



**2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.**

RUNOFF DE ACERO GALVANIZADO EN AMBIENTE MARINO

Fabián Guerrero, Rosa Vera, Diana Delgado y Raquel Araya

Laboratorio de Corrosión, Instituto de Química, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Avda. Brasil 2950, Casilla 4059, Fono 56-32-2273569, Valparaíso, Chile,
e-mail: fgc911@yahoo.es, rvera@ucv.cl, diana.delgado@ucv.cl, rarayaa@ucv.cl

RESUMEN

La corrosión atmosférica es el proceso electroquímico de deterioro de un metal por la acción de factores atmosféricos, tanto meteorológicos como químicos. Los metales sufren deterioro debido a su oxidación espontánea cuando su superficie es humedecida con una capa de agua condensada, rocío, niebla o lluvia y este proceso conlleva a la formación de una película protectora que actúa como una barrera física entre el metal y el medio ambiente. Sin embargo, esta capa de corrosión puede ser transformada en una película no protectora, debido a una remoción física o una disolución parcial de algunos productos solubles de corrosión del acero galvanizado, durante precipitaciones pluviales o en agua condensada sobre la superficie del material. Este proceso es conocido como “runoff” del metal.

Con el objeto de estimar el proceso “runoff” de acero galvanizado, se han expuesto muestras de acero galvanizado de 10x10x0,6 cm, con un espesor de recubrimiento de Zn de 100 µm, en la ciudad de Valparaíso, V Región, Chile. La estación atmosférica se encuentra ubicada en Lat. Sur 32AS y long. 71°W, clasificada de acuerdo a normas ISO 9223 a 9226 como C2, S1 y P1, cuyo tiempo de humidificación es de 0,6 y el contenido de iones cloruros y dióxido de azufre es de 40,65 mgm⁻²dia⁻¹ y 7,18 mgm⁻²dia⁻¹, respectivamente.

Las soluciones “runoff” recolectadas después de los eventos de lluvias se analizaron por diferentes técnicas para determinar el contenido de iones Cl⁻, SO₄²⁻ y sólidos disueltos, como también se midió pH y conductividad. Además, la concentración de Zn²⁺ se obtiene por espectroscopia de absorción atómica.

Los resultados con respecto a los 10 eventos de lluvia ocurridos durante los 6 ½ meses de exposición, los valores de pH de las soluciones runoff son similares al pH del agua de lluvia, en cambio la conductividad de las soluciones runoff son diferentes al agua de lluvia confirmando el proceso runoff (presenta valores cercanos cuando ocurren precipitaciones seguidas).

El contenido de sulfatos presentes en la solución runoff después del tercer evento de lluvia (17ppm) disminuyen su cantidad a valores cercanos al agua de lluvia, en cambio la cantidad de cloruros presentan un comportamiento más aleatorio que estaría relacionado con la cantidad de cloruros atmosféricos.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Para la cantidad de cinc medida por absorción atómica al tercer evento presenta su mayor valor (12 ppm), pero disminuye en el tiempo mostrando una tendencia a estabilizar la cantidad de cinc desprendido de la superficie del acero galvanizado.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión atmosférica es el proceso electroquímico de deterioro de un metal debido a la acción de factores atmosféricos, tanto meteorológicos como químicos. Los metales sufren pérdida debido a su oxidación espontánea cuando su superficie es humedecida con una capa de agua condensada, rocío, niebla o lluvia y este proceso conlleva a la formación de una película protectora que actúa como una barrera física entre el metal y el medio ambiente [1-5]. Sin embargo, esta capa de corrosión puede ser transformada en una película no protectora debido a una remoción física o una disolución parcial de algunos productos de corrosión solubles del material, en este caso de acero galvanizado, durante precipitaciones pluviales o en agua condensada sobre la superficie del metal. Este proceso es conocido como “runoff” del metal [6,7].

Actualmente, existe un incremento en el contenido de poluentes atmosféricos que es un factor decisivo en el aumento de la corrosión. En general, poluentes como iones cloruro y dióxido de azufre favorecen el proceso de deterioro del acero galvanizado [8-12]. Este fenómeno se ve incrementado para niveles de humedad relativa (R.H) $\geq 70\%$, ya que a estos niveles el cloruro de sodio puede disolverse en el agua adsorbida en la superficie del metal para producir corrosión electroquímica. Los iones cloruro migran a través de las capas de productos de corrosión para llegar a la superficie metálica, produciendo una notable aceleración en el proceso de corrosión [13-15].

