



**Corrosión atmosférica de larga exposición de acero al carbono y acero galvanizado  
en la atmósfera de Medellín**

Diego Alejandro Montoya Alzate

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Materiales

Asesor

Juan Guillermo Castaño González, PhD.

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín

2023



Cita	Montoya Alzate [1]
<b>Referencia</b>	[1] D. A. Montoya Alzate, “Corrosión atmosférica de larga exposición de acero al carbono y acero galvanizado en la atmósfera de Medellín ”,
Estilo IEEE	Trabajo de grado, Ingeniería de materiales, Universidad de Antioquia,
(2020)	Medellín, 2023.



Grupo de Investigación

Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales -CIDEMAT-



Centro de documentación de Ingeniería -CENDOI-

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** Nombres y Apellidos.

**Decano/Director:** Nombres y Apellidos.

**Jefe departamento:** Nombres y Apellidos.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Dedicatoria**

*El trabajo realizado se dirige de manera especial a aquellas personas que, como yo, han sentido la ambigüedad que puede generar la transición por la vida universitaria. Este trabajo es una demostración que la perseverancia, disciplina y esfuerzo son valiosas herramientas que tarde o temprano, pero sin falta, dan resultados. A mi madre, por seguir aguantando hasta este momento a pesar de tus quebrantos de salud, tu cuidado me han ayudado a ser mejor persona, y apreciar mejor las pequeñas cosas que nos da la vida.*

## **Agradecimientos**

*Mis más sinceros agradecimientos al profesor Juan Guillermo Castaño, por su acompañamiento y orientación en el desarrollo del trabajo. A la estudiante de doctorado, Ana Carolina Santa, por su apoyo y por permitir desarrollar mis habilidades científicas de manera personal, lo cual me ha ayudado mucho en mi formación. A todos los demás profesores de la carrera y compañeros, sus conocimientos fueron peldaños para poder ser lo que soy actualmente y la base para continuar construyendo el camino que apenas comienza. También agradezco al grupo CIDEMAT, por abrirme las puertas y mantenerlas abiertas a pesar de los obstáculos. Agradezco a la facultad de ingeniería y al CODI por su importante labor de financiar los proyectos de trabajos de grado. A mi familia por enseñarme que los logros en la vida son total responsabilidad mía y que cuando haya mayor cantidad de obstáculos, el resultado es más satisfactorio.*

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	10
ABSTRACT	11
I. INTRODUCCIÓN	12
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
III. OBJETIVOS	15
A. Objetivo general	15
B. Objetivos específicos	15
IV. MARCO TEÓRICO	16
V. METODOLOGÍA	27
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
VIII. CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS	58

## LISTA DE TABLAS

TABLA I	21
TABLA II	22
TABLA III	26
TABLA IV	28
TABLA V	28
TABLA VI	28

## LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1. Izquierda: superficie de la muestra de zinc expuesta por 16 años en una atmósfera urbana de Madrid mediante SEM. Derecha: Vista de la sección transversal por SEM de la capa de los productos de corrosión de zinc [2]. 22
- Fig. 2. Micrografías SEM que muestran: (a) formación de goethita (“bolas de algodón”), (b) cristales de lepidocrocita (estructuras “floridas”) y (c) superficie erosionada debido al ambiente ácido, en la atmósfera industrial de Bilbao [20]. 23
- Fig. 3. Espectro DRX obtenido después de 14 meses de exposición en tres atmósferas colombianas, (a) San Bernardino, (b) Barranquilla y (c) Bogotá [21]. 24
- Fig. 4. Comparación de los picos Raman de los óxidos/hidróxidos de hierro [24], [25] 26
- Fig. 5. Sitio de exposición de las placas metálicas de categoría C3 27
- Fig. 6. Pérdida de masa de la muestra corroída según los números de ciclo de limpieza. 29
- Fig. 7. Velocidad de corrosión del acero al carbono 31
- Fig. 8. Pérdida de masa del acero al carbono 31
- Fig. 9. Gráfica Log-Log de corrosión del acero al carbono versus el tiempo de exposición 32
- Fig. 10. a-e) Estructuras morfológicas de los productos de corrosión encontradas al acero al carbono con 5 años de exposición a la corrosión. (f) Sección transversal retrodispersada. 33
- Fig. 11. (a-e) Estructuras morfológicas de los productos de corrosión encontradas el acero al carbono a 8 años de exposición a la corrosión. (f) Sección transversal retrodispersada. 34
- Fig. 12. Estructuras morfológicas de los productos de corrosión del acero al carbono de 11 años de exposición a la corrosión. 36
- Fig. 13. Espectros EDS obtenidos de la superficie del acero al carbono expuesto por: (a) 5 años, (b) 8 años y (c) 11 años. 37
- Fig. 14. Mapeos elementales de la sección transversal del acero al carbono expuesto en diferentes tiempos de exposición: (a) 5 años; (b) 8 años y (c) 11 años. 38
- Fig. 15. Variación del espesor de corrosión en función del tiempo para el acero al carbono 39
- Fig. 16. Patrón DRX para el acero al carbono con diferentes tiempos de exposición (L: lepidocrocita, G: Goethita, M: Magnetita/Maghemita). 40
- Fig. 17. Espectros Raman del acero al carbono con diferentes tiempos de exposición. 42

Fig. 18. Espectro de los productos de corrosión del acero al carbono con diferentes tiempos de exposición. (a) 5 años (b) 8 años y (c,) 11 años	43
Fig. 19. Velocidad de corrosión del acero galvanizado	44
Fig. 20. Pérdida de masa del acero galvanizado	44
Fig. 21. Gráfica Log-Log de corrosión del acero galvanizado versus el tiempo de exposición.	45
Fig. 22. a-d) Morfología de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 5 años de exposición a la corrosión. e) sección transversal y f) EDS en la imagen b).	46
Fig. 23. a-d) Morfología de los productos de corrosión al acero galvanizado después de 8 años (2831 días) e) sección transversal y f) EDS en la imagen c)	47
Fig. 24. a-d) Morfología de los productos de corrosión. e) sección transversal y f) EDS de la imagen c)	48
Fig. 25. Mapeos elementales superficiales del acero galvanizado para: (a) 5 años y (b) 11 años de exposición a la corrosión	49
Fig. 26. Mapeos elementales de las secciones transversales del acero galvanizado con diferentes tiempos de exposición a la corrosión atmosférica: (a) 5 años; (b) 8 años y (c) 11 años	50
Fig. 27. Variación del espesor de corrosión en función del tiempo para el acero galvanizado	51
Fig. 28. Difracción de rayos x del acero galvanizado para: (a) 5 años, (b) 8 años y (c) 11 años de exposición a la corrosión atmosférica (Zn: sustrato, ZnO: zincita, ZS3 y ZS5: hidroxisulfatos de Zn, HC: Hidrocincita, GD: Gordaita)	52
Fig. 29. Espectros Raman del acero galvanizado con diferentes tiempos de exposición	54
Fig. 30. Espectro FTIR de los productos de corrosión del acero galvanizado con diferentes tiempos de exposición: (a) 5 años (b) 8 años y (c) 11 años	55

## SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>EDS</b>	Espectroscopía de energía dispersiva
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>Raman</b>	Espectroscopía Raman
<b>FTIR</b>	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
<b>TOW</b>	Tiempo de humectación

## RESUMEN

La corrosión atmosférica es uno de los fenómenos naturales de mayor impacto en la integridad de las infraestructuras en todo el mundo y en especial en ambientes tropicales como la ciudad de Medellín. El presente estudio evalúa la cinética de corrosión y las características fisicoquímicas de los productos de corrosión del acero al carbono y galvanizado expuestos en la zona céntrica de la ciudad de Medellín, catalogada como un ambiente de agresividad moderada, desde 2011 hasta 2022. Los análisis elemental y morfológico y la caracterización de las capas de los productos de corrosión se realizaron mediante SEM/EDS, DRX, Raman y FTIR. Para ambos aceros se obtuvo una ecuación cinética de corrosión mediante gráficas Log-Log de la pérdida de masa. En el acero al carbono los productos de corrosión principales fueron la goethita y la lepidocrocita con pequeñas cantidades de hematita y en el acero galvanizado el producto de corrosión principal fue la hidrocincita, con presencia de varios hidroxicarbonatos de zinc.

***Palabras clave*** —Corrosión atmosférica, acero al carbono, acero galvanizado, óxidos de hierro, hidróxidos de zinc.

---

**ABSTRACT**

Atmospheric corrosion is one of the natural phenomena with the greatest impact on the integrity of infrastructures worldwide and especially in tropical environments such as the city of Medellín. The present study evaluates the corrosion kinetics and the physical-chemical characteristics of the corrosion products of carbon and galvanized steels exposed in the downtown area of the city of Medellín, classified as a moderate aggressiveness environment, from 2011 to 2022. The morphological and elemental analyses, as well as the characterization of the corrosion product layers, have been performed by SEM/EDS, XRD, Raman and FTIR. For both steels a corrosion kinetic equation was obtained from Log-Log plots of mass loss. In the carbon steel the main corrosion products were goethite and lepidocrocite with small amounts of hematite and in the galvanized steel the main corrosion product was hydrozincite, with the presence of several zinc hydroxycarbonates.

***Keywords*** — Atmospheric corrosion, mild steel, galvanized steel, iron oxides, zinc hydroxides.

---

## I. INTRODUCCIÓN

La corrosión atmosférica es uno de los fenómenos naturales de mayor afectación a materiales estructurales como el acero al carbono y el acero galvanizado a nivel mundial. Este fenómeno depende principalmente de las variables meteorológicas y los niveles de contaminación en la atmósfera, los cuales son diferentes para cada ciudad. Medellín ha tenido en los últimos años un cambio en su dinámica industrial y un aumento significativo de la densidad poblacional, haciendo que estas variables cambiaran a lo largo de los años. Aunque se han realizado investigaciones de corrosión a estos aceros en el país, no se ha contado con investigaciones sobre el efecto de la corrosión atmosférica de larga exposición de estos aceros en la ciudad de Medellín. Realizar este estudio permitirá tener un mejor entendimiento de los mecanismos de corrosión de estos aceros en atmósferas tropicales, lo cual permitirá tener mayores criterios de elección y diseño de aceros para las diferentes industrias, en especial la industria de la construcción que es una de las más sometidas a los fenómenos de corrosión atmosférica. Este trabajo hace parte de un proyecto iniciado en el año 2011 sobre el estudio de la corrosión atmosférica de aceros al carbono y galvanizados. En esta etapa del proyecto se estudiará, en probetas de acero al carbono y acero galvanizado que tienen entre 5 y 11 años de exposición, la cinética de corrosión con base en la pérdida de masa, según la norma ASTM G1, así como las características químicas y morfológicas de los productos de corrosión a través de técnicas de caracterización como Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Energías Dispersivas de Rayos-X (EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) y Espectrometría Raman. Se pretende buscar correlaciones entre la cinética de corrosión, el tiempo de exposición, las características de los productos de corrosión y el grado de agresividad del ambiente, que permitan tener un mejor criterio a la hora de elegir y diseñar materiales según su aplicación y ubicación.

El hallazgo del comportamiento del acero al carbono y galvanizado que estuvieron sometidos a corrosión atmosférica hasta por 11 años permitirá comprender de mejor manera el mecanismo de degradación en la ciudad de Medellín que ha estado sometida al cambio climático y al aumento de la contaminación por el desarrollo industrial y el aumento en el tráfico vehicular. De igual manera permitirá tener criterios adicionales para un mejor diseño y selección de materiales mediante la predicción de tiempos de servicio en los aceros para las diferentes industrias, principalmente en la industria de la construcción, que disminuirá costos de materiales de

---

construcción utilizados para el mantenimiento y/o reparación de las infraestructuras. A nivel técnico, posibilitará hacer una mejor selección de los mecanismos de protección frente a la corrosión dependiendo de las exigencias mecánicas y la tasa de corrosión obtenida. Además, se generará una disminución en los riesgos para la vida de los habitantes gracias al incremento en la integridad de las infraestructuras por la adecuada selección del diseño del material y el mantenimiento respectivo cuando el deterioro por la corrosión llegue a niveles no permisibles.

---

## II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La corrosión atmosférica es uno de los fenómenos naturales de mayor impacto en la vida útil de materiales estructurales, principalmente en aceros. Este fenómeno depende de parámetros climáticos como es la humedad relativa, el nivel de contaminantes, el viento, el tiempo de exposición, entre otros. Hoy en día existe una gran cantidad de información disponible sobre la corrosión atmosférica a corto y mediano plazo tanto para el acero al carbono, como para el acero galvanizado. Sin embargo, en Medellín las investigaciones sobre la corrosión atmosférica de estos materiales son muy escasas y, en lo que respecta a la corrosión en periodos de exposición de 5 o más años en la ciudad de Medellín, no se han encontrado referencias de estudios previos hasta el momento. Se pretende realizar la caracterización de la corrosión en acero al carbono y acero galvanizado con diferentes tiempos de exposición desde los cinco hasta los once años, buscando identificar una relación de la atmósfera de la ciudad con el deterioro y el grado de protección de los productos de corrosión de los aceros que ayuden a entender el mecanismo de corrosión a largo plazo y sirva para realizar predicciones de la vida útil de estructuras compuestas por estos materiales.

Es evidente que al tener un conocimiento más sólido del efecto de las variables meteorológicas y de contaminantes en la corrosión de los aceros de carbono y galvanizado que son ampliamente utilizados en la industria de la construcción, se contaría con un criterio adicional, sumado a otros de gran relevancia como las propiedades mecánicas y el costo, para una mejor selección de materiales y medios de protección que conduzca a que la integridad de las edificaciones corresponda al tiempo de servicio estimado. Por otro lado, este estudio puede ser de utilidad para reducir el riesgo asociado al deterioro de los edificios e infraestructuras en general, así como un ahorro económico en servicios de mantenimiento o reparación, al contar con un mejor entendimiento del efecto que tiene la exposición del acero estructural a la atmósfera de la ciudad respecto a sus propiedades y su durabilidad, mediante el estudio de la velocidad de corrosión, las características químicas y morfológicas de los productos de corrosión y su correlación con las variables meteorológicas y los niveles de contaminantes. El eje central de este trabajo será el estudio cinético, químico y morfológico de la corrosión atmosférica de larga exposición de los aceros al carbono y galvanizado que estuvieron expuestos en la zona céntrica de la ciudad de Medellín entre 5 y 11 años, los cuales hacen parte de un proyecto iniciado en el año 2011.

