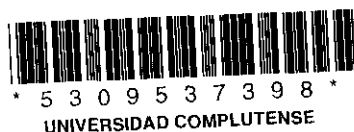


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**COMPORTAMIENTO EN LA ATMOSFERA DEL
RECUBRIMIENTO 55%Al-Zn SOBRE ACERO. COMPARACION
CON EL RECUBRIMIENTO GALVANIZADO**

TESIS DOCTORAL

ENRIQUE PALMA BELLIDO

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS**

Madrid 1995

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

**COMPORTAMIENTO EN LA ATMOSFERA DEL
RECUBRIMIENTO 55% Al-Zn SOBRE ACERO. COMPARACION
CON EL RECUBRIMIENTO GALVANIZADO**

TESIS DOCTORAL

ENRIQUE PALMA BELLIDO

Director

Dr. MANUEL MORCILLO LINARES

Profesor de Investigación del C.S.I.C.



CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Madrid 1995

Además de dedicar este trabajo a mi familia, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

- Al Dr. Manuel Morcillo Linares, director de esta tesis, por haber confiado en mí y por su inestimable apoyo a nivel científico y humano.
- A los amigos y compañeros que están y han estado en el Departamento y en el Centro, con los que tan buenos momentos puedo y he podido compartir.
- A D. J. Ochoa, Dr. J. Simancas, D. M.A. Castadot, D. M. Gutiérrez, D^{ña}. M.F. Luque y D. R. Osterman por el trabajo realizado en distintas etapas de esta investigación.
- Al Dr. J.A. González y al Dr. E. Otero por su ofrecimiento y valiosa aportación en alguna parte de este trabajo.
- A ENSIDESA, por la financiación económica del proyecto de investigación a partir del cual ha surgido esta tesis y en particular al Dr. B. Fernández, por su iniciativa para llevarlo a cabo.
- A la Confederación Hidrográfica del Tajo, a Gas y Electricidad S.A., al Dr. J. Damborenea y al Instituto para la Oceanografía, Pesca y Alimentación del Gobierno Vasco, a la Dra. E. Almeida del INETI y a D. M. Marrocos de CEPEL por las gestiones y facilidades dadas para la instalación de las estaciones de ensayo para la exposición atmosférica.
- A los distintos Departamentos del CENIM que han colaborado en algún momento en este trabajo: Metalurgia Física, Metalografía y Fotografía, Análisis Químico, Taller Mecánico, Servicios Generales y Delineación.

RESUMEN

Este trabajo está orientado a conocer el comportamiento que presenta en la atmósfera el recubrimiento 55%Al-Zn sobre chapa de acero fabricado en España por ENSIDESA (actualmente Corporación Siderúrgica Integral, C.S.I.) bajo el nombre comercial de Algafort (con licencia de BIEC International, Inc.), comparándolo con el comportamiento que ofrece el recubrimiento de zinc (galvanizado) sobre acero; ambos obtenidos en continuo por inmersión de la chapa de acero en un baño que contiene el recubrimiento fundido.

El recubrimiento 55%Al-Zn está sustituyendo progresivamente al recubrimiento galvanizado en muchas de las aplicaciones en las que actualmente se viene empleando este último.

La investigación se centra en la determinación del grado de corrosión que experimentan estos recubrimientos en diversas atmósferas españolas de diferente agresividad analizando, además, la posible protección adicional que podría aportar la aplicación de un tratamiento químico de pasivación sobre ambos recubrimientos.

Otro aspecto importante que también se ha considerado en este estudio ha sido el análisis del efecto galvánico en los dos sistemas recubrimiento-acero, analizando la capacidad que ambos recubrimientos tienen para conferir protección catódica al acero base en función del tipo de atmósfera.

Las atmósferas en las que se llevaron a cabo los ensayos fueron: Madrid (Ciudad Universitaria), El Pardo (Madrid), Avilés (Asturias), Alcudia (Mallorca) y Pedernales (Vizcaya). Con fines comparativos se realizaron asimismo ensayos en Cubatao (Brasil) y Sines (Portugal).

Paralelamente se ha realizado un seguimiento en el laboratorio del comportamiento anticorrosivo de estos recubrimientos, mediante ensayos de

corrosión acelerada en cámaras climáticas: ensayo en cámara de condensación permanente de humedad, ensayo de niebla salina y ensayo Prohesion.

No deja de extrañar la ausencia de estudios en la bibliografía en los que se aborde con la necesaria rigurosidad la capacidad del recubrimiento 55 % Al-Zn de suministrar protección catódica al acero base. Por ello, en este trabajo se ha dedicado un notable esfuerzo al análisis de la protección catódica que suministraban ambos recubrimientos, tanto mediante la observación de la evolución con el tiempo del estado de bordes cortados de las probetas y de rayaduras provocadas sobre su superficie, como mediante estudios de laboratorio en diferentes disoluciones, en los que se evaluó la influencia de distintas variables (electrolito, relación de superficies recubrimiento-acero, y distancia de separación entre ellos) en el comportamiento galvánico de los recubrimientos.

INDICE

1. INTRODUCCION	1
1.1. CORROSION ATMOSFERICA DE METALES	1
1.1.1. Acero	7
1.1.2. Zinc	14
1.1.3. Aluminio	18
1.2. PROTECCION DEL ACERO EN LA ATMOSFERA	25
1.2.1. Generalidades	25
1.2.2. Recubrimientos por conversi3n qu3mica	25
1.2.3. Recubrimientos met3licos	27
1.2.3.1. Recubrimiento de zinc (galvanizado) sobre acero	31
1.2.3.2. Recubrimiento 55% Al-Zn sobre acero	33
1.2.4. Protecci3n cat3dica	38
2. OBJETIVOS	44
3. PARTE EXPERIMENTAL	46
3.1. CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	46
3.1.1. Recubrimiento 55% Al-Zn	46
3.1.1.1. An3lisis de la composici3n del recubrimiento	46
3.1.1.2. Estudios por microscop3a electr3nica de barrido	47
3.1.2. Recubrimiento galvanizado	53

3.1.2.1. Estudios por microscopía electrónica de barrido	53
3.2. ENSAYOS DE EXPOSICION ATMOSFERICA	55
3.2.1. Preparación de muestras	55
3.2.2. Estaciones de ensayo de exposición atmosférica	55
3.2.2.1. Datos medioambientales de las estaciones de ensayo	59
3.2.2.2. Datos de corrosividad atmosférica de las estaciones de ensayo	63
3.2.3. Datos de corrosión de los recubrimientos	66
3.2.4. Protección catódica que suministran al acero los recubrimientos 55% Al-Zn y galvanizado	66
3.3. ENSAYOS ACELERADOS DE LABORATORIO EN CAMARAS CLIMATICAS	67
3.3.1. Ensayo en cámara de condensación de humedad	68
3.3.2. Ensayo de niebla salina	70
3.3.3. Ensayo Prohesion	72
3.4. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS	72
3.4.1. Potencial de corrosión	73
3.4.2. Resistencia de polarización	74
3.4.3. Impedancia	74
3.5. ESTUDIOS DE LABORATORIO SOBRE LA PROTECCION CATODICA QUE SUMINISTRAN AL ACERO LOS RECUBRIMIENTOS 55% Al-Zn Y GALVANIZADO	75
3.5.1. Sin separación entre ánodo y cátodo	77
3.5.2. Con separación entre ánodo y cátodo	78
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	82

4.1. ENSAYOS DE EXPOSICION ATMOSFERICA	82
4.1.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos	82
4.1.2. Datos de corrosión	82
4.1.3. Protección catódica	90
4.1.4. Aplicación de la técnica SEM/EDS al estudio del deterioro de los recubrimientos	95
4.2. ENSAYOS ACELERADOS DE LABORATORIO EN CAMARAS CLIMATICAS	101
4.2.1. Ensayo en cámara de condensación de humedad	101
4.2.1.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos	101
4.2.1.2. Datos de corrosión	101
4.2.1.3. Protección catódica	105
4.2.1.4. Aplicación de las técnicas SEM/EDS y XPS al estudio del deterioro de los recubrimientos	105
4.2.2. Ensayo de niebla salina	111
4.2.2.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos	111
4.2.2.2. Datos de corrosión	112
4.2.2.3. Protección catódica	112
4.2.2.4. Aplicación de la técnica SEM/EDS al estudio del deterioro de los recubrimientos	116
4.2.3. Ensayo Prohesion	121
4.2.3.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos	121
4.2.3.2. Datos de corrosión	121
4.2.3.3. Protección catódica	125
4.2.3.4. Aplicación de la técnica SEM/EDS al estudio del deterioro de los recubrimientos	126

4.3. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS	129
4.4. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION DE LOS RECUBRIMIENTOS ENSAYADOS	134
4.5. ESTUDIOS DE LABORATORIO SOBRE LA PROTECCION CATODICA QUE SUMINISTRAN AL ACERO LOS RECUBRIMIENTOS 55% Al-Zn Y GALVANIZADO	141
4.5.1. Sin separación entre ánodo y cátodo	141
4.5.2. Con separación entre ánodo y cátodo	148
5. DISCUSION	153
5.1. CORROSION DE LOS RECUBRIMIENTOS	153
5.1.1. Exposición atmosférica	153
5.1.2. Ensayos acelerados	166
5.1.3. Estudios electroquímicos	167
5.2. PROTECCION CATODICA	168
5.2.1. Exposición atmosférica	168
5.2.2. Ensayos acelerados	171
5.2.3. Estudios de laboratorio en disoluciones	172
6. CONCLUSIONES	185
7. PROBLEMATICA PENDIENTE	189
BIBLIOGRAFIA	191

1. INTRODUCCION

1.1. CORROSION ATMOSFERICA DE METALES⁽¹⁻³⁾

A temperatura ambiente y en una atmósfera seca la corrosión atmosférica de los metales progresa a una velocidad tan pequeña que puede ser despreciada a efectos prácticos; en cambio, tiene gran importancia sobre superficies húmedas, transcurriendo por un mecanismo electroquímico. El electrólito está formado por una película de humedad muy delgada o por una película acuosa, cuando el metal está mojado sensiblemente.

Una parte considerable de los daños que ocasiona la corrosión en estructuras y equipos en la atmósfera es debida a la condensación de humedad durante el enfriamiento periódico del aire. La formación de rocío depende de la humedad relativa del aire y del cambio de temperatura. Cuanto más seco está el ambiente, mayor debe ser el descenso de temperatura que motive la condensación de humedad; por el contrario, con una alta humedad relativa es suficiente una ligera reducción de temperatura para llevar a la atmósfera al estado de saturación. La fracción de tiempo en que la atmósfera presenta elevados niveles de humedad relativa es un buen indicador de su agresividad potencial. Por debajo de un cierto nivel de humedad relativa no es probable la corrosión, ya que no existe una película apreciable de electrólito sobre el metal. Por ello, la corrosión del hierro y otros metales normalmente es despreciable a humedades relativas por debajo del 60-80%. Aunque se supere este nivel, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante, la atmósfera debe estar, además, contaminada.

Aun en atmósferas no saturadas, en las que no es posible teóricamente la

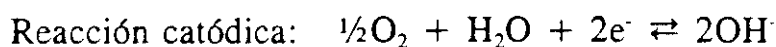
formación de rocío, puede producirse la condensación del vapor de agua existente en la atmósfera a causa de fenómenos de condensación capilar y condensación química. Favorecen la condensación capilar, las superficies rugosas, las superficies cubiertas por productos de corrosión de naturaleza porosa, y las superficies en las que se ha depositado polvo. La condensación química se debe a las propiedades higroscópicas de ciertas sustancias contaminantes depositadas sobre la superficie del metal y, a veces, de los propios productos de corrosión.

Aunque la magnitud de la corrosión metálica depende principalmente del tiempo durante el que la superficie aparece húmeda, en realidad queda fijada por una combinación de factores: lluvia, humedad relativa, temperatura, condiciones de exposición, contaminación atmosférica, composición del metal, propiedades del óxido formado, etc.

Entre los factores externos que afectan a la intensidad del fenómeno están: 1) la duración de la película de electrólito sobre la superficie del metal, 2) la composición química de la atmósfera (contaminación del aire con gases, vapores ácidos y aerosoles de agua de mar), 3) la temperatura ambiente.

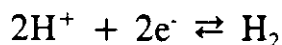
Mecanismos de corrosión atmosférica

Bajo la película de electrólito, la mayoría de los metales expuestos en la atmósfera se corroen por un proceso red-ox en el que la reacción catódica es la de reducción de oxígeno:



La mayoría de las soluciones acuosas en contacto con la atmósfera contienen oxígeno disuelto, que puede actuar como reactivo catódico. La solubilidad del oxígeno a saturación en agua pura a 25°C es muy pequeña, 10^{-3} mol/dm³, disminuyendo significativamente con el aumento de temperatura y ligeramente con la concentración de sales disueltas.

Únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos, adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno:



que tienen una elevada velocidad de difusión, por lo que la difusión del oxígeno atmosférico hacia la superficie metálica dejaría de ser el factor controlante del proceso de corrosión. A partir de un cierto nivel de acidez, es posible que el SO₂ de las atmósferas contaminadas se comporte como oxidante, siendo capaz de imprimir una fuerte aceleración al proceso catódico. Los cloruros marinos disueltos en la capa de humedad aumentan considerablemente la conductividad de la película de electrolito sobre el metal y tienden a destruir eventuales películas pasivantes.

Por lo tanto, la reducción de oxígeno es preponderante sobre la reducción de iones hidrógeno en soluciones neutras, lo que significa que la facilidad para que se produzca el transporte de oxígeno hacia la superficie metálica influirá decisivamente en el fenómeno de corrosión. Este proceso implica las siguientes etapas:

- a) Transferencia de oxígeno a través de la intercara atmósfera/disolución.
- b) Transporte a través de la disolución (por difusión y por convección natural y forzada) hacia la película de difusión.

c) Transporte a través de la solución estática de la intercara metal/solución (película de difusión) por difusión.

En relación con a), cuanto mayor es la superficie de la intercara (lo que puede producirse agitando la disolución) mayor es el transporte de oxígeno hacia la disolución. En el caso de b), el oxígeno será transportado a través de la disolución por convección natural (gradientes térmicos, evaporación en la superficie) o por convección forzada (agitación de la solución, movimiento del metal), aunque estos procesos son bastante rápidos en comparación con c), que es la etapa controlante de la velocidad del transporte.

De aquí se deduce que la densidad de corriente límite es el parámetro más significativo en un proceso de corrosión en el que el oxígeno sea el reactivo catódico, y que cualquier factor que aumente la densidad de corriente ocasionará un aumento de la velocidad de corrosión.

Para la reacción $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$, y teniendo una concentración de oxígeno disuelto de 10^{-3} mol/dm³, el coeficiente de difusión tiene un valor de 10^{-5} cm²/s y, en una solución estática, la película de difusión tendría un espesor de 0,05 cm, y una densidad de corriente de $80 \mu A/cm^2$. Sin embargo, en una solución muy agitada, el espesor de la película de difusión sería solamente 0,001 cm, y la densidad de corriente, $4 mA/cm^2$. Así pues, la velocidad de corrosión debida a la reducción de oxígeno puede variar desde 0,08 hasta $4 mA/cm^2$, dependiendo del grado de agitación de la disolución.

Otro factor importante a considerar es que, en soluciones neutras, los productos de corrosión sólidos son termodinámicamente estables y afectan a la velocidad de corrosión, bien pasivando el metal, o bien formando una barrera que impida el transporte de oxígeno hacia la superficie metálica. Por estos motivos las velocidades de corrosión en soluciones ácidas son generalmente

mucho más elevadas que en soluciones neutras.

Efecto de los principales contaminantes

El dióxido de azufre y el cloruro sódico son los más comunes y mejor conocidos agentes contaminantes corrosivos de la atmósfera.

El cloruro sódico se incorpora a la atmósfera desde el mar, siendo sus efectos muy acusados cerca de la orilla, donde el aire transporta grandes cantidades de sal y se produce una continua pulverización de agua. Los compuestos que contienen cloruro suelen ser higroscópicos y muy agresivos para algunos metales. Pueden también producirse en zonas industriales, por lo que una disminución de su concentración con la distancia al mar quedaría parcialmente enmascarada cuando se generan artificialmente en zonas del interior.

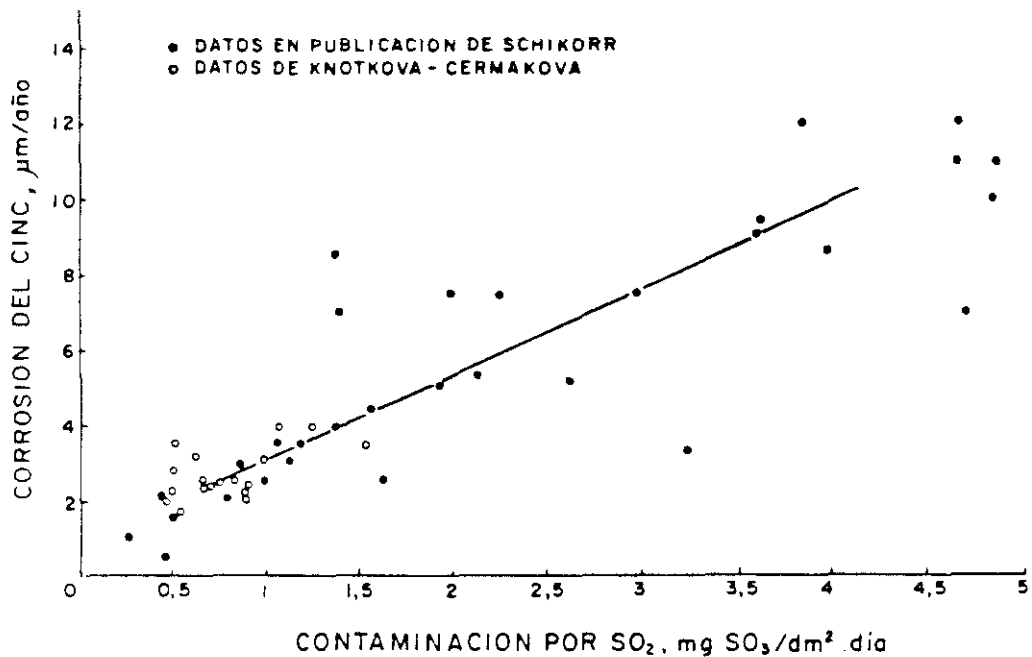
El dióxido de azufre deriva de dos fuentes: a) por la oxidación del sulfuro de hidrógeno producido naturalmente y b) al quemar combustibles que contienen azufre. En países industrializados predomina la segunda fuente, pero en una escala global solamente alrededor de una quinta parte de la contaminación total por azufre procede de la actividad humana.

Estas dos sustancias químicas favorecen la corrosión de las superficies metálicas humedecidas, ya que aumentan la conductividad de la película acuosa. Por ello, la corrosión atmosférica en puntos cercanos a la orilla del mar suele exceder considerablemente a lo previsible en el caso de atmósferas no contaminadas alejadas de la costa. Igualmente sucede con las zonas de emisión de dióxido de azufre, en cuyo entorno se aceleran los procesos corrosivos.

El depósito de los productos derivados de estos contaminantes sobre las

superficies metálicas acelera la corrosión, al dar lugar a productos de corrosión solubles en lugar de los poco solubles que se forman en agua pura.

Se han realizado numerosos estudios para cuantificar las relaciones entre la velocidad de corrosión y la concentración de dióxido de azufre en la atmósfera. En la figura 1 se presentan datos obtenidos para el caso del zinc^(4,5).



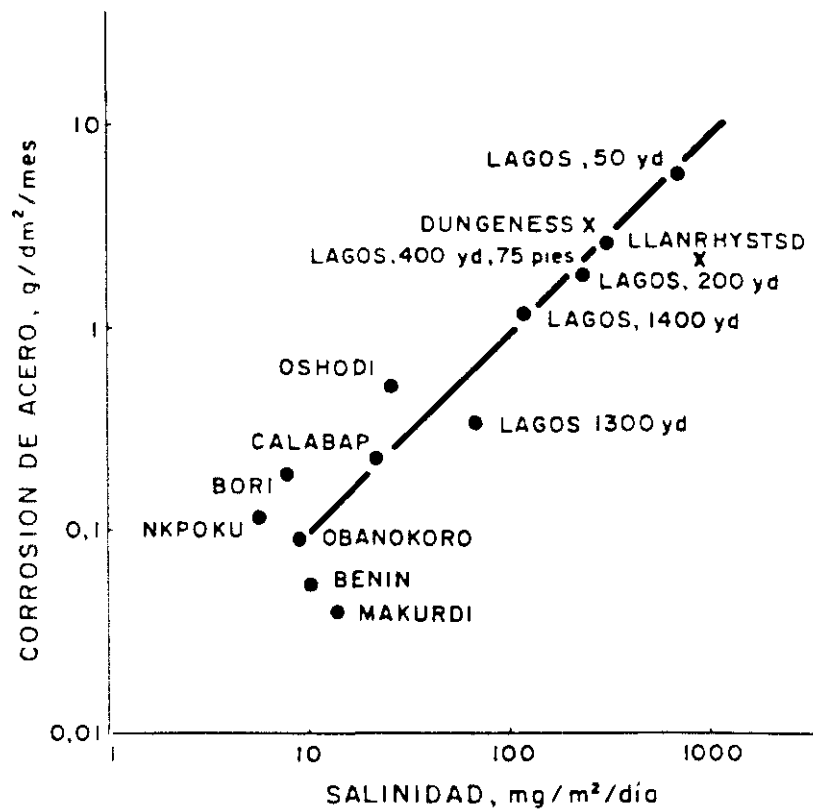
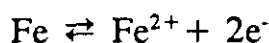


Figura 2. Variación de la corrosión del acero en función de la salinidad de la atmósfera⁽⁶⁾.

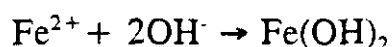
1.1.1. Acero

La magnitud de la corrosión del hierro y del acero desnudos (sin protección) depende de una serie de factores de entre los cuales los más importantes son la composición y condición superficial del metal, el medio corrosivo y las condiciones locales.

En aire puro a temperatura ambiente, sobre la superficie del acero dulce pulido se forma una fina película de óxido protectora⁽³⁾. Al contrario que las formadas sobre los aceros inoxidable, esta capa no es protectora en presencia de electrolitos, permitiendo que el acero base sufra un proceso de corrosión cuya reacción anódica sería:



En atmósferas o soluciones neutras o ligeramente alcalinas los iones OH^- formados en la reacción catódica de reducción del oxígeno reaccionarían con los iones Fe^{2+} para formar hidróxido ferroso:



Este se oxidaría posteriormente a hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, con el concurso del oxígeno atmosférico. El producto final es la conocida herrumbre marrón-rojiza $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que tiene distintas variedades, siendo las más comunes la forma $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita) y la $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita). En situaciones con acceso de oxígeno restringido pueden formarse Fe_3O_4 (magnetita) o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Las posibilidades de reacción termodinámica para la corrosión del acero pueden contemplarse en el diagrama potencial-pH para el sistema $\text{Fe-H}_2\text{O}^{(7)}$ (Figura 3). Como puede observarse, el metal no es estable en solución acuosa. En la región del FeOOH puede esperarse una protección más o menos efectiva mediante el recubrimiento pasivante de FeOOH . En la región llamada Fe^{2+} es probable que se produzca la corrosión del hierro, ya que en esta zona los solubles iones Fe^{2+} son estables.

Los iones ferrosos son los primeros productos de corrosión formados por disolución anódica. Posteriormente se convierten, mediante reacciones de precipitación y oxidación, en el oxi-hidróxido férrico insoluble FeOOH , que constituye, en la corrosión atmosférica del acero, el producto final estable termodinámicamente.

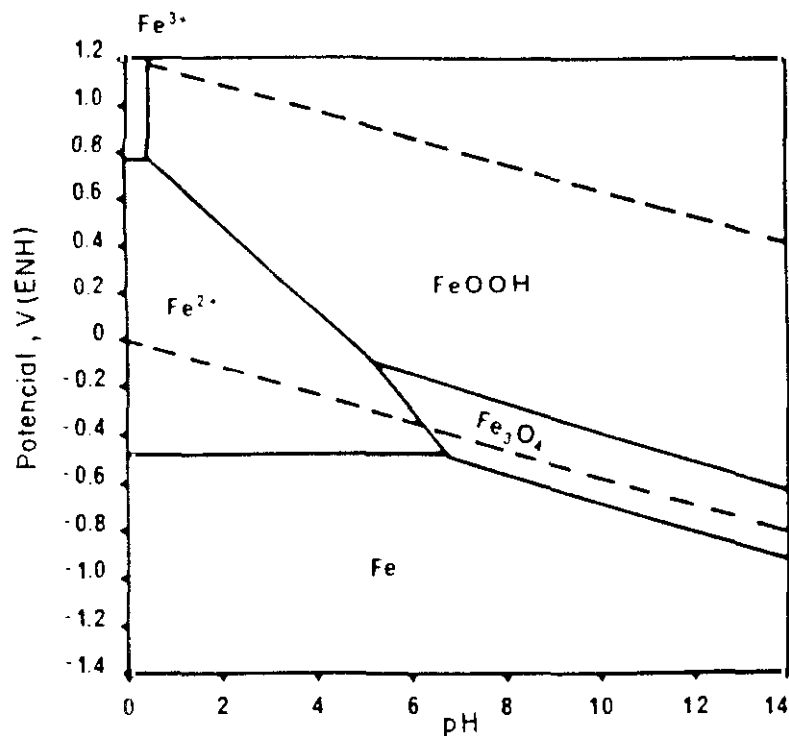


Figura 3. Diagrama potencial-pH para el hierro en agua a 25°C. $[Fe]=0,1M^{(8)}$.

Factores controlantes del proceso de corrosión

Son numerosos los factores que pueden afectar al grado de corrosión atmosférica del acero, aunque aquí se comenten únicamente algunos de ellos.

Humedad

La humedad puede llegar a la superficie del acero en estado líquido como consecuencia de procesos de precipitación, tales como lluvia, nieve o rocío. No obstante, el vapor de agua presente en el aire también puede, bajo ciertas condiciones, provocar la corrosión del acero a humedades relativas que se encuentren por debajo de la de saturación, como se ha comentado anteriormente.

Este hecho fue demostrado por Vernon⁽⁹⁾, quien afirmaba que la corrosión es mínima en aire puro para una humedad relativa inferior al 100% (Figura 4).

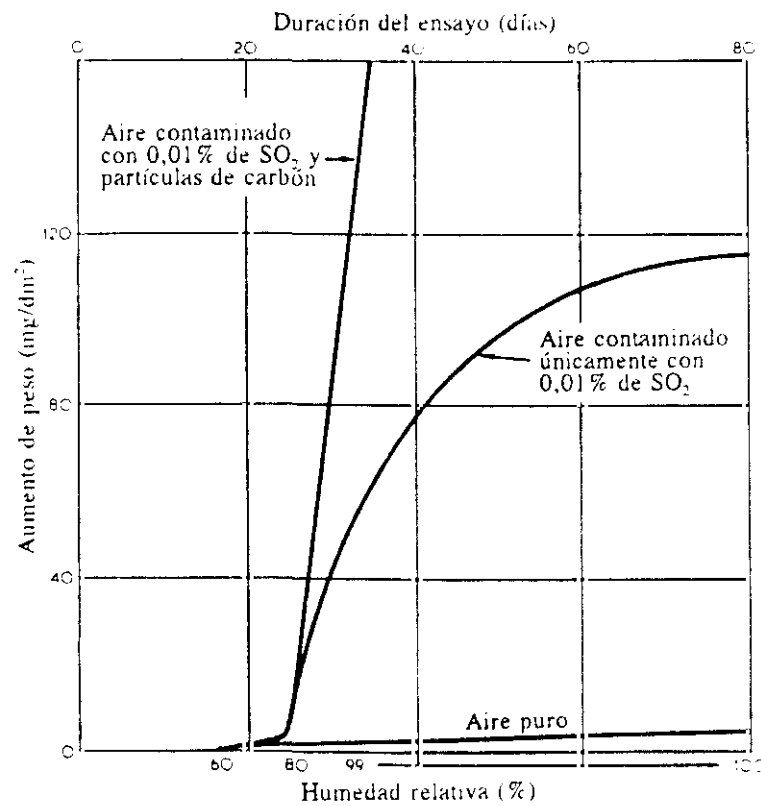


Figura 4. Efecto de la humedad relativa y de la contaminación atmosférica en la corrosión del acero⁽⁹⁾.

Sin embargo, en presencia de una bajísima concentración de impurezas, como por ejemplo dióxido de azufre, puede tener lugar una corrosión importante, sin que haya una precipitación visible de humedad, cuando la humedad relativa exceda un cierto valor crítico. Este valor depende en cierto modo de la naturaleza del contaminante atmosférico; en presencia de dióxido de azufre este valor crítico se encuentra en el intervalo 70-80%. Por debajo de la humedad crítica, la corrosión es despreciable, incluso en presencia de aire contaminado.

Temperatura

Aunque sería de esperar que la temperatura ambiente afectase a la

velocidad de corrosión, su efecto todavía no ha sido claramente definido a pesar de los esfuerzos de distintos investigadores^(10,11) por establecer una relación. Lo que si resulta evidente es que la temperatura influye en la humedad relativa y por tanto afecta indirectamente a la corrosión. Sin embargo, puede que las oscilaciones de temperatura sean más importantes en sí que la propia temperatura media, ya que aquellas influyen en la condensación y en la velocidad de secado de la humedad que se encuentra en contacto con el acero.

Condiciones de exposición

La orientación del acero afecta a la velocidad de corrosión en cuanto a la cantidad de humedad y de contaminantes que pueden llegar a su superficie. La cara expuesta al suelo de una chapa situada horizontalmente está protegida de la lluvia pero impide la acción de secado del sol y también, a veces, la acción del viento, con lo que el rocío tiende a permanecer en contacto con el acero durante períodos de tiempo más largos. Asimismo, las partículas sólidas nocivas y las sales solubles existentes entre los productos de corrosión puede que no sean lavadas tan eficazmente por la acción de la lluvia. En consecuencia, la cara expuesta al suelo se corroe más rápidamente que la cara expuesta al cielo. Estas mismas consideraciones son aplicables para una chapa de acero expuesta en posición oblicua. Para una chapa situada verticalmente la corrosión relativa de las caras opuestas dependería de la dirección de los vientos predominantes.

En relación con estas consideraciones, resultados de ensayos llevados a cabo en Derby⁽¹²⁾ demostraron que las muestras que fueron expuestas con una inclinación de 45° se corroían entre un 10-20% más que aquellas que se situaron verticalmente y, además, se encontró que un 54% de la pérdida de peso se producía en la cara expuesta al suelo. En otros ensayos realizados en Estados

Unidos⁽¹³⁾ con muestras expuestas a 30° de la horizontal, el 62% de la corrosión se producía en la cara inferior.

También se ha estudiado la influencia del abrigo y de la orientación del acero sobre su velocidad de corrosión en ensayos realizados a 228m de la orilla del mar en Kure Beach (Carolina del Norte). En muestras expuestas durante 4 años las velocidades de corrosión variaban por un factor de cinco según la orientación y el grado de abrigo. Generalmente las muestras orientadas hacia el este, con una inclinación de 30° con respecto a la horizontal, experimentaban la mayor corrosión, y las orientadas al oeste experimentaban la menor.

Contaminación

Las impurezas existentes en el aire son determinantes en el alcance de la corrosión atmosférica, siempre y cuando exista humedad. En ausencia de contaminación, la corrosión no suele ser alarmante incluso cuando la humedad relativa del aire es elevada. La impureza más importante que puede existir en atmósferas industriales es el dióxido de azufre, aunque los cloruros y las sales de amonio pueden también tener alguna contribución⁽¹⁴⁾. Generalmente, es cerca de la costa donde los cloruros tienen su actuación más relevante. En presencia de cloruros, la corrosión puede progresar a humedades relativas tan bajas como del 40%⁽¹⁵⁾.

En relación con su efecto en la corrosión del acero, la cantidad real de dióxido de azufre en contacto con la superficie metálica es más importante que su concentración en el aire⁽¹⁶⁾. Este hecho ha sido demostrado por varios investigadores, evidenciando sobre el particular la importancia de la velocidad del flujo atmosférico. Estos investigadores observaron un aumento de la corrosión del acero al aumentar la velocidad del flujo atmosférico para una

concentración constante en volumen de dióxido de azufre en la atmósfera⁽¹⁷⁾.

En presencia de dióxido de azufre y humedad, la oxidación del acero se explica mediante un ciclo regenerador de ácido, sugerido por Vernon⁽¹⁸⁾ y considerado en detalle por Schikorr⁽¹⁹⁻²¹⁾ y otros. Según este mecanismo, el SO₂ adsorbido, la humedad y el oxígeno generan H₂SO₄ que ataca al hierro, produciéndose FeSO₄ que se oxida a férrico con la hidrólisis correspondiente, que da lugar a la formación de óxido (principalmente FeOOH o Fe₂O₃·H₂O) y a la regeneración de H₂SO₄, que vuelve a atacar al hierro. En teoría podría pensarse que una pequeña cantidad de SO₂ adsorbido fuera capaz de promover infinitos ciclos de ataque, pero en la realidad la hidrólisis no es completa y parte del ion SO₄²⁻ se pierde en cada ciclo como sulfato básico escasamente soluble, con lo que el SO₂ adsorbido se agota después de un cierto número de ciclos.

Evans^(22,23) apuntó las reacciones que pueden tener lugar según la hipótesis del ciclo regenerador de ácido. Estas reacciones podrían verificarse al inicio de la exposición al aire; sin embargo, una vez se han formado sulfato ferroso y óxido, las condiciones serían favorables para que se llevase a cabo otro tipo de ciclo, el ciclo electroquímico⁽²⁴⁾, que se desarrollaría más rápidamente que el anterior.

El proceso electroquímico implicaría la ganancia de una molécula de herrumbre debido al consumo de un átomo de hierro. Como el ion SO₄²⁻ no se consume en las reacciones involucradas, aparecería como molécula de FeSO₄ que produciría una oxidación infinita, pero, como se ha comentado anteriormente, el ion SO₄²⁻ se elimina gradualmente del sistema como sal básica y, a menos que se formase más cantidad de FeSO₄ a partir del SO₂ presente en el aire, el ciclo quedaría concluido.

1.1.2. Zinc

Este metal tiene una excelente resistencia a la corrosión en ambientes naturales, lo que le proporciona muchas y variadas aplicaciones. De hecho, casi la mitad de la producción mundial de zinc⁽³⁾ se emplea en forma de recubrimientos para prevenir la corrosión de estructuras de acero expuestas en la atmósfera y en agua.

La corrosión atmosférica del zinc viene determinada principalmente por el tiempo de humectación y por la presencia de impurezas en el aire tales como dióxido de carbono, óxidos de azufre y cloruros.

Las posibilidades termodinámicas de reacción entre el zinc y la atmósfera con sus distintos componentes pueden estudiarse mediante el diagrama potencial-pH⁽⁷⁾ (Figura 5), en el que se muestran las regiones de estabilidad de distintas especies de zinc en el sistema Zn-CO₂-H₂O a 25°C.

El diagrama es válido para un contenido total de 10⁻⁵ moles por litro de H₂CO₃ en la capa de humedad; esto es, una solución en equilibrio con el contenido de CO₂ (alrededor del 0,03%) existente en atmósferas al aire libre. Como puede observarse en el diagrama, hay una región de estabilidad para el ZnCO₃ en el intervalo de pH 6-7.

Los productos de corrosión del zinc encontrados después de la exposición atmosférica⁽⁷⁾ están de acuerdo, en gran parte, con la termodinámica descrita; se han encontrado óxido de zinc (ZnO), hidróxido de zinc (ϵ -Zn(OH)₂, β -Zn(OH)₂), carbonatos básicos de zinc (ZnOH(CO₃)_{0,5}, Zn(OH)_{1,2}(CO₃)_{0,4}, Zn(OH)_{1,5}(CO₃)_{0,25}), y carbonato de zinc.

Según Anderson⁽²⁵⁾, la corrosión atmosférica del zinc depende de la frecuencia de la lluvia y el rocío, de la acidez de los condensados sobre la

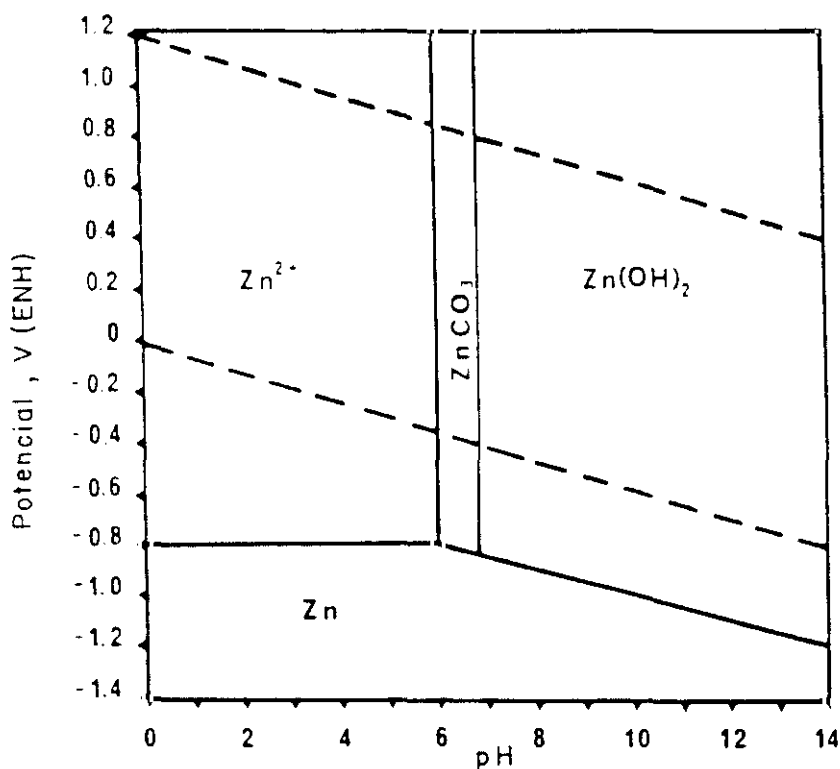


Figura 5. Diagrama potencial-pH, Zn-CO₂-H₂O; 25°C, [Zn]=0,1M, [H₂CO₃]=10⁻⁵M⁽⁶⁾.

superficie metálica y de la velocidad de secado. En una atmósfera no contaminada, el contacto entre la superficie de zinc y la humedad condensada en forma de lluvia, niebla o rocío, determina la disolución del metal con formación de hidróxido de zinc y desprendimiento de hidrógeno. Se produce un aumento de pH que llega a valores cercanos a 8,5, en los que la corrosión del zinc es muy baja.

La película de hidróxido de zinc reacciona con el dióxido de carbono presente en la atmósfera y forma una película insoluble y protectora de carbonato básico de zinc. En atmósferas puras, en zonas rurales y en algunas áreas marinas, la película de productos de corrosión básicos, parcialmente protectora, es relativamente estable y tiende a inhibir la continuación del proceso de corrosión protegiendo al zinc del contacto directo con la humedad

condensada. El tiempo requerido para la formación de una película de productos de corrosión disminuye a medida que aumenta la humedad relativa. Este tiempo varía desde 98 días en atmósferas relativamente secas, a 14 días en aire con 33% de humedad relativa y 1 a 6 días en aire con 75% de humedad relativa⁽²⁶⁾.

Sin embargo, en una atmósfera contaminada por SO_2 u otros componentes ácidos la humedad condensada sobre la superficie del zinc puede tener un alto grado de acidez (se han observado valores de pH hasta de 3). Esta acidez del agua en contacto con el zinc conduce a la disolución del metal, pero al progresar la reacción, el pH del agua aumenta hasta que el ácido es consumido. Este proceso continúa hasta que precipita una sal básica, generalmente el carbonato, aunque a veces lo hace el sulfato o la sal respectiva. Nuevas condensaciones ácidas provocarían la disolución de estas películas protectoras y la corrosión del metal base. Este mecanismo cíclico, que implica una destrucción y reconstrucción consecutiva de la película protectora, hace que la exposición atmosférica tenga una cinética que se aproxima a una corrosión lineal.

En diferentes estudios llevados a cabo por Hudson y Stanners⁽²⁷⁾ en distintas localidades para determinar el efecto de la contaminación atmosférica en la corrosión del zinc y del acero, se encontraba claramente que la contaminación industrial afectaba negativamente a la velocidad de corrosión metálica.

En zonas próximas a la orilla del mar las velocidades de corrosión pueden aumentar debido a la pulverización del agua conteniendo cloruros solubles; de cualquier manera, las velocidades de corrosión son inferiores a aquellas obtenidas en atmósferas industriales altamente contaminadas. Los productos de corrosión blancos que a veces se encuentran bajo estas condiciones consisten

fundamentalmente en cloruros básicos de zinc (Zn_2OCl_2 , etc.)⁽²⁸⁾.

Anderson⁽²⁹⁾, en un estudio realizado por la ASTM de 20 años de duración, cita velocidades de corrosión medias obtenidas en distintos tipos de atmósfera (Tabla 1).

Tabla 1. Velocidades de corrosión atmosférica del zinc^(a).

Atmósfera	Corrosión ($\mu\text{m/año}$)
Industrial	6,4
Costera	1,5
Rural	1,1
Arida	0,18

Estos resultados demuestran claramente la influencia de la humedad en la velocidad de corrosión del zinc, que resulta ser seis veces mayor en zonas rurales que en zonas áridas. Asimismo queda confirmado el considerable mayor desgaste que este material experimenta en zonas industriales, lo que corrobora que el factor controlante de la corrosión atmosférica del zinc es el grado de contaminación por dióxido de azufre.

Oxido blanco

Es frecuente la aparición de manchas blancas sobre la superficie del zinc expuesto a la intemperie debido a la condensación de humedad. Este fenómeno es debido al proceso de aireación diferencial que se produce entre los bordes y centro de las gotas de rocío. Así, tiene lugar la formación de un óxido de zinc poroso que se edifica sobre la superficie metálica y que captura rápidamente el dióxido de carbono del aire para formar un carbonato básico de zinc, conocido también como óxido blanco.

Este tipo de corrosión puede prevenirse almacenando el metal en un lugar seco y aireado hasta que se haya formado sobre él una capa protectora. Se suelen emplear también otros métodos preventivos: tratamientos con cromatos (protección temporal), sustancias grasas, tales como aceites y lanolinas (protección durante períodos más largos), etc.

1.1.3. Aluminio

El aluminio y sus aleaciones tienen multitud de aplicaciones en ingeniería ya que presenta un balance muy favorable de prestaciones: ligereza y resistencia mecánica, elevada resistencia a la corrosión, conductividad térmica y eléctrica, reflectividad a la luz y al calor, y cualidades higiénicas y no tóxicas. La variedad de formas en las que está disponible también acrecienta su gran utilidad.

Como puede observarse en el diagrama potencial-pH⁽⁸⁾ (Figura 6), el aluminio es estable termodinámicamente sólo a potenciales bajos.

El aluminio puede emplearse en contacto con el agua debido a su propiedad de desarrollar un recubrimiento protector de alúmina. Para una actividad 0,1M de Al^{3+} , el intervalo de estabilidad del recubrimiento de óxido se extiende hasta alcanzar un pH de 2,5.

El potencial de corrosión del aluminio, medido frente a un electrodo de hidrógeno a 25°C, tiene un valor de -1,66v⁽³⁰⁾; este valor indica que el aluminio posee una gran cantidad de energía libre que le permitiría experimentar una reacción de corrosión siempre que las condiciones fuesen favorables. Así pues, se esperaría que el aluminio fuera un metal activo que se corroería rápidamente.

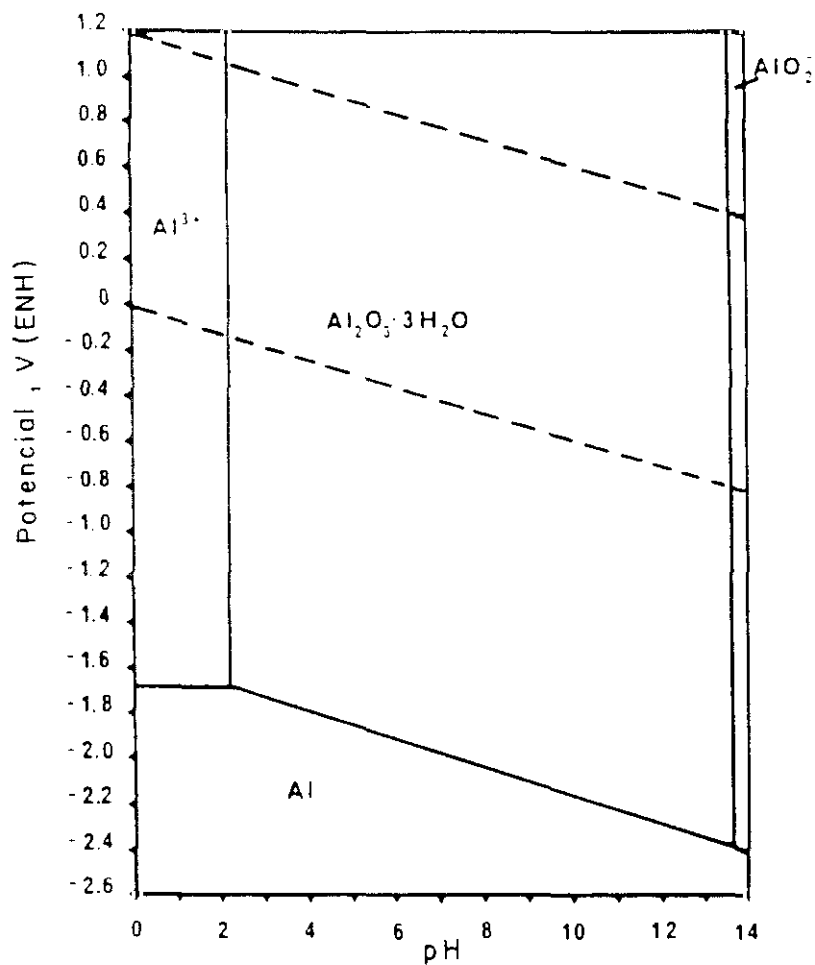


Figura 6. Diagrama potencial-pH para el aluminio en agua a 25°C. $[Al]=0,1M^{(6)}$

Sin embargo, en la práctica, el aluminio tiene una alta resistencia a la corrosión en muchos ambientes debido a la presencia de una película superficial protectora que se forma rápidamente cuando una superficie limpia se expone al aire o al agua. Esta película lo convierte en un metal pasivado, al formarse una pantalla o barrera entre el metal y el medio, aislándolo del medio corrosivo. Si la película protectora no pudiera formarse, la velocidad de corrosión sería muy elevada.

Por lo tanto, la química que determina la solubilidad de la película de óxido, determina a su vez los ambientes en los que el aluminio se corroe

uniforme y rápidamente, y aquellos en los que es resistente.

En algunas atmósferas en las que la película superficial es insoluble, puede presentarse corrosión localizada en forma de picaduras. En estos lugares tiene lugar la aparición de pilas electroquímicas de acción local como consecuencia de la existencia de diferencias metalúrgicas en la superficie. Así pues, la corrosión del aluminio está controlada, en primer lugar, por la química del medio (corrosión uniforme) y, en segundo lugar, por la metalurgia superficial del metal (corrosión localizada).

La película superficial

Cuando una superficie de aluminio recién obtenida es expuesta al aire, se oxida rápidamente para dar lugar a una película protectora compacta y adherente de óxido de aluminio, que es resistente a la oxidación. El espesor de la película de óxido es muy pequeño, alrededor de 25Å. Se cree que la película esencialmente está compuesta por óxido de aluminio amorfo (Al_2O_3).

Se ha medido el crecimiento de la película de óxido para distintas aleaciones de aluminio expuestas en la atmósfera a varias humedades relativas a temperatura ambiente. Después de 5 años con un 52% de humedad relativa, se encontró que el espesor de la película en varias aleaciones era alrededor de 70Å. A un 100% de humedad relativa el espesor era 30 veces mayor.