La resistencia del cinc a la corrosión atmosférica depende de la naturaleza de la capa de productos de corrosión formados durante la exposición [16,17]. En atmósfera marina los principales productos de corrosión encontrados por difracción de rayos-X son simonkoleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot xH_2O$) y cincita (ZnO), ligeramente soluble el hidróxido de cinc ($Zn(OH)_2$) y los productos solubles podrían ser cloruro de cinc ($ZnCl_2$) y sulfato de cinc ($ZnSO_4$) [18].

Por tanto, el presente trabajo estudia el comportamiento de acero galvanizado frente a la corrosión atmosférica en ambiente marino, evaluando la velocidad total de corrosión y realizando un balance de masa considerando productos de corrosión solubles (runoff) e insolubles.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para el logro del objetivo propuesto, se han expuestos muestras de acero galvanizado de 10 x 10 x 0,6cm² con un recubrimiento de Zn de 100 μm , en la ciudad de Valparaíso, V Región, Chile, de acuerdo a las normas ISO. La estación atmosférica se encuentra ubicada en Lat. Sur 32°S y Long. 71°W, clasificada de acuerdo a normas ISO 9223 a 9226 como C2, S₁ y P₁, cuyo



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

tiempo de humidificación (TDH) es de 0,6 y los contenidos de iones cloruros y dióxido de azufre son de $40.65 \text{ mgm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ y $7,18 \text{ mgm}^{-2}\text{dia}^{-1}$, respectivamente [19-22].

2.1. Montaje de estación atmosférica

Las muestras de acero galvanizado se instalaron en un bastidor cuyo ángulo de exposición es de 45° en posición sur, frente al mar. El panel (Fig. 1) se dividió en cuatro zonas (A, B, C, D), donde las probetas de las zonas A y D (16 muestras) se montaron sobre canaletas de plástico conectadas mediante una manguera a un bidón plástico de 5 L, para recolectar solución runoff.

Las probetas de las zonas C y D (14 muestras) después de cumplir el tiempo de exposición, se utilizaron para identificar en ellas la composición y el carácter protector de los productos de corrosión formados.



Figura 1. Distribución de las muestras de acero galvanizado en el bastidor de la estación atmosférica.

Eventos de lluvia

Las probetas fueron instaladas en la estación atmosférica a fines de enero del 2008, y el primer evento de lluvia se registró después de 42 días de exposición (marzo), tras lo cual se registraron 10 eventos de lluvias a los 93, 114, 116, 123, 131, 146, 179, 192 y 203 días de exposición respectivamente. En la Figura 2 se muestra la cantidad de agua caída 2007-2008.



**2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.**

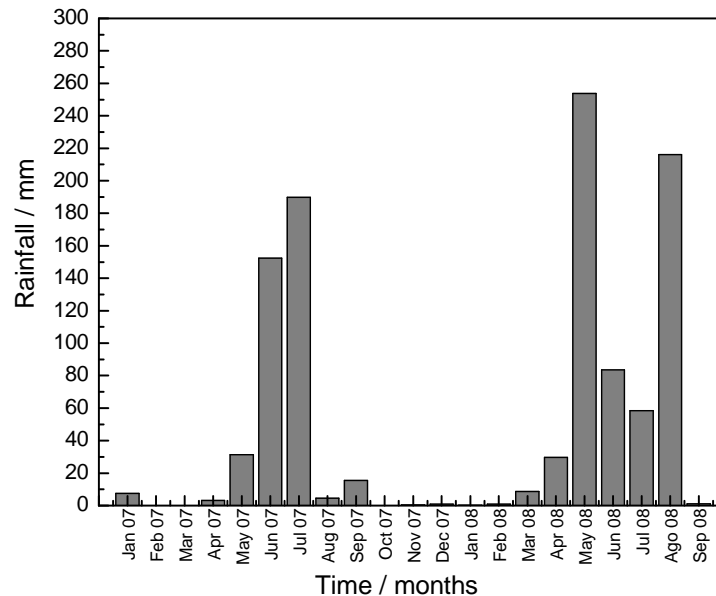


Figura 2. Agua caída en la región de Valparaíso (2007-2008).