### III. OBJETIVOS

#### *A. Objetivo general*

Establecer la cinética de la corrosión del acero al carbono y el acero galvanizado expuestos durante tiempos prolongados en la atmósfera de la ciudad de Medellín y la influencia de las variables atmosféricas y de contaminación, con el propósito de comprender mejor su durabilidad a largo plazo.

#### *B. Objetivos específicos*

- Determinar la tasa de corrosión atmosférica del acero al carbono y galvanizado por medio del cambio de masa.
- Identificar las características químicas y morfológicas de los productos de corrosión de larga exposición en la ciudad de Medellín de placas de acero al carbono y acero galvanizado.
- Establecer correlaciones entre las características de los productos de corrosión, las variables meteorológicas y nivel de contaminantes en el sitio de estudio y la tasa de corrosión de ambos metales.

---

## IV. MARCO TEÓRICO

La corrosión es uno de los fenómenos naturales que mayor afectación presenta sobre la vida útil de las estructuras a nivel mundial. En países desarrollados como Estados Unidos hay una inversión alrededor del 3% del producto interno bruto para el mantenimiento de las infraestructuras afectadas por la corrosión [1], siendo la corrosión atmosférica el tipo de corrosión de mayor relevancia. Se define como un proceso electroquímico discontinuo por naturaleza que ocurre cada vez que la superficie metálica está húmeda, el cual ocurre cuando la humedad relativa está por encima del 80% y la temperatura supere los 0°C. Cuando se evapora la capa de humedad, se forman unos precipitados de los productos de corrosión, que dependerán de la zona de estudio [2].

### *A. Métodos y técnicas de evaluación de la Corrosión*

La evaluación de la corrosión atmosférica tiene como finalidad la caracterización de la agresividad del medio, el estudio de la cinética de la corrosión, la caracterización de los productos de corrosión, el establecimiento de correlaciones y la comprensión de los mecanismos de corrosión. Para los estudios sobre la corrosión existen dos métodos: ensayos de campo y ensayos de laboratorio o acelerados.

Para los ensayos de campo, los tiempos de estudio son largos, generalmente mayores a un año, lo cual permite estudiar de forma más profunda los mecanismos de corrosión debido a que las condiciones de ataque son las reales y permite realizar extrapolaciones y predicciones del comportamiento con el tiempo. Se suele hacer estudios de la corrosión en campo al interior o exterior, donde se ha encontrado que no existe una diferencia significativa en los valores de humedad relativa entre ellos [3]. Sin embargo, existe una mayor deposición de contaminantes en las condiciones exteriores y, por lo tanto, los estudios en interiores no son adecuados para realizar las caracterizaciones de agresividad del ambiente mediante las normas ISO 9223 y 9226 [3], tal y como se explica en el siguiente apartado.

---

### *B. Tipos de Ambiente*

Según la norma ISO 9223 [4] existe una *clasificación de las zonas* en las que se encuentran expuestos los materiales metálicos según la tasa de corrosión en: rural, urbano, industrial, marino y en atmósferas especiales (cuando se tienen características ambientales particulares como zonas árticas o volcánicas). Esta norma permite asimismo cuantificar la corrosividad mediante 2 métodos: midiendo la velocidad de corrosión de las muestras estandarizadas y compararlas según los valores establecidos para cada tipo de material (Acero al carbono, aluminio, cobre y zinc), o midiendo algunos parámetros ambientales y haciendo una comparación con los valores tabulados en la norma para mirar que tipo de zona corresponde [5]. Es importante conocer el tipo de zona a la cual está sometida el metal porque permitirá correlacionar el tipo de atmósfera con la naturaleza de los productos de corrosión y además estimar la vida útil del material según las funciones estructurales que esté desempeñando.

Un estudio realizado sobre la corrosión de acero al carbono en Colombia determinó que Barranquilla es el sitio de mayor agresividad comparado con otros sitios como Medellín, Bogotá, Cartagena, San Bernardino (Cauca) y Chinú (Córdoba). Su alta agresividad fue atribuida a la alta concentración de cloruros en el ambiente que favorece a la corrosión por picadura, que es el tipo de corrosión más agresiva para la integridad estructural. Además, se halló que en algunos ambientes había una tendencia a la formación de productos de corrosión protectores [6]. Esto podría ser una explicación al porqué en algunas zonas con alta concentración de contaminantes, la velocidad de corrosión decrece con el tiempo.

Los mapas de corrosión atmosférica son un valioso subproducto de los estudios de este tipo de corrosión. Estos mapas proveen información sobre la corrosividad según el ambiente geográfico, los cuales sirven de guía para la selección de los materiales más adecuados para la ejecución de los diferentes proyectos que están sometidos a condiciones externas. Además, facilitan la identificación de los ambientes más o menos corrosivos en un espacio geográfico determinado con el objetivo de seleccionar los mecanismos de protección más efectivos en los diferentes sectores [7].

---

### *C. Parámetros influyentes en la corrosión atmosférica*

Entre los parámetros más importantes para la corrosión del acero al carbono y acero galvanizado se incluyen los contenidos de cloruros y dióxido de azufre y el tiempo de humectación, siendo este último el de mayor importancia respecto a la velocidad de la corrosión [8]. El tiempo de humectación (TDH) va a depender de factores climáticos tales como temperatura, humedad relativa y la presencia de agentes atmosféricos como los cloruros y/o dióxido de azufre. Éste último es el gas precursor más importante en la degradación por corrosión en ambientes urbanos e industriales. En ambientes tropicales como Medellín, los altos niveles de humedad y tasas de precipitación son debidas a que el territorio colombiano cruza las montañas de los Andes [6] haciendo que el TDH sea considerablemente alto. Los contaminantes pueden tener un efecto sinérgico entre sí haciendo que la degradación de la corrosión sea más severa. Un estudio realizado por Abbot et al. encontró que el SO<sub>2</sub> junto con el NO<sub>2</sub> posee ese efecto sinérgico. También que el ácido sulfúrico combinado con NO<sub>2</sub> produce una aceleración en la corrosión [9]. Por otra parte, en estudios de laboratorio en muestras de zinc, se halló un efecto sinérgico entre SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>, debido a que éste último participa de forma indirecta como catalizador en la oxidación del SO<sub>2</sub> a sulfatos. [10].

Estudios realizados en España establecieron que después de los primeros 4-6 años de exposición, la velocidad de corrosión disminuye respecto al tiempo de exposición. Esto es debido a unos factores relevantes como son: la alta compactación de las capas de óxido que se forman en las atmósferas rurales y urbanas, así como la formación de fases de hematita y ferrohídrita que no son comúnmente encontrados en los ambientes industrial y marino respectivamente. Las estructuras que presentan grandes áreas de diferencia de potencial debido a diferencias en su microestructura generalmente presentan bajas resistencias a la corrosión.[11]. Otro parámetro que puede afectar la degradación de los aceros y que no se tiene tan presente, es su cantidad de carbono. En Mauritius, una pequeña isla tropical en el océano indico, realizaron el estudio con dos muestras con 0.44% y 0.246% de carbono y bajo las mismas condiciones de ensayo, encontraron que la que presentaba mayor contenido de carbono sufrió una mayor degradación por corrosión [12].

---

#### D. Ecuaciones cinéticas de la corrosión

Estudios previos, han realizado análisis cinéticos con base en la reducción del espesor ( $\mu\text{m}$ ) para el acero galvanizado por la siguiente ecuación [13].

$$D = \frac{10000Wt}{\rho A} \quad (1)$$

Donde la D corresponde a la reducción del espesor ( $\mu\text{m}$ ), Wt es la pérdida de masa,  $\rho$  es la densidad del zinc ( $7.14 \text{ g/cm}^3$ ) y A es el área expuesta. Otro análisis cinético realizado en la mayoría de los estudios sobre corrosión atmosférica y que aplica tanto para acero galvanizado como para acero al carbono es realizar el hallazgo de la reducción del espesor mediante la ecuación empírica de la **ecuación 2**.

$$D = At^n \quad (2)$$

Donde D es también la reducción del espesor ( $\mu\text{m}$ ), t es el tiempo de exposición (años), n es el coeficiente de corrosión y A es la velocidad de corrosión del primer año ( $\mu\text{m/año}$ ). El coeficiente cinético (n) es de gran importancia ya que es un reflejo de la efectividad y la capacidad protectora de las capas de los productos de corrosión. Sí este valor es mayor a la unidad muestra que los productos de corrosión no son protectores y que el proceso de corrosión está produciéndose de manera acelerada, mientras que si es menor a la unidad indica que ya la corrosión se presenta de forma desacelerada debido al efecto protector de las capas de los productos de corrosión[14].

#### E. Mecanismo de corrosión

El fenómeno de corrosión se puede visualizar como celdas de óxido-reducción, en la cuales existe una reacción catódica que produce un incremento en la concentración de iones hidroxilo como un resultado de la reducción del oxígeno [15], y una reacción anódica en la que el metal sufre una reacción de oxidación, formándose átomos ionizados que entran en la solución electrolítica. Como los iones del metal salen del ánodo, éste se corroe, es decir, se oxida [1]. La corrosión se puede dar mediante un mecanismo químico o electroquímico. La *corrosión química* principalmente ocurre cuando un líquido corrosivo disuelve el material o por la acción de agentes gaseosos generalmente a altas temperaturas donde el material puede dañarse por la formación de óxidos y otros compuestos. En la *corrosión electroquímica* se requiere un medio acuoso (electrolito) como el agua, aire húmedo o incluso el aceite y ocurre en el rango de temperaturas que este por encima del punto de solidificación y por debajo del punto de ebullición del electrolito [1].

1) *Acero al carbono*: La corrosión atmosférica en el acero al carbono al igual que otros metales dependerá del ambiente al que está sometido. Para atmósferas con una concentración estándar de contaminantes, los productos de corrosión se forman en tres etapas. La primera etapa, ocurre en una escala de milisegundos a segundos cuando la atmósfera no presenta impurezas, humedades relativas altas o agua líquida donde se forme una delgada capa estable y protectora de hidróxidos de hierro. La segunda etapa ocurre en pocas horas mediante la transformación de la capa anteriormente formada en oxi-hidróxidos por medio de una exposición a un ambiente acuoso ligeramente neutro. La tercera etapa es cuando se forma la característica capa frágil de color café, formada por óxidos y oxi-hidróxidos. Ésta se forma en cuestión de semanas. A partir de esta capa, la velocidad de corrosión presenta una estabilidad, teniendo un comportamiento cuasi lineal con el tiempo.

En ambientes con presencia de contaminantes como cloruros o sulfatos, se pueden formar otro tipo de productos de corrosión, especialmente en la tercera etapa del proceso, como la formación del mineral goethita ( $\alpha$ -FeOOH) que luego se transforma en lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH). Las capas de herrumbre (nombre común a los productos de corrosión del hierro) tienen generalmente alta porosidad, dificultando la adherencia al sustrato y de esta manera promoviendo la continuación de la corrosión [16]. En la **TABLA I**, se incluyen los productos de corrosión que son identificables mediante técnicas de caracterización. Los cloruros y sulfatos de hierro no fueron mostrados debido a que presentan una alta solubilidad en el agua y no se identifican fácilmente.

TABLA I  
PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO [17].

Producto de corrosión	Fórmula
<b>Oxihidróxido</b>	
Lepidocrocita	$\gamma$ -FEOOH
Goethita	$\alpha$ -FEOOH
Akaganeita	$\beta$ -FEOOH
Fase amorfa	$\delta$ -FEOOH
<b>Óxidos</b>	
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Maghemita	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Hematita	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

2) *Acero Galvanizado*: El zinc es uno de los metales más ampliamente usados y es el recubrimiento más aplicado al acero para protegerlo de la corrosión. El galvanizado de zinc produce un efecto de barrera que impide que los contaminantes interaccionen con la superficie del metal base. También provee una protección catódica, ya que el zinc tiene un potencial de reducción menor que el hierro, actuando de esta manera como un ánodo de sacrificio. También los productos de corrosión del zinc presentan un pH ligeramente alcalino que ayuda a inhibir las reacciones electroquímicas de corrosión. El zinc es influenciado por el tiempo de humectación al igual que el acero y es especialmente susceptible al  $\text{CO}_2$ , los  $\text{SO}_x$  y los  $\text{Cl}^-$ . Existe una relación lineal entre la concentración del  $\text{SO}_2$  y la velocidad de corrosión [2].

El primer producto de corrosión que se forma es la zincita ( $\text{ZnO}$ ), en una delgada capa no protectora que se forma a partir de la reacción directa del zinc con el oxígeno en la atmósfera. Posteriormente, y por un mecanismo electroquímico, se forman hidróxidos de zinc y carbonatos como la smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) y la hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) como resultado de la reacción del hidróxido de zinc con el  $\text{CO}_2$  presente en la atmósfera. Finalmente puede tomar varias rutas de transformación desde aniones hidroxilo, sulfatos hidroxil-carbonato de zinc, entre otros (**TABLA II**), los cuales dependerán de las condiciones atmosféricas del sitio de exposición. Entre las características más importantes de los productos de corrosión del zinc es que presentan un pH básico que proporciona una protección extra ya que neutraliza el electrolito de la superficie que presentan un pH ácido, por los contaminantes atmosféricos [2].