El grado de crecimiento de la película de óxido superficial en el aire aumenta con la temperatura. Por debajo de 200°C, se ha encontrado que crece hasta un espesor de algunos cientos de Å. Por encima de 300 hasta 400°C aumenta la velocidad de crecimiento. En el intervalo 400-600°C el espesor límite es alrededor de 400Å. Por encima de unos 400°C se produce cristalización de la película (como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La formación de la película de alúmina sobre el aluminio se efectúa por la migración de los iones Al^{3+} desde el metal hacia la película, para reaccionar con el oxígeno del aire o del medio ambiente. Según Vargel⁽³¹⁾, el espesor de la película de alúmina varía entre 40 y 100 Å según las condiciones de su formación. Está compuesta a su vez por dos capas (Figura 7):

- La capa barrera en contacto directo con el metal. Es muy compacta y su espesor, que no supera los 20-25Å, depende de la temperatura a la que se ha formado. Aparece como resultado de la reacción directa del aluminio con el oxígeno.

- La capa más exterior, que se forma por reacción de la anterior con el medio ambiente, particularmente con la humedad del aire. Está constituida por bohemita o bayerita, cuyo espesor, estructura y propiedades dependen de las condiciones en las que se ha desarrollado: temperatura de contacto, naturaleza, temperatura del medio.

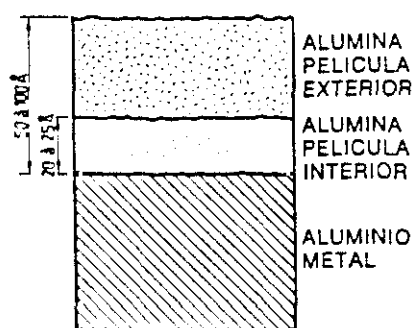


Figura 7. Película de óxido natural sobre el aluminio⁽³¹⁾.

Hay varias formas de óxido natural de aluminio: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bohemita) y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita). En medio acuoso, hasta 70°C , se forma la bayerita, y de 70 a 300°C , la bohemita.

La alúmina cambia de estructura a 400°C . Por debajo de esta temperatura, es alúmina amorfa, y a temperaturas superiores, alúmina δ , en la

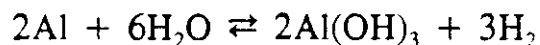
que la velocidad de difusión de los iones Al^{3+} es mucho más lenta. Por esta razón, la elevación de la temperatura no afecta al espesor final de la película de óxido.

Aunque los elementos de adición de las aleaciones y las impurezas del metal participen en la composición y en la estructura de la película de óxido, no se encuentran, sin embargo, en las mismas proporciones que en el metal. Ciertos elementos de aleación, como el magnesio, refuerzan las propiedades protectoras de la capa de óxido que, en las aleaciones que contienen un porcentaje de magnesio igual o superior al 3%, está formada por una mezcla de alúmina y magnesita.

Otros elementos, tales como el cobre, el hierro, etc., al aumentar la conductividad electrónica de la película, facilitan las reacciones con el medio ambiente y disminuyen, por ello, la resistencia del metal a la corrosión.

Corrosión en ambientes naturales

La reacción de corrosión usual es la combinación del metal con el agua para formar hidróxido de aluminio e hidrógeno:



El hidróxido de aluminio tiene una solubilidad muy baja en agua, precipitando inmediatamente. Al formarse, es gelatinoso, pero con el tiempo se vuelve arenoso debido a su transformación en bayerita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Conviene resaltar que la composición del hidróxido y de la bayerita es la misma, lo que significa que el proceso de envejecimiento supone un cambio físico más que un cambio químico.

La forma más común de corrosión del aluminio en la atmósfera es la corrosión localizada por picaduras, cuyos diámetros y profundidades varían en función de factores propios del metal, del medio y de las condiciones de utilización.

El aluminio es sensible a la corrosión por picaduras en medios cuyos pH están próximos a la neutralidad (aguas superficiales, agua de mar, humedad del aire). Las picaduras están siempre recubiertas de alúmina blanca gelatinosa $\text{Al}(\text{OH})_3$, que es muy voluminosa, ocupando un volumen mayor que el de la cavidad subyacente.

La corrosión del aluminio y sus aleaciones por picaduras se desarrolla en lugares en los que la película de óxido natural presenta ciertos defectos: adelgazamientos, roturas, vacíos, concentración muy localizada de impurezas o de elementos de adición. Estas zonas son anódicas con relación a la superficie que las rodea. En un electrolito conductor, agua, humedad, etc., las pilas que se forman funcionan según el esquema que se indica en la figura 8.

El aluminio presenta una buena resistencia en atmósferas contaminadas por azufre, en las que la mayoría de los demás materiales son especialmente sensibles a la corrosión⁽⁷⁾.

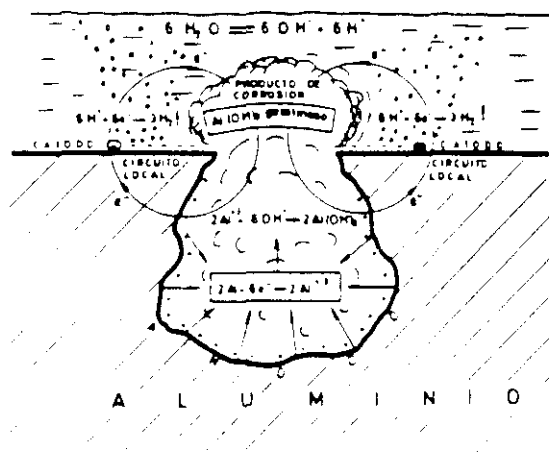


Figura 8. Corrosión del aluminio por picaduras⁽³²⁾.

La baja velocidad de penetración y las picaduras superficiales apenas afectan a las propiedades mecánicas de las estructuras de aluminio, excepto en atmósferas excesivamente contaminadas. El aspecto brillante del metal desaparecería gradualmente debido a la formación de una pátina gris de productos de corrosión. Si el contenido de hollín en la atmósfera fuese elevado, éste sería adsorbido por los productos de corrosión, confiriendo a la pátina un color oscuro. El aspecto brillante de la superficie metálica puede conservarse mediante el anodizado; esto es, por oxidación anódica, la cual fortalece el recubrimiento de óxido y mejora sus propiedades protectoras.

En zonas protegidas de la lluvia, el polvo y otros contaminantes pueden quedar retenidos y acelerar el proceso corrosivo, impidiendo la formación del recubrimiento de óxido protector. Es conveniente que estas zonas sean lavadas con regularidad para eliminar estos posibles productos de corrosión.

A pesar de que el recubrimiento de óxido es más permeable a los iones en presencia de cloruros, los materiales de aluminio también resultan de gran utilidad en atmósferas marinas.

1.2. PROTECCION DEL ACERO EN LA ATMOSFERA

1.2.1. Generalidades

El conocimiento de los principios físicos y químicos de la corrosión atmosférica de los metales es de vital importancia a la hora de aplicar métodos de protección que sean realmente efectivos.

Los diferentes métodos de protección del acero frente a la corrosión atmosférica pueden clasificarse en base a sus mecanismos de actuación. Así, la protección puede lograrse tanto cambiando el estado del metal (especialmente su superficie) como variando el medio atmosférico en contacto con el metal, o estableciendo una barrera entre el metal y el medio (recubrimientos).

En esta introducción se van a comentar brevemente tres métodos de protección de amplia utilización, a los que hace referencia el estudio objeto de esta Tesis Doctoral: recubrimientos por conversión química, recubrimientos metálicos y protección catódica.

1.2.2. Recubrimientos por conversión química

Muchos metales tienen una tendencia natural a formar películas de óxidos relativamente estables sobre su superficie. Estas películas pueden ser protectoras en ciertas condiciones que dependen de la pasividad o capacidad del metal para adsorber químicamente inhibidores de la corrosión apropiados, los cuales reducen la velocidad de corrosión ocasionada por el medio agresivo. Estos inhibidores pueden ser el propio oxígeno, óxidos metálicos, los mismos productos de corrosión, adsorbentes orgánicos, etc. La pasivación, por tanto,

supone la estabilización de las sustancias adsorbidas y el mantenimiento de una película protectora durante un tiempo determinado, lo que permite que el metal quede protegido contra la corrosión en medios suaves o relativamente específicos⁽³³⁾.

La pasivación tiene varios campos de aplicación importantes:

- 1) Estabilizar las películas de óxidos existentes frente a una oxidación atmosférica posterior.
- 2) Minimizar el empañamiento de la superficie metálica en atmósferas industriales o donde el aspecto sea importante; por ejemplo, objetos de hojalata, utensilios de cobre.
- 3) Impedir el efecto producido por la condensación de humedad sobre la superficie metálica durante el almacenamiento y transporte de estos materiales.
- 4) Mejorar la adhesión de los recubrimientos de pintura y lacas que se apliquen posteriormente, al suministrar una unión entrecruzada de óxidos; por ejemplo, recubrimientos galvanizados, hojalata para envases, etc.

Los recubrimientos por conversión química dependen de la adsorción de un óxido metálico protector por la película de óxido existente en el metal base, aunque en algunos casos puede no ser de metales.

Estos pretratamientos químicos tienen como principal objetivo aumentar la resistencia del sistema a la humedad y a los ambientes corrosivos.

Esencialmente hay tres grandes tipos de pretratamientos químicos que se emplean para los tipos de recubrimientos estudiados en este trabajo de investigación: fosfatados, cromatados y tratamientos con óxidos complejos⁽³⁴⁾.

Los tratamientos de fosfatado, por lo general fosfato de zinc, producen

un depósito adherente y relativamente grueso, duro, denso y cristalino, formado por una mezcla de fosfatos de zinc hidratados.

Los pretratamientos con cromatos y óxidos complejos producen recubrimientos muy delgados y amorfos que contienen una mezcla de compuestos de cromo, en el caso del cromatado, y de óxidos de cobalto, zinc y níquel, en el caso del tratamiento con óxidos complejos.

1.2.3. Recubrimientos metálicos

La gran variedad de técnicas que existen para obtener estos recubrimientos permite que pueda elegirse el proceso apropiado para diferentes metales, dependiendo del número y tamaño de productos y de las propiedades estéticas y funcionales requeridas.

Los métodos de obtención de los recubrimientos metálicos pueden resumirse en⁽³³⁾: electrodeposición, depósito químico, inmersión en caliente, metalización por proyección, chapeado, electroforesis, depósito en vacío, descomposición gaseosa, reducción de óxidos, cementación.

Las propiedades del recubrimiento obtenido dependerán tanto del metal que se utilice como de la técnica empleada para aplicarlo⁽³⁵⁾. En particular, los métodos que implican altas temperaturas presentan propiedades muy diferentes debido a procesos de difusión recíproca en la interfase acero-recubrimiento. Los recubrimientos obtenidos por metalización siempre contienen poros, ya que están formados por la acumulación de gotas individuales que se han deformado en el estado plástico. La textura de los recubrimientos obtenidos electrolíticamente es muy diferente de la que tienen los recubrimientos obtenidos por otras técnicas. Las capas de metal depositadas química y electrolíticamente siempre contienen

trazas de elementos o de aditivos orgánicos que se añaden al baño para facilitar el proceso de deposición. Estas trazas con frecuencia tienen un marcado efecto en el comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento.

La protección frente a la corrosión proporcionada por los recubrimientos metálicos se debe a la barrera que introducen entre el metal y el medio ambiente. Su eficacia viene determinada principalmente por el espesor de recubrimiento y por su capacidad para soportar el ataque atmosférico.

Las propiedades ideales que debe tener un recubrimiento metálico son⁽³⁶⁾:

- Poseer mayor resistencia a la corrosión que el sustrato metálico.
- No provocar la corrosión del sustrato en cualquier defecto que exista en el recubrimiento.
- Sus propiedades físicas, tales como elasticidad o dureza, deben ser adecuadas para satisfacer los requisitos de operación del material.
- Su método de aplicación debe ser compatible con los procesos de fabricación empleados para obtener el producto acabado.
- Debe tener uniformidad de espesor y ausencia de porosidad (estos requisitos son casi imposibles de lograr).

Un requisito previo a tener en cuenta en todos los procesos de aplicación de recubrimientos metálicos es la necesidad de realizar una adecuada preparación de la superficie del metal base.

Los recubrimientos metálicos preparados comercialmente son en mayor o menor grado, porosos. Además, tienden a dañarse durante el transporte o en su utilización. Por lo tanto, la acción galvánica en la base de un poro o de una rayadura se convierte en un factor importante para determinar las características

de un recubrimiento. Desde el punto de vista de la corrosión, los recubrimientos metálicos pueden dividirse en dos clases⁽³⁷⁾: nobles y de sacrificio.

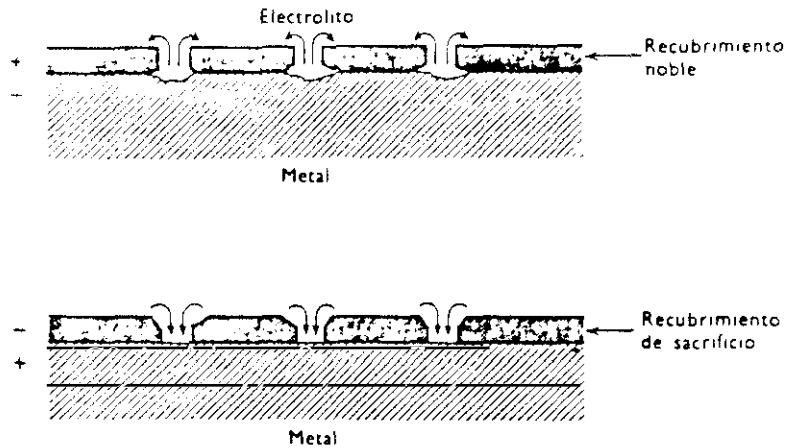


Figura 9. Representación del flujo de corriente en los defectos de un recubrimiento noble y de otro de sacrificio⁽³⁷⁾.

En el caso de recubrimientos más nobles que el hierro, como por ejemplo Ni, Ag, Cu, Pb o Cr, en los poros expuestos, la dirección de la corriente galvánica acelera el ataque del metal base y degrada el recubrimiento. En consecuencia, es importante que los recubrimientos nobles se preparen con la menor cantidad posible de poros y que, cuando tales poros existan, sean tan pequeños que puedan retrasar el acceso del agua al metal base. Esto, por lo general, requiere aumentar el espesor del recubrimiento. A veces se rellenan los poros con una laca orgánica, o se difunde en el recubrimiento, a temperaturas elevadas, un segundo metal de punto de fusión más bajo (por ejemplo Zn o Sn en recubrimientos de Ni).

En el caso de recubrimientos de sacrificio, por ejemplo Zn, Cd, y en ciertos medios también Al y Sn sobre acero, la corriente galvánica a través del electrolito se dirige desde el recubrimiento al metal base por lo que el metal

base queda protegido catódicamente. Mientras fluya la corriente adecuada y se mantenga el recubrimiento en contacto eléctrico, no se origina la corrosión del metal base. Por lo tanto, al contrario que en el caso de los recubrimientos nobles, el grado de porosidad de los recubrimientos de sacrificio no tiene gran importancia. De cualquier forma, cuanto mayor sea el espesor del recubrimiento mayor duración tendrá la protección catódica.

La inmersión en caliente es una técnica de obtención de recubrimientos metálicos de gran utilización⁽³⁸⁾. El acero es sumergido en un baño que contiene el recubrimiento en estado de fusión. De esta manera se obtiene una buena unión metalúrgica con el sustrato, debido a la capa de aleación que se forma en la intercara acero-recubrimiento. En este proceso no es tan fácil controlar el espesor del recubrimiento, lo que se realiza mediante la aplicación de chorros de aire o técnicas de secado a medida que el acero abandona el baño. La aplicación de esta técnica queda limitada para metales con puntos de fusión bajos tales como estaño, zinc y aluminio.

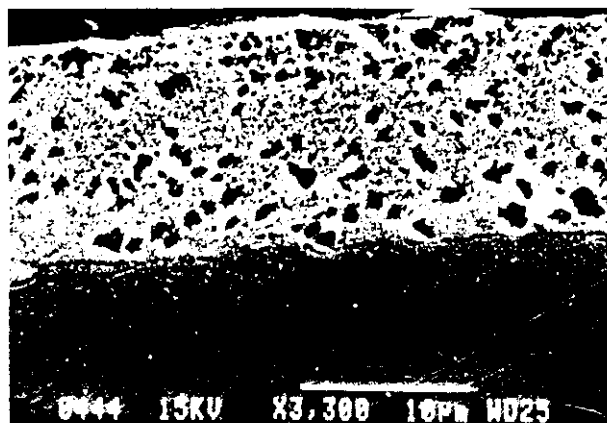


Figura 10. Sección transversal de un recubrimiento de zinc sobre acero obtenido por inmersión en caliente.

1.2.3.1. Recubrimiento de zinc (galvanizado) sobre acero^(3,39)

El acero galvanizado está reconocido universalmente por las ventajas técnicas y económicas que ofrece como medio de proteger al acero contra la corrosión. Este hecho queda corroborado por el creciente empleo de banda de acero galvanizado en continuo y de productos de acero galvanizados en discontinuo, método convencional.

En el proceso de galvanización se produce una reacción entre la superficie del acero y el zinc fundido, en un baño a 445-465°C, obteniéndose un recubrimiento fuertemente unido al sustrato de acero, constituido por una serie de capas de aleación zinc/hierro en la cual, la capa más externa tiene una composición prácticamente igual a la del zinc fundido presente en el baño de galvanización. Es posible obtener un recubrimiento formado en su totalidad por capas de aleación zinc/hierro; tal recubrimiento proporciona una superficie muy adherente para las pinturas. Para aplicaciones en las que el acero galvanizado no esté protegido mediante pinturas, habitualmente se suprime el crecimiento de la capa frágil de aleación.

El proceso continuo Sendzimir de inmersión en caliente es especialmente apropiado para minimizar el crecimiento de la capa de aleación, con el fin de producir un recubrimiento muy adherente capaz de resistir operaciones de conformación severas sin resultar dañado. Con la adición de elementos aleantes al baño de zinc fundido, se puede obtener un recubrimiento en el que la capa de aleación corresponda sólo a un uno por ciento del espesor total del recubrimiento. Este proceso emplea técnicas de oxidación/reducción aunque, con frecuencia, la oxidación inicial se ha sustituido por un calentamiento intenso en una atmósfera ligeramente reductora, con el fin de que sea necesaria una menor

cantidad de hidrógeno en la etapa de reducción.

La pureza del zinc empleado en el baño de galvanización no es crítica; habitualmente se añade al baño alrededor de un 1% de plomo. El plomo es soluble en el zinc fundido hasta este valor de concentración; sin embargo, es útil añadir mayores cantidades, ya que el exceso de plomo se separa e impide que la escoria se adhiera al fondo del recipiente.

Mediante la galvanización en caliente pueden obtenerse recubrimientos gruesos que cubran completamente las piezas; el tamaño de la pieza viene limitado por el tamaño del tanque de galvanización, aunque este inconveniente puede evitarse parcialmente cambiando de posición la pieza para realizar una segunda inmersión y así recubrir el resto de su superficie.

La resistencia del zinc a la corrosión atmosférica depende, como para la mayoría de los metales, de la formación de películas protectoras. Barton^(35,40) divide la acción protectora de un recubrimiento de zinc sobre acero en tres etapas:

- 1) Etapa inicial durante la cual se forma una capa protectora de productos de corrosión del zinc.
- 2) En esta etapa, mucho más larga, los productos de corrosión formados en la etapa anterior pueden interaccionar con el ambiente afectando, este hecho, a la posterior velocidad de corrosión del zinc.
- 3) Etapa final, en la que el acero subyacente va quedando expuesto a la atmósfera progresivamente.

La duración esperada de un recubrimiento de zinc sobre acero expuesto a una atmósfera dada dependerá, por tanto, de la naturaleza de la película de productos de corrosión que se forma, de la tendencia de la película a

interaccionar con el ambiente y del grado de protección suministrado por los productos de corrosión a medida que se van desarrollando.

Cuando el recubrimiento va a exponerse en ambientes fuertemente corrosivos pueden aplicarse pinturas sobre la superficie de zinc. Las películas de pintura que se emplean conjuntamente con el zinc proporcionan al sistema una mayor duración que la suma de la duración de los dos tipos de recubrimiento utilizados independientemente.

1.2.3.2. Recubrimiento 55%Al-Zn sobre acero

Las principales desventajas de los recubrimientos de zinc sobre acero son su inadecuada resistencia a altas temperaturas y su limitada duración en atmósferas corrosivas severas.

Los recubrimientos de aluminio sobre acero parecen resolver estas desventajas debido a la formación sobre su superficie de películas protectoras de óxido que les confieren velocidades de corrosión y oxidación más bajas. Sin embargo, los recubrimientos de aluminio tienen el inconveniente de no proteger galvánicamente al acero en la mayoría de las atmósferas⁽⁴¹⁾.

Por estos motivos la compañía Bethlehem Steel de Estados Unidos inició en la década de los sesenta un programa de investigación para desarrollar un recubrimiento que, combinando estos dos metales, pudiera ofrecer conjuntamente las mejores propiedades de resistencia a la corrosión atmosférica y una adecuada protección galvánica. Como consecuencia de esta investigación se concluyó que la composición 55%Al-Zn era la que presentaba mejores propiedades.

En la figura 11 se muestra la durabilidad de recubrimientos con distinta

composición de aluminio y zinc, en una atmósfera marina severa⁽⁴¹⁾, en términos del tiempo de exposición transcurrido hasta la primera aparición significativa de herrumbre.

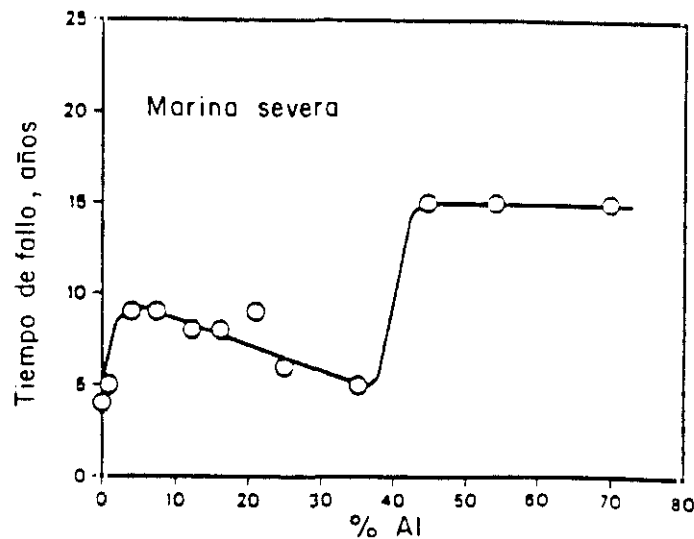


Figura 11. Duración de recubrimientos con distinto porcentaje de Al-Zn en una atmósfera marina severa⁽⁴¹⁾.

El recubrimiento 55% Al-Zn sobre chapa de acero se obtiene, al igual que el recubrimiento de zinc, por inmersión en caliente de la chapa de acero en un baño que contiene al revestimiento en estado de fusión. Este método tiene la ventaja de que permite obtener un espesor de recubrimiento superior al que pueden suministrar otras técnicas siendo, por tanto, apropiado para largas exposiciones en atmósferas agresivas.

Este recubrimiento contiene también una pequeña cantidad de silicio (alrededor de un 1,5%) que se adiciona al baño para controlar el espesor de la capa intermetálica⁽⁴¹⁾.

Estructura

Según el diagrama de fases Al-Zn representado en la figura 12⁽⁴²⁾, cuando el recubrimiento 55% Al-Zn empieza a enfriar desde 600°C (temperatura del baño fundido) la primera fase sólida que aparece es la fase de aluminio α , que inicia su separación a unos 590°C y contiene alrededor de un 80% de aluminio. La separación de esta fase continúa al enfriarse el recubrimiento, resultando la formación de una estructura dendrítica que comprende alrededor del 80% del volumen del recubrimiento. Después del posterior enfriamiento a través de las temperaturas de transformación peritética y eutectoide, la última fase en formarse es la fase rica en zinc, que se encuentra entre las dendritas ricas en aluminio.

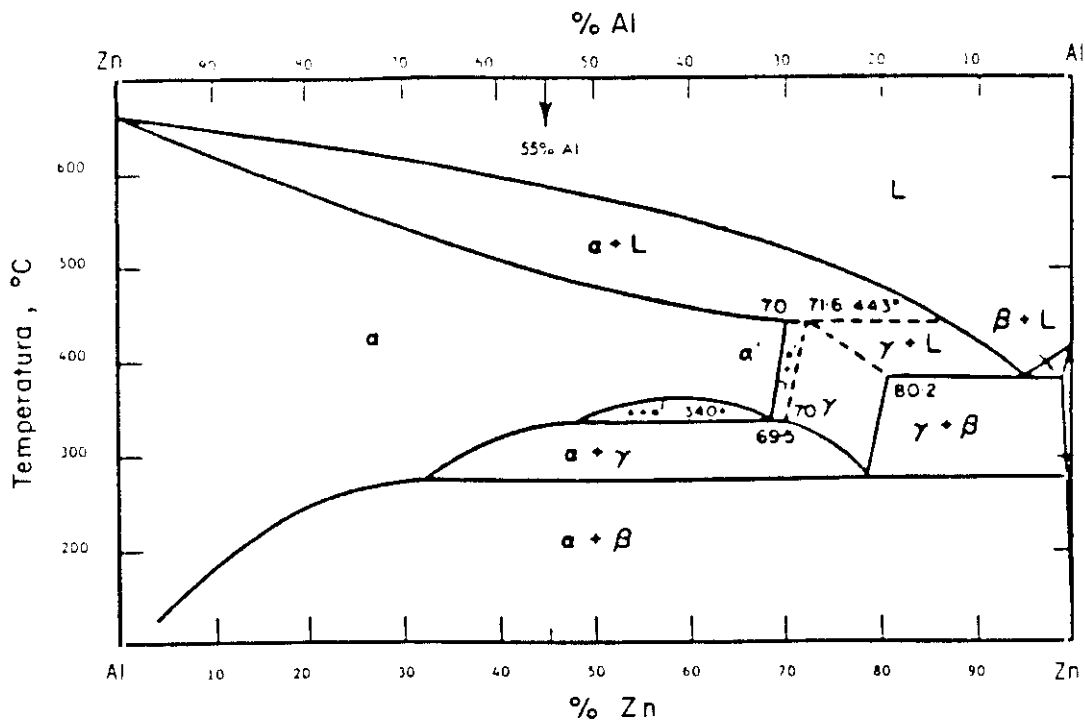


Figura 12. Diagrama de fases del sistema aluminio-zinc⁽⁴³⁾.

En la figura 13 se muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido para un corte transversal del recubrimiento 55%Al-Zn. Las zonas claras tienen un número atómico medio más bajo (zonas ricas en aluminio y partículas de silicio) que las zonas oscuras (zonas ricas en zinc)⁽⁴³⁾. Mediante análisis con microsonda electrónica se obtuvo entre el 48% y el 67% de aluminio en la fase α y un 95% de zinc en la fase rica en zinc.

Entre el recubrimiento y el acero base se forma una capa intermetálica compuesta por hierro, aluminio, zinc y silicio.

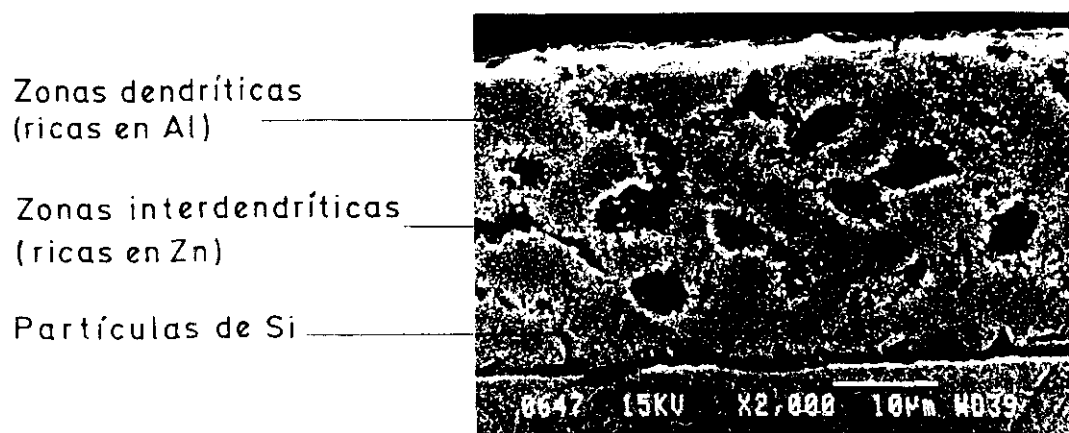


Figura 13. Estructura del recubrimiento 55%Al-Zn observada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Mecanismo de corrosión atmosférica

En los estudios realizados en Bethlehem⁽⁴³⁾ se comprobó, analizando la composición de la fase corroída, que inicialmente se atacaba la fase rica en zinc. Durante esta etapa, el recubrimiento exhibía un comportamiento anódico con respecto al acero en los bordes cortados (el acero estaba protegido galvánicamente). La velocidad de corrosión inicial del recubrimiento 55%Al-Zn

es menor que la del recubrimiento galvanizado, debido a que aquél presenta un área de zinc expuesta más pequeña.

A medida que se corroía la fase rica en zinc, las zonas interdendríticas se ocupaban por productos de corrosión del zinc. El recubrimiento se iba transformando en una matriz rica en aluminio con productos de corrosión del zinc incluidos en la zona interdendrítica. Estos productos ofrecerían protección actuando como barrera física para la llegada de sustancias agresivas. Asimismo podrían actuar como inhibidores catódicos suministrando protección a los bordes cortados.

La capa de aleación intermetálica suele actuar catódicamente frente al acero base y resto del recubrimiento. En consecuencia, esta capa parece actuar como una barrera que evita la corrosión del acero base.

Aplicaciones

Generalmente, excepto para aplicaciones muy específicas, este recubrimiento puede sustituir al acero galvanizado mejorando sus características. Como principales sectores consumidores se pueden citar⁽⁴⁴⁾: sector de la construcción, industria de la automoción y electrodomésticos.

Sector de la construcción: algunas de las aplicaciones más importantes son: construcciones metálicas prefabricadas, casas móviles, aire acondicionado, tejados, canalones, puertas de garajes, puertas exteriores, ascensores, etc.

Industria de la automoción: componentes de autobuses escolares, tubos de escape y silenciadores, paneles para carrocerías de camiones, componentes de

la carrocería (como por ejemplo bancadas de motor, soportes de guardabarros, partes laterales..), otras piezas del automóvil tales como filtros de aire, limpia-parabrisas, etc.

Industria de electrodomésticos: tiene gran importancia en este sector debido a la gran resistencia que el recubrimiento presenta frente a la humedad, niebla salina, oxidación térmica, reflectividad al calor. Se emplea en partes interiores de tostadores, hornos, microondas y freidoras, en calentadores de gas, aire acondicionado, frigoríficos, congeladores, lavadoras, secadoras, etc.

1.2.4. Protección catódica

Son cuatro los componentes que participan en un sistema de protección catódica⁽⁴⁵⁾:

- La estructura metálica que va a protegerse (cátodo).
- El electrodo auxiliar, o ánodo, en contacto eléctrico con la estructura metálica.
- Un electrólito conductor.
- Una fuente de corriente continua (en el caso de emplear ánodos de sacrificio ellos mismos hacen de fuente de corriente).

Cuando se reúnen estas condiciones, la corrosión de uno de los materiales puede aumentar mientras que la corrosión del otro disminuye o permanece inalterada. El incremento de la corrosión en el material anódico por encima del valor que experimentaría aislado en el mismo electrólito es lo que se denomina corrosión galvánica. Asimismo, podría definirse la protección catódica como la disminución que experimentaría la corrosión del otro metal al ponerlos en

contacto eléctrico.

Existen dos métodos fundamentales de aplicación de la protección catódica: corriente impresa y ánodos de sacrificio.

En la primera de ellas la corriente de protección procede de una fuente externa de corriente continua, cuyo polo negativo se conecta al metal a proteger y el polo positivo a un ánodo auxiliar, cerrándose el circuito a través del electrólito.

La reducción de la velocidad de corrosión de uno de los materiales del par galvánico es el fundamento de la protección catódica por sacrificio, la cual se emplea para minimizar la corrosión de tanques, cascos de buques, tuberías sumergidas o enterradas, cables eléctricos, etc. El material a proteger se pone en contacto eléctrico con un metal o aleación de potencial más bajo.

Teniendo en cuenta el diagrama de Pourbaix, representado en la figura 14, podrían actuar como ánodos de sacrificio todos aquellos metales y aleaciones que tengan un potencial de electrodo sensiblemente inferior al potencial de protección del hierro; es decir, situados en el dominio de inmunidad de este metal.

No debe suponerse que el valor del potencial de protección es igual al potencial de equilibrio E para el sistema Fe/Fe^{2+} . El potencial normal de equilibrio Fe/Fe^{2+} es $-0,44v$ (frente al electrodo normal de hidrógeno). Si la $[Fe^{2+}]$ en el electrólito en contacto con el metal es igual o inferior a $10^{-6} g/l$ (zona de inmunidad), entonces, de acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial de equilibrio es:

$$E = -0,44 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-6} = -0,62v$$

frente al electrodo de hidrógeno o $-0,93\text{v}$ frente al Cu/CuSO_4 . Este valor es sensiblemente más negativo que el potencial de protección aceptado, $-0,85\text{v}$.

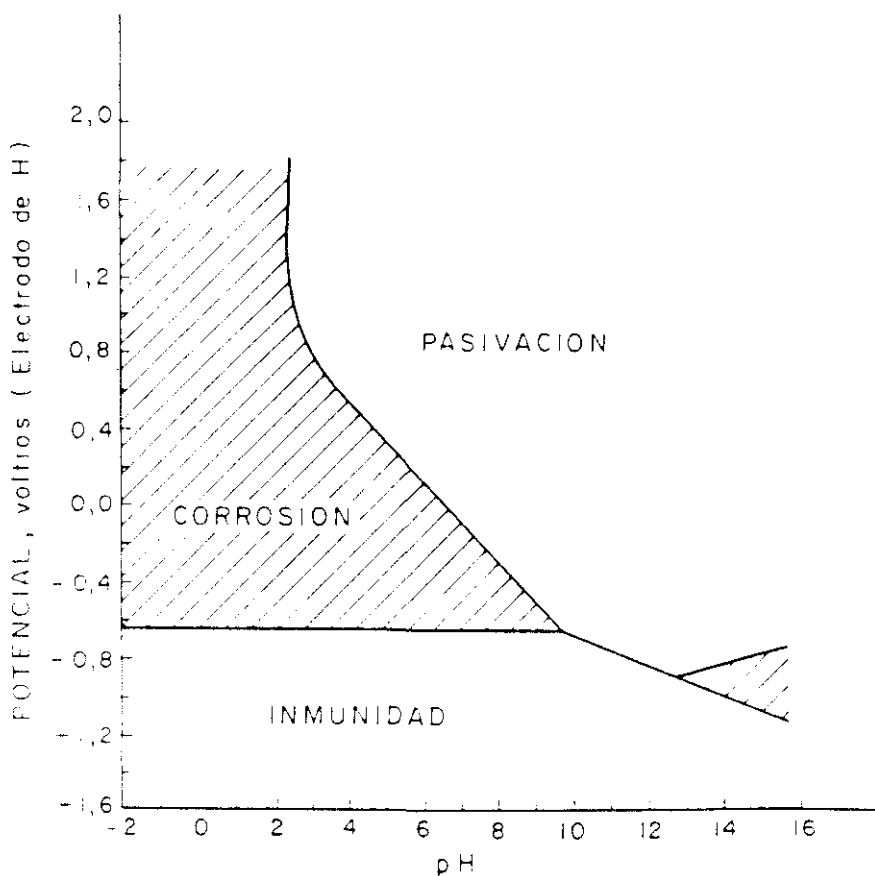


Figura 14. Diagrama de Pourbaix mostrando las zonas de corrosión, inmunidad y pasivación del hierro a 25°C ⁽⁴⁵⁾.

Un simple cálculo basado en el producto de solubilidad del hidróxido ferroso y suponiendo un valor de pH en la intercara de 9 (debido a la alcalinización de la superficie por la reacción catódica) muestra que, de acuerdo con la ecuación de Nernst, a $-0,85\text{v}$ (frente a Cu/CuSO_4) la $[\text{Fe}^{2+}]$ es suficiente para permitir la precipitación del ion OH^- . Parece que el hidróxido ferroso formado puede ser protector y que el potencial de protección real ($-0,85\text{v}$) en comparación con el teórico ($-0,93\text{v}$), está gobernado por la termodinámica de

la precipitación y no por la correspondiente a la disolución⁽³⁾.

En base a la serie electroquímica de los metales, podrían proteger al hierro aquellos metales que tengan un potencial normal de reducción más negativo. De entre estos, habría que elegir los que tengan una fuerte sobretensión de hidrógeno y tendencia muy débil a la pasividad⁽⁴⁶⁾.

Hasta ahora, el zinc ha sido el material anódico de mayor utilización en la práctica, en particular en agua de mar. Debe ser de elevada pureza para evitar la polarización anódica ocasionada por la acumulación de películas densas y adherentes, que disminuyen gradualmente la eficacia del ánodo.

La tendencia del zinc a la autocorrosión por formación de pilas locales es pequeña, y su rendimiento elevado (del 85 al 95% del suministro teórico de corriente).

En la actualidad va siendo desplazado gradualmente, especialmente en agua de mar, por aleaciones de aluminio de igual rendimiento de corriente, pero con la ventaja de poseer mayor suministro real de corriente y mejor equivalente electroquímico.

Acudiendo a los diagramas de Evans potencial-corriente, en la figura 15 se representan las reacciones anódica y catódica de un metal en contacto con un medio de baja resistencia, prolongándose la curva por debajo del potencial de corrosión E_{corr} . Si se polariza catódicamente el sistema hasta E_1 se produce una reducción de la intensidad de corrosión a i_1 . A este potencial ya se han suprimido muchas zonas anódicas, aunque todavía quedan algunas, por lo que no se consigue eliminar totalmente la corrosión. Esto se consigue polarizando el metal hasta E_2 , punto correspondiente al potencial anódico en circuito abierto (E_a). Así pues el fundamento electroquímico de la protección catódica consiste en la aplicación de una polarización catódica externa suficiente para que toda la

estructura metálica actúe como cátodo.

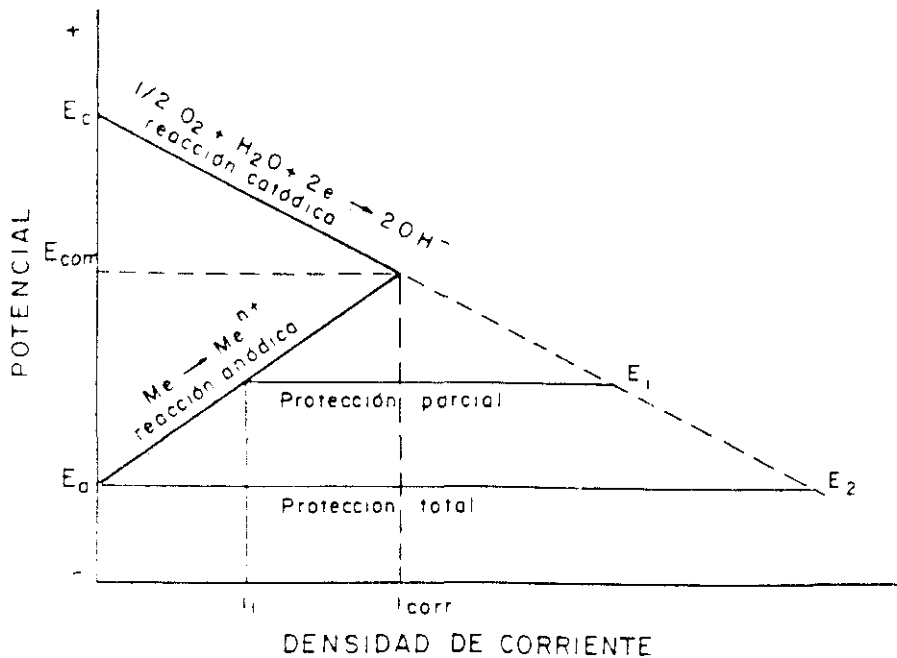


Figura 15. Representación del fundamento electroquímico de la protección catódica⁽⁴⁵⁾.

Cuando los dos metales están conectados eléctricamente, la corriente que fluye desde el metal catódico debe ser igual a la que llega al metal anódico. Esta corriente es la corriente galvánica. Esto sucede, en un diagrama potencial-intensidad, en la intersección de la rama anódica con la rama catódica; esta intersección define el potencial mixto y la corriente galvánica⁽⁴⁷⁾.

La densidad de corriente mínima para la protección catódica es la densidad de corriente que debe aplicarse al metal catódico para llevarlo al potencial de protección. Depende de las condiciones del medio, tales como temperatura, agitación, aireación, composición; también de la presencia de recubrimientos y su estado de conservación, existencia de capas calcáreas, etc. Su determinación suele realizarse empíricamente.

La temperatura incrementa la velocidad de corrosión en soluciones

aireadas en tanto no se haga lo suficientemente elevada, para que el efecto de la disminución de la concentración de oxígeno en el agua llegue a contrarrestar y superar los efectos combinados de un aumento del coeficiente de difusión y de la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno, y de una disminución del espesor de la película de difusión.

En las soluciones desaireadas los incrementos de temperatura motivan siempre un aumento de la velocidad de corrosión.

La agitación incrementa la velocidad de corrosión a causa del adelgazamiento de la película de difusión. Facilita el transporte de oxígeno a través del electrólito y de la capa de difusión. Como resultado, disminuye la pendiente de la curva de polarización catódica desplazando hacia la derecha el punto de corte de las curvas de polarización anódica y catódica.

La formación de depósitos calcáreos sobre la superficie a proteger reduce la superficie expuesta al medio corrosivo y, a su vez, la densidad de corriente mínima para la protección.

Por último, otro factor a considerar es que, según sea la densidad de corriente aplicada, el potencial evoluciona en función del tiempo, estabilizándose al cabo de un tiempo determinado.

2. OBJETIVOS

Desde hace tiempo se está acudiendo a una utilización creciente de chapa de acero recubierta con la aleación 55%Al-Zn, ya que parece mejorar las prestaciones que aporta la chapa galvanizada.

A través de esta investigación se pretende estudiar el comportamiento en la atmósfera de la chapa de acero con recubrimiento 55%Al-Zn, recientemente fabricada y comercializada en exclusiva en España por ENSIDESA con el nombre de **Algafort**, comparándolo con el comportamiento ofrecido por el recubrimiento de zinc sobre acero (acero galvanizado), que también fabrica ENSIDESA.

En la literatura científica consultada aparecen algunos artículos en los que se compara el comportamiento en la atmósfera de ambos recubrimientos. Sin embargo, no hay una información clara acerca de la protección catódica que uno y otro suministran al acero base dependiendo del tipo de atmósfera en la que se encuentre expuesto el recubrimiento, abordándose únicamente esta cuestión mediante la observación del grado de protección catódica que ofrece el recubrimiento en los bordes de muestras cortadas. Se echa en falta por tanto una investigación rigurosa que trate específicamente y de un modo sistemático y comparativo la protección galvánica ofrecida por ambos recubrimientos al acero base.

El estudio se ha centrado en los siguientes puntos:

- Resistencia a la **corrosión atmosférica** de estos recubrimientos en diversas atmósferas de diferente agresividad, analizando también el efecto

de la aplicación de un tratamiento de pasivación por conversión química, a base de cromo y fósforo (Iridite 9L6), sobre los recubrimientos. Asimismo, se ha evaluado en el laboratorio el comportamiento de los recubrimientos mediante la realización de ensayos acelerados en cámaras climáticas.

- **Protección catódica** suministrada por ambos recubrimientos al acero base en función del tipo de atmósfera. Estos estudios han sido completados en el laboratorio con un seguimiento paralelo en ensayos acelerados, y a través de un minucioso estudio electroquímico que se llevó a cabo en disoluciones similares a las utilizadas en las cámaras climáticas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

El material procedente de ENSIDESA constaba de un gran número de láminas de chapas de Algafort y de acero galvanizado, con y sin tratamiento de pasivación.

Estas láminas tenían unas dimensiones de 30x45 cm con diferentes espesores de acero base. De ellas se eligieron las que tenían un espesor medio total de 0,6 mm.

3.1.1. Recubrimiento 55% Al-Zn

Se midió el espesor de los recubrimientos mediante un medidor de espesores digital "Elcometer", modelo 350, hallándose los siguientes espesores medios para un gran número de láminas:

	<u>Espesor medio (μm)</u>	
	<u>Cara A</u>	<u>Cara B</u>
Algafort pasivado	22	25
Algafort sin pasivar	23	26

3.1.1.1. Análisis de la composición del recubrimiento

En los estudios realizados para conocer la composición del recubrimiento Algafort, se analizaron hierro, aluminio y zinc, por absorción atómica, y silicio

por vía húmeda⁽⁴⁸⁾.

Inicialmente se separó el recubrimiento del acero base sumergiendo la chapa en una disolución de ácido clorhídrico al 20%, inhibida o no con hexametilentetramina. Como los resultados que se obtuvieron eran bastante similares, se determinó con ellos un valor promedio. Una vez ajustados estos valores se obtuvo la siguiente composición:

Al	53,53%
Si	0,54%
Zn	43,82%
Fe	2,10%

3.1.1.2. Estudios por microscopía electrónica de barrido

En el microscopio electrónico de barrido⁽²⁾ un fino haz de electrones, emitido por un filamento de wolframio, se acelera mediante un potencial eléctrico que puede variar entre 1 y 50 kV. Dicho haz se enfoca sobre la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas. El haz de electrones puede enfocarse sobre un área de muestra muy pequeña, alrededor de 100Å. La interacción del haz de electrones con la superficie del sólido origina electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X, etc, que pueden ser empleados para obtener información diversa (morfología, fases cristalográficas, composición elemental, etc.) de la muestra examinada. Los rayos X originados son característicos de los elementos presentes en la muestra y proporcionan información sobre la composición elemental.

Las principales ventajas de esta técnica son: gran profundidad de campo

(alrededor de 300 veces mayor que la del microscopio óptico), lo que confiere apariencia tridimensional a la imagen; resolución alta (entre 10-20 nm); facilidad de preparación de muestras; y posibilidad de procesar la imagen.

El espectrómetro de EDS consta básicamente de un detector de rayos X unido a una cadena usual de amplificación y registro. Acumula simultáneamente las cuentas correspondientes a cada elemento proporcionando en pocos minutos la composición elemental de la muestra.

La detección de elementos ligeros es difícil en EDS debido, por una parte, al bajo rendimiento en la producción de rayos X fluorescentes y, por otra, a la baja energía de los rayos X producidos, que determina que sean fácilmente absorbidos en la propia muestra y en la ventana del detector. En términos generales, la concentración mínima de un elemento que puede detectarse mediante esta técnica es del orden del 0,5% en peso.

Los estudios se realizaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca JEOL JXA-840, equipado con una microsonda para análisis químico de rayos X por dispersión de energías (EDS). Este equipo detecta elementos con número atómico igual o superior al del sodio.

Se realizaron estudios de la superficie y de secciones transversales del recubrimiento en estado de recepción. Para la observación por microscopía de las secciones transversales, las muestras fueron previamente seccionadas mediante una cizalla, embutidas en resina y sometidas a un proceso de desbaste y pulido. Finalmente, las zonas de observación recibían, por depósito químico en fase vapor, una película de carbono.

a) Estudios en superficie

En la figura 16 se puede apreciar las irregularidades geométricas que

presenta la superficie del recubrimiento, a modo de elevaciones (zonas claras) y depresiones (zonas oscuras), correspondientes a brazos dendríticos y regiones interdendríticas respectivamente^(49,50). También se puede observar la existencia de porosidades.

En la figura 17 puede asimismo observarse la composición química del recubrimiento: aluminio (Al) y zinc (Zn) (en gran proporción), junto con hierro (Fe) y silicio (Si) (en menor proporción).

Mediante EDS se detectó, en la superficie del recubrimiento, la presencia de cromo correspondiente a la capa de pasivación de las chapas pasivadas.

Los mapas de rayos X son imágenes de rayos X que muestran la distribución de un elemento concreto en una muestra. Los pulsos de rayos X que suministran estas imágenes se detectan mediante un espectrómetro de rayos X que analiza dispersión de longitud de onda, o con un espectrómetro de rayos X que analiza dispersión de energía, acoplados al microscopio electrónico de barrido.

En la figura 16, se muestran los mapas de rayos X correspondientes al aluminio y zinc en la superficie del recubrimiento. Las zonas más oscuras corresponderían a las porosidades comentadas anteriormente.

b) Estudios en sección transversal

En la figura 18 se expone la micrografía de un corte transversal del recubrimiento.