2.3 Metodologías

El deterioro del galvanizado fue evaluado por medidas de pérdida de peso según Norma ISO 8407 [23], y el potencial de corrosión “in situ”, según técnica de Pourbaix utilizando un milivoltímetro de alta impedancia PIONER 10 y un porta electrodo-puente agar/KCl, el cual posee un electrodo de referencia de calomel saturado. La pérdida de espesor de la capa de Zn y la morfología del ataque se determinó por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo SEM Philips 515 asociado a un analizador EDAX 9100 para caracterización elemental. La identificación de los productos de corrosión presentes en la superficie del metal fue realizada por difracción de rayos-X (DRX) utilizando un instrumento X'PERT PRO de PANalytical, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y un monocromador de grafito pirolítico. La potencia del equipo fue de 40mA y 40kV, en haz rasante utilizando un ángulo incidente de 1 grado y un filtro de níquel.

En las soluciones “runoff” recolectadas después de cada evento de lluvias se analizaron por diferentes técnicas los contenidos de iones Cl^- , SO_4^{2-} y Zn^{2+} . Se midió además pH, conductividad y contenido de sólidos disueltos.

La determinación de Zn^{2+} se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica utilizando un equipo Shimadzu AA 6800 F con aspirador directo llama Aire-Acetileno. Para la determinación de cloruros se utilizó el método de Mohr modificado [24] y para la determinación de sulfatos y sólidos disueltos se utilizó el método gravimétrico indicado en el Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater [25,26]. La



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

medición del pH se realizó utilizando un pHmetro SCHOLAR con un electrodo combinado de vidrio marca OKCN y la conductividad fue medida usando un conductímetro JENWAY 4071 con un electrodo de la misma marca que el conductímetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos a los 9 meses de exposición de las probetas mostraron que el potencial de corrosión presentó una variación de -1000 mV a -500 mV, lo que corroboró la formación de una película protectora de productos de corrosión de cinc sobre la superficie del galvanizado, los cuales fueron identificados en el difractograma (Fig. 3) como cincita (ZnO) y simonkoleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), siendo este último el compuesto predominante 72% (Fig. 4). Por otra parte, la velocidad de corrosión medida por pérdida de peso a los 93 y 186 días de exposición fue de 0,012 mm/año y 0,014 mm/año respectivamente.

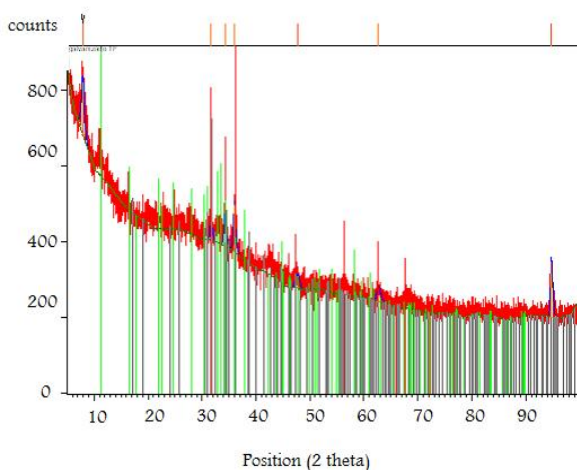


Fig.3 Difractograma de acero galvanizado a tres meses de exposición.

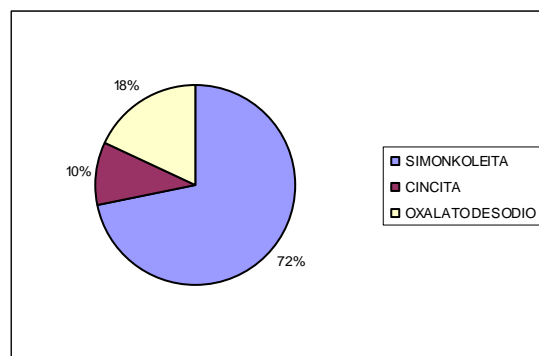


Fig.4. Distribución porcentual de los productos de corrosión.

Respecto a los resultados obtenidos en las soluciones runoff de los distintos eventos de lluvia, en la Figura 5 se presentan los valores de pH promedios (16 muestras) en comparación con los blancos correspondientes (agua de lluvia). En ella se observa que los valores de pH de las soluciones runoff son similares a los pH del blanco (agua lluvia), variando entre pH 6,3 y 7,3. Se sabe por antecedentes bibliográficos, que el cinc presenta una velocidad de corrosión baja cuando se tiene valores de pH que oscilan entre 6-11, por lo tanto los corrobora la mínima velocidad de corrosión calculada para 3 y 6 meses respectivamente por la formación de una película protectora de carácter básico predominando en la superficie del acero galvanizado productos de corrosión tales como: $Zn(OH)_2$, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ y $Zn_5(OH)_8Cl \cdot H_2O$.