TABLA II  
PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL ZINC [17]

Producto de corrosión	Fórmula
<b>Óxidos</b>	
Zincita	ZnO
<b>Hidróxidos</b>	
Hidróxido de zinc	$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>
<b>Carbonatos</b>	
Carbonato de zinc	ZnCO <sub>3</sub>
Hidrozincita	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
Carbonato de zinc hidratado	4ZnO.CO <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Hidroxi-carbonato de zinc	Zn <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O o (ZnCO <sub>3</sub> .3Zn(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O)
<b>Cloruros</b>	
Simonkoleita	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O
<b>Sulfatos</b>	
Hidroxisulfato de zinc	ZnSO <sub>4</sub> .3Zn(OH) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O

Cuando la agresividad atmosférica es leve, los productos de corrosión se forman en una capa uniforme, ligeramente nodular y de grano fino, como se observa en la **Fig. 1**. Sin embargo, la sección transversal revela una alta cantidad de grietas en la capa de los productos de corrosión que no presentan propiedades protectoras frente a los agentes atmosféricos.

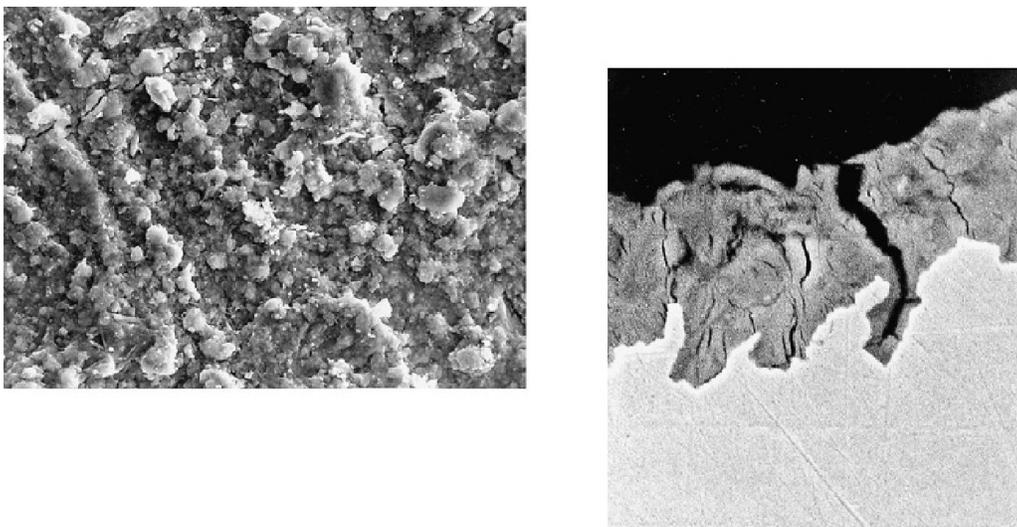


Fig. 1. Izquierda: superficie de la muestra de zinc expuesta por 16 años en una atmósfera urbana de Madrid mediante SEM. Derecha: Vista de la sección transversal por SEM de la capa de los productos de corrosión de zinc [2].

## F. Caracterización de los Productos de corrosión

1) *Microscopia Electrónica de Barrido*: La microestructura de los materiales tiene una gran relación con las propiedades mecánicas y con la resistencia a la corrosión. Otras variables como la composición química, la proporción de los aleantes, la forma y el tipo de fases presentes, la estructura cristalina, la morfología y espesor de la capa de productos de corrosión y la distribución de defectos tendrán un efecto en el comportamiento químico-mecánico esperado por el material y por eso que su caracterización es muy importante para estudiar los posibles factores que inducen o inhiben la cinética de corrosión [18]. Todas estas propiedades se pueden caracterizar con ayuda del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

Para el acero al carbono se presentan diferentes morfologías en sus productos de corrosión, como se muestra en la **Fig. 2**. La lepidocrocita, es el producto de corrosión que mayor número diferente de morfologías puede presentar, incluyendo formas floreadas o de finas placas (*flower petal-shaped* en inglés), en forma de red entrecruzada (*Bird nest o Worm nest* en inglés) [17], en todos los ambientes, menos en las atmósferas marinas, donde es común observar una morfología típica de cristales de arena (*Sandy crystals*). La goethita presenta una estructura de bolas de algodón. La akaganeita tiene una estructura de cristales en forma de colillas. El nivel de agresividad de la zona puede hacer que la morfología de la capa de los productos de corrosión sea más cerrada o abierta.

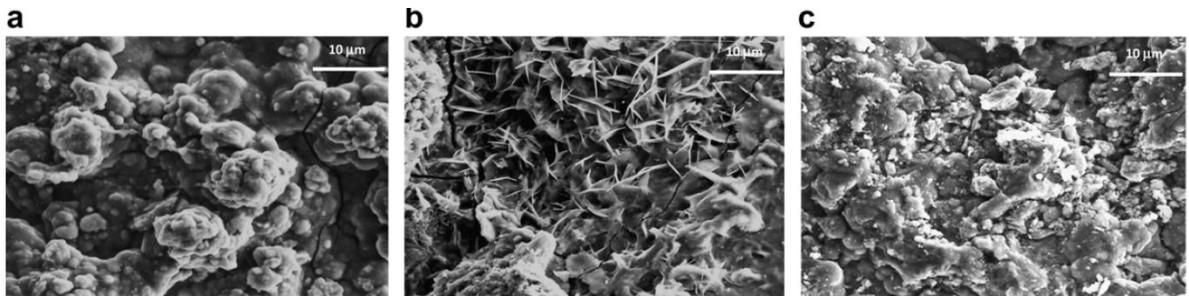


Fig. 2. Micrografías SEM que muestran: (a) formación de goethita (“bolas de algodón”), (b) cristales de lepidocrocita (estructuras “floridas”) y (c) superficie erosionada debido al ambiente ácido, en la atmósfera industrial de Bilbao [20].

2) *Difracción de rayos X*: Mediante el análisis por difracción de rayos X se puede realizar un análisis cualitativo de las fases mineralógicas cristalinas presentes en los productos de corrosión del material corroído, los cuales pueden variar su composición dependiendo de las condiciones de

exposición, la técnica de identificación y la interpretación de la información. El conocimiento de las fases presentes en los productos de corrosión ayuda a establecer el grado de protección que se presenta y el estado de avance del proceso corrosivo. Conocer las diferentes estructuras mineralógicas que están presentes en el material ayuda a comprender a mayor profundidad su comportamiento fisicoquímico. Por ejemplo, se ha reportado que un incremento en el contenido relativo de magnetita está estrechamente relacionado con velocidades más altas de corrosión atmosférica a largo plazo.[20]

Los espectros obtenidos de DRX se pueden interpretar de varias maneras. Una de ellas es mediante el uso de un software especializado que permita el procesamiento de los picos y su comparación con las bases de datos. Uno de los software de mayor uso para el procesamiento de espectros de DRX es el HighScorePlus® el cual permite graficar, realizar una base línea, suavizar el gráfico para un mejor entendimiento, la identificación de los picos mediante una amplia recopilación de bases de datos y muchos otros análisis avanzados. Sin embargo, el uso de este software requiere un conocimiento técnico y la dedicación para aprender a utilizarlo. La segunda manera por la cual se pueden identificar los picos es mediante la revisión y comparación bibliográfica de estudios previos que se hayan hecho con el mismo material. Por ejemplo, en la **Fig. 3** se muestra un espectro DRX realizado a diferentes sitios de exposición a la corrosión, donde ya se han identificado que picos corresponden a la lepidocrocita, goethita, akaganeita y magnetita [21].

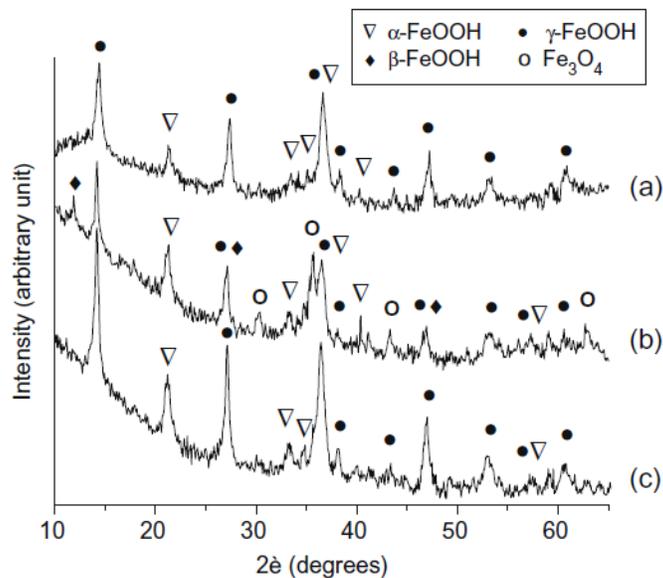


Fig. 3. Espectro DRX obtenido después de 14 meses de exposición en tres atmósferas colombianas, (a) San Bernardino, (b) Barranquilla y (c) Bogotá [22].

2) *Espectroscopía Raman*: Esta técnica de caracterización se basa en el estudio de los modos de baja frecuencia de los enlaces de los elementos, tales como los vibratorios o rotatorios. El Raman permite identificar la estabilidad de la estructura de los productos de corrosión respecto al paso de los años. También es una técnica que ayuda a corroborar y complementar los resultados obtenidos en el DRX ya que permite la identificación de los productos de corrosión formados en bajas cantidades, como oxihidróxidos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -FeOOH [23].

Por ejemplo, en un estudio se concluyó que las variables de operación que se usan en las estructuras metálicas, como la velocidad de flujo que tiene el agua sobre las tuberías de acero inoxidable dúplex, influyen en los niveles de pH del ambiente, disminuyendo la alcalinidad del medio y por lo tanto se disminuye el espesor de la capa protectora de los aceros inoxidables empleados. Se realizó un estudio espectroscópico Raman a unas muestras sumergidas en agua de mina los cuales mostraron la presencia de óxidos de hierro hidratados como hematita y espinela de hierro. Se comprobó la formación de sulfato de hierro hidrolizado y óxido de cromo en los procesos erosión-corrosión al que estaban sometidos las estructuras en la mina [24].

Al igual que con los espectros de DRX, los picos de los espectros Raman se pueden identificar mediante comparaciones con la bibliografía. Por ejemplo, en la **Fig. 4**. se muestran los espectros Raman de los principales productos de corrosión que se encuentran en la corrosión de acero al carbono y que fue utilizado de referencia en un estudio realizado a muestras de acero galvanizado ensayadas mediante corrosión acelerada y muestras sacadas a la carrocería de vehículos. Mediante esta técnica se identificaron fases de corrosión como zincita, maghemita, akaganeita [21].

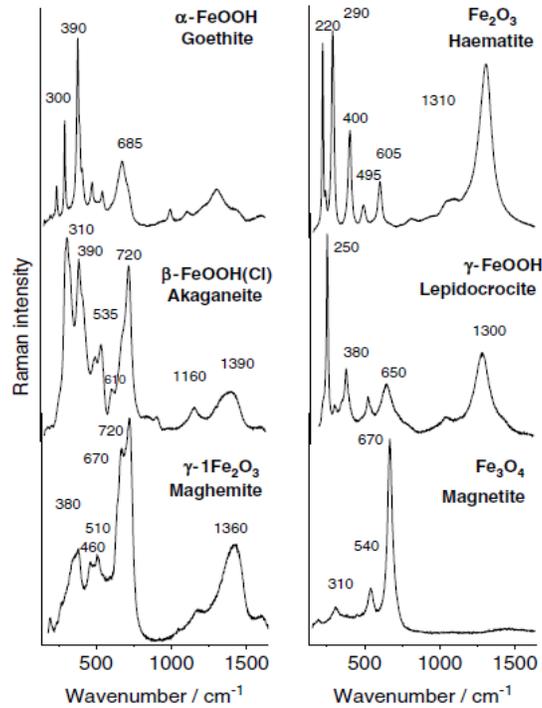


Fig. 4. Comparación de los picos Raman de los óxidos/hidróxidos de hierro [21], [25]

Para la corrosión del zinc, es un poco más compleja la identificación de los productos de corrosión, ya que este elemento presenta una mayor variedad de compuestos, en especial los carbonatos de zinc. En la **TABLA III** Se sintetizan los picos más representativos encontrados en los espectros Raman y que pueden ser de bastante utilidad para la identificación de compuestos presentes en las capas de corrosión.

TABLA III  
Picos característicos de los productos de corrosión del zinc.

Nombre	Fórmula	Pico característico (cm-1 )
hidróxido de zinc	$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>	240, 340, 404
zincita	ZnO	560
Smithsonita	ZnCO <sub>3</sub>	731, 1086, 1401
Hidrocincita	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> -	923, 1086, 1348, 1583
simonkoleita	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (Cl) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	390, 730
Enlace Zn-Cl		256
Bandas de estiramiento de O-H		2969 y 3034
Enlace Zn-O característicos de la estructura simonkoleita		394

## V. METODOLOGÍA

### A. Características ambientales del sitio de exposición

El sitio de exposición de las placas en estudio fue la terraza de la Sede de investigación universitaria (SIU), colocadas con un ángulo de inclinación de 45° (**Fig. 5**), mirando hacia el norte, en dirección opuesta a la dirección predominante del viento en la ciudad. La clasificación atmosférica se realizó de acuerdo con la norma ISO 9223 durante el primer año de exposición de inicio del proyecto, en el año 2011. Dicha clasificación se realizó mediante dos métodos: la agresividad de las variables meteorológicas y la cantidad de contaminantes. Las variables meteorológicas medidas fueron: tiempo de humectación, que depende directamente de la temperatura y la humedad relativa (HR); la cantidad de cloruros y la cantidad de sulfatos presentes en el sitio y que fueron recolectados mediante captadores.



Fig. 5. Sitio de exposición de las placas metálicas de categoría C3

En la **TABLA IV** se muestra la información ambiental del sitio de exposición recolectada para el primer año del proyecto y en la **TABLA V** se muestra la clasificación de la agresividad ambiental a partir de la velocidad de corrosión, para ambos casos la clasificación fue C3 que corresponde a

un ambiente de agresividad moderada, donde tiene una alta predominancia el alto tiempo de humectación.