Puede observarse que la microestructura de este recubrimiento se encuentra constituida por brazos dendríticos (zonas claras), espacios interdendríticos (zonas oscuras) y partículas de silicio, con formas alargadas a modo de agujas, formadas predominantemente en el recubrimiento en la

proximidad del acero base.

En la figura 18 se muestra el mapa de rayos X para un corte transversal del recubrimiento Algafort. Tomando como referencia del mapa la micrografía central, en el resto de micrografías aparece la distribución de los elementos: aluminio (superior izquierda), zinc (superior derecha), silicio (inferior izquierda) y hierro (inferior derecha).

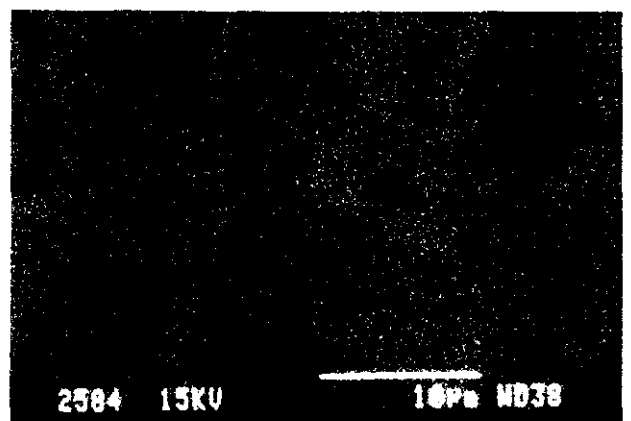
Al examinar las micrografías debe tenerse en cuenta que la muestra fue emparedada con chapas de aluminio para su preparación y que la zona más clara situada debajo del recubrimiento en la micrografía de referencia, corresponde al acero base.



Zona de referencia



Aluminio



Zinc

Figura 16. Mapa de rayos-X correspondiente a la superficie del recubrimiento Algafort.

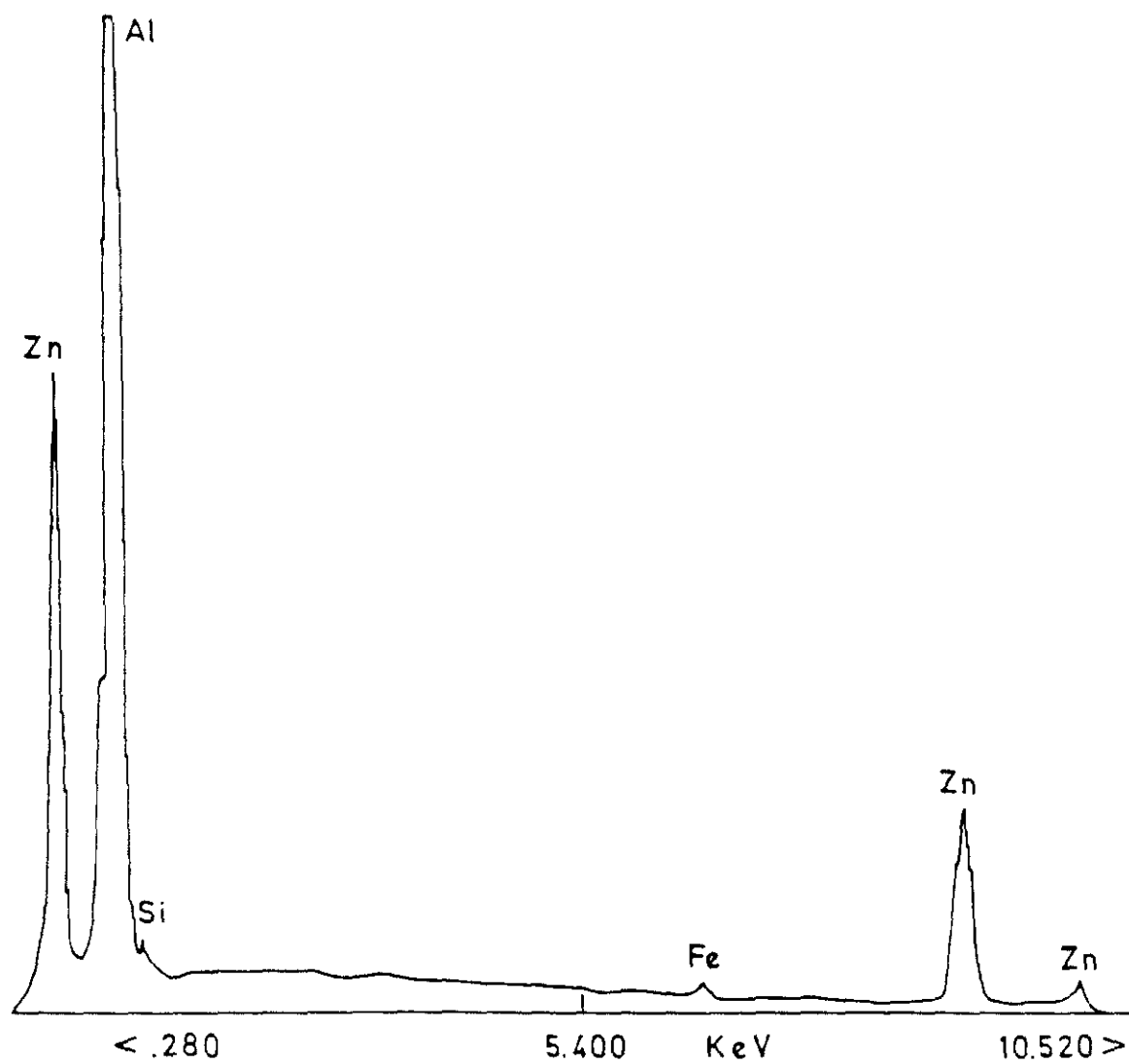
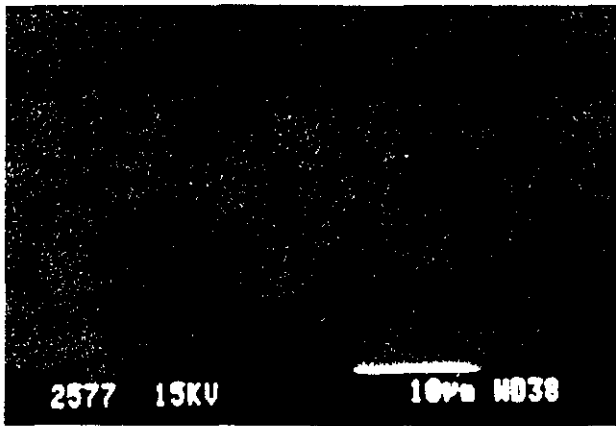
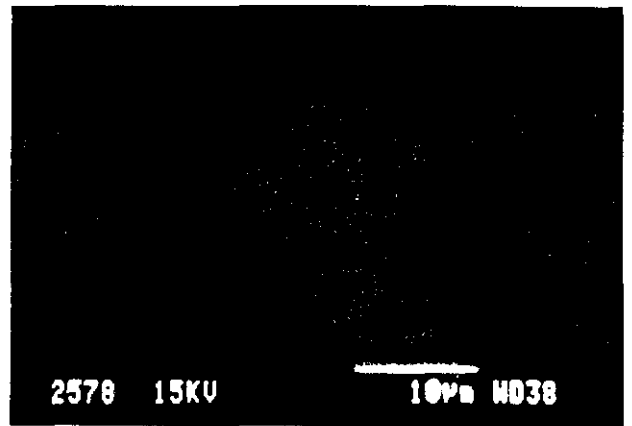


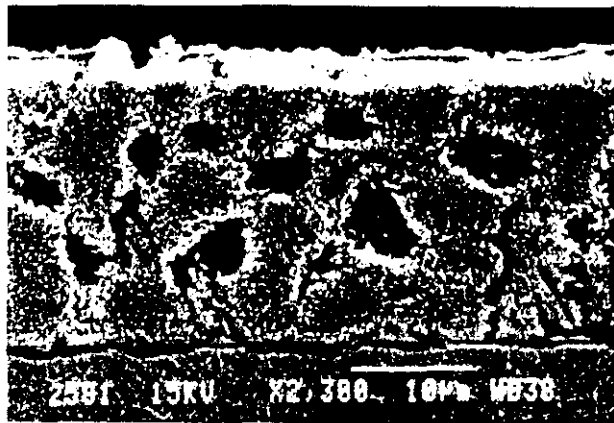
Figura 17. Análisis químico general de la superficie del recubrimiento Algafort.



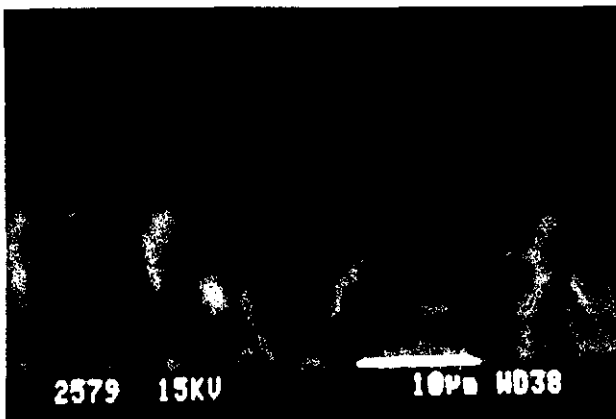
Aluminio



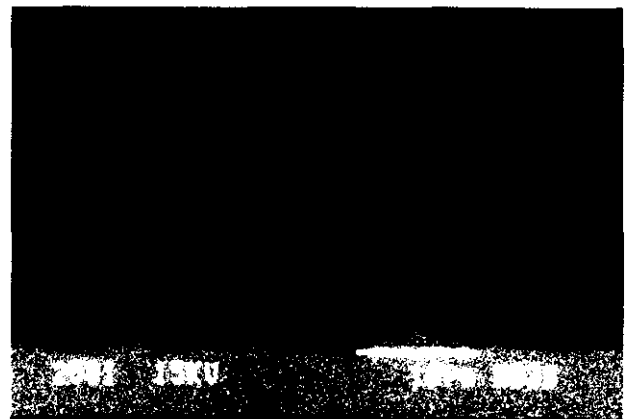
Zinc



Zona de referencia



Silicio



Hierro

Figura 18. Mapa de rayos-X de un corte transversal del recubrimiento Algafort.

3.1.2. Recubrimiento galvanizado

Se midió también el espesor de los recubrimientos, obteniéndose los siguientes espesores medios:

	<u>Espesor medio (μm)</u>	
	<u>Cara A</u>	<u>Cara B</u>
Galvanizado pasivado	17	18
Galvanizado sin pasivar	19	20

3.1.2.1. Estudios por microscopía electrónica de barrido

a) En superficie

En la figura 19 se puede observar, a pocos aumentos (micrografía superior), el aspecto que presenta el recubrimiento, apreciándose los granos de zinc que conforman el floreado típico que exhibe este tipo de material. En el espectro EDS correspondiente se señala además de la presencia de zinc, la de plomo, hierro y cromo.

Una observación a más aumentos (micrografía inferior), muestra la presencia de partículas redondeadas ricas en plomo.

Los picos de cromo y fósforo que aparecen en el espectro corresponden a la capa de pasivación que recubría este material en el caso de las chapas pasivadas.

b) En sección transversal

En la figura 20 se presenta una micrografía correspondiente a un corte transversal del recubrimiento, en la que se aprecian porosidades en el seno del mismo.

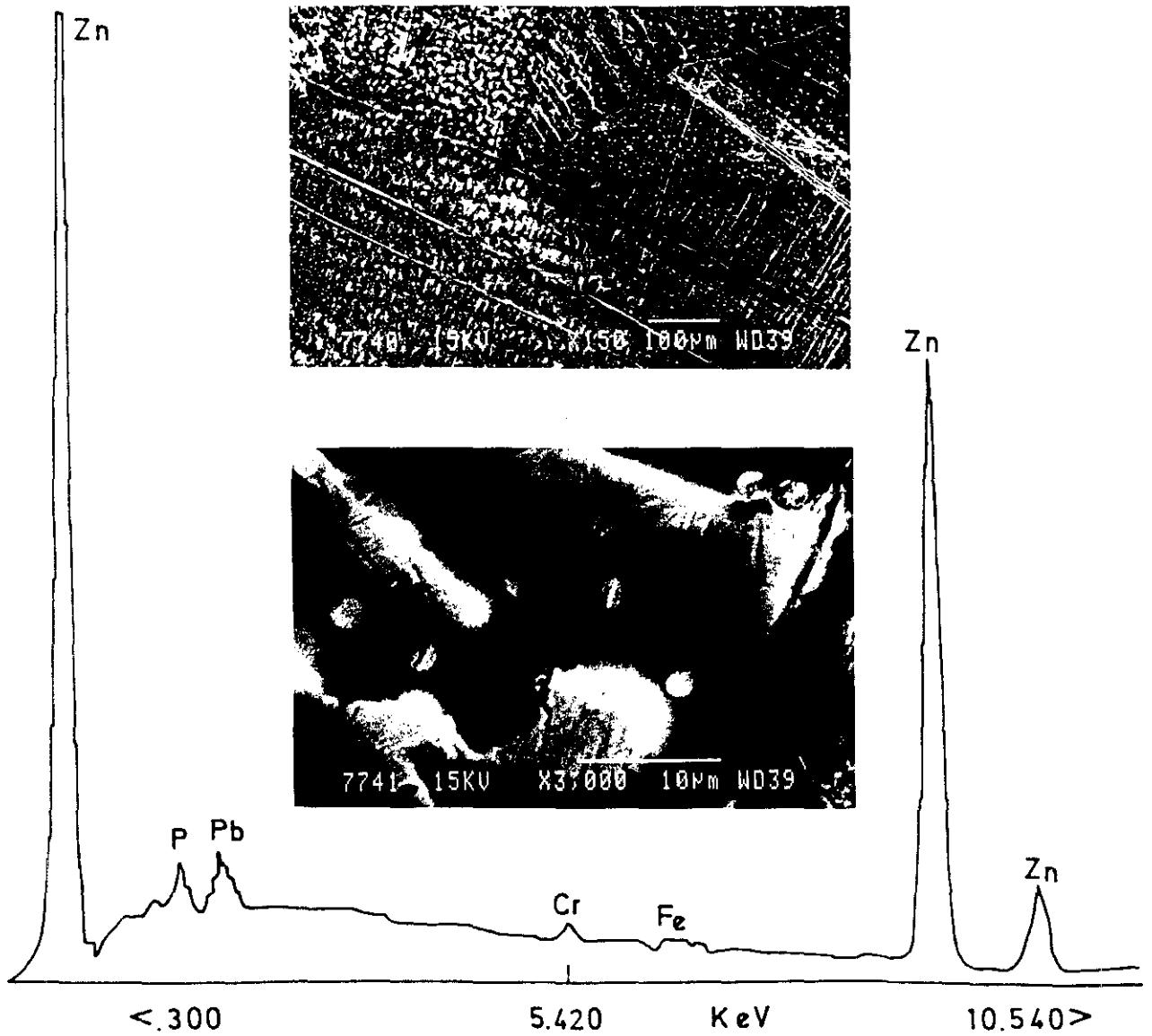


Figura 19. Superficie del recubrimiento galvanizado. Observación con el SEM. Espectro EDS de la superficie del recubrimiento.

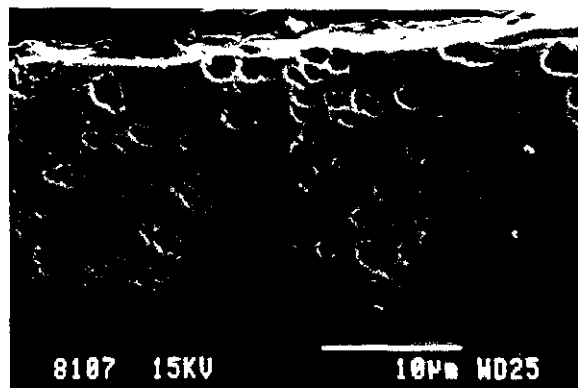


Figura 20. Sección transversal del recubrimiento galvanizado. Observación con el SEM.

3.2. ENSAYOS DE EXPOSICION ATMOSFERICA

3.2.1. Preparación de muestras

Las chapas de los distintos materiales se cortaron en probetas de 10x15 cm. En la parte superior de las mismas se realizó un taladro de 14 mm para insertar la arandela de nylon del sistema de fijación (gancho) al bastidor.

Para evitar que las rebabas provocadas por el corte de la lámina pudieran ocasionar errores en la determinación de la pérdida de peso, se limaron los bordes de las muestras.

Las probetas se matricularon mediante estampación de letras y números en la parte inferior de las mismas. Finalmente, se desengrasaron con tricloroetileno y se pesaron en balanza analítica.

3.2.2. Estaciones de ensayo de exposición atmosférica

Para la exposición atmosférica, las probetas se colocaron en unos bastidores especiales, como se puede observar en la figura 21.

Estos bastidores son del tipo Hudson, contruidos en acero galvanizado pintado y con posibilidad de exponer en ellos alrededor de 150 probetas de dimensiones 25x12,5 cm ó 220 de 15x10 cm.

Las probetas se fijaron a los bastidores por medio de unos ganchos roscados de aluminio. Para aislar la probeta de estos ganchos de sujeción metálicos, la unión gancho-probeta se efectuó mediante un sistema de arandelas de nylon.

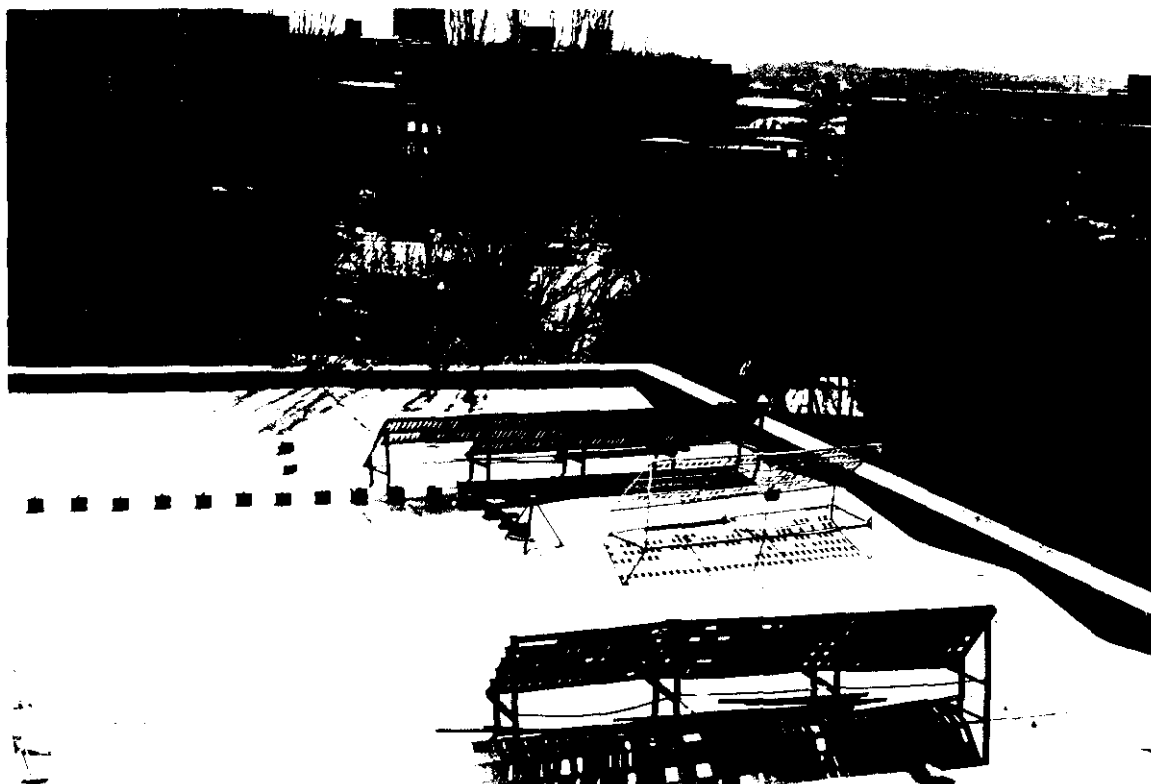


Figura 21. Estación de ensayos de exposición atmosférica de Madrid.

Las estaciones de exposición atmosférica se instalaron en los siguientes lugares:

<u>Localidad</u>	<u>Atmósfera aparente</u>
Madrid	Urbana
El Pardo (Madrid)	Rural
Avilés (Asturias)	Industrial
Alcudia (Mallorca)	Marina
Pedernales (Vizcaya)	Marina

Madrid

La estación está situada en la terraza de un edificio del CENIM. Este se encuentra en el campus de la Universidad Complutense de Madrid, donde la circulación de vehículos es muy intensa.

Los datos meteorológicos se han obtenido en la estación del Instituto Nacional de Meteorología (I.N.M.) situado a 0,5 Km de la estación de ensayo (excepto las precipitaciones, que pertenecen a la estación de Retiro situada a unos 5 Km).

Las probetas fueron expuestas el 9 de mayo de 1990.

El Pardo

Este emplazamiento rural está situado a 12 Km del centro de Madrid. Los alrededores están formados por campo y monte. A unos 100 m de la estación de ensayo hay un pantano.

Los datos meteorológicos se obtuvieron mediante un termohigrógrafo situado en la estación de ensayo.

Las probetas fueron expuestas el 6 de marzo de 1990.

Avilés

La estación de ensayo está situada en la terraza de los laboratorios de Metalurgia e Investigación que tiene ENSIDESA en Avilés (Asturias) a 0,4 Km del complejo industrial de ENSIDESA y a unos 0,5 Km del mar.

Los datos meteorológicos han sido suministrados por el I.N.M. y corresponden al aeropuerto de Asturias (Ranón), situado a unos 10 Km de ENSIDESA.

Las probetas se expusieron el 1 de marzo de 1990.

Alcudia

La estación se situó a unos 30 m del mar, en el interior de la central térmica nº 1 que GESA tiene instalada en el puerto de Alcudia, en el norte de la isla. Esta central térmica llevaba varios años fuera de servicio.

Los datos meteorológicos han sido suministrados por el I.N.M. y corresponden al aeródromo de Pollensa, situado a unos 10 km de la estación de ensayo.

Las probetas se expusieron el 20 de marzo de 1990.

Pedernales

La estación de ensayo está situada en las instalaciones que el Instituto para la Oceanografía, Pesca y Alimentación tiene en la isla de Txatxarramendi que se encuentra en la ría de Guernica, en la localidad de Pedernales (Vizcaya).

Los datos meteorológicos corresponden a la estación meteorológica más próxima que controla el I.N.M. en el aeropuerto de Sondica (Bilbao), situado a unos 25 Km de la estación de ensayo.

Las probetas se expusieron el día 23 de abril de 1991.

Con el fin de completar los estudios en la atmósfera sobre protección catódica suministrada al acero por los recubrimientos 55% Al-Zn y galvanizado, de los que solamente se realizó un seguimiento continuo en las estaciones de ensayo de Madrid, El Pardo y Avilés, se decidió exponer estos materiales en otros dos lugares con atmósferas típicas de tipo industrial fuerte, en Cubatao (Brasil), y marina severa, en Sines (Portugal).

La estación de ensayo de Cubatao se encuentra situada al sur de Brasil, teniendo como coordenadas geográficas 23°48' (latitud) y 46°20' (longitud).

Según la clasificación sobre climatología efectuada por Köppen⁽⁵¹⁾, a esta atmósfera le correspondería la denominación Cfb, de tipo templado húmedo con verano cálido.

La estación de ensayo de Sines está situada al sur de Portugal, en terrenos de la administración del puerto de la misma ciudad, junto a la costa. La clasificación Köppen le otorgaría la denominación Cw, que corresponde a un clima templado húmedo con invierno seco.

En estas estaciones los ensayos se iniciaron en 1994, obteniéndose información solamente durante 1 año de exposición.

3.2.2.1. Datos medioambientales de las estaciones de ensayo

En la tabla 2 se exponen los datos medioambientales medios obtenidos durante el período de exposición de las probetas en las estaciones de ensayo: temperatura, humedad relativa, tiempo de humectación (número de horas en las que simultáneamente la humedad relativa es igual o superior al 80% y la temperatura superior a 0°C) y contaminación por dióxido de azufre y cloruros en la atmósfera.

Los datos de contaminación y de tiempo de humectación son valores medios correspondientes al primer año de exposición de los materiales, en tanto que los restantes datos corresponden a los dos primeros años de exposición. Para las estaciones de ensayo no españolas se exponen datos medios de tres años obtenidos entre 1989 y 1991 (Sines) y desde 1990 a 1992 (Cubatao)⁽⁵²⁾.

La determinación de los contaminantes en la atmósfera se llevó a cabo mediante el método del cilindro captador sobre pasta de bióxido de plomo⁽⁵³⁾, para el dióxido de azufre, y con el dispositivo de la candela húmeda⁽⁵⁴⁾, para los

iones cloruro.

El primero consiste en un cilindro recubierto por una pasta de bióxido de plomo que absorbe y capta el dióxido de azufre atmosférico, transformándolo en sulfato. Estos cilindros se colocan en el interior de una caseta meteorológica por la que circula libremente el aire, y se renuevan periódicamente (generalmente cada mes), determinándose por un procedimiento analítico el contenido de SO_2 .

El dispositivo de la candela húmeda está compuesto, esencialmente, por un tubo de vidrio alrededor del cual se enrolla una cinta de gasa hidrófila. Este tubo, de 25 mm de diámetro y 30 cm de longitud, está colocado en un frasco y bañado por una disolución que contiene agua destilada, glicerina y un producto antihongos. Cada mes se determinaba el contenido en cloruros empleando un electrodo selectivo.

En las tablas 3 y 4 se expone un criterio de clasificación de las atmósferas establecido por ISO⁽⁵⁵⁾ para separar las atmósferas en distintas categorías según la cantidad de sustancias que contienen azufre, representadas por dióxido de azufre (P_0 a P_3), y según la salinidad, representada por iones cloruro (S_0 a S_3).

Tabla 2. Datos medioambientales correspondientes a las atmósferas donde se llevaron a cabo los ensayos de exposición atmosférica.

	T(°C)	HR(%)	TDH(h/año)	P(mm/año)	SO ₂ (mg/m ² .día)	Cl(mg/m ² .día)
MADRID	13,8	60,6	1930	302,1	36,6	6,9
EL PARDO	—	—	3288	—	5,6	3,9
AVILES	13,1	80,0	5286	978,7	19,2	66,6
ALCUDIA	17,0	73,7	3617	859,4	31,7	16,7
PEDERNALES	13,9	71,1	3998	900,6	28,8	35,1
CUBATAO	22,7	74,6	5070*	990,0	55,5	8,7
SINES	18,4	60,8	4460*	381,0*	26,9	203,1

T : Temperatura
 HR: Humedad relativa
 TDH: Tiempo de humectación
 P: Precipitaciones

— No se dispone de datos
 * Estimaciones

Tabla 3. Clasificación de atmósferas debido a sustancias conteniendo azufre, representadas por $\text{SO}_2^{(55)}$.

$\text{mgSO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{día}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	CATEGORIA
≤ 10	≤ 12	P_0
$> 10 - 35$	$> 12 - 40$	P_1
$> 35 - 80$	$> 40 - 90$	P_2
$> 80 - 200$	$> 90 - 250$	P_3

Tabla 4. Clasificación de atmósferas debido a la salinidad, representada por cloruros⁽⁵⁵⁾.

$\text{mgCl}^-/\text{m}^2 \cdot \text{día}$	CATEGORIA
≤ 3	S_0
$> 3 - 60$	S_1
$> 60 - 300$	S_2
> 300	S_3

3.2.2.2. Datos de corrosividad atmosférica de las estaciones de ensayo

Con el fin de relacionar los datos de corrosión de los materiales con la agresividad de las distintas atmósferas se expusieron probetas testigo de un acero de bajo contenido en carbono y zinc de pureza comercial.

Las probetas, que tenían unas dimensiones de 10x15 cm, se decapaban después del ensayo para eliminar los productos de corrosión y calcular la pérdida de peso⁽⁵⁶⁾. Los procedimientos seguidos para eliminar los productos de corrosión fueron los siguientes⁽⁵⁷⁾:

Acero: se realizaron ciclos de inmersión en un baño formado por 500 ml de ácido clorhídrico ($d=1,19$), 3,5 g de hexametilentetramina y agua destilada hasta completar 1000 ml. Temperatura: 20-25°C. Tiempo de inmersión por ciclo: 10 minutos.

Zinc: se realizaron ciclos de inmersión en una disolución formada por 200 g de trióxido de cromo y agua destilada hasta completar 1000 ml. Temperatura: 80°C. Tiempo de inmersión por ciclo: 1 minuto.

La corrosión en μm se calculaba a partir de la pérdida de peso mediante la fórmula⁽⁵⁷⁾:

$$\text{Corrosión}(\mu\text{m}) = \frac{\Delta m}{A \cdot d} 10, \text{ donde:}$$

Δm = pérdida de peso (mg)

A = superficie de la probeta (cm^2)

d = densidad (g/cm^3)

En la tabla 5 figuran los datos de corrosividad obtenidos después del primer año de exposición de los materiales en las cinco atmósferas españolas, y valores medios de la corrosividad correspondiente a las atmósferas de Sines (en el período 1989-1991) y de Cubatao (período 1990-1992)⁽⁵²⁾.

En la figura 22 se representan gráficamente estos resultados.

Tabla 5. Corrosión, en un año, de testigos de acero y zinc expuestos en las atmósferas donde se llevaron a cabo los ensayos de corrosión atmosférica.

ESTACION	CORROSION (μm)	
	ACERO	ZINC
MADRID	24,1	0,40
EL PARDO	13,1	0,45
AVILES	66,4	2,48
ALCUDIA	25,3	1,23
PEDERNALES	24,7	1,12
CUBATAO	158,9	1,25
SINES	365,2	4,02

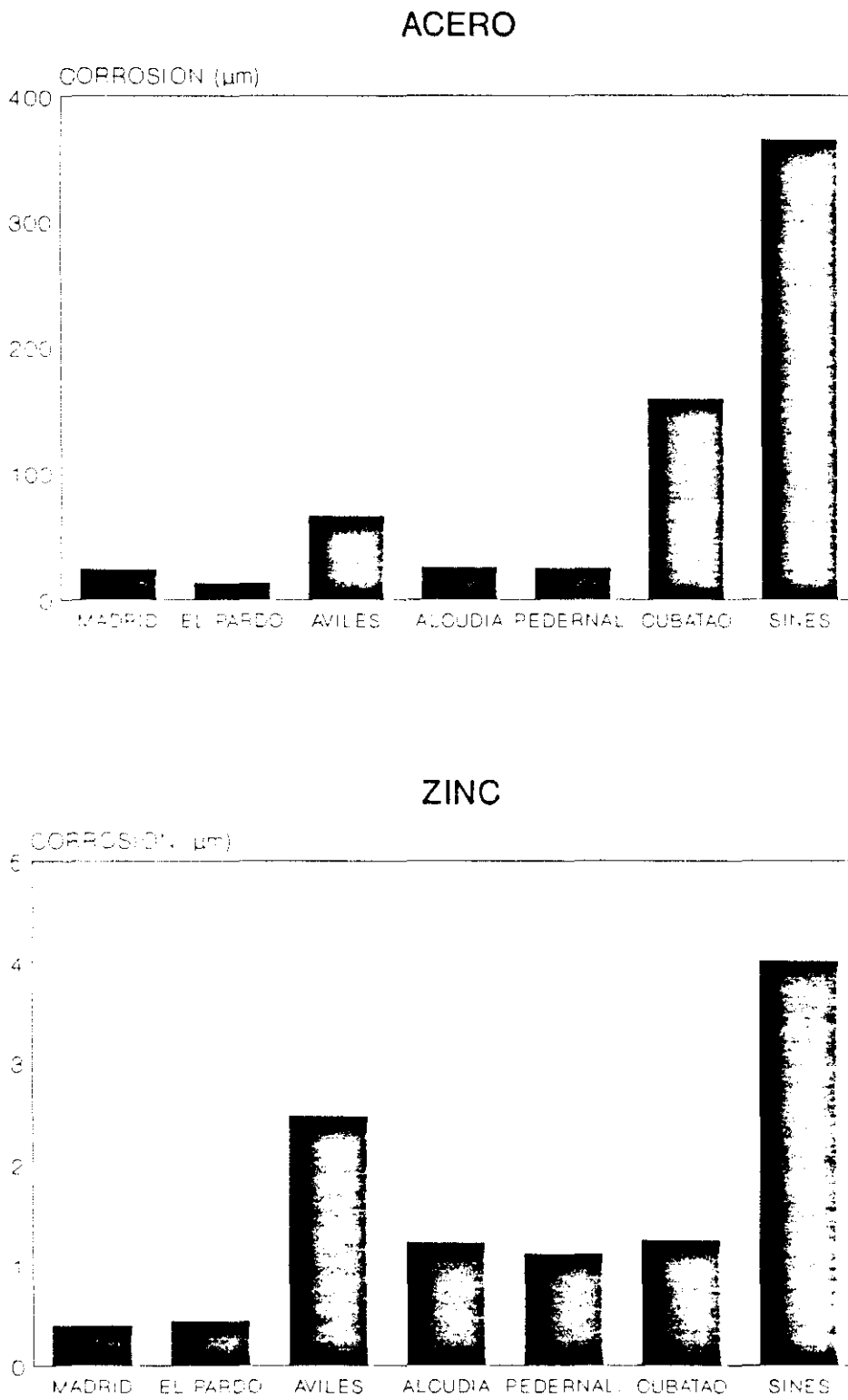


Figura 22. Corrosión, en un año, de testigos de acero y zinc expuestos en las atmósferas donde se llevaron a cabo los ensayos de exposición atmosférica.

3.2.3. Datos de corrosión de los recubrimientos

Se retiraron tres probetas de cada material (Algafort pasivado, Algafort sin pasivar, Galvanizado pasivado y Galvanizado sin pasivar) a los 6 meses y 1, 2, 3, 4 y 5 años de exposición (hasta 4 años en Pedernales), calculándose el grado de corrosión de los recubrimientos⁽⁵⁶⁾.

Los procedimientos que se emplearon para eliminar los productos de corrosión fueron los siguientes:

Algafort: inmersión en una disolución de óxido de cromo (VI) (20% en peso) durante 20 segundos a 80-85°C⁽⁴³⁾.

Galvanizado:

a) Inmersión en una disolución formada por 150 ml de NH₄OH (0,9 g/ml) y agua destilada (hasta completar 1000 ml) durante 5 minutos a temperatura ambiente.

b) Inmersión en un baño formado por 50 g de óxido de cromo (VI), 10 g de nitrato de plata y agua destilada (hasta completar 1000 ml) durante 20 segundos a ebullición⁽⁵⁸⁾.

3.2.4. Protección catódica que suministran al acero los recubrimientos

55%Al-Zn y galvanizado

La protección catódica ofrecida por los recubrimientos se ha examinado por dos procedimientos diferentes:

a) Eliminando el recubrimiento en la parte central de las probetas. Se realizó una incisión o rayadura de 5 cm de longitud y 1 mm de anchura,

conforme a la norma DIN 53167⁽⁵⁹⁾, por medio de un instrumento que consiste en una cuchilla de aleación acero-wolframio. Posteriormente, al exponer la muestra a la atmósfera, se realizaba un seguimiento de la evolución del estado que presentaba la incisión con el tiempo, observando fundamentalmente el tiempo que transcurría hasta la aparición de herrumbre sobre la superficie de la rayadura.

b) Observación del comportamiento que presentaban los bordes cortados de las probetas durante el transcurso de los ensayos atmosféricos.

3.3. ENSAYOS ACELERADOS DE LABORATORIO EN CAMARAS CLIMATICAS

Los ensayos acelerados se emplean, fundamentalmente, como control rápido de la calidad de un material determinado. Sería deseable que existiera una correspondencia cualitativa y cuantitativa con relación a los ensayos de corrosión natural; sin embargo, debido a la difícil reproducibilidad del medio natural, ello no es posible. Así pues, las conclusiones derivadas de estos ensayos acelerados pueden presentar cierta inseguridad.

Se han realizado tres ensayos en cámaras climáticas: ensayo de condensación de humedad, ensayo de niebla salina y ensayo Prohesion, con la idea de estudiar el comportamiento de los recubrimientos en diferentes medios.

Las probetas utilizadas en estos ensayos tenían unas dimensiones de 15x5 cm. Unas se emplearon para calcular la pérdida de peso, en tanto que otras se reservaron para observación del ataque por microscopía electrónica de barrido, para examinar el grado de protección galvánica ofrecido por los recubrimientos y para determinar los productos de corrosión que se formaban en cada medio

empleando, en este último caso, la técnica de difracción de rayos X.

Para los ensayos de niebla salina y Prohesion, en las muestras que estaban destinadas para calcular la pérdida de peso por corrosión, los bordes y la parte trasera fueron recubiertos con una pintura pelable, que era arrancada antes de sumergirlas en los baños de decapado.

En las muestras empleadas para los restantes estudios no se efectuó la protección de bordes ni de la cara trasera.

La protección galvánica conferida al acero por los recubrimientos se estudió por el método de la incisión comentado en el apartado 3.2.4..

3.3.1. Ensayo de condensación de humedad

El ensayo se llevó a cabo en una cámara de condensación de humedad de la marca Cleveland Condensation Tester según la norma ASTM D 4585⁽⁶⁰⁾.

En este ensayo se produce la condensación permanente de humedad sobre una de las caras de la probeta, actuando las mismas probetas como cierre de la cámara. El vapor de agua es generado, en el interior de la cámara, en un recipiente que contiene agua destilada y un sistema calefactor. Por la diferencia de temperatura entre las dos caras de la muestra, condensa vapor de agua sobre la superficie expuesta al interior del recipiente, que se encuentra a una temperatura comprendida entre 35 y 40°C.

Las muestras están inclinadas de tal manera que el condensado escurre por gravedad sobre la superficie y es reemplazado por nuevo condensado en un proceso continuo.

Las probetas se fueron retirando a 1, 8, 21, 29, 67, 98 y 235 días de ensayo. La duración total del ensayo fue de 235 días.

En la figura 23 se muestra la cámara empleada en el ensayo.

Al analizar el aspecto que presentaban los recubrimientos después de su exposición en este medio, pareció sorprendente observar la presencia de una capa de óxido de coloración muy oscura sobre la superficie del recubrimiento 55%Al-Zn, que era especialmente visible en el caso del material sin pasivar.

Con la intención de interpretar este hecho se acudió al empleo de la técnica de análisis químico por espectroscopía electrónica de rayos X (ESCA/XPS), combinada con la técnica destructiva de ataque por bombardeo (sputtering) con iones argón a distintos tiempos, lo que permite arrancar capas superficiales situadas a distintas profundidades y así obtener perfiles de composición de los elementos presentes en estas capas. Esta técnica analiza capas superficiales situadas hasta 10-20Å de profundidad.

La técnica XPS⁽⁶¹⁾ es una técnica "ex situ" en la cual una probeta es transferida a una cámara de análisis en condiciones de ultra-alto vacío en donde se emite un haz monocromático de rayos X. De la superficie de la probeta salen excitados fotoelectrones desde su correspondiente nivel atómico, así como electrones Auger. La energía de estos electrones es analizada obteniéndose información de los elementos que se encuentran en estas capas superficiales y su estado de coordinación en los compuestos formados. También puede realizarse un análisis semicuantitativo de estos elementos.

Para la realización del ensayo se utilizó el equipo multitécnica de análisis de superficie, ESCA/XPS, AES, VG Microtech MT500, fabricado por FISONS Instruments. Para los espectros de XPS se cuenta con una fuente de rayos X de doble ánodo Mg/Al, operando a 300W. Se utilizó la línea del MgK_{1,2} (1253,6 eV). El equipo posee una estación de bombeo que mantenía el experimento a una presión de trabajo en la cámara de análisis alrededor de 10⁻⁹ bar.

Para la adquisición y procesado de datos se empleó el programa el programa VGX900XI, que tiene una interfase entre el equipo de espectroscopía y el ordenador.

Para la limpieza de la superficie y para poder realizar un análisis en profundidad se utilizó un cañón de iones argón, EX05, con una unidad de barrido para rastrear el haz.

Este ensayo se realizó con una muestra de 2 cm² de superficie obtenida a partir de una muestra del recubrimiento Algafort sin pasivar que había estado expuesta durante 21 días a condensación permanente de humedad.

3.3.2. Ensayo de niebla salina

Este ensayo se realizó en una cámara de niebla salina marca CCI según la norma ASTM B 177⁽⁶²⁾.

El interior de la cámara contiene un atomizador que pulveriza una disolución de cloruro sódico al 5%.

Las probetas se colocaron en un bastidor de PVC formando un ángulo de 30° con la vertical al suelo; este bastidor está atravesado por listones del mismo material que sobresalen para sostener las muestras.

Las probetas descansan apoyadas sobre el lado del soporte de PVC que está expuesto hacia la parte central de la cámara. Es por este motivo que se decidió recubrir los bordes y la parte trasera de las muestras que se destinaron para obtener datos de corrosión.

El ensayo tuvo una duración total de 116 días. Se retiraron probetas a 1, 23, 32, 50, 73 y 116 días.

En la figura 24 se muestra la cámara utilizada en el ensayo.

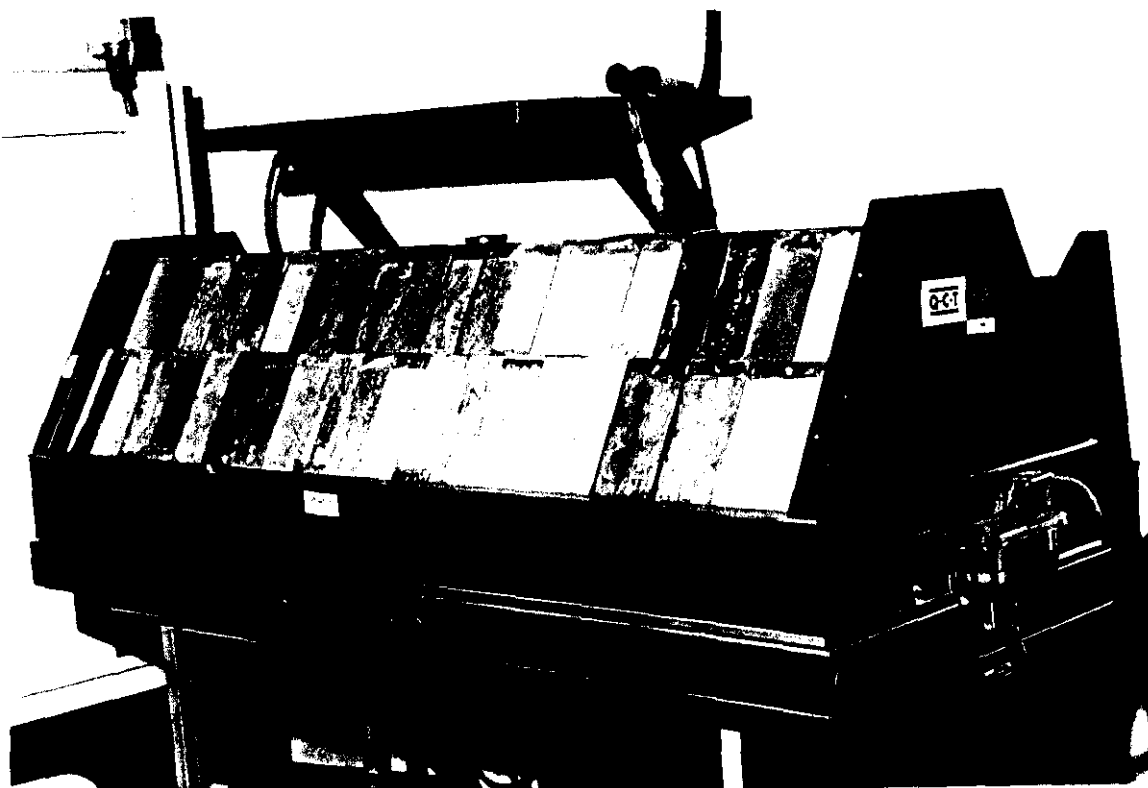


Figura 23. Cámara de condensación de humedad.



Figura 24. Cámara de niebla salina.

3.3.3. Ensayo Prohesion

El ensayo Prohesion⁽⁶³⁾, que se lleva a cabo en la misma cámara empleada en el ensayo de niebla salina, utiliza una disolución con una concentración de 0,4% en sulfato de amonio y 0,05% en cloruro sódico. Este ensayo, a diferencia del ensayo de niebla salina que se realiza en continuo, consiste en una serie de ciclos consecutivos de pulverización de solución salina (1 hora) y de secado (1 hora).

El ensayo tuvo una duración total de 119 días. Se retiraron probetas a 1, 23, 64, 96 y 119 días.

3.4. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS⁽⁶⁴⁾

La medida de las variables eléctricas que controlan los procesos de corrosión electroquímica proporciona la interesante ventaja de poder diferenciar el comportamiento de distintos sistemas para cortos tiempos de ensayo.

Los ensayos realizados en este trabajo consistieron en medidas del potencial de corrosión (E_{corr}), de resistencia de polarización (R_p) y de impedancia.

Para los ensayos de resistencia de polarización y de impedancia se ha utilizado la técnica de tres electrodos (un electrodo de referencia de calomelanos saturado (ECS), un contraelectrodo de acero inoxidable y la propia muestra, que actúa como electrodo de trabajo).

La superficie de la probeta se limitaba utilizando un tubo de vidrio que se situaba perpendicularmente. Este tubo contenía el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el electrolito (cloruro de sodio al 3% ó sulfato de sodio

0,1M). Debajo del tubo se colocaba una junta tórica de goma, y se impedía que se saliera el electrolito mediante una pinza que ejercía presión entre ambos. Así, la superficie de la probeta que quedaba expuesta al electrolito era de 7,8 cm².

Se hicieron medidas al cabo de una hora, un día y una semana.

3.4.1. Potencial de corrosión

Cualquier material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene un potencial característico en ausencia de influencias externas, conocido como potencial de reposo, en circuito abierto, o potencial de corrosión (E_{corr}). Externamente se puede actuar sobre el sistema imponiéndole un potencial y registrando la intensidad o viceversa. El valor de $E - E_{\text{corr}}$, mide la modificación impuesta externamente al material, y se conoce con el término polarización. La relación que se establece en cada momento entre el potencial y la intensidad define la curva de polarización del material en cuestión.

En el potencial de corrosión, a causa de la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y de reducción se compensan, y externamente no se aprecia ninguna corriente porque, al ser de distinto signo, se anulan las densidades de corriente anódica y catódica.

La medición del potencial de corrosión quizá sea el primer método conocido de seguimiento de un sistema en un ambiente agresivo. Esta medida da una idea general sobre el grado de actividad relativa que presentan los recubrimientos estudiados. Sin embargo, parece que no existe relación directa entre la velocidad de corrosión y la magnitud del potencial de corrosión del sistema.

En el ensayo se empleó como referencia un electrodo de calomelanos

saturado conectado a un potenciostato de la marca Solartron 1286.

3.4.2. Resistencia de polarización

El procedimiento que utiliza esta técnica se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Las medidas de resistencia a la polarización, realizadas con el mismo potenciostato, consistieron en polarizar el sistema 10 mV por encima y por debajo del potencial de corrosión, y medir la respuesta del sistema en intensidad al cabo de 30 segundos. La R_p es el resultado de dividir esta diferencia de potencial (10 mV) por la intensidad media obtenida.

La ventaja esencial de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera prácticamente el electrodo en el proceso de medida y una misma probeta permite realizar innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo.

3.4.3. Impedancia

Esta técnica no estacionaria de estudio de la corrosión difiere del método de resistencia de polarización, con corriente continua, en que se aplica una señal de corriente alterna al sistema y se analiza la respuesta del mismo frente a la perturbación, que viene caracterizada no sólo por su magnitud (amplitud), sino también por su fase (orientación). La ventaja principal de estas medidas radica en que la resistencia del medio no afecta a la medida como ocurre con corriente continua (existen no obstante medios de compensación de la caída óhmica), pues

se aprecia directamente en el diagrama. Además, puede deducirse de ellas información sobre el mecanismo del proceso, permitiendo, por ejemplo, una mejor diferenciación de las etapas superpuestas en el proceso global de corrosión.

Los datos de impedancia de los recubrimientos pueden representarse mediante diagramas de Bode o de Nyquist. En estos últimos se representa la parte real frente a la imaginaria de la impedancia en el plano complejo.

