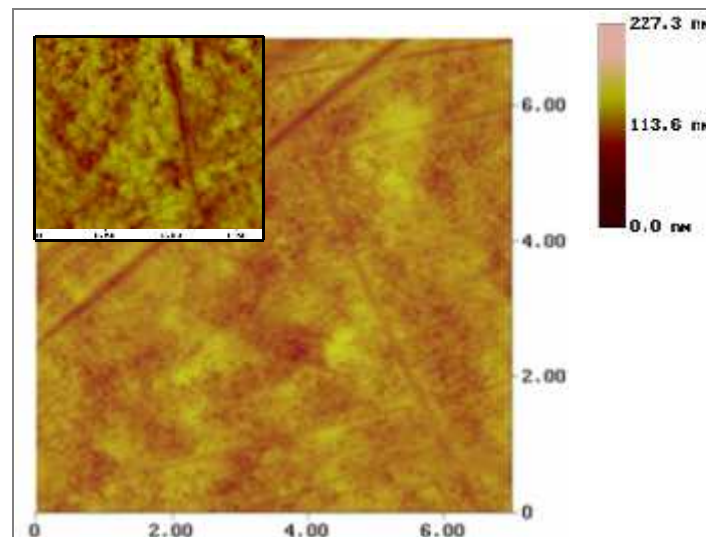
## 1.5.2 Caracterización del recubrimiento mediante MEB y MFA

(a)



**Figura 6(b).** Micrografía obtenida por MEB del electro depósito de zinc en medio ácido, 5,000X

(b)

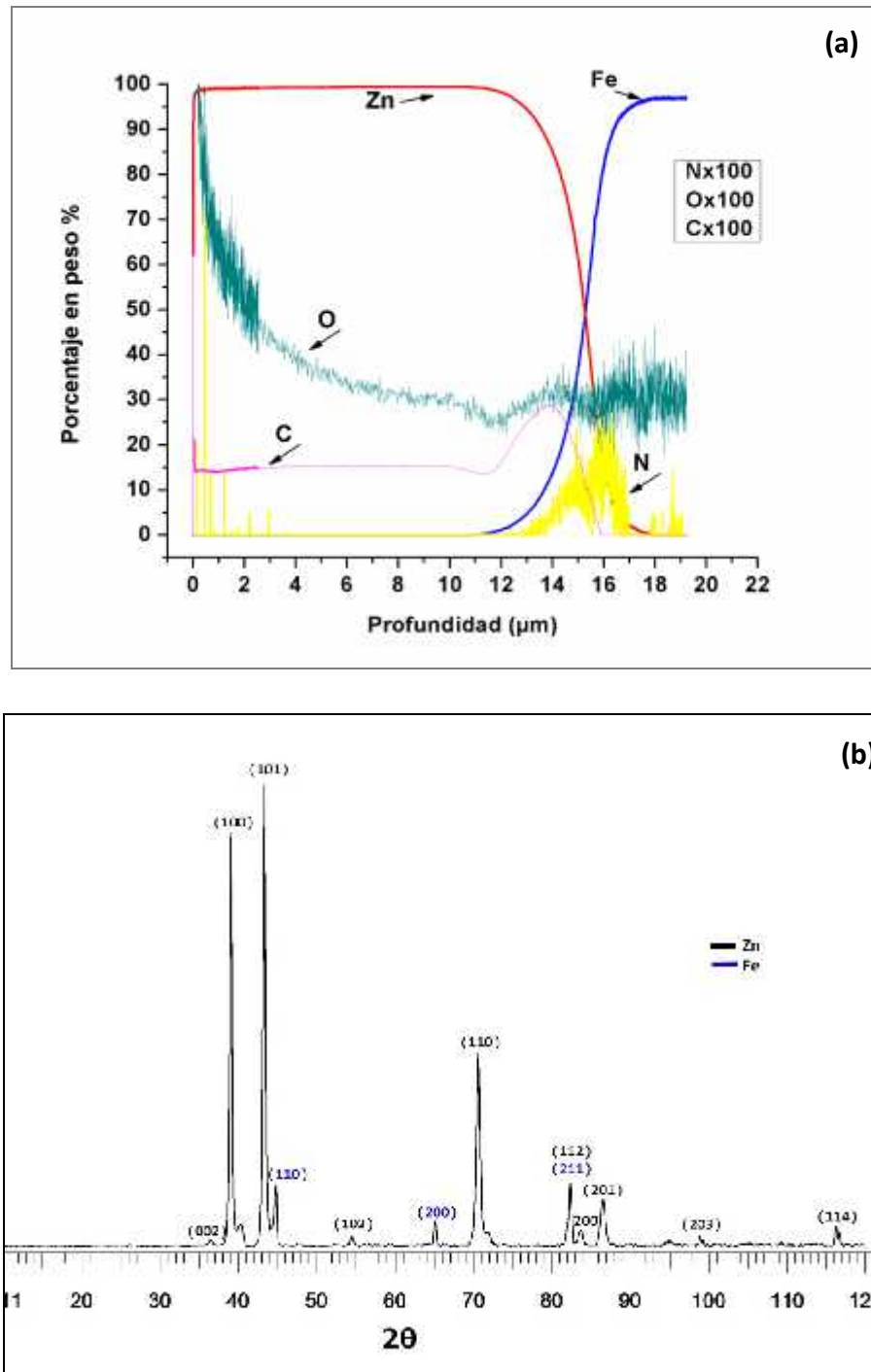


**Figura 6(b).** Micrografía obtenida por MFA del electro depósito de zinc en medio ácido

El recubrimiento, figura 6(a) y (b), está constituido por cristales esféricos de tamaño reducido, que forman cúmulos de diferente volumen en forma de “racimos”, que se encuentran distribuidos homogéneamente en el sustrato, generando un depósito continuo y compacto.

### 1.5.3 Caracterización del recubrimiento por EDL y DRX

En la figura 7 (a) y (b), se muestra la composición transversal así como la orientación cristalográfica preferencial del recubrimiento de zinc realizado en medio ácido.



**Figura 7.** Recubrimiento de zinc en medio ácido, a) Composición superficial y transversal, b) orientación cristalográfica



---

---

El análisis elemental de este electrodepósito se muestra en la figura 7(a). En el recubrimiento se observa una composición elemental de zinc de aprox. un 99% en peso, superficial y transversalmente. Asimismo, elementos como carbono y oxígeno se encuentran presentes en la sección transversal del recubrimiento, sin embargo la señal correspondiente al oxígeno se observa en mayor porcentaje en la superficie del recubrimiento y conforme se avanza en la profundidad del análisis la señal de este elemento disminuye gradualmente, hasta alcanzar un porcentaje aprox. constante en la interface del recubrimiento. Por otro lado, el nitrógeno también se encuentra presente en la sección transversal del recubrimiento, sin embargo la señal correspondiente tiene altas fluctuaciones en un intervalo de profundidad de aprox. 0 a 3 micras, por lo que no es posible señalar un porcentaje específico en el que se encuentre ocluido este elemento, sin embargo y al avanzar en el análisis, se observa la presencia de nitrógeno en la interface metálica en aprox. 0.20% en peso.

La presencia de oxígeno superficial en este recubrimiento, se asocia a la oxidación de la superficie del electrodepósito, mientras que la presencia de este elemento en la sección transversal, se puede atribuir a la bencilidenacetona [21] y/o al polietilenglicol, compuestos utilizados como aditivos.

Además, la presencia de nitrógeno en la interface se relaciona a la adsorción específica, a circuito abierto, del compuesto aminado trietanolamina utilizado como aditivo en el recubrimiento, sin embargo los porcentajes en peso observados en la adsorción de este compuesto en la interface y su oclusión en la sección transversal, son evidentemente inferiores con respecto a los recubrimientos de zinc en medio alcalino  $Zn_{alc}$  (A) y  $Zn_{alc}$  (B).

Los cristales de zinc en este recubrimiento se encuentran orientados preferentemente en el plano (101) y (100), donde se advierte además la supresión del plano (002), figura 7(b).

Las variaciones observadas en las orientaciones cristalográficas de los diferentes recubrimientos de zinc, se atribuyen al efecto sinérgico de los diferentes aditivos, que al estar presentes en el depósito metálico, promueven cambios en la orientación de los cristales. La adsorción de diferentes aditivos en el sustrato de trabajo y en el recubrimiento, ha sido reportada por varios autores [22,23], explicando su efecto en la

---

---

reducción de los iones metálicos y la orientación cristalográfica de los depósitos, entre otras características.

El recubrimiento de zinc en medio ácido, de forma similar a los recubrimientos de zinc  $Zn_{alc(A)}$  y  $Zn_{alc(B)}$ , es brillante y de buena apariencia.

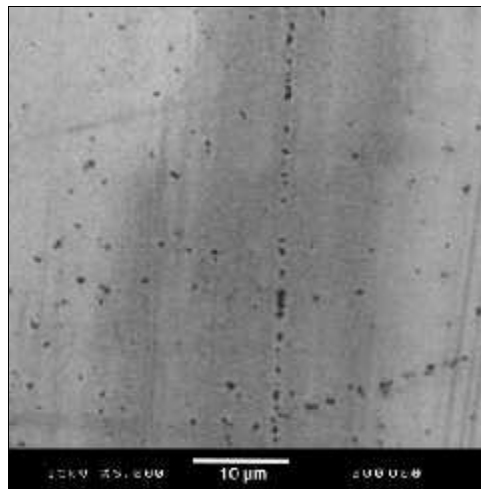
## **1.6 ELECTRODEPÓSITO DE ALEACION ZINC-COBALTO**

### **1.6.1 Composición del baño electrolítico y condiciones de operación**

La composición del baño electrolítico fue la siguiente:  $81.78 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnCl}_2 + 25 \text{ g L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 208.74 \text{ g L}^{-1} \text{ KCl}$ ,  $20.0 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.75 \text{ g L}^{-1}$  benzoato de sodio +  $0.20 \text{ g L}^{-1}$  bencilidenacetona +  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  PEG 8000 +  $2.8 \text{ ml L}^{-1}$  trietanolamina +  $10 \text{ ml L}^{-1}$  etanol,  $\text{pH} = 5.30$ , aplicando una densidad de corriente de  $2.0 \text{ A/dm}^2$ .

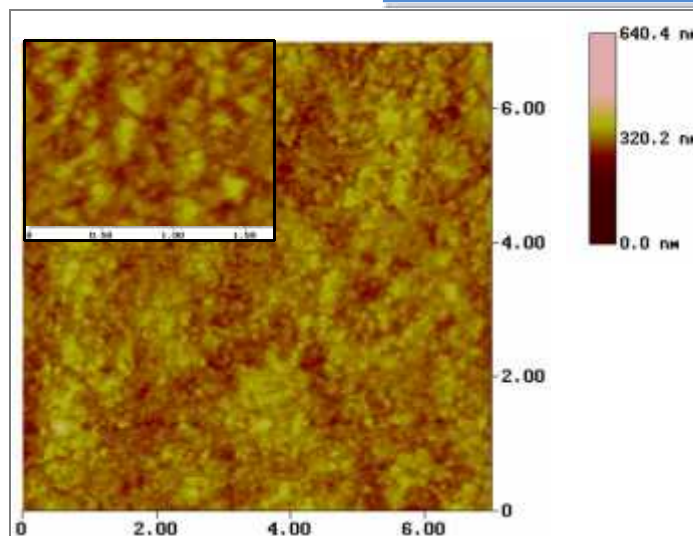
### **1.6.2 Caracterización del recubrimiento mediante MEB y MFA**

(a)



**Figura 8(a).** Micrografía obtenida por MEB del recubrimiento de zinc-cobalto 5,000 X

(b)



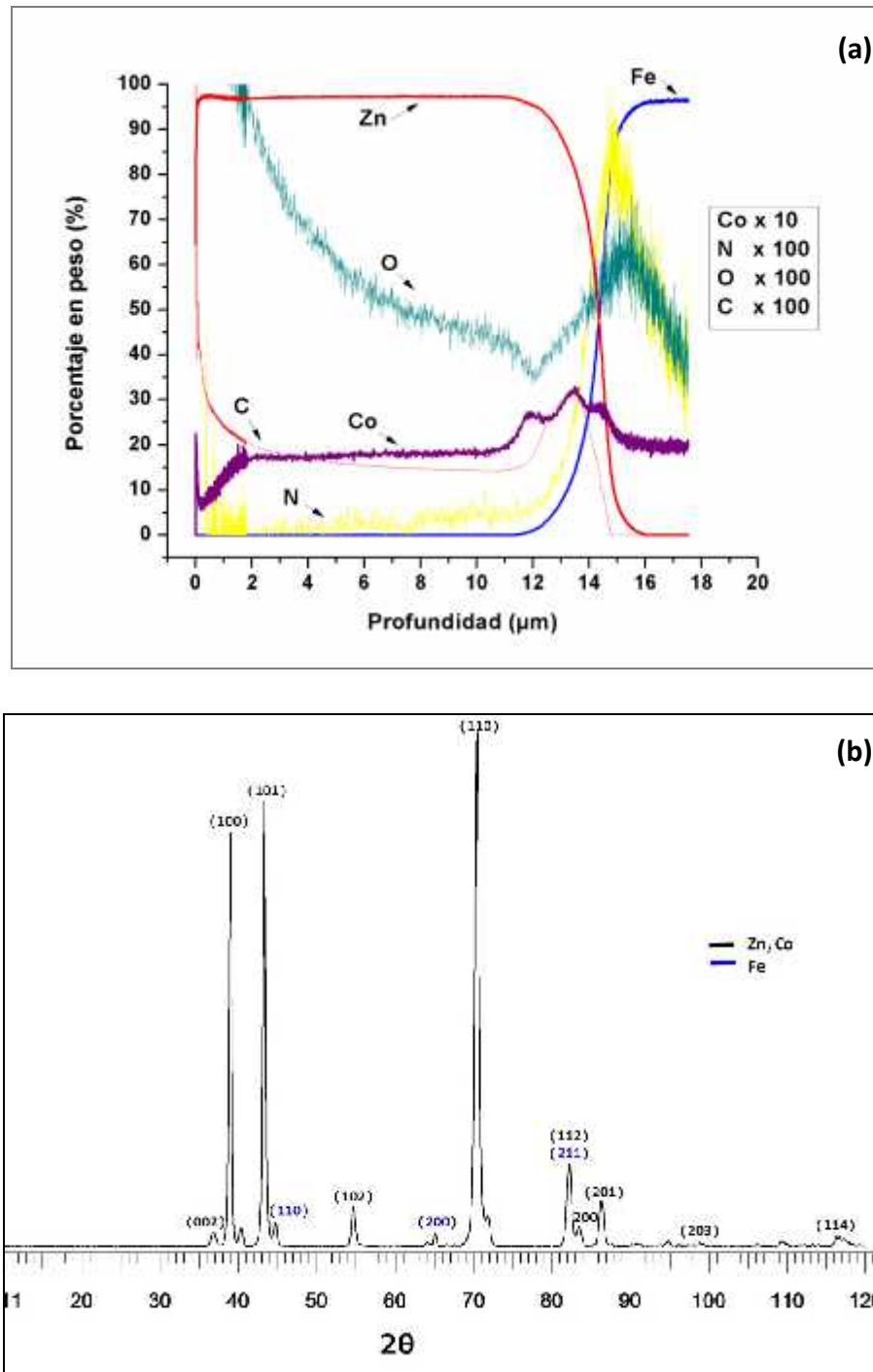
**Figura 8(b).** Micrografía obtenida por MFA del recubrimiento de zinc-cobalto

La imagen obtenida mediante MEB, figura 8(a), únicamente permite describir de forma general el recubrimiento metálico, ya que sólo se observa una superficie lisa, con algunos defectos en la superficie. Sin embargo, en la micrografía obtenida mediante MFA, figura 8(b), se observa un depósito que cubre homogéneamente el sustrato de acero, los cristales que lo constituyen son esferas de tamaño reducido que forman agregados piramidales en algunas áreas, y que se asocian a las zonas más brillantes observadas mediante esta técnica [24].

De forma general, en los recubrimientos de zinc en medio ácido y zinc-cobalto, se observan cristales esféricos, sin embargo en el recubrimiento correspondiente a la aleación se encuentran formando agregados piramidales [24].

### 1.6.3 Caracterización del recubrimiento por EDL y DRX

En la figura 9 (a) y (b), se muestra la composición transversal así como la orientación cristalográfica preferencial del recubrimiento de zinc-cobalto.



**Figura 9.** Recubrimiento de Zn-Co, a) Composición superficial y transversal, b) orientación cristalográfica

---

---

En el análisis elemental, figura 9(a), superficialmente (profundidad de 0 micras) y a lo largo de la sección transversal, se observa un recubrimiento constituido por zinc, con un porcentaje en peso de aprox. 97%. Paralelamente, también se observa la presencia de cobalto a lo largo de la sección transversal del recubrimiento, con un porcentaje en peso de aprox. 2%. Elementos como carbono, oxígeno y nitrógeno también se encuentran presentes en la sección transversal del recubrimiento. La señal correspondiente al oxígeno se observa en mayor porcentaje en la superficie del recubrimiento, mientras que en la sección transversal su intensidad disminuye gradualmente, observando nuevamente un incremento de gran intensidad en la interface del recubrimiento. Por su parte el nitrógeno se encuentra presente en la sección transversal del recubrimiento, en un porcentaje en peso aprox. constante de 0.05%, mientras que en la interface, se observa un incremento en el porcentaje en peso de este elemento, alcanzando aprox. un 0.90% en la interface.

En el recubrimiento de zinc-cobalto, el oxígeno superficial se asocia a la oxidación de la superficie del electrodeósito, mientras que la diferencia de porcentaje presente en la sección transversal del recubrimiento se atribuye a la escasa presencia de los diferentes aditivos utilizados, en la interface del recubrimiento la presencia de este elemento se asocia a los compuestos bencilidenacetona y/o polietilenglicol utilizados como aditivos. La presencia de este elemento en la interface también puede asociarse a la posible formación y oclusión de hidróxido de cobalto [10].

La ligera presencia de nitrógeno en el recubrimiento, se asocia al compuesto aminado trietanolamina utilizado como aditivo. El comportamiento observado por el nitrógeno se atribuye a la posible influencia que el cobalto puede tener en la oclusión del compuesto aminado en la sección transversal del recubrimiento, así como en la adsorción a circuito abierto del mismo en la interface.

La orientación preferencial de los cristales que constituyen esta aleación ocurre en el plano (110), seguido por los planos (101) y (100), figura 9(b). En este recubrimiento se observó una ligera desviación del difractograma en el intervalo 2 respecto al difractograma del depósito de zinc en medio ácido, esto se explica por la incorporación de átomos de cobalto en la red cristalina del zinc [10]. Los átomos de cobalto causan una distorsión de la estructura hexagonal del zinc, la cual se asocia a la desviación en

---

---

2 . La distorsión de la estructura de zinc en aleaciones de bajo contenido en cobalto (1% aprox.), ha sido reportada por Gómez et al [25].

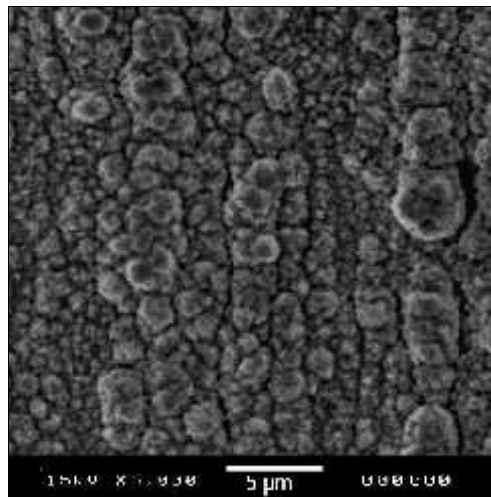
El recubrimiento de la aleación zinc-cobalto es brillante y de apariencia semejante a la observada en el recubrimiento de zinc en medio ácido.

## **1.7 ELECTRODEPOSITO DE ALEACION ZINC-MANGANESO**

### **1.7.1 Composición del baño electrolítico y condiciones de operación**

La composición del baño fue la siguiente: 13.62 g L<sup>-1</sup> ZnCl<sub>2</sub> + 138.53 g L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub> + 208.0 g L<sup>-1</sup> KCl, 25.0 g L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.50 g L<sup>-1</sup> tiocianato de amonio + 0.10 g L<sup>-1</sup> bencilidenacetona + 0.10 g L<sup>-1</sup> PEG 20000 + 0.50 g L<sup>-1</sup> tiourea, pH= 5.0, aplicando una densidad de corriente de 2.0 A/dm<sup>2</sup>.

### **1.7.2 Caracterización del recubrimiento mediante MEB**



**Figura 10.** Micrografía del electrodeposito de zinc-manganeso 5,000 X

### 1.7.3 Caracterización del recubrimiento mediante EDL y DRX

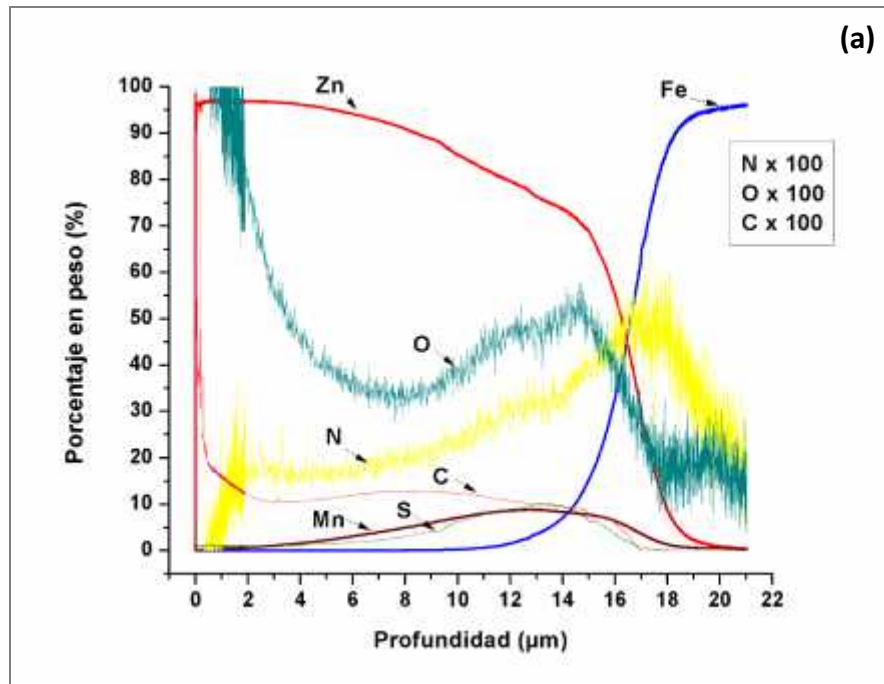


Figura 11(a). Composición elemental del recubrimiento de Zn-Mn

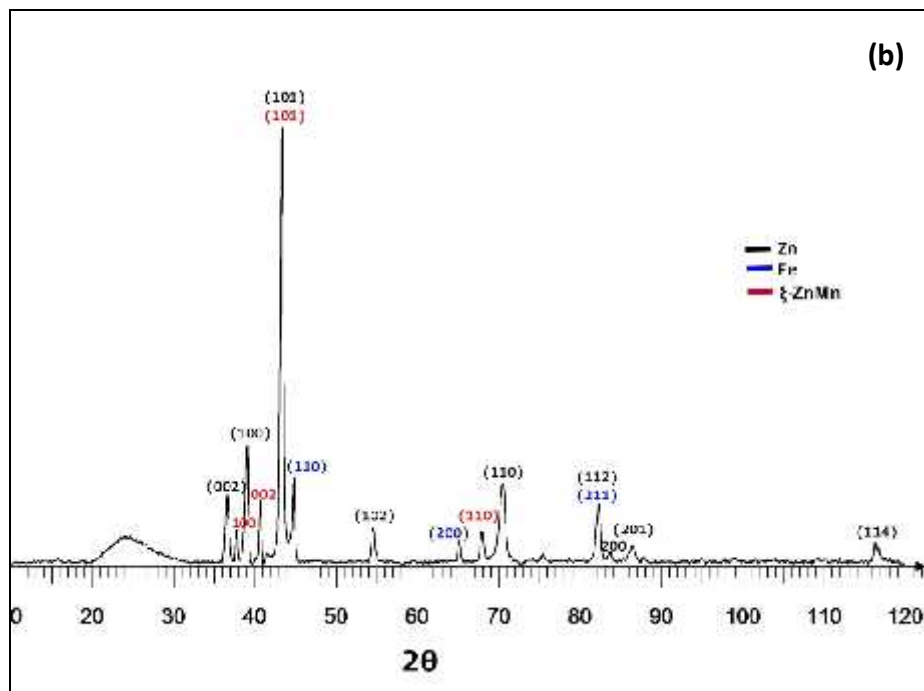


Figura 11(b). Orientación cristalográfica del recubrimiento Zn-Mn

---

---

Las figuras 10 y 11 muestran los resultados obtenidos en la caracterización del recubrimiento de zinc-manganeso.

El recubrimiento mostrado en la figura 10, es compacto y está constituido por cristales nodulares de tamaño reducido, que se encuentran formando algunos aglomerados que generan una superficie ligeramente irregular.

Un cambio significativo es observado en la morfología de la aleación zinc-manganeso con respecto a aquella obtenida por P. Díaz-Arista [26], para un electrodeósito de zinc-manganeso sin aditivos, en el cual se observaron clusters piramidales de gran tamaño, evidenciando el efecto que aditivos como la tiourea tienen en la morfología del recubrimiento obtenido en éste estudio.

La figura 11(a) muestra la composición elemental del recubrimiento. Superficialmente y hasta una profundidad de aprox. 2.5 micras, se observa un electrodeósito constituido por aprox. 97% en peso de zinc; a la profundidad mencionada anteriormente, la señal correspondiente al manganeso se incrementa y simultáneamente la señal del zinc comienza a disminuir. A una profundidad de aprox. 12 micras, cuando la señal del hierro comienza a observarse, el recubrimiento tiene una composición de aprox. 80% de zinc y aprox. 9% de manganeso. En la sección transversal del recubrimiento se observa la presencia de azufre, que presenta un comportamiento semejante al del manganeso, ya que la señal del azufre comienza a observarse a una profundidad de 2.5 micras, observando un máximo a la profundidad de aprox. 12 micras, en donde el azufre ocluido es de aprox. 9% en peso. El nitrógeno también está presente en el recubrimiento metálico, superficialmente y hasta una profundidad de aprox. 12 micras, su porcentaje en peso es constante y de aprox. 0.15%, a esta profundidad la señal del nitrógeno se incrementa, alcanzando un porcentaje en peso de aprox. 0.50% en la interface, para disminuir gradualmente una vez que el sustrato (acero 1018) se alcanza completamente. El oxígeno también está presente en la sección transversal del recubrimiento, sin embargo su señal, se observa en mayor porcentaje superficialmente, mientras que en la sección transversal su señal comienza a disminuir gradualmente, observando el menor porcentaje en peso una vez que el sustrato ha sido alcanzado por completo.



---

---

El comportamiento observado por el manganeso en el análisis elemental, se asocia al agotamiento del complejo  $\text{Mn}(\text{SCN})_4^{2-}$  en la solución adyacente al sustrato [26], ya que la solución electrolítica no es agitada y entonces la reacción del complejo es controlada por difusión del seno de la solución al sustrato de trabajo. Además, el proceso por el cual el azufre se encuentra ocluido ha sido descrito [26,27] considerando que durante la reducción del complejo anterior, el azufre puede permanecer ocluido en el recubrimiento, la presencia de este elemento también puede atribuirse a la tiourea utilizada como aditivo.

La oclusión de nitrógeno en la sección transversal del recubrimiento se asocia a los compuestos tiocianato de amonio y tiourea, utilizados como aditivos. En la interface, el nitrógeno se asocia a la adsorción a circuito abierto de la tiourea.

Superficialmente la presencia de oxígeno se asocia a la oxidación superficial del recubrimiento, mientras que en la sección transversal se asocia a los compuestos bencilidenacetona y/o PEG 20000 utilizados como aditivos.

Los cristales que constituyen el recubrimiento, figura 11(b), se encuentran orientados preferencialmente en el plano (101) de la fase épsilon zinc-manganeso  $-\text{Zn}_{2.92}\text{Mn}_{1.08}$ , así como en el plano (101) correspondiente al zinc. La presencia simultánea de zinc y de la fase Zn-Mn ha sido reportada por autores como C. Muller et al [23], en recubrimientos con un contenido por encima del 6% en peso de manganeso.

El recubrimiento de zinc-manganeso es ligeramente opaco, pero mantiene una buena apariencia.

## 1.8 CONCLUSIONES PRELIMINARES

El empleo de compuestos diversos utilizados como aditivos en baños electrolíticos de zinc y aleaciones de zinc, afecta el proceso de nucleación y crecimiento, generando recubrimientos de diversas características morfológicas y orientaciones cristalográficas.

Los resultados generales de la caracterización en los diferentes electrodepuestos se muestran en la siguiente tabla:

<b>Electrodepósito</b>	<b>EDL (%)</b>	<b>DRX</b>	<b>Morfología</b>
Zinc sin aditivos (medio alcalino)	<b>Zn: 99</b>	(101),(002)	Cristales Hexagonales
Zn <sub>alc</sub> (A)	<b>Zn: 99, N: 0.22 C: 0.18, O: 0.38</b>	(100),(101)	Agregados s/forma
Zn <sub>alc</sub> (B)	<b>Zn: 99, N: 0.13 C: 0.19, O: 0.42</b>	(110),(101)	Cristales alargados, formando una red
Zinc medio ácido	<b>Zn: 99, N: --- C: 0.15, O: 0.32</b>	(101),(100)	Cristales esféricos, formando cúmulos
Aleación Zinc-Cobalto	<b>Zn: 97, Co: 2 C: 0.17, N: 0.05 O: 0.50</b>	(110),(101)	Cristales piramidales
Aleación Zinc-Manganeso	<b>Zn: 80, Mn: 9 C: 0.13, N: 0.20 O: 0.40, S: 9</b>	(101) Zn (101) Zn-Mn	Cristales nodulares, formando cúmulos

Cuando el proceso de electrodeposición ocurre en baños electrolíticos constituidos únicamente por una sal conductora y los iones del metal a depositar, los recubrimientos de zinc son grises, opacos y sin brillo, no son uniformes y presentan cristales hexagonales de gran tamaño, orientados preferentemente en el plano (101).

Los electrodepuestos de zinc y aleaciones de zinc, obtenidos a partir de baños electrolíticos ácidos y alcalinos de composición diversa, fueron brillantes y de mejor apariencia, con cristales de tamaño reducido y morfologías diferentes: esféricas, alargadas y nodulares, en estos recubrimientos los cristales de zinc se orientaron en

---

---

otros planos como (100) y (110), en el caso particular de la aleación zinc-manganeso, se observaron planos correspondientes a la fase  $\epsilon$ , -Zn-Mn.

La presencia de diferentes elementos en la sección transversal así como en la interface, fue asociada a los diferentes aditivos utilizados en los baños electrolíticos. Estos compuestos afectan la reducción de los iones metálicos, promoviendo modificaciones en la morfología y orientación cristalográfica de los recubrimientos. En particular, la oclusión de nitrógeno fue relacionada a los diferentes compuestos aminados utilizados en los baños electrolíticos, como poliaminas alifáticas, trietilamina y trietanolamina.

---

---

## 1.9 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Gómez A., da Silva Pereira M.I., (2006) *Electrochem. Acta*, 51:1342
- [2] Núñez M., "Metal Electrodeposition", (2005) Publicaciones NOVA
- [3] Barcelo G., Sarret M., Muller C., J. Pregonas, *Electrochim.Acta*, 43, 13 (1998)
- [4] B.S. James, W.R. McWhinnie, *Trans. Inst. Met. Finish.* 58 (1980) 72
- [5] Frieder and Blasberg, German Pat. 1,263,445; March 1968
- [6] Goto, Japan Pat. 75,110,940; September 1975
- [7] Mouanga M., Ricq L., Douglade J., Bercot P., (2007) *J. Appl. Electrochem.* 37:283
- [8] Shanmugasigamani, Pushpavanama M.,(2006) *J. Appl. Electrochem.* 36:315
- [9] Chandrasekar M.S., et al, (2009) *J. Solid State Electrochem.* 13:781
- [10] Mouanga M., Ricq L., Bercot P., (2008) *J.Appl. Electrochem.* 38:231
- [11] Savall C., Rebere C. (2006) *Material Sc. Enginn* 430:165
- [12] Avner, S.H. (1998) "Introducción a la Metalurgia Física", McGraw-Hill, México
- [13] A.M. Alfantazi, J. Page, U.Erb, *J.Appl.Electrochem.* 26 (12) (1996) 1225
- [14] Alkire R., M Verhoff M.,(1998) *Electrochim. Acta.* 43:2733
- [15] Ramanauskas R.,Quintana P.,Maldonado L.,(1997) *Surf.Coat. Technol.*, 92:16
- [16] Kavitha B., Santhosh P., Renokadevi M., (2006)*Surf. Coat. Technol.* 201:3438
- [17] Wery M., Catonne J.C., Hihn J.Y., (2000) *J.Appl.Electrochem.* 30:165
- [18] Ramanauskas R., Gudaviciute L., Juskenas R., (2008) *Chemija*, 19:7
- [19] T.C. Franklin, *Plat. Surf. Finish.* (1994) 81:62
- [20] Zuñiga V., Ortega R., Trejo G.,(2004) *Plat. Surf. Finish.* 6:46
- [21] Trejo G., Ortega R., Meas Y., (2003) *J. Appl. Electrochem.* 33:373

- 
- 
- [22] Reents B., Plieth W., Macagno V. A., (1998) J. Electroanal. Chem., 453:121
- [23] Muller C., Sarret M., Andreau T., (2002) J. Electrochem. Soc. 149:C600
- [24] Ramanauskas R., Juskenas R., et al (2004) J. Solid State Electrochem 8:416
- [25] Gómez E., Alcobe X., Valles E., (2001) J. Electroanal. Chem., 54:505
- [26] Díaz-Arista P., Ortiz Z.I., Trejo G., (2009) Surf. Coat. Technol. 203:1167
- [27] Indira K.S., Rajagopalan S.R., Siddiqi M.I.A., (1964) Electrochim Acta 9:1301

---

---

## 2.1 INTRODUCCIÓN

La corrosión puede definirse como la degradación de un material a causa de su interacción con el medio ambiente en el que se encuentra expuesto [1]. La importancia de estudiar este fenómeno radica en la trascendencia técnica y económica, ya que el mantenimiento ó sustitución de materiales afectados, precisa de inversiones económicas que suelen ser elevadas. Por lo que desde un punto de vista práctico, es importante conocer *a priori* la resistencia a la corrosión de un material en un medio de características específicas [2].

Idealmente, los ensayos que permiten estimar los daños producidos y la velocidad de corrosión de un material, deben realizarse cuando éste se encuentra en servicio, sin embargo esta forma de evaluación presenta generalmente dificultades, debido entre otras cosas, a la irregularidad en el servicio que pudiera tener el material ó bien a factores climáticos particulares, lo que hace complicado el control de esta pruebas.

Es por lo anterior que diversos procedimientos a nivel laboratorio han sido desarrollados con el propósito de evaluar a los materiales en medios artificiales diversos, que pretenden reproducir el proceso corrosivo real pero con tiempos de exposición menores a los que serian necesarios en el lugar y condiciones de servicio. Dentro de estos procedimientos, se encuentran los métodos electroquímicos [2], cuya ventaja principal es que proporcionan información de la velocidad de corrosión en periodos de tiempo cortos comparados con el tiempo necesario para evaluar un material en condiciones reales de operación [3] y pueden ser aplicados a nivel laboratorio e industrial.

Uno de los métodos electroquímicos típicamente empleado en la evaluación de materiales diversos y recubrimientos metálicos, son las Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPD) [4]. El comportamiento de estas curvas así como la serie de valores numéricos obtenidos de las mismas y que determinan parámetros específicos como corriente crítica, corriente y potencial de pasivación-transpasivación entre otros [4], ayudan a predecir el comportamiento de un material en un medio determinado. Una particularidad de las curvas de polarización, es que permite evaluar si un material se

---

---

pasiva ó no, así como la estabilidad de la película pasiva formada, cuya función principal es disminuir la velocidad de corrosión del material.

Entre los medios artificiales de estudio se encuentran las disoluciones de cloruro de sodio, la selección de este medio para evaluar recubrimientos metálicos se debe a la corrosión inducida por los iones cloruro, que es una situación común en ambientes marinos.

En el presente estudio, los recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, se evaluaron en un medio de cloruro de sodio, NaCl, mediante curvas de polarización potenciodinámicas, con el objetivo de estimar la velocidad de corrosión de los recubrimientos, así como otros parámetros como corriente crítica y potencial de pasivación y transpasivación, que permitieron describir de forma detallada la capacidad protectora de los mismos.

## **2.2 ANTECEDENTES**

Al ser una característica importante de los materiales, la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, ésta ha sido estudiada en diferentes medios, particularmente disoluciones de cloruro de sodio de diferente concentración.

La evaluación del recubrimiento puede realizarse mediante curvas de polarización potenciodinámicas, donde de forma general, el material es inmerso en la disolución de cloruro de sodio, bajo ciertas condiciones de temperatura, agitación y gases disueltos, para posteriormente aplicar una perturbación de potencial, mismo que variará de acuerdo a una velocidad seleccionada, de tal forma que la corriente resultante sea registrada y con esta información realizar una evaluación posterior del material.

Autores como M.C. Li, et al. [5] evaluaron el comportamiento de recubrimientos de zinc poli y nano cristalinos en soluciones de cloruro de sodio al 3.5 %, a temperatura ambiente y libremente aireadas, es decir expuestas al medio ambiente. En este estudio observaron un desplazamiento de la curva de polarización hacia valores mas catódicos y una disminución del potencial de corrosión para el recubrimiento de zinc nanocristalino, deduciendo en función de las observaciones anteriormente descritas, que la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc nanocristalino es

---

---

superior a la de los recubrimientos policristalinos, sin embargo ningún valor de velocidad de corrosión fue reportado.

No solamente se han realizado estudios en recubrimientos de zinc puro, sino también algunas investigaciones comparativas entre recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, debido a la trascendencia que en los últimos años ha tenido el uso de aleaciones a nivel industrial. L.A.S. Silva y L. Sathler [6], estudiaron el comportamiento de recubrimientos de zinc y zinc-níquel, en un medio salino al 3%, a temperatura ambiente. En este medio, observaron disolución activa de ambos recubrimientos, además, en el caso de la aleación de zinc-níquel se observó un desplazamiento significativo del potencial de corrosión hacia valores más anódicos respecto al potencial de corrosión del recubrimiento de zinc, desplazándose de un valor de -1.035 V para el recubrimiento de zinc puro, hasta un valor de -0.810V para el recubrimiento de zinc-níquel, así como una disminución en la corriente de corrosión, que se supuso promueve una menor velocidad de corrosión en la aleación zinc-níquel.

De forma semejante, A.Y. Hosny et al. [7], investigaron el comportamiento de electrodeósitos de zinc y zinc-cobalto, en soluciones salinas al 3.5%, libremente aireadas. En este estudio, observaron el desplazamiento del potencial de corrosión de la aleación hacia valores más nobles, siendo de -1.043V para el recubrimiento de zinc y de -1.008V para el recubrimiento de la aleación zinc-cobalto. También se estimó la velocidad de corrosión de ambos recubrimientos, encontrando una disminución de hasta un 25% en este parámetro, que fue atribuida al efecto del elemento aleante.

Algunos recubrimientos de creación reciente como la aleación zinc-manganeso, han sido evaluados por autores como L. Diaz-Ballote et al. [8] en medio salino al 3.5%, encontrando un desplazamiento del potencial de corrosión de la aleación hacia valores más catódicos, observando un valor de -1.020 V en el recubrimiento de zinc y de -1.032 V en el caso de la aleación zinc-manganeso. En el mismo estudio, la rama catódica de la curva de polarización de la aleación tuvo un ligero desplazamiento hacia valores de corriente menores y fue asociado a la inhibición de la reacción catódica.

Por otro lado, la evaluación de algunos recubrimientos que han demostrado un buen desempeño en soluciones salinas de baja concentración se ha extendido a soluciones



---

---

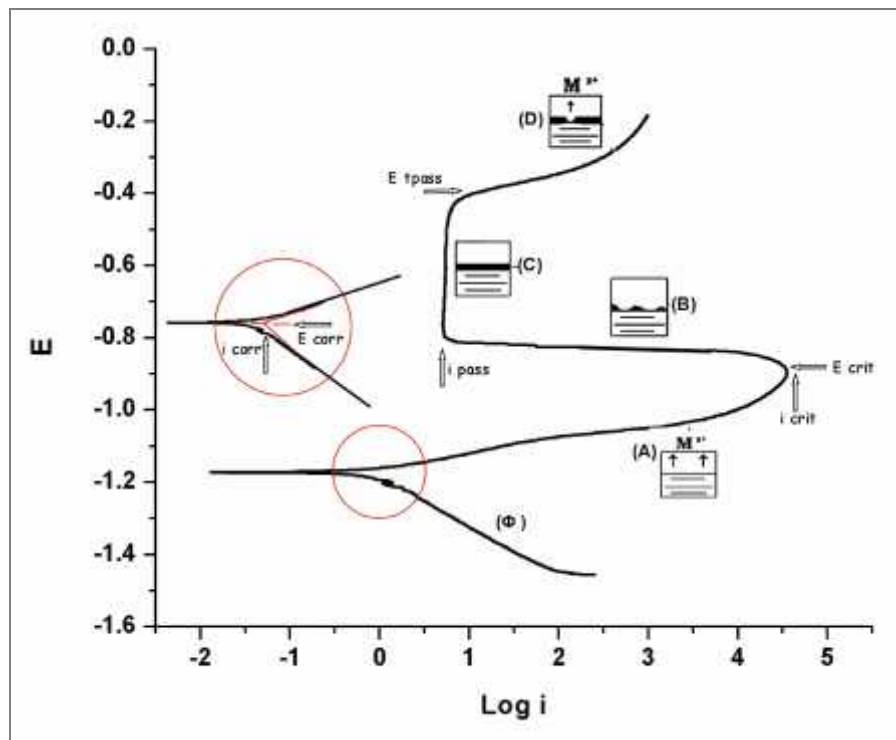
de condiciones más agresivas. N. Tsvetkova et al. [9], realizaron estudios en recubrimientos de zinc y zinc-cobalto, en un medio salino al 5% y temperatura de 32°C, observando el desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más catódicos, así como la formación de una zona pasiva bien definida que fue observada en la aleación de zinc cobalto y no en el recubrimiento de zinc puro, en donde la curva anódica muestra una disminución abrupta de corriente, indicando la destrucción del recubrimiento antes de que pudiera ocurrir la pasivación del mismo.

En el presente estudio, se analiza el comportamiento de los recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc en un medio al 5% en peso de cloruro de sodio, con la finalidad de estimar la velocidad de corrosión de los recubrimientos así como diversos parámetros que permiten describir de forma detallada la capacidad protectora de los mismos.

## 2.3 CURVA DE POLARIZACION (ZONAS)

Una curva de polarización está constituida por varias zonas, las cuales tendrán diferente comportamiento dependiendo del material en estudio y las condiciones en las cuales es evaluado.

En la figura 1 se ejemplifica una curva de polarización, donde se muestra cada una de las zonas en las que se divide y los parámetros que son evaluados en cada una de éstas.



**Figura 1.** Curva de polarización, zonas principales y algunos parámetros característicos.

Inicialmente, zona indicada con la figura ( ), se muestra la zona correspondiente a la reacción catódica, que puede observar dos comportamientos típicos, polarización por concentración o por activación, lo que dependerá de las condiciones en las cuales sea realizada la evaluación del material.

Al continuar con el barrido de potencial en sentido anódico, se alcanza la zona enmarcada en un círculo rojo, donde la reacción anódica y catódica ocurren simultáneamente y en la que son evaluados dos parámetros de importancia en la

---

---

estimación de la velocidad de corrosión de un recubrimiento: la *corriente* y el *potencial de corrosión* ( $i_{corr}$  y  $E_{corr}$ ).

Enseguida se observa la zona (A), que corresponde a la disolución activa del recubrimiento, al avanzar en el barrido de potencial se alcanzan valores específicos de *corriente* y *potencial* denominados *críticos* ( $i_{crit}$  y  $E_{crit}$ ) donde inicia la formación de una película protectora, denominada película pasiva, constituida por diferentes compuestos, conocidos como productos de corrosión, zona (B).

Una vez que esta película se ha formado de forma regular en el recubrimiento, zona (C), la velocidad de corrosión del mismo adquiere un valor aproximadamente estacionario y la corriente adquiere un valor específico denominado de *pasivación* ( $i_{pass}$ ), el comportamiento de esta zona suele ser variado debido a la estabilidad que pueda presentar la película pasiva desarrollada en el medio de estudio.

Cuando la película presenta algún defecto puntual, está constituida por compuestos muy solubles ó bien no es lo suficientemente adherente o estable, la protección al sustrato base se vuelve inexistente, permitiendo entonces que éste sea atacado por las especies presentes en el medio de estudio, es entonces cuando la corriente y el potencial incrementan súbitamente su valor, zona (D), el valor de potencial en el cual da inicio el incremento es denominado de *transpasivación* ( $E_{tpass}$ ). Este potencial puede encontrarse en la zona próxima a la corriente de pasivación ( $i_{pass}$ ) o bien en una zona muy alejada de esta corriente, lo que dependerá de las características de la película pasiva formada.

La descripción anterior es realizada con el propósito de explicar de forma general las zonas que constituyen una curva de polarización, así como los parámetros que pueden obtenerse de la misma y que en el presente estudio serán evaluados para diferentes recubrimientos de zinc y sus aleaciones.

---

---

## **2.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El estudio electroquímico se llevo a cabo en una celda electroquímica con chaqueta de agua y constituida por tres electrodos, usando un electrodo de calomel (Hg/HgCl<sub>2</sub>/KCl sat.) y una barra de grafito como electrodos de referencia y contraelectrodo respectivamente. Como electrodo de trabajo se utilizó un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup> de los diferentes recubrimientos de zinc, zinc-cobalto y zinc-manganeso. La celda fue operada mediante un Potenciostato/Galvanostato PAR mod.273-A acoplado al software EG&GM270 (Anexo IV).

El medio utilizado para evaluar los recubrimientos metálicos, fue una disolución al 5% de cloruro de sodio, con pH de 6.00, la disolución se mantuvo a temperatura constante de 30°C mediante un regulador de temperatura conectado a la chaqueta de agua de la celda electroquímica. Previo al desarrollo de las pruebas, la disolución de trabajo se mantuvo agitada y fue burbujeada con oxígeno de ultra pureza Praxair por espacio de 60 min. La atmósfera de oxígeno se mantuvo durante el desarrollo de los experimentos.

Para comenzar el estudio, la agitación se detuvo y el electrodo de trabajo fue sumergido en la disolución salina. Una vez que el potencial a circuito abierto ( $E_{oc}$ ) del recubrimiento se mantuvo constante, fue iniciada la prueba electroquímica.