TABLA IV  
Información ambiental del sitio de exposición

Sitio	Altitud	HR, %	Temperatura promedio, °C	TDH	ζ	Cl mg/m <sup>2</sup> día	S	SO <sub>2</sub> mg/m <sup>2</sup> día	P	CA
Medellín	1400	76.9	21.6	53.4	ζ4	0.79	S <sub>0</sub>	3.64	P0	C3

Nota: HR: humedad relativa. TDH: tiempo de humectación. ζ, S y P: clasificación de la agresividad según la humedad relativa, el contenido de cloruros y contenido de sulfatos respectivamente. CA: la clasificación general según la información ambiental del sitio de exposición.

TABLA V  
Clasificación de la agresividad ambiental según la velocidad de corrosión

Sitio	V <sub>corr</sub> acero carbono, μm/a	C	V <sub>corr</sub> acero galvanizado, μm/a	C
Medellín	1 año 39.27	C3	1 año 2.01	C3

### B. Cuantificación de la velocidad de corrosión

Se realizó un decapado químico según la norma ASTM G1 a placas de acero al carbono, cuya composición química se muestra en la **TABLA VI** y acero galvanizado con un espesor de zinc de 125 μm, de dimensiones 100 mm x 150 mm x 2 mm. Se realizaron entre 5 y 6 ciclos de limpieza hasta obtener una estabilidad en la pendiente del gráfico de pérdida de masa en función del número de ciclos de limpieza (**Fig. 6**). Para las placas de acero al carbono se realizó mediante una solución de ácido clorhídrico al 50% volumen, con tetramina de hexametileno a temperatura ambiente por un tiempo de 10 minutos por ciclo. El acero galvanizado se decapó mediante una solución de persulfato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] a temperatura ambiente con un tiempo de ciclo de 5 minutos.

TABLA VI  
Composición química del acero al carbono

Elemento	Fe	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	Cu
Composición (wt. %)	98.98	0.09	0.012	0.752	0.012	0.021	0.0025	0.011	0.0043	0.071	0.0075

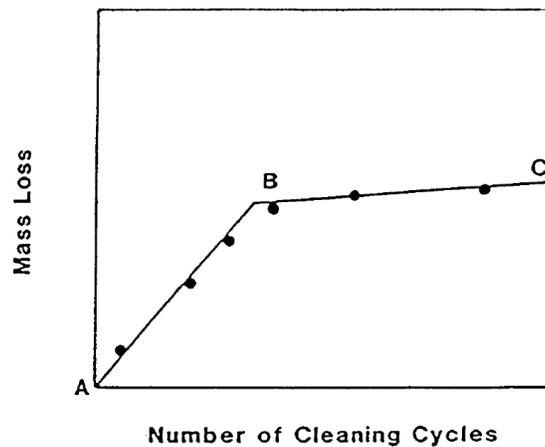


Fig. 6. Pérdida de masa de la muestra corroída según los números de ciclo de limpieza.

### C. Caracterización química

El estudio cualitativo de las fases cristalinas se realizó en un Difractómetro de Rayos X Malvern-PANalytical Modelo Empyrean 2012, con detector Pixel 3D y fuente de Cu ( $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ) a 45 kV y 40 mA ; Goniómetro: Omega/2 theta y plataforma plana. El paso fue de  $0,02^\circ$  y el tiempo por paso de 46 s. La morfología, espesor y composición elemental de los productos de corrosión se determinó mediante microscopia electrónica de barrido mediante un microscopio JEOL JSM-6490LV, equipado con una microsonda de rayos X OXFORD INCAPentaFET-x3. La caracterización de las fases que son difícilmente detectables mediante el DRX se realizó mediante el espectrómetro Raman LabRAM HR con una longitud de láser de 632.81 nm, un filtro D 0.6. Abertura del agujero de 800  $\mu\text{m}$ , tiempo de adquisición de datos de 15 segundos. Los espectros FTIR se obtuvieron usando el espectrofotómetro PerkinElmer con el modo de transmitancia por medio de pastillas de KBr para un rango de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### A. Cinética de corrosión del acero al carbono

1) *Análisis gravimétrico:* En la **Fig. 7** se observa la disminución de la velocidad de corrosión del acero al carbono en función del tiempo. Los datos obtenidos en los primeros dos años corresponden a la etapa inicial del proyecto a partir del 2011. Durante el primer año se observa que la velocidad de corrosión es de aproximadamente  $35 \mu\text{m/año}$ . En un estudio realizado en el año 2010 de la corrosión atmosférica en 6 sitios en Colombia, incluyendo a Medellín, se obtuvo que la velocidad de corrosión durante el primer de exposición en esta ciudad fue de  $25.93 \mu\text{m/año}$ , un 25% menos que lo obtenido para este proyecto [22]. Sin embargo, en ambos casos la categoría de agresividad del ambiente de Medellín para el acero al carbono sigue siendo C3 (moderada) de acuerdo con la clasificación de la norma ISO 9223. En el segundo año hay una reducción de alrededor del 40% de la velocidad de corrosión. En los cinco años, hay una caída pronunciada de esta velocidad, debido a que durante los primeros años los productos de corrosión van formando morfologías más compactas y protectoras que evitan que el producto de corrosión se desprenda fácilmente y que a la vez sea una barrera que impida las reacciones electroquímicas de corrosión y el ingreso de especies contaminantes. A largo plazo, se observa una tendencia a la estabilización de la velocidad de corrosión alrededor de los  $5 \mu\text{m/año}$ . En cuanto a los datos de pérdida de masa, en el primer año muestra un rápido aumento, pero luego la pendiente va disminuyendo. Entre los 8 y 11 años se observa una estabilización en la pérdida de masa alrededor de los 7,5 g (**Fig. 8**).

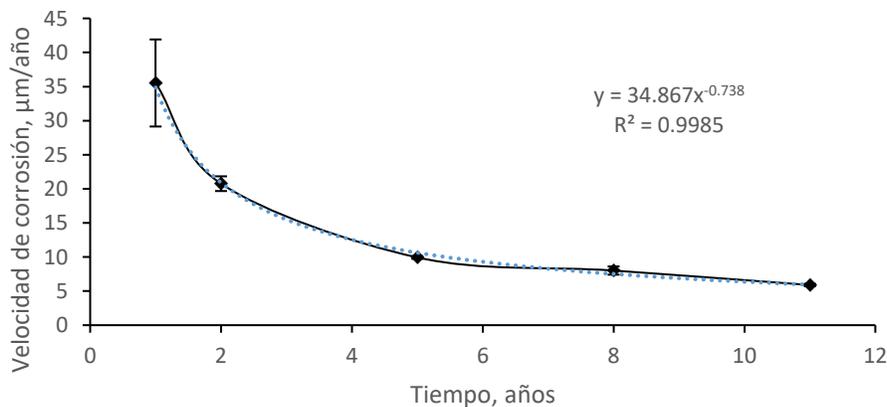


Fig. 7. Velocidad de corrosión del acero al carbono

Se encontró que la velocidad de corrosión del acero al carbono tiene un comportamiento casi perfectamente potencial, obteniéndose la ecuación mediante un modelamiento de regresión de ajuste de la curva mostrada en la **Fig. 7**. Se obtuvo además la ecuación cinética luego de realizar el análisis gravimétrico y obtener el coeficiente cinético  $n$  por las gráficas Log-Log:

$$D = 35.5261t^{0.1949} \quad (3)$$

Donde  $D$  es la pérdida de metal después de  $t$  años, 35,5261 es la velocidad de corrosión en el primer año y 0.1949 es el respectivo coeficiente cinético. Este tipo de ecuaciones cinéticas ha sido utilizado en varias investigaciones realizadas por Morcillo et al. como la hecha en un estudio de corrosión de acero al carbono en larga exposición en España [20]. La **ecuación 3**, es una herramienta de gran utilidad para realizar una predicción del tiempo de servicio del material con las condiciones ambientales de la ciudad de Medellín.

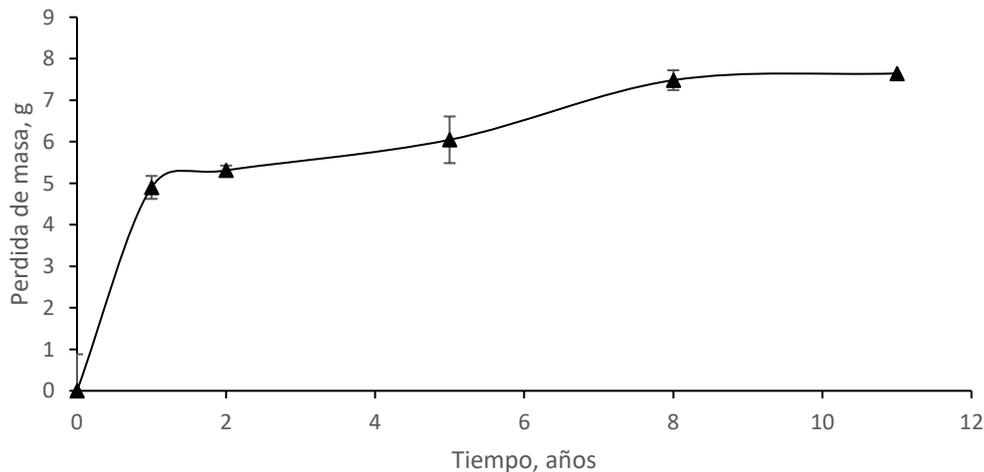


Fig. 8. Pérdida de masa del acero al carbono

2) *Cinética de la corrosión*: Dentro del estudio cinético de la corrosión atmosférica se encuentra el parámetro  $n$ , que corresponde a la pendiente obtenida del gráfico logarítmico de la pérdida de masa versus el tiempo de exposición. La disminución del valor del parámetro  $n$  es un indicativo de que tan protector son los productos de corrosión o que tan agresiva es la zona de exposición. Para el acero al carbono se identificó que dicho coeficiente es de 0.1949 (**Fig. 9**) que es un valor relativamente bajo si se comparaba con estudios previos. Por ejemplo, para este mismo material en

diferentes atmósferas de España se encontraron valores alrededor de 0.7 para las atmósferas más agresivas que fueran las marinas y las industriales, mientras que para atmósferas urbanas o rurales se obtuvieron valores de 0.48 y 0.73 respectivamente. En un estudio realizado en 2010 [22] se encontró que el coeficiente cinético fue de 0.440, que es un poco más del doble del obtenido en esta investigación, sin embargo, hay que tener en cuenta que en ese estudio el tiempo de exposición fue solo de 14 meses, periodo en el cual, la velocidad de corrosión es más alta. Después de los 5 años se obtiene una segunda pendiente de valores mucho más bajos de 0.09 y 0.08 respectivamente, lo que indica que después de los 5 años se han desarrollado productos de corrosión con características protectoras [20].

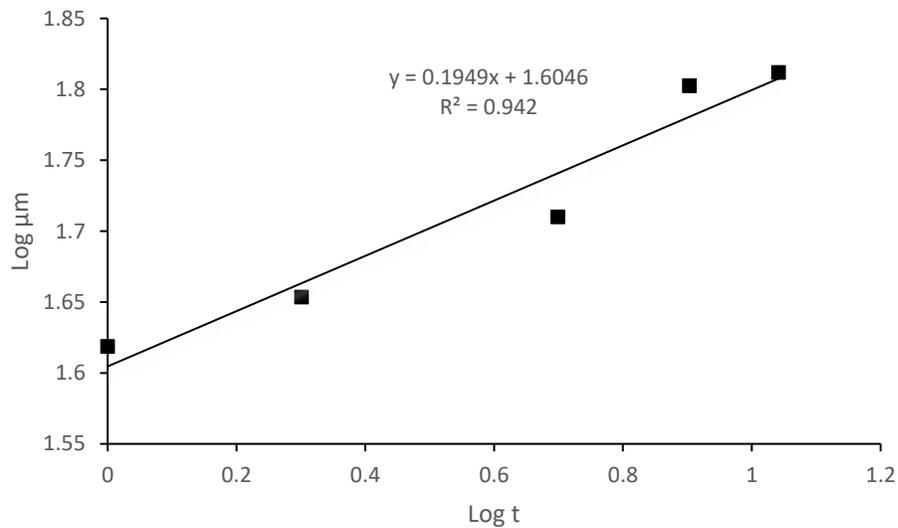


Fig. 9. Gráfica Log-Log de corrosión del acero al carbono versus el tiempo de exposición

### B) Caracterización química y morfológica del acero al carbono

1) *Morfología de los productos de corrosión del acero al carbono:* Para los cinco años de exposición se aprecia que la vista general (**Fig. 10a**) es generalmente homogénea y se observan algunas aglomeraciones de los productos de corrosión en zonas específicas. Al inspeccionar una de estas regiones se aprecia la formación de estructuras más complejas por la unión de pequeñas bolas esféricas (**Fig. 10b,c**). A mayores aumentos se observa que dichas esferas corresponden a la goethita por su morfología en forma de bolas de algodón (*cotton balls*), en la **Fig. 10d**. También a lo largo de la muestra se encontraron regiones con

la forma de cráteres como los de la **Fig. 10e**, que fueron atribuidos a regiones donde antes había bolas de goethita. La sección transversal muestra la presencia de estratificaciones de las capas de corrosión.