2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

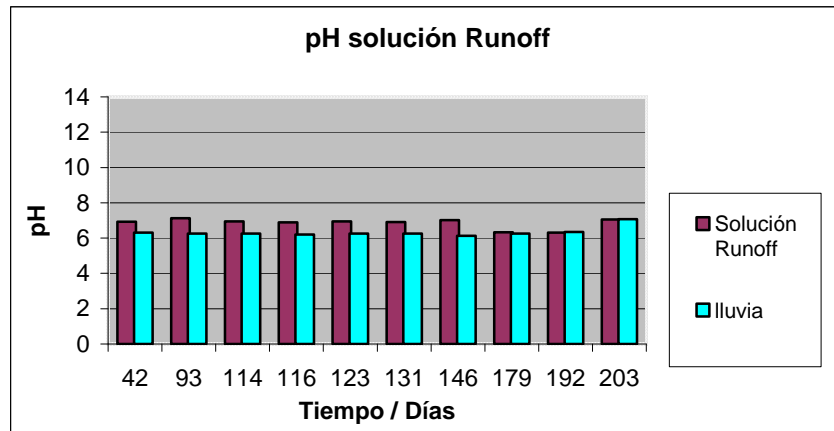


Figura 5. Valores Promedios de pH en las soluciones runoff por evento de lluvia.

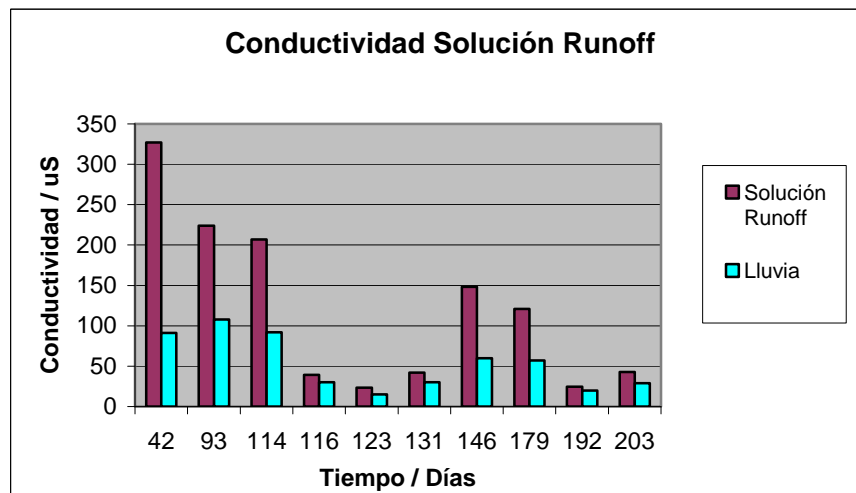


Figura 6. Valores promedios de conductividades de las soluciones runoff por evento de lluvia.

Los resultados de conductividades promedios (16 muestras) medidos en los respectivos eventos de lluvia presentados en la Figura 6, muestran que la conductividad de la solución runoff en el primer evento es 4 veces mayor que en el agua de lluvia lo que confirma la existencia del proceso runoff.

La conductividad presenta los mayores valores en las soluciones runoff en los tres primeros eventos de lluvia, que corresponde a los periodos donde la cantidad de días secos (tiempo que el metal estuvo expuesto sin precipitaciones) es mayor. Con el cuarto, quinto y sexto periodo de lluvia, las conductividades de las soluciones runoff son similares a las de agua de lluvia, ya que ocurren eventos de lluvia mas seguidos (mayo 2008, agua caída 260 mm) y en esas condiciones el metal presenta un mayor tiempo de humidificación. El séptimo y octavo evento de lluvia presentan un aumento de días secos lo que lleva aumento de la conductividad de la