La técnica de impedancia permite estudiar de forma no destructiva el cambio en las propiedades de un recubrimiento en un período de tiempo.

Las medidas de impedancia realizadas en esta investigación se obtuvieron en el potencial de corrosión con un analizador de respuesta en frecuencia de la marca Solartron modelo 1250 (conectado a un Plotter marca Hewlett-Packard) acoplado al potencióstato Solartron 1286. Al sistema se le introduce una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud que se superpone al potencial de corrosión, y se mide la respuesta del sistema⁽⁶⁵⁾. Se efectuó un barrido logarítmico de frecuencia de 5 puntos por década desde 55 kHz hasta 8,7 mHz.

3.5. ESTUDIOS DE LABORATORIO SOBRE LA PROTECCION CATODICA QUE SUMINISTRAN AL ACERO LOS RECUBRIMIENTOS 55%Al-Zn Y GALVANIZADO

Con el fin de contrastar y ampliar los resultados obtenidos en relación con la protección catódica que pueden conferir al acero en la atmósfera los recubrimientos 55%Al-Zn y galvanizado, además de su análisis mediante los ensayos acelerados en cámaras climáticas, se ha realizado un estudio complementario de laboratorio en el que se analiza electroquímicamente el

efecto de distintas variables (con y sin separación entre ánodo y cátodo, relación de superficies cátodo/ánodo, etc.), empleando distintos medios que no fueron otros que las mismas disoluciones en las que se llevaron a cabo los ensayos acelerados: agua destilada, cloruro sódico al 5%, y solución Prohesion.

A través de estos ensayos se trataba de imitar las situaciones más frecuentes en las que, en determinadas zonas de los materiales estudiados, puede generarse la formación de pilas de corrosión galvánica que favorecen un considerable mayor deterioro del recubrimiento metálico, especialmente en ambientes contaminados, los cuales acentúan la eficacia de la acción galvánica por elevar la conductividad del electrólito que se encuentra en contacto con la superficie metálica. Este proceso se desarrolla fundamentalmente en zonas tales como los bordes cortados de las chapas y en áreas defectuosas desprovistas de recubrimiento como consecuencia de defectos en la fabricación o por golpes o arañazos recibidos por la superficie de la chapa; esto es, cuando el recubrimiento metálico está en contacto eléctrico con el acero.

En el caso de bordes de chapa cortados, para un espesor aproximado de recubrimiento de $20\mu\text{m}$ y un espesor total de lámina de 0,6 mm, se tiene una superficie catódica descubierta (acero) que es aproximadamente catorce veces mayor que la superficie anódica del borde (recubrimiento). En cambio, si se elimina el recubrimiento provocando una rayadura longitudinal (incisión) de 1 mm de anchura, se puede apreciar, después de un cierto tiempo de exposición de ese material en una atmósfera contaminada, que la anchura de la zona de recubrimiento visiblemente sacrificada para proteger al acero es similar a la anchura de la correspondiente incisión. Por ello, se estudiaron dos relaciones de superficies: $S_c/S_a = 14$ y $S_c/S_a = 1$.

3.5.1. Sin separación entre ánodo y cátodo

El método experimental empleado consistió en la preparación de chapas de Algrafort y de galvanizado que se cortaron en forma de muestras circulares con dos diámetros distintos: 6,65 y 4,87 cm.

Las dos caras de cada muestra se recubrían con una cinta especial para protección contra la corrosión "Scotchrap" de la marca 3M. Una vez protegidas las dos caras, en una de ellas se practicaba en la cinta, en el centro de la muestra, un orificio de 4,7 cm de diámetro mediante un tubo metálico hueco que tenía afilado uno de sus extremos. Posteriormente se despegaba la parte de cinta correspondiente al diámetro del orificio y se sumergía la muestra en ácido clorhídrico concentrado, para disolver el recubrimiento. De esta manera, como la cinta empleada es resistente al ácido, se conseguía eliminar los recubrimientos en la zona desprovista de cinta (para dejar al descubierto el acero) y, al sacar la muestra de la disolución de ácido, se despegaba el trozo de cinta restante que quedaba situado rodeando al acero. Así pues, la muestra permanecía recubierta con cinta por una cara, mientras que por la otra cara se contaba con una corona exterior de recubrimiento metálico rodeando al acero descubierto. Esta cara de la muestra se lavaba con agua jabonosa frotando con un cepillo para eliminar los restos de ácido y, después de secarla, se desengrasaba con acetona. Por último, se pintaron los bordes cortados de las probetas con pintura resistente al agua.

Realizando una sencilla operación matemática se deduce que en las muestras de menor diámetro (4,87 cm) la relación de superficies $S_c/S_a = 14$, mientras que en las muestras de diámetro superior (6,65 cm) las superficies catódica y anódica resultantes son iguales, $S_c/S_a = 1$.

El ensayo se realizó por duplicado para cada uno de los dos materiales,

y las probetas se sumergieron, a una profundidad de aproximadamente 3 cm, en recipientes de plástico que contenían las tres disoluciones, apoyando la cara recubierta con cinta sobre la base del recipiente. Periódicamente se insuflaba oxígeno a las disoluciones y se restauraba el agua evaporada, para mantener el nivel del electrolito.

Se midió la conductividad de las disoluciones a 20°C antes de sumergir las probetas, obteniéndose los siguientes valores:

Agua destilada: 9 μ S/cm
Disolución Prohesion: 7,5 mS/cm
Cloruro sódico al 5%: 68 mS/cm

A través de este ensayo se pretendía averiguar el tiempo durante el cual los recubrimientos Algafort y galvanizado mantienen protegido catódicamente al acero, sin que se produzca la aparición de herrumbre. Las probetas se fueron retirando a medida que se observaba una evidente existencia de herrumbre. Para las muestras que presentaron un mejor comportamiento, la duración del ensayo fue superior a los 65 días.

3.5.2. Con separación entre ánodo y cátodo

El motivo primordial de realizar un ensayo en el que el acero y el recubrimiento metálico estuviesen separados, era el poder disponer de un dispositivo experimental que permitiera obtener datos de algunas de las variables involucradas en el proceso de corrosión de estos pares galvánicos.

A tal fin, se cortaron chapas de acero y de los recubrimientos Algafort y

galvanizado con una dimensión inicial de 14x4,5 cm. De estas muestras se eliminaba un trozo rectangular de 9,5x3,5 cm, de modo que finalmente se obtenían muestras cuya forma era como la que se expone en la figura 25.

Después de desengrasar los materiales se recubrieron con cinta "Scotchrap", a excepción del extremo de las probetas (Figura 25), que se dejaba sin recubrir para establecer el contacto eléctrico entre los dos componentes del par galvánico mediante un cable de cobre.

En la parte inferior de las probetas se eliminaba la cinta en su zona central produciendo mediante troqueles metálicos cilíndricos, huecos y afilados, orificios de distintos diámetros que dependían de la relación de superficies cátodo/ánodo deseada. Para una relación de superficies cátodo/ánodo de 14:1, el diámetro de la superficie catódica elegido fue de 19 mm, por 5 mm el de la superficie anódica. Cuando la relación de superficies era 1:1 el diámetro tanto del acero como del recubrimiento era de 17 mm.

Una vez preparadas las muestras de acero y del recubrimiento anódico, se confrontaban alejadas a dos distancias diferentes, 1,7 y 4,5 mm, mediante unos separadores de poliestireno y de metacrilato, de manera que por la disposición de los orificios realizados, las zonas anódica y catódica quedaban completamente enfrentadas a una distancia constante. El conjunto formado por las dos probetas se sumergía en vasos de precipitado, de forma que el nivel de las distintas disoluciones empleadas en el estudio superara sobradamente la región en la que actuaría el par galvánico. Los vasos se cubrían con tapas de PVC que tenían tres orificios. Por dos de ellos se introducían los extremos de las probetas para ser conectados al aparato de medida, y por el otro se insuflaba periódicamente oxígeno a la disolución.

Los ensayos que se realizaron consistieron en medidas de intensidad de

corriente y del potencial mixto de corrosión del par galvánico, así como medidas del potencial de corrosión anódico en circuito abierto. Con estas medidas se pretendía analizar y comparar el comportamiento galvánico de los recubrimientos Algafort y galvanizado frente al acero, para las dos relaciones de superficies comentadas, modificando la distancia de separación entre ánodo y cátodo con objeto de conocer también el grado de alcance de la protección catódica en función de este parámetro.

Las medidas del flujo de corriente que circulaba entre el recubrimiento y el acero se realizaron con un microamperímetro de resistencia nula fabricado en el CENIM. Para ello se desconectaba el circuito y se intercalaban entre los electrodos los terminales del microamperímetro (Figura 25), tomando la lectura al cabo de 4 minutos, una vez que el valor se había estabilizado.

La medición de los potenciales se hizo utilizando un microvoltímetro de la marca Keithley y un electrodo de referencia de calomelanos saturado. Se tomaba la lectura al cabo de 30 segundos.

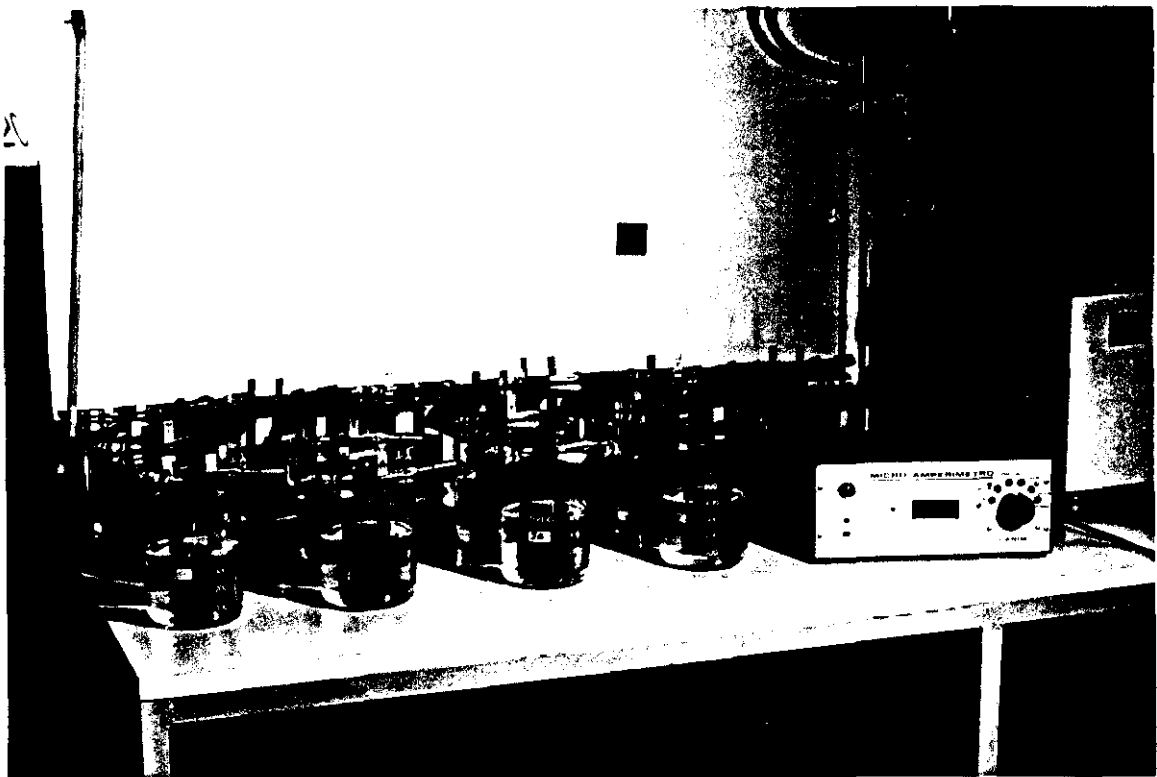
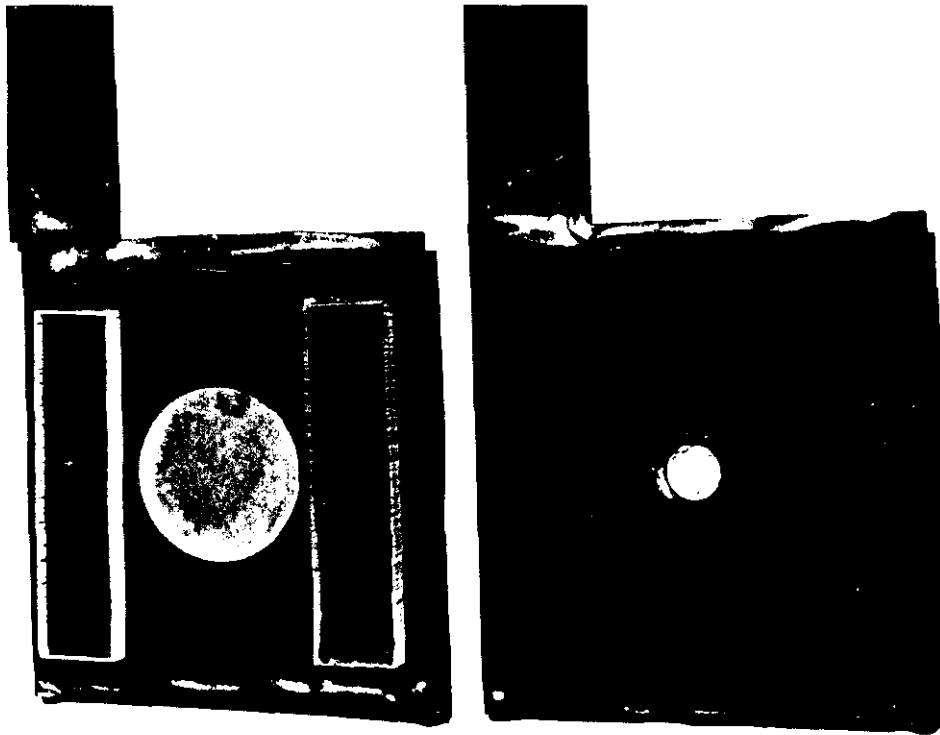


Figura 25. Probetas y separadores empleados para el estudio de la protección catódica con separación entre cátodo y ánodo (arriba) y dispositivo experimental empleado (debajo).

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. ENSAYOS DE EXPOSICION ATMOSFERICA

4.1.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos

En la figura 26 se exponen fotografías de los recubrimientos Algafort y galvanizado, en estado de recepción (no se aprecian diferencias en el aspecto que presentan en función de que hubieran o no recibido el tratamiento químico de pasivación), y después de 5 años de exposición en las atmósferas de Avilés y El Pardo, representando las atmósferas más y menos agresiva respectivamente. Tampoco se observó visualmente que, al concluir la exposición atmosférica, la aplicación del tratamiento de pasivación hubiera ejercido alguna influencia en la apariencia que presentaban los recubrimientos.

4.1.2. Datos de corrosión

En la tabla 6 se exponen los datos de corrosión obtenidos en los cuatro recubrimientos para los cinco períodos de exposición (1 a 5 años).

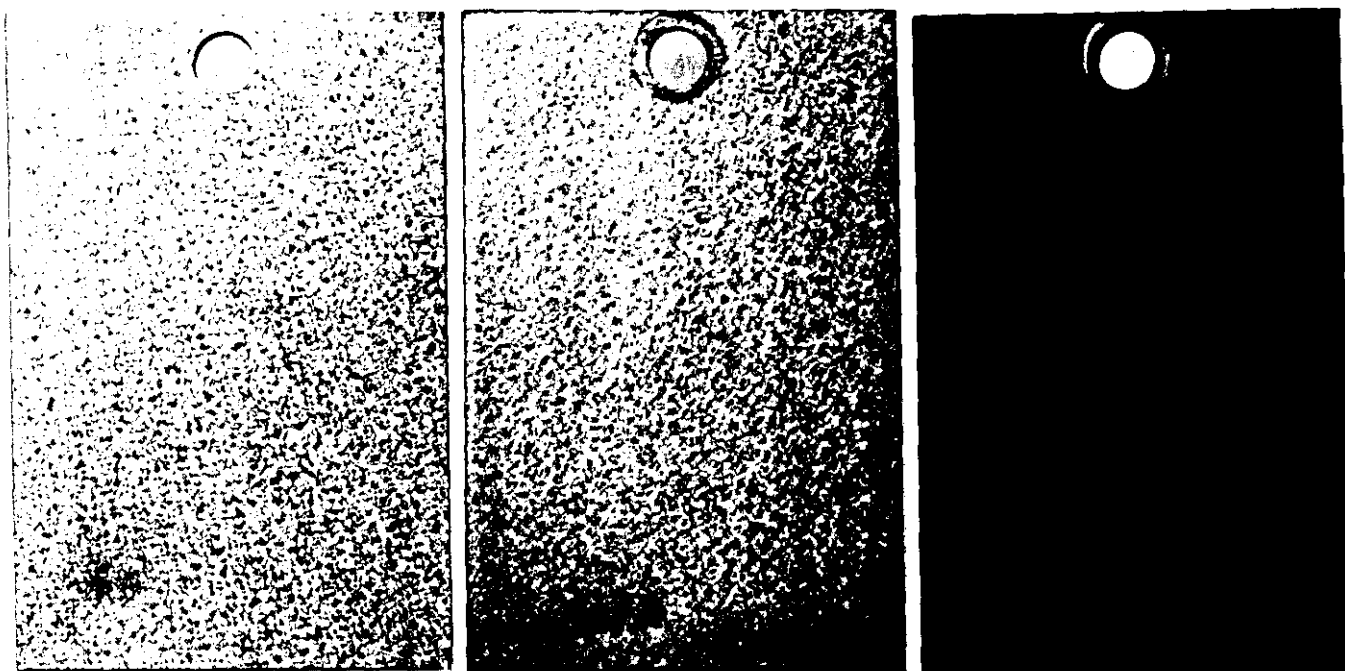
La estación de ensayos atmosféricos de Pedernales fue instalada 1 año más tarde que las restantes estaciones españolas; por este motivo, sólo se dispone de datos de corrosión hasta el cuarto año de exposición.

En cuanto a las atmósferas de Cubatao y Sines únicamente se dispone de datos de 1 año de exposición, ya que, como se comentó en la parte experimental, en estas atmósferas únicamente se expusieron los recubrimientos durante un año, con la finalidad principal de estudiar la protección catódica

durante ese tiempo.

En las figuras 27 a 30 se representa gráficamente la evolución con el tiempo de la corrosión experimentada por los cuatro recubrimientos en las atmósferas donde se llevaron a cabo los ensayos.

Los resultados se expresan en g/m^2 . Si se quisieran expresar en μm bastaría con dividir estos datos por la densidad del recubrimiento correspondiente en g/cm^3 .



Algafort. Sin exponer

Algafort. El Pardo. 5 años

Algafort. Avilés. 5 años



Galvanizado. Sin exponer

Galvanizado. El Pardo. 5 años

Galvanizado. Avilés. 5 años

Figura 26. Aspecto de los recubrimientos Algafort y galvanizado antes y después de la exposición atmosférica.

Tabla 6. Corrosión, en g/m², de los cuatro recubrimientos ensayados después de uno, dos, tres, cuatro y cinco años de exposición atmosférica.

	ALGAFORT PASIVADO					ALGAFORT SIN PASIVAR					GALVANIZADO PASIVADO					GALVANIZADO SIN PASIVAR				
	1 año	2 años	3 años	4 años	5 años	1 año	2 años	3 años	4 años	5 años	1 año	2 años	3 años	4 años	5 años	1 año	2 años	3 años	4 años	5 años
MADRID	0,92	1,46	1,73	3,03	1,77	1,15	1,70	2,07	3,65	2,88	2,00	3,76	5,62	7,93	9,05	2,33	4,36	6,41	9,18	10,9
EL PARDO	0,96	1,34	1,19	1,89	1,56	1,07	1,44	1,79	2,44	1,57	1,90	2,93	4,01	5,69	6,67	2,61	4,02	4,97	6,63	7,44
AVILES	12,4	16,7	24,0	26,2	33,8	12,3	16,4	24,3	23,7	32,1	21,0	29,5	35,2	50,1	58,9	19,6	30,9	36,6	51,5	53,7
ALCUDIA	2,34	3,41	3,71	5,40	6,29	2,37	3,44	4,17	6,05	7,28	6,21	11,5	15,0	16,6	25,4	6,56	13,4	17,7	18,0	25,5
PEDERNALES	1,92	3,09	4,15	3,78	—	2,47	3,99	5,12	5,76	—	5,62	9,71	12,2	13,7	—	6,40	10,6	13,4	15,4	—
CUBATAO	2,49	—	—	—	—	3,19	—	—	—	—	9,33	—	—	—	—	15,3	—	—	—	—
SINES	3,56	—	—	—	—	5,50	—	—	—	—	27,2	—	—	—	—	31,1	—	—	—	—

— : No se dispone de datos

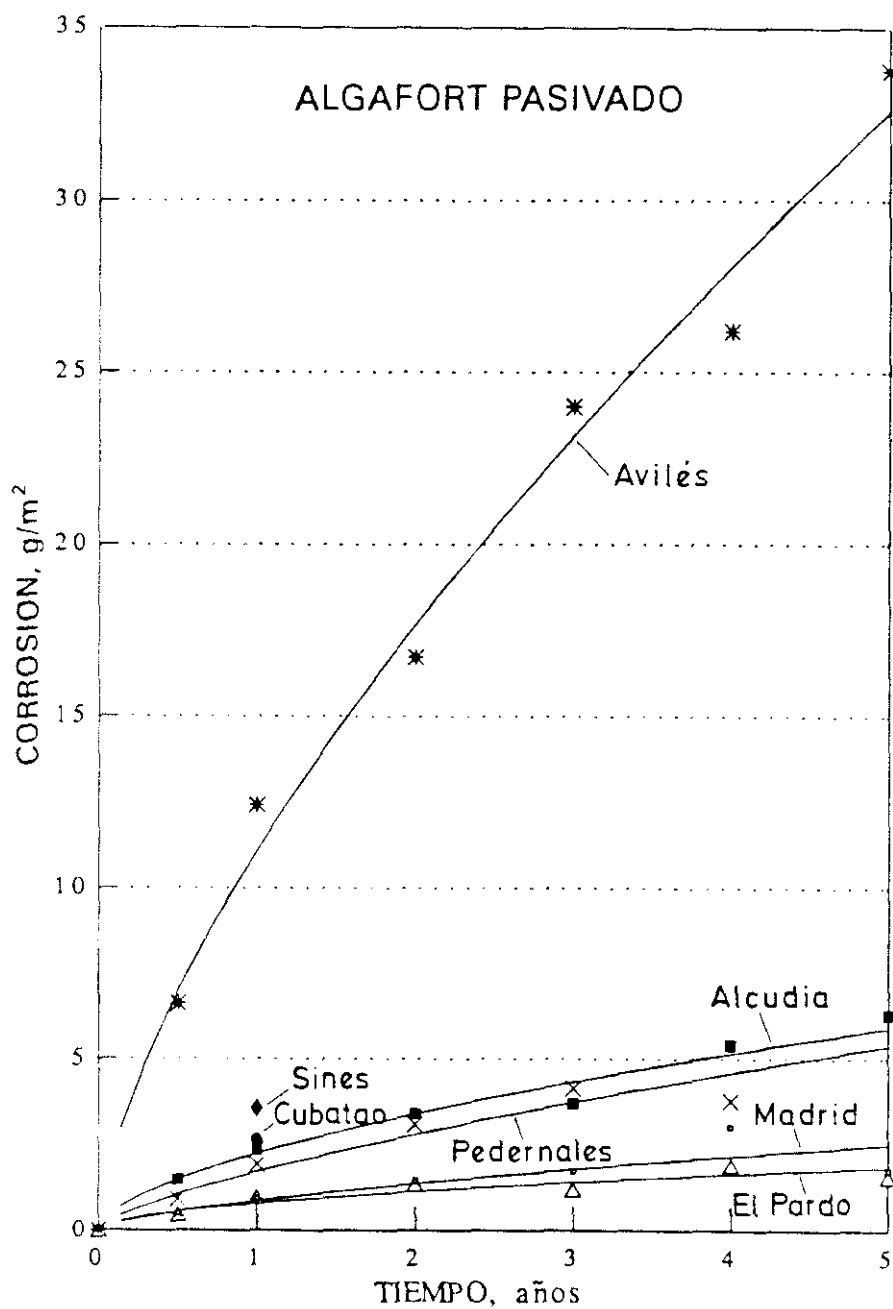


Figura 27. Evolución con el tiempo de la corrosión experimentada por el recubrimiento Algrafort pasivado en las distintas atmósferas donde se llevó a cabo el estudio.

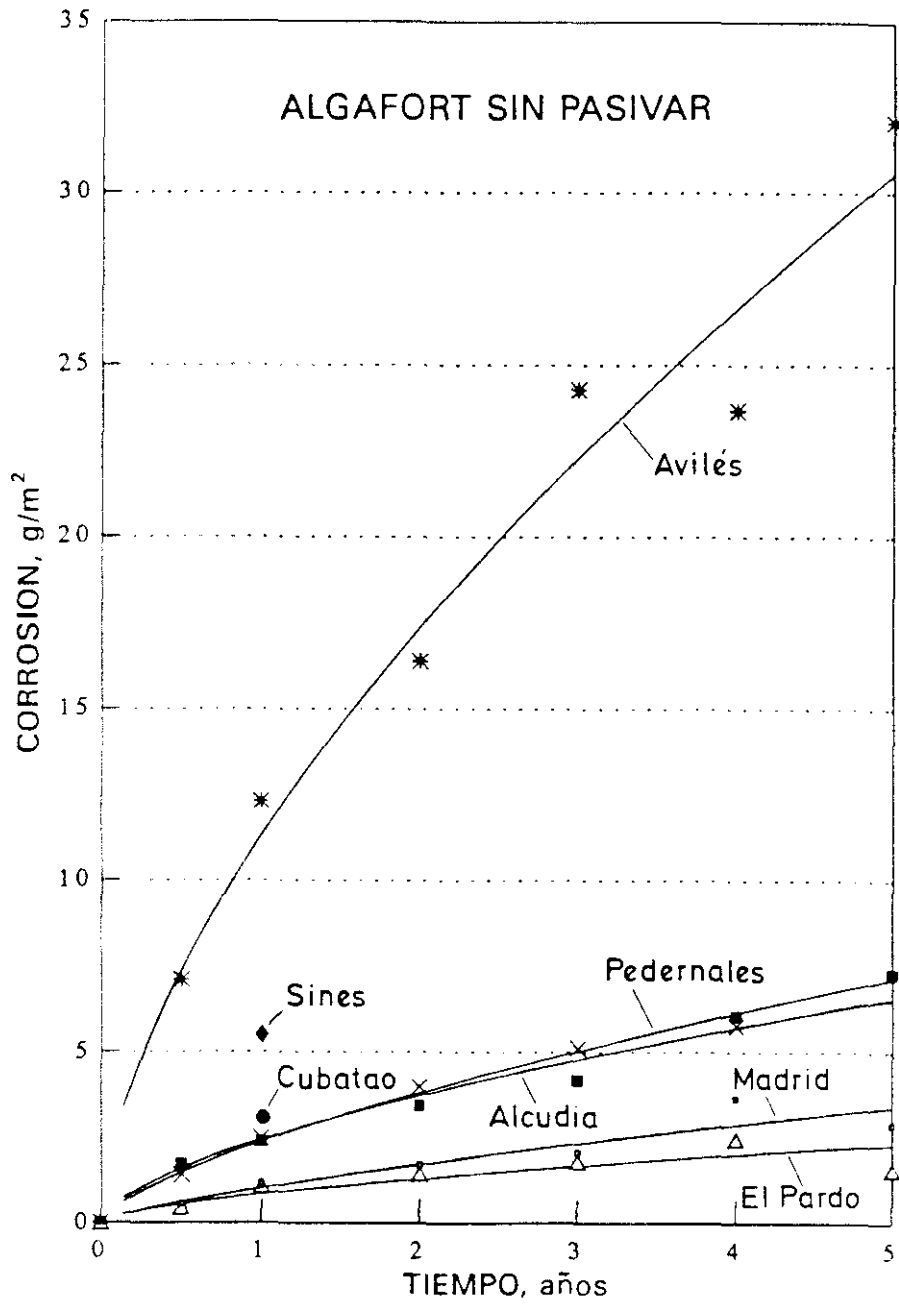


Figura 28. Evolución con el tiempo de la corrosión experimentada por el recubrimiento Algalfort sin pasivar en las distintas atmósferas donde se llevó a cabo el estudio.

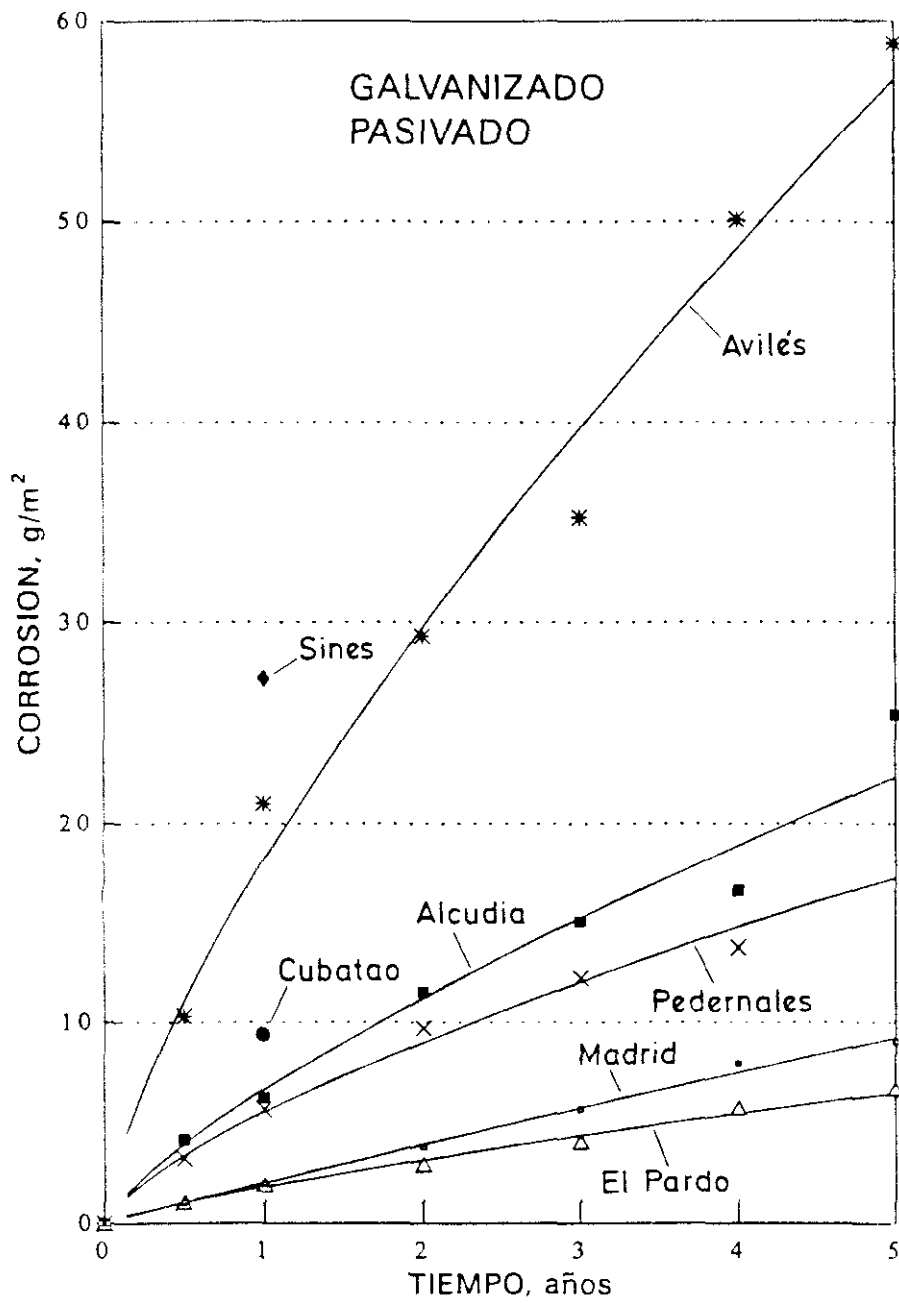


Figura 29. Evolución con el tiempo de la corrosión experimentada por el recubrimiento Galvanizado pasivado en las distintas atmósferas donde se llevó a cabo el estudio.

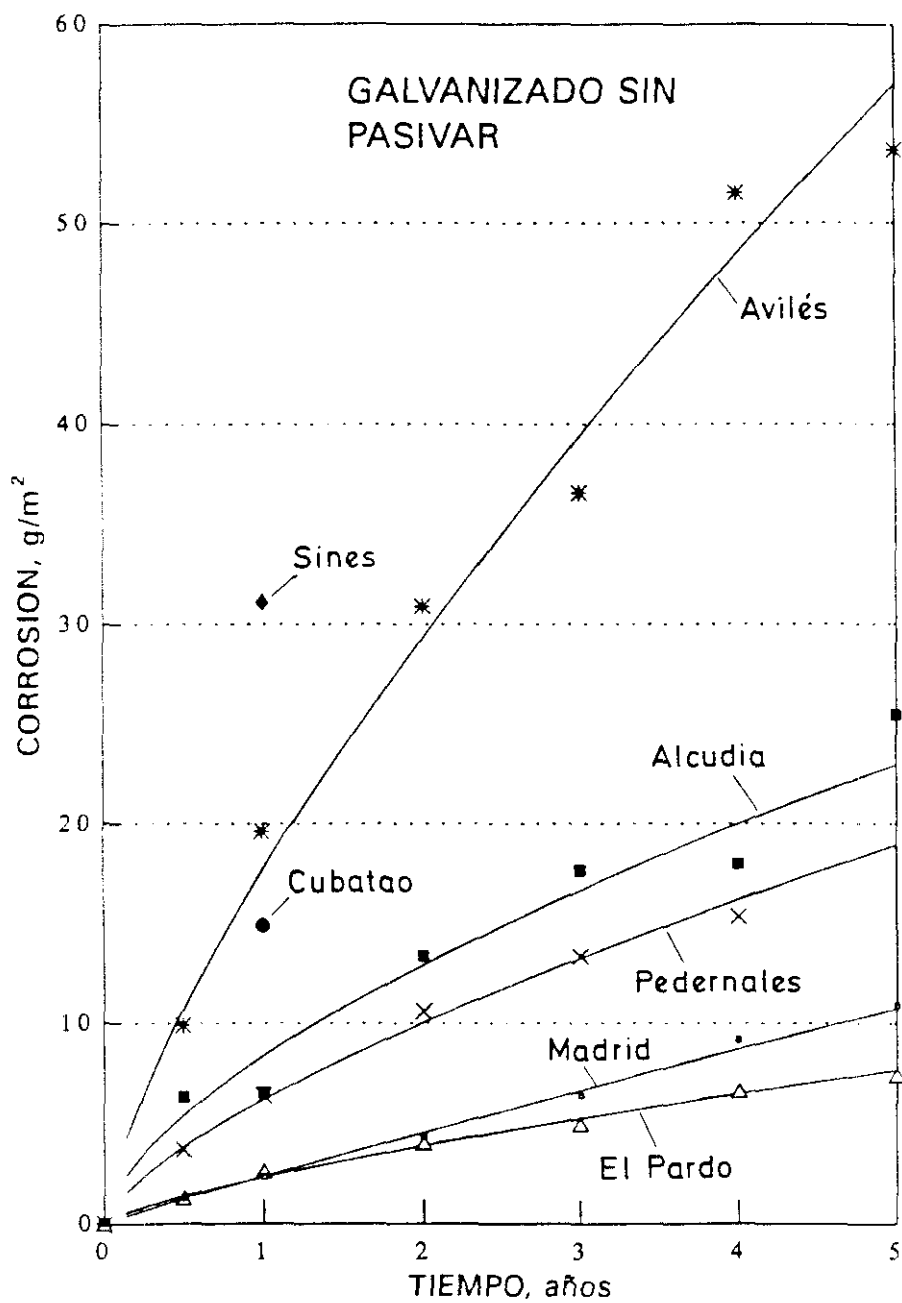


Figura 30. Evolución con el tiempo de la corrosión experimentada por el recubrimiento Galvanizado sin pasivar en las distintas atmósferas donde se llevó a cabo el estudio.

4.1.3. Protección catódica

En las tablas 7 y 8 se indica esquemáticamente como evolucionaba la protección catódica que suministraban los recubrimientos Algafort y galvanizado al acero, respectivamente, en función del tiempo de ensayo, tanto en las incisiones realizadas como en los bordes cortados.

Al examinar estas tablas hay que tener en cuenta que en las atmósferas de Cubatao y Sines la duración del estudio fue de 1 año. En cambio, en las atmósferas de Madrid, El Pardo y Avilés, se realizó un seguimiento de la protección catódica en bordes durante 5 años y en incisiones durante 3 años.

Es importante señalar que no se encontraron diferencias en el comportamiento que ambos recubrimientos experimentaban en función de la aplicación o no del tratamiento de pasivación.

También resulta interesante el hecho de que cuando se producía la aparición de herrumbre en cualquiera de los materiales, la coloración de ésta era menos intensa en el caso del recubrimiento galvanizado, lo que podría deberse al suministro de una ligera protección a la incisión en este material.

En la figura 31 se muestra un montaje de fotografías que presentan, a tiempos de ensayo similares, el estado que presentaban las incisiones practicadas en los recubrimientos Algafort y galvanizado, respectivamente, en las cinco atmósferas en las que se llevó a cabo este estudio. Observando las fotografías de izquierda a derecha las incisiones corresponden a: El Pardo (8 meses), Madrid (10 meses), Avilés (9 meses), Cubatao (12 meses) y Sines (12 meses).

En las figuras 32 y 33 se muestran otros montajes correspondientes al estado que presentaban los recubrimientos, en Avilés y El Pardo a distintos tiempos de ensayo, en las zonas más próximas al borde cortado de las probetas.

Tabla 7. Evolución de la protección catódica suministrada al acero por el recubrimiento Algafort en las diferentes atmósferas.

		6 meses	1 año	2 años	3 años	4 años	5 años
MADRID	Bordes	B	C	C	C	C, D	C, D
	Incisión	C(15 días)	C	C, D	C, D		
EL PARDO	Bordes	B	C	C	C, D	C, D	C, D
	Incisión	C(15 días)	C	C, D	C, D		
AVILES	Bordes	A, D	A, D	A, E	A, E	A, E	A, F
	Incisión	A, D	A, D	A, E	A, E		
CUBATAO	Bordes	A	A				
	Incisión	A, E(1 mes)	A, E				
SINES	Bordes	A	A, D				
	Incisión	A, E(1 mes)	A, E				

Estado del borde o incisión

A: No presenta herrumbre
 B: Ligera aparición de herrumbre
 C: Herrumbre consistente

Estado de la zona de recubrimiento contigua al borde o incisión

D: Corrosión galvánica apreciable
 E: Corrosión galvánica consistente
 F: Ligera aparición de herrumbre

Tabla 8. Evolución de la protección catódica suministrada al acero por el recubrimiento galvanizado en las diferentes atmósferas.

		6 meses	1 año	2 años	3 años	4 años	5 años
MADRID	Bordes	B	B	C	C	C	C, D
	Incisión	B(1mes), C(3meses)	C	C, D	C, D		
EL PARDO	Bordes	B	C	C	C	C	C, D
	Incisión	B(1mes), C(3meses)	C	C, D	C, D		
AVILES	Bordes	A	B	A, D	A, E	B, F	C, G
	Incisión	A, D	A, E	A, E	A, E		
CUBATAO	Bordes	A	A				
	Incisión	A, E(1 mes)	A, E				
SINES	Bordes	A	A				
	Incisión	A, D(1 mes)	A, E				

Estado del borde o incisión

A: No presenta herrumbre
 B: Ligera aparición de herrumbre
 C: Herrumbre consistente

Estado de la zona de recubrimiento contigua al borde o incisión

D: Corrosión galvánica apreciable
 E: Corrosión galvánica consistente
 F: Ligera aparición de herrumbre
 G: Progreso considerable de la herrumbre

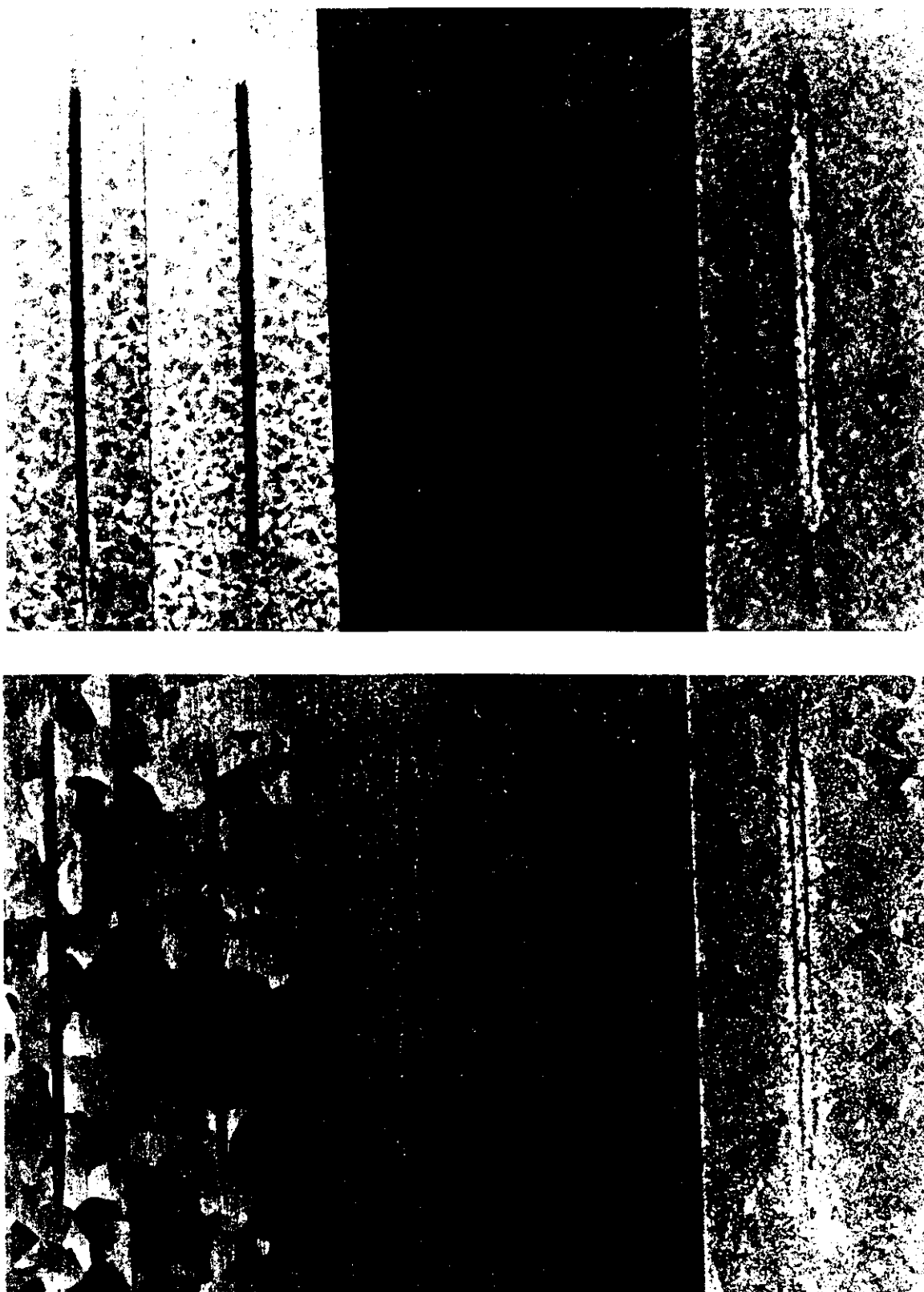


Figura 31. Estado que presentaban las incisiones correspondientes a los recubrimientos Alafort (arriba) y galvanizado (debajo) en las diferentes atmósferas. De izquierda a derecha: El Pardo (8 meses), Madrid (10 meses), Avilés (9 meses), Cubatao (12 meses) y Sines (12 meses).

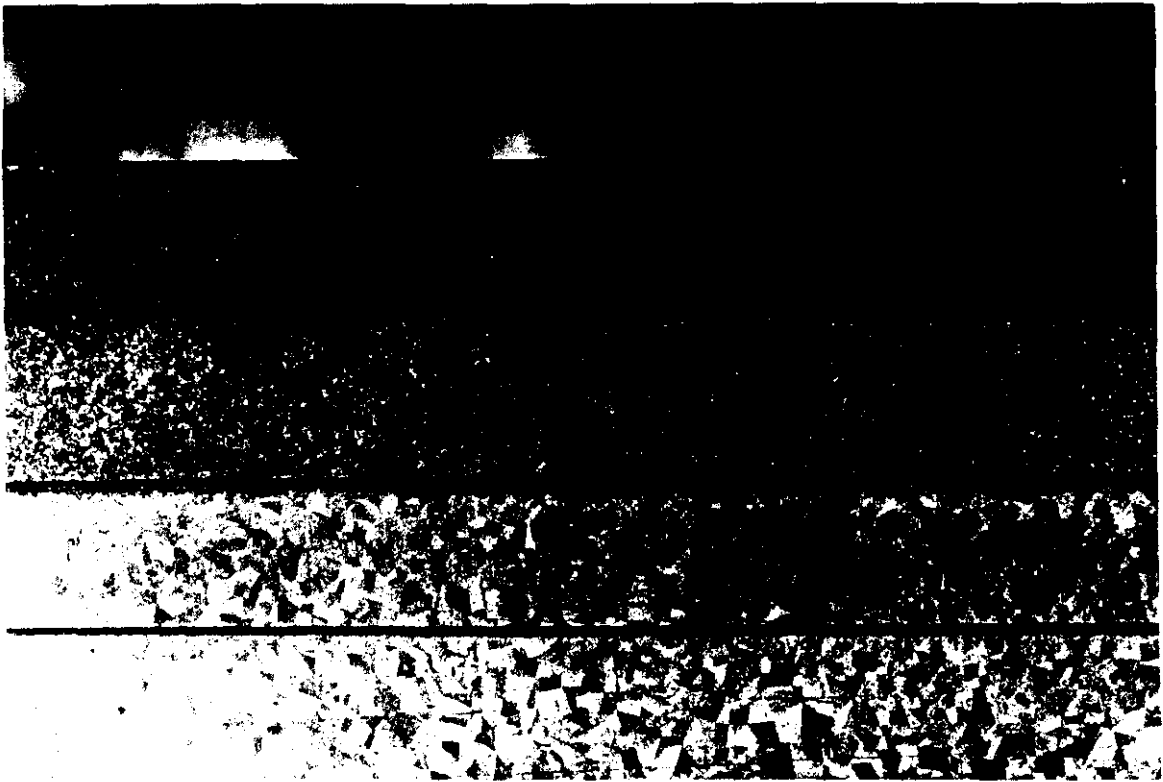


Figura 32. Estado del recubrimiento Algafort en la proximidad del borde de la probeta. De arriba a abajo: Avilés (3 años), Avilés (1 año), El Pardo (3 años) y El Pardo (1 año).



Figura 33. Estado del recubrimiento galvanizado en la proximidad del borde de la probeta. De arriba a abajo: Avilés (5 años), Avilés (1 año), El Pardo (5 años) y El Pardo (1 año).

4.1.4. Aplicación de la técnica SEM/EDS al estudio del deterioro de los recubrimientos

Mediante esta técnica se estudió la evolución del proceso de corrosión en las atmósferas de ensayo españolas durante los dos primeros años de exposición (uno en Pedernales) y, además, se observaron secciones transversales del recubrimiento Algafort expuesto en Cubatao (6 meses), en Sines (1 año), en Avilés y El Pardo (4 años) y del recubrimiento galvanizado expuesto en Avilés (4 años).

a) En superficie

En cuanto a los recubrimientos Algafort pasivado y sin pasivar, en las atmósferas de Madrid y El Pardo se observa que, al cabo de dos años de exposición, los recubrimientos tienen el mismo aspecto que el material de partida, aunque empiezan a cubrirse de pequeñas partículas extrañas. Para el mismo tiempo de exposición, en la atmósfera de Alcadia también puede apreciarse la morfología inicial del recubrimiento.