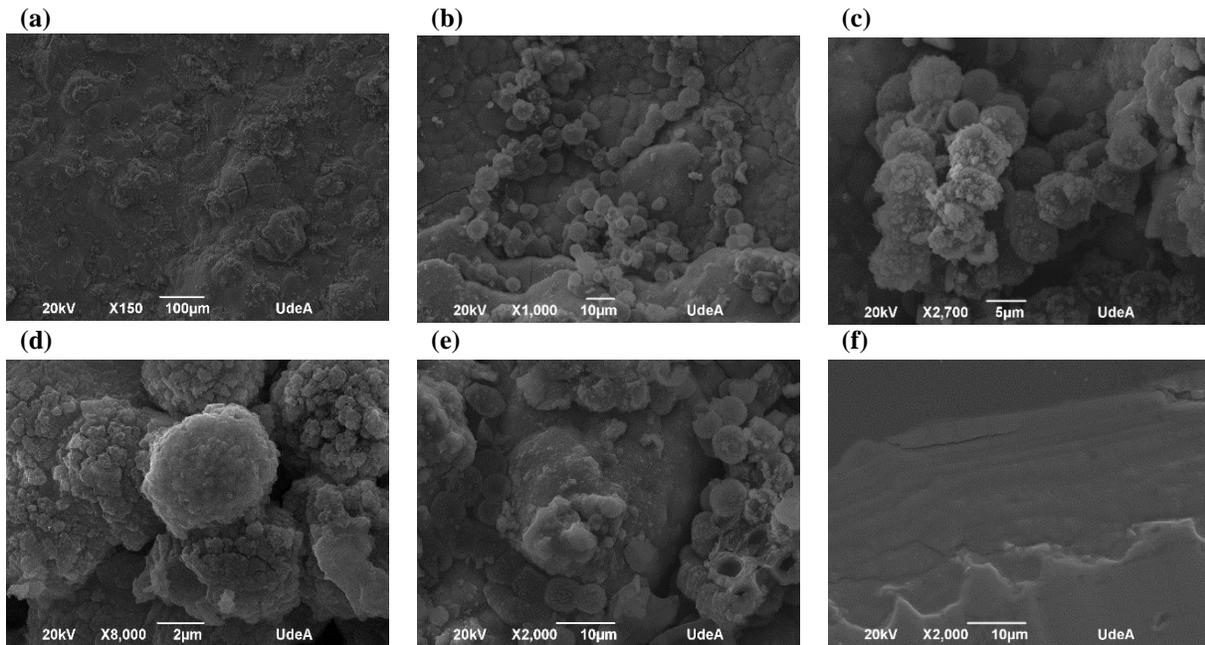


Fig. 10. a-e) Estructuras morfológicas de los productos de corrosión encontradas al acero al carbono con 5 años de exposición a la corrosión. (f) Sección transversal retrodispersada.

Tras 8 años de exposición, se ve claramente un mayor contenido de producto de corrosión en la superficie (**Fig. 11a**). Al realizar los respectivos aumentos se detallan los lazos de goethita (**Fig. 11b**), también llamados de estructura laminar o tipo barra. En este tiempo se logró identificar dos regiones con presencia de lepidocrocita que se manifiesta con su morfología floreada o acicular (*flower petal-shaped*) (**Fig. 11c**). La lepidocrocita también se encuentra en las zonas más homogéneas sin presencia de aglomeraciones (**Fig. 11d**), donde aparentemente no hay productos de corrosión, y se ve su típica forma acicular con tamaños inferiores al micrómetro.

Con respecto al tamaño de las bolas de goethita, se puede identificar mediante las micrografías SEM como la **Fig. 11e** que hay mucha variedad de tamaños, desde menores de 2  $\mu\text{m}$  hasta partículas grandes de 65  $\mu\text{m}$ . Tener un rango variable de tamaños ayuda a que se pueda presentar una mayor densificación. Sin embargo, si el tamaño es superior a 40  $\mu\text{m}$  hay una mayor susceptibilidad al desprendimiento al no presentar una buena adherencia a las capas inferiores. Con relación a en la sección transversal, se logra ver que la capa de corrosión tiene una apariencia más

homogénea y no se aprecian grietas superficiales. En las primeras capas de los productos de corrosión se observa una grieta continua cerca a la interfaz con el sustrato, lo que podría ocasionar una pérdida de adherencia de las capas de corrosión, pero por su bajo espesor no significa un peligro como tal. También se encuentran pequeñas porosidades en la zona central de la capa de productos de corrosión, lo que puede traer como consecuencia que la capa sea menos protectora, pues el ingreso de los contaminantes, el oxígeno y la humedad hacia el sustrato, se ve menos restringido.

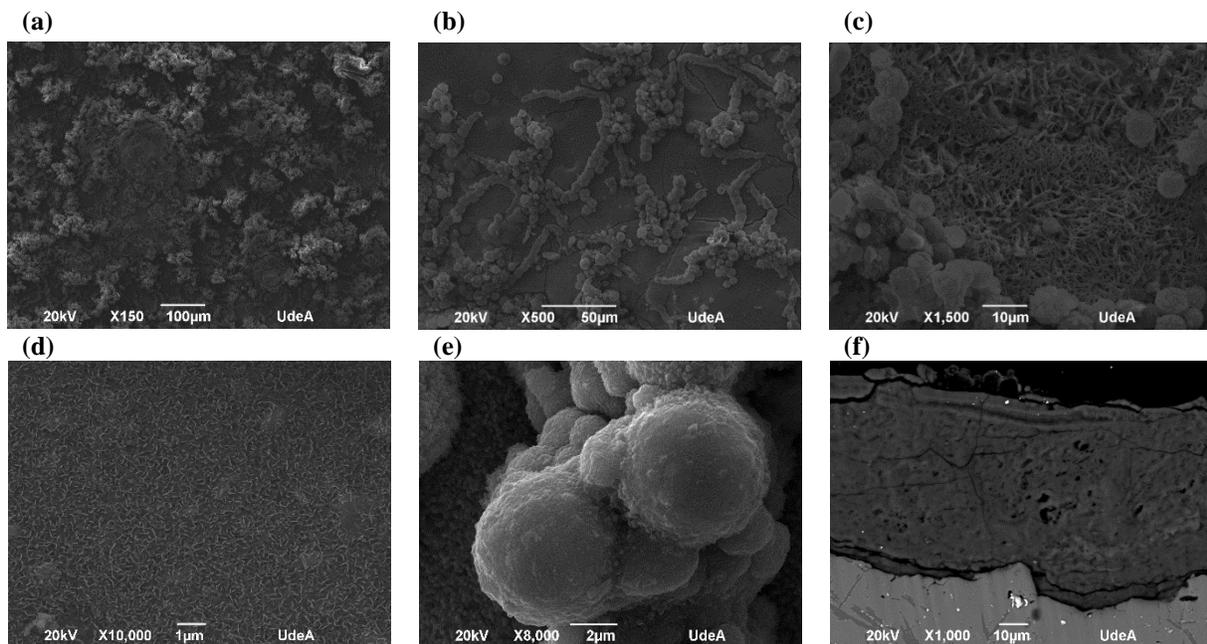


Fig. 11. (a-e) Estructuras morfológicas de los productos de corrosión encontradas el acero al carbono a 8 años de exposición a la corrosión. (f) Sección transversal retrodispersada.

Para el mayor tiempo de exposición (11 años) se observa que la superficie tiene una mayor cantidad de productos de corrosión. Incluso hay zonas en las que se evidencian aglomeraciones que sobresalen de la superficie (**Fig. 12a**). Realizando los respectivos aumentos, se ve que los lazos de goethita tienen una morfología más continua y no con la presencia de uniones de los cristales esféricos como se observaban a los 5 años (**Fig. 12b**). El proceso de unión de estas bolas de goethita como se observan en las **Fig. 12c-d** hace que se creen estructuras más complejas y compactas, los cuales permiten que haya una mayor densificación de la capa de corrosión y de esta manera pueden tener influencia en la estabilización de la velocidad de corrosión evidenciada en la **Fig. 7**. La lepidocrocita se muestra en la **Fig. 12f** con su típica morfología acicular.

---

Una morfología que causó curiosidad y no se reporta en la literatura es la que se presenta en la **Fig. 12g**. En ella se aprecian regiones de productos de corrosión en forma de anillos. Una posible explicación de esta morfología es que al interior de los anillos estaban contenidos cristales de goethita que no tuvieron la suficiente adherencia con el sustrato desprendiéndose y generando ese espacio vacío. Este fenómeno se puede demostrar más claramente en la **Fig. 12h**, donde aparece una vacancia y micrómetros después aparece una partícula esférica que coincide perfectamente con este espacio, lo que podría ser una evidencia de la hipótesis que dichos espacios son debidos al desprendimiento de cristales de goethita.

En la sección transversal (**Fig. 12i**) se ve como con el paso del tiempo, las capas de corrosión mejoran aún más su homogeneidad y se ven las estratificaciones, que son causadas por el cambio de las condiciones meteorológicas a lo largo del tiempo que estuvo expuesta la muestra. Las primeras capas siguen siendo la región más crítica, porque hay una gran separación entre el sustrato y la formación de las primeras capas de corrosión haciendo que el producto sea fácilmente desprendido con la mínima interacción con agentes externos que toquen su superficie. En las micrografías SEM no fue posible identificar la morfología de óxidos de hierro como la magnetita y maghemita ya que estos presentan morfología de cristales cúbicos y se encuentran en capas más internas por tener tamaños más pequeños. Aun así, los óxidos de hierro se consideran productos de corrosión más estables desde el punto de vista termodinámico y se detectan con mayor frecuencia en etapas avanzadas del proceso de corrosión.

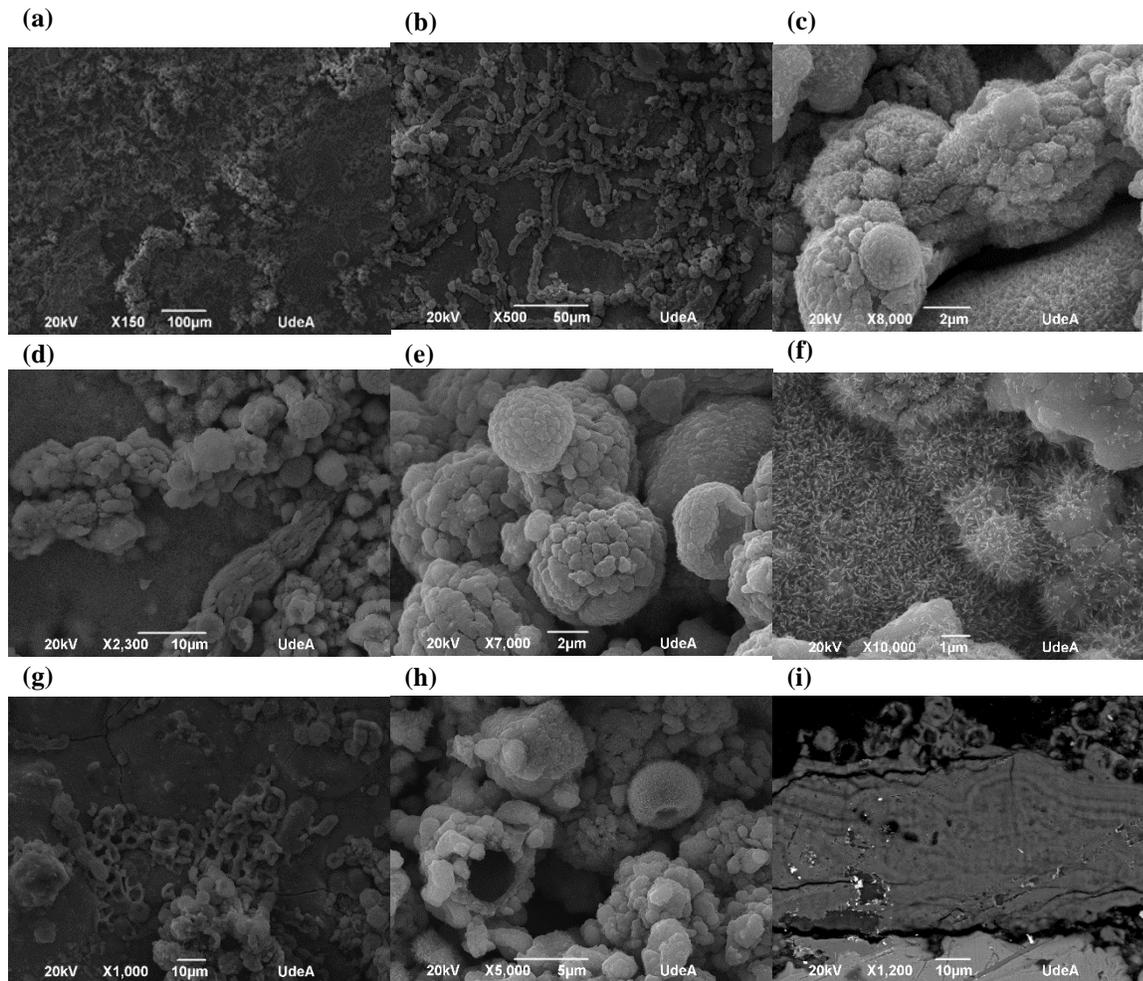


Fig. 12. Estructuras morfológicas de los productos de corrosión del acero al carbono de 11 años de exposición a la corrosión.

2) *Análisis elemental de las capas superficiales:* Para aclarar un poco la composición de los productos de corrosión, se procedió a realizar una espectroscopía de energía dispersiva (EDS) en tres zonas diferentes para cada uno de los tiempos de exposición. En la **Fig. 13a** se muestra el acero al carbono con 5 años de tiempo de exposición, donde se ve que en todas las zonas hay presencia de altas cantidades de hierro y oxígeno. Sin embargo, la técnica no es capaz de identificar la presencia de hidrógeno por lo que no se puede saber con certeza si corresponde a óxidos de hierro u oxihidróxidos. Por otro lado, la zona más homogénea correspondiente no tiene presencia de azufre. Para los 8 años (**Fig. 13b**) se encontró una morfología típica de la lepidocrocita, que, a diferencia de los otros dos puntos de goethita, no tiene presencia de azufre, lo cual puede deberse a que como esta morfología es menos compacta, permite que el contaminante ingrese dentro de las

cavidades, haciendo que sea menos protector para el sustrato. Ya para los 11 años (**Fig. 13c**) se encontró una mayor cantidad de azufre. El punto homogéneo, comparándolo con los 5 años, tampoco muestra presencia de azufre, lo que puede indicar que este contaminante es más susceptible a permanecer en las morfologías de los productos de corrosión típicas de la goethita que tienden a ser más grandes y compactas entre sí y no tanto en la lepidocrocita que al tener más espacios entre los cristales, puede favorecer que los contaminantes tengan una mayor difusión. También hay que tener en cuenta que los compuestos de azufre generalmente tienen alta solubilidad [26] y pueden haber sido lixiviados de las capas de productos de corrosión si en los días previos a los retiros de las placas hubo lluvias frecuentes. Por otro lado, los análisis mediante EDS evidencian la presencia de material particulado (Al, Si, Ca y K).