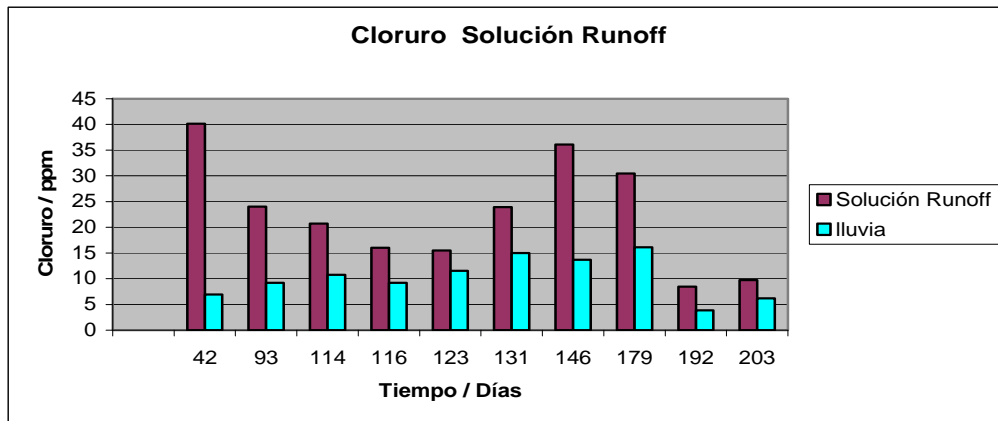
2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

solución runoff y los últimos dos eventos de lluvia presentan conductividades cercanas al blanco porqué la cantidad de días seco es menor (agosto 2008, agua caída 220 mm).

La conductividad de las soluciones runoff disminuyen en función del tiempo de exposición, lo cual podría significar que los productos de corrosión insolubles se hacen mayoritarios en el tiempo; en estas condiciones la capa de los productos de corrosión retiene sólo una pequeña fracción de los productos solubles, que pueden encontrarse en los estratos más internos. La proporción de productos solubles que queda en la interfase cinc/productos de corrosión es a veces tan reducida que al ser lixiviados pueden pasar desapercibidos ante las técnicas convencionales de análisis, teniendo en consideración que en los periodos secos existe la posibilidad que se formen nuevos productos de corrosión solubles (aumento de conductividad séptimo evento).

Los resultados de cloruros y sulfatos (promedio de cuatro muestras con triplicados) obtenidos en los respectivos eventos se muestran en la Figura 7. Se observa que la concentración de cloruros es superior a la de sulfatos, lo cual se debería a la ubicación de la estación en ambiente marino (concentración de cloruros atmosféricos > SO₂ atmosférico), en el cual se favorece la formación de productos de corrosión en base a cloruros los cuales presentan mayor solubilidad que aquellos productos que contienen sulfatos.

(a)



(b)



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

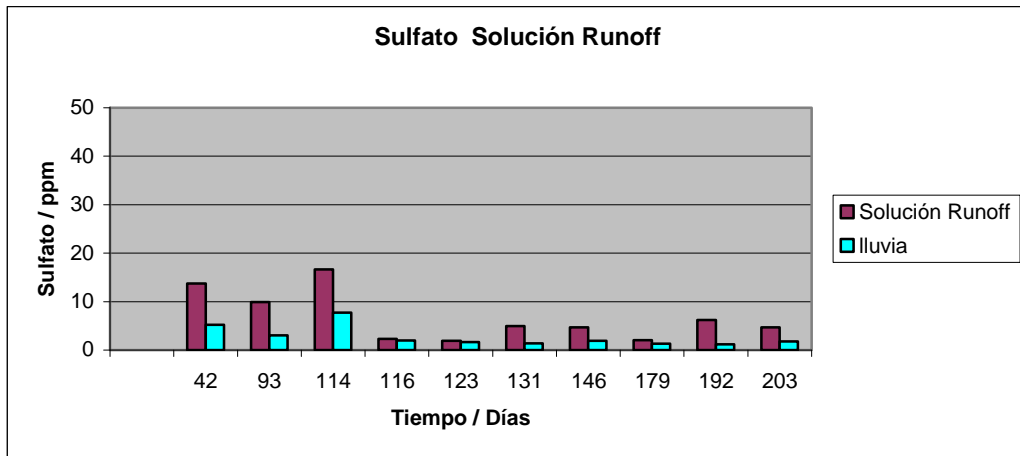
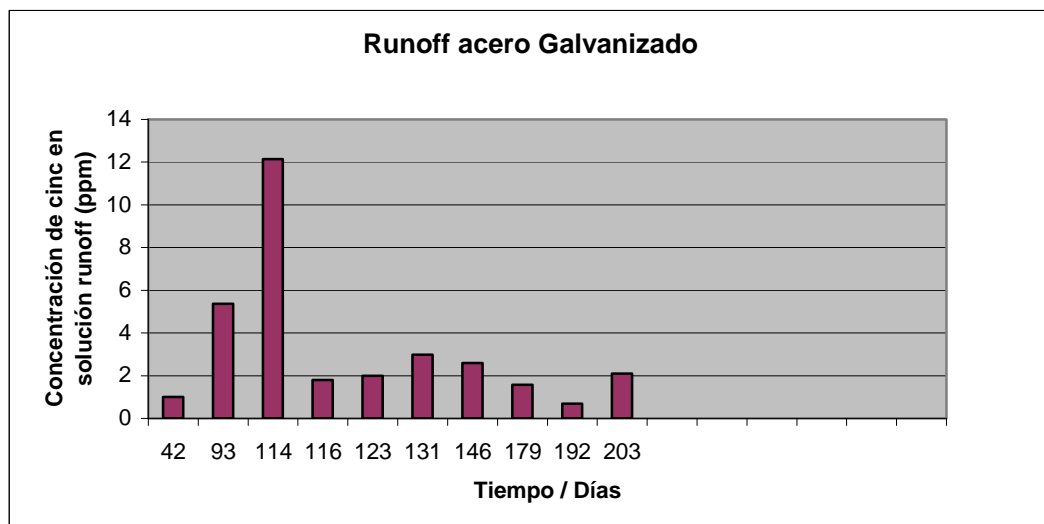