Sin embargo, ya no tienen la misma apariencia los recubrimientos expuestos durante un año en la atmósfera de Avilés, en donde la capa de productos de corrosión aparece agrietada, probablemente como consecuencia de su desecación. En la figura 34 (micrografía superior) se muestra el estado que presentaba el recubrimiento después de dos años de exposición; en el área fotografiada aparece una zona en la que se había producido el desprendimiento de productos de corrosión, lo que dejaba al descubierto el recubrimiento base. En Avilés, ya se observaban estos cambios en el aspecto de la superficie cuando tan solo habían transcurrido seis meses de exposición.

Los recubrimientos galvanizado pasivado y sin pasivar también muestran una buena resistencia a la corrosión en las atmósferas de Madrid y El Pardo durante los dos primeros años de exposición, y durante el primer año en Pedernales. En las atmósferas de Avilés y Alcuria ya se observaba un cierto ataque de los recubrimientos a partir de seis meses de exposición.

En la figura 34 se exponen micrografías de los recubrimientos Algalfort y galvanizado después de la exposición atmosférica.

b) En sección transversal

Los recubrimientos Algalfort pasivado y sin pasivar presentan, después de dos años de exposición en la atmósfera de Madrid (uno en Pedernales), y cuatro en El Pardo, un aspecto similar al del material en estado de recepción. En cambio, en las restantes atmósferas ya se manifestaba, para períodos de tiempo más cortos, la existencia de productos derivados de los contaminantes atmosféricos en las regiones interdendríticas.

Los recubrimientos galvanizado pasivado y sin pasivar empiezan a mostrarse atacados a los dos años de exposición en las atmósferas de Avilés y Alcuria. A este tiempo, en estas atmósferas (que presentan un grado de agresividad importante) podían encontrarse en el recubrimiento zonas con ataque localizado. Por el contrario, en las atmósferas menos contaminadas (rural y urbana) el ataque es prácticamente inexistente, transcurriendo de un modo uniforme.

En la figura 35 se exponen diferentes micrografías de secciones transversales de los recubrimientos Algalfort y galvanizado después de su exposición atmosférica en Avilés, Sines y Alcuria.

A modo de ejemplo, en la figura 36 se exponen espectros EDS tomados

en las diferentes zonas señaladas en la micrografía de la figura 35 correspondiente a una muestra del recubrimiento Algafort expuesta durante un año en la atmósfera marina de Sines.

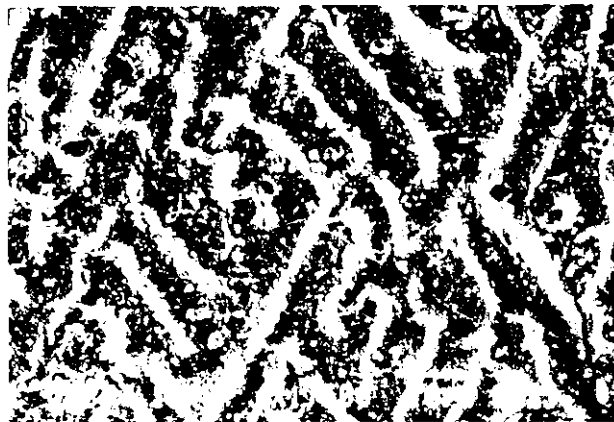
Llama poderosamente la atención la ausencia de cloro en todos los espectros realizados. Esta circunstancia también se evidenció en el análisis de la muestra expuesta durante cuatro años en Avilés. Este hecho puede deberse a la alta solubilidad de los cloruros de zinc y de aluminio que podrían haberse formado en estas atmósferas, lo que facilitaría que fuesen lixiviados por el agua de lluvia; no obstante, no habría que descartar además, la posibilidad de que el proceso de pulido metalográfico de las muestras hubiera propiciado la lixiviación de los cloruros residuales.

En cuanto al mecanismo de ataque atmosférico del recubrimiento Algafort, del análisis de los espectros efectuados resulta evidente la existencia de productos de corrosión en las zonas interdendríticas, de forma que el ataque se extiende a expensas de la posterior corrosión que experimentan las zonas dendríticas adyacentes, lo que resultó confirmado mediante espectros realizados en regiones dendríticas sin atacar (zona 5) ya que en ellas se obtuvieron los únicos espectros en los que no aparecía el azufre atmosférico.

Así pues, el ataque se inicia en las zonas interdendríticas (zona 1) y progresa hacia el interior del recubrimiento a expensas de las zonas dendríticas colindantes que se van atacando, produciéndose la comunicación de los espacios interdendríticos, por los que penetran los agentes agresivos del medio (zonas 2 y 3). La corrosión preferente que sufre el zinc de la aleación se manifiesta en forma de un incremento importante de la señal de zinc, con relación a la de aluminio, en espectros realizados en la superficie del recubrimiento (zona 4).



Algafort
Avilés. 2 años



Algafort pasivado
Madrid. 2 años

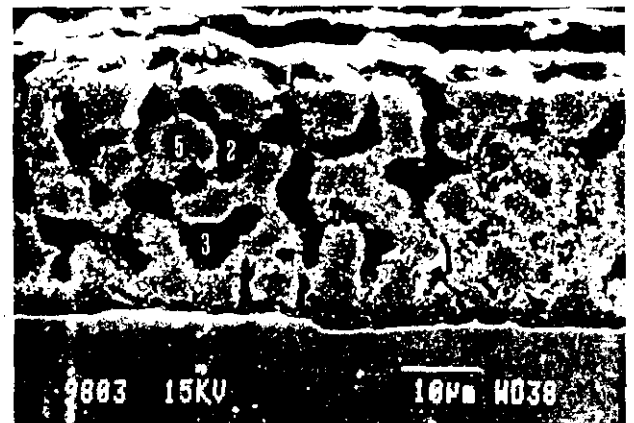


Galvanizado
Avilés. 2 años

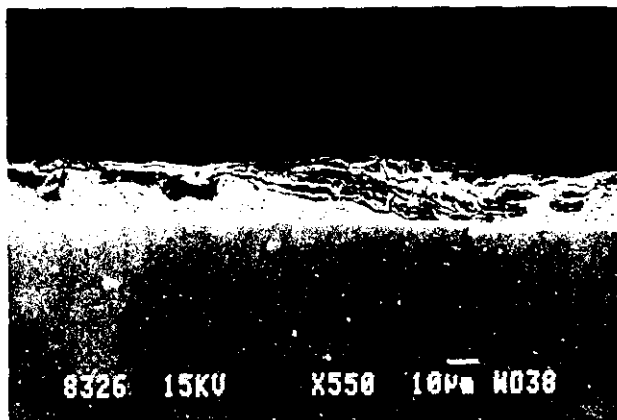
Figura 34. Micrografías SEM correspondientes a la superficie de los recubrimientos Algafort y galvanizado después de la exposición atmosférica.



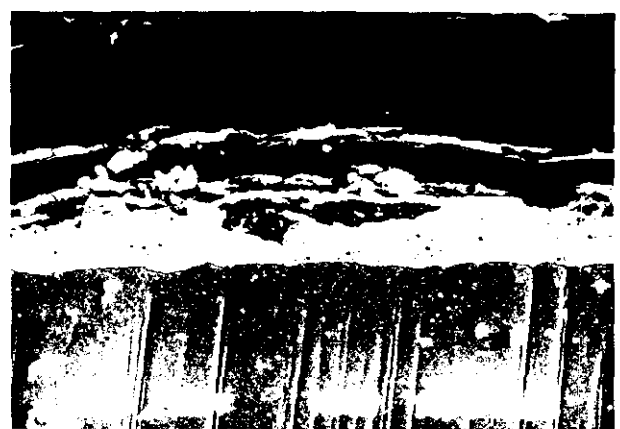
Algafort. Avilés (4 años)



Algafort. Sines (1 año)



Galvanizado. Avilés (4 años)



Galvanizado. Alcudia (2 años)

Figura 35. Micrografías SEM correspondientes a secciones transversales de los recubrimientos Algafort y galvanizado después de la exposición atmosférica.

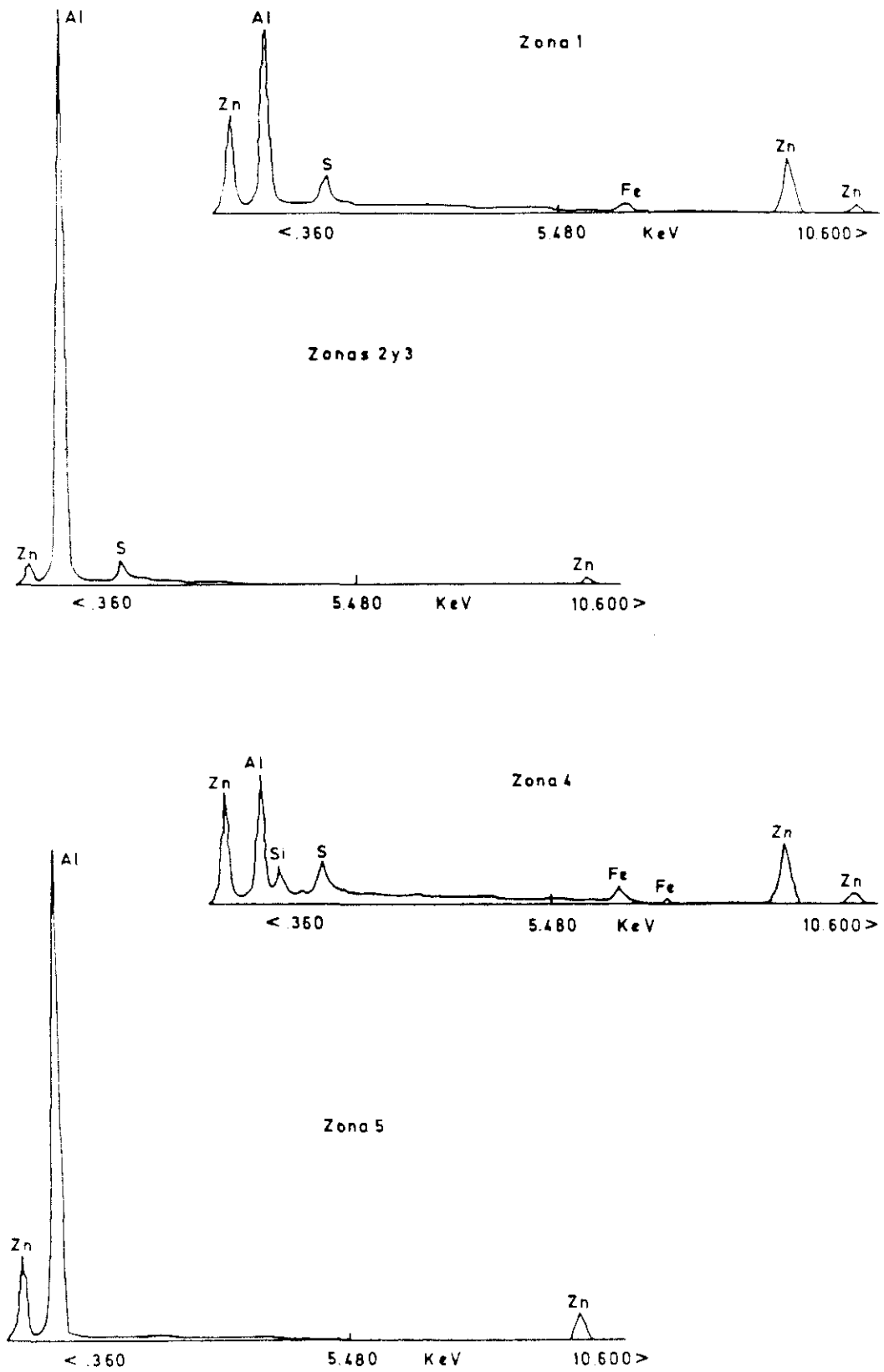


Figura 36. Espectros EDS tomados en las diferentes zonas del recubrimiento Algalort, expuesto durante 1 año en Sines, que se indican en la microfografía 9803 de la figura 35.

4.2. ENSAYOS ACELERADOS DE LABORATORIO EN CAMARAS CLIMATICAS

4.2.1. Ensayo en cámara de condensación de humedad

4.2.1.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos

En las figuras 37 y 38 se exponen fotografías en las que se puede observar, a distintos tiempos de ensayo, el estado que presentaban los recubrimientos Algafort y galvanizado respectivamente.

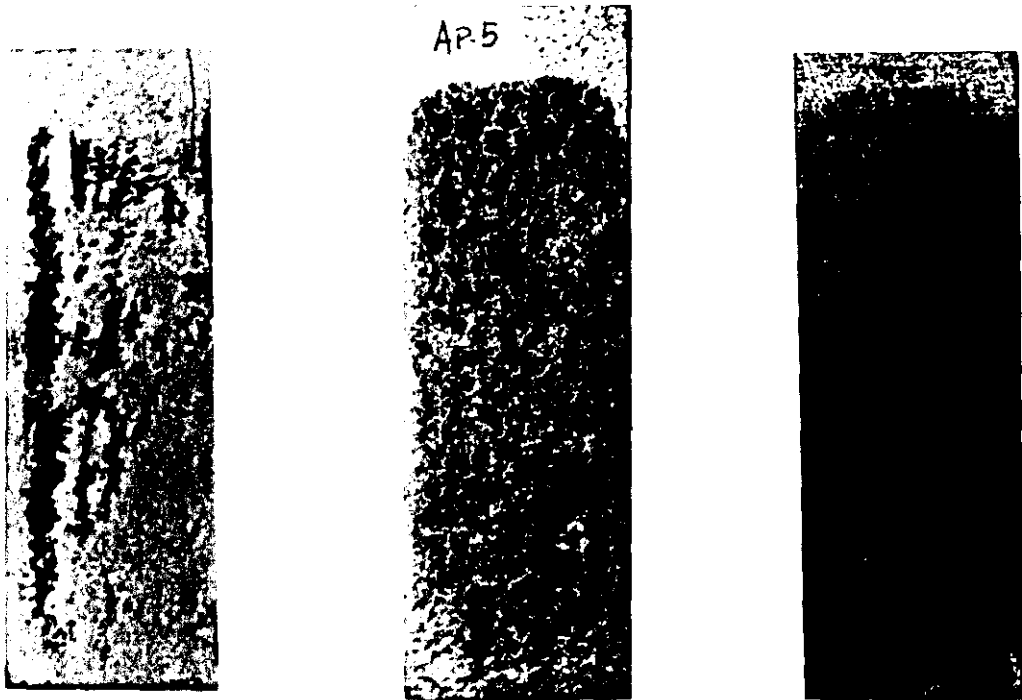
El mayor deterioro (incluso con aparición de herrumbre) que presenta la zona inferior de las probetas se debe a la mayor retención de humedad en dicha zona.

Puede apreciarse un mayor deterioro de los recubrimientos galvanizados (principalmente en el no pasivado) en relación con los recubrimientos de Algafort. Finalizado el ensayo, en ninguno de los materiales se apreciaba la aparición de herrumbre.

4.2.1.2. Datos de corrosión

En la tabla 9 se exponen datos de corrosión de los cuatro recubrimientos retirados a distintos tiempos de ensayo (21, 67 y 235 días). Los resultados se han obtenido promediando el valor calculado para tres probetas.

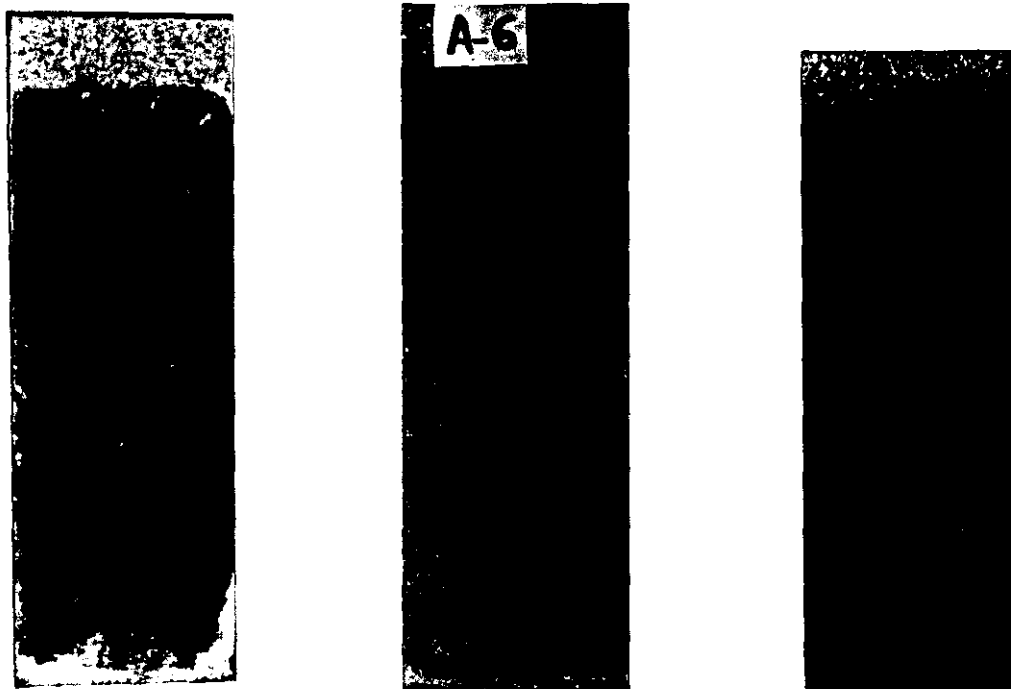
En la figura 39 se representan gráficamente estos resultados.



Algafort pasivado
8 días

Algafort pasivado
67 días

Algafort pasivado
235 días

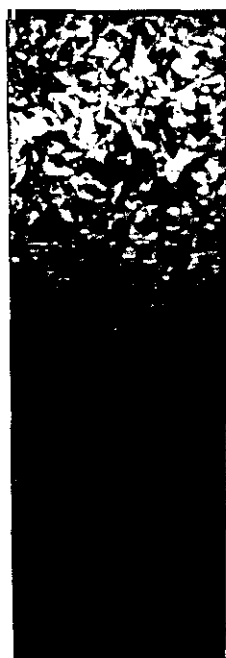


Algafort
1 día

Algafort
67 días

Algafort
235 días

Figura 37. Aspecto que presentaba a distintos tiempos el recubrimiento Algafort en el ensayo en cámara de condensación de humedad.



Galvanizado pasivado
1 día



Galvanizado pasivado
67 días



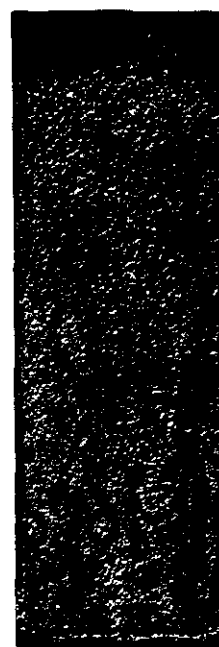
Galvanizado pasivado
235 días



Galvanizado
1 día



Galvanizado
67 días



Galvanizado
235 días

Figura 38. Aspecto que presentaba a distintos tiempos el recubrimiento galvanizado en el ensayo en cámara de condensación de humedad.

Tabla 9. Datos de corrosión, en g/m², obtenidos para los cuatro recubrimientos en el ensayo en cámara de condensación de humedad.

	21 días	67 días	235 días
ALGAFORT PASIVADO	0,57	1,62	3,17
ALGAFORT SIN PASIVAR	1,76	3,61	5,17
GALVANIZADO PASIVADO	12,7	20,7	29,5
GALVANIZADO SIN PASIVAR	17,9	37,8	69,8

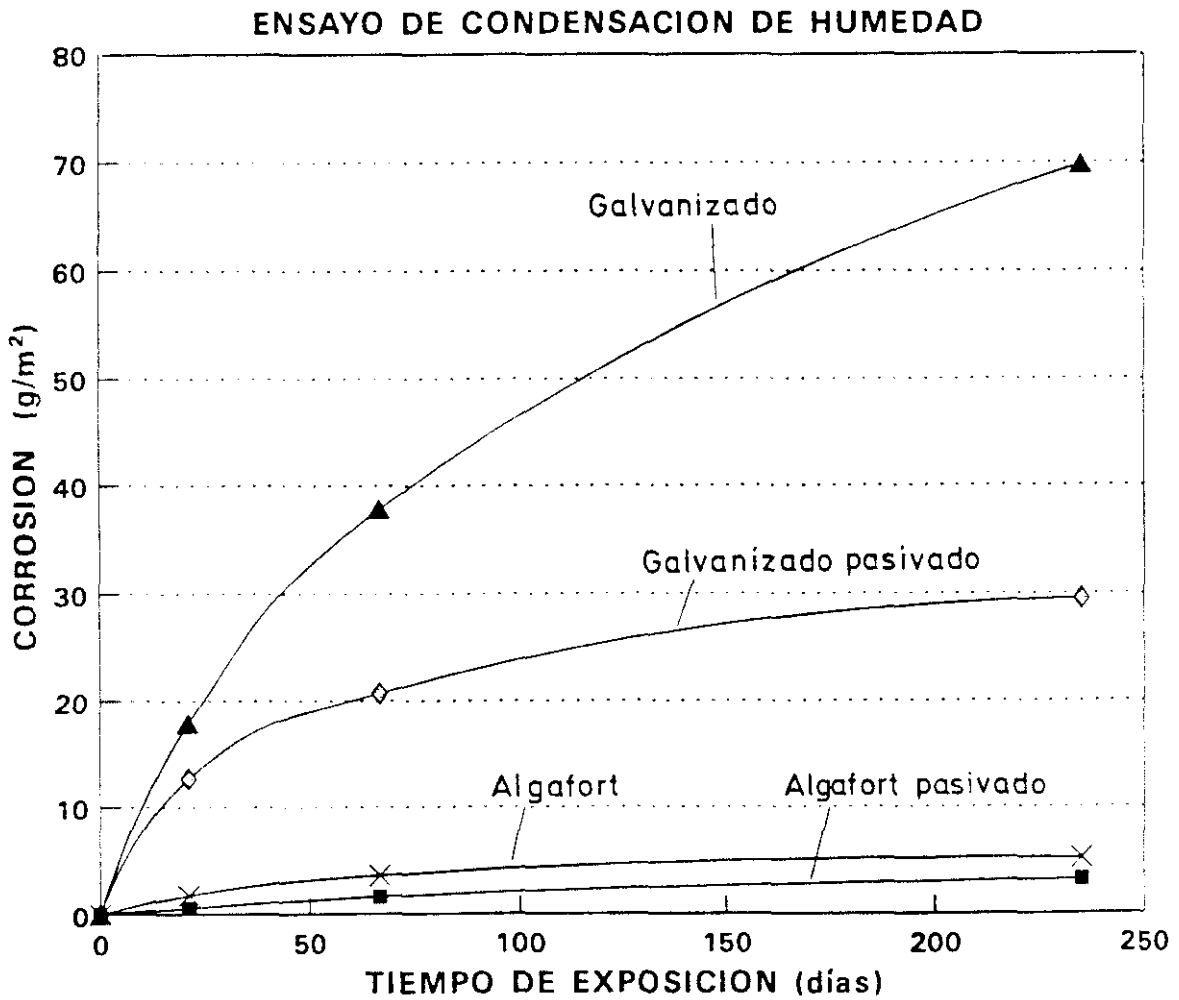


Figura 39. Representación gráfica de los datos de corrosión obtenidos en el ensayo en cámara de condensación de humedad.

4.2.1.3. Protección catódica

En la figura 40 se expone una fotografía que muestra el estado que presentaban, al cabo de 1 día de ensayo, las incisiones practicadas en los cuatro recubrimientos. Como puede observarse, transcurrido este tiempo ninguno de los recubrimientos confería protección catódica al acero base.

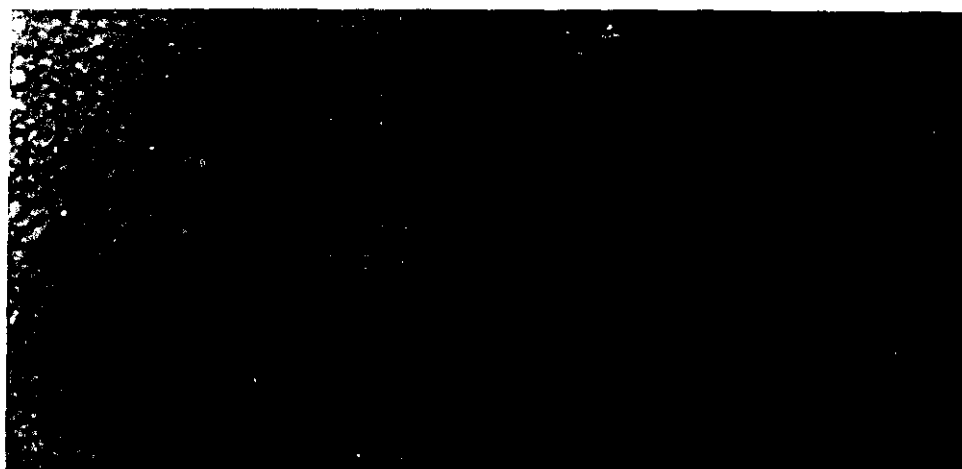


Figura 40. Estado que presentaban las incisiones practicadas en los cuatro recubrimientos después de 1 día de exposición en la cámara de condensación de humedad. De izquierda a derecha: Alfort pasivado, Alfort sin pasivar, Galvanizado pasivado y Galvanizado sin pasivar.

4.2.1.4. Aplicación de las técnicas SEM/EDS y XPS al estudio del deterioro de los recubrimientos

Se observó en el microscopio electrónico de barrido el estado de los recubrimientos que se habían retirado a 1, 8, 67 y 235 días de ensayo.

a) *En superficie*

En la figura 41 se exponen micrografías que corresponden a diferentes

tiempos de exposición de los recubrimientos.

El ataque al recubrimiento Algafort empieza a manifestarse claramente en la serie retirada a los 67 días de ensayo. Hay una formación de productos de corrosión (posiblemente óxido de aluminio) que se van extendiendo por toda la superficie (Figura 41, micrografía superior). A los 235 días de ensayo, aunque en general la superficie se encuentra atacada, todavía puede observarse en algunas zonas la estructura original del recubrimiento (Figura 41, micrografía central).

El comportamiento de los recubrimientos pasivados y sin pasivar es similar.

El material galvanizado experimenta, desde el inicio del ensayo, un ataque que con el tiempo afecta a toda la superficie. En el pasivado, la superficie del recubrimiento inicial deja de observarse a los 67 días de ensayo mientras que en el no pasivado la superficie inicial apenas ya se observa después de 1 día de ensayo.

b) En sección transversal

En la figura 42 se exponen micrografías del estado que presentaban los recubrimientos a diferentes tiempos de ensayo.

El recubrimiento Algafort presenta una buena resistencia a la corrosión y apenas se ataca durante todo el ensayo. Este ataque es bastante uniforme y apenas progresa en espesor (Figura 42, micrografía superior).

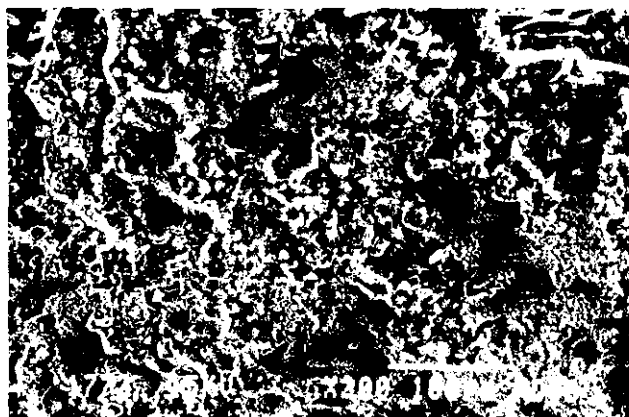
El recubrimiento galvanizado pasivado ya se aprecia atacado a los 67 días. Sin embargo, en el material sin pasivar, después del primer día de ensayo ya aparecen zonas de ataque que llegan prácticamente hasta el acero base a los 67 días. Ambos recubrimientos presentan un ataque irregular.



Algafort pasivado
67 días



Algafort pasivado
235 días

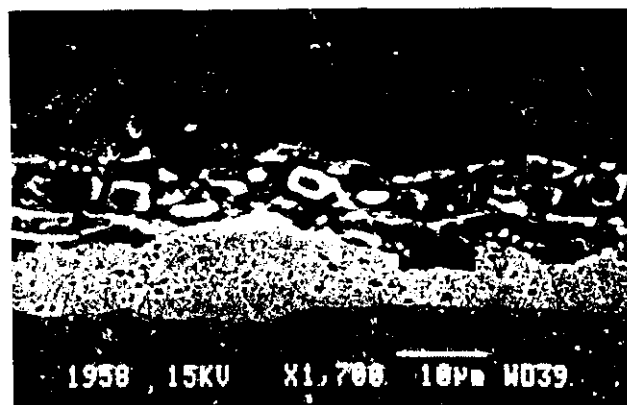


Galvanizado pasivado
67 días

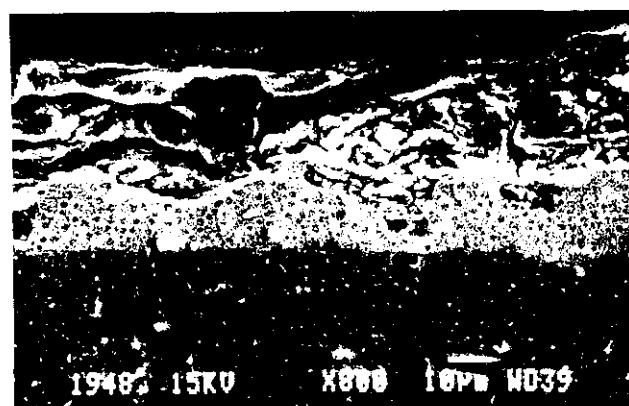
Figura 41. Estado de la superficie de los recubrimientos a diferentes tiempos de ensayo en la cámara de condensación de humedad.



Algafort
235 días



Galvanizado
8 días



Galvanizado pasivado
235 días

Figura 42. Estado de los recubrimientos a diferentes tiempos de ensayo en la cámara de condensación de humedad. Secciones transversales.

La técnica XPS se empleó, como ya se comentó en la parte experimental, para intentar esclarecer el motivo de la aparición de la coloración oscura que presentaba la capa de óxido del recubrimiento Algafort sin pasivar que se formaba al inicio del ensayo. Así, después de realizar una limpieza de la superficie de la muestra mediante ataque con iones argón, se tomó un espectro general de los elementos existentes en la superficie de una probeta que estuvo sometida 21 días al ensayo.

En la figura 43 se representa el espectro obtenido. Se aprecian picos bien definidos de los siguientes elementos: Al, C1s, O1s y Zn2p. La indicación (A) se refiere a las transiciones Auger del oxígeno.

Analizando las energías de ligadura obtenidas al realizar un ajuste de los picos de alta resolución Al2p, O1s y Zn2p, para diferentes tiempos de bombardeo con iones argón comprendidos entre 30 minutos y 4 horas, parece que los valores encontrados podrían corresponder a los compuestos óxido de zinc, óxido de aluminio ó hidróxido de aluminio. Estos compuestos podrían dar lugar a algún óxido de tipo mixto aluminio-zinc que tendría la coloración oscura mencionada que se encontró en la superficie de la muestra.

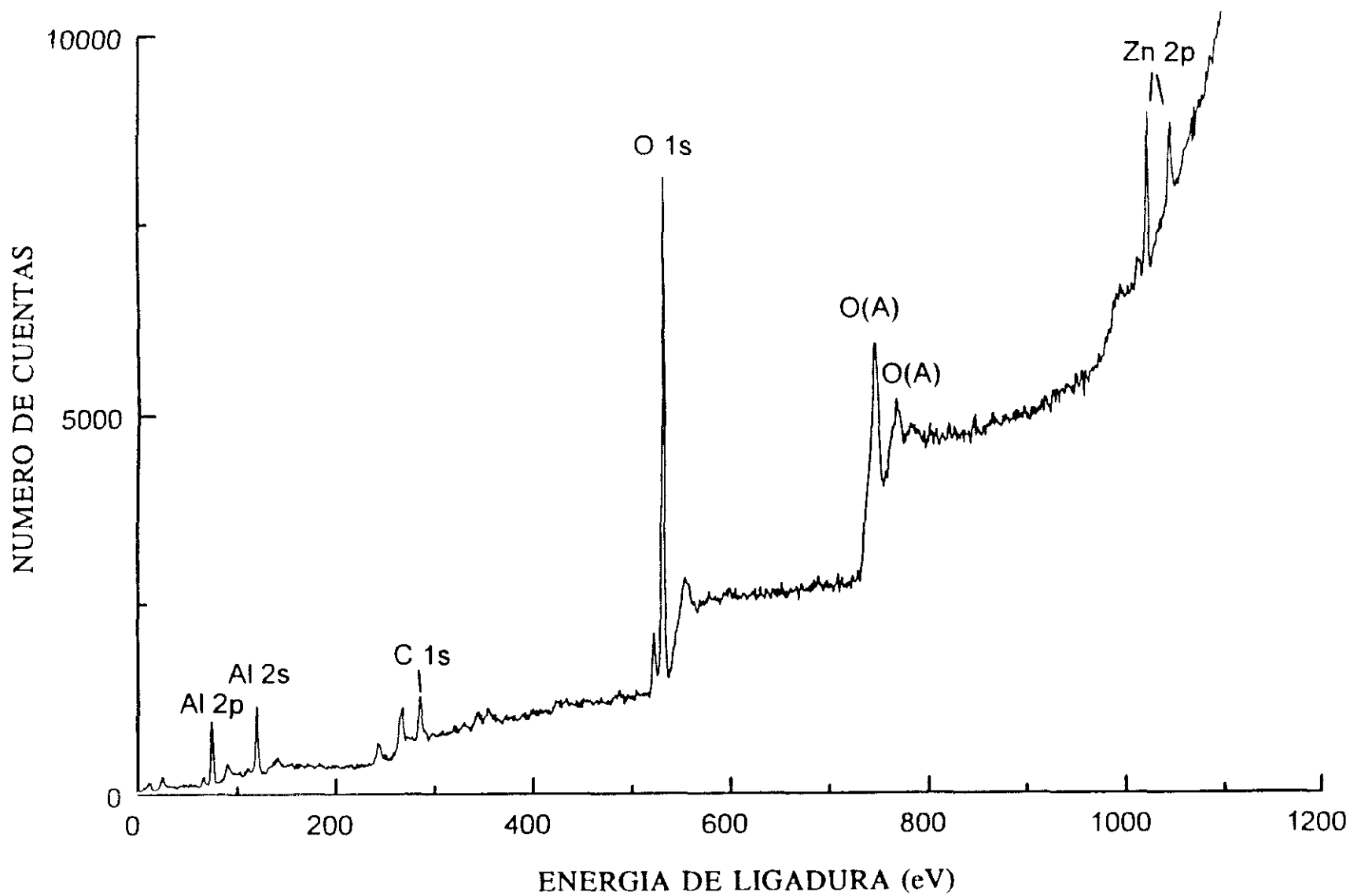


Figura 43. Espectro XPS realizado en la capa oscura de una muestra de Algafort sin pasivar envejecida 21 días en cámara de condensación de humedad.

4.2.2. Ensayo de niebla salina

4.2.2.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos

En las figuras 44 y 45 se exponen fotografías que reflejan, a distintos tiempos de ensayo, el estado que presentaban los recubrimientos Algafort y galvanizado respectivamente.

La observación de estas figuras evidencia el mejor comportamiento que presentan los recubrimientos de Algafort con relación a los recubrimientos galvanizados. La capa de pasivación del recubrimiento Algafort ejerce un efecto protector que permite a este material mantener prácticamente el mismo aspecto hasta los últimos días de ensayo. Por el contrario, la superficie del material sin pasivar se recubre de productos pardos-oscuros desde el inicio, manteniéndose prácticamente el mismo aspecto durante todo el ensayo. En ninguno de los dos materiales llega a formarse herrumbre durante el ensayo.

Los recubrimientos de galvanizado se atacan desde el primer día de ensayo, recubriéndose de productos blancos que ocupan toda la superficie de la muestra en el material sin pasivar, no así en el material pasivado. Esto demuestra el efecto protector que también ejerce la capa de pasivación en este recubrimiento. Se observa la aparición de herrumbre a aproximadamente 20 días de ensayo.

Es interesante resaltar la notable influencia que la protección de bordes de las probetas ejerce en el cambio de coloración de los productos de corrosión en el caso del recubrimiento Algafort sin pasivar. Cuando los bordes no estaban protegidos, el aspecto del material es similar al que presenta la muestra pasivada que se expone en la figura 47.

La química superficial, que es diferente según si el recubrimiento está actuando anódicamente (bordes no protegidos) o no (bordes protegidos) puede influir en la naturaleza y coloración que presentan los productos de corrosión.

4.2.2.2. Datos de corrosión

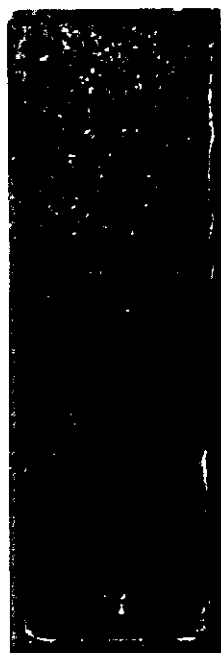
En la tabla 10 figuran los datos de corrosión de los cuatro recubrimientos retirados a distintos tiempos de ensayo y en la figura 46, una representación gráfica de estos resultados.

4.2.2.3. Protección catódica

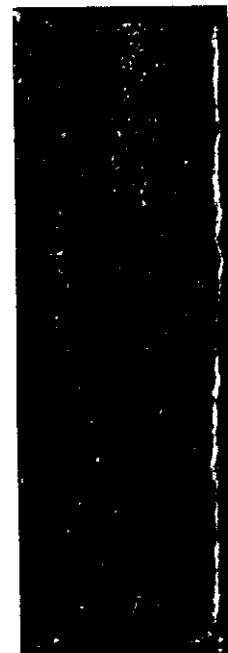
Los recubrimientos de Algafort suministran al acero una protección cercana a los 50 días de ensayo, en tanto que para el recubrimiento galvanizado pasivado la duración de la protección catódica se sitúa entre 9 y 23 días y para el recubrimiento galvanizado sin pasivar es sólo de 9 días aproximadamente.

En la figura 47 se exponen dos fotografías en las que se pone de manifiesto la diferente duración de la protección catódica conferida al acero según el tipo de recubrimiento anódico.

El suministro de protección catódica al acero mediante ambos tipos de recubrimiento (Algafort y galvanizado) resultó también confirmado a través del cálculo de la pérdida de peso por unidad de superficie, tanto en muestras en las que se habían protegido los bordes y la cara trasera como en muestras en las que únicamente se había protegido la cara trasera. Para ambos tipos de recubrimiento, la protección de bordes motivaba una reducción en los valores de pérdida de peso.



Algafort pasivado
46 días



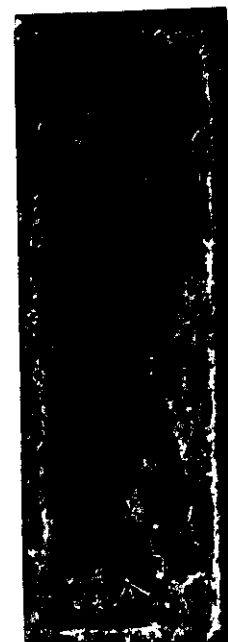
Algafort pasivado
103 días



Algafort
1 día



Algafort
46 días



Algafort
103 días

Figura 44. Aspecto que presentaba a diferentes tiempos el recubrimiento Algafort en el ensayo de niebla salina.



Galvanizado pasivado
1 día



Galvanizado pasivado
9 días



Galvanizado pasivado
23 días



Galvanizado
1 día



Galvanizado
9 días



Galvanizado
23 días

Figura 45. Aspecto que presentaba a diferentes tiempos el recubrimiento galvanizado en el ensayo de niebla salina.

Tabla 10. Datos de corrosión, en g/m^2 , obtenidos para los cuatro recubrimientos en el ensayo de niebla salina.

	1 día (1)	23 días (3)	32 días (1)	50 días(1)	73 días (1)	116 días (1)
ALGAFORT PASIVADO	0	1,16	1,43	0,97	15,2	25,6
ALGAFORT SIN PASIVAR	0,17	5,50	11,9	19,7	42,5	87,1
GALVANIZADO PASIVADO	5,20	120,9				
GALVANIZADO SIN PASIVAR	30,5	145,9				

Entre paréntesis figura el número de probetas utilizadas para la obtención del dato de corrosión.

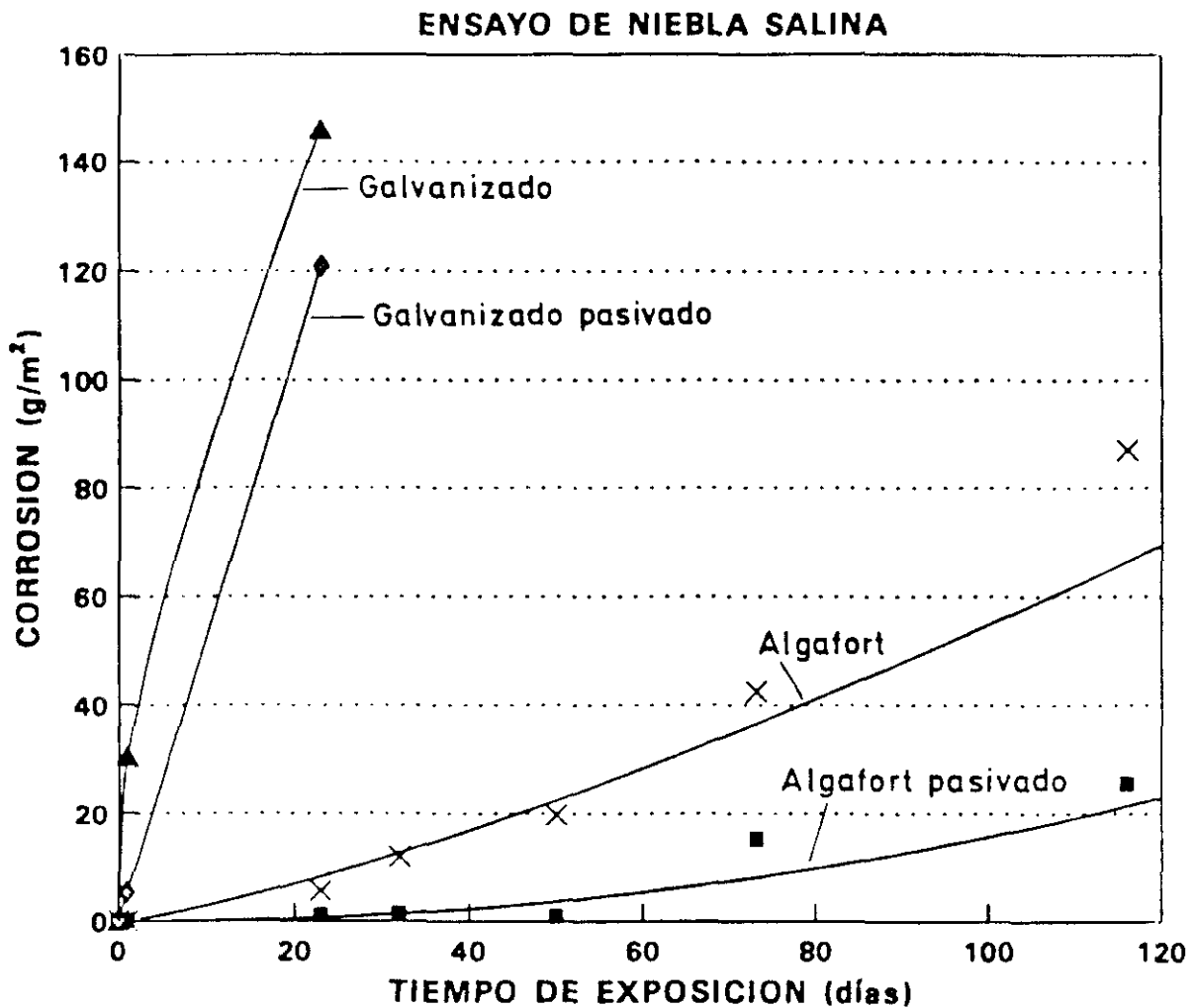


Figura 46. Representación gráfica de los datos de corrosión obtenidos en el ensayo de niebla salina.

4.2.2.4. Aplicación de la técnica SEM/EDS al estudio del deterioro de los recubrimientos

Se analizaron muestras que se habían sometido a este ensayo durante 23 y 116 días en el caso del recubrimiento Algafort, y 1 y 23 días en el caso del recubrimiento galvanizado.

a) En superficie

En la figura 48 se exponen micrografías de los recubrimientos a diferentes tiempos de ensayo.

Los recubrimientos del tipo Algafort ya se encuentran atacados de forma generalizada en toda la superficie a los 23 días de ensayo (micrografía superior).

En los recubrimientos galvanizados, al cabo de 1 día de ensayo se había iniciado el ataque (micrografía central), y a los 23 días los recubrimientos ya experimentaban un fuerte deterioro (micrografía inferior). Este ataque, que en el material pasivado permite todavía observar la estructura original del recubrimiento después de 1 día de ensayo, en el material sin pasivar, por el contrario, ya estaba extendido a toda la superficie transcurrido este tiempo.

b) En sección transversal

En la figura 49 se puede observar el estado de los recubrimientos a distintos tiempos de ensayo.

Mientras que los recubrimientos de Algafort se muestran ligeramente atacados a los 23 días de ensayo (micrografía superior), los recubrimientos de tipo galvanizado a este mismo tiempo ya estaban deteriorados en toda su sección (desde la zona externa hasta el acero base).

A los 116 días de ensayo los recubrimientos de Algafort están completamente atacados (micrografía central).

Tomando un espectro EDS en la zona externa compacta del recubrimiento Algafort que se observa en esta micrografía, se aprecia un incremento considerable de la señal de zinc y una disminución de la de aluminio con relación a las del material de partida, lo que hace suponer que el tipo de ataque en este recubrimiento tiene una cierta similitud con el que se examinó en la

atmósfera marina de Sines. En las zonas interdendríticas se produciría un ataque preferente sobre el zinc que posteriormente aflora a la superficie formando aquella capa compacta de productos de corrosión que amortiguaría el ataque ulterior.

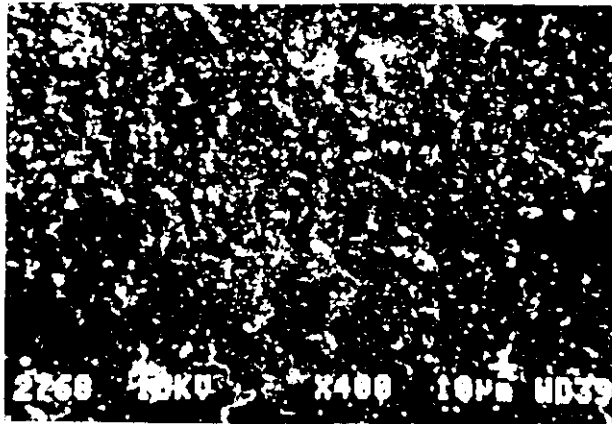


Algafort
pasivado
50 días

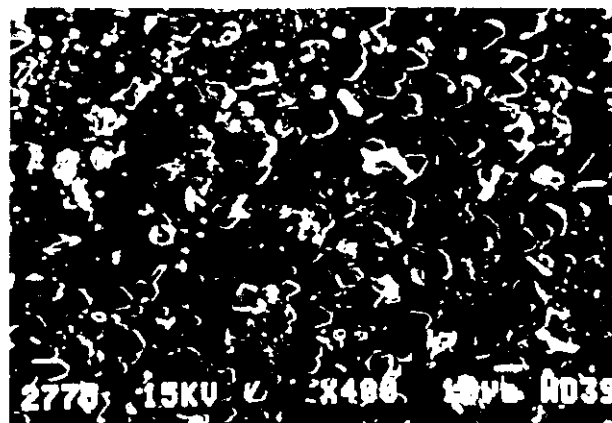


Galvanizado
9 días

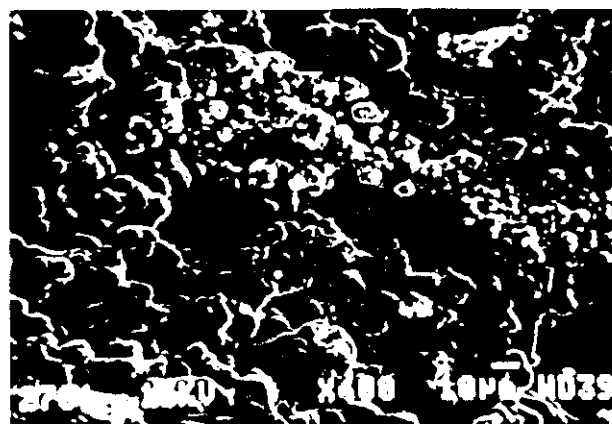
Figura 47. Efecto de la protección catódica suministrada al acero por los recubrimientos en el ensayo de niebla salina.