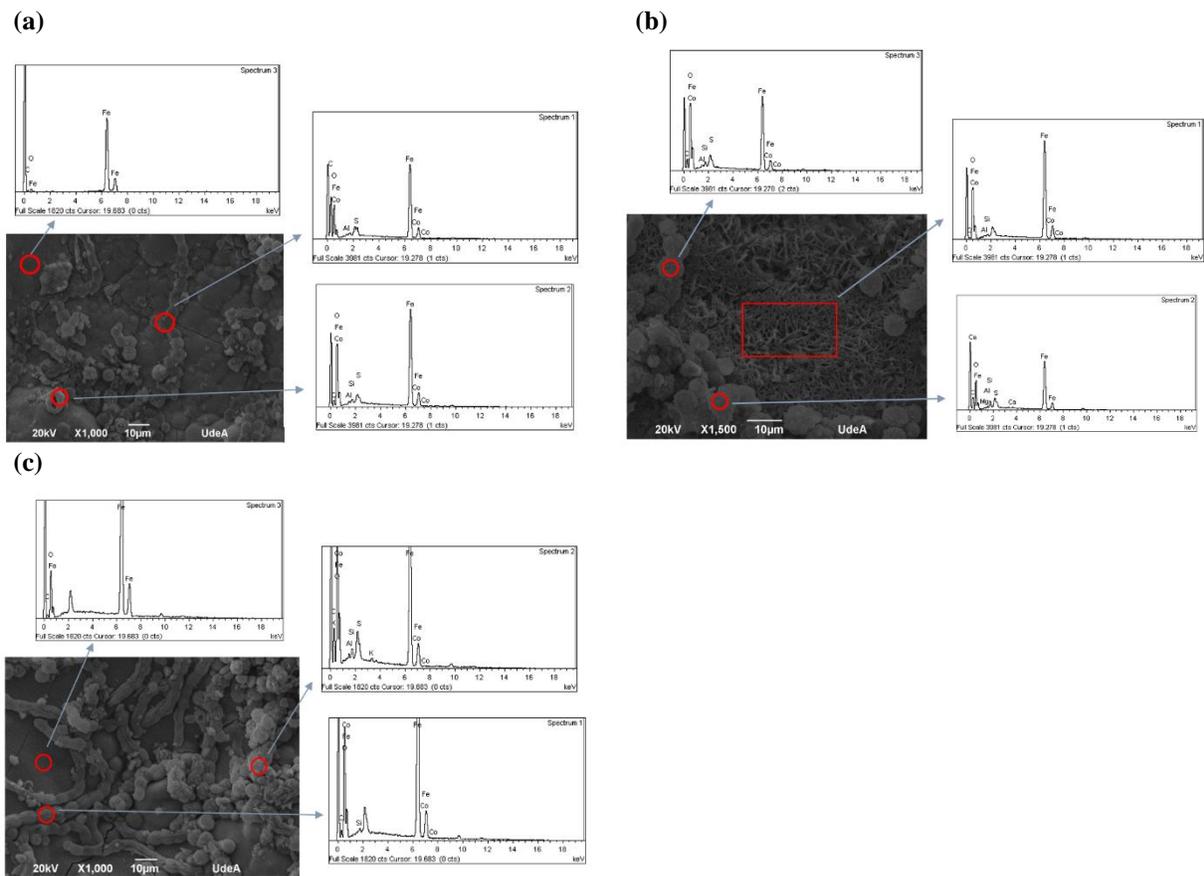


Fig. 13. Espectros EDS obtenidos de la superficie del acero al carbono expuesto por: (a) 5 años, (b) 8 años y (c) 11 años.

3) *Análisis elemental de las capas superficiales:* La **Fig. 14** muestra los mapeos elementales de las secciones transversales del acero al carbono. Como era de esperarse las regiones externas están constituidas por altos contenidos de oxígeno y se muestra una disminución del contenido de hierro lo que muestra la región correspondiente a los productos de corrosión. Con esta técnica no es posible obtener la presencia de hidrógeno por lo que no es posible identificar si es un óxido o un oxihidróxido. En la **Fig. 14b** hay una pequeña región por debajo de la capa homogénea que muestra un punto específico de mayor avance de la corrosión. La zona correspondiente a la interfaz entre el sustrato y las capas de los productos de corrosión presentan una morfología más irregular, lo que demuestra la baja adherencia que presenta y por ende la disminución de su capacidad pasivante, también en dicha zona el mapa de oxígeno es más bajo, lo que podría indicar que se trata de un producto de corrosión diferente a las otras capas superiores. Adicionalmente, como la preparación metalográfica de la sección transversal requiere el uso de agua para el pulido de la superficie, es posible que por esta razón desaparecieran especies altamente solubles, como el azufre o el cloro.

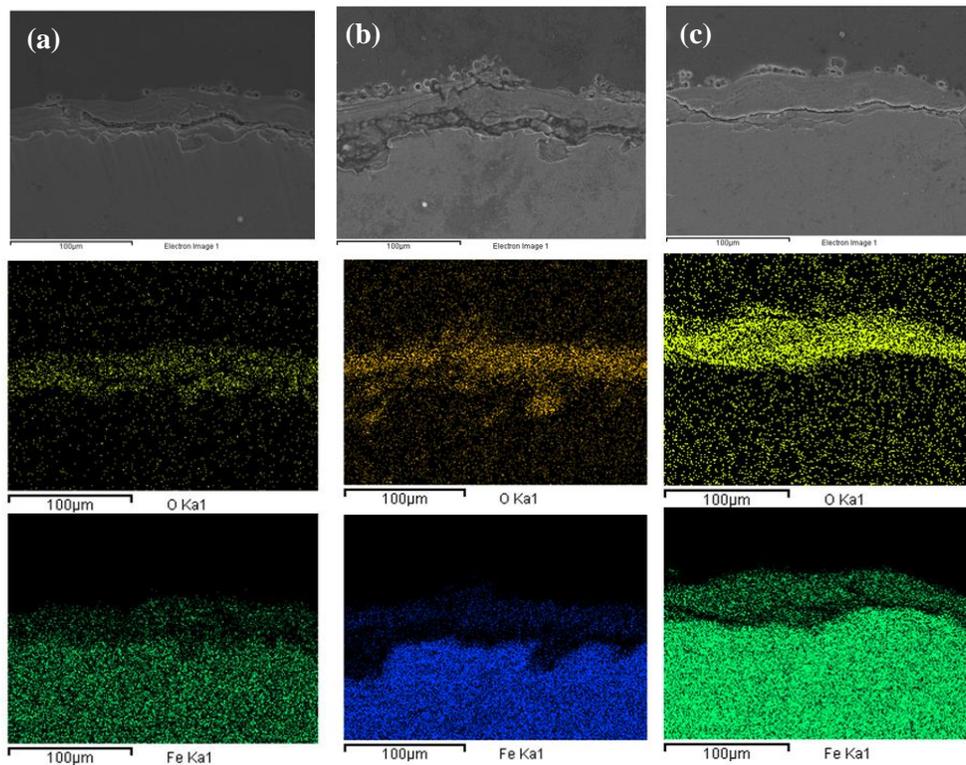


Fig. 14. Mapeos elementales de la sección transversal del acero al carbono expuesto en diferentes tiempos de exposición: (a) 5 años; (b) 8 años y (c) 11 años.

4) *Análisis de la variación del espesor de la capa de corrosión:* En la **Fig. 15** se observa como varia el espesor de la capa de los productos de corrosión para el acero obtenidos mediante un análisis de imagen con el Software ImageJ® a las micrografías transversales del SEM. Para el acero al carbono, se esperaría que la capa de corrosión aumentara paulatinamente con el transcurso del tiempo y que a los 11 años se hubiera tenido el mayor espesor de todos. Una explicación para la disminución del espesor de los 11 años del acero al carbono es que en el período de tiempo entre los 8 y los 11 años se hayan desprendido espontáneamente las partes más externas de la capa de productos de corrosión por efecto de agentes meteorológicos como la lluvia. Sin embargo, la capa que permanece es suficientemente protectora para que la tasa de corrosión se haya estabilizado en ese lapso de tiempo.

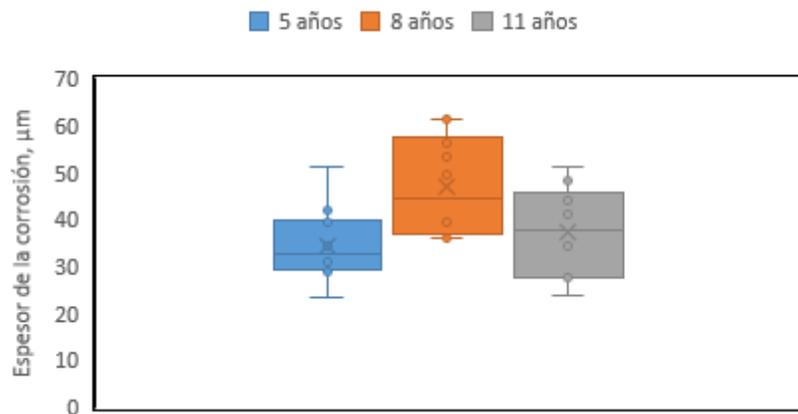


Fig. 15. Variación del espesor de corrosión en función del tiempo para el acero al carbono

5) *Fases cristalinas identificadas por DRX*: Los productos de corrosión formados para 5, 8 y 11 años que fueron hallados mediante DRX se muestran en **la Fig. 16**. Según reportes previos [26, 27] los picos típicos de la lepidocrocita se observan a los valores de  $2\theta$ :  $14^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $60^\circ$ , siendo el de  $27^\circ$  su pico principal. Para la goethita se encuentran varios picos consecutivos en  $34^\circ$  y entre  $38^\circ$  y  $41^\circ$ . Para la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) los valores de  $2\theta$  están en  $63^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $36^\circ$  y  $73^\circ$  [27],[28]. Según lo anterior se puede identificar que el producto de corrosión mayoritario para todos los tiempos de exposición es la lepidocrocita por la intensidad de sus picos, seguido por la goethita y la presencia de una ligera cantidad de magnetita/maghemita. La difracción de rayos X no permite diferenciar la magnetita de la maghemita.

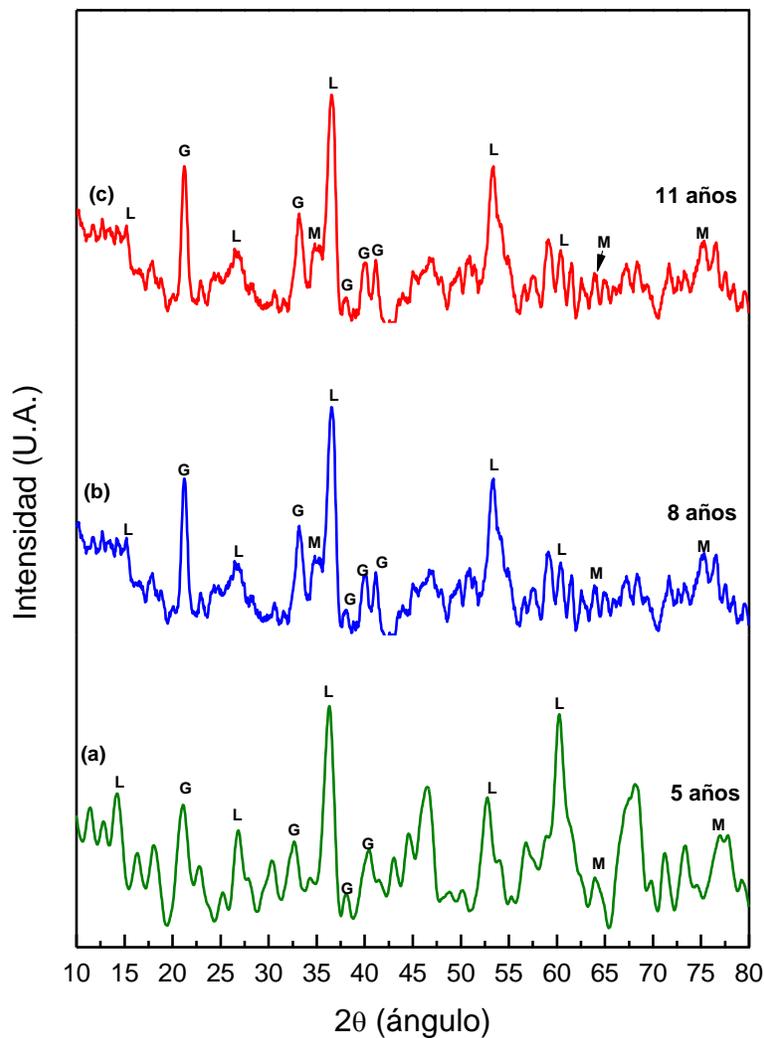


Fig. 16. Patrón DRX para el acero al carbono con diferentes tiempos de exposición (L: lepidocrocita, G: Goethita, M: Magnetita/Maghemita).