Figura 7. (a) Cloruros (ppm) en solución runoff. **(b)** Sulfatos (ppm) en solución runoff. Respecto de los análisis de cinc en las soluciones runoff, que indican la concentración de cinc (Zn^{2+}) que se desprende en cada evento (mg/l), la Figura 8 representa los resultados obtenidos. Al analizar el gráfico, en el tercer evento de lluvia (114 días de exposición) se encuentra la máxima concentración de Zn^{2+} (12ppm) desprendida de la superficie del metal, luego, este valor disminuye a medida que transcurre el tiempo de exposición a valores cercanos a 2 ppm lo que indica que la cantidad de cinc que se desprende de la superficie del metal como producto soluble tiende a valores constantes.

En la Figura 9 se muestra la cantidad acumulativa de cinc que se desprende por unidad de área, donde se observa que en los seis primeros eventos de lluvia se alcanza la máxima pérdida de cinc por unidad de área (0,0064 g/m² a 0,3846 g/m²). En los eventos siguientes este incremento es menor, debido que a medida que transcurre el tiempo de exposición de las muestras de acero galvanizado en la superficie del metal predomina una película protectora que mantiene pasivo al galvanizado.





2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Figura 8. Cinc (ppm) en la soluciones runoff.

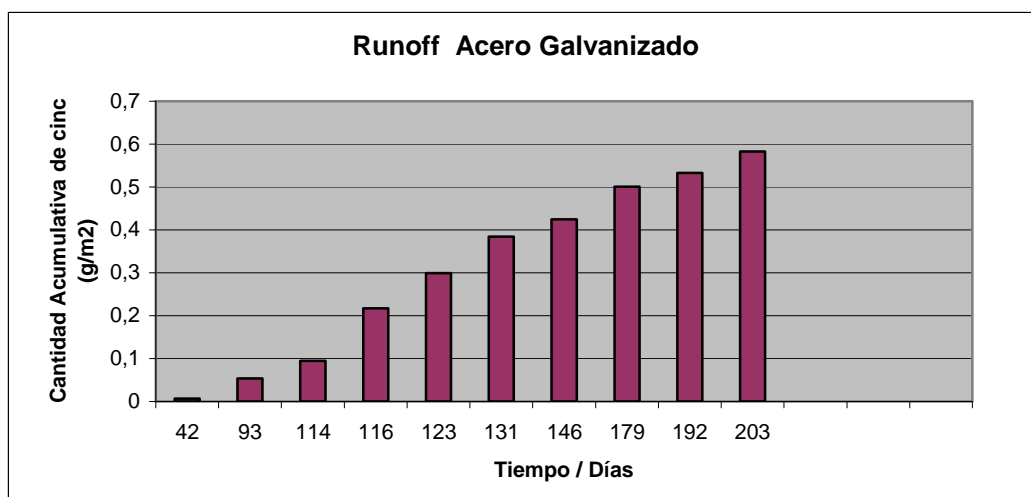


Figura 9. Cantidad en gramos acumulativa de cinc desprendido por unidad de área.