Algafort
23 días



Galvanizado pasivado
1 día

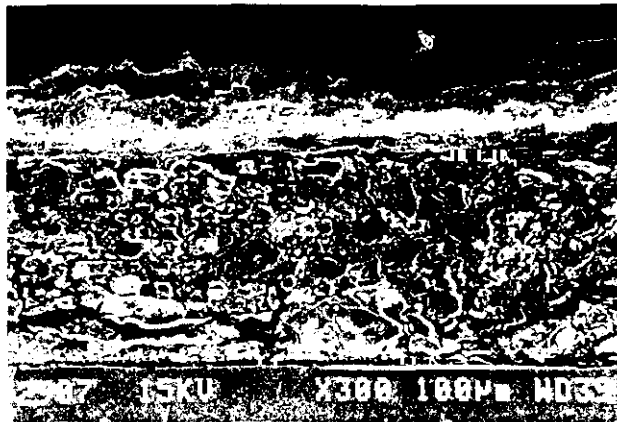


Galvanizado pasivado
23 días

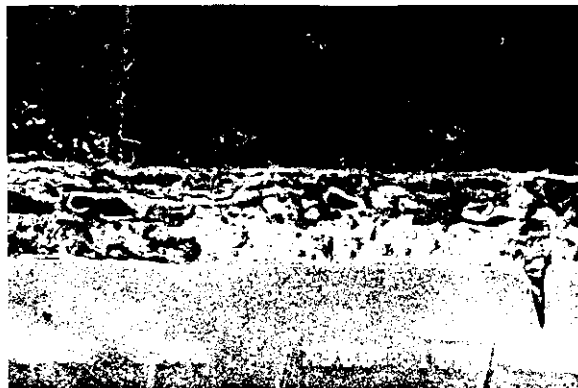
Figura 48. Estado de la superficie de los recubrimientos a diferentes tiempos en el ensayo de niebla salina.



Algafort
23 días



Algafort
116 días



Galvanizado
1 día

Figura 49. Estado de los recubrimientos a diferentes tiempos en el ensayo de niebla salina. Secciones transversales.

4.2.3. Ensayo Prohesion

4.2.3.1. Aspecto que mostraban los recubrimientos

En las figuras 50 y 51 se exponen fotografías en las que se puede observar la evolución del estado de los recubrimientos Algafort y galvanizado, respectivamente, con el transcurso del ensayo.

Después del primer día de ensayo la superficie del recubrimiento Algafort pasivado parece inalterada, mientras que el material sin pasivar ya presenta una cierta coloración mate. El recubrimiento Algafort pasivado conserva el mismo aspecto hasta prácticamente el final del ensayo, aunque se forman algunos productos blancos aislados sobre su superficie en los primeros días de ensayo, quizá atribuibles a defectos aislados en la capa de pasivación.

Sobre el recubrimiento galvanizado pasivado aparecen productos blancos en distintas zonas, mientras que el recubrimiento sin pasivar se encuentra totalmente cubierto de productos blancos.

El mayor deterioro de los recubrimientos no pasivados se observa claramente durante todo el ensayo.

4.2.3.2. Datos de corrosión

En la tabla 11 figuran los datos de corrosión de los cuatro recubrimientos retirados a distintos tiempos de ensayo y en la figura 52, una representación gráfica de estos resultados.



Algafort pasivado
1 día



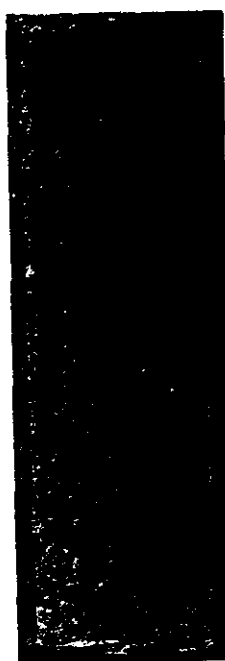
Algafort pasivado
55 días



Algafort pasivado
119 días



Algafort
1 día



Algafort
55 días



Algafort
119 días

Figura 50. Aspecto que presentaba a diferentes tiempos el recubrimiento Algafort en el ensayo Prohesion.



Galvanizado pasivado
1 día



Galvanizado pasivado
55 días



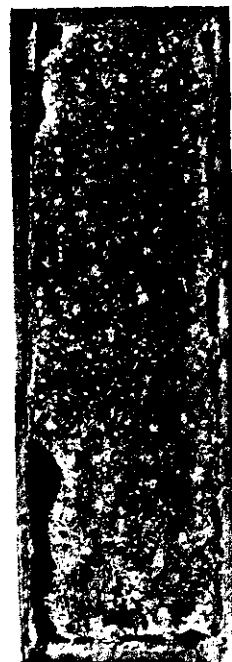
Galvanizado pasivado
119 días



Galvanizado
1 día



Galvanizado
55 días



Galvanizado
119 días

Figura 51. Aspecto que presentaba a diferentes tiempos el recubrimiento galvanizado en el ensayo *Prohesion*.

Tabla 11. Datos de corrosión, en g/m², obtenidos para los cuatro recubrimientos en el ensayo Prohesion.

	1 día (1)	23 días (1)	64 días (2)	96 días(2)	119 días (3)
ALGAFORT PASIVADO	0,3	7,2	11,8	12,1	22,3
ALGAFORT SIN PASIVAR	2,5	9,8	20,0	53,7	103,5
GALVANIZADO PASIVADO	1,8	16,8	49,9	76,0	96,3
GALVANIZADO SIN PASIVAR	7,8	34,6	86,5	100,6	115,2

Entre paréntesis figura el número de probetas utilizadas para la obtención del dato de corrosión

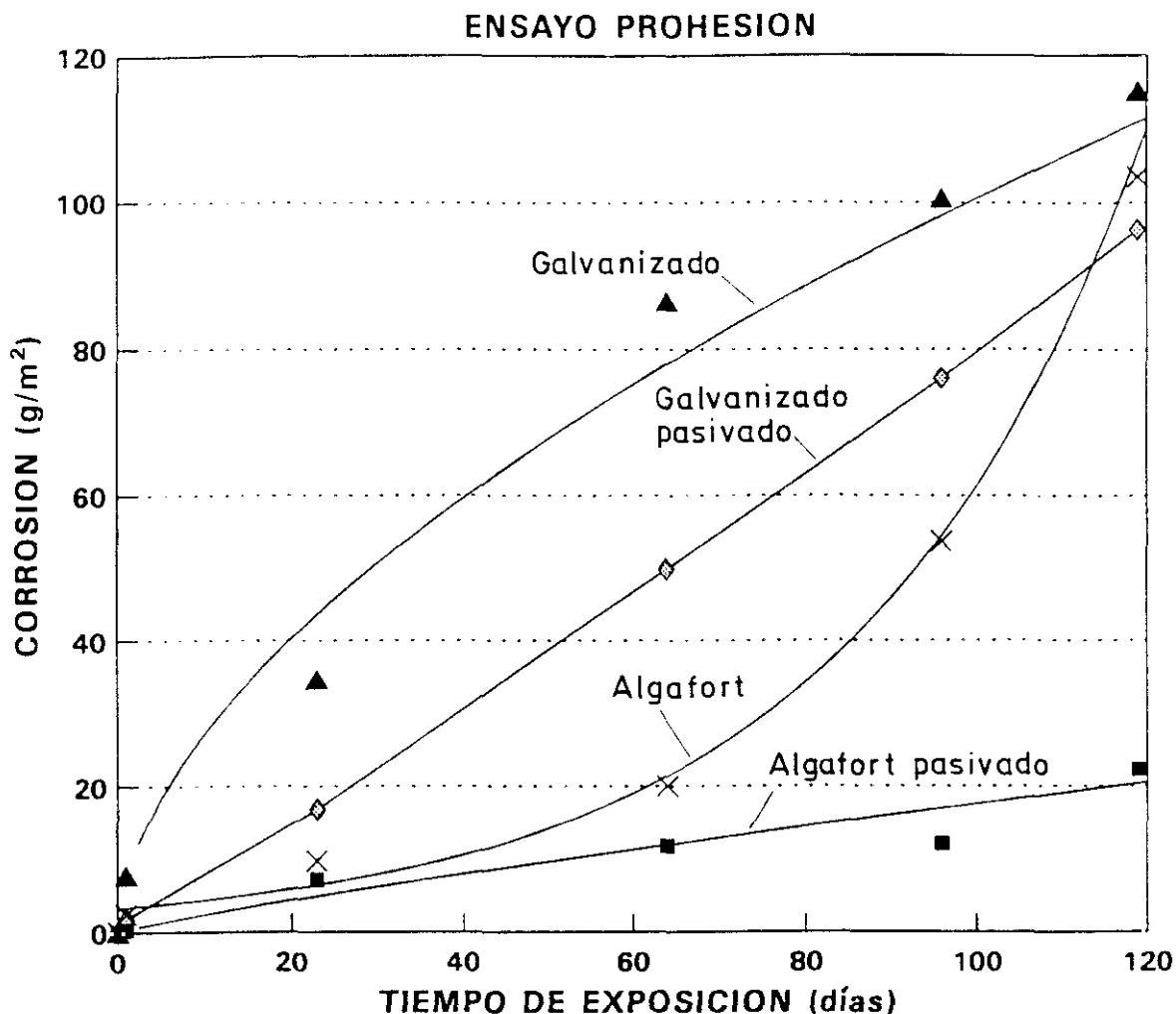


Figura 52. Representación gráfica de los datos de corrosión obtenidos en el ensayo Prohesion.

4.2.3.3 Protección catódica

Examinando el estado de las incisiones realizadas en los cuatro recubrimientos, que presentaban todas ellas herrumbre cuando tan solo había transcurrido 1 día de ensayo, podría deducirse la inexistencia de protección catódica en todos los materiales. Sin embargo, considerando las singularidades de este ensayo, en el que, a diferencia de los otros ensayos acelerados, las probetas están expuestas a ciclos de secado, se podría concluir que este ensayo no permite evaluar el grado de protección catódica suministrado por los

recubrimientos, tomando como criterio el tiempo de aparición de herrumbre en la incisión. En efecto, durante el ciclo de secado es previsible que la zona de la incisión presente un mayor tiempo de retención de electrólito, llegando un momento en el que la humedad retenida y todavía no evaporada moja únicamente al acero base de la incisión, produciéndose por tanto su corrosión debido a la ausencia de corrientes galvánicas de protección.

4.2.3.4. Aplicación de la técnica SEM/EDS al estudio del deterioro de los recubrimientos

Se analizaron muestras que se habían retirado a los 23 y 119 días.

a) En superficie

En la figura 53 se exponen micrografías representativas del ataque.

En el recubrimiento Algafort sin pasivar, a los 23 días de ensayo ya se había iniciado el ataque (micrografía superior izquierda), aunque en algunas zonas de la superficie todavía se revelaba la morfología original del recubrimiento. El ataque progresó lentamente con el tiempo, de modo que después de 119 días de ensayo (micrografía superior derecha) aún seguía observándose la estructura inicial del recubrimiento en algunas zonas. En el material pasivado este hecho se observa con mayor claridad.

En cambio, los recubrimientos galvanizados a los 23 días de ensayo (micrografía inferior) se encontraban ya bastante atacados.

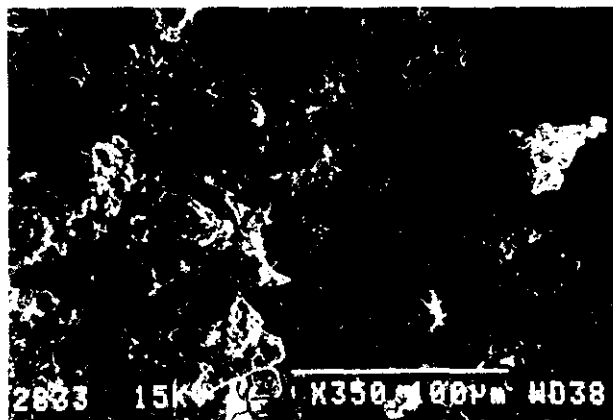
b) En sección transversal

A partir de la visión transversal de los recubrimientos se deduce que la

solución del ensayo "Prohesion" es menos agresiva que la utilizada en el ensayo de niebla salina.

El recubrimiento Algafort pasivado después de 119 días de ensayo sólo refleja un ligero ataque superficial, en tanto que el material sin pasivar exhibía un considerable deterioro (micrografía superior).

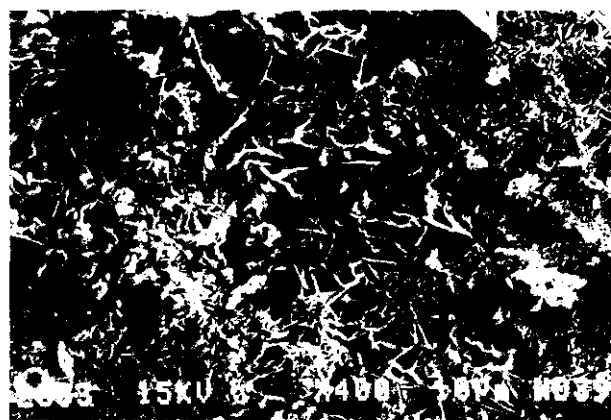
Los recubrimientos galvanizados ya a los 23 días se muestran bastante atacados (micrografía central) y a los 119 días totalmente deteriorados (micrografía inferior). En la figura 54 se exponen estas micrografías.



Algafort. 23 días

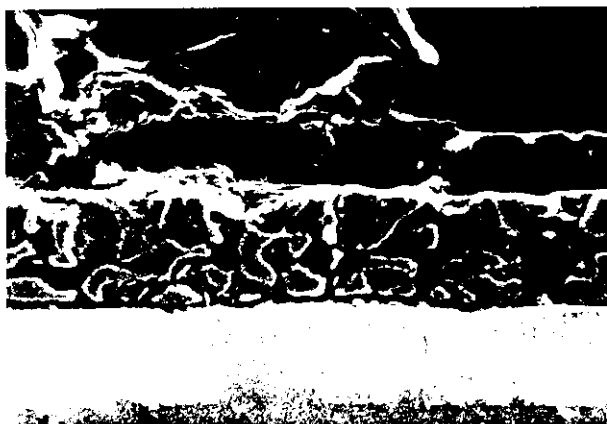


Algafort. 119 días



Galvanizado. 23 días

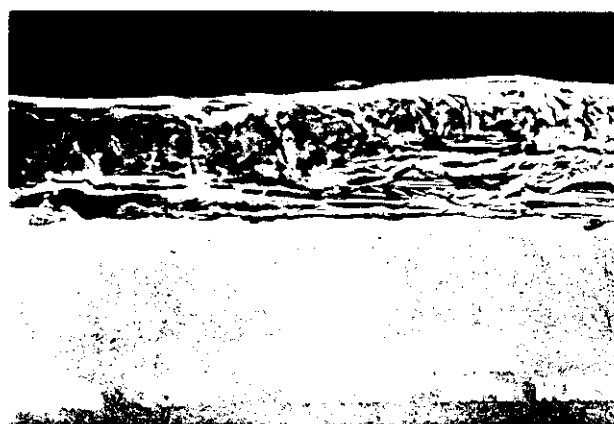
Figura 53. Estado de la superficie de los recubrimientos a diferentes tiempos en el ensayo Prohesion.



Algafort
119 días



Galvanizado
23 días



Galvanizado pasivado
119 días

Figura 54. Estado de los recubrimientos a diferentes tiempos en el ensayo Prohesion. Secciones transversales.

4.3. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

En las tablas 12 y 13 figuran los resultados de resistencia de polarización, resistencia de transferencia de carga, y potencial de corrosión, de los cuatro materiales en cloruro sódico al 3% y en sulfato sódico 0,1M, que tratan de simular, en cierto modo, a una atmósfera marina e industrial respectivamente.

En las figuras 55 y 56 se muestran los diagramas de Nyquist de impedancia correspondientes a los distintos recubrimientos expuestos durante 7 días a las disoluciones de cloruro sódico al 3% y de sulfato sódico 0,1 M. En los ejes se representan la parte real y la parte imaginaria del vector impedancia.

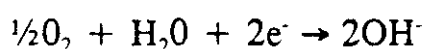
La interpretación de los resultados se ha basado en las medidas realizadas a los 7 días de ensayo, tiempo que nos asegura que el sistema se encuentra estabilizado.

Los potenciales de corrosión (Tablas 12 y 13) muestran que los recubrimientos galvanizados son más activos (potenciales más negativos) que los recubrimientos del tipo Algafort.

En cuanto a las medidas de resistencia de polarización (Tablas 12 y 13), medidas que, en una primera aproximación, nos informan acerca de la cinética del proceso de corrosión, los valores encontrados muestran un notable mayor ataque (velocidad de corrosión) de los recubrimientos galvanizados que los correspondientes a los recubrimientos del tipo Algafort. Estos valores están en sintonía con los potenciales que exhibían los recubrimientos y que se han comentado en el párrafo anterior.

La forma de los diagramas de impedancia que se exhiben en las figuras 55 y 56 corresponde a la primera parte del diagrama que se muestra en la figura

57, correspondiente a un proceso típico de corrosión controlado por la difusión de oxígeno. El arco de semicírculo obtenido a altas frecuencias corresponde a la resistencia de transferencia de carga (disolución del metal que pasa al estado iónico) y la línea recta de pendiente próxima a 45° que aparece en la zona de bajas frecuencias corresponde a la difusión de oxígeno (reacción catódica del proceso de corrosión):



Como puede observarse en las tablas 12 y 13, los valores de la resistencia de transferencia de carga, R_t , de los diferentes recubrimientos, obtenidos a partir de los diagramas de las figuras 55 y 56, son muy similares a los valores de R_p obtenidos a partir de las medidas de resistencia de polarización, indicándonos, de nuevo, que los recubrimientos galvanizados muestran mayores velocidades de corrosión que los recubrimientos del tipo Algafort.

De los datos de las tablas 12 y 13 también se deduce, en líneas generales, un efecto beneficioso de la capa de pasivación, en particular en el caso del recubrimiento Algafort.

Tabla 12. Potenciales de corrosión y resistencias de polarización (R_p) y de transferencia de carga (R_t) de los recubrimientos a los 7 días de ensayo en una solución de NaCl 3%.

	E_{corr} (mV _{ECS})	R_p (Ω)	R_t (Ω)
ALGAFORT PASIVADO	-1023	2800	2950
ALGAFORT SIN PASIVAR	-1024	1500	1500
GALVANIZADO PASIVADO	-1044	475	350
GALVANIZADO SIN PASIVAR	-1045	390	350

Los valores de R_p y R_t no están multiplicados por el área de la muestra.

Tabla 13. Potenciales de corrosión y resistencias de polarización (R_p) y de transferencia de carga (R_t) de los recubrimientos a los 7 días de ensayo en una solución de Na₂SO₄ 0,1M.

	E_{corr} (mV _{ECS})	R_p (Ω)	R_t (Ω)
ALGAFORT PASIVADO	-993	1840	1600
ALGAFORT SIN PASIVAR	-982	1460	1200
GALVANIZADO PASIVADO	-1031	770	500
GALVANIZADO SIN PASIVAR	-1059	535	375

Los valores de R_p y R_t no están multiplicados por el área de la muestra.

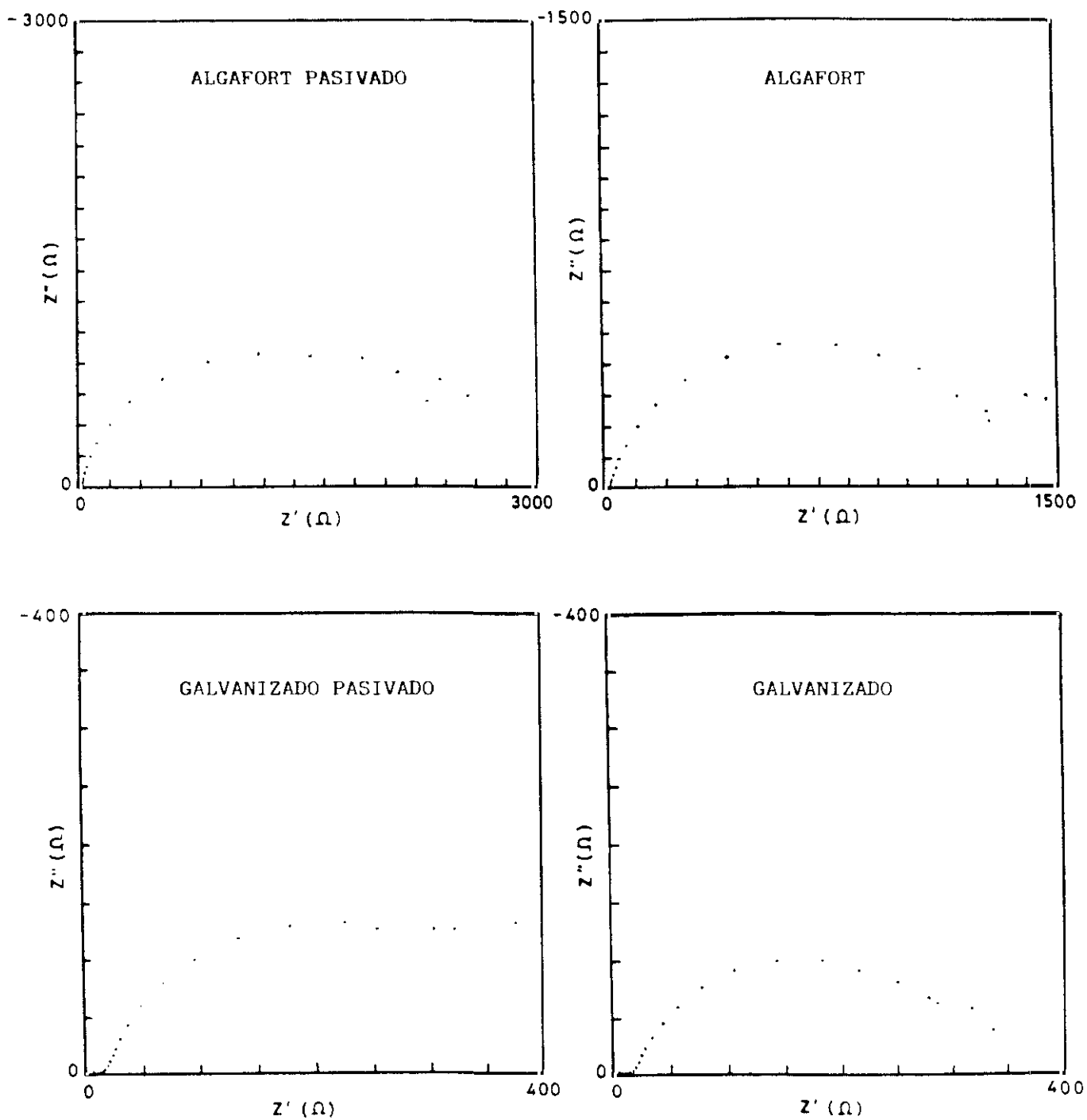


Figura 55. Diagramas de impedancia de los cuatro recubrimientos a los 7 días de ensayo en NaCl 3%.

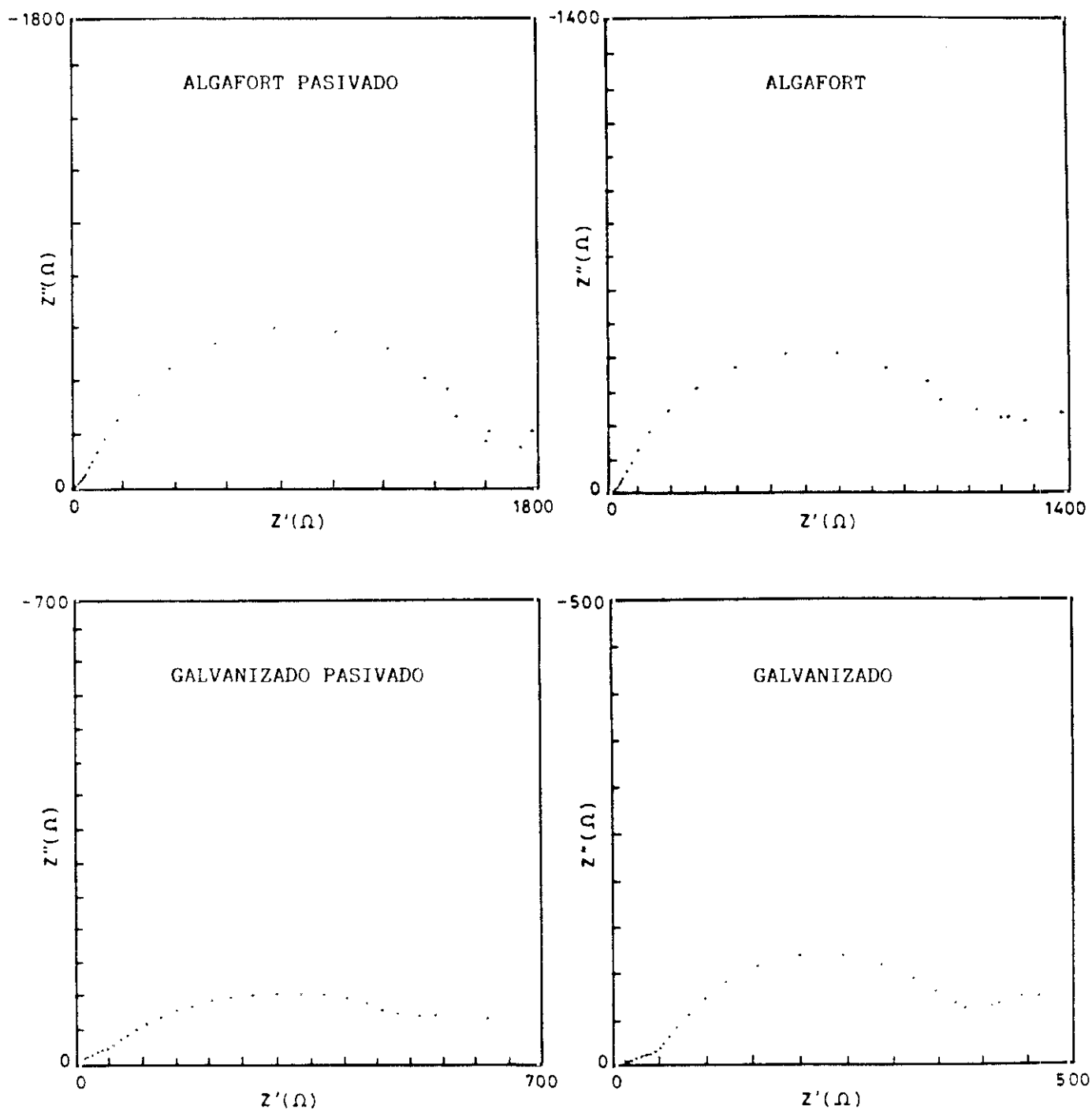


Figura 56. Diagramas de impedancia de los cuatro recubrimientos a los 7 días de ensayo en Na_2SO_4 0,1M.

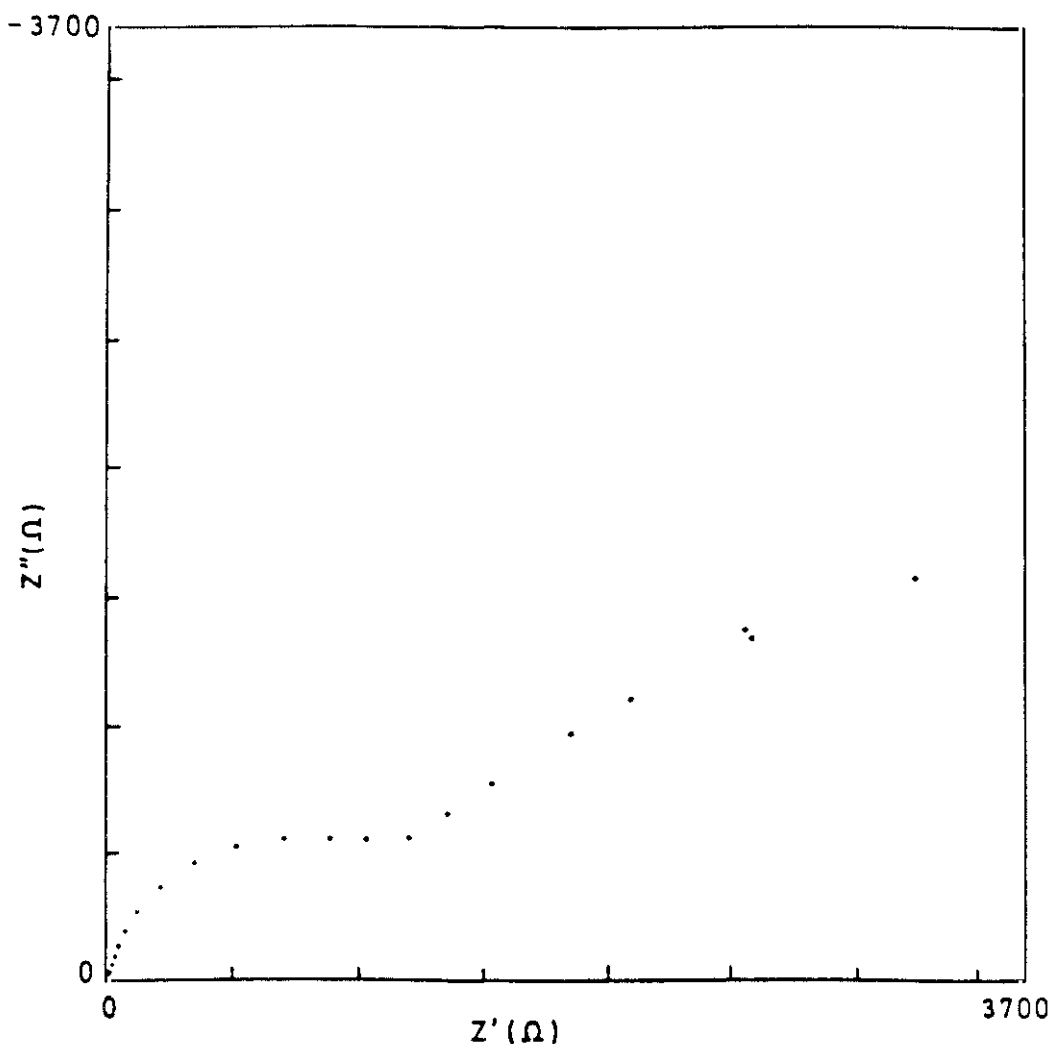


Figura 57. Diagrama de impedancia del recubrimiento Algafort sin pasivar después de un día de ensayo en NaCl 3%.

4.4. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION DE LOS RECUBRIMIENTOS ENSAYADOS

La difracción de rayos-X de polvo cristalino es un método tradicional que se emplea para identificar fases cristalinas. Para la realización de un análisis por difracción de rayos X⁽²⁾ la muestra se irradia con rayos X monocromáticos que, al incidir sobre las sustancias cristalinas presentes en ella, dan lugar a fenómenos de interferencias, produciendo una serie de rayos reflejados de

intensidad máxima. La condición para una reflexión máxima (número entero de longitudes de onda) viene dada por la ley de Bragg, que relaciona el ángulo θ (2θ = ángulo entre el haz incidente y el difractado) con los espaciados interplanares del cristal. Los espaciados interplanares junto con las intensidades relativas, característicos de cada especie cristalina, facilitan la identificación de los compuestos presentes en la muestra por comparación con los datos publicados para compuestos conocidos.

El equipo instrumental está constituido por una fuente de rayos X (tubo), un detector (normalmente contador proporcional o de centelleo) y un goniómetro que mide los ángulos de difracción. La longitud de onda del haz de radiación corresponde a la línea $k\alpha$ del anticátodo del tubo de rayos X empleado. Si el haz tiene una longitud de onda capaz de excitar eficazmente la transición $k\alpha$ de la muestra, se produce abundante radiación fluorescente, que se superpone a la radiación difractada y la enmascara. Por esta razón, se deben tener en cuenta los elementos presentes en la muestra para seleccionar el tubo apropiado. Así, por ejemplo, no es conveniente utilizar tubos con anticátodo de cobre para estudiar productos férreos. El problema citado se puede atenuar interponiendo un monocromador secundario entre la muestra y el detector.

Esta técnica tiene el inconveniente de que no permite, o resulta mucho más dificultoso, analizar películas delgadas. Además, no puede identificar productos de corrosión amorfos, ya que éstos no suministran picos definidos.

El estudio de las muestras envejecidas en los ensayos acelerados en cámaras climáticas se realizó con un difractómetro marca Philips, con goniómetro horizontal y portamuestras giratorio, acoplado a un microprocesador PW 1710. En lugar de filtro se empleó un monocromador de fluoruro de litio. Los difractogramas se obtuvieron empleando radiación $k\alpha$ del cobre.

En la tabla 14 se detallan los productos de corrosión encontrados en los recubrimientos en los que se disponía de cantidad suficiente de productos para realizar los análisis.

La escasa proporción de fase cristalizada en las muestras, hace que los picos no aparezcan con claridad en los difractogramas. Los compuestos se han ordenado de acuerdo con su contenido estimado y con la claridad con que se han podido identificar.

Se encontraron los mismos compuestos en los recubrimientos pasivados y no pasivados.

Los recubrimientos que se habían expuesto en la atmósfera se analizaron con un difractómetro marca Siemens, modelo 5000, con goniómetro horizontal y detector de centelleo. Se empleó tubo de rayos X con ánodo de cobre y filtro de Ni $k\beta$. Las medidas se toman electrónicamente y se registran en un PC 32-D con el programa DIFFRAC AT. El difractómetro realizaba un barrido desde $2\theta = 10$ hasta $2\theta = 100$ grados en escalones de 0,02 grados y 2 segundos por escalón.

La ventaja de utilizar este equipo respecto al anterior consiste en que permite analizar las muestras sobre la misma chapa sin necesidad de extraer el polvo. En el caso de los recubrimientos expuestos en la atmósfera, la escasa cantidad de productos de corrosión impedía separarlos del resto de la chapa.

A pesar de emplear este equipo, apenas se consiguieron identificar productos en las muestras estudiadas. Para manifestar este hecho, en la figura 58 se expone, a modo de ejemplo, el difractograma correspondiente al recubrimiento Algafort expuesto 5 años en Avilés, por ser la atmósfera que más productos de corrosión presentaba.

En las figuras 59 y 60 también se exponen dos difractogramas que corresponden, respectivamente, a los productos de corrosión encontrados en los recubrimientos Algafort y galvanizado ensayados en cámara de niebla salina.

Se estudió también, mediante esta última técnica, la muestra de recubrimiento Algafort sometida al ensayo de condensación permanente de humedad. Únicamente se encontró un posible producto que, en caso de existir, correspondería a la capa oscura que aparecía en la superficie de este material; la fórmula de este compuesto es $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

Tabla 14. Productos de corrosión obtenidos por difracción de rayos X en los ensayos acelerados en cámaras climáticas.

	Condensación de humedad	Niebla salina	Prohesion
Recubrimiento Algafort	—	$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ $Al(OH)_3$ α -Fe	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ $Al_2(OH)_6 \cdot H_2O$ ZnO $Zn_5(OH)_8Cl_2$
Recubrimiento galvanizado	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ZnO	$Zn_5(OH)_8Cl_2$ $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ZnO α -Fe (trazas)	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ZnO $Zn_5(OH)_8Cl_2$

— : Cantidad de muestra insuficiente para realizar el análisis.

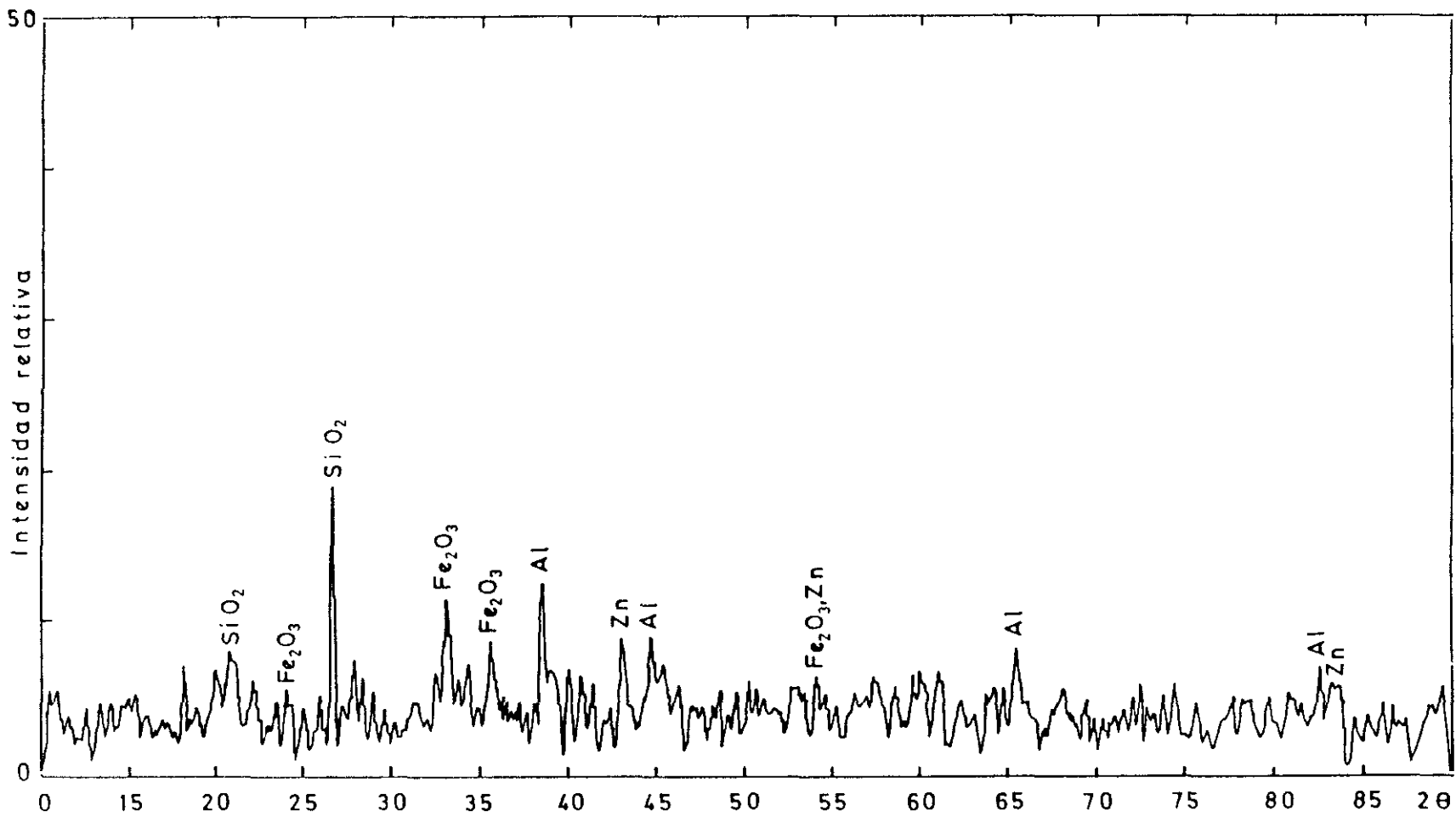


Figura 58. Difractograma de rayos X correspondiente a los productos de corrosión obtenidos en el recubrimiento Algalort después de 5 años de exposición en la atmósfera de Avilés.

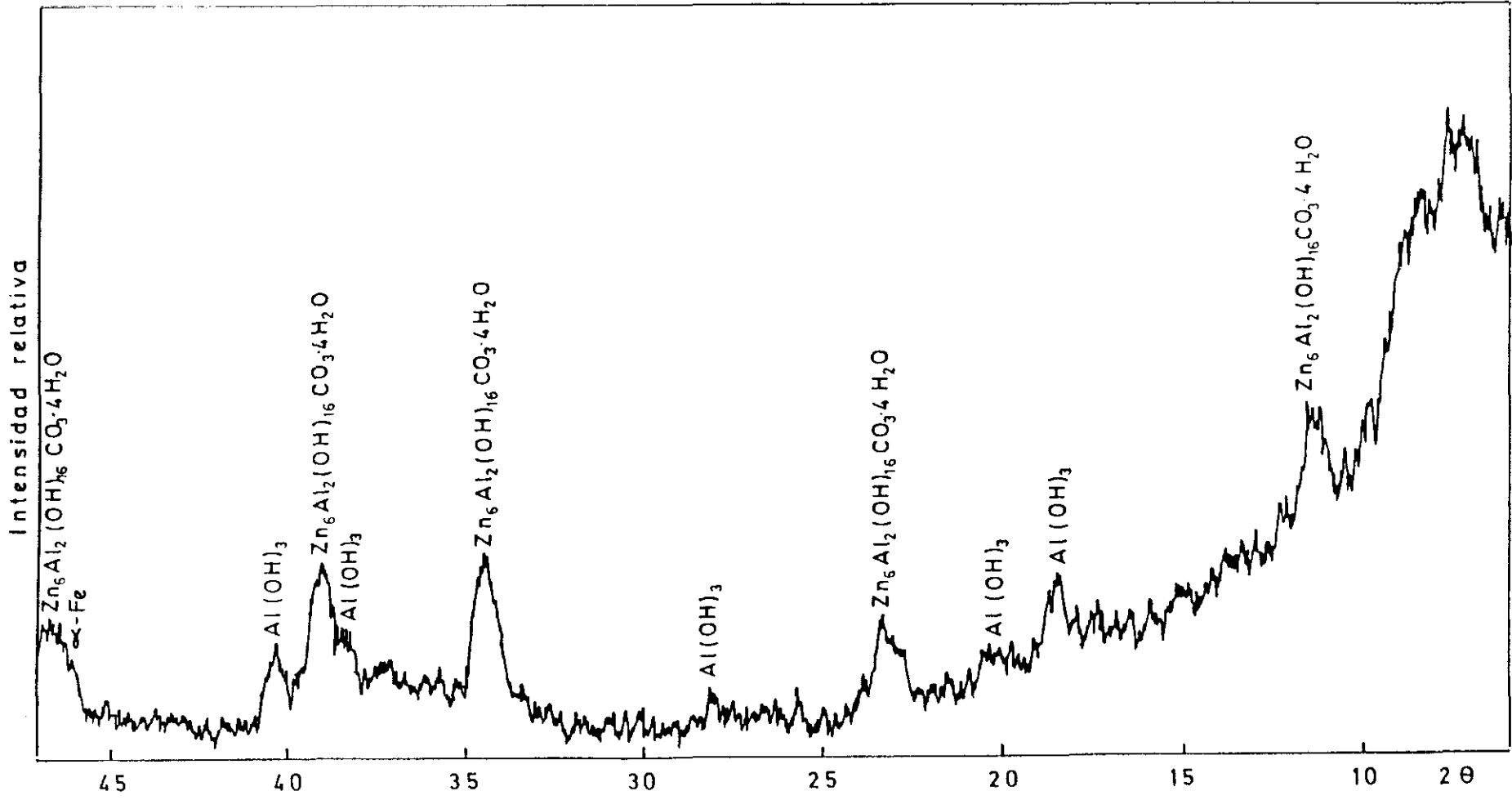


Figura 59. Difractograma de rayos X correspondiente a los productos de corrosión obtenidos en el recubrimiento Algafort en el ensayo de niebla salina.

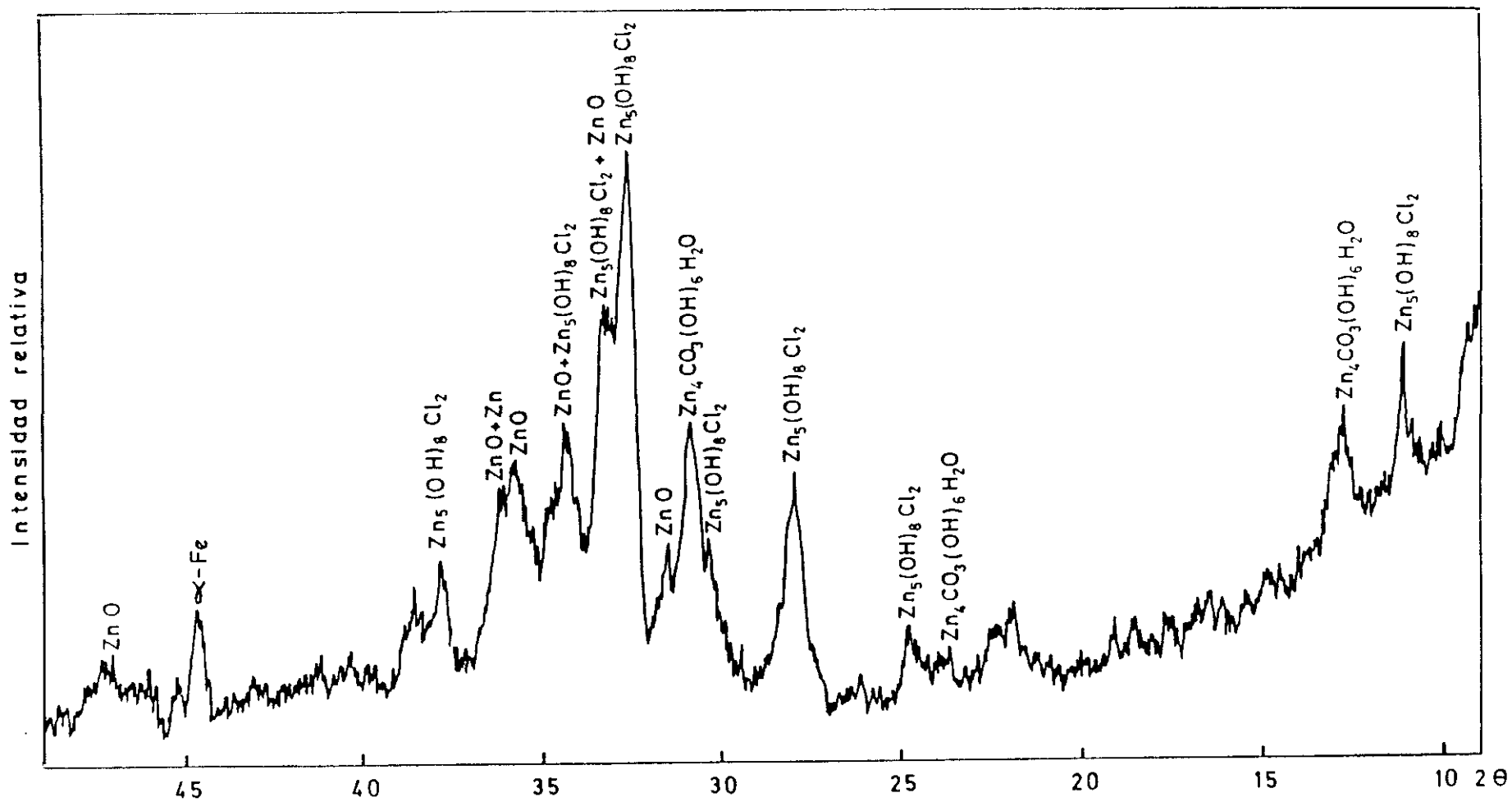


Figura 60. Difractograma de rayos X correspondiente a los productos de corrosión obtenidos en el recubrimiento galvanizado en el ensayo de niebla salina.

4.5. ESTUDIOS DE LABORATORIO SOBRE LA PROTECCION CATODICA QUE SUMINISTRAN AL ACERO LOS RECUBRIMIENTOS 55%Al-Zn Y GALVANIZADO

4.5.1. Sin separación entre ánodo y cátodo

En las figuras 61 a 66 puede apreciarse la evolución con el tiempo de la protección catódica suministrada al acero mediante los dos recubrimientos, Algafort y galvanizado, sumergidos en las tres disoluciones (cloruro sódico 5%, agua destilada y Prohesion), en función de la relación de superficies cátodo/ánodo.

Las fotografías mostradas se realizaron cuando se observaba alguna variación considerable en el estado que presentaba la superficie de acero.