6) *Raman*: Estudios previos han podido identificar las principales fases presentes en las capas de corrosión en especial para las fases cristalinas. Las intensidades más altas obtenidas en los espectros Raman tienen la siguiente relación: lepidocrocita, goethita > maghemita > magnetita. Mirando los resultados Raman de la **Fig. 17** se puede encontrar que uno de los productos de corrosión es la lepidocrocita, el cual presenta cuatro picos; el principal en  $250\text{ cm}^{-1}$ , el secundario en  $1300\text{ cm}^{-1}$  y los otros dos en un rango de  $380$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ . Este producto de corrosión tiene uno de los mayores contenidos en los diferentes tiempos de exposición. Por otro lado, se puede identificar la goethita, cuyos picos están en  $300$ ,  $390$  y  $685\text{ cm}^{-1}$ . Entre los óxidos que se pueden identificar se encuentra la maghemita, cuyos picos en orden de intensidad están en  $720$ ,  $670$ ,  $1360$ ,  $380$ ,  $510$  y  $460\text{ cm}^{-1}$  y la magnetita, que es más fácil de identificar porque solo presenta tres picos representativos en  $670$  (principal),  $540$  y  $310\text{ cm}^{-1}$  [21].

En los 5 años, se puede ver que el producto de corrosión principal corresponde a la lepidocrocita por su alta intensidad del pico en  $1330\text{ cm}^{-1}$  y el pico en  $250\text{ cm}^{-1}$ . Se podría pensar que el pico en  $1330$  puede corresponder también a la maghemita, pero como no hay un segundo pico que lo compruebe, se descarta. Además, la maghemita es un producto de corrosión que requiere más tiempo para completar su desarrollo. Por medio de la intensidad de los picos también se puede tener una idea de la cantidad de las fases de corrosión, y para los 5 años, su baja intensidad manifiesta que los productos de corrosión más estables, que son los óxidos como la maghemita, están en proceso de desarrollo.

Para los 8 años (**Fig 17b**) se muestra que el pico de  $1300\text{ cm}^{-1}$  disminuyó de forma considerable mientras que el pico de  $250\text{ cm}^{-1}$ , que es el principal para la  $\gamma\text{-FeOOH}$ , aumenta. También, a partir de ese año se empieza a formar un pequeño pico en  $220\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde con la hematita que es un producto de corrosión más estable. En  $305\text{ cm}^{-1}$  y un ligero relieve en  $685\text{ cm}^{-1}$  dan indicios del aumento en la formación de goethita.

Finalmente, para los 11 años, se aprecia nuevamente el incremento en el pico de  $650\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) pero el pico en  $250\text{ cm}^{-1}$  disminuye su intensidad debido a que la lepidocrocita se va transformando en otros productos de corrosión más estables. Hay un crecimiento del pico  $220\text{ cm}^{-1}$  y otro en  $285\text{ cm}^{-1}$  que comparándolos con el pico de  $605\text{ cm}^{-1}$  se comprueba que corresponde con los picos de hematita. Por otro lado, el pico de goethita aumenta de forma considerable en  $685\text{ cm}^{-1}$ . Por las condiciones del sitio aún no se encuentra presencia de

magnetita. [22], [23]. La aparición de hematita, que es el óxido de hierro termodinámicamente más estable, comprueba que la capa de productos de corrosión está en una etapa de plena maduración y estabilización.

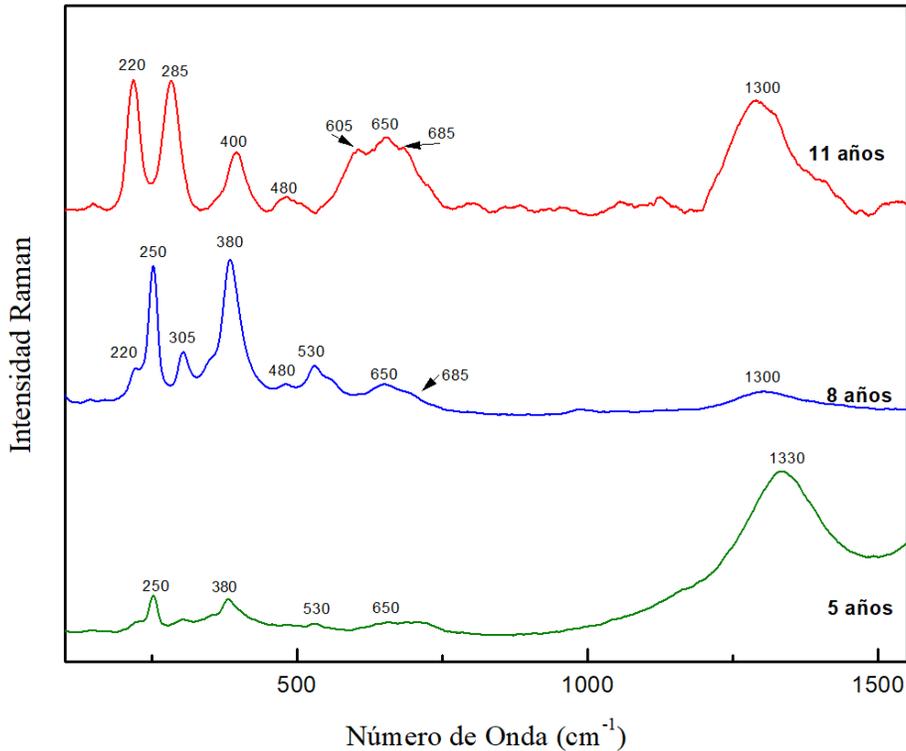


Fig. 17. Espectros Raman del acero al carbono con diferentes tiempos de exposición.

7) *FTIR*: Para corroborar los resultados obtenidos por las anteriores técnicas, se procedió a realizar el análisis composicional de las capas de corrosión mediante espectroscopia de infrarrojo obteniéndose los espectros de la **Fig. 18**. Haciendo un análisis comparativo de estudios realizados, se encontraron 3 productos de corrosión diferentes. El pico en  $1020\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la lepidocrocita, donde se observa que, a los 5 años, tiene menos porcentaje de transmitancia lo que quiere decir que tiene menor cantidad de este producto de corrosión. Se encontró goethita que concierne al pico en  $790\text{ cm}^{-1}$  y  $895\text{ cm}^{-1}$ . Se logró identificar un ligero relieve en los  $580\text{ cm}^{-1}$  que se ajusta a la hematita y como no se logra formar un pico quiere decir que su cantidad es muy baja [29].

Además, en el espectro IR se identificaron otros picos que revelan características propias de los enlaces de los grupos funcionales y otros elementos. Por ejemplo, el agua, que es un producto

indeseado en la técnica, se muestra por el pico en  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración por flexión del grupo OH y por el pico alrededor  $3500\text{ cm}^{-1}$  que muestra el estiramiento del hidróxido del agua para los tres periodos de exposición. Alrededor de  $3110\text{ cm}^{-1}$  es característico de las vibraciones de los grupos hidroxilo en la goethita. Finalmente, los picos de  $1396\text{ cm}^{-1}$  y  $1540\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a los estiramientos asimétricos de los enlaces de carbonatos [13].

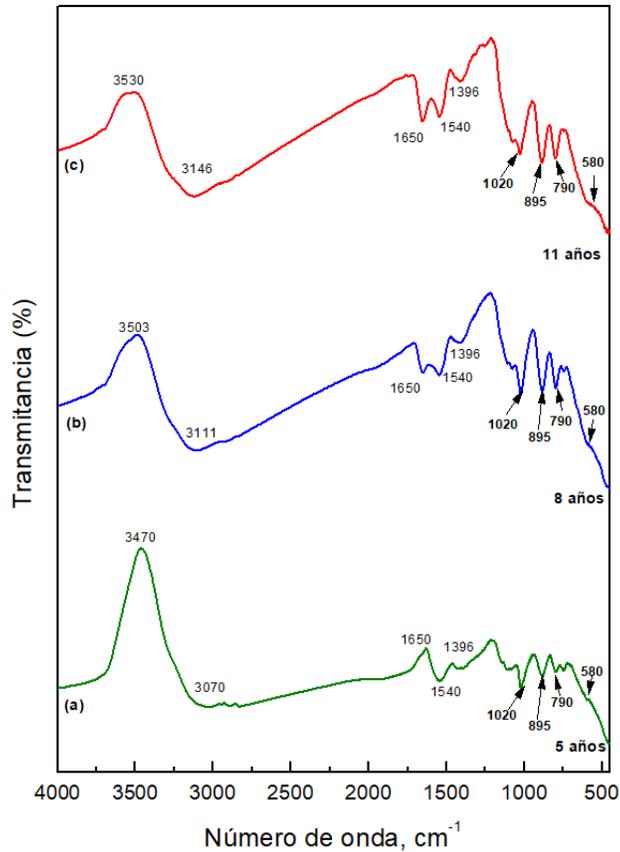


Fig. 18. Espectro de los productos de corrosión del acero al carbono con diferentes tiempos de exposición. (a) 5 años (b) 8 años y (c,) 11 años

### C. Cinética de corrosión del acero galvanizado

En la **Fig. 19** se observa la velocidad de corrosión del acero galvanizado en función del tiempo. En el primer año la velocidad fue aproximadamente de  $2 \mu\text{m/año}$ , mientras que para el segundo hay una disminución del 50% debido principalmente a que hay una formación de productos de corrosión más compactos y adherentes al galvanizado, haciendo que la velocidad tienda a estabilizarse después de los 5 años, en un valor cercano a  $0.51 \mu\text{m/año}$ . Por otro lado, en la **Fig. 20** se evidencia como la pérdida de masa tiene una tendencia a aumentar con el tiempo y no hay una estabilización en los años finales de exposición.

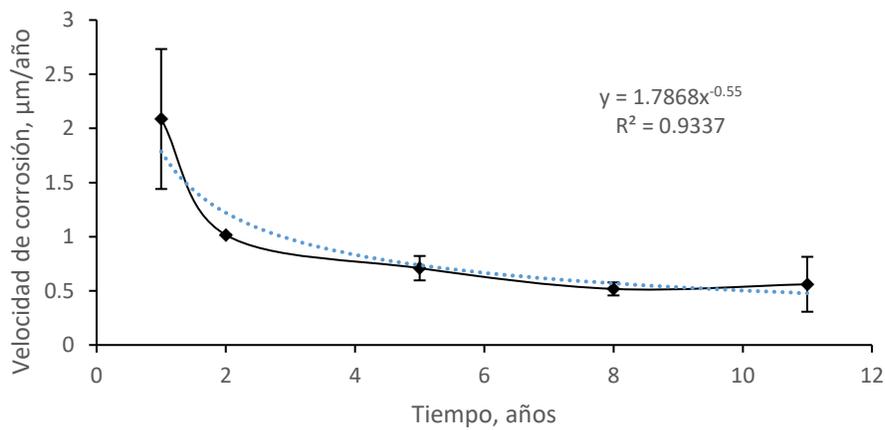


Fig. 19. Velocidad de corrosión del acero galvanizado

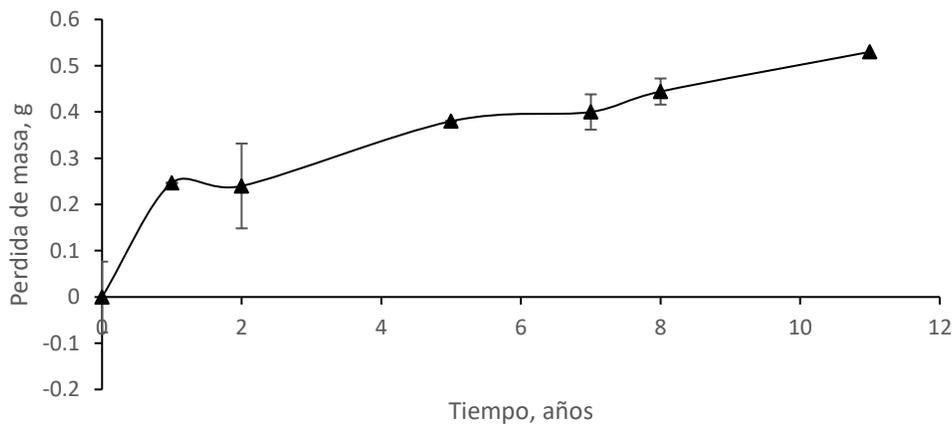


Fig. 20. Pérdida de masa del acero galvanizado

En la **Fig. 21** se obtuvo el valor del coeficiente cinético de corrosión  $n$  de 0.3533 con un  $R^2$  de 0.92. Este valor fue un poco más alto del obtenido para el acero al carbono, lo que indica que la cinética de corrosión no se ha estabilizado. Se obtuvo la ecuación de correlación, con base en la velocidad de corrosión del primer año en ( $\mu\text{m}/\text{año}$ ) y el coeficiente cinético de la gráfica logarítmica, (**Ecuación 4**).

$$D = 2.0864t^{0.3533} \quad (4)$$

Donde  $D$  es la pérdida de metal después de  $t$  años, 2.0864 corresponden a la velocidad de corrosión en el primer año y 0.3533 es el respectivo coeficiente cinético. Estas ecuaciones permitirán identificar la vida útil de estos materiales estructurales, y en el caso del acero galvanizado se tendrá un elemento adicional para saber si el espesor del galvanizado es adecuado a las condiciones meteorológicas de la zona de exposición o si se requiere aumentar el espesor para que cumpla satisfactoriamente con el tiempo en servicio estimado.