4. CONCLUSIÓN

- Los resultados preliminares después de 9 meses de exposición del acero galvanizado en la estación marina en las condiciones de ensayo, muestran un aumento del potencial de corrosión del galvanizado en función del tiempo, lo que corrobora la formación de una película protectora que pasiva el material. Los productos de corrosión que predominan en la superficie del metal son: Cincita (ZnO) y Simonkoleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$).
- El pH de las soluciones runoff (pH 6-7) corrobora que los productos de corrosión que se forman en la superficie del metal son de carácter básico y protectores, y en esas condiciones los valores pequeños de velocidad de corrosión obtenidos son concordantes.
- La conductividad de las soluciones runoff indica que los productos de corrosión solubles (cloruros y sulfatos) depende de la cantidad de días secos del período de exposición. El análisis de las soluciones runoff presenta mayor concentración de cloruros que de sulfatos lo cual significaría que los productos solubles clorurados son predominantes.
- La cantidad de Cinc perdida por lixiviación de los productos solubles disminuye en función del tiempo de exposición.

REFERENCIAS



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

1. Svensson, J. E., Johansson, L. G., Corros. Sci., 34 (1993) 720-740.
2. Costa, J. M., Vilarrasa, M., British Corrosion Journal, 28(2)(1993) 117
3. Odne E. O. vall Wallinder, I., Verbiest, P., W. He, Leygraf, C., Corros. Sci., 40(11) (1998) 1977.
4. Mansfeld, F., Vijayakumar, R., Corros. Sci., 28(9) (1988) 939-946.
5. Edney, D. C., Stiles, Corse, E. W., Material Performance, 37(3) (1998) 56.
6. Meraz, E., Veleva, L., Acosta, M., Rev. Metal., 43 (2) (2007) 85-100.
7. Zhang, X., He, W., Odnevall Wallinder, I., Pan, J., Leygraf, C., Corros. Sci. 44 (2002) 2131-2151.
8. Blanca Rosales, M., Mapas de corrosividad atmosférica de Argentina, CITEFA, Argentina, 1997, ISBN: 987-96600.
9. Morcillo, M., Almeida, E., Rosales, B., Uruchurtu, J., Marrocos, M., Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica, Parte 1, CYTED, España, 1998, ISBN: 84-930448-1-6.
10. Natesan, M., Venkatachari, G., Palaniswamy, N., Corros. Sci., 48 (2006) 3584-3608.
11. Quintana, P., Veleva, L., Cauich, W., Pomes, R., Peña, J. L., Applied Surface Sci., 99 (1996) 325-334.
12. R. Ramanauskas, L. Muleshkova, L. Maldonado, P. Dobrovolskis, Corros. Sci., 40(2/3), 401-410 (1998).
13. Townsend, H. E., Corros. Sci., 54(7) (1998) 561.
14. Chen, Y. Y., Chung, S. C., Shih, H. C., Corros. Sci., 48 (2006) 3547-3564.
15. Yadav, A. P., Katayama, H., Noda, K., Masuda, H., Nishikata, A., Tsuru, T., Corros. Sci., 49 (2007) 3716- 3731.
16. Almeida, E., Morcillo, M., Rosales, B., British Corrosion Journal, 35(4) (2000) 284.
17. Muster, T., Neufeld, A. K., Cole, I., Corros. Sci., 46 (2004) 2337.
18. Castaño, J., Botero, C. A., Peñaranda, S., Revista de Metalurgia, 43(2) (2007) 133-145.



**2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.**

19. ISO 9223, Corrosion of metals and alloys, Classification of corrosivity of atmospheres, ISO, Geneva, 1991.
20. ISO 9224, Corrosion of metals and alloys, Guiding values for the corrosivity categories of atmospheres, ISO, Geneva, 1991.
21. ISO 9225, Corrosion of metals and alloys, Corrosivity of atmospheres- methods of measurement of pollution, ISO, Geneva 1991.
22. ISO 9226, Corrosion of metals and alloys, Corrosivity of atmospheres-methods of determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity, ISO, Geneva 1991.
23. ISO 8407, Metals and alloys-procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens, ISO, Geneva, 1992.
24. NMX-AA-073, Determinación de cloruros en aguas naturales, 2001.
25. Nch 409/2, Determinación de sulfatos con secado de residuos, Santiago, 1994.
26. Nch 409/2, Determinación de sólidos disueltos totales secados a 103-105°C, Santiago, 1994.