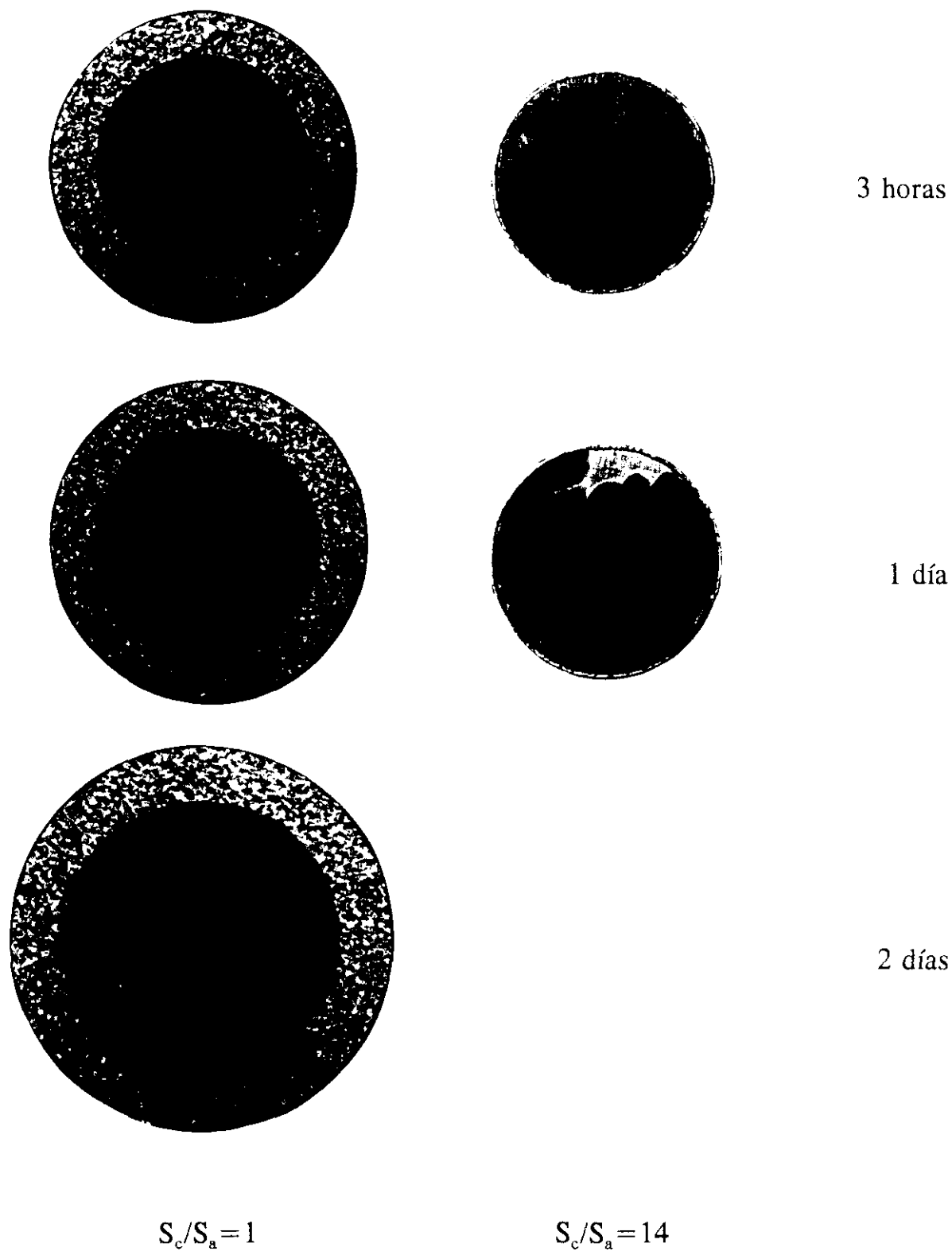


Figura 61. Evolución de la protección catódica con el tiempo de inmersión para el recubrimiento 55%Al-Zn en agua destilada.

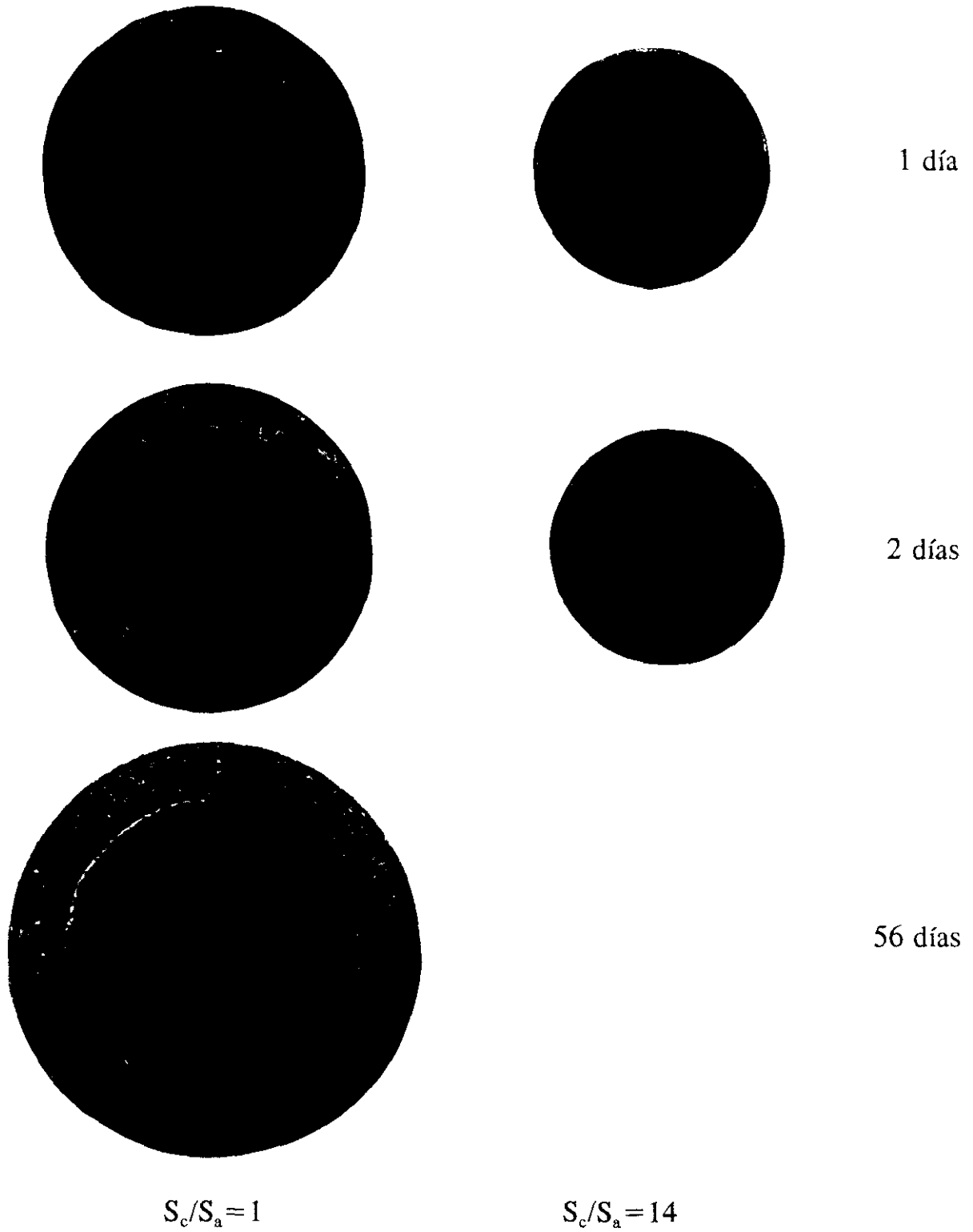


Figura 62. Evolución de la protección catódica con el tiempo de inmersión para el recubrimiento galvanizado en agua destilada.

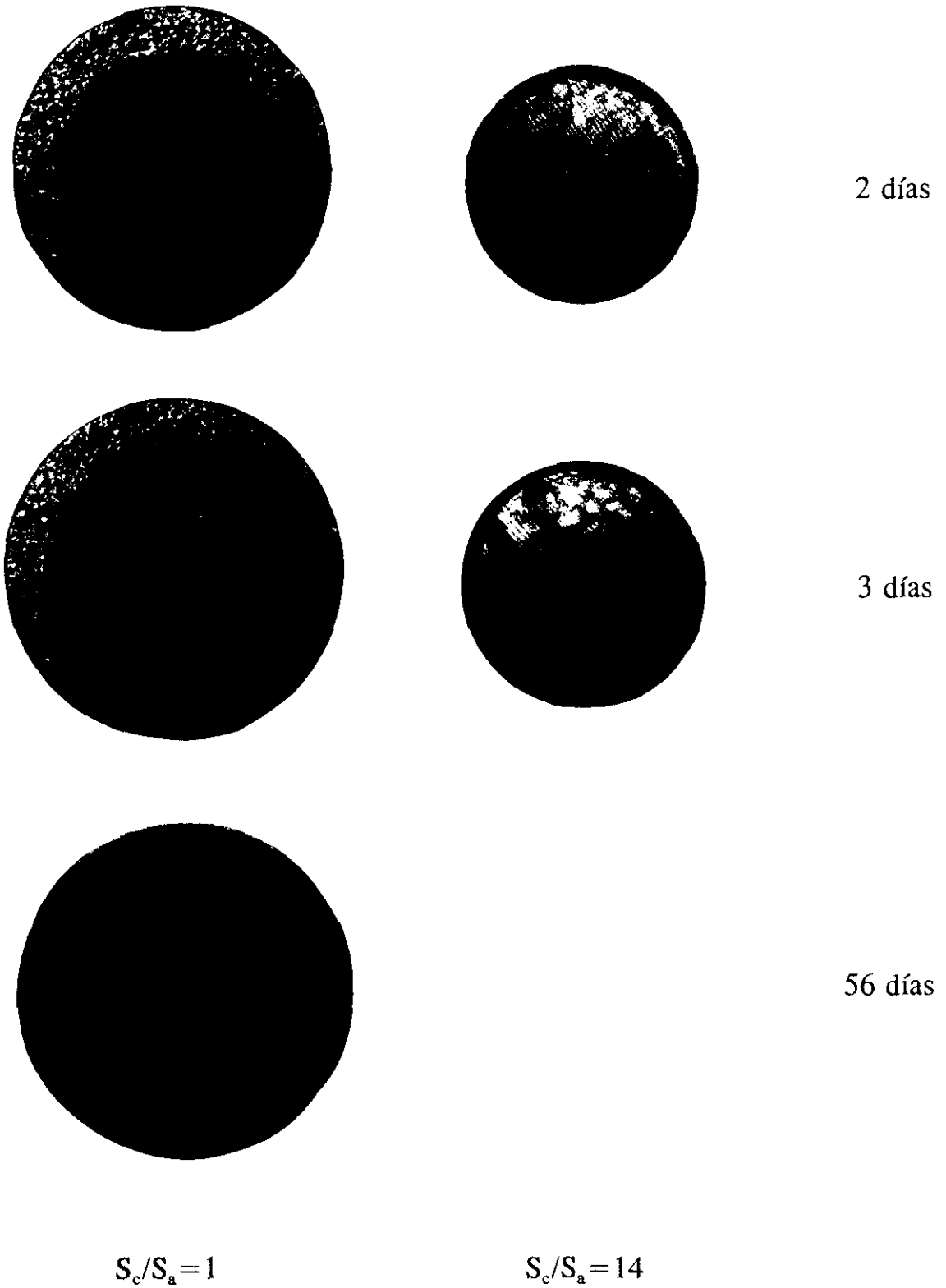


Figura 63. Evolución de la protección catódica con el tiempo de inmersión para el recubrimiento 55%Al-Zn en disolución de NaCl 5%.

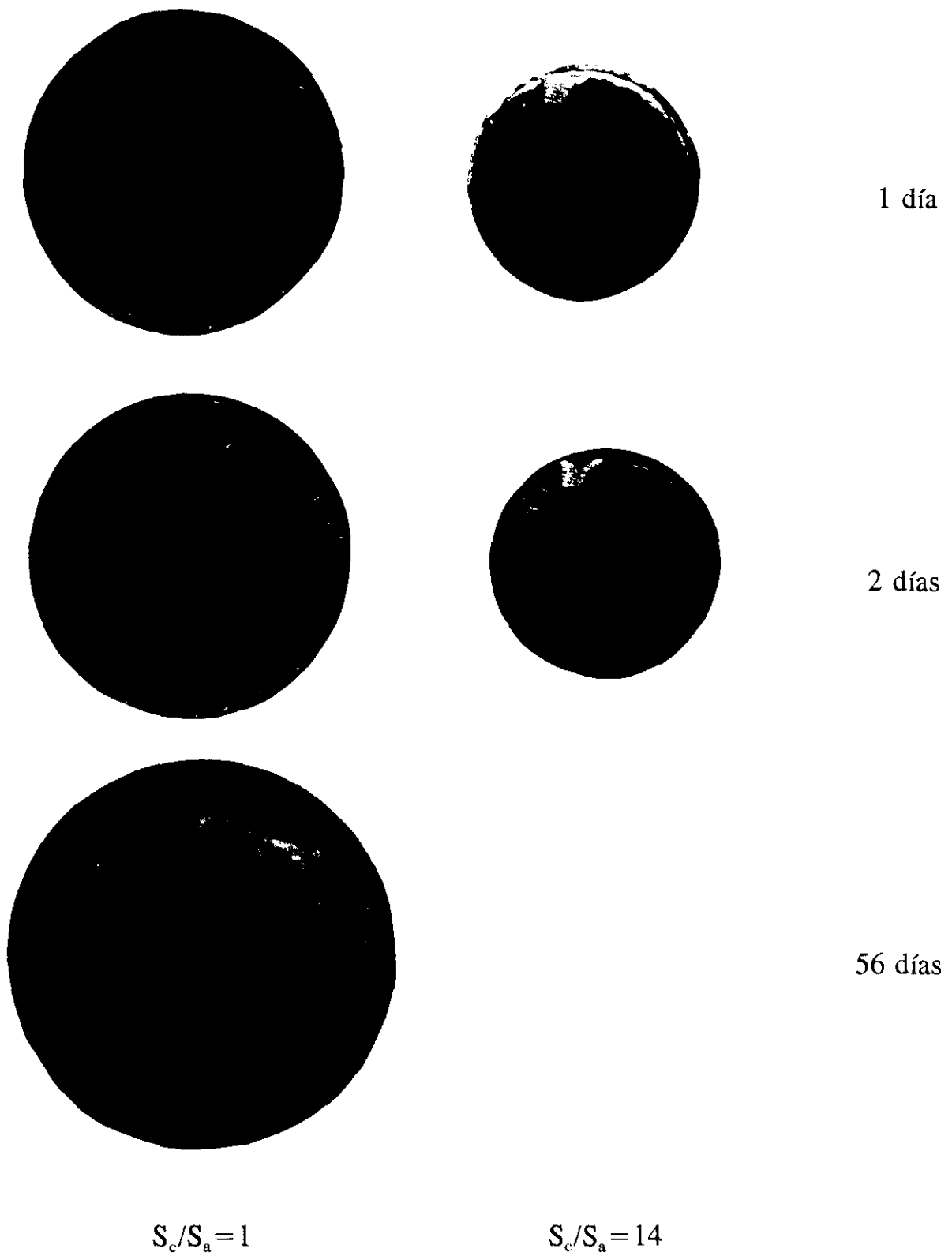


Figura 64. Evolución de la protección catódica con el tiempo de inmersión para el recubrimiento galvanizado en disolución de NaCl 5%.

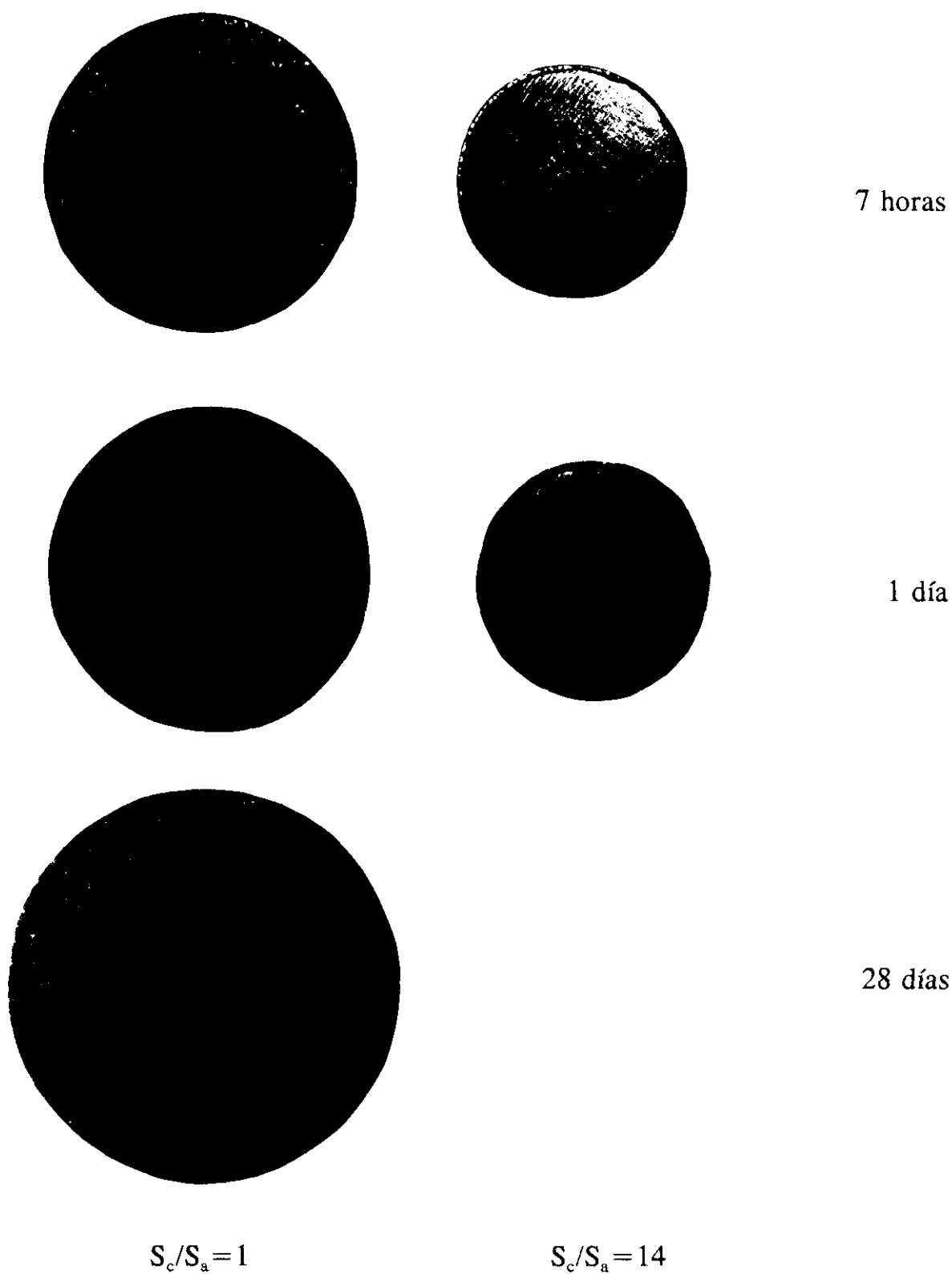


Figura 65. Evolución de la protección catódica con el tiempo de inmersión para el recubrimiento 55%Al-Zn en disolución Prohesion.

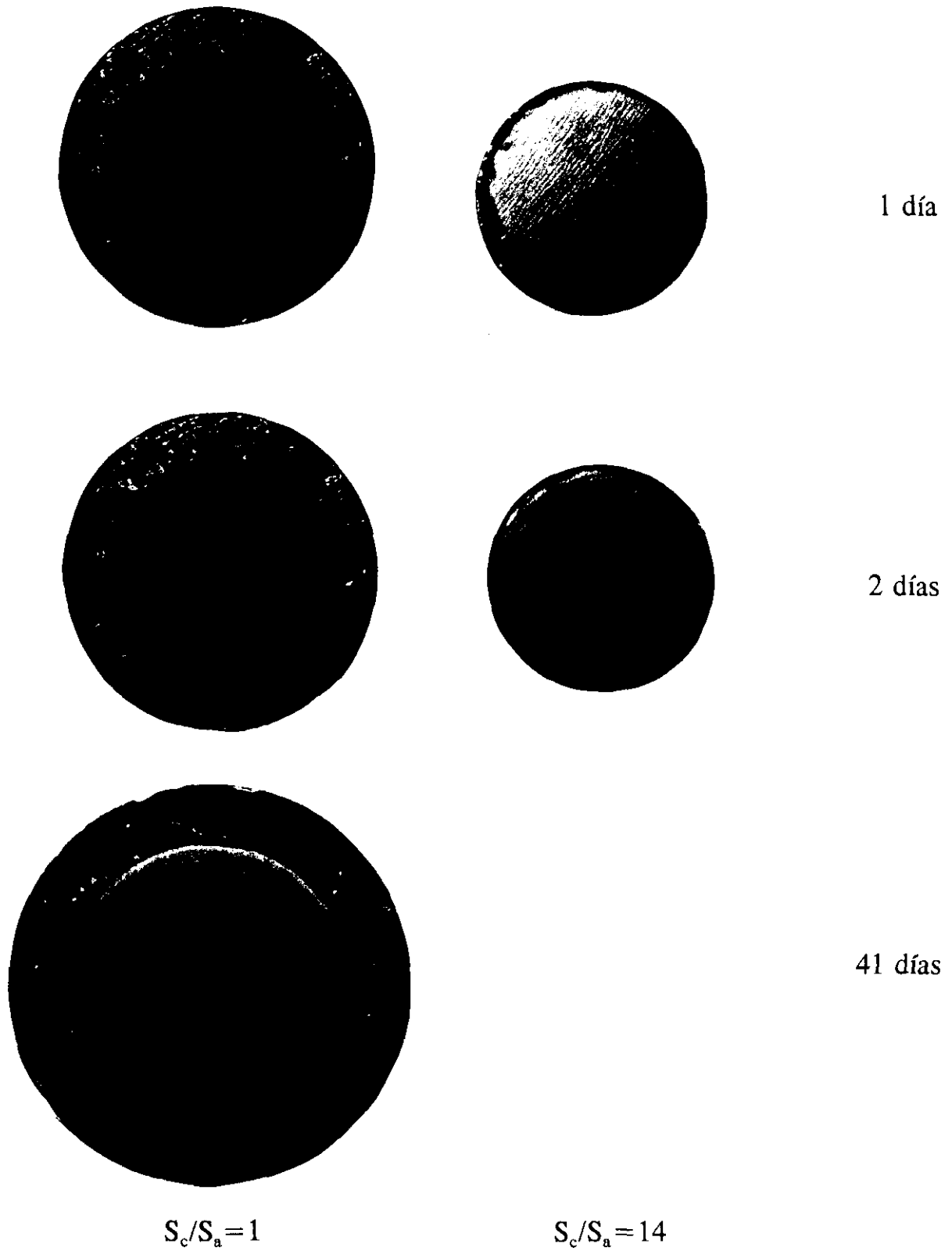


Figura 66. Evolución de la protección catódica con el tiempo de inmersión para el recubrimiento galvanizado en disolución Prohesion.

4.5.2. Con separación entre ánodo y cátodo

En la tabla 15 se exponen, para las dos relaciones de superficie cátodo/ánodo consideradas y a las dos distancias de separación entre ambos, los valores de intensidad de corriente registrados en los dos pares galvánicos recubrimiento-acero en función del tiempo de inmersión en agua destilada.

En la tabla 16 se exponen los valores de intensidad de corriente para los mismos pares galvánicos en disolución de cloruro sódico al 5%.

Asimismo, en las tablas 17 y 18 se exponen, respectivamente, para los dos parámetros anteriormente indicados, los valores del potencial mixto de corrosión de cada par galvánico (a diferentes tiempos) y del potencial anódico en circuito abierto (al cabo de un día de ensayo).

Por último, para los ensayos realizados en disolución Prohesion, en la tabla 19 se exponen los valores de intensidad de corriente, y en las tablas 20 y 21 los valores de los potenciales mixtos de corrosión y de los potenciales anódicos en circuito abierto, respectivamente.

Tabla 15. Intensidades de corriente, en μA , correspondientes a los pares galvánicos acero-recubrimiento sumergidos en agua destilada, en función del tiempo de ensayo, de la relación de superficies cátodo/ánodo y de la distancia de separación entre los mismos.

S_c/S_a	d_{c-a} (mm)	1 día		7 días		14 días	
		A	G	A	G	A	G
1	1,7	22,5	30,3	32,9	27,2	31,8	28,8
	4,5	15,9	22,5	16,8	26,9	22,8	36,4
14	1,7	6,4	6,7	7,0	5,7	7,0	6,5
	4,5	6,4	5,3	7,0	5,9	5,8	3,8

A: Recubrimiento 55% Al-Zn

G: Recubrimiento galvanizado

Tabla 16. Intensidades de corriente, en μA , correspondientes a los pares galvánicos acero-recubrimiento sumergidos en NaCl 5%, en función del tiempo de ensayo, de la relación de superficies cátodo/ánodo y de la distancia de separación entre los mismos.

S_c/S_a	d_{c-a} (mm)	1 día		3 días		7 días	
		A	G	A	G	A	G
1	1,7	32,5	30,7	31,2	28,4	25,9	28,0
	4,5	35,6	39,4	36,3	35,8	40,4	34,2
14	1,7	39,6	40,3	35,8	29,7	33,7	35,9
	4,5	39,8	41,9	35,0	43,7	38,2	40,4

A: Recubrimiento 55% Al-Zn

G: Recubrimiento galvanizado

Tabla 17. Valores, en mV*, de los potenciales mixtos de corrosión de los pares galvánicos acero-recubrimiento sumergidos en NaCl 5%, en función del tiempo de ensayo, de la relación de superficies cátodo/ánodo y de la distancia de separación entre los mismos.

S_c/S_a	d_{c-a} (mm)	1 día		3 días		7 días	
		A	G	A	G	A	G
1	1,7	-1016	-1039	-983	-1043	-949	-1036
	4,5	-1017	-1040	-1009	-1030	-967	-1026
14	1,7	-939	-1021	-936	-1009	-917	-989
	4,5	-933	-1016	-908	-996	-828	-890

Tabla 18. Valores, en mV*, de los potenciales anódicos de los recubrimientos 55%Al-Zn y galvanizado al cabo de 1 día de inmersión en NaCl 5%, en función de la relación de superficies cátodo/ánodo y de la distancia de separación entre los mismos.

S_c/S_a	d_{c-a} (mm)	A	G
1	1,7	-1035	-1056
	4,5	-1058	-1055
14	1,7	-1050	-1052
	4,5	-1028	-1042

(*): Electrodo de referencia de calomelanos saturado

A: Recubrimiento 55%Al-Zn

G: Recubrimiento galvanizado

Tabla 19. Intensidades de corriente, en μA , correspondientes a los pares galvánicos acero-recubrimiento sumergidos en disolución Prohesion, en función del tiempo de ensayo, de la relación de superficies cátodo/ánodo y de la distancia de separación entre los mismos.

S_c/S_a	d_{c-a} (mm)	1 día		3 días		7 días	
		A	G	A	G	A	G
1	1,7	38,7	39,2	39,2	39,7	31,8	42,3
	4,5	55,3	53,7	47,4	50,1	43,9	47,6
14	1,7	43,7	51,0	33,0	48,0	—	47,8
	4,5	54,8	64,6	43,0	52,6	—	54,4

A: Recubrimiento 55% Al-Zn

G: Recubrimiento galvanizado

— : Probeta retirada

Tabla 20. Valores, en mV*, de los potenciales mixtos de corrosión de los pares galvánicos acero-recubrimiento sumergidos en disolución Prohesion, en función del tiempo de ensayo, de la relación de superficies cátodo/ánodo y de la distancia de separación entre los mismos.

S_c/S_a	d_{c-a} (mm)	1 día		3 días		7 días	
		A	G	A	G	A	G
1	1,7	-973	-1014	-859	-1001	-815	-1015
	4,5	-969	-1010	-953	-1015	-932	-1017
14	1,7	-683	-990	-731	-893	—	-938
	4,5	-731	-969	-660	-928	—	-957

Tabla 21. Valores, en mV*, de los potenciales anódicos de los recubrimientos 55%Al-Zn y galvanizado al cabo de 1 día de inmersión en disolución Prohesion, en función de la relación de superficies cátodo/ánodo y de la distancia de separación entre los mismos.

S_c/S_a	d_{c-a} (mm)	A	G
1	1,7	-1027	-1026
	4,5	-1041	-1029
14	1,7	-1043	-1033
	4,5	-1041	-1026

(*): Electrodo de referencia de calomelanos saturado

A: Recubrimiento 55%Al-Zn

G: Recubrimiento galvanizado

— : Probeta retirada

5. DISCUSION

La discusión de los resultados obtenidos se ha estructurado en dos apartados que engloban los dos objetivos fundamentales perseguidos con esta investigación. Por un lado se ha tratado el tema de la corrosión experimentada por los recubrimientos, que ofrecen protección al acero protección como consecuencia del efecto barrera que lo aísla de la atmósfera. Por otro lado, se analiza el grado de protección catódica que ambos recubrimientos suministran al acero en función del tipo de atmósfera o medio en el que se encuentren expuestos.

5.1. CORROSION DE LOS RECUBRIMIENTOS

En este apartado se analiza el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos en función del tipo de atmósfera al que están expuestos, el efecto que produce, en la variación de la velocidad de corrosión, la aplicación del tratamiento químico de pasivación y, por último, se expone la forma en que transcurre la corrosión atmosférica de ambos recubrimientos, proponiéndose un mecanismo de ataque para el recubrimiento Algafort.

5.1.1. Exposición atmosférica

Corrosividad de las atmósferas

En cuanto a la agresividad de las distintas atmósferas en las que se expusieron los materiales, siguiendo el criterio de clasificación establecido por ISO⁽⁵⁵⁾, que separa las mismas en grupos según su contenido en sustancias con

azufre (P_0 a P_3) y según la salinidad, representada por iones cloruro (S_0 a S_3), la atmósfera de Avilés es la que presenta mayor componente marino ($66,6 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$, categoría S_2) de entre las cinco atmósferas consideradas inicialmente.

La atmósfera de Avilés es, además, la que presenta un tiempo de humectación más alto, factor que, como es sabido, favorece el desarrollo de la corrosión de los metales en la atmósfera. Sin embargo, su componente industrial, expresado como contenido en SO_2 , no es tan acusado como se esperaba por su proximidad al complejo siderúrgico de ENSIDESA. Ha sido la atmósfera de Madrid la que presentaba el contenido más elevado en dióxido de azufre, aunque su tiempo de humectación era bajo en comparación con el registrado en Avilés. Por este motivo se decidió exponer también los materiales durante un año en la atmósfera brasileña de Cubatao, cuyo contenido en SO_2 ($55,5 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$) es superior al de la atmósfera de Madrid ($36,6 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$), aunque ambos se encuentren dentro de la categoría P_2 de ISO.

Las atmósferas marinas de Alcudia y Pedernales están incluidas en la categoría S_1 de ISO en cuanto a su contenido en cloruros se refiere, resultando ser también menos agresivas de lo que se esperaba por estar situadas a pocos metros del mar. La ausencia de fuertes vientos en estas zonas, de mar relativamente en calma, motiva los bajos valores de salinidad encontrados.

Por ello, se decidió exponer también los materiales durante un año en la atmósfera marina pura de Sines (Portugal), que presenta un alto contenido en cloruros ($203 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$, categoría S_2).

El conocimiento de la corrosividad de las atmósferas es un buen indicador de la corrosión que podrían experimentar en ellas los recubrimientos estudiados. Por este motivo, con el fin de relacionar los datos de corrosión de los materiales con la corrosividad de las distintas atmósferas se expusieron simultáneamente

probetas testigo de acero al carbono y zinc.

En la tabla 22 se exponen los intervalos de pérdida de espesor que fija la norma ISO 9223⁽⁵⁵⁾ para clasificar la corrosividad de las atmósferas en cinco categorías empleando estos dos materiales como referencia.

Así, en base a los datos reflejados en la tabla 5 (página 64), la atmósfera de Sines tendría una corrosividad entre muy alta y alta (C5-C4), la de Avilés alta (categoría C4), la de Cubatao entre muy alta y media (C5-C3), las de Alcudia y Pedernales corrosividad media (categoría C3) y las de Madrid y El Pardo corrosividad baja (categoría C2).

Tabla 22. Velocidades de corrosión del acero y zinc, en $\mu\text{m/año}$, para el primer año de exposición, según las diferentes categorías de corrosividad establecidas por ISO⁽⁵⁵⁾.

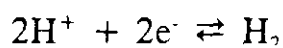
Acero	Categoría	Zinc
$\leq 1,3$	C1	$\leq 0,1$
$1,3 < V_c \leq 25$	C2	$0,1 < V_c \leq 0,7$
$25 < V_c \leq 50$	C3	$0,7 < V_c \leq 2,1$
$50 < V_c \leq 80$	C4	$2,1 < V_c \leq 4,2$
$80 < V_c \leq 200$	C5	$4,2 < V_c \leq 8,4$

- C1: muy baja
- C2: baja
- C3: media
- C4: alta
- C5: muy alta

Corrosión de los recubrimientos

Avilés es, con diferencia, la atmósfera que presenta mayor agresividad hacia los recubrimientos (Tabla 6, página 85) debido, fundamentalmente, al elevado tiempo de humectación y a la mayor concentración que presenta en iones cloruro. Al cabo de 5 años de exposición, la corrosión que sufre el recubrimiento Algafort se sitúa alrededor de los 32 g/m², mientras que en el recubrimiento galvanizado el valor correspondiente es de 59 g/m².

El hecho de que transcurrido un año de exposición en esta atmósfera, el grado de corrosión experimentado por los recubrimientos del tipo Algafort fuese superior al obtenido en la severa atmósfera marina de Sines, de mayor contenido salino, no era de esperar. Por ello se recabó información adicional sobre las peculiaridades que podía presentar la atmósfera de Avilés. Así, pudo conocerse que una parte de la contaminación por cloruros existente en los alrededores a la estación de ensayo ubicada en Avilés, procede de las emisiones de la sala de análisis de los laboratorios de CSI, estando constituidas, en su mayor parte, por ácido clorhídrico. La naturaleza ácida de esta atmósfera acelera el proceso de corrosión al favorecerse la reacción catódica de reducción de iones hidrógeno sobre la superficie metálica:



Este fenómeno parece afectar especialmente al recubrimiento Algafort, ya que, para el mismo tiempo de exposición, la corrosión del recubrimiento galvanizado es superior en Sines.

Calculando el cociente de la corrosión de los recubrimientos galvanizado y Algafort sin pasivar que figuran en la tabla 23, confeccionada con resultados de corrosión obtenidos a los cuatro y cinco años de exposición, se deduce que

los recubrimientos de galvanizado han experimentado un grado de corrosión entre 1,7 y 4,7 veces mayor que el obtenido en los recubrimientos de Algafort, dependiendo del tipo de atmósfera, que resultaron ser la más (Avilés) y menos (El Pardo) agresivas respectivamente.

Estos resultados, que eran de esperar a causa de la superior resistencia a la corrosión atmosférica que presenta el aluminio frente al zinc, corrobora conclusiones alcanzadas en anteriores estudios⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾.

Tabla 23. Cociente de la corrosión experimentada por los recubrimientos galvanizado y Algafort a los cuatro y cinco años de exposición atmosférica.

	Pasivados		Sin pasivar	
	4 años	5 años	4 años	5 años
Madrid	2,6	5,1	2,5	3,8
El Pardo	3,0	4,3	2,7	4,7
Avilés	1,9	1,7	2,2	1,7
Alcudia	3,1	4,0	3,0	3,5
Pedernales	3,6	—	2,7	—

En consonancia con los datos de corrosividad obtenidos, se confirma que son las atmósferas marinas de Avilés y Sines, aquellas en las que se produce un notable mayor deterioro de los recubrimientos, mientras que en las atmósferas rural de El Pardo y urbana de Madrid, el ataque es muy inferior. El ataque en estas atmósferas es tan ligero en el caso del recubrimiento Algafort (alrededor de 2 g/m²) que, mediante observación visual, todavía era posible apreciar la morfología original de los recubrimientos transcurridos 5 años de exposición.

En cambio, en los recubrimientos expuestos en Avilés, la corrosión al

cabo del mismo tiempo es tal que, en alguna de las probetas de los recubrimientos del tipo Algafort, ya aparecía herrumbre en la cara trasera (Figura 67).

El ataque no uniforme del recubrimiento Algafort puede conducir, en determinadas situaciones, a pesar de su menor corrosibilidad en la atmósfera con relación al recubrimiento galvanizado, a que el ataque del acero base pueda iniciarse antes que en el recubrimiento galvanizado de similar espesor. Esto tendría lugar en atmósferas suficientemente agresivas y a tiempos de exposición prolongados.

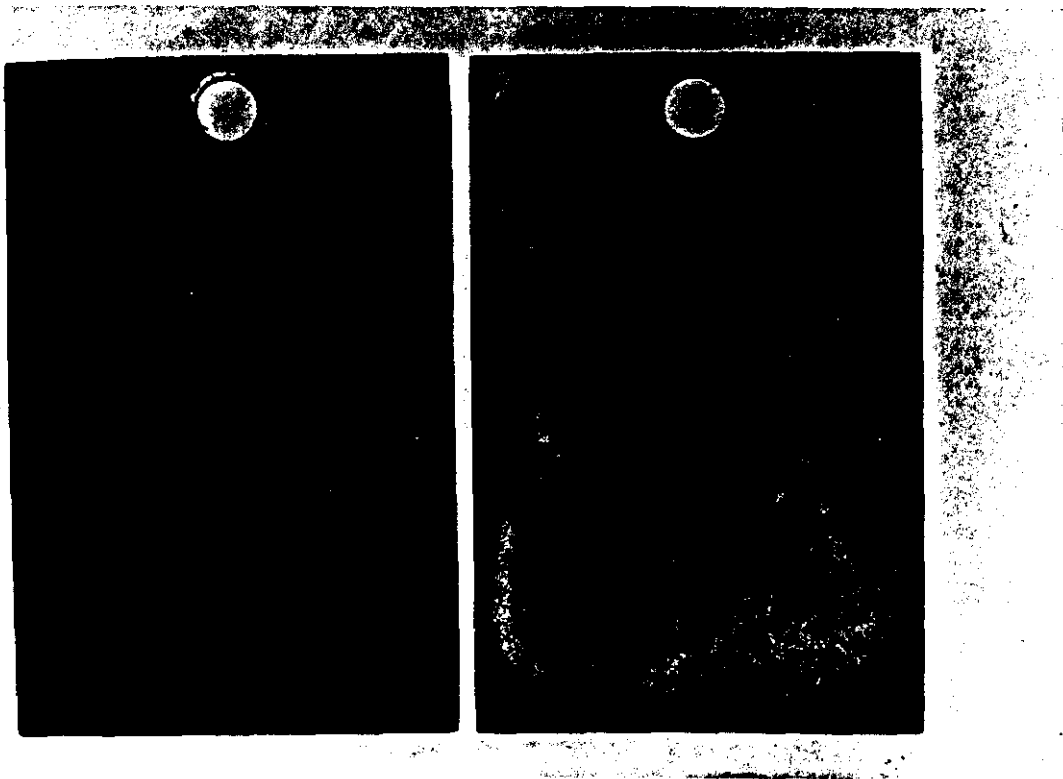


Figura 67. Aspecto que presentaban las caras expuestas al cielo (izquierda) y al suelo (derecha) del recubrimiento Algafort después de 5 años de exposición en Avilés.

Los estudios por microscopía electrónica de barrido ratifican tanto las observaciones visuales como los resultados de pérdidas de peso obtenidos en los materiales. En efecto, la muestra del recubrimiento Algafort expuesta cuatro años en Avilés se encuentra notablemente deteriorada (Figura 35, superior), mientras que en este material expuesto el mismo tiempo en El Pardo, aún no se encontraron indicios de ataque. Lo mismo sucede con el recubrimiento galvanizado que, después de cuatro años de exposición en El Pardo, tan sólo presentaba un levísimo ataque ($1 \mu\text{m}$ aproximadamente).

Mecanismos de corrosión atmosférica

El mecanismo de corrosión atmosférica que afecta a los recubrimientos Algafort y galvanizado corresponde al típico proceso de corrosión electroquímica controlado por la reducción de oxígeno sobre la superficie metálica.

La observación por SEM/EDS del estado del recubrimiento Algafort mediante secciones transversales, en las diferentes atmósferas a distintos tiempos de exposición, ya comentada en el apartado de Resultados Experimentales, permite sugerir el siguiente mecanismo general de la corrosión atmosférica de este recubrimiento. Particularmente han sido decisivas las observaciones realizadas en las probetas expuestas en Avilés y Sines, en donde la corrosión alcanza estadios superiores de ataque.

a) El ataque inicial se concentra en las regiones interdendríticas (Figura 68). Como es sabido, estas regiones de la aleación presentan concentraciones relativas de zinc superiores a las de aluminio⁽⁴³⁾. El zinc de la aleación se corroe preferentemente en estas zonas, lo que se revela por el incremento importante

de la señal de zinc, con relación a la de aluminio, en los espectros EDS correspondientes a las zonas más externas del recubrimiento (Figura 36, zona 1).

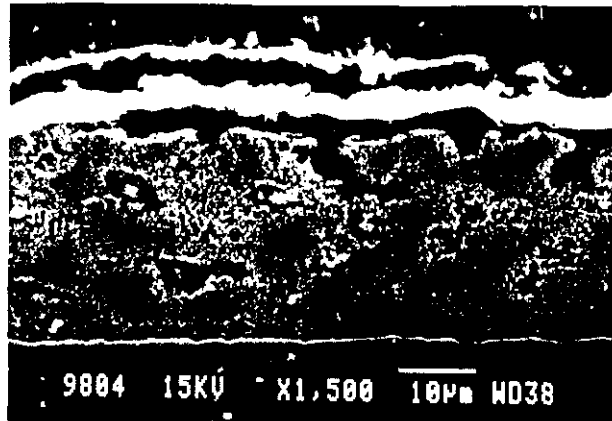


Figura 68. Micrografía SEM del recubrimiento Algafort expuesto 6 meses en Cubatao en la que puede observarse la primera etapa de ataque del recubrimiento.

b) La corrosión progresa a través de estas zonas hacia el interior del recubrimiento, produciéndose la comunicación entre espacios interdendríticos, por los que las especies agresivas del medio consiguen acceder a zonas no atacadas del material.

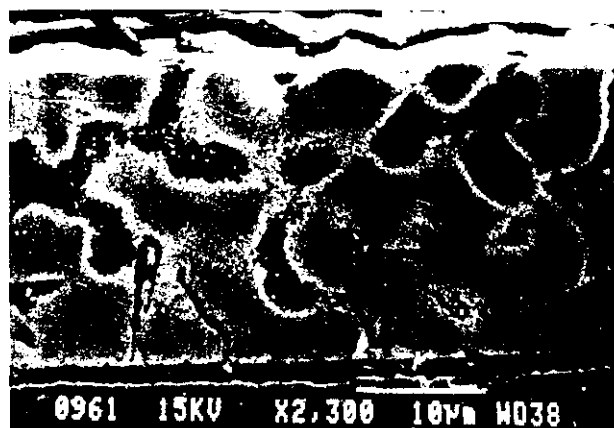


Figura 69. Micrografía SEM correspondiente al recubrimiento Algafort expuesto 1 año en Avilés en la que se observa la segunda etapa de ataque del recubrimiento.

c) A tiempos más prolongados de exposición el ataque se extiende a las regiones dendríticas colindantes. En la micrografía superior izquierda de la figura 35 puede observarse el adelgazamiento que presentan estas zonas dendríticas después de 4 años de exposición en la atmósfera de Avilés. Este tipo de ataque puede ocasionar que después de iniciarse la corrosión del acero, todavía pudieran existir regiones dendríticas sin atacar incluidas en el conjunto de los productos de corrosión. Este hecho fue observado en la cara trasera de la muestra exhibida en la figura 67, que corresponde a una muestra que había estado expuesta durante 5 años en la atmósfera de Avilés (Figura 70).

La observación del recubrimiento galvanizado envejecido, revela que este material experimenta un deterioro muy leve y uniforme en las atmósferas menos agresivas. Sin embargo, al aumentar la agresividad del ambiente el ataque se produce de forma localizada, lo que estaría facilitado por la estimable porosidad que presenta este tipo de recubrimiento. El estudio por microscopía electrónica de barrido reveló que, al cabo de cuatro años de exposición en la atmósfera de Avilés, los productos de corrosión del recubrimiento estaban llegando al acero base en numerosos puntos. Este hecho motivaba que a los cinco años de exposición ya pudieran observarse minúsculos puntos de herrumbre por toda la superficie del material.

En la figura 71 se exponen dos micrografías en las que se puede distinguir la corrosión localizada del recubrimiento galvanizado a los dos años de exposición en Avilés (superior) en comparación con la práctica ausencia de corrosión en el material expuesto el mismo tiempo en El Pardo (inferior).

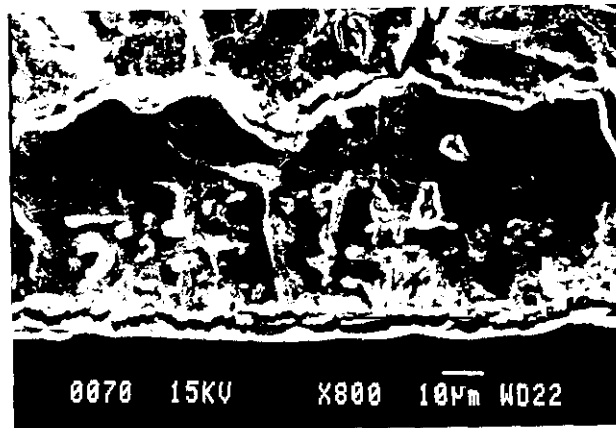


Figura 70. Micrografía SEM del recubrimiento Algafort expuesto 5 años en Avilés, en la que se observa la última fase de ataque del recubrimiento.

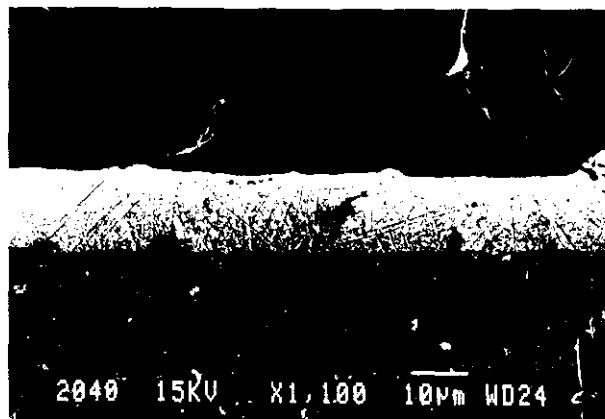
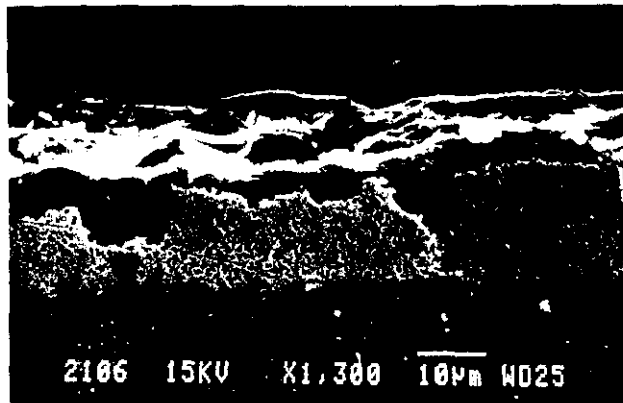


Figura 71. Estado que presentaba el recubrimiento galvanizado a los dos años de exposición atmosférica en Avilés (arriba) y en El Pardo (debajo).

A través del examen de la morfología de los productos de corrosión formados en la superficie de los recubrimientos se aprecia una menor adherencia de los pertenecientes al recubrimiento Algafort, como lo demuestra la micrografía superior de la figura 34, que corresponde al estado que presentaba el recubrimiento Algafort tras ser retirado a los dos años de exposición en Avilés. La escasa adherencia de los productos podía provocar que, en alguna región, quedase incluso al descubierto el recubrimiento base.

La observación transversal de los dos recubrimientos a los cuatro años de exposición en Avilés (Figura 35) confirma, de nuevo, la mayor adherencia de los productos de corrosión del recubrimiento galvanizado frente a los formados en el recubrimiento Algafort. Estas micrografías revelan, asimismo, que el recubrimiento galvanizado experimenta un notable mayor deterioro, llegando al acero base.