Las curvas de polarización se realizaron partiendo de un potencial 300 mV más negativo que el potencial de circuito abierto y hasta un potencial en el cual una corriente de 5 mA fue observada, utilizando una velocidad de barrido de 0.166 mV s<sup>-1</sup>. (Norma ASTM G5-94)

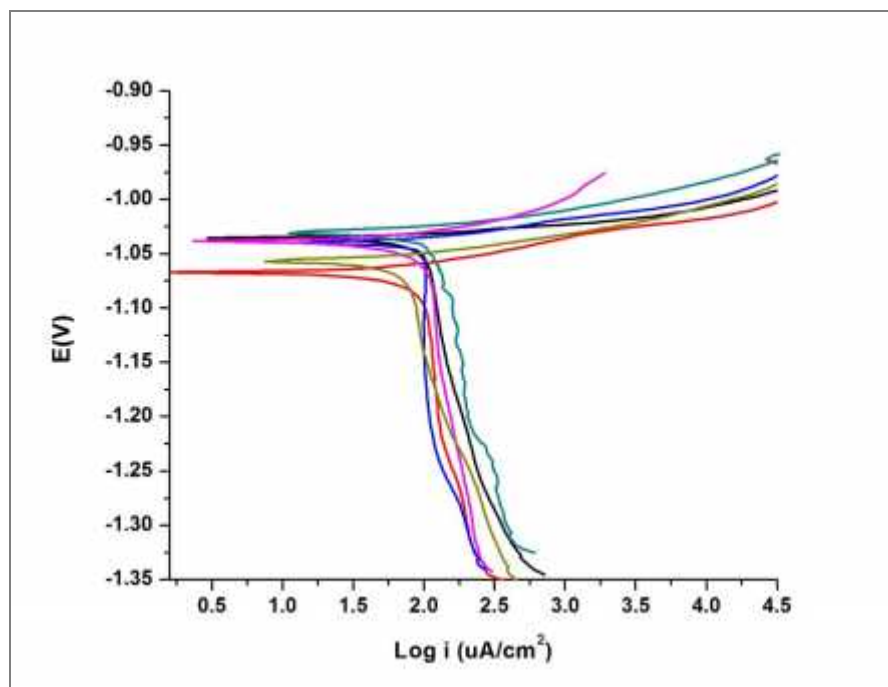
Las curvas de polarización se realizaron en varias ocasiones para cada recubrimiento, utilizando en cada una de ellas una muestra nueva para realizar el estudio. Lo anterior, se efectuó con la finalidad de confirmar la repetibilidad de los resultados.

## 2.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN

### 2.5.1 Fenómeno de polarización Zona catódica/anódica

Las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final, estas barreras se pueden modificar mediante variaciones del potencial del electrodo, es decir polarizándolo [10]. En los valores de las barreras de potencial intervienen varios componentes individuales, siendo los más significativos para las reacciones de corrosión, la polarización de activación y la polarización por concentración. Los distintos tipos de polarización condicionan las etapas parciales del proceso de corrosión.

La figura 2, muestra una zona de aprox. +300 mV y -0.200 mV del potencial de circuito abierto de las curvas de polarización para los diferentes recubrimientos metálicos en estudio.



**Figura 2** Comportamiento de los electrodepuestos en las zonas catódica/anódica: — Zn medio alcalino sin aditivos; — Zn medio ácido; — Zn<sub>alc</sub> (A); — Zn<sub>alc</sub> (B); — aleación Zn-Co; — aleación Zn-Mn

Las curvas experimentales adquieren una forma característica en las zonas catódica/anódica, propias del control predominante en cada una: en la zona catódica, se observa un comportamiento típico de polarización por concentración, en la cual el control por transferencia de masa es predominante, este comportamiento se debe a la lenta difusión del oxígeno hacia el recubrimiento metálico. En la zona anódica, se observa la polarización de activación, en la cual el control por transferencia de carga predomina, asociando éste comportamiento a la generación de iones metálicos y electrones, como producto de la disolución del recubrimiento.

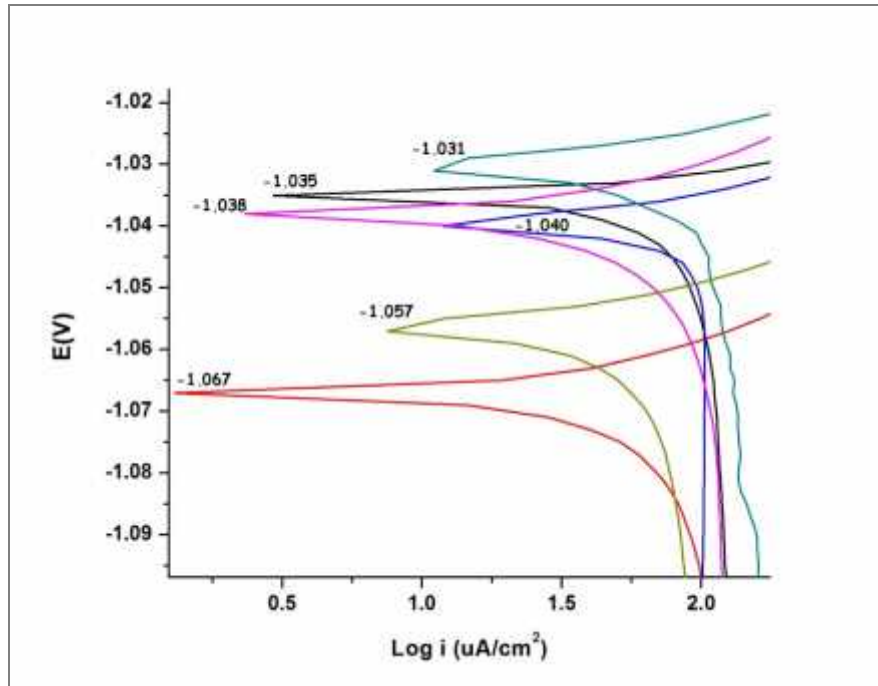
El comportamiento observado en las curvas experimentales es similar al reportado por autores como M.C Li et al. [5], que realizó estudios en recubrimientos de zinc inmersos en un medio agresivo de cloruro de sodio, encontrando que la zona catódica de la curva de polarización en recubrimientos de zinc poli y nano cristalinos tiene un comportamiento característico de la polarización por concentración.

## 2.5.2 Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y Corriente de corrosión ( $i_{corr}$ )

Los parámetros, potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) de los diferentes recubrimientos metálicos fueron evaluados mediante gráficos de Tafel, obtenidos a partir de las curvas de polarización. Los valores obtenidos de  $E_{corr}$  para cada uno de los electrodepuestos se muestran en la figura 3, que corresponde a una ampliación de las curvas de polarización, realizada con la finalidad de visualizar el desplazamiento de estos potenciales.

Tomando como referencia el potencial de corrosión  $E_{corr}$  para el recubrimiento de zinc sin aditivos,  $E_{corr} = -1.031V$  vs. ECS, se observa un desplazamiento progresivo de este parámetro en los diferentes recubrimientos hacia valores más catódicos, alcanzando un valor máximo de  $E_{corr} = -1.067V$  vs. ECS, para el recubrimiento correspondiente a la aleación zinc-manganeso:

$$\begin{array}{cccccc}
 -1.067V & & -1.057V & & -1.040V & & -1.038V & & -1.035V & & -1.031V \\
 E_{Zn-Mn} & > & E_{Zn-Co} & > & E_{Zn_{alc} (B)T} & > & E_{Zn_{alc} (A)} & > & E_{Zn \text{ ácido}} & > & E_{Zn \text{ s/aditivos}}
 \end{array}$$



**Figura 3** Potenciales de corrosión  $E_{\text{corr}}$  de los recubrimientos — Zn medio alcalino sin aditivos; — Zn medio ácido; — Zn<sub>alc</sub> (A); — Zn<sub>alc</sub> (B); — aleación Zn-Co; — aleación Zn-Mn

El desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más catódicos ha sido reportado en investigaciones como la realizada por D. Abayarathna [11] en recubrimientos de zinc inmersos en soluciones neutras y alcalinas, así como por L. Diaz-Ballote et al. [8] que evaluaron recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc-manganeso inmersas en medios de cloruro de sodio al 3.5%.

Teóricamente, estos potenciales pueden disponerse en un orden específico, para generar lo que se conoce como “serie galvánica”, de modo que, si en esta serie el  $E_{\text{corr}}$  del recubrimiento es más activo que el potencial del sustrato, el recubrimiento proporcionará entonces protección galvánica al inicio del proceso de corrosión si existen defectos como micro grietas o micro poros [5], impidiendo que el sustrato se degrade.

---

---

De este modo, al observar los  $E_{\text{corr}}$  de los recubrimientos en estudio, puede predecirse que la menor protección al sustrato de trabajo, será la del recubrimiento de zinc sin aditivos y la mejor protección galvánica estará dada en el caso de los recubrimientos de zinc puro, por el recubrimiento de zinc  $Zn_{\text{alc}}$  (B), mientras que en el caso de las aleaciones por la aleación zinc-manganeso.

Otro parámetro evaluado mediante gráficos de Tafel fue la corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$ , los valores obtenidos fueron utilizados para determinar la velocidad de corrosión de los diferentes recubrimientos, mediante la expresión [3]:

$$V.C. = K ( i_{\text{corr}} \cdot PE ) / \rho$$

V.C: Velocidad de corrosión (mm/año)

K: factor de corrección de unidades  $3.27 \times 10^{-3}$

$i_{\text{corr}}$ : valor extrapolado en el gráfico de Tafel ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

P.E: Peso específico del material (g)

$\rho$ : Densidad del material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

En el caso de las aleaciones de zinc-cobalto y zinc-manganeso, la estimación del peso específico y densidad se realizó de acuerdo a lo establecido por la ASM (American Standard of Materials).

La correlación directa entre la velocidad de corrosión y el parámetro  $i_{\text{corr}}$ , observada en la expresión anteriormente descrita, permite utilizar los valores obtenidos de  $i_{\text{corr}}$  como un indicativo de la velocidad de corrosión de un recubrimiento, de forma que pueden asociarse valores numéricos altos de  $i_{\text{corr}}$  a velocidades de corrosión mayores. Lo anterior se corrobora al observar la relación de los valores obtenidos en la tabla 1, en la cual se distingue como la velocidad de corrosión del recubrimiento de zinc sin aditivos, presenta un valor de  $i_{\text{corr}}$  de 1.98, relacionado a la velocidad de corrosión más alta 1.43 mm/año.



**Tabla 1** Densidades de corriente y velocidades de corrosión

	Zn s/aditivos	Zn <sub>alc</sub> (A)	Zn <sub>alc</sub> (B)	Zn medio ácido	Aleación Zn-Co	Aleación Zn-Mn
$i_{corr}$	1.98	1.84	1.70	1.85	1.70	1.62
V.C.(mm/año)	1.43	1.03	0.75	1.08	0.68	0.61

En el caso de los recubrimientos de zinc puro, los recubrimientos de zinc Zn<sub>alc</sub> (A) y zinc en medio ácido, mostraron valores de velocidad de corrosión muy cercanos,  $\nu=1.03$  y  $\nu=1.08$  mm/año respectivamente, mientras que la velocidad de corrosión mas baja fue observada en el recubrimiento de zinc Zn<sub>alc</sub> (B),  $\nu=0.75$  mm/año.

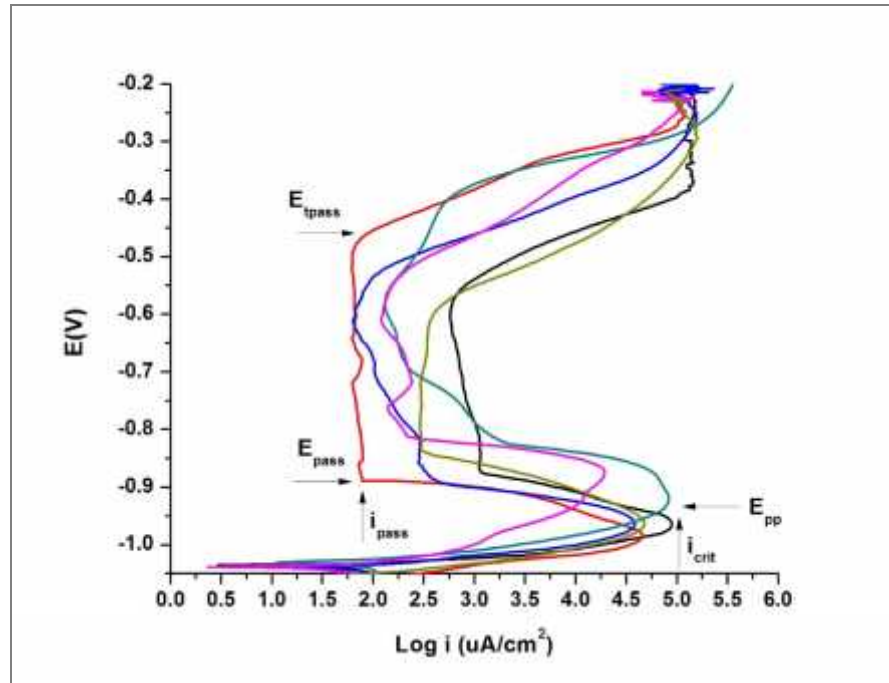
En el caso de los recubrimientos realizados a partir de aleaciones de zinc, la aleación zinc-manganeso tuvo la menor velocidad de corrosión,  $\nu=0.61$  mm/año seguida de la aleación zinc-cobalto,  $\nu=0.68$  mm/año.

Los recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, actúan recubrimientos de sacrificio y es conveniente que la velocidad de degradación de los mismos sea la menor posible, de lo contrario el tiempo de servicio útil será menor, lo que actualmente resulta inconveniente industrialmente, particularmente en el aspecto económico ya que la sustitución de recubrimientos metálicos implica inversiones monetarias que serían innecesarias si los recubrimientos utilizados tuvieran las características apropiadas para su desempeño.

La evaluación de parámetros como los anteriormente descritos, permite conocer “*a priori*” un estimado de la velocidad de corrosión de los recubrimientos metálicos, sin embargo, el análisis de la zona anódica en una curva de polarización puede proporcionar información adicional, que en algunas ocasiones permite comprender el por qué un recubrimiento proporciona mejor protección en un medio específico.

### 2.5.3 Análisis de zona anódica

La zona anódica de las curvas de polarización se muestra en la figura 4. En la cual puede observarse la zona de disolución activa, que presenta un comportamiento similar para los diferentes recubrimientos.



**Figura 4** Zona anódica de las curvas de polarización y parámetros característicos — Zn medio alcalino sin aditivos; — Zn medio ácido; — Zn<sub>alc</sub> (A); — Zn<sub>alc</sub> (B); — aleación Zn-Co; — aleación Zn-Mn

Enseguida se observan las zonas correspondientes a la formación, estabilidad y rompimiento de la película pasiva formada en la superficie de los diferentes recubrimientos.

Una de las características que las curvas de polarización permiten evaluar en diversos materiales, es la capacidad que éstos tienen para formar una película protectora que sea lo suficientemente estable para disminuir la velocidad de corrosión del material inmerso en un medio dado.

Aunque es sabido que el zinc es un material que forma fácilmente una película pasiva en su superficie al estar en contacto con diversos medios, varios factores pueden influir en la formación y características de esta película.

## 2.5.4 Formación de la película pasiva

La película pasiva se define como una “barrera” constituida por los productos de reacción entre el metal y los constituyentes del medio en el que se encuentra inmerso. Los compuestos formados son generalmente óxidos, aunque también se pueden formar otros compuestos dependiendo del medio.

Esta película es una capa protectora que una vez formada en la superficie de un material, permite que la reactividad química del mismo se vea disminuida [12] en un ambiente donde termodinámicamente la reacción debería de ocurrir sin inconveniente alguno.

La formación de la película pasiva en un recubrimiento es caracterizada en una curva de polarización a través de parámetros como la densidad de corriente crítica  $j_{crit}$ , el potencial primario de pasivación  $E_{pp}$  y la densidad de corriente de pasivación  $j_{pass}$ .

La corriente crítica ( $j_{crit}$ ), se define como la corriente a la cual inicia la formación de la película pasiva y es un parámetro característico de cada material.

En pruebas como las curvas de polarización, los recubrimientos de zinc muestran una densidad de corriente crítica bien definida. La tabla 2, muestra los valores obtenidos al evaluar este parámetro en los diferentes recubrimientos.

**Tabla 2** Corriente crítica ( $j_{crit}$ ) de los recubrimientos metálicos

	Zn* s/aditivos	Zn <sub>alc</sub> (A) *	Zn <sub>alc</sub> (B) *	Zn medio ácido	Aleación Zn-Co	Aleación Zn-Mn
<b>Log <math>j_{crit}</math></b>	4.92	4.25	4.60	4.95	4.68	4.66

\* =medio alcalino

De acuerdo a los valores obtenidos para el parámetro  $j_{crit}$ , en los recubrimientos de zinc puro, bajo las mismas condiciones de trabajo, la película pasiva inicia su formación en el siguiente orden:

Zn<sub>alc</sub> (A)   Zn<sub>alc</sub> (A)   Zn medio ácido   Zn s/ aditivos

El recubrimiento  $Zn_{alc (A)}$ , es el primero en formar una película pasiva, seguido de el recubrimiento de  $Zn_{alc (B)}$ , mientras que en los recubrimientos de zinc sin aditivos y zinc en medio ácido, la formación de esta película se inicia mucho después.

En el caso de las aleaciones de zinc, Zn-Co y Zn-Mn, los valores obtenidos de  $j_{crit}$  son muy cercanos, por lo que bajo las mismas condiciones de trabajo, la película inicia su formación en ambos recubrimientos al mismo tiempo.

La densidad de corriente de pasivación ( $j_{pass}$ ), se define como la corriente en la cual los productos de corrosión han generado una película pasiva capaz de retardar el deterioro del sustrato base. La tabla 3, muestra los valores obtenidos al evaluar este parámetro en los diferentes recubrimientos.

**Tabla 3** Corriente de pasivación ( $j_{pass}$ ) de los recubrimientos metálicos

	Zn* s/aditivos	$Zn_{alc (A)}$ *	$Zn_{alc (B)}$ *	Zn medio ácido	Aleación Zn-Co	Aleación Zn-Mn
<b>Log <math>j_{pass}</math></b>	3.26	2.36	2.45	3.05	2.45	1.89

\* =medio alcalino

La determinación de los parámetros anteriores permite evaluar la relación  $j_{pass} / j_{crit}$ , que puede definirse como la facilidad y rapidez con la que ocurre la formación de la película pasiva, sin embargo, algunos autores como Stansbury et al. [13], han asociado este parámetro con la eficiencia que puede tener la película pasiva para proteger al sustrato, asociando relaciones de menor valor numérico a capas pasivas mas eficientes en su capacidad protectora. La tabla 4, muestra los valores obtenidos de esta relación.

**Tabla 4** Cociente  $j_{pass} / j_{crit}$  de los recubrimientos metálicos

	Zn* s/aditivos	$Zn_{alc (A)}$ *	$Zn_{alc (B)}$ *	Zn medio ácido	Aleación Zn-Co	Aleación Zn-Mn
<b><math>j_{pass} / j_{crit}</math></b>	0.66	0.56	0.53	0.62	0.52	0.40

\* =medio alcalino

El recubrimiento de zinc puro con el menor valor de relación  $j_{pass} / j_{crit}$  fue el de zinc  $Zn_{alc (B)}$   $j_{pass} / j_{crit}=0.53$ , mientras que en el caso de las aleaciones, el menor valor corresponde a la aleación zinc-manganeso  $j_{pass} / j_{crit}=0.40$ . Estos recubrimientos, también fueron los que presentaron valores de corrosión más bajos, resultados que permiten afirmar que la asociación que Stansbury et al. [13] asumen y que fue descrita anteriormente, es aceptable en el caso de los recubrimientos de zinc inmersos en medio salino.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de parámetros como  $E_{corr}$  y  $j_{corr}$  mediante curvas de Tafel, tabla 1, coinciden con los obtenidos a partir de la serie de parámetros evaluados en la zona anódica de la curvas de polarización,  $j_{crit}$ ,  $j_{pass}$  y  $j_{pass} / j_{crit}$ , en donde la menor velocidad de corrosión y mejor capacidad protectora de la capa pasiva formada en el recubrimiento, corresponde a los recubrimientos de zinc  $Zn_{alc (B)}$  y a la aleación zinc-manganeso.

### 2.5.5 Extensión de la zona pasiva

La evaluación de recubrimientos metálicos mediante curvas de polarización, supone que, para que una película pasiva pueda considerarse protectora, debe existir una relación adecuada entre el intervalo de potencial en el cual existe la película pasiva y la estabilidad de esa película en dicho intervalo.

La extensión de la zona pasiva, es analizada comúnmente entre dos parámetros denominados potencial de transpasivación y potencial de pasivación,  $E_{tpass} - E_{pass}$ . En la tabla 4 se muestran los valores correspondientes a la extensión de la zona pasiva para los recubrimientos estudiados.

**Tabla 5** Extensión de la zona pasiva  $E_{tpass} - E_{pass}$

	Zn* s/aditivos	Zn <sub>alc (A)</sub> *	Zn <sub>alc (B)</sub> *	Zn medio ácido	Aleación Zn-Co	Aleación Zn-Mn
$E_{tpass} - E_{pass}$	0.45	0.28	0.37	0.33	0.25	0.42

\* =medio alcalino

En la figura 4, se observa como en el intervalo de potencial definido por  $E_{tpass} - E_{pass}$ , existen fluctuaciones de corriente de diferente magnitud en todos los recubrimientos.

---

---

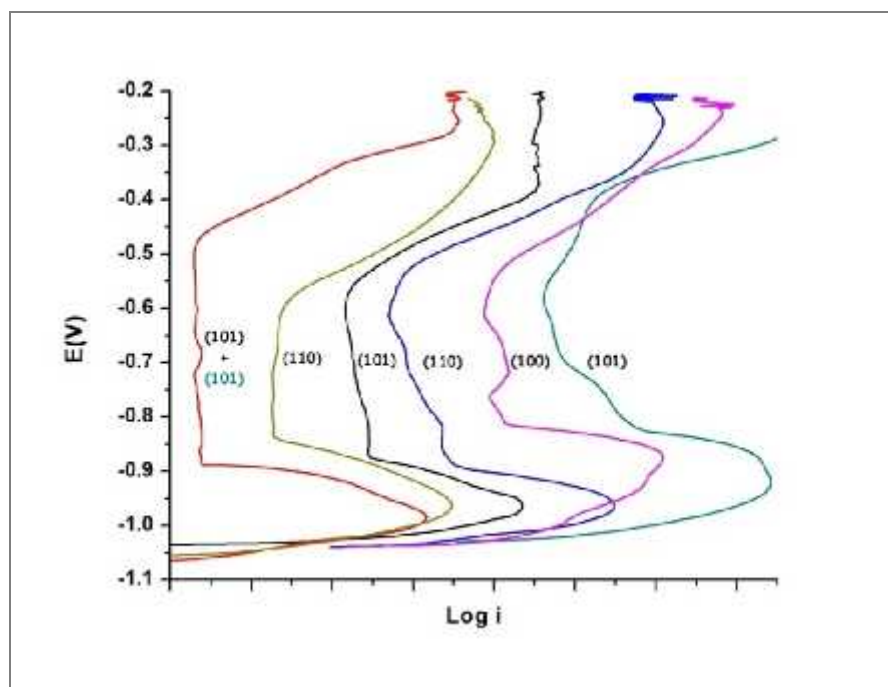
En el caso de los recubrimientos de zinc puro, las fluctuaciones van desde intervalos de corriente sin cambios hasta disminuciones abruptas de corriente, sin embargo es el recubrimiento  $Zn_{alc(B)}$ , el que muestra la mejor relación entre estabilidad y amplitud de la zona pasiva.

En el caso de las aleaciones de zinc-cobalto y zinc-manganeso, ambas exhiben zonas pasivas muy estables y sin cambios marcados de corriente, sin embargo es la aleación zinc-manganeso la que tiene la mejor relación de estabilidad y amplitud de la zona pasiva.

En el capítulo anterior se realizó la caracterización de los diferentes recubrimientos de zinc y sus aleaciones, observando características particulares en la composición elemental, morfología y orientación cristalográfica de los recubrimientos metálicos. Considerando que la velocidad de disolución de un metal se puede ver afectada por características como las mencionadas [14], es importante analizar el alcance que tienen en el comportamiento de los recubrimientos inmersos en un medio agresivo, en este caso una solución salina. Este análisis es realizado a continuación con el propósito de explicar los resultados anteriores.

## **2.6 INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS, COMPOSICIONALES Y CRISTALOGRÁFICAS EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN**

En la figura 5, se muestra la zona anódica de las curvas de polarización de los diferentes recubrimientos, las curvas han sido desplazadas intencionalmente en la escala de corriente para visualizar de forma mas clara las zonas pasivas. En la misma figura se muestran las orientaciones cristalográficas preferenciales para cada recubrimiento. Asimismo, en la tabla 6 se muestra un resumen de la información correspondiente a la caracterización obtenida en el capítulo anterior, así como las velocidades de corrosión evaluadas en el presente capítulo.



**Figura 5.** Curvas anódicas y orientaciones cristalográficas preferenciales de los electrodeósitos: —Zn medio alcalino sin aditivos; —Zn medio ácido; — Zn<sub>alc</sub> (A); — Zn<sub>alc</sub> (B); —aleación Zn-Co; —aleación Zn-Mn

**Tabla 6.** Caracterización y velocidad de corrosión de los recubrimientos metálicos

	Nitrógeno ocluido (% en peso)	Orientación cristalográfica	Morfología	V.C. (mm/año)
<b>Zn s/aditivos</b>	---	(101),(002)	Hexagonales	1.43
<b>Zn<sub>alc</sub> (A)</b>	0.22	(100),(101)	Agregados s/forma	1.03
<b>Zn<sub>alc</sub> (B)</b>	0.13	(110),(101)	Agujas alargadas	0.75
<b>Zn medio ácido</b>	---	(101),(100)	Esféricos (cúmulos)	1.08
<b>Aleación Zn-Co</b>	0.05	(110),(101)	Piramidales	0.68
<b>Aleación Zn-Mn</b>	0.20	(101) Zn+ (101) -ZnMn	Nodulares (cúmulos)	0.61

---

---

El recubrimiento de zinc sin aditivos está constituido por cristales hexagonales de gran tamaño, que se encuentran cubriendo el sustrato de acero de forma irregular y apilados aleatoriamente, estas características pueden favorecer la formación de recubrimientos con mayor cantidad de poros interconectados en el interior, además de generar un recubrimiento de baja adherencia. Particularmente, la porosidad excesiva facilita que el electrolito pueda alcanzar rápidamente y con mayor facilidad cierta profundidad en el recubrimiento, situación que podría generar la denominada corrosión filiforme, que aunada a la baja adherencia, provocaría fácilmente el desprendimiento del recubrimiento en diferentes zonas, así como la pérdida de algunos productos de corrosión ya formados en la superficie y que constituyen la película pasiva.

En este recubrimiento los cristales se encuentran orientados preferentemente en el plano (101), considerado como un plano de baja densidad de empaquetamiento. Autores como Ashton y Hepworth [15], realizaron estudios en cristales de zinc puro orientados en planos específicos, donde fue posible identificar una relación entre el plano cristalográfico y la velocidad de reacción, encontrando que los cristales orientados en planos con mayor densidad de empaquetamiento tienen una mayor energía de activación y en consecuencia una menor velocidad de reacción. De acuerdo a este estudio, la densidad de empaquetamiento decrece de la siguiente forma:

$$(002) > (110) > (100)$$

De acuerdo a lo anterior, el recubrimiento de zinc sin aditivos por sus características morfológicas, cristales que cubren irregularmente la superficie del acero y promueven una mayor porosidad en el interior del mismo, así como sus características cristalográficas, cristales orientados preferencialmente en planos de elevada energía de activación, promueven el deterioro del recubrimiento en la disolución de cloruro de sodio.

La extensión de la zona pasiva de este recubrimiento es la más amplia, sin embargo la película pasiva que se forma en la superficie no es estable, lo que se confirma al observar las diversas fluctuaciones de corriente. La inestabilidad observada, se asocia al desprendimiento del recubrimiento de zinc así como de los productos de corrosión, si



---

---

a esto se agrega la facilidad con la que los cristales de zinc reaccionan, lo anterior explica entonces la elevada velocidad de corrosión del recubrimiento.

El recubrimiento de zinc  $Zn_{alc(A)}$ , está constituido por agregados cristalinos de diferente tamaño, orientados preferentemente en el plano cristalográfico (100) y (101). El análisis elemental muestra la oclusión en la sección transversal y en la interface de diferentes elementos como nitrógeno, a consecuencia del empleo de diferentes compuestos utilizados como aditivos.

Los cristales que constituyen el recubrimiento son agregados que no poseen una forma particular, pero que sin embargo son de tamaño inferior a los observados en el recubrimiento de zinc sin aditivos, estos agregados sin forma dan lugar a un recubrimiento poco uniforme y por sus características pueden promover la formación de celdas locales que favorecen la corrosión localizada, considerada como uno de los tipos de corrosión más perjudicial, ya que una vez que el ataque inicia en una zona particular, promueve un acelerado deterioro del material.

Los cristales del recubrimiento se encuentran orientados en planos que poseen una baja densidad de empaquetamiento y en consecuencia una mayor velocidad de reacción.

El recubrimiento tiene una zona pasiva de baja extensión y con marcadas fluctuaciones de corriente, que indican la inestabilidad de la película pasiva. La inestabilidad de la película, se asocia en este caso a la corrosión localizada en diferentes zonas del recubrimiento, éste tipo de corrosión esta relacionada a la formación de picaduras ó pequeños orificios, en cuyo interior prevalecen las condiciones del medio que llevaron a su formación, lo que favorece la propagación de la picadura. Además, la presencia de iones cloruro presentes en la solución de estudio promueven el rompimiento de la película pasiva al intensificarse la formación de pequeñas islas de cloruros, que por sus características, pueden ser capaces de destruir la película pasiva y dar inicio a la formación de picaduras por la disolución directa del zinc.

Las características anteriores, permiten explicar el valor de la velocidad de corrosión del recubrimiento. La ligera disminución de este valor respecto al obtenido en el recubrimiento de zinc sin aditivos, se atribuye a la oclusión de nitrógeno en la sección

---

---

transversal y en la interface, proveniente de los diferentes compuestos aminados utilizados como aditivos, y que de acuerdo a algunas investigaciones realizadas, se sabe que actúan como inhibidores de corrosión [16], ya que bloquean sitios activos de reacción.

Por otro lado, el recubrimiento de zinc  $Zn_{alc(B)}$ , esta constituido por cristales de tamaño reducido en forma de pequeñas agujas alargadas, orientados preferencialmente en los planos cristalográficos (110), (101). De forma análoga al recubrimiento de zinc  $Zn_{alc(A)}$ , el análisis elemental muestra la oclusión en la sección transversal y en la interface de diferentes elementos como nitrógeno, debido al empleo de diversos compuestos utilizados como aditivos.

El recubrimiento esta constituido por cristales de tamaño reducido, compactos y distribuidos uniformemente, características que favorecen la corrosión uniforme en el recubrimiento y que además minimizan la difusión del electrolito hacia el interior del recubrimiento.

Además, los cristales de zinc se encuentran orientados de forma equivalente en planos de alta y baja densidad de empaquetamiento, lo que permite que la energía de activación total que afectará la velocidad de disolución de los cristales se regule y por tanto la velocidad a la cual reaccionan en el recubrimiento se distribuya, favoreciendo la corrosión generalizada, dando lugar a una menor velocidad de reacción en el medio de estudio [15,17].

Autores como R. Ramanauskas [18], observaron que en recubrimientos de zinc evaluados en estaciones de prueba en zonas marinas con elevada concentración de cloruros, la velocidad de corrosión de los recubrimientos fue menor para aquellos constituidos principalmente por cristales orientados en el plano (110), que como se mencionó anteriormente, poseen alta densidad de empaquetamiento.

La zona pasiva del recubrimiento es de amplia extensión, con un pequeño intervalo estable y posteriormente una ligera fluctuación de corriente, que indica inestabilidad de la película pasiva. El comportamiento observado, se asocia inicialmente a la corrosión generalizada del recubrimiento, promovida por la uniformidad y compactación de los cristales, aunado a la densidad de empaquetamiento de los mismos, la inestabilidad

---

---

posterior se asocia a algún defecto puntual de la película pasiva, que ocasionalmente pudiera favorecer la formación de picaduras. Sin embargo, la oclusión de nitrógeno proveniente de los compuestos aminados utilizados como aditivos, pudo disminuir este tipo de defectos y retardar sutilmente la velocidad de corrosión del recubrimiento.

La presencia de nitrógeno, la reducción en el tamaño de los cristales de zinc, la mejor compactación de los mismos y orientación cristalográfica en planos cuya densidad de empaquetamiento favorece la corrosión generalizada, es el conjunto de características que contribuye de forma general a disminuir la velocidad a la cual se degrada el recubrimiento.

El recubrimiento de zinc en medio ácido está constituido por cristales esféricos, que se encuentran orientados preferentemente en el plano (101). Además, no muestra un porcentaje considerable de nitrógeno ocluido en la sección transversal, sólo en la interface del recubrimiento.

En este recubrimiento, es evidente la reducción del tamaño de cristal y la uniformidad con la que se encuentran en el sustrato de trabajo, situación que favorece la corrosión generalizada del recubrimiento. Sin embargo, la orientación de los cristales de zinc ocurre preferencialmente en un plano de baja densidad de empaquetamiento, el cual tiene una mayor velocidad de reacción.

La zona pasiva del recubrimiento es de extensión media y estable, únicamente una ligera desviación de corriente es observada. Este comportamiento se asocia a la elevada uniformidad del recubrimiento, que favorece la corrosión uniforme del mismo. En contraste, la velocidad de corrosión observada en este recubrimiento, es muy próxima a la observada en el recubrimiento de zinc sin aditivos, característica que se atribuye por un parte a la elevada velocidad de reacción de los cristales que lo constituyen y por otro lado a la oclusión de nitrógeno en un porcentaje considerable en la interface, y no en la sección transversal, lo que genera que la inhibición de sitios activos sea menor en esta última zona, favoreciendo entonces que los cristales de zinc reaccionen sin impedimento alguno y de forma rápida, provocando que la velocidad de corrosión sea muy cercana a la observada en el recubrimiento de zinc sin aditivos.

---

---

La reducción en el tamaño de cristal y la compactación de los mismos, así como el nitrógeno ocluido en la interface son las características a las que se atribuye la ligera disminución en la velocidad de corrosión del recubrimiento de zinc en medio ácido.

Los recubrimientos realizados a partir de aleaciones de zinc, tuvieron una menor velocidad de corrosión comparada con los recubrimientos de zinc puro. La disminución en la velocidad de corrosión por efecto de elementos aleantes ha sido analizado por varios autores [19,20], encontrando que en particular, aleaciones de zinc con elementos del grupo ocho (Fe, Ni, Co) de la tabla periódica, así como aleaciones con elementos como Manganeso [21,22], proporcionan protección confiable y eficiente a sustratos como el acero, en comparación con recubrimientos de zinc puro. La protección que el elemento aleante proporciona ha sido atribuida a diferentes factores, como la formación de fases que pueden aumentar la resistencia a la corrosión, al desplazamiento del potencial de corrosión que pueden promover y a la formación de productos de corrosión más estables.

El recubrimiento de la aleación zinc-cobalto, está constituido por cristales piramidales orientados preferencialmente en el plano (110), además tiene diferentes elementos ocluidos en la sección transversal y la interface, entre ellos nitrógeno, cuyo porcentaje es elevado principalmente en la interface.

Los cristales que constituyen el recubrimiento son compactos y cubren uniformemente el sustrato de trabajo, características que promueven la corrosión uniforme del mismo.

Además, los cristales están orientados preferencialmente en un plano con alta densidad de empaquetamiento, y que en consecuencia tienen una menor velocidad de reacción. Los cristales, están constituidos por átomos de zinc y cobalto, en los cuales ocurre el proceso denominado “dezincificación” [23], proceso por el cual, se favorece en primera instancia la disolución de los átomos de zinc y posteriormente los del cobalto, proceso que retarda la velocidad de disolución del recubrimiento.

La extensión de la zona pasiva del recubrimiento es pequeña, sin embargo es muy estable. Este comportamiento se atribuye a tres factores: el primero de ellos, a la corrosión uniforme del recubrimiento, consecuencia de la reducción en el tamaño de los cristales, su elevada compactación y uniformidad, así como a su orientación

---

---

preferencial; el segundo, se asocia a la oclusión de nitrógeno transversal y en la interface, lo que favorece la inhibición de sitios activos y en consecuencia genera una disminución en la velocidad de reacción de los cristales que forman el recubrimiento; y el tercero, a la formación de una película pasiva constituida posiblemente por los productos de corrosión de ambos elementos, que permite aislar el recubrimiento metálico del medio agresivo.

Lo anterior, permite explicar la disminución en la velocidad de corrosión de esta aleación, respecto a los recubrimientos de zinc puro.

El recubrimiento de la aleación zinc-manganeso, lo constituye la fase épsilon-Zn-Mn con cristales en forma de nódulos que se encuentran orientados preferencialmente en el plano (101), posee además diferentes elementos como nitrógeno ocluidos en la sección transversal y en la interface.

El recubrimiento está constituido por cristales de zinc de tamaño reducido y que se encuentran cubriendo uniformemente el sustrato, favoreciendo la corrosión uniforme. Los cristales están orientados en un plano característico de la fase épsilon zinc-manganeso, del cual no es posible afirmar un nivel específico en la densidad de empaquetamiento, sin embargo se supone elevada, ya que como puede observarse en el estudio realizado, la velocidad de corrosión de este recubrimiento es la mas baja.

Por otra parte, la presencia de elementos como nitrógeno y azufre en la sección transversal y en la interface, están relacionadas a los compuestos aminados, que inhiben en este caso un mayor número de sitios activos de reacción lo que también disminuye la velocidad de reacción del recubrimiento en el medio en cual se encuentra inmerso.

La extensión de la zona pasiva de este recubrimiento es la más amplia de los recubrimientos en estudio, además de ser estable en dicho intervalo. Estas características son atribuidas, de forma análoga a la aleación anterior: a la corrosión uniforme del recubrimiento, la inhibición de un mayor número de sitios activos, y la formación de una película pasiva compuesta posiblemente por los productos de corrosión de ambos elementos.

---

---

Las características anteriores, explican la disminución en la velocidad de corrosión de la aleación zinc-manganeso.

Las dos aleaciones en estudio, zinc-cobalto y zinc-manganeso, tuvieron valores muy cercanos en sus respectivas velocidades de corrosión, que fueron inferiores a las registradas en los recubrimientos de zinc puro, característica que se atribuye al efecto que el elemento aleante ejerce en el proceso de disolución del recubrimiento y en la formación de su correspondiente película pasiva.

---

---

## **2.7 CONCLUSIONES PRELIMINARES**

El análisis realizado en diversas zonas así como la evaluación de diferentes parámetros en las curvas de polarización de los recubrimientos, permite estimar la capacidad protectora de los mismos.

Particularmente, la amplitud y estabilidad de la denominada zona pasiva en las curvas de polarización, fue asociada a las características morfológicas, cristalográficas y de composición de los recubrimientos.

El recubrimiento de zinc  $Zn_{alc}$  (B) así como la aleación Zn-Mn, tuvieron las menores velocidades de corrosión y una relación adecuada entre amplitud y estabilidad en la zona pasiva.

La disminución en la velocidad de corrosión de los recubrimientos así como el comportamiento observado en la zona pasiva fue asociado principalmente a:

- la reducción en el tamaño de los cristales que constituyen el recubrimiento y la distribución de los mismos en la superficie, situación que favorecen la corrosión generalizada
- la orientación preferencial de los cristales que constituyen el recubrimiento en planos con alta densidad de empaquetamiento, cuya velocidad de reacción es menor
- la presencia de nitrógeno en los recubrimientos a consecuencia del empleo de compuestos aminados como aditivos, y que actúan inhibiendo el proceso de corrosión

En el caso de las aleaciones, la presencia del elemento aleante promueve cambios en la morfología y particularmente en la orientación cristalográfica de los recubrimientos, asimismo, favorece el desplazamiento de los potenciales de corrosión hacia valores más catódicos, eventualmente, su presencia también podría promover la formación de películas pasivas constituidas por los productos de corrosión de estos elementos y generar una película pasiva estable y de mejor capacidad protectora.

---

---

## 2.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bilurbina Alter L., (2003) "Corrosión y Protección", Universitat Politecnica de Catalunya
- [2] Ávila J., Genésca J., (1996) "Mas allá de la herrumbre", Fondo de cultura económica
- [3] Thompson Neil G., Payer Joe H., (1998) "DC Electrochemical test methods", NACE, International The corrosion society
- [4] Stephen W. (1994) "An Introduction to electrochemical corrosion testing", PaisODocs, Publication
- [5] Li M.C, Jiang L.L., Zhang W.Q, et al, (2007) J. Solid State Electrochem. 11:1319
- [6] Silva L.A., Sathler L., (2003) Plat. Surf. Finish. 12:38
- [7] Hosny A.Y, El-Rafei M.E., et al, (1995) Metal Finish., 93:55
- [8] Díaz Ballote L., Ramanauskas R., Bartolo Pérez P., "Comportamiento electroquímico de recubrimientos de Zn-Mn inmersos en soluciones de NaCl"
- [9] Tsvetkova N., Boshkov N., Petrov P., et al, (2008) Appl. Surf. Sci. 254:5618
- [10] González Fernández J.A., (1989) "Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas", Grafipren-España.
- [11] Abayarathna D., Hale E.B., O'Keefe T.J., (1991) Corros. Sci. 32:755
- [12] Chatterjee U.K., Bose S.K., Roy S.K., (2001) "Environmental degradation of metals", Marcel Dekker, New York
- [13] Stansbury E.E., Buchanan R.A., (2000) "Fundamental of Electrochemical Corrosion"
- [14] Park H., Szpunar J.A., (1998) Corros. Sci., 40:525
- [15] Ashton R.F., Hepworth M.T. (1968) Corrosion 24:50
- [16] Aal M.S, Ahmed Z.A., Hassan M.S, J. Appl. Electrochem. 22(1992) 1104
- [17] Mansfeld F., Gilman S., (1970) J. Electrochem. Soc. 117: 588



---

---

[18] Ramanauskas R., Juskenas R., Gladkovas M., (1996) Plat. Surf. Finish 6 :54

[19] Cotty D., Griffin R., (1997) Plat. Surf. Finish. 4:57

[20] Kalantary M.R., (1999) Plat. Surf. Finish 6:80

[21] Loar G., Romer K., Aoe T., (1991) Plat. Surf. Finish 3:74

[22] Boshkov N., Vitkova S., Petrov K., (2001) Met. Finish 9:56

[23] Heidersbach R.H. (1982) "Forms of corrosion, Recognition and Prevention". Ed.  
NACE

---

---

### 3.1 INTRODUCCIÓN

La corrosión en ambientes naturales es un proceso lento, que usualmente puede tomar varios meses o años en hacer evidente su efecto, por lo que diferentes pruebas a nivel laboratorio son utilizadas para *predecir* el comportamiento de una pieza en un ambiente que simula de forma controlada las condiciones naturales en las que estaría expuesto un material, de modo que el tiempo para evaluarlo se reduce considerablemente.

La Cámara de niebla salina (CNS), es una técnica regulada por la norma ASTM B-117 (Anexo V), que simula un medio de condiciones agresivas de temperatura, humedad y principalmente elevada salinidad. Exponer un material en CNS, permite predecir su desempeño en condiciones reales de operación, en un medio semejante al simulado.

Las técnicas a nivel laboratorio comúnmente utilizadas para evaluar la corrosión de un material tienen un elemento en común, forman una película delgada de electrolito en la superficie del material, que es lo que realmente ocurre bajo condiciones de exposición en ambientes reales, con lo que promueven el deterioro del material en estudio. Esta interacción entre el material y el medio en que se encuentra expuesto, promueve la formación de una película protectora constituida por diversos compuestos, que actúa como barrera física entre el metal y el medio. La determinación de estos compuestos realizada en forma periódica, permite comprender el proceso por el cual ocurre la degradación del material así como evaluar la capacidad protectora que estos compuestos una vez formados ofrecen al mismo.

La técnica de Difracción de rayos X (DRX), es una de las herramientas utilizadas para la identificación de los diferentes componentes de los productos de corrosión de materiales diversos [1], ya que permite identificar de forma precisa no solamente los compuestos presentes, sino además las posibles fases en las que se pueden encontrar.

En el presente estudio, los recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc, serán expuestos en cámara de niebla salina por periodos de tiempo específicos y posteriormente analizados mediante la técnica de DRX con el propósito de determinar

---

---

la composición de la película pasiva formada y su evolución en el tiempo en la superficie de los diferentes recubrimientos.

### **3.2 ANTECEDENTES**

Los estudios para determinar la composición de los productos de corrosión formados en la superficie de los recubrimientos de zinc han sido desarrollados mediante *Pruebas de larga duración*, efectuadas en medios naturales, como la realizada por P.Quintana et al. [2], que analizaron los productos de corrosión formados en la superficie de laminas de zinc que fueron expuestas a las condiciones climáticas de lugares como Puerto Morelos y Mérida, cuyo ambiente es caracterizado como húmedo –tropical. Las diferentes probetas de estudio fueron expuestas al ambiente durante un año, y la caracterización de los productos de corrosión se realizó cada tres meses mediante la técnica de DRX. En este estudio, los productos de corrosión detectados superficialmente fueron óxido de zinc, hidroxiclорuro de zinc, clorohidroxisulfato de zinc y varios tipos de hidroxisulfatos de zinc.

En otros casos y de forma generalizada, la investigación de los productos de corrosión se ha llevado a cabo mediante *Pruebas aceleradas de corrosión*, realizadas a nivel laboratorio, en las cuales los recubrimientos se someten a un número determinado de ciclos de inmersión-secado-inmersión en una solución de composición específica, o bien manteniendo el recubrimiento sumergido en un electrolito por periodos de tiempo específicos, para posteriormente realizar el análisis de los productos de corrosión formados. Investigaciones de éste tipo, han sido realizadas por autores como Mou Cheng Li et al [3], que estudiaron los productos de corrosión formados en recubrimientos de zinc poli cristalinos y nano cristalinos con tamaño promedio de cristal de 43 nm. El medio de estudio fue una solución al 3.5% de cloruro de sodio, expuesta al ambiente y con una temperatura controlada de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , los recubrimientos fueron expuestos de forma continua en esta solución por un periodo de tiempo de 330 hrs, y posteriormente analizados mediante DRX, encontrando como productos de corrosión principales en ambos recubrimientos óxido e hidroxiclорuro de zinc.

---

---

De forma semejante pero utilizando un medio más agresivo, G.Vourlias et al [4], analizaron los productos de corrosión formados en recubrimientos de zinc, en un medio de cloruro de sodio al 5% y temperatura controlada de 40°C. En el análisis realizado después de 144 hrs de exposición se detectó como producto de corrosión principal el óxido de zinc y en periodos de exposición mas prolongados de hasta 240 hrs, los compuestos detectados fueron óxido de zinc, cloruro de zinc hidratado y óxidos de hierro.

La capacidad protectora de los recubrimientos de zinc puede aumentarse al utilizar elementos aleantes. El estudio de diversas aleaciones de zinc, particularmente como zinc-cobalto, zinc-manganeso, entre otras, se ha enfocado principalmente a evaluar su resistencia a la corrosión en medios específicos y paralelamente, más no como objetivo principal, algunos estudios han determinado la composición de los productos de corrosión formados en la superficie de los recubrimientos.

Autores como A. Selskis et al [5], investigaron la formación de productos de corrosión en recubrimientos de zinc y diversas aleaciones de zinc, entre ellas la aleación zinc-cobalto. El medio de estudio fue una solución 0.6 M de cloruro de sodio y 0.2 M de bicarbonato de sodio con un pH de 6.8. Diversas muestras de los recubrimientos fueron expuestas en esta solución por periodos de tiempo de 2.5, 8 y 20 hrs, y posteriormente analizadas mediante DRX. En este estudio se observaron variaciones en las reflexiones iniciales de los recubrimientos, que se asociaron a cambios en la morfología de los recubrimientos y solo se concluyó la posible formación de óxido de zinc amorfo que no fue posible detectar mediante esta técnica.

N.Boshkov et al [6], estudiaron la influencia de elementos aleantes como el cobalto en la capacidad protectora de los recubrimientos de zinc. El medio de estudio fue una solución al 5% de cloruro de sodio. Los recubrimientos fueron expuestos en el medio anteriormente descrito por un periodo de tiempo de 144 hrs, y posteriormente analizados mediante DRX, detectando como producto de corrosión principal el compuesto hidroxiclорuro de zinc. En este estudio no se detectaron productos de corrosión del cobalto.

El mismo autor [7], realizó una investigación de la formación de productos de corrosión en recubrimientos de zinc-manganeso utilizando diferentes técnicas para la

---

---

caracterización de los compuestos, siendo una de ellas la técnica de DRX. El medio de estudio fue una solución al 5% de cloruro de sodio, a temperatura controlada de 20°C. Los recubrimientos fueron expuestos durante 144 hrs y el compuesto observado principalmente en análisis posteriores fue el hidroxicloruro de zinc. En ésta investigación, los autores no reportan la formación de productos de corrosión del manganeso en este periodo de exposición.

Los estudios realizados en recubrimientos de zinc en ambientes naturales implican periodos de exposición muy extensos, que pueden ser de meses o incluso años y que en consecuencia, para fines prácticos resultan poco convenientes. Por otro lado, y como fue descrito anteriormente, los estudios realizados por exposición de recubrimientos en soluciones agresivas no detectan la totalidad de los productos de corrosión formados debido, entre otras cosas, a los breves periodos de exposición a los que son sometidos los recubrimientos y principalmente por un escaso análisis secuencial de los mismos, ya que en la gran mayoría de las investigaciones los recubrimientos solo son analizados en una ocasión y no se realiza un seguimiento posterior de los mismos.

Una alternativa viable para evaluar la composición de los productos de corrosión formados en la superficie de los recubrimientos metálicos, y que es utilizada en el presente estudio, consiste en exponer los recubrimientos en un medio agresivo simulado en equipos como la Cámara de niebla salina (CNS) y posteriormente evaluarlos mediante la técnica de Difracción de rayos X (DRX), con el objetivo de conocer la composición de los productos de corrosión formados en periodos de tiempo específicos en la superficie de los recubrimientos, así como el posible mecanismo por el cual ocurre la formación de los mismos.

---

---

### **3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Diversas muestras de cada uno de los recubrimientos de zinc, de espesor aproximadamente constante e igual a 12 micras: zinc alcalino sin aditivos  $Z_{alc}$  (A),  $Z_{alc}$  (B), Zn-Co y Zn-Mn, fueron expuestas en Cámara de niebla salina (CNS), tipo Q-Panel, Mod. CCT-1100, siguiendo la norma ASTM B-117 (Anexo V), y en periodos de tiempo específicos fueron extraídas para analizar la superficie de las mismas mediante Difracción de rayos X, utilizando un Difractómetro D8 Advance Bruker AXA, con radiación Cu-K ( $\lambda = 1.543 \text{ \AA}$ ) (35 mA y 40 kV) en un intervalo de  $10-120^\circ$  ( $2^\circ$ ), con el objetivo de determinar la composición de los productos de corrosión formados hasta ese momento. Durante los diferentes periodos de exposición en cámara de niebla salina, los recubrimientos también fueron evaluados visualmente, de tal forma que se mantuvieron expuestos y se continuó con su análisis hasta que en la superficie de los mismos se observaron los primeros indicios de corrosión roja, indicativo de que el sustrato (acero) se encuentra ya desprotegido y esta completamente expuesto al medio agresivo. Fue en este momento que el análisis concluyó para los diferentes recubrimientos.

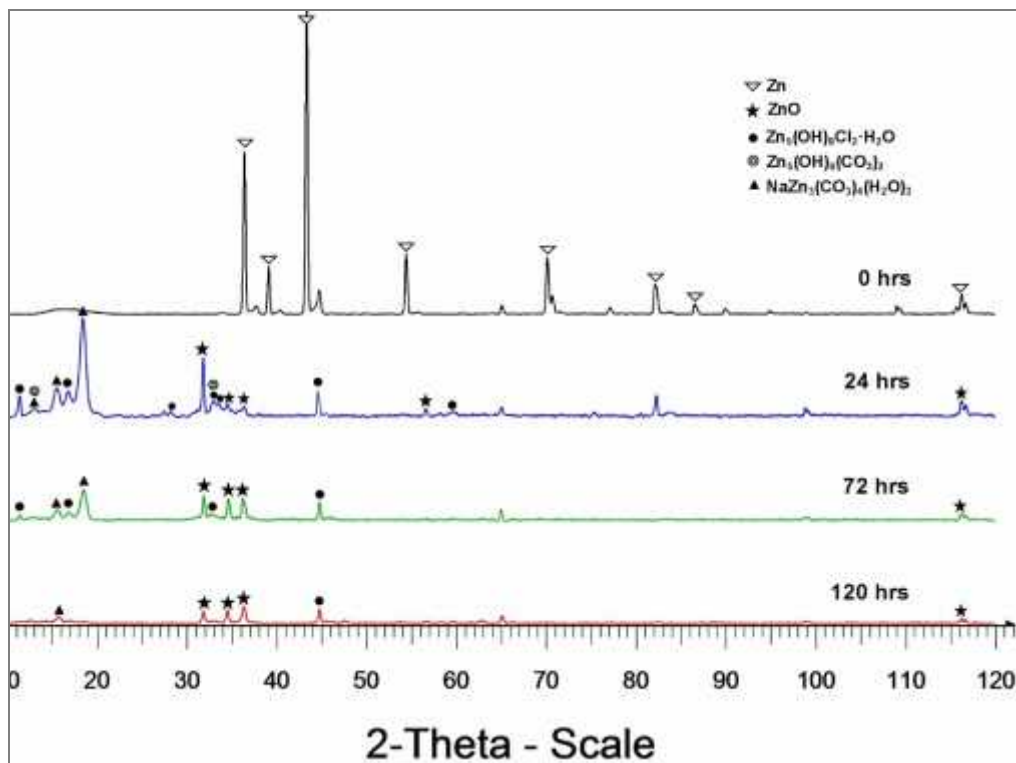
Los difractogramas obtenidos para cada recubrimiento se muestran en serie, inicialmente se presenta el difractograma obtenido previo a la exposición en cámara de niebla salina (CNS), en este primer difractograma se indican las reflexiones correspondientes al zinc o aleación de zinc. Enseguida se muestran los difractogramas obtenidos luego de diferentes periodos de inmersión en CNS, indicando en cada uno de ellos mediante diferentes símbolos las reflexiones de los productos de corrosión identificados mediante DRX.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los diferentes recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc en estudio. Asimismo y con base en los resultados obtenidos, se describe el posible mecanismo de formación de estos compuestos.

### 3.4 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS DE ZINC PURO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

#### 3.4.1 Recubrimiento de zinc sin aditivos

En la figura 1 se observan los difractogramas obtenidos después de diferentes periodos de exposición del recubrimiento en cámara salina.

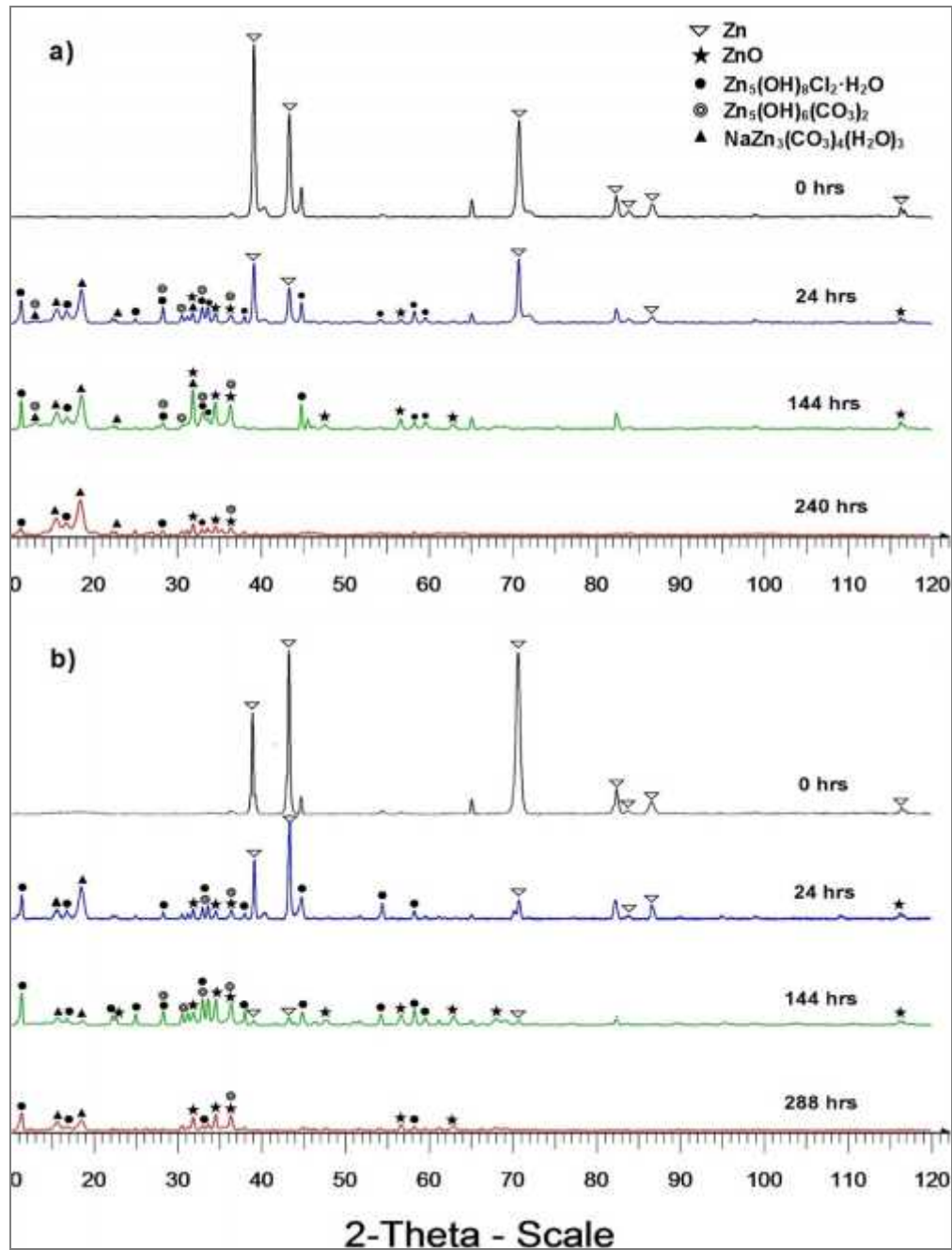


**Figura 1.** Difractogramas de los productos de corrosión formados en la superficie de recubrimientos de zinc sin aditivos, después de diferentes periodos de inmersión.

En el difractograma correspondiente a las primeras 24 hrs de exposición, las señales del zinc se suprimen completamente, lo que indica que en este recubrimiento los diferentes cristales de zinc sin importar su orientación, han reaccionado en su totalidad. En este mismo periodo de tiempo comienzan a aparecer otros picos de difracción, correspondientes a los diferentes productos de corrosión como óxido, carbonato, hidroxicarbonato e hidroxiclورو de zinc. En periodos de exposición mas prolongados, las reflexiones de estos compuestos aun son evidentes, pero presentan disminución en sus intensidades.

Finalmente, después de 120 hrs. de exposición en cámara salina se observa la corrosión roja y el último producto de corrosión detectado fue el óxido de zinc.

### 3.4.2 Recubrimientos de zinc en medio alcalino Zn<sub>alc</sub> (A) y Zn<sub>alc</sub> (B)



**Figura 2.** Difractogramas de los productos de corrosión formados en la superficie de recubrimientos de zinc, después de diferentes periodos de inmersión, a) Recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (A) b) recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (B).

Los difractogramas correspondientes a los recubrimientos Zn<sub>alc</sub> (A) y Zn<sub>alc</sub> (B), se muestran en la figura 2.



---

---

En los difractogramas que corresponden a las primeras 24 hrs de exposición de ambos recubrimientos, se observan las reflexiones de zinc con intensidad disminuida, a diferencia del recubrimiento de zinc sin aditivos, en donde estas reflexiones se suprimen por completo en el mismo periodo de tiempo. Asimismo, en ambos recubrimientos se observan las reflexiones de los productos de corrosión formados, óxido, carbonato, hidroxicarbonato e hidroxiclорuro de zinc.

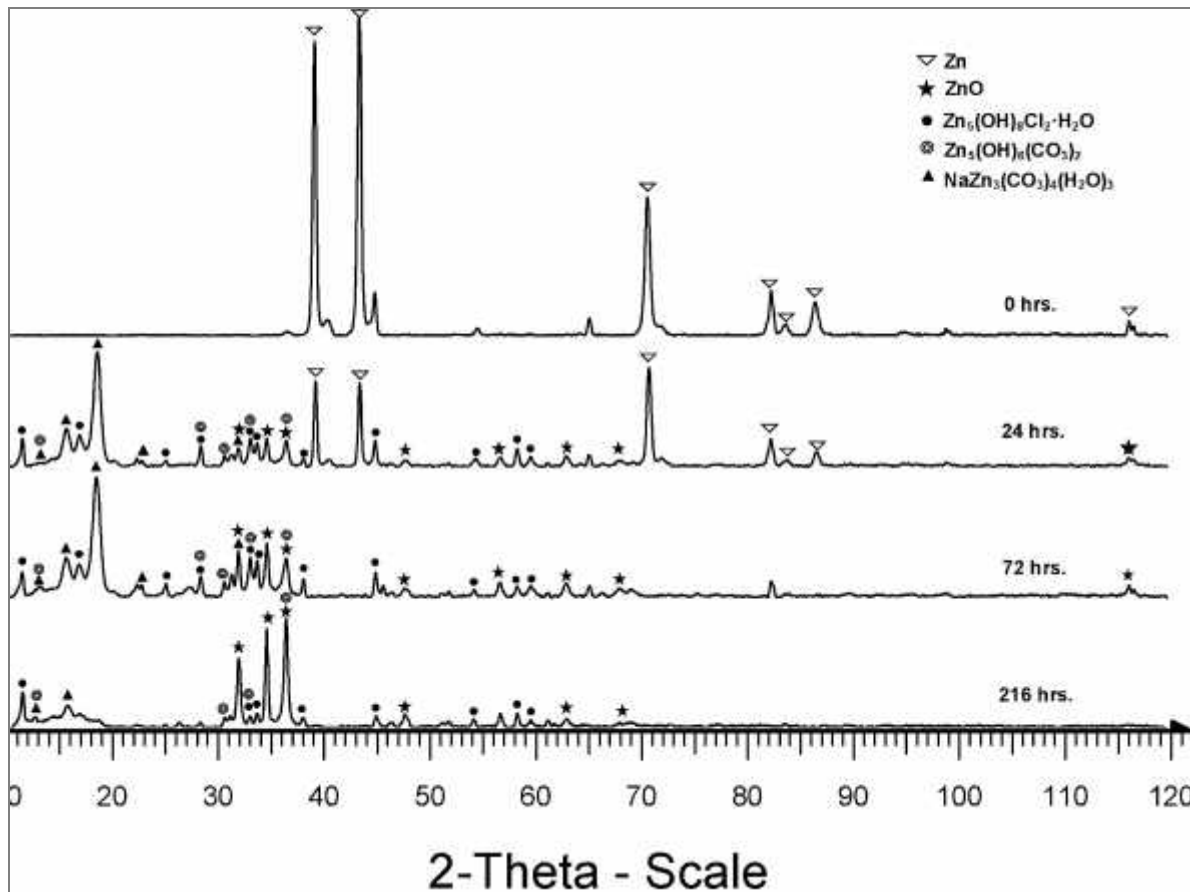
Aunque los difractogramas correspondientes a los productos de corrosión formados en estos recubrimientos son similares, se distingue una evolución diferente de los compuestos formados en la superficie y algunas diferencias significativas son observadas. En particular la intensidad relativa de las reflexiones correspondientes al carbonato de zinc,  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  e hidroxiclорuro de zinc  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , después de 144 hrs de exposición en cámara salina difiere considerablemente en ambos recubrimientos.

La corrosión roja fue observada en el recubrimiento  $\text{Zn}_{\text{alc (A)}}$ , después de 240 hrs de exposición, los últimos productos de corrosión detectados en la superficie fueron óxido y carbonato de zinc.

En el recubrimientos  $\text{Zn}_{\text{alc (B)}}$ , la corrosión roja se observa después de 288 hrs de exposición y los últimos compuestos detectados en la superficie fueron, óxido carbonato e hidroxiclорuro de zinc.

### 3.4.3 Recubrimiento de zinc en medio ácido.

En la figura 3 se muestran los difractogramas de los productos de corrosión del recubrimiento de zinc en medio ácido.



**Figura 3.** Difractogramas de los productos de corrosión formados en la superficie de recubrimientos de zinc en medio ácido, después de diferentes periodos de inmersión.

El difractograma de las primeras 24 hrs de exposición de este recubrimiento muestra reflexiones del zinc con intensidad disminuida y al mismo tiempo reflexiones de los productos de corrosión, óxido, carbonato, hidroxicarbonato e hidroxiclورو de zinc.

En este recubrimiento se observa una evolución en los productos de corrosión particular, en la que se favorece la formación de óxidos y carbonatos en la superficie.

Luego de 216 hrs de exposición aparece la corrosión roja, los productos de corrosión detectados con mayor intensidad fueron óxido e hidroxiclورو de zinc.

---

---

Al analizar los difractogramas correspondientes a los diferentes recubrimientos de zinc puro, se observa que en el recubrimiento de zinc sin aditivos a diferencia del resto de los recubrimientos, las señales correspondientes al zinc se suprimen completamente en las primeras horas de exposición, mientras que en el mismo periodo de tiempo, el resto de los recubrimientos todavía presentan, aunque con intensidad disminuida, reflexiones de zinc.

Además, la composición de los productos de corrosión sufre variaciones en el tiempo de forma diferente para cada recubrimiento. Inicialmente se observa la formación inmediata de óxido, carbonato, hidroxicarbonato e hidroxiclورو de zinc en todos los recubrimientos, y en periodos de tiempo mas prolongados, existen fluctuaciones en las reflexiones correspondientes a estos compuestos. Lo anterior ocurre porque conforme el proceso de corrosión continúa, algunos compuestos de zinc pueden incrementar gradualmente la proporción en que se encuentran en la superficie del recubrimiento o bien disminuir su proporción como resultado de su transformación en otros compuestos por reacción con el medio en que se encuentran.

Sin embargo una explicación más precisa del comportamiento observado en diferentes periodos de tiempo en los difractogramas de los recubrimientos de zinc, puede hacerse a partir de las características de cada recubrimiento, ya que como se observó en el capítulo anterior, la composición, morfología y orientación cristalográfica afectan el comportamiento del recubrimiento metálico al ser expuesto a un ambiente agresivo.

El recubrimiento de zinc sin aditivos esta constituido por agregados de cristales hexagonales de gran tamaño y poco compactos, orientados preferentemente en el plano (101).

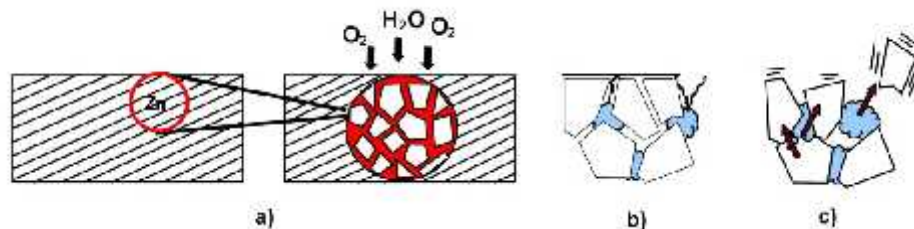
Estas características favorecen que la degradación del recubrimiento de zinc sea mayor. Por un parte, los cristales de zinc que constituyen el recubrimiento se encuentran orientados de forma preferencial en un plano con baja energía de activación, estos cristales tienen una mayor velocidad de reacción [8] con respecto a otras orientaciones, por lo que al estar en un medio agresivo reaccionaran

---

---

rápidamente, favoreciendo la formación de productos de corrosión que generaran una película pasiva gruesa, porosa y poco adherente [9].

Además, el recubrimiento es irregular, lo que permite inferir la presencia de poros interconectados al interior del mismo debido al gran tamaño y la baja compactación de los cristales que lo constituyen. Los poros son permeables a líquidos y gases, de modo que éstos pueden difundir más rápidamente hacia el sustrato a través del recubrimiento de zinc, en este proceso de difusión se favorece la corrosión filiforme del recubrimiento, *figura 4*, en el que éste reacciona “de adentro hacia afuera” y el gran volumen de los productos de corrosión formados al interior favorece el desprendimiento de ciertas zonas de recubrimiento y en ocasiones también la pérdida de productos de corrosión. Por otro lado, en el medio de estudio se encuentran los iones cloruro, que también pueden difundir fácilmente por la baja compactación del recubrimiento, y una vez que una pequeña cantidad de iones alcanzan el sustrato promueven la pérdida de adherencia inicial entre el sustrato y el recubrimiento facilitando el desprendimiento de este último y de algunos productos de corrosión ya formados.



**Figura 4.** Esquema de corrosión filiforme en recubrimiento de zinc sin aditivos a) poros del recubrimiento b) formación de óxidos al interior de los poros interconectados c) desprendimiento del recubrimiento de zinc y algunos productos de corrosión.

El comportamiento de los difractogramas de zinc sin aditivos, se explica en función de lo anteriormente descrito. La formación inicial de los diferentes productos de corrosión es consecuencia directa de la reacción inicial y gradual del zinc con el medio en que se encuentra, sin embargo la baja adherencia de esta película y el proceso de degradación interno que presenta el recubrimiento y por el cual pueden desprenderse parte del mismo y de los compuestos formados, explica las escasas reflexiones de diversos compuestos.

---

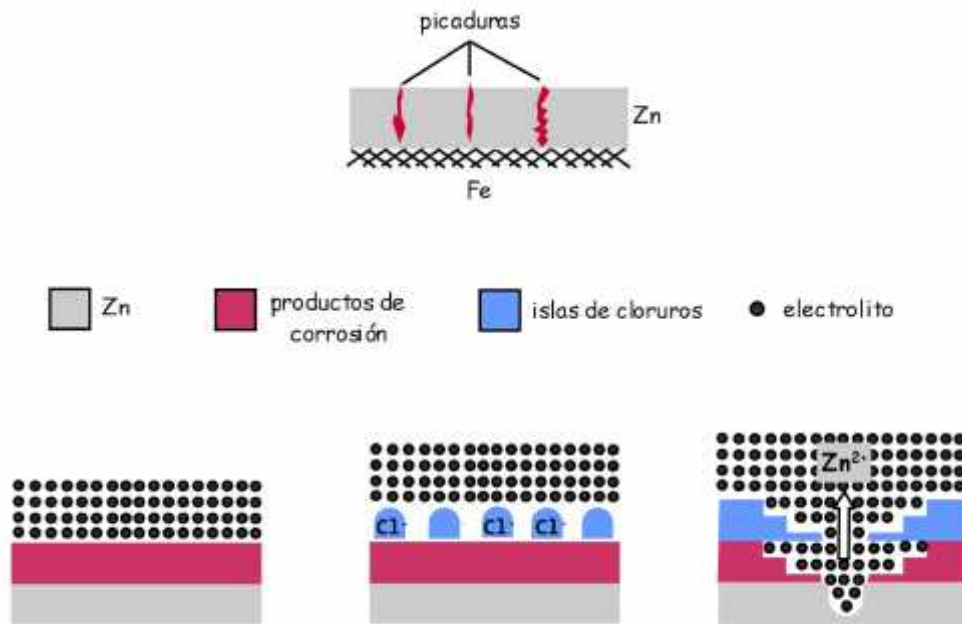
---

La presencia continua de una película de óxido de zinc en la superficie del recubrimiento, formada a partir de cristales con alta energía de activación, puede ser porosa y en consecuencia no constituir una barrera suficiente para protegerlo del medio agresivo, particularmente en medios donde la concentración de iones cloruro es elevada y favorece su desprendimiento.

El recubrimiento  $Zn_{alc}$  (A), está formado por agregados cristalinos de diferente tamaño, orientados preferencialmente en el planos (100). El análisis elemental muestra la oclusión de nitrógeno en la sección transversal y en la interface del recubrimiento.

Los cristales que constituyen el recubrimiento son agregados sin forma regular que dan lugar a un recubrimiento con heterogeneidades, mismas que pueden promover la corrosión por ataque local, es decir, la formación de picaduras en el recubrimiento. En esta forma de corrosión, el ataque se produce a distinta velocidad en diferentes zonas del recubrimiento y una vez iniciada la picadura, la velocidad de corrosión suele ir en aumento.

La corrosión por picadura, *figura 5*, se explica por la presencia de iones agresivos como el ion cloruro, que por migración se desplaza a través de la película pasiva formada por los productos de corrosión, y una vez que alcanzan el recubrimiento, en las heterogeneidades del mismo forma pequeñas picaduras, en las cuales el ión cloruro se acumula y puede formar cloruros de zinc, que al hidrolizarse generan hidróxidos de zinc, lo que incrementa el pH de la zona donde se encuentra la picadura, manteniendo la actividad de la misma y dificultando la formación de productos de corrosión protectores.



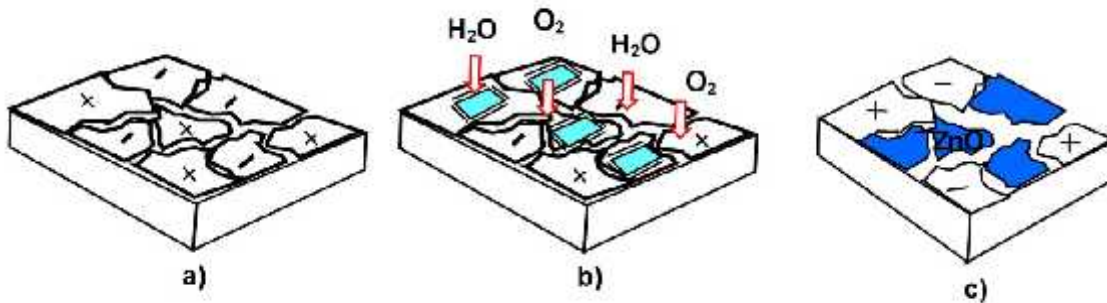
**Figura 5.** Esquema de corrosión localizada en recubrimiento de zinc  $Zn_{alc}$  (A), a) película pasiva en contacto con el medio agresivo, b) formación de islas de cloruros que penetran la película pasiva, c) fractura de la película pasiva y formación de la picadura

La orientación preferencial observada tiene un efecto particular en la formación de productos de corrosión, ya que los cristales de zinc reaccionan rápidamente en medio salino situación que promueve la formación de productos de corrosión como óxido y carbonato de zinc, la solubilidad de este último compuesto impide la formación de una película suficientemente protectora, situación que facilita la difusión del electrolito hacia el recubrimiento, lo que genera una mayor velocidad de corrosión.

La presencia de reflexiones de zinc en el difractograma, después de las primeras horas de exposición, se relaciona con el nitrógeno presente en la sección transversal y en la interface del recubrimiento. El nitrógeno esta relacionado directamente con los compuestos aminados utilizados como aditivos, en este caso las diferentes poliaminas, estos compuestos son adsorbidos parcialmente en el sustrato donde se lleva a cabo el recubrimiento y también en superficies donde ya existen cristales de zinc [10].

En la practica, cualquier constituyente de un recubrimiento cuya presencia no es esencial para que ocurra un proceso electroquímico, pero que produce un retardo en el mismo al modificar el estado superficial del material metálico, se denomina inhibidor. Algunas especies químicas como las aminas, actúan como inhibidores [11] y los

mecanismos de inhibición pueden ser un poco complejos, sin embargo se sabe que forman una película delgada, mono molecular por adsorción sobre la superficie metálica, su efecto inhibitor proviene de la disminución de áreas anódicas y catódicas en contacto con el medio agresivo, permitiendo que la degradación del recubrimiento sea más lenta, *figura 6*.



**Figura 6.** a) Recubrimiento metálico b) Capa monomolecular formada por el compuesto aminado c) disminución de la velocidad de corrosión del recubrimiento

El recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (B), esta constituido por cristales compactos de tamaño reducido que adquieren la forma de pequeñas agujas alargadas, y están orientados preferencialmente en el plano (110). Además, muestra la oclusión de nitrógeno en la sección transversal y en la interface del recubrimiento.

La formación de recubrimientos compactos y uniformes con cristales de tamaño pequeño (cristales finos) disminuye la porosidad del recubrimiento y permiten una mejor protección del sustrato, promoviendo la corrosión generalizada, que se caracteriza por ser un ataque uniforme sobre toda la superficie del recubrimiento, por lo que se puede considerar que el espesor del recubrimiento afectado es uniforme. Este tipo de corrosión, favorece además que el proceso de difusión del electrolito y particularmente de los iones cloruro hacia el sustrato disminuya considerablemente y con ello se reduzca la velocidad de degradación.

Por otro lado, los cristales de zinc reaccionan a una velocidad menor comparada con los cristales que constituyen el recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (A), esta característica, probablemente favorece la formación de productos de corrosión más compactos, que

---

---

disminuyen la difusión del electrolito hacia el recubrimiento metálico y por lo tanto también la formación de productos de corrosión por reacción directa con el zinc del recubrimiento, esta situación promueve entonces que el electrolito permanezca en la superficie inmediata y reaccione con los compuestos ya formados como el carbonato de zinc generando preferencial, secuencial y gradualmente otros productos como el hidroxicarbonato e hidroxiclورو de zinc. Lo anterior, explica el comportamiento observado en los difractogramas del recubrimiento, en donde la intensidad de las reflexiones de estos compuestos se incrementa y paralelamente existe una disminución de aquellas que corresponden al carbonato de zinc.

Los compuestos hidroxiclورو e hidroxicarbonato de zinc de acuerdo a las investigaciones realizadas por T.H. Muster [12] son compuestos que poseen una carga superficial negativa que impide, por efecto de repulsión de cargas, el avance de los iones clورو a través de la película pasiva. Además de la característica anterior, el compuesto hidroxiclورو de zinc, posee un producto de solubilidad bajo ( $10^{-14.2}$ ) [7], lo que favorece la permanencia del compuesto en la superficie por un periodo de tiempo más prolongado, condición que también entorpece el flujo de iones agresivos hacia el recubrimiento.

Las características anteriormente descritas, contribuyen a la disminución significativa en la velocidad de corrosión del recubrimiento.

Por otro lado, las poliaminas utilizadas como aditivos en este recubrimiento, no solamente se han empleado en la electrodeposición de metales con el objetivo de mejorar sus características físicas, sino que también han tenido un uso potencial como inhibidores de corrosión, las aminas alifáticas han sido utilizadas en la protección de líneas de vapor de centrales eléctricas [13], mientras que las aminas aromáticas se han utilizado en la inhibición de salmueras que acompañan a los crudos de petróleo.

En este recubrimiento y de forma análoga al anterior, las poliaminas actúan inhibiendo sitios de reacción, situación que disminuye la velocidad de reacción y probablemente contribuye a la formación de productos de corrosión de mejores características, compactos y adherentes, al permitir que los cristales de zinc reaccionen gradualmente.



---

---

El recubrimiento de zinc en medio ácido, está formado por cristales compactos de tamaño reducido en forma de pequeñas esferas ramificadas, sus cristales se encuentran orientados preferencialmente en el plano (101). El análisis elemental muestra una ligera oclusión de nitrógeno en la sección transversal y un mayor porcentaje de oclusión en la interface.

Este recubrimiento es uniforme, con cristales pequeños y compactos, lo que promueve una mejor cobertura del sustrato y en consecuencia disminuye la porosidad del recubrimiento, promoviendo la corrosión generalizada. Sin embargo, la orientación del recubrimiento en un plano con baja energía de activación, favorece que la velocidad de corrosión se vea incrementada, además de promover la formación de productos de corrosión porosos, que permiten la rápida difusión de electrolito hacia el recubrimiento, y facilita la formación de óxidos y carbonatos, disminuyendo simultáneamente la formación de productos como hidroxocloruros e hidroxicarbonatos de zinc. Esto explica el comportamiento observado en los difractogramas del recubrimiento.

Asimismo, el nitrógeno ocluido, como se mencionó previamente, está relacionado directamente con los compuestos aminados utilizados como aditivos, en este caso la Trietanolamina, cuyo efecto inhibitor proviene de la disminución de áreas anódicas y catódicas en contacto con el medio agresivo. El porcentaje de oclusión de Trietanolamina en la sección transversal es muy bajo, sin embargo es suficiente para inhibir algunos sitios de reacción y disminuir ligeramente la velocidad de corrosión.

La presencia de reflexiones de zinc con intensidad disminuida en las primeras horas de exposición en cámara salina se atribuye a la ligera oclusión de este compuesto.

---

---

### 3.4.4 Formación de productos de corrosión del zinc

En ambientes con elevada concentración de iones cloruros, la formación de productos de corrosión es muy rápida y éstos pueden ser observados en periodos de tiempo de hasta 24 horas, estos compuestos son mas voluminosos que el mismo zinc y en consecuencia una pequeña pérdida de zinc puede generar una gran cantidad de productos de corrosión. Los compuestos de zinc usualmente encontrados como productos de corrosión son Hidróxidos, Óxidos, Carbonatos [14] e Hidroxicloruros [15]. La formación de estos compuestos se debe a una serie de etapas de reacción entre el recubrimiento y el medio en el que se encuentra.

El proceso por el cual ocurre la formación de productos de corrosión en los recubrimientos de zinc expuestos en cámara de niebla salina, se describe a continuación.

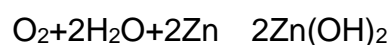
El zinc es un elemento muy reactivo y al estar en contacto con el oxígeno del medio, reacciona rápidamente generando el óxido correspondiente:



El crecimiento de esta película de óxido, ocurre de forma perpendicular a la superficie.

Si el recubrimiento se encuentra expuesto en un ambiente con las condiciones de humedad suficientes; sobre el recubrimiento y la película de óxido formado previamente, pueden unirse las moléculas de vapor de agua en su forma molecular o disociada, en este ultimo caso, los radicales OH se absorben en la superficie metálica formando una capa, este proceso es rápido y ocurre en apenas fracciones de segundo.

La adsorción de radicales OH promueve la formación de una capa húmeda de espesor suficiente para que ocurran otra serie de reacciones. La primera reacción es de naturaleza electroquímica e implica la reducción del oxígeno y la oxidación del zinc para generar una película de hidróxido de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$  [13]:



---

---

La formación de óxido e hidróxido de zinc, es un proceso que ocurre de forma continua, durante la exposición del recubrimiento en un medio donde la humedad, temperatura y salinidad favorecen su continua formación.

Por otra parte el dióxido de carbono disuelto en agua, genera ácido carbónico  $H_2CO_3$  [16]. Este compuesto reacciona con el óxido de zinc formado inicialmente para generar el hidroxicarbonato de zinc:

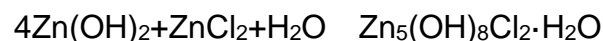


A su vez, el ácido carbónico  $H_2CO_3$ , también puede reaccionar con los iones zinc y sodio y generar los respectivos carbonatos, que reaccionaran entre sí promoviendo la formación de un compuesto combinado de zinc y sodio:



Los carbonatos son el segundo producto de corrosión más abundante en el zinc y se ha reportado que al exponer recubrimientos de zinc en ambientes marinos naturales, la formación de estos compuestos ocurre en las primeras horas de exposición [17].

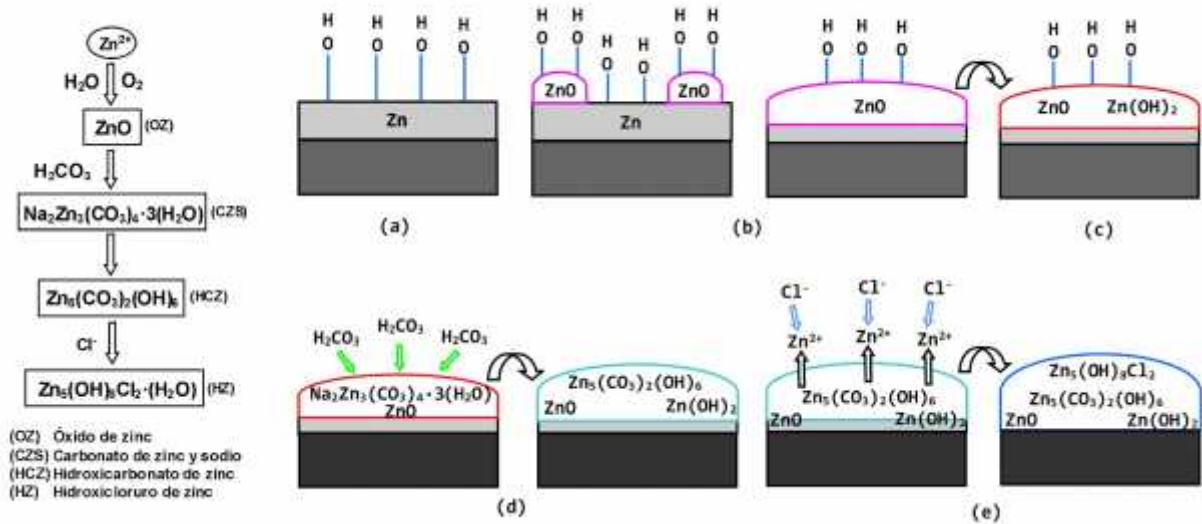
En disoluciones salinas de cloruro de sodio, la humectación de la superficie se incrementa debido al carácter higroscópico de esta sal, además, el ion cloruro participa en la formación de sales de zinc  $ZnCl_2$ , que promueven la formación posterior de compuestos como el hidroxiclорuro de zinc ó simonkoleita:



La formación de este compuesto se ha reportado que ocurre en los primeros días de exposición en ambientes marinos naturales [17].

Particularmente, la humectación y secado en un recubrimiento, es determinante en la composición de los productos de corrosión, ya que tiene un efecto importante en la formación de sales de zinc, especialmente en el hidroxiclорuro de zinc [18]. Esta sal de zinc, forma islas discontinuas en la superficie del recubrimiento y conforme se avanza en el proceso de corrosión, estas islas crecen hasta unirse y conformar una capa continua [18, 19].

La serie de etapas anteriores, se describen de forma general en la figura 7.

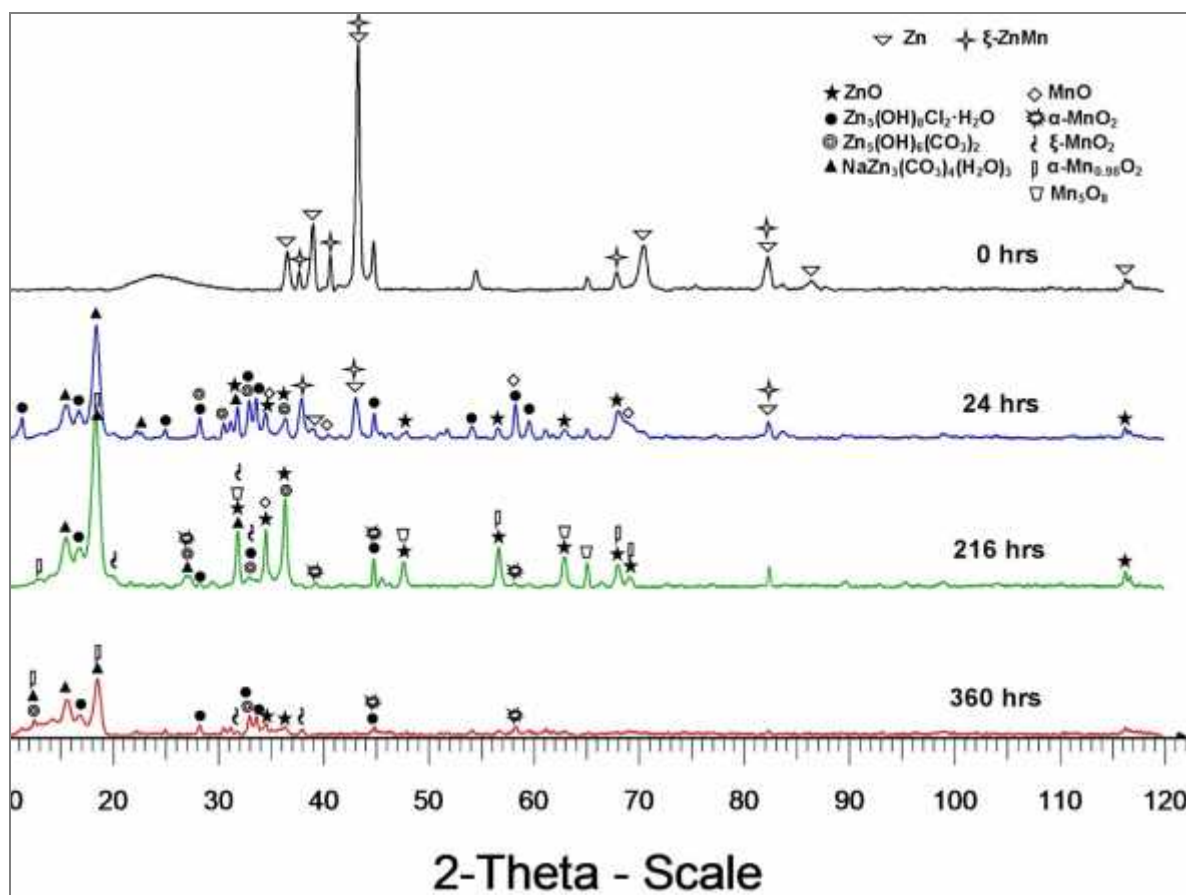


**Figura 7.** Etapas de formación de los diferentes productos de corrosión del zinc: (a) adsorción de radicales  $\text{OH}^\cdot$ , (b) formación de monocapa de óxido de zinc, (c) formación de película de óxido e hidróxido de zinc, (d) reacción con  $\text{H}_2\text{CO}_3$  para generar carbonato de zinc, (e) reacción con cloruro de zinc para formar hidroxiclورو de zinc.

### 3.5 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN ALEACIONES DE ZINC MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

#### 3.5.1 Recubrimiento de zinc-manganeso

En la figura 8 se muestran los difractogramas de los productos de corrosión de la aleación zinc-manganeso.



**Figura 8.** Difractogramas de los productos de corrosión formados en la superficie de recubrimientos de zinc-manganeso después de diferentes periodos de inmersión.

En las primeras horas de exposición en cámara salina, en el difractograma correspondiente, se observan reflexiones del zinc y de la fase  $\xi$ -ZnMn, que constituyen el recubrimiento. En este mismo periodo de tiempo se observan reflexiones correspondientes a los productos de corrosión formados, óxido, hidroxicloruro, carbonato e hidroxicarbonato de zinc, así como óxido de manganeso (MnO).

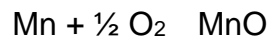
En periodos de exposición más prolongados, se observa en los difractogramas no solamente los productos de corrosión del zinc, sino además, la aparición de reflexiones correspondientes a productos de corrosión del manganeso, particularmente diferentes fases de óxidos de manganeso:  $-MnO_2$ ,  $-MnO_2$ ,  $-Mn_{0.98}O_2$  y  $Mn_5O_8$

Finalmente, después de 360 hrs de exposición, los productos de corrosión principales son los óxidos de manganeso:  $-MnO_2$ ,  $-MnO_2$  y  $-Mn_{0.98}O_2$  así como hidroxocloruro y carbonato de zinc.

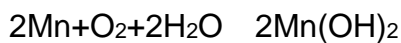
### 3.5.2. Formación de productos de corrosión en la aleación zinc-manganeso

De acuerdo a la tabla de potenciales, el potencial del manganeso es más negativo que el del zinc ( $E_{Mn^{2+}/Mn} = -1.18$  V vs ENH,  $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$  V vs. ENH) por lo que será el manganeso el elemento que reaccionará primero.

El manganeso se oxida con particular facilidad en el aire, de modo que genera una delgada capa de óxido de manganeso [20] luego de algunos segundos de estar en contacto con el medio:



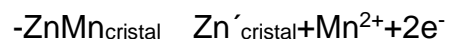
Una vez que el recubrimiento es expuesto en la cámara de niebla salina, el manganeso reacciona con el vapor de agua y el oxígeno, formando el correspondiente hidróxido:



La formación inicial de este compuesto, se explica a partir del mecanismo de reacción global de una aleación binaria [21]:



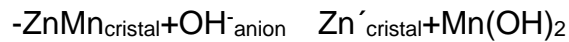
Este mecanismo considera que el elemento más activo será el que reaccionará primero en el medio en que se encuentre expuesto el material. De tal forma que para el caso de la aleación en estudio se tendrá la siguiente reacción global:



---

---

Donde el manganeso correspondiente a la fase  $\gamma$ -ZnMn, se disuelve primero para generar iones  $Mn^{2+}$  y reacciona con el vapor de agua y el oxígeno, generando el hidróxido correspondiente:



Este proceso ocurre de forma continua, de modo que la adsorción de grupos hidroxilo y la recombinación de los mismos en la superficie metálica, generan la formación de “islas” de hidróxido de manganeso  $Mn(\text{OH})_2$ .

Algunos elementos de transición como el manganeso, tienen más de un estado de oxidación. Los estados de oxidación del manganeso son varios: +2, 3, 4, 6 y 7 [22], pero solamente dos son los más estables, frecuentes y característicos: +2 y +4.

El estado de oxidación de un elemento cambia cuando éste cede o gana electrones por transferencia electrónica entre especies químicas. En el caso del manganeso, el compuesto  $Mn(\text{OH})_2$  formado inicialmente en el recubrimiento metálico, al transcurrir el tiempo continúa reaccionando gradualmente con el oxígeno presente en el medio generando óxido de manganeso (IV):



Una vez que este compuesto se ha formado en la superficie del recubrimiento, las condiciones del medio en que se encuentra expuesto, como temperatura, o bien condiciones de humedad y secado en la superficie del recubrimiento, gradualmente cambian las propiedades de los productos de corrosión formados, por lo que estos compuestos pueden exhibir diferentes fases durante su evolución [23], esto explica la formación de óxidos de manganeso (IV) en dos fases diferentes  $\alpha$ - $MnO_2$  y  $\beta$ - $MnO_2$  en la superficie del recubrimiento.

Por otra parte, la formación del compuesto no estequiométrico  $\beta$ - $Mn_{0.98}O_2$ , se asocia a la existencia de vacantes de manganeso en la estructura cristalina de este compuesto [24]. Los átomos que constituyen un cristal, ocupan en teoría posiciones específicas, lo que los convierte en cristales perfectos. Sin embargo, estos cristales solo existen en condiciones particulares, y en realidad la gran mayoría de los cristales poseen defectos que pueden ser extensos o puntuales.

---

---

Un cristal se encuentra constituido generalmente por átomos cationicos y aniónicos, cuando uno de estos átomos se encuentra ausente en la estructura cristalina, ocurre uno de los defectos puntuales más comunes conocido como vacante catiónica o aniónica. La repetición periódica de esta vacante en la red cristalina, promueve la formación de un compuesto no estequiometrico como el  $\text{-Mn}_{0.98}\text{O}_2$ .

El compuesto  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ , también detectado como producto de corrosión, es un óxido de manganeso formado a partir de la combinación de dos estados de oxidación del manganeso, Mn(II) y Mn(IV) [25], esto es, la posible combinación de dos óxidos:  $2\text{MnO}\cdot 3\text{MnO}_2$ .

Los estados de oxidación encontrados en los compuestos de manganeso formados en diferentes periodos de exposición en la capa pasiva fueron Mn (II) y Mn (IV), E. De vito y P. Marcus [26], han explicado que la presencia de un elemento aleante en diferentes estados de oxidación, en la película pasiva, puede incrementar la estabilidad de la película en ambientes que normalmente podrían provocar alguna picadura, como soluciones agresivas de iones cloruro. Lo anterior se explica al suponer que el estado de oxidación más alto del elemento aleante se encuentra formando compuestos en la capa externa de la película pasiva, mientras que el estado de oxidación mas bajo, forma compuestos que se encuentran en la parte mas interna de la película.

Esta característica permitiría explicar la mejor capacidad protectora en aleaciones como la de Zn-Mn, donde el elemento aleante posee varios estados de oxidación, que teóricamente permiten la formación de películas pasivas de mejor estabilidad.

Una vez que el manganeso ha reaccionado, el zinc comienza a reaccionar de la forma descrita con anterioridad en los recubrimientos de zinc puro, generando óxido, carbonato, hidroxicarbonato e hidroxiclорuro de zinc, de tal forma que los productos de corrosión en el recubrimiento están constituidos por una mezcla de los compuestos generados por ambos elementos.

Una característica importante de estos recubrimientos es que los elementos que constituyen esta aleación, reaccionan fácilmente con el oxígeno y la humedad del medio ambiente promoviendo la formación de los respectivos productos de corrosión, no obstante la presencia de reflexiones correspondientes a la aleación zinc-manganeso



---

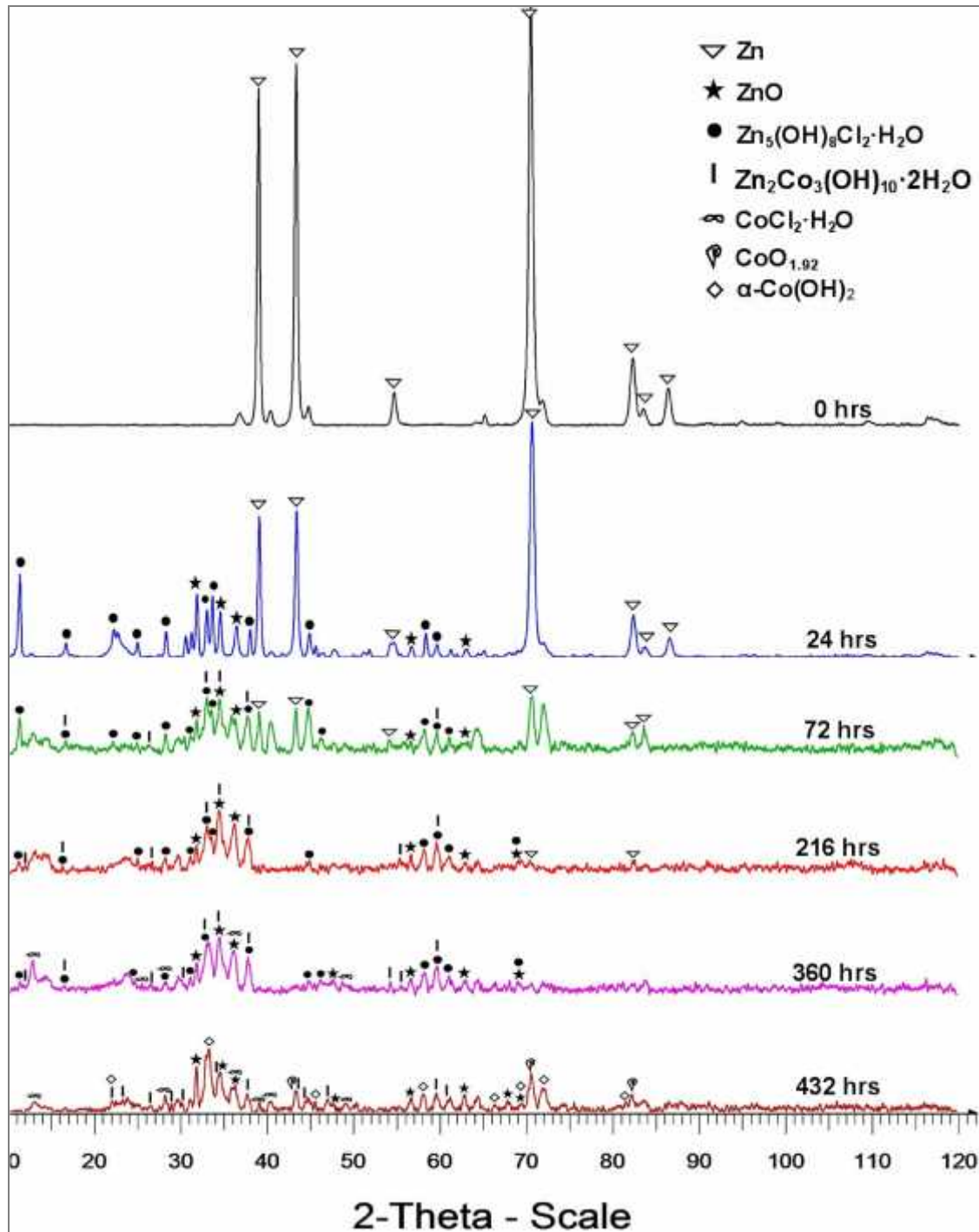
---

y zinc aun se observan en las primeras horas de inmersión. Este comportamiento se atribuye a la inhibición de sitios activos debido a la adsorción de compuestos aminados como la tiourea, utilizado como aditivo en el recubrimiento.

De forma general, puede explicarse entonces que la resistencia al deterioro del recubrimiento de la aleación zinc-manganeso, se debe al efecto sinérgico de la inhibición de sitios activos de reacción que retarda la disolución del mismo y a la protección que el manganeso como elemento aleante ofrece.

Por una parte el manganeso protege al zinc al ser más anódico que éste [27], de forma que la disolución del manganeso se ve favorecida con respecto al zinc, y por otro lado, debido a la formación de diferentes óxidos de manganeso que forman una película pasiva estable y adherente, que permiten disminuir en gran medida la degradación del recubrimiento metálico. En consecuencia el manganeso ejerce una “doble acción protectora” [28], en la que el manganeso combina la protección anódica con la formación de películas protectoras.

### 3.5.3 Recubrimiento de zinc-cobalto.



**Figura 9.** Difractogramas de los productos de corrosión formados en la superficie del recubrimiento de zinc-cobalto después de diferentes periodos de inmersión. **NOTA:** La escala de los dos primeros difractogramas es 14,000 u.a., mientras que para el resto es de 4,000 u.a.

---

---

En la figura 9 se muestran los difractogramas de los productos de corrosión formados en el recubrimiento de la aleación zinc-cobalto.

Después de 24 hrs de exposición, las reflexiones correspondientes a la aleación zinc-cobalto que constituye el recubrimiento aun se observan y además aparecen nuevas reflexiones correspondientes a los productos de corrosión formados, óxido e hidroxiclорuro de zinc.

Luego de 72 hrs de exposición se observan las reflexiones del hidróxido correspondiente a la aleación zinc-cobalto,  $Zn_2Co_3(OH)_{10} \cdot 2H_2O$ , y continúan observándose las reflexiones de la aleación zinc-cobalto, aunque con intensidad visiblemente disminuida.

En periodos de exposición de hasta 216 hrs, las reflexiones de la aleación se suprimen completamente y se observa un incremento en las intensidades de los productos formados en las primeras 72 hrs, hidróxido de zinc-cobalto, óxido e hidroxiclорuro de zinc.

Cuando el recubrimiento se expone hasta 360 hrs, se definen las reflexiones del cloruro de cobalto hidratado  $CoCl_2 \cdot H_2O$  y finalmente después de 432 hrs de inmersión, se detectan reflexiones correspondientes al hidróxido y óxido de cobalto,  $Co(OH)_2$  y  $CoO_{1.92}$ .

### **3.5.4 Formación de productos de corrosión en la aleación zinc-cobalto**

De acuerdo a la tabla de potenciales, el potencial del zinc es más negativo que el del cobalto ( $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$  V vs. ENH,  $E_{Co^{2+}/Co} = -0.27$  V vs. ENH) por lo que en esta aleación será el zinc el que reaccionará primero.

Este proceso se conoce como “dezincificación”, en el que típicamente el zinc como elemento más activo reacciona totalmente, generando una superficie con elevadas concentraciones del elemento aleante (en este caso cobalto), que reaccionaran una vez que el zinc se haya agotado en el recubrimiento. Este proceso secuencial de reacción disminuirá en consecuencia la velocidad de degradación del recubrimiento.

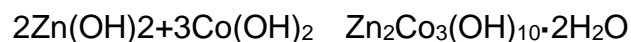
Las reflexiones correspondientes a la aleación zinc-cobalto, a diferencia del resto de los recubrimientos en estudio, aun se observan después de 72 hrs de exposición. Esto se atribuye a la adsorción del compuesto aminado Trietanolamina en el sustrato de trabajo y en el recubrimiento, y que promueve la formación de capas mono moleculares que reducen las áreas anódicas y catódicas de reacción generando una disminución en la velocidad de disolución de los cristales que retarda inicialmente la disolución total de los átomos de zinc.

La adsorción del compuesto aminado, promueve un proceso de dezincificación parcial del recubrimiento, ya que inicialmente solo algunos átomos de zinc reaccionen generando productos de corrosión como óxido e hidróxido de zinc. Luego de esto, algunos átomos de cobalto concentrados en la superficie estarán disponibles para reaccionar por un parte con los iones cloruro presentes en el medio y generar la sal correspondiente  $\text{CoCl}_2$ , y por otro lado reaccionar con el agua y oxígeno del medio dar lugar al hidróxido de cobalto. En este caso, la formación del hidróxido se ve favorecida respecto a la del óxido de cobalto, ya que este elemento difícilmente reacciona de forma directa con el oxígeno [29] para formar el óxido correspondiente.

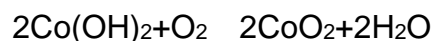


De forma análoga a la observada en los óxidos de manganeso, el hidróxido de cobalto puede presentar diferentes fases, a consecuencia de la temperatura y las condiciones de humedad y secado en la superficie del recubrimiento, lo que promueve la formación de la fase  $-\text{Co}(\text{OH})_2$ .

La combinación de los hidróxidos de zinc y cobalto formados inicialmente, genera el hidróxido de zinc-cobalto, producto de corrosión estable, que es observado al inicio del proceso de corrosión y en periodos de exposición mas prolongados.



El hidróxido de zinc formado previamente puede reaccionar ahora con el oxígeno del medio y generar el óxido de cobalto:



---

---

La formación de este óxido también puede llevarse a cabo por la deshidratación del hidróxido de cobalto [30].

En este caso, el compuesto observado tiene la fórmula no estequiométrica  $\text{CoO}_{1.92}$ , cuya formación obedece a defectos en la estructura cristalina de este compuesto, particularmente vacantes de oxígeno en la red cristalina.

De lo anteriormente descrito se concluye que la elevada capacidad protectora de este recubrimiento se atribuye a tres factores principales: 1) por una parte la inhibición de sitios activos de reacción por adsorción del compuesto aminado utilizado como aditivo, y que promueve la dezincificación parcial, 2) por otro lado la gran estabilidad del cobalto en medio salino que retarda la degradación del recubrimiento y 3) la formación de compuestos como  $\text{Zn}_2\text{Co}_3(\text{OH})_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que forman una película estable y adherente que permanece en el recubrimiento por periodos de tiempo muy prolongados disminuyendo considerablemente la velocidad de corrosión.

### **3.6 PERIODO DE EXPOSICIÓN EN CÁMARA SALINA**

La cámara salina, es una herramienta que permitió evaluar la capacidad protectora de los diferentes recubrimientos de zinc y aleaciones de zinc.

Los recubrimientos fueron expuestos en cámara salina y se inspeccionaron visualmente de forma periódica. El examen visual permitió determinar el momento en el cual aparecieron en la superficie los primeros indicios de corrosión roja, indicativo de que el sustrato de trabajo (acero) había sido alcanzado por el medio agresivo y por lo tanto no existía ya protección alguna por parte del recubrimiento y/o sus productos de corrosión, en ese momento se concluyó la prueba en cámara salina y fueron registradas las horas de exposición que tuvo el recubrimiento hasta que el sustrato fue dañado

La tabla 1, muestra las horas de exposición en cámara salina hasta la aparición de corrosión roja en los recubrimientos.

Tabla 1. Horas de exposición hasta aparición de corrosión roja en el recubrimiento

<b>Recubrimiento</b>	<b>Exposición en cámara salina (hrs)</b>
<b>Zn s/ aditivos</b>	120
<b>Zn<sub>alc</sub> (A)</b>	240
<b>Zn<sub>alc</sub> (B)</b>	288
<b>Zn medio ácido</b>	216
<b>Aleación Zn-Mn</b>	360
<b>Aleación Zn-Co</b>	432

Los resultados obtenidos, muestran que en el caso de los recubrimientos de zinc puro, fue el recubrimiento de zinc Zn<sub>alc</sub> (B), el que permaneció expuesto en condiciones agresivas por un periodo de tiempo más prolongado antes de que el sustrato mostrara señales de deterioro. Mientras que en el caso de las aleaciones de zinc, fue la aleación zinc-cobalto la que permaneció expuesta en un intervalo de tiempo mas amplio.

Realizar una analogía entre los resultados obtenidos mediante cámara salina y aquellos obtenidos mediante el estudio electroquímico, resulta complicado por diversas razones, entre las que se encuentra principalmente las condiciones en las cuales es estudiado el recubrimiento metálico, sin embargo, es factible mencionar que ambas herramientas proporcionaron información que permitió evaluar la capacidad protectora de los recubrimientos y cuyos resultados tienen buena concordancia, ya que los resultados obtenidos en el estudio realizado mediante curvas de polarización potenciodinámicas, mostraron que los recubrimientos con mejor capacidad protectora fueron: Zn<sub>alc</sub> (B) y las aleaciones Zn-Mn y Zn-Co, resultado que concuerda con el obtenido al exponer los recubrimientos en cámara de niebla salina, pues son precisamente estos recubrimientos los que permanecieron expuestos por periodos de tiempo mas prolongados hasta la aparición de corrosión roja.

### 3.7 CONCLUSIONES PRELIMINARES

El uso combinado de dos técnicas como Cámara de niebla salina y Difracción de rayos X, permite conocer de forma precisa la composición de los productos de corrosión formados en periodos de tiempo específicos en la superficie de recubrimientos de zinc en un ambiente de elevada concentración de iones cloruro.

Los productos de corrosión detectados en los recubrimientos de zinc puro fueron principalmente óxido, carbonato, hidroxicarbonato e hidroxicloruro de zinc, cada recubrimiento presentó secuencias particulares de cambio en los productos de corrosión formados en diferentes tiempos de inmersión.

El recubrimiento Zn<sub>alc</sub> (B) tuvo la mejor resistencia en cámara salina, en este recubrimiento se observó un desarrollo progresivo de los diferentes compuestos que constituyen la película pasiva, mientras que en el resto de los recubrimientos de zinc se observó la formación preferente de óxido y carbonato de zinc.

Los productos de corrosión observados de forma general en los recubrimientos de zinc, concuerdan con los reportados en literatura y que han sido desarrollados en condiciones climáticas naturales.

El tiempo de exposición en cámara salina hasta la aparición de corrosión roja y los productos de corrosión observados al finalizar la prueba fueron diversos:

<b>Recubrimiento</b>	<b>Exposición en cámara salina (hrs)</b>	<b>Productos de corrosión</b>
<b>Zn sin aditivos</b>	120	ZnO
<b>Zn<sub>alc</sub> (A)</b>	240	ZnO, Na <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
<b>Zn<sub>alc</sub> (B)</b>	288	ZnO, Na <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
<b>Zn en medio ácido</b>	216	ZnO, Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

El empleo de elementos aleantes como manganeso y cobalto, afectan significativamente la composición de los productos de corrosión formados en la superficie de los recubrimientos así como la velocidad de corrosión de los mismos.

La forma en que cada uno de los elementos aleantes actúa para disminuir la velocidad de corrosión es diferente. El manganeso, combina la protección anódica del zinc y la formación de películas protectoras a partir de sus productos de corrosión. Por otro lado, el cobalto, tiene una baja velocidad de reacción en medio salino y forma con el zinc un hidróxido de cobalto estable que protege el recubrimiento en periodos de exposición muy amplios. Ambos elementos disminuyen la velocidad de corrosión de forma particular y afectan la composición de los productos de corrosión formados en la superficie del recubrimiento, de tal forma que la película pasiva esta constituida por estructuras diversas que promueven una mejor capacidad protectora contra elementos agresivos como el agua, oxígeno y cloruros. Por una parte, la película pasiva de la aleación zinc manganeso, posee además de los productos de corrosión del zinc ya mencionados, diversas fases de óxido de manganeso que constituyen los productos de corrosión, mientras que la aleación zinc-cobalto, posee compuestos diversos como cloruro, óxido, e hidróxido de cobalto.

El tiempo de exposición en cámara salina hasta la aparición de corrosión roja y los productos de corrosión observados al finalizar la prueba se muestran en la siguiente tabla:

<b>Recubrimiento</b>	<b>Exposición en cámara salina (hrs)</b>	<b>Productos de corrosión que prevalecen en el recubrimiento</b>
<b>Aleación Zn-Mn</b>	360	-MnO <sub>2</sub> , -MnO <sub>2</sub> , -Mn <sub>0.98</sub> O <sub>2</sub> , Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
<b>Aleación Zn-Co</b>	432	Zn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> (OH) <sub>10</sub> ·2H <sub>2</sub> O , CoO <sub>1.92</sub> , -Co(OH)

La formación de productos de corrosión en aleaciones de zinc como las estudiadas, no ha sido investigada de forma detallada y no existen reportes que expongan la evolución de los mismos. Por lo que los resultados preliminares obtenidos en este estudio pueden servir como base para estudios posteriores.

Los estudios realizados en ambientes naturales implican periodos de tiempo muy extensos y manipulaciones excesivas del recubrimiento para poder transportarlo y llevar a cabo los análisis correspondientes. La semejanza en los resultados de este estudio respecto a los obtenidos en ambientes naturales, permite concluir que el



---

---

análisis de productos de corrosión por exposición de recubrimientos en un medio simulado como el de la cámara salina y su posterior evaluación mediante difracción de rayos X es una opción viable, ya que permite determinar de forma precisa los productos de corrosión formados en diferentes periodos de exposición y principalmente disminuir el tiempo necesario para la determinación de los mismos.

---

---

### 3.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Odnevall I., Leygraf C., (1991) J. Electrochem. Soc., 138:1923
- [2] Quintana P., Veleva L., Baños L., (1996) Appl. Surf. Sci. 99:325
- [3] Li M.C., Jiang L.L., Zhang W.Q., (2007) J. Solid State Electrochem., 11:1319
- [4] Vourlias G., Pistofidis N., (2007) Corros. Eng. Sci. Technol. 42:152
- [5] Selskis A., Gudaviciute L., Valsiunas I., (2004) Chemija, 15:17
- [6] Boshkov N., Petrov K., Kovacheva D., (2005) Electrochem. Acta., 51:77
- [7] Boshkov N., Vitkova S., Petrov K., (2001) Metal Finishing, 9:56
- [8] Ashton R.F., Hepworth M.P., (1968) Corrosion 24:50
- [9] Morrison S.R., (1980) "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes", Plenum Press, New York
- [10] Zuñiga I.V., "Desarrollo de un baño electrolítico alcalino no cianurado para obtener recubrimientos de zinc" (Tesis CIDETEQ, Electroquímica, 2003)
- [11] Orozco R., Martinez E., (2007) "Corrosión: fenómeno natural", Ciencia y el Hombre
- [12] Muster H., Cole S., (2004) Corros. Sci., 49:2319
- [13] Gonzalez Fernandez J.A., (1989) "Control de la corrosión: Estudio y Medida por técnicas electroquímicas", Ed. Grafipren,
- [14] Graedel T.E., (1989) J. Electrochem. Soc., 136:193C
- [15] Odnevall I., Leygraf C., (1993) Corros. Sci. 34:1213
- [16] Schweitzer P., (1999) "Fundamentals of metallic corrosion", Ed. Marcel Decker
- [17] Leygraf C., (2000) "Atmospheric Corrosion", Wiley Interscience.
- [18] Zhang X.G., (1996) "Corrosion and electrochemistry of zinc", Plenum Press, N.Y.
- [19] Boshkov N., Petrov K., Vilkova S., (2005) Surf. Coat. Technol., 194:276

- 
- 
- [20] Emsley J., (2001) "Nature's Building Blocks", Ed. Reverté
- [21] Mansfeld F., (1987) "*Corrosion Mechanism*", Ed. Marcel Dekker
- [22] Sharpe A.G., (2000) "Química Inorgánica", Ed. Reverté
- [23] [www.materials-sam.or.ar](http://www.materials-sam.or.ar)
- [24] Smart L., Moore E., (1995) "Química del estado sólido" Ed. Addison–Wesley
- [25] Wells A.F., (1978) "Química Inorgánica Estructural", Ed. Reverté
- [26] De Vito E., Marcus P., (1992) Surf. Interf. Anal., 19:403
- [27] Pistofidis N., Vourlias G., Konidaris S., (2006) Materials Letters 60:786
- [28] Boshkov N., Petrov K., Vitkova S., (2002) Met. Finish. 6:98
- [29] Ortega Mazquez J.A., (2000) "Corrosión Industrial" Ed. Marcombo
- [30] Gillespie R., (1998) "Química", Ed. Reverté

---

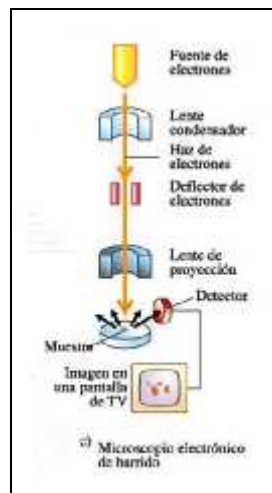
---

## ANEXO I. Técnicas de caracterización

Una vez realizados los diferentes electrodepósitos, éstos fueron caracterizados mediante varias técnicas que permitieron describir su morfología, composición elemental y orientación cristalográfica. El fundamento de las técnicas empleadas es descrito a continuación.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El Microscopio electrónico de barrido, permite la observación y caracterización superficial de diversos materiales [1], y es utilizado principalmente para obtener información morfológica de los mismos.



**Figura 1.** Esquema de la disposición del equipo y la muestra

El principio de operación de esta técnica, consiste en hacer incidir un haz de electrones focalizado sobre la superficie de la muestra de forma que éste realice un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La señal emitida por los electrones y la radiación resultante del impacto en la muestra, se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De tal forma que existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

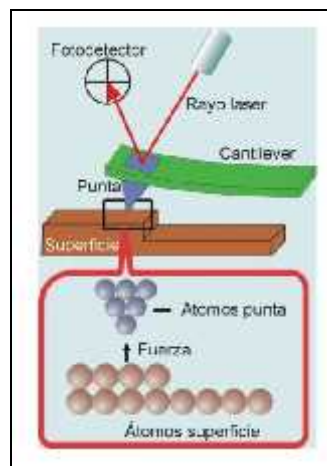
---

---

## Microscopía de fuerza atómica (MFA)

La técnica de MFA fue utilizada para conocer la topografía de algunos de los recubrimientos debido al alcance limitado del MEB para determinar las características morfológicas de los mismos [2].

El principio de operación de esta técnica se basa en la interacción entre las fuerzas interatómicas entre una punta de muestreo y los átomos superficiales de una muestra, que puede o no ser conductora. La imagen de la topografía superficial se obtiene cuando la punta realiza un barrido a través de la superficie de la muestra.



**Figura 2.** Interacción entre superficie-punta exploradora

El fundamento de la técnica consiste en medir el balance de fuerzas existentes entre los átomos de la superficie de la muestra y una fina punta o electrodo, en función de la separación relativa superficie-punta exploradora. La interacción punta-muestra, para cada distancia, se evalúa situando la punta en el extremo de un vástago flexible. Al desplazar la punta sobre la superficie de la muestra se produce una deflexión del vástago, que se mide, por métodos ópticos, mediante un haz láser que se refleja especularmente en la parte posterior del vástago e incide sobre un fotodetector dividido en cuatro cuadrantes. Midiendo la posición del haz reflejado en cada cuadrante se pueden determinar los desplazamientos de la punta en una determinada dirección.

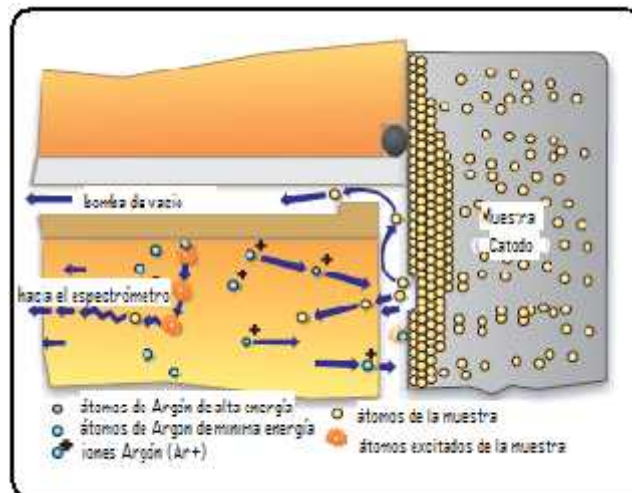
---

---

## Espectrometría de descarga luminiscente (EDL)

Mediante ésta técnica se determinó la composición elemental de los diferentes recubrimientos en función de su espesor (profundidad).

La muestra al interior del equipo se encuentra en un ambiente de Argón (Ar) a bajas presiones (entre  $6.5 \times 10^{-3}$  y  $1.3 \times 10^{-2}$  atm.). La técnica consiste entonces en aplicar a la muestra en estudio un potencial negativo entre -800 y -1200 Volts, dando lugar a que la muestra actúe como un cátodo, mientras que una pieza al interior del equipo se comporta como ánodo [3]. Asimismo como consecuencia del potencial aplicado se forma un campo eléctrico, el cual permite que los átomos de Argón se ionicen ( $\text{Ar}^+$ ) y entonces colisionen con moléculas de gas Argón dando lugar a la formación de un plasma conocido como “glow discharge” y a su vez a la formación de mas iones Argón.

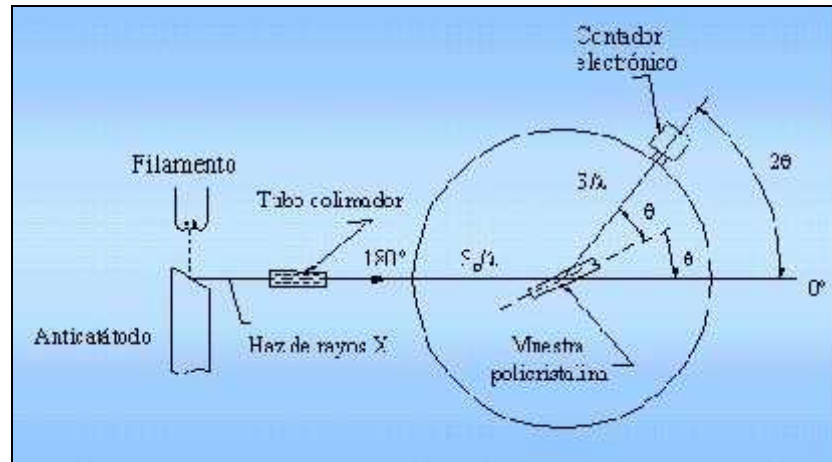


**Figura 3.** Esquema de la muestra al interior del equipo

Estos iones Argón son acelerados hasta la superficie de la muestra donde de manera uniforme desprenden material de la muestra. Éste material desprendido difunde al plasma donde se disocia en partículas atómicas las cuales son excitadas. Una vez que éstas partículas atómicas excitadas regresan a su nivel de mínima energía, emiten energía como luz de emisión, la longitud de onda y la intensidad de la luz de emisión son utilizadas entonces para identificar y cuantificar la composición de la muestra.

## Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica fue empleada para determinar la orientación cristalográfica de los recubrimientos. A su vez, la técnica se utilizó en la identificación de los compuestos que constituyen la película pasiva de los recubrimientos expuestos en cámara de niebla salina.



**Figura 4.** Disposición básica de la muestra y del equipo

La técnica se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con un fuente de rayos X. La estructura cristalina consiste en la repetición periódica de los átomos que forman un sólido en las tres direcciones del espacio. Sobre esta estructura cristalina, se pueden trazar planos paralelos infinitos, y cada uno de estos pasará por una serie de puntos, si se toma como referencia un plano, a una distancia específica de éste existirá otro plano, con una distancia "d" denominada "interplanar", de tal modo que en una estructura cristalina existirán infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de "d" [2]. Si un haz de rayos X incide por dos de estos planos, puede ocurrir que un frente de ondas en el primer plano se difracten en un ángulo  $\theta$ , y el frente de ondas en el segundo plano también difracten con un ángulo  $\theta$ , con esta nueva trayectoria que se describe, si los dos frentes no están en fase, ocurre una interferencia destructiva y se anulan uno al otro, pero si los dos frentes salen en fase, ocurre una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable.

---

---

Como cada familia de planos tiene una distancia “d”, estos planos pueden detectarse a diferentes ángulos y los resultados variaran según la estructura de lo que se este midiendo, por lo que es posible caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes picos detectados, que son las reflexiones de los planos de cada fase.

## ANEXO II. Arreglo experimental para realizar electrodepositos

Los electrodepositos estudiados se llevaron a cabo en una celda de placas paralelas, en donde los diferentes componentes fueron dispuestos como se ejemplifica en el siguiente esquema:



**Figura 5.** Arreglo experimental celda de placas paralelas

La celda de placas paralelas tiene como componentes principales, un ánodo de zinc y un cátodo que en este caso fue una placa de acero 1018, ambas piezas se encuentran sumergidas en una solución electrolítica. La composición de las diferentes soluciones electrolíticas utilizadas en la electrodeposición del zinc y sus aleaciones fueron descritas en el capítulo I.

Los recubrimientos se llevaron a cabo galvanostáticamente utilizando una fuente de poder Kikusui Pad-1, tipo Y2, y las densidades de corriente utilizadas variaron entre 2-2.5 A/dm<sup>2</sup> según el baño electrolítico



### ANEXO III. Síntesis de aditivos (baño alcalino de zinc)

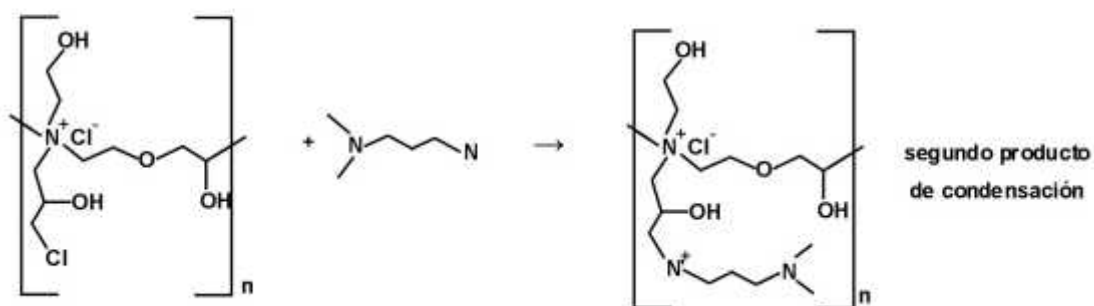
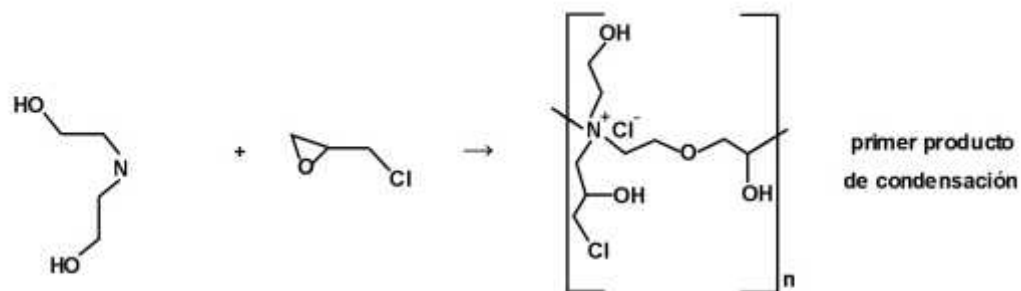
La composición del baño alcalino no cianurado, incluye dos poliaminas denominadas: Aditivo "A" (Poliamina alifática) y Aditivo "B" (Poliamina aromática) respectivamente, los cuales fueron sintetizados en el laboratorio de acuerdo a las patentes US 4,046,648 y US 3,411,966.

#### Aditivo "A" (Poliamina alifática)

La variante introducida en la síntesis de este aditivo fue únicamente uno de los precursores, en un caso se utilizó Dimetilaminopropilamina y en otro Trietilamina.

Síntesis 1:

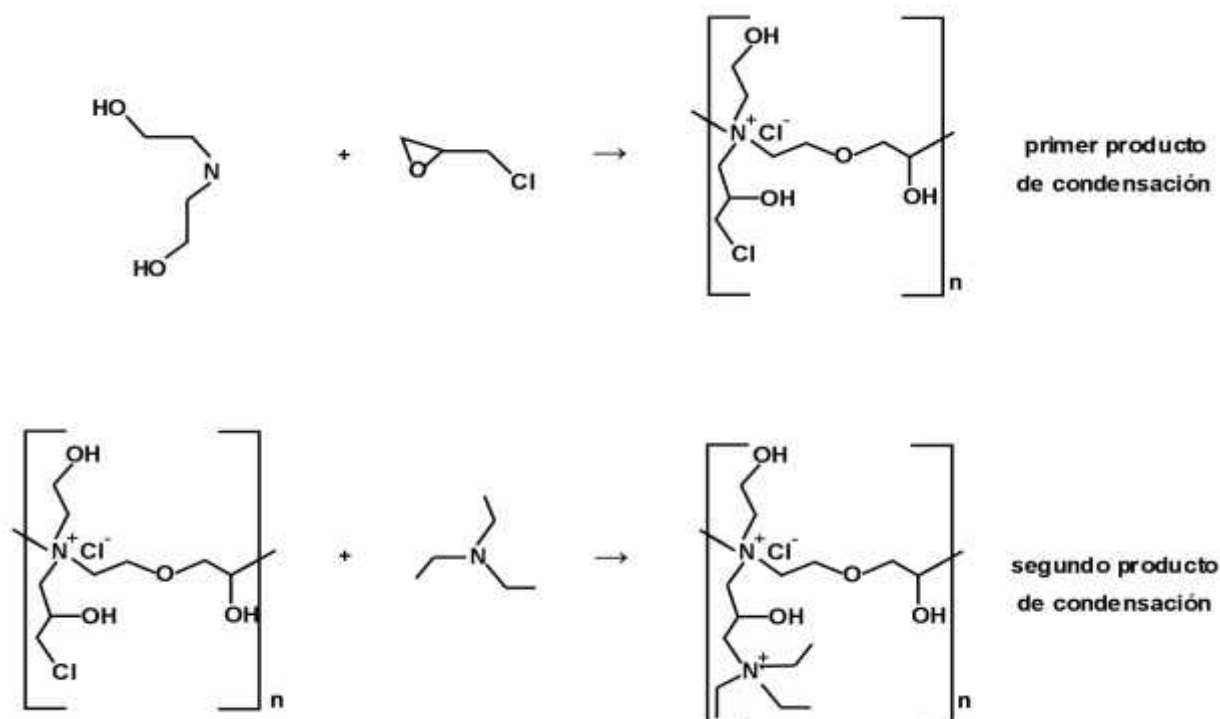
Reactivo	PM (g/mol)
Dietanolamina	105.14
Epiclorohidrina	92.52
Dimetilaminopropilamina	102.18



## Síntesis 2:

Reactivo	PM (g/mol)
Dietanolamina	105.14
Epiclorohidrina	92.52
Trietilamina	101.19

Las reacciones de polimerización reportadas [4] que se llevan a cabo para obtener este aditivo son:

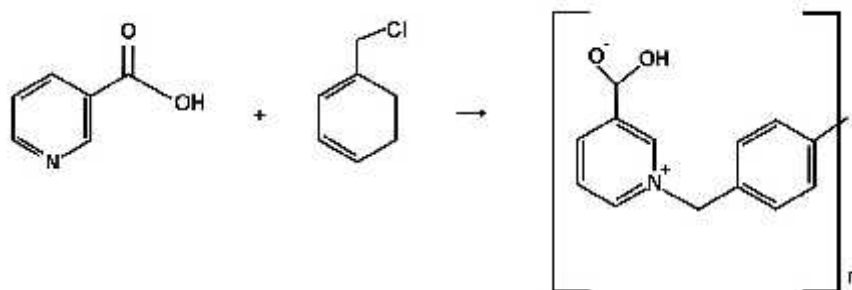


La síntesis de este aditivo se lleva a cabo en una secuencia de dos pasos: a) se obtiene un primer producto de condensación a partir de la reacción entre los compuestos Dietanolamina y Epiclorohidrina, b) se agrega la Dimetilaminopropilamina (o bien la Trietilamina, según sea el caso), para generar un segundo producto de condensación, que será la Poliamina alifática final utilizada como aditivo.

Aditivo "B" (Poliamina aromática)

En la síntesis de ésta poliamina fueron utilizados los siguientes compuestos:

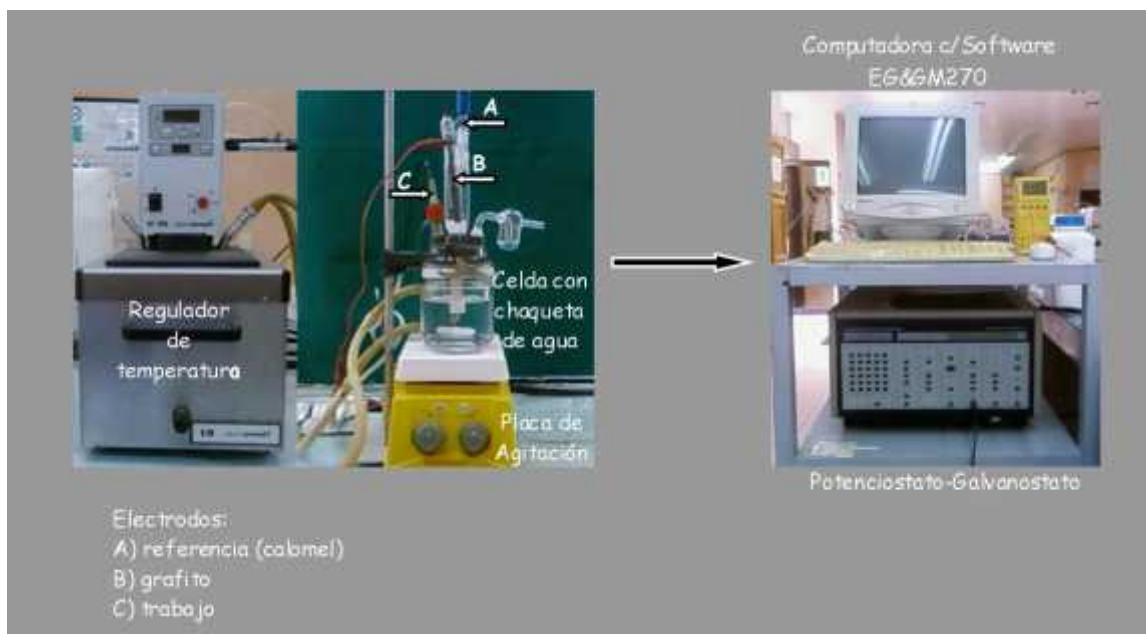
Reactivo	PM (g/mol)
Ácido Nicotínico	123.10
Cloruro de Bencilo	126.59



El producto de condensación obtenido a partir de la reacción de los compuestos Ácido Nicotínico y Cloruro de Bencilo, genera una Poliamina alifática [4], denominada 1-Bencil Piridina-3 Carboxilato, identificada como Aditivo "B"

## ANEXO IV. Arreglo experimental para el desarrollo de la técnica de Curvas de Polarización

La evaluación de los recubrimientos metálicos se realizó mediante curvas de polarización, utilizando un arreglo experimental ilustrado en la figura 6.



**Figura 6.** Celda de tres electrodos acoplada a un potencióstato-galvanostato

La celda electroquímica estuvo constituida por tres electrodos, de referencia (calomel saturado), contra electrodo de grafito y un electrodo de trabajo, que consistió de un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup> de los diferentes recubrimientos de zinc. Los tres electrodos fueron conectados a un potencióstato-galvanostato, equipo que a su vez estaba equipado con el software EG&M270, con ayuda del cual se realizaron las pruebas electroquímicas. La velocidad a la cual se realizaron las curvas de polarización potenciodinámicas fue de 0.166 mV seg<sup>-1</sup> (Norma ASTM G5-94).

La temperatura de la celda se mantuvo regulada a través de un regulador acoplado a la chaqueta de agua de la celda electroquímica y la agitación de la solución fue controlada mediante una placa de temperatura y agitación.

---

---

## ANEXO V. CÁMARA DE NIEBLA SALINA

La cámara de niebla salina es una prueba acelerada que permite predecir el comportamiento de diversos materiales, así como el grado de protección que recubrimientos metálicos o pinturas pueden proporcionar al sustrato base [5].

El objetivo primario de esta herramienta es proporcionar un método de evaluación estandarizado, que permite comparar el rendimiento de diversos materiales y recubrimientos sometidos a una misma condición de evaluación.



**Figura 7.** Cámara de niebla salina, Q-Fog

La Norma ASTM B-117 [6], establece las condiciones en las cuales la cámara salina debe ser operada, de forma que los resultados obtenidos mediante este tipo de ensayo puedan ser confiables. El medio establecido es una solución al 5% de Cloruro de sodio, que no debe contener más de 200 p.p.m. de sólidos totales y con un pH comprendido entre 6.5-7.2, la temperatura al interior de la cámara se encuentra también controlada.

---

---

## ANEXO VI. PRODUCTOS DE CORROSION IDENTIFICADOS (JCPDS)

Compuesto	JCPDS
ZnO	36-1451
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	07-0155
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72-1100
Na <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	86-0607
MnO	75-0625
alpha-MnO <sub>2</sub>	53-0633
épsilon-MnO <sub>2</sub>	12-0141
alpha-Mn <sub>0.98</sub> O <sub>2</sub>	81-1947
Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	39-1218
Zn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> (OH) <sub>10</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21-1477
CoCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	85-0446
CoO <sub>1.92</sub>	89-8398
alpha-Co(OH) <sub>2</sub>	74-1057

---

### NOTA:

El número de ficha de los compuestos corresponde al “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” y fue obtenido de la base de datos correspondiente al Difractómetro D8 Advance Bruker AXS.

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Egerton R.F. (2005) "Physical principles of electron microscopy: an Introduction to TEM, SEM and AEM", Ed. PH, PTR

[2] Settle A.F. (1997) "Handbook of Instrumental Techniques for analytical chemistry", PH, PTR

[3] [www.leco.com](http://www.leco.com) LECO Glow Discharge Spectroscopy

[4] Zuñiga I.V. "Desarrollo de un baño electrolítico alcalino no cianurado para obtener recubrimientos de zinc" (Tesis CIDETEQ, Electroquímica, 2003)

[5] Mc Master W.D., "A history of the salt spray test", Publication GMR-497, General Motors Corporation, 1965

[6] American Standard Test of Materials, ASTM B-117.

---

---

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mahmud Z.A., (2009) "Saber Cómo" INTI, Publicaciones 75:4
- [2] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2009.
- [3] Gomez de León F.C., (2004) "Manual Básico de corrosión para ingenieros" Universidad de Murcia
- [4] Schweitzer P.,(1998) "Fundamentals of Metallic Corrosion", CRC Press.
- [5] Lowenheim F.A., (1974) "Modern Electroplating" John Wiley & sons
- [6] Jalota S.J., (1987) "Electroplating of zinc Diecastings", Bath Press Ltd.
- [7] Maizquez Ortega J.A. (2000) "Corrosión Industrial"
- [8] Kavitha B., Santhosh P., Renukadevi M., (2006) Surf.Coat.Technol. 201:3438
- [9] Chandrasekar M.S., Shanmugasigamani S., Malathy P., (2009) J. Solid State Electrochem. 13:781
- [10] Geduld H., (1976) Metal Finish 74:27
- [11] Skimin C.W. Snyder D.L., (1979) Plat. Surf. Finish. 66:36
- [12] Juskenas R., Kalinichenko A., (2004) J. Solid. State Electrochem. 8:416
- [13] Ramanauskas R., Gudaviciute L., Juskenas R., (2008) Chemija 19:7
- [14] Park H., Szpunar A., (1998) Corr.Sci. 40:525
- [15] Yim. Y.B., Hwang S., Hwang S.K., (1995) J. Electrochem. Soc. 142:2604
- [16] Hosny A.Y., El-Rafei M.E., (1995) Met. Finish. 93:55
- [17] Bajat J.B., Stancovic S., (2009) J. Solid State Electrochem. 13:755
- [18] Guo R., Weinberger F., (1995) Corros. 51:356
- [19] Abayarathna D., Hale E.H., O Keefe T.J. (1991) Corr. Sci. 32:755
- [20] Ramanauskas R., Quintana P., (1997) Surf. Coat. Technol. 92:16
- [21] Sriveeraraghaven S., Krishnan R.M., Natarajan S.R., (1991) Met. Finish. 8:51
- [22] Zhang X.G. (1996) "Corrosion and Electrochemistry of zinc" Plum Press, N.Y.
- [23] Boshkov N., Petrov K., Kovacheva D., (2005) Electrochem. Acta 51:77
- [24] Li M.C., Jiang L.L., Zhang W.Q., (2007) J.Sol.Stat. Electrochem, 11:1319
- [25] Kirk W.W., Lawson H., (1995) Atmospheric Corrosion, ASTM Philadelphia
- [26] Boshkov N., (2003) Suf. Coat. Technol. 172:15
- [27] Lhodi Z.F., Mol J.M.C., Horestad A., (2007) Suf. Coat. Technol. 202:84



- 
- 
- [28] Boshkov N., Tsverkova N., Petrov P., (2008) Appl. Surf. Sci. 254:5618
- [29] Boshkov N., Petrov K., (2002) Surf. Coat. Technol. 157:171
- [30] Boshkov N., Petrov K., Vitkova S., (2001) Met. Finish. 99:956
- [31] Boshkov N., Petrov K., Vitkova S., (2002) Met. Finish. 100:98
- [32] Boshkov N., Petrov K., Vitkova S., (2005) Surf. Coat. Technol. 194:276
- [33] Boshkov N., Petrov K., Raichevski G., (2006) Surf. Coat. Technol. 200:595



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), con apoyo financiero de  
CONACYT a través de los proyectos ##### y ##### y  
bajo la dirección de  
Dr. Gabriel Trejo Córdoba**