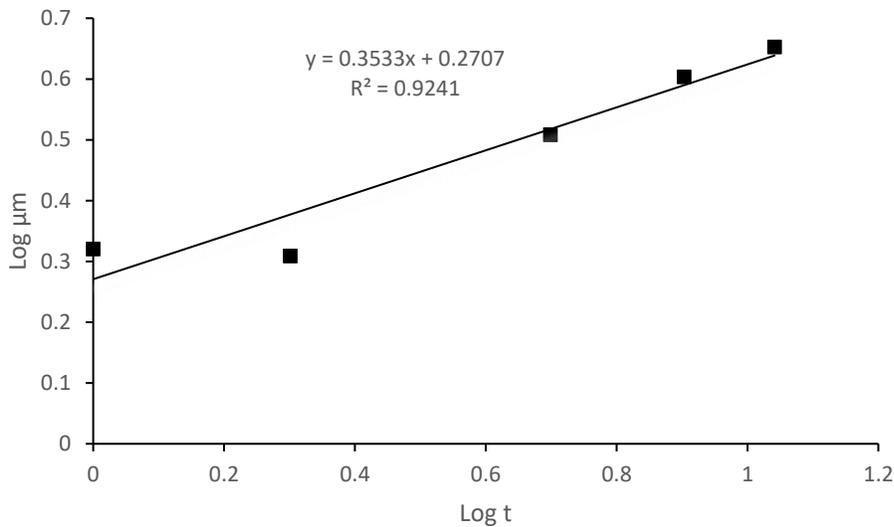


Fig. 21. Gráfica Log-Log de corrosión del acero galvanizado versus el tiempo de exposición.

#### D. Caracterización química y morfológica del acero galvanizado

1) *Morfología de los productos de corrosión del acero galvanizado*: Tras cinco años de exposición del acero galvanizado se observan zonas con productos de corrosión en forma de “red neuronal” (Fig. 22a), lo cual ha sido poco reportado en investigaciones previas. Mediante el análisis elemental EDS realizado a la Fig. 22b, aparece el zinc, oxígeno, azufre y carbono como elementos mayoritarios, lo que podría indicar la presencia de sulfatos y carbonatos de zinc. También se

observa que los productos de corrosión tienden a aglomerarse (Fig. 22c), así como algunas morfologías esféricas que corresponden a hidroxisulfatos de zinc [2] (Fig. 22d). En la sección transversal, se ve que la capa de corrosión es muy pequeña, apenas de 6.8  $\mu\text{m}$ , y la capa de galvanizado presenta espesores entre 120 a 135  $\mu\text{m}$ , siendo lo suficientemente grande para seguir protegiendo el sustrato de acero. El análisis elemental EDS realizado a la Fig. 22b indica además la presencia de abundante material particulado (Al, Si, Mg, Ti, K y Fe).

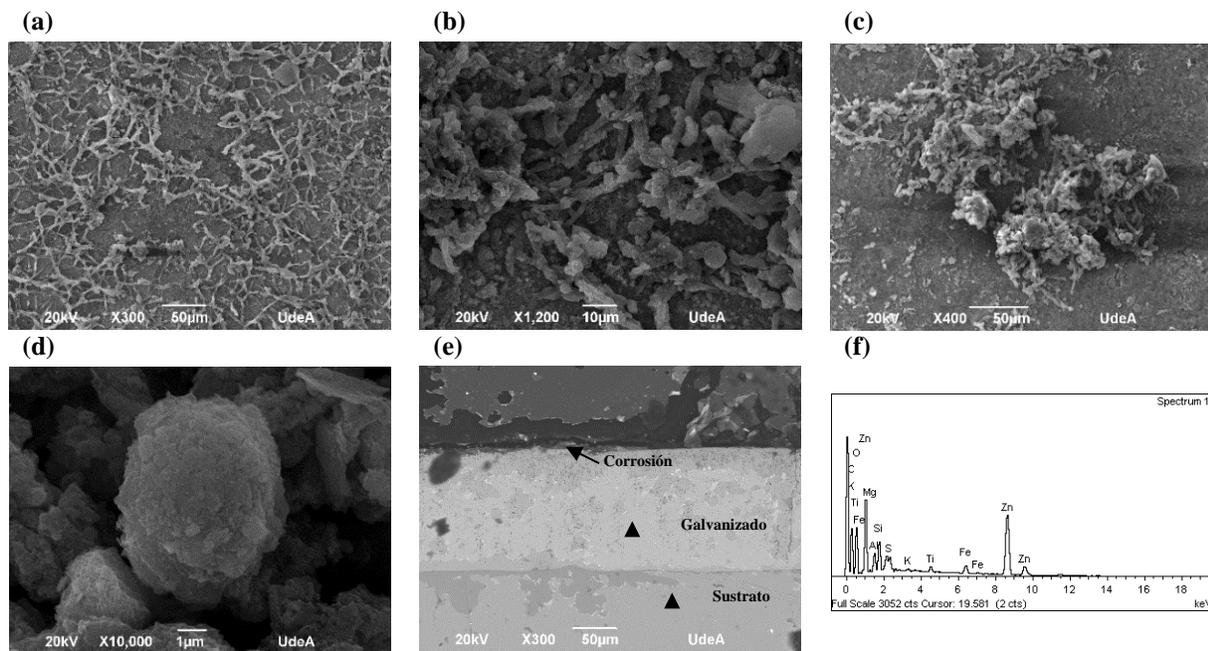


Fig. 22. a-d) Morfología de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 5 años de exposición a la corrosión. e) sección transversal y f) EDS en la imagen b).

En la Fig. 23 se muestra la morfología de los productos de corrosión para un tiempo de exposición de 8 años. Los cristales redondeados y esféricos que se observan corresponden a óxidos e hidroxisulfatos de zinc [2]. En la sección transversal (Fig. 23e) se observa la típica morfología columnar de la corrosión de la capa de galvanizado y la presencia de una grieta considerable en la capa superficial que puede deberse principalmente a la preparación metalográfica para su estudio en el SEM transversal. El EDS refleja, además del zinc y el oxígeno, la presencia de Fe que no corresponde al sustrato de acero al carbono sino a la presencia de material particulado externo o de los compuestos intermetálicos Fe-Zn propios de la capa de galvanizado [30].

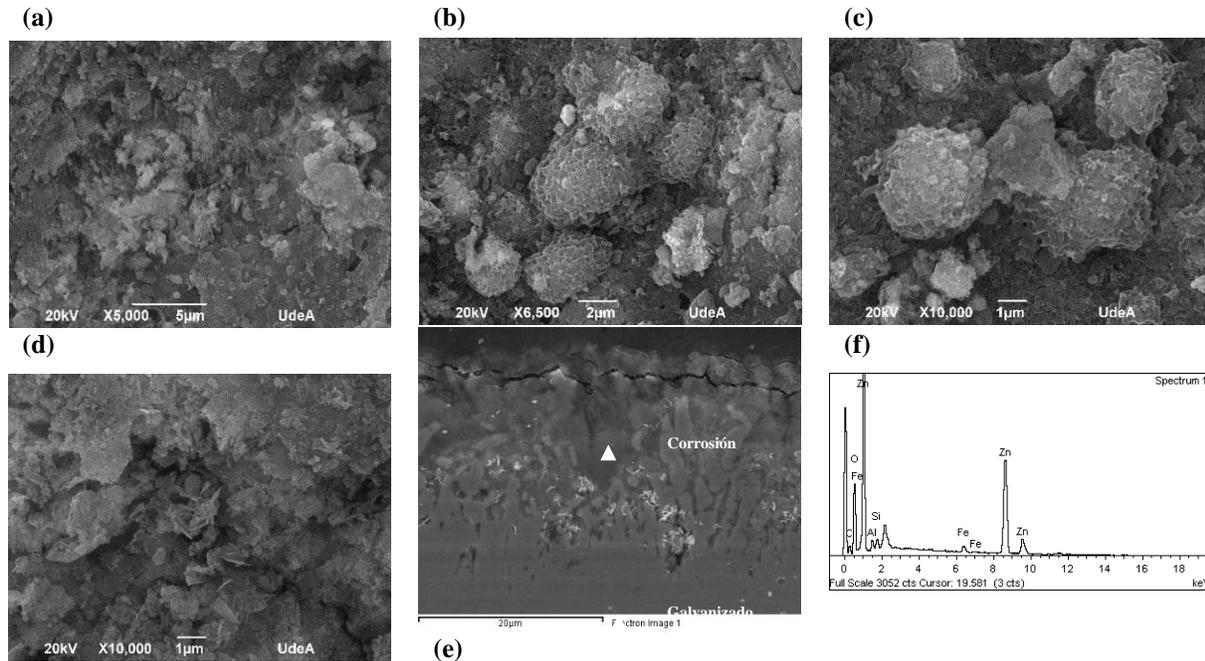


Fig. 23. a-d) Morfología de los productos de corrosión al acero galvanizado después de 8 años (2831 días) e) sección transversal y f) EDS en la imagen c)

Para los 11 años se evidencia que, con el transcurso del tiempo de exposición, se generan unas morfologías de capas de corrosión más homogéneas y compactas (**Fig. 25a,b**) con ciertas aglomeraciones redondeadas alrededor de 5  $\mu\text{m}$  o menos. Al hacer un estudio más a profundidad, se ve que hay zonas donde se presentan cristales en forma de escamas como se indica en el cuadro rojo de la Fig. 25d. Para este tiempo se observa una morfología particular de anillo, el cual puede deberse a que en su interior estaba incrustado un producto de corrosión en forma esférica, como se observaba en los años anteriores, que se desprendió. El EDS en dicho anillo revela la presencia de una pequeña cantidad de azufre. Sin embargo, el azufre fue generalmente poco detectado en el acero galvanizado, lo que podría señalar que esta morfología puede favorecer la acumulación de especies contaminantes en su interior. En este periodo de tiempo, se presenta un incremento de la pérdida de masa ligeramente más alto del esperado que puede deberse a que las capas de corrosión tienden una considerable diferencia de profundidades, como se observa en la Fig. 24d. y con la sección transversal se ve la presencia de una grieta de alta profundidad que puede señalar que durante el tiempo que estuvo expuesto pudieron haber sido removidas capas superficiales por las condiciones meteorológicas. Al igual que en los períodos anteriores, el espectro EDS revela la presencia de material particulado (Al, Si, Mg, Ti y P)

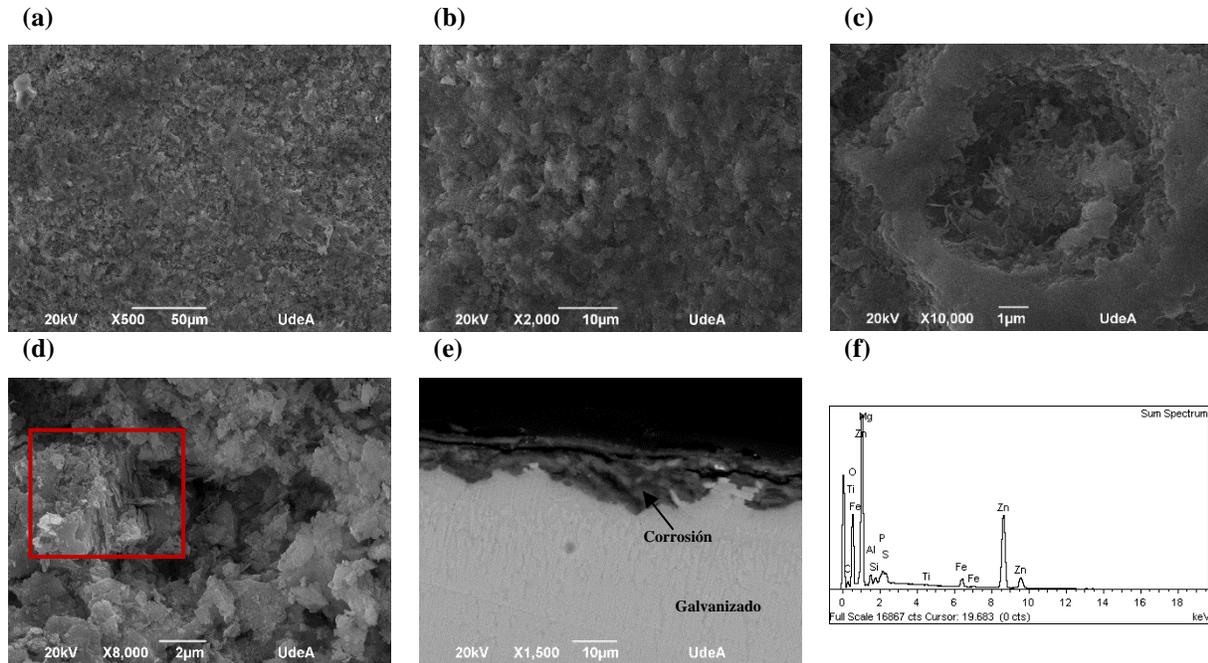


Fig. 24. a-d) Morfología de los productos de corrosión. e) sección transversal y f) EDS de la imagen c)

2) *Mapeos elementales superficiales del acero galvanizado*: En el estudio de la morfología de los productos de corrosión se encontraron dos particulares morfologías mostradas en la **Fig. 25**. En los 5 años se encontró una zona con la presencia de productos de corrosión con una morfología de “red neuronal”, la cual no es generalmente reportada en las investigaciones. Se realizó un mapeo elemental a esta zona (**Fig. 25a**) para identificar qué posible producto puede ser y se ajustó al elemento carbono, y además se identifica la presencia de zinc y oxígeno, por lo que podría tratarse de un carbonato de zinc. En el mapeo también se observa la presencia de zonas puntuales de silicio, que corresponden a pequeñas partículas de suciedad del ambiente que quedan alojadas en la superficie del metal.

En los 11 años se encontró una morfología de cráter, por lo cual se quiso realizar un mapeo para saber si se trataba de una especie diferente. Con el mapeo de la **Fig. 25b** se mostró que dicha zona se ajusta al elemento de oxígeno y zinc, con una pequeña cantidad de carbono, posiblemente un carbonato de zinc que tenga más cantidad de oxígenos que de carbonos. Esta morfología podría tratarse de una zona que en su interior estaba un producto de corrosión esférico que se desprendió por la interacción de la superficie con el ambiente. Aunque no es posible identificar con certeza a qué compuesto corresponde mediante esta técnica, es posible realizar ciertas deducciones. Por ejemplo, al tener carbono y oxígeno en las zonas de estudio, se clarifica la presencia de

hidroxicarbonatos de Zn. La poca cantidad de azufre y no tener cloro, hace que se haga el descarte de la simonkoleita o el hidroxisulfato de zinc.