Efecto de la pasivación

A partir de los datos de la tabla 24 puede analizarse el efecto ocasionado por la aplicación del tratamiento químico de pasivación sobre los dos tipos de recubrimiento, en función del tiempo de exposición, para las cinco atmósferas en las que el ensayo tuvo mayor duración.

Los valores, en tanto por ciento, que figuran en la tabla, resultan de calcular la diferencia entre los valores de corrosión del material no pasivado y el pasivado, y dividirla por la corrosión del material no pasivado. Estos porcentajes nos indican, por tanto, la reducción del ataque que experimenta el material como consecuencia de la aplicación del tratamiento de pasivación.

Resumiendo los datos que se exponen en la tabla 24, se han confeccionado dos tablas en las que se muestra el efecto de la pasivación en función del tiempo

de exposición (Tabla 25) y en función del tipo de atmósfera (Tabla 26).

En general, en ambos materiales se observa que con el tratamiento de pasivación disminuye el grado de corrosión. Este efecto beneficioso es apreciable, en líneas generales, durante los cinco años de exposición, excepción hecha de Avilés, cuya atmósfera tiene una agresividad tal que ya provocaba la desaparición del efecto beneficioso del tratamiento de pasivación después de seis meses de exposición. El valor medio de la eficacia conseguida en ambos materiales por la aplicación del tratamiento de pasivación se sitúa en torno al 12%, considerando los seis períodos de exposición y las cinco atmósferas.

Tabla 24. Valores, en tanto por ciento, correspondientes a la reducción de la corrosión experimentada por los recubrimientos Algrafort y galvanizado al recibir el tratamiento de pasivación.

	Madrid		El Pardo		Avilés		Alcudia		Pedernales	
	A	G	A	G	A	G	A	G	A	G
6 meses	12,5	17,2	-4,5	18,0	7,0	-4,0	13,4	34,9	34,3	12,7
1 año	20,0	14,2	10,3	27,2	-0,8	-7,1	1,3	5,3	22,3	12,2
2 años	14,1	13,8	6,9	27,1	-1,8	4,5	0,9	14,2	22,6	8,4
3 años	16,4	12,3	33,5	19,3	1,2	3,8	11,0	15,3	18,9	9,0
4 años	17,0	13,6	22,5	14,2	-10,5	2,7	10,7	7,8	34,3	11,0
5 años	38,5	17,0	0,6	10,3	-5,3	-9,7	13,6	0,4	—	—

A: Recubrimiento 55%Al-Zn
 G: Recubrimiento galvanizado
 —: No se dispone de datos

Tabla 25. Valores, en tanto por ciento, correspondientes a la reducción de la corrosión experimentada por los recubrimientos Algafort y galvanizado al recibir el tratamiento de pasivación, en función del tiempo de exposición atmosférica.

	Algafort	Galvanizado
6 meses	12,5	15,8
1 año	10,6	10,4
2 años	8,5	13,6
3 años	16,2	11,9
4 años	14,8	9,9
5 años*	11,8	4,5
Media	12,4	11,0

*: Datos de cuatro estaciones

Tabla 26. Valores, en tanto por ciento, correspondientes a la reducción de la corrosión experimentada por los recubrimientos Algafort y galvanizado al recibir el tratamiento de pasivación, en función del tipo de atmósfera.

	Algafort	Galvanizado
Madrid	19,7	14,7
El Pardo	11,5	19,3
Avilés	-1,7	-1,6
Alcudia	8,5	13,0
Pedernales*	26,5	10,7
Media	12,9	11,2

*: Cinco períodos de exposición

5.1.2. Ensayos acelerados

Los tres ensayos realizados en cámaras climáticas coinciden en mostrar una resistencia a la corrosión muy superior en los recubrimientos de Algafort con respecto a la correspondiente a los recubrimientos galvanizados.

Asimismo, el tratamiento de pasivación motiva una notoria reducción de los valores de corrosión desde el inicio de los ensayos. Esta mejora en el comportamiento anticorrosivo proporcionado por la pasivación de los recubrimientos resulta indudable a la vista del estado que exhibían los materiales a diferentes tiempos.

Como ya se ha comentado, los datos de corrosión de los recubrimientos obtenidos en los ensayos acelerados correspondían a probetas cuyos bordes estaban protegidos, en tanto que los resultados obtenidos en las diferentes atmósferas se obtuvieron con probetas que no tenían protegidos sus bordes. Por lo tanto, los valores de corrosión obtenidos en este último caso correspondían, tanto al propio ataque del recubrimiento motivado por su exposición a la atmósfera como, en su caso, al ataque adicional por corrosión galvánica de las zonas de recubrimiento próximas al borde cortado.

Resultaba pues interesante, separar ambos efectos y conocer el alcance del ataque únicamente debido a la corrosión de los recubrimientos. Para ello, se realizaron determinaciones de pérdida de peso tanto en probetas con bordes protegidos como en otras que no recibieran esta protección, realizándose este ensayo, en cámara de niebla salina, para series de tres probetas por un período de 10 días. Los resultados obtenidos, que ya se anticipaban en el apartado de Resultados Experimentales, se exponen en la tabla 27.

Como puede observarse, la protección de bordes en este ensayo ocasiona

una disminución de la corrosión que es del 57% en el recubrimiento Algafort y del 12% en el recubrimiento galvanizado, tomando como referencia las muestras no protegidas.

Asimismo, la evaluación visual del estado de los recubrimientos en los ensayos acelerados, corrobora la importante contribución de la protección de bordes en la reducción del grado de corrosión de los recubrimientos.

Tabla 27. Datos de corrosión, en g/m^2 , a los 10 días de exposición en el ensayo de niebla salina, de muestras de los recubrimientos Algafort y galvanizado sin pasivar según hubieran o no recibido protección de bordes.

	Algafort	Galvanizado
Bordes protegidos	7,5	109,1
Bordes sin proteger	17,6	124,6

5.1.3. Estudios electroquímicos

Los resultados obtenidos en los estudios electroquímicos (E_{corr} , R_p y medidas de impedancia) comentados en el apartado 4.3. sirven para confirmar:

- Los recubrimientos galvanizados son ligeramente más activos que los recubrimientos del tipo Algafort.
- La velocidad de corrosión de los recubrimientos galvanizados es superior a la que presentan los recubrimientos del tipo Algafort.
- El tratamiento de pasivación produce un efecto beneficioso en el comportamiento anticorrosivo de los dos materiales.

5.2. PROTECCION CATODICA

En este apartado se analiza la capacidad que tienen los recubrimientos Algrafort y galvanizado para conferir protección catódica al acero. Para ello, se realizaron: a) ensayos de exposición atmosférica en atmósferas de diferente agresividad, b) ensayos acelerados en cámaras climáticas (para obtener una más rápida información), y c) estudios de laboratorio (para conocer la influencia de distintas variables que intervienen en el proceso).

5.2.1. Exposición atmosférica

El estudio se realizó en una variedad de atmósferas para evaluar la potencialidad que tienen estos recubrimientos de ofrecer protección al acero en función de las características de las atmósferas donde fueran expuestos:

Rural:	El Pardo
Urbana suave:	Madrid
Marinas:	Sines (severa), Avilés (con componente industrial)
Industrial:	Cubatao

Analizando el aspecto que mostraban las incisiones realizadas en los materiales se infiere que, en las atmósferas de Madrid y El Pardo (urbana y rural respectivamente), el recubrimiento Algrafort apenas suministra protección catódica al acero base (inferior a dos semanas), mientras que el recubrimiento galvanizado suministra una protección cercana a los dos meses. En cambio, en

las atmósferas marinas de Avilés (que se caracteriza por su elevado tiempo de humectación y alto contenido en iones cloruro) y Sines (que presenta el más alto contenido en cloruros entre las atmósferas estudiadas), los dos tipos de recubrimiento proporcionaban protección al acero base, descubierto por la incisión, durante todo el tiempo que duró el ensayo. Lo mismo sucede con los recubrimientos expuestos en Cubatao, atmósfera de carácter fuertemente industrial. Esta protección se manifiesta en forma de un importante deterioro de los recubrimientos en la proximidad de la incisión (Figura 31). Este deterioro acelerado del recubrimiento en las zonas adyacentes a la incisión no se aprecia en las probetas de Madrid y de El Pardo, lo que confirma de nuevo la ausencia de protección catódica, efectiva y duradera, en esas dos atmósferas.

Los resultados obtenidos a partir de la observación de los bordes de las probetas mantienen una buena correspondencia con los obtenidos en las incisiones; los recubrimientos ensayados en Avilés, Sines y Cubatao conservaban protegidos sus bordes durante prácticamente todo el ensayo, no así en las atmósferas de Madrid y El Pardo, en las que aparecía herrumbre en el borde de las probetas a los pocos meses de exposición. La aparición de herrumbre en el borde de las muestras galvanizadas expuestas 5 años en Avilés (Figura 33), se debe a que la gran actuación galvánica en esta atmósfera junto con el desgaste adicional del recubrimiento por la propia corrosión atmosférica, llega a consumir totalmente el recubrimiento en las zonas adyacentes a los bordes. Esto no sucede en el caso del recubrimiento Algafort que, como se ha visto, presenta mayor resistencia frente a la corrosión atmosférica.

La interpretación de estos resultados surge examinando los datos medioambientales de estas atmósferas y teniendo en cuenta los fundamentos de la protección catódica, cuya actuación está condicionada por la participación de

los siguientes factores: a) presencia de un electrólito que cubra la unión bimetalica acero base (cátodo)- recubrimiento (ánodo), b) conductividad iónica del electrólito y c) ausencia de una película de pasivación sobre el recubrimiento que impida o atenúe su actuación anódica.

Madrid y El Pardo son las atmósferas menos contaminadas y agresivas y las que, a su vez, presentan tiempos de humectación más bajos. Así pues, la protección conferida en ellas al acero mediante los dos recubrimientos es muy escasa, siendo además inferior la que aporta el recubrimiento Algafort que, como es sabido, permanecería pasivo en estos ambientes como consecuencia de la delgada película de alúmina que recubre su superficie. El recubrimiento galvanizado, a pesar de ser un buen material anódico a causa de su electronegatividad y por estar exento de capas pasivas sobre su superficie, apenas puede suministrar protección galvánica en estas atmósferas por encontrarse en contacto con electrólitos poco conductores.

El buen comportamiento anódico que manifiesta el recubrimiento Algafort en las atmósferas de Avilés y Sines en relación con las de Madrid y El Pardo concuerda, en una buena aproximación, con resultados experimentales ya publicados⁽⁴³⁾, y parece ser debido a que los iones cloruro presentes en estas atmósferas pueden despasivar la superficie del recubrimiento, permitiendo una acción galvánica efectiva. La alta conductividad de la humedad condensada y contaminada por especies iónicas (Cl⁻) y el considerable tiempo de humectación que presentan estas atmósferas, permiten que también el recubrimiento galvanizado (con mayor razón al ser en sí un mejor material anódico) confiera al acero una protección catódica prolongada, con la única limitación de la existencia de espesor remanente efectivo para seguir suministrando protección.

La buena actuación anódica del recubrimiento Algafort en la atmósfera

industrial de Cubatao puede deberse a razones análogas: existencia en el aire de concentraciones elevadas de dióxido de azufre y ácido sulfhídrico. El ion sulfuro actuaría de forma similar a la del ion cloruro, y facilitaría la acción galvánica del recubrimiento.

El tratamiento de pasivación no afecta al comportamiento galvánico de los recubrimientos. Una posible explicación de este efecto podría encontrarse al considerar las geometrías de la incisión y del borde en su sección transversal. El área de recubrimiento más próxima al acero descubierto (recubrimiento existente en la cavidad en el caso de la incisión, y recubrimiento perteneciente al mismo borde de la chapa) estaría desprovista de la pasivación pudiendo, por tanto, suministrar una acción galvánica efectiva.

5.2.2. Ensayos acelerados

Con objeto de simular en el laboratorio el comportamiento anódico de los recubrimientos en la atmósfera, se llevaron a cabo ensayos acelerados en las siguientes cámaras:

- Condensación de humedad: intenta simular las atmósferas rural (El Pardo) y urbana moderada (Madrid).
- Niebla salina: intenta simular las atmósferas marinas de Sines y Avilés.

Al analizar los resultados obtenidos en la *cámara de condensación de humedad* se observa que ambos recubrimientos prácticamente no ofrecen protección galvánica en este medio, lo que concuerda con los resultados

obtenidos en las atmósferas rural (El Pardo) y urbana (Madrid). La alta conductividad del agua destilada utilizada en este ensayo ($6,1 \mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) impide el desarrollo de las pilas galvánicas de corrosión que podrían establecerse entre el material integrante del recubrimiento y el acero base resultante de la incisión practicada al recubrimiento.

El efecto beneficioso de la salinidad atmosférica en cuanto a la capacidad de protección galvánica de los dos recubrimientos, hecho que fue observado en las atmósferas de Sines y Avilés, se desprende asimismo de los resultados obtenidos en la *cámara de niebla salina*. En este ensayo existe una clara supremacía en cuanto a duración de la protección galvánica del recubrimiento 55% Al-Zn con relación al recubrimiento galvanizado, que tiene su origen en el más rápido agotamiento de este último en la vecindad de la incisión, ya que la velocidad de corrosión del recubrimiento galvanizado es superior a la que presenta el recubrimiento 55% Al-Zn. Esta es la causa de que en el recubrimiento galvanizado la duración de la protección catódica sea sólo algo superior a 10 días y de que en el recubrimiento Algafort se aproxime a 50 días.

5.2.3. Estudios de laboratorio en disoluciones

Con estos estudios se intentaba realizar una simulación de las distintas atmósferas en las que se llevaron a cabo los ensayos, y lograr una interpretación científica de los resultados obtenidos, tanto en la atmósfera como en los ensayos acelerados. Para ello se acudió a los diseños experimentales descritos en el apartado 3.5. y a la medición de los parámetros eléctricos involucrados (potenciales mixtos de corrosión, intensidad galvánica, etc.), empleándose tres disoluciones diferentes:

- Agua destilada: atmósferas rural y urbana moderada.
- NaCl 5%: atmósfera marina severa.
- Prohesion (0,4% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0,05% NaCl): atmósfera industrial con cierto componente marino.

En agua destilada

En las figuras 61 y 62 se exponen distintas fotografías referentes a la evolución con el tiempo del proceso de protección catódica para ambos materiales. En el caso de la relación de áreas 14:1, el acero permanecía protegido apenas durante 3 horas mediante el recubrimiento 55% Al-Zn y solamente 1 día con el recubrimiento galvanizado. Sin embargo, con relación de superficies 1:1, la duración de la protección, que resulta ser de un sólo día empleando el recubrimiento 55% Al-Zn, ya se eleva a unos 40 días en el caso del recubrimiento galvanizado. Los resultados de estas observaciones muestran por tanto una total ineficacia del recubrimiento 55% Al-Zn como material anódico en este medio, que permanece pasivado en las dos relaciones de superficies consideradas.

En cambio, el recubrimiento galvanizado ya permite que se alcance un grado de protección considerable cuando las superficies catódica y anódica son equivalentes, debido, sin duda, al ataque que experimenta el zinc, con formación de Zn^{2+} que proporciona una apreciable conductividad al medio. Este aumento de la conductividad del medio no tendría lugar obviamente en la capa de electrólito existente sobre el metal durante la exposición atmosférica. El escurrido por gravedad de las capas de electrólito formadas como consecuencia de los fenómenos de condensación de humedad sobre la superficie metálica y la acción de arrastre y dilución en los períodos de lluvia, son factores que impiden

ese aumento de la conductividad, y que justifican que en las atmósferas rural (El Pardo) y urbana (Madrid), tampoco el acero galvanizado fuese capaz de suministrar una protección catódica efectiva y duradera.

Las intensidades de corriente de los pares galvánicos acero-recubrimiento (Tabla 15) fueron notablemente superiores en los ensayos realizados con la relación de superficies 1:1. Los insignificantes valores obtenidos para la relación de superficies más desfavorecida (14:1) concuerdan con el hecho de que la protección aportada al material catódico fuese insuficiente. La acusada diferencia encontrada entre las corrientes obtenidas en función de la relación de áreas es fácilmente comprensible teniendo en cuenta la alta resistividad del medio y la geometría del ensayo. Cuando se tenía una relación de áreas 1:1, toda la superficie anódica estaba completamente enfrentada a la superficie catódica a una distancia constante, existiendo pues, una distribución uniforme de las líneas de corriente. En cambio, para la relación de áreas más desfavorecida, al tener un ánodo de 5 mm de diámetro enfrentado a un cátodo de 19 mm de diámetro, la corriente de protección que sale del ánodo tiene mayor facilidad para alcanzar la zona catódica justamente enfrentada (la superficie circular correspondiente de 5 mm de diámetro); sin embargo, el resto del área catódica (zona no enfrentada) se encontraría más alejada del ánodo y, en consecuencia, la alta resistividad del medio disiparía la actuación de las líneas de corriente que intentasen comunicar el ánodo con aquellas zonas catódicas periféricas.

Analizando los valores de corriente que figuran en la tabla 15 para la relación de superficies cátodo/ánodo 1:1, puede percibirse un cierto efecto de la separación cátodo-ánodo en la magnitud de la intensidad galvánica. Estas diferencias son más preponderantes en el caso del recubrimiento 55% Al-Zn, observándose durante todo el tiempo que se expone en la tabla, lo que podría

atribuirse a la pasivación que el material sufre en este medio. En cambio, para el par galvánico galvanizado-acero este efecto disminuye con el tiempo de ensayo, pudiendo este hecho imputarse a la ya mencionada disolución del zinc, que dotaría al medio de una conductividad en progresivo aumento durante el ensayo. Esta disminución de la resistividad del agua destilada justifica que, en relación con el recubrimiento 55%Al-Zn, para el recubrimiento galvanizado la distancia de separación ánodo-cátodo tenga menor influencia en el valor de la corriente que circula entre los dos componentes del par.

En cloruro sódico al 5%

A partir del seguimiento visual realizado con las muestras sumergidas en las que existía continuidad entre cátodo y ánodo (Figuras 63 y 64), se concluye que la relación de superficies 14:1 es insuficiente para proteger al acero en ambos materiales, encontrándose que ya al cabo de 2 días de ensayo la presencia de herrumbre en el cátodo es importante. Sin embargo, cuando las superficies catódica y anódica son iguales, la protección catódica que suministraban los dos tipos de recubrimiento se mantenía durante todo el ensayo (más de 65 días), con la salvedad de lo sucedido en una de las muestras de galvanizado en la que, hacia los 40 días de ensayo, podía apreciarse la aparición de algún foco de herrumbre en el acero, probablemente asociado al superior desgaste experimentado por el recubrimiento que, en este caso, ya empezaba a mostrar numerosos puntos de herrumbre sobre su superficie. Los resultados obtenidos con la inferior relación de superficies (1:1) parecen confirmar los resultados obtenidos en las atmósferas marinas, en donde ambos recubrimientos ofrecían una efectiva protección catódica al acero base de la incisión.

Al analizar los datos de intensidad de corriente (Tabla 16), se puede

apreciar que para la relación de áreas 14:1 los valores son solamente algo superiores a los correspondientes a la relación 1:1. Esto hace pensar que la relación de áreas 14:1 es tan alta que motiva que el material anódico actúe suministrando la máxima corriente posible, aunque esta corriente es insuficiente para lograr una protección catódica efectiva y duradera.

En el caso de la relación de áreas 1:1, la corriente de salida del ánodo presenta unos valores algo inferiores pero suficientes para conferir al acero una protección catódica duradera. La importante protección catódica reflejada en este medio, para esta relación de superficies, parece indicar que los recubrimientos deberían poseer una estimable capacidad de protección para relaciones de áreas intermedias a las estudiadas, principalmente, como es obvio, para las más próximas a la 1:1.

Los valores de los potenciales mixtos de corrosión de los pares galvánicos acero-recubrimiento (Tabla 17) indican que, al menos durante el tiempo de ensayo señalado en dicha tabla, ambos tipos de recubrimiento estarían protegiendo catódicamente al acero por mantenerlo dentro de la zona de inmunidad ($E < -860$ mV, potencial crítico). Asimismo puede observarse que estos potenciales son más negativos en el caso de la relación de superficies 1:1, lo que parece anticipar una mayor duración de la protección catódica en este caso con respecto a la relación de superficies 14:1.

El desplazamiento del potencial mixto de corrosión en sentido negativo respecto del citado potencial crítico que ya situaría al acero en zona de inmunidad, resulta estar más acentuado para el recubrimiento galvanizado con respecto al recubrimiento 55%Al-Zn, lo que en principio era previsible, dadas las mayores limitaciones que el recubrimiento 55%Al-Zn tiene como material anódico con relación al zinc, pero que no impiden que en este medio también

presente un buen comportamiento anódico. La superior sobreprotección (incremento en sentido negativo respecto del potencial crítico de inmunidad) que presenta el recubrimiento galvanizado con relación al 55%Al-Zn después de 1 día de ensayo, es del orden de 80 mV en el caso de la relación de superficies 14:1 y aproximadamente 25 mV cuando las áreas catódica y anódica son iguales. Este hecho parece deberse a que al ser generalmente superior el paso de corriente para aquella relación de superficies, estaría más favorecida la polarización del recubrimiento 55%Al-Zn. A partir de los datos del potencial anódico en circuito abierto para 1 día de ensayo que figuran en la tabla 18, y que resultan ser muy parecidos para ambos materiales, podría construirse un diagrama idealizado de Evans que facilitaría la comprensión de lo anteriormente comentado (Figura 72).

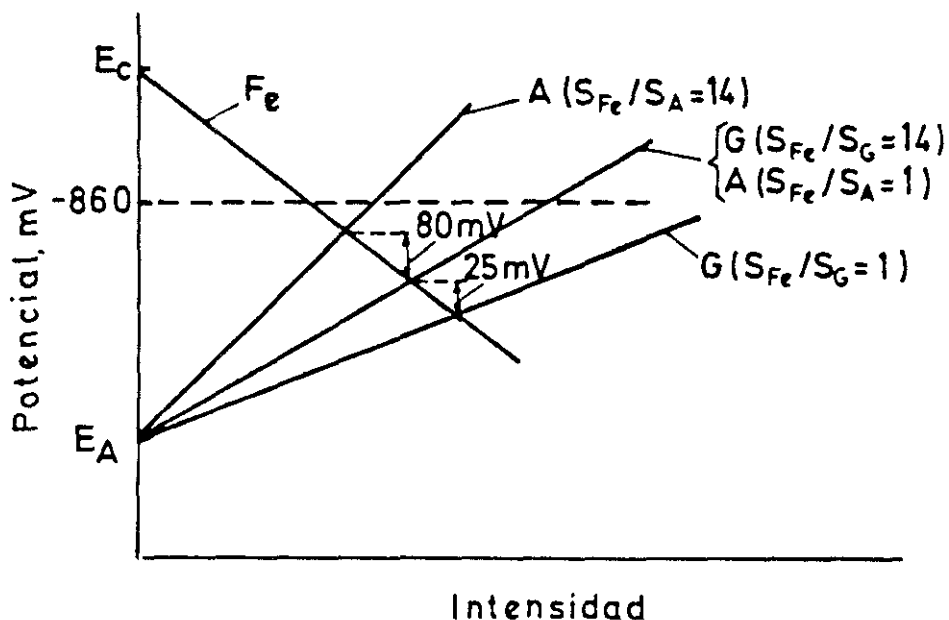


Figura 72. Diagrama idealizado de Evans representando la polarización anódica en función de la relación de superficies cátodo/ánodo al cabo de 1 día de inmersión en NaCl 5%. A: 55%Al-Zn, G: Galvanizado, Fe: Acero.

Los potenciales mixtos de corrosión de los pares galvánicos acero-recubrimiento sufren un incremento con el transcurso del ensayo encontrándose, por lo general, comprendidos en la región de inmunidad del acero. Sin embargo, para la relación de superficies 14:1 ya se observaba con claridad la existencia de herrumbre a los dos días de ensayo. A pesar de que el ensayo con separación de cátodo y ánodo no reproduce exactamente los resultados obtenidos en el ensayo con continuidad (ya que en aquél toda la superficie catódica y anódica se encuentra a la misma distancia), sí era de esperar una mayor concordancia entre la aparición de herrumbre observada para la relación de superficies 14:1 y los valores correspondientes del potencial mixto de corrosión. Así pues, parece evidente que aunque estos valores reflejen el suministro de protección catódica al acero por parte de ambos recubrimientos, esto no impide la existencia de algunos puntos de corrosión sobre la superficie catódica. Podría por lo tanto afirmarse que, aunque globalmente la superficie catódica estaría protegida, esta protección no alcanza a toda la superficie.

Un hecho a destacar de notable importancia y que no se esperaba en principio, es lo sucedido en las muestras galvanizadas que presentaban una relación de superficies 14:1 ya que, a los dos días de ensayo, tenía lugar la aparición de herrumbre en las inmediaciones del recubrimiento de zinc. La teórica distribución de las líneas de corriente, más aún en este medio altamente conductor, permitiría imaginar que le fuera conferida una mayor protección al acero en la proximidad del recubrimiento, atenuándose este efecto protector al disminuir la densidad de líneas de corriente en zonas catódicas más alejadas.

Una posible explicación de este inesperado fenómeno puede derivarse de la observación del estado que presentaba esta muestra al cabo de 1 día de ensayo, antes de la aparición de herrumbre (Figura 64). En las inmediaciones

del recubrimiento galvanizado existiría una concentración de iones Zn^{2+} por unidad de superficie anódica muy superior a la disponible en el caso del mismo material con relación de superficies 1:1, dado que los valores de intensidad de corriente son ligeramente superiores para aquella relación. Por este motivo, en la proximidad de la región anódica de la muestra con menor superficie de recubrimiento, podría producirse una acidificación local provocada por la posible formación de cloruro de zinc, lo que conduciría a un aumento del potencial mixto de corrosión, situando localmente al acero en la zona de corrosión. El resto de la superficie catódica, como puede comprobarse en la figura 64, se encuentra protegida, posiblemente debido a la formación de una capa de productos de corrosión, compuesta esencialmente por cloruros básicos de zinc.

En disolución Prohesion

Prohesion es el nombre dado a una variante del ensayo clásico de niebla salina. En este ensayo se utiliza una disolución con un 0,4% en sulfato de amonio y un 0,05% en cloruro sódico, con ciclos alternativos de humectación y secado.

Este ensayo cada vez está gozando de mayor aceptación en la evaluación de sistemas de pinturas anticorrosivas aplicados sobre bases metálicas. Con la presencia de SO_4^{2-} y Cl^- , se intenta simular el comportamiento de los materiales en atmósferas donde los componentes industrial y marino estuvieran presentes.

La técnica de la incisión empleada para evaluar la protección catódica no resulta apropiada con este ensayo, ya que tiene lugar la formación de abundante herrumbre en el acero base de la incisión durante los ciclos de secado a que están expuestas las probetas de ensayo.

No obstante, resultaba interesante conocer, en esta solución salina, si los recubrimientos anódicos presentaban comportamientos análogos o diferentes a los obtenidos en la solución de NaCl 5%.

Examinando el aspecto que presentaban las muestras sin separación entre cátodo y ánodo (Figuras 65 y 66) se encontró que, para la relación de superficies 14:1, la protección catódica que aportaban ambos materiales al acero era insuficiente (1 día de duración con el recubrimiento 55% Al-Zn y 2 días con el recubrimiento galvanizado), como ocurría en la solución de NaCl 5%. En cambio, para la relación de áreas 1:1 se producía un notable retraso en la aparición de herrumbre empleando cualquiera de los dos materiales anódicos. Así, el recubrimiento 55% Al-Zn protegía al acero en torno a 14-28 días, y con el recubrimiento galvanizado la duración de la protección catódica ya se elevaba hasta 41-62 días.

Las intensidades de corriente obtenidas en estos pares galvánicos (Tabla 19) muestran, en líneas generales, valores ligeramente inferiores cuando se estudia la relación de superficies 1:1. Esto parece indicar, como ya se señaló en medio cloruro sódico, que cuando la superficie anódica es catorce veces inferior a la catódica, los dos materiales anódicos suministran al acero la máxima corriente de protección posible. La relativa similitud entre los valores de intensidad obtenidos para ambas relaciones de superficies permite también imaginar que, en este electrólito, los recubrimientos protegerían catódicamente al acero para relaciones de áreas cátodo/ánodo superiores, próximas a la relación 1:1.

Con objeto de interpretar el motivo de que se obtuvieran estos valores de corriente relativamente cercanos se realizó, en este medio, un estudio en el que para una distancia de separación de 4,5 mm entre el acero y el recubrimiento

Algafort, se midieron intensidades de corriente de este par galvánico, modificando la superficie catódica para una misma superficie anódica y viceversa. En la tabla 28 se exponen los datos de intensidad de corriente, en μA , registrados para tiempos de 3 horas, 1 día y 3 días.

Tabla 28. Valor, en μA , de la intensidad de corriente obtenida a distintos tiempos en el par galvánico acero-recubrimiento 55%Al-Zn, sumergido en disolución Prohesion, en función de la superficie anódica y catódica. Distancia de separación: 4,5 mm.

Diámetro anódico(mm)	Diámetro catódico(mm)	3 horas	1 día	3 días
5	5	6,8	21,0	18,8
5	13	35,0	41,8	39,4
5	19	55,5	57,1	53,3
13	19	71,0	65,9	49,3
19	19	74,2	56,7	54,0

De la observación de estos resultados se deriva la existencia de un claro control catódico en este medio, ya que las diferencias más notables entre las corrientes se encuentran al variar la superficie catódica manteniendo la anódica constante.

Comprendiendo la base teórica del funcionamiento de estos pares galvánicos es posible entender el efecto de la modificación de la superficie catódica en el cambio de la intensidad galvánica. La fuerza impulsora en la pila de corrosión es:

$$E_C - E_A, \text{ siendo}$$

E_C = Potencial de corrosión del metal catódico (a proteger),

E_A = Potencial de corrosión del metal anódico

En una primera aproximación, la resistencia total del circuito será:

$$R_\Omega + R_A + R_C, \text{ donde}$$

R_Ω = Resistencia óhmica del electrólito,

R_A = Resistencia de polarización del metal anódico (resistencia a la corrosión),

R_C = Resistencia de polarización del metal catódico

La intensidad galvánica del par será, según la ley de Ohm:

$$I_g = \frac{E_C - E_A}{R_\Omega + R_A + R_C}$$

En medios muy conductores, como serían los casos de este electrólito y el de la disolución de cloruro sódico al 5%, R_Ω sería despreciable, y dado que R_A es mucho menor que R_C , es lógico que el proceso esté controlado por la resistencia de polarización del metal catódico, y por tanto, por su área.

En un medio resistivo, como sería el caso del agua destilada, R_Ω sería la parte fundamental de la resistencia del circuito y, por lo tanto, en principio, el valor de I_g estaría controlado por la distancia de separación ánodo-cátodo, aunque, como se argumentó anteriormente, la relación de superficies resulta ser también un factor determinante.

El estudio de los potenciales mixtos de corrosión que se exponen en la tabla 20 refleja, en líneas generales, algunas tendencias similares a las encontradas en cloruro sódico. En general, se tienen valores que situarían al acero en la zona de inmunidad del diagrama de Pourbaix, exceptuando los pares en los que interviene el recubrimiento 55% Al-Zn con una relación de superficies de 14:1, puesto que, en estos casos, el potencial mixto medido era siempre superior a -860 mV desde el primer día de ensayo, indicándonos la presencia del acero en la zona de corrosión. Por ello, al interrumpir, una vez transcurridos 3 días, los ensayos que reflejaban potenciales típicos de corrosión para el acero, podía apreciarse la presencia de una capa consistente de herrumbre en el cátodo, independientemente de la distancia a la que se encontrasen los dos componentes del par galvánico. Calculando la pérdida de peso en el acero al cabo de 7 días en el ensayo que presentaba mayor separación entre cátodo y ánodo, se obtenía un valor muy similar a la corrosión que experimentaba una muestra de acero aislada sumergida en esta misma disolución.

Los potenciales mixtos de corrosión eran más negativos en el caso de la relación de superficies 1:1 para los dos pares galvánicos estudiados. En consecuencia, estos datos permitirían suponer que los recubrimientos suministrarían al acero una protección más duradera que la que ofrecerían para la relación de áreas 14:1.

Asimismo, los valores de los potenciales mixtos, que normalmente son más negativos en este medio con relación al cloruro sódico, refrendan la idea de que el medio Prohesion polarizaría en mayor cuantía los recubrimientos anódicos y, por consiguiente, caería la duración de la protección catódica con respecto a la que correspondería en cloruro sódico.

En analogía con los resultados obtenidos en cloruro sódico, en este medio el par galvanizado-acero también presenta un valor de sobreprotección superior al del par 55%Al-Zn-acero, como consecuencia de las ya comentadas limitaciones anódicas que puede tener el recubrimiento 55%Al-Zn. Esta diferencia entre la sobreprotección manifestada por ambos pares galvánicos y que resulta estar también más marcada para la relación de superficies 14:1, parece deberse a la mayor polarización que experimenta el recubrimiento 55%Al-Zn cuando es forzado a proteger un cátodo comparativamente más extenso.

Los potenciales anódicos en circuito abierto medidos al transcurrir 1 día de ensayo (Tabla 21) son también comparables en este medio, por lo que igualmente podrían representarse mediante un diagrama de Evans como se hizo en cloruro sódico.

Por último, cabe resaltar que la aparente discordancia entre los potenciales mixtos de protección (más negativos que -860 mV) observados en el par galvanizado-acero para la relación de áreas 14:1 (Tabla 20) y la pronta aparición de herrumbre contemplada a los 2 días en el ensayo sin separación entre cátodo y ánodo, debe de nuevo imputarse a que la formación de herrumbre en algunas zonas catódicas es compatible con la medición de valores de potenciales mixtos correspondientes a la región de inmunidad; por ello, podría afirmarse que la protección es incompleta, no alcanzando a toda la superficie.

6. CONCLUSIONES

CORROSION ATMOSFERICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

1. El recubrimiento galvanizado experimenta un grado de corrosión entre 1,7 (atmósfera marina) y 4,5 (atmósfera rural) veces superior al recubrimiento 55% Al-Zn (Algafort), considerando el valor promedio de todos los resultados obtenidos al cabo de 5 años de exposición atmosférica. Este mejor comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento 55% Al-Zn en relación al recubrimiento galvanizado es más acusado cuanto menor es la agresividad de la atmósfera estudiada.

Los ensayos acelerados en cámaras climáticas y las medidas electroquímicas confirman los resultados obtenidos en las atmósferas.

2. No obstante, a causa del ataque no uniforme del recubrimiento Algafort con respecto al recubrimiento galvanizado, en determinadas situaciones de exposición atmosférica, aquél puede dejar de suministrar protección al acero base, a tiempos inferiores de exposición, en comparación con recubrimientos galvanizados de espesor análogo.

3. Los estudios realizados mediante microsonda electrónica, en muestras envejecidas en las atmósferas, permiten apuntar el siguiente mecanismo de corrosión atmosférica del recubrimiento Algafort:

- a) El ataque se inicia en las fases interdendríticas del recubrimiento, afectando principalmente al zinc de la aleación.
- b) El ataque sigue preferentemente los caminos que suministran las fases

interdendríticas, que se van comunicando entre sí mediante el ataque de las fases dendríticas que las separan, produciéndose con el tiempo una red interconectada de regiones interdendríticas atacadas.

c) El ataque puede llegar al acero base sin haberse consumido totalmente las fases dendríticas, que quedarían como islotes en el seno de la capa de productos de corrosión.

4. La corrosión atmosférica del recubrimiento galvanizado transcurre de manera uniforme en atmósferas poco contaminadas y mediante ataque localizado en atmósferas agresivas.

5. El tratamiento de pasivación (IRIDITE) aplicado en la superficie de los recubrimientos motiva una reducción media de la corrosión atmosférica del 12%. El efecto beneficioso del tratamiento de pasivación es en general más acusado conforme menor es la agresividad de la atmósfera. Los ensayos acelerados en cámaras climáticas y las medidas electroquímicas realizadas confirman los resultados obtenidos en las atmósferas.

PROTECCION CATODICA QUE SUMINISTRAN LOS RECUBRIMIENTOS AL ACERO BASE

6. Los recubrimientos Algrafort y galvanizado apenas suministran protección catódica al acero en las atmósferas rural y urbana de escasa agresividad. El recubrimiento Algrafort permanece pasivado en este tipo de ambientes, no pudiendo actuar como material anódico. Esta limitación no la presenta el recubrimiento galvanizado, que no obstante se ve impedido a desarrollar su

capacidad galvánica por la alta resistividad de las películas de humedad condensada que se forman sobre la superficie metálica en ese tipo de atmósferas.

Los ensayos de laboratorio en cámara de condensación de humedad e inmersión en agua destilada confirman estos resultados.

7. En las atmósferas marinas de Sines y Avilés, y en la industrial de Cubatao, los dos tipos de recubrimiento presentan un excelente comportamiento galvánico, confiriendo protección al acero durante todo el ensayo. En estos ambientes el material Algafort no se encuentra pasivado, y las películas de humedad condensada que se forman sobre la superficie metálica presentan la suficiente conductividad iónica para permitir el desarrollo del proceso galvánico.

Los ensayos de laboratorio en cámara de niebla salina e inmersión en solución de cloruro sódico confirman estos resultados.

8. La actuación galvánica de ambos recubrimientos motiva un importante consumo adicional del material anódico, concentrándose el ataque en la vecindad de las zonas desprovistas de recubrimiento (incisiones y bordes).

9. El tratamiento de pasivación no afecta al comportamiento galvánico de los recubrimientos.

10. La relación de superficies del par galvánico es un factor determinante en la efectividad y duración de la actuación anódica de los recubrimientos.

a) Así, en medios conductores (NaCl 5%, solución Prohesion) y para relaciones de superficies cátodo/ánodo $S_c/S_a = 1$ o ligeramente superiores, ambos recubrimientos suministran una efectiva protección catódica. Los

potenciales mixtos de corrosión del acero están situados dentro de la región de inmunidad y los valores de densidad de corriente catódica son del orden de $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, superiores a los correspondientes al agua destilada (alrededor de $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), en donde no era posible la actuación anódica de los recubrimientos.

Estos resultados concuerdan con los derivados del estudio efectuado mediante incisiones en la atmósfera.

b) Para relaciones de superficies $S_c/S_a = 14$, el acero no recibía protección catódica total en ninguno de los tres medios estudiados (agua destilada, cloruro sódico 5% y solución Prohesion). En las disoluciones conductoras, los potenciales mixtos de corrosión adquirirían valores más positivos y las corrientes galvánicas eran ligeramente superiores al caso de la relación $S_c/S_a = 1$. En agua destilada, la alta resistividad del medio y la geometría del ensayo son los factores responsables de la inexistencia de protección catódica.

El estudio realizado en la atmósfera en los bordes de las probetas manifiesta que los recubrimientos suministraban protección catódica al acero únicamente en las atmósferas más agresivas (Avilés, Sines y Cubatao), en tanto que el material anódico no se hubiera consumido en su proximidad al borde.

11. Las distancias de separación cátodo-ánodo consideradas en el estudio, 1,7 y 4,5 mm, no afectan al comportamiento galvánico de los recubrimientos en ninguno de los dos medios conductores. Únicamente adquieren una cierta importancia en el caso de un medio resistivo (agua destilada) cuando el material se encuentra en estado pasivo.

7. PROBLEMATICA PENDIENTE

En toda tesis doctoral, a lo largo de la investigación pueden surgir diversas cuestiones e interrogantes, científicas y técnicas, que no llegan a aclararse durante el tiempo dedicado a ella. Algunas de las cuestiones relacionadas con este trabajo, en las que podría profundizarse en posteriores estudios, son las siguientes:

- Estimar la duración de los recubrimientos en función del tipo de atmósfera, tomando como referencia la aparición de herrumbre como etapa final del proceso de deterioro del recubrimiento. La vida de los recubrimientos debería referirse tanto a la cara expuesta al cielo como a la expuesta al suelo, que como es sabido pueden presentar comportamientos muy diferentes. Esta información puede obtenerse a partir de los mismos ensayos iniciados en este estudio, pues se tiene previsto que continúen hasta el agotamiento de los recubrimientos.
- En la práctica, estos recubrimientos forman parte de estructuras o piezas cuyo tamaño suele exceder al de las probetas que se han empleado en los ensayos de exposición atmosférica. Las dimensiones de estas piezas permitirían desprestigiar la superficie del borde frente al resto de la superficie y, en consecuencia, el efecto de la corrosión galvánica. Así pues, parece necesario estimar también la durabilidad en la atmósfera en muestras de los recubrimientos que presenten protección de bordes.
- Exponer el recubrimiento 55%Al-Zn en una atmósfera con alto contenido en dióxido de azufre (categoría P₃ de ISO) y en una atmósfera costera con alto

contenido en SO_2 , frecuentes en la práctica y de las que no se dispone, en la bibliografía, de información sobre su comportamiento en ellas.

- Dada la rigurosidad de las nuevas normativas medioambientales que se están implantando actualmente, resulta necesario investigar acerca de la sustitución del tratamiento de pasivación por otros que no contengan cromo (no tóxicos), y sobre la aplicación de pinturas sobre estos nuevos tratamientos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) S. Feliu, M. Morcillo, *Corrosión y protección de los metales en la atmósfera*, Bellaterra S.A., Barcelona, 1982.
- (2) Mapas de España de corrosividad atmosférica, CYTED, Eds. M. Morcillo y S. Feliu, Madrid, 1993.
- (3) L. Shreir, R. Jarman, G. Burstein (eds.), *Corrosion*, Butterworth Heinemann Ltd., Reino Unido, 1994.
- (4) G. Schikorr, Korrosionverhalten von zink, en *Metall-Verlag GMBK*, Berlín (1962).
- (5) D. Knotkova-Cermakova, B. Bosek, J. Vlakova, *Corrosion in natural environments*, ASTM STP 558 (1974).
- (6) H. Ambler, A. Bain, *J. Appl. Chem.*, 5, 437 (1955).
- (7) V. Kucera, E. Mattsson, en *Corrosion mechanisms*, Ed. F. Mansfeld, Marcel Deckker, Inc., Nueva York (1986).
- (8) E. Mattsson, NACE Plenary Lecture-1982, *Mat. Perform.*, 21(7): 9 (1982).
- (9) W. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1, 668 (1935).
- (10) A. Goluber, M. Kadyrov, Repr. nº3-67-487/13, Gosinti, Moscú (1967).
- (11) P. Sereda, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 157 (1960).
- (12) J. Dearden, *J.I.S.I.*, 159, 241 (1948).
- (13) C. Larrabee, *Trans. Electrochem. Soc.*, 85, 297 (1944).
- (14) T. Ross, B. Callaghan, *Corros. Sci.*, 6, 337 (1966).
- (15) K. Chandler, *Br. Corros. J.*, 1, July (1966).

- (16) J. Walton, J. Johnson, G. Wood, *Br. Corros. J.*, 17, 59, February (1982).
- (17) N. Vannenberg, *Electrochem. Soc.*, Pittsburg 78-2, Oct. (1978).
- (18) W. Vernon, *Chem. Ind.*, 62, 325 (1943).
- (19) G. Schikorr, *Werks. Korros.*, 14, 69 (1963).
- (20) G. Schikorr, *Werks. Korros.*, 15, 457 (1964).
- (21) G. Schikorr, *Werks. Korros.*, 18, 514 (1967).
- (22) U. Evans, *The corrosion and oxidation of metals: First Supplementary Volume*, London (1968).
- (23) U. Evans, *The corrosion and oxidation of metals: Second Supplementary Volume*, London (1976).
- (24) U. Evans, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 37, 1 (1960).
- (25) E. Anderson, "The atmospheric corrosion of rolled zinc", *ASTM STP* 175, 126 (1955).
- (26) E. Anderson, M. Fuller, *Met. All.*, 10, 282-287 (1939).
- (27) J. Hudson, J. Stanners, *J. Appl. Chem.*, 3, 86 (1953).
- (28) P. Morriset, *Zinc et alliages*, 20, 5 (1959).
- (29) E. Anderson, *ASTM Special Publication n°175*, June (1955).
- (30) H. Godard, *Mat. Perform.*, 20, 7, 9-15 (1981).
- (31) C. Vargel, *Le comportement de l'Al et des ses alliages*, Ed. Dunod (1979).
- (32) J. Elustondo, *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, 15, n°3, 68-75 (1984).

-
- (33) D. Gabe, *Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas*, Ed. Alhambra, Madrid, 1975.
- (34) J. Galván, M. Morcillo, S. Feliu, *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, 16, nº3, 151-162 (1985).
- (35) K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion*, John Wiley and Sons, Nueva York, 1976.
- (36) K. Trethewey, J. Chamberlain, *Corrosion for students of science and engineering*, Ed. Longman Scientific & Technical, U.K., 1988.
- (37) H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control*, John Wiley and Sons, 1963.
- (38) "The protection of steel by metals coatings", booklet nº5, The British Iron and Steel Research Association, 1967.
- (39) R. Legault, "Atmospheric corrosion of galvanized steel", en *Atmospheric corrosion*, Ed. W. Ailor, 1982.
- (40) K. Barton, *Proc. 9th Int. on hot-dip galvanising*, Düsseldorf, June 1970, Industrial Newspapers Ltd. 199 (1971).
- (41) H. Townsend, A. Borzillo, *Mat. Perform.*, 26 (7), 37-41 (1987).
- (42) J. Horton, A. Borzillo, G. Harvey, J. Reynolds, *Proc. 6th Int. Congr. on Metall. Corros.*, 1, 794 (1975).
- (43) J. Zoccola, H. Townsend, A. Borzillo, J. Horton, en *Atmospheric factors affecting the corrosion of engineering metals*, ASTM STP 646, Ed. S. Coburn, 165-184 (1978).
- (44) P. Calvo, R. Valdor, F. Amado, *IV Congreso Español de Corrosión y Protección*, Madrid, 1986. (36) D. Brasher, A. Mercer, *Br. Corros. J.*, 3, 120 (1968).
- (45) M. Morcillo, S. Feliu, "Protección catódica", en *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Coord. J. González, CSIC, Madrid, 1984.

-
- (46) M. Guillén, "Tendencias en protección catódica", en *Corrosión y protección metálicas*, Vol.II, Coord. S. Feliu y M.C. Andrade, CSIC, Madrid, 1991.
- (47) H. Hack, *Corrosion testing made easy*, Vol.2, en *Galvanic corrosion test methods*, NACE International, 1993.
- (48) UNE 7-028-75, *Determinación gravimétrica de silicio en acero y fundiciones*, 1975.
- (49) H. Cleary, "La microestructura y resistencia a la corrosión de revestimientos de 55%Al-Zn en chapa de acero", Bethlehem Steel Corporation.
- (50) J. Asensio, "Revestimientos compuestos como alternativa al galvanizado en productos planos preprotegidos". Tesis Doctoral. ETSI Minas (Madrid). Junio 1989.
- (51) "Atlas Nacional de España". Sección II, Grupo 9, Climatología, Instituto Geográfico Nacional, Madrid (1992).
- (52) M. Morcillo, en *Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1239, Eds. W. Kirk y H. Lawson, American Society for Testing and Materials, Filadelfia, 257-275 (1995).
- (53) BS 1747, Part 4, "Measurement of air pollution", British Standards Institution, 1969.
- (54) ISO 9225, "Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Methods of measurement of pollution", International Standards Organization, 1992.
- (55) ISO 9223, "Corrosion of metals and alloys. Classification of corrosivity of atmospheres", International Standards Organization, 1992.
- (56) ISO/DIS 8407, "Corrosion of metals and alloys. Procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens".
- (57) ISO 9226, "Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity", International Standards Organization, 1992.

-
- (58) ASTM G1 (1988), "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens".
- (59) DIN 53167, "Testing of paints, varnishes and similar coating materials; salt spray test on paint coatings and similar coatings", 1972.
- (60) ASTM D 4585, "Testing water resistance of coatings using controlled condensation", 1987.
- (61) S. Feliu, Jr., *Rev. Metal.*, 29 (5), 307-319 (1993).
- (62) ASTM B 117, "Standard test method of salt spray (fog) testing", 1990.
- (63) F. Timmins, *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 62, 131-135 (1979).
- (64) J. González, "Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión", en *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Coord. J. González, CSIC, Madrid, 1984.
- (65) D. Macdonald, M. Mc.Krube, I. Epelboin y otros, en *Electrochemical Corrosion Testing*, ASTM STP 727, 150-165 (1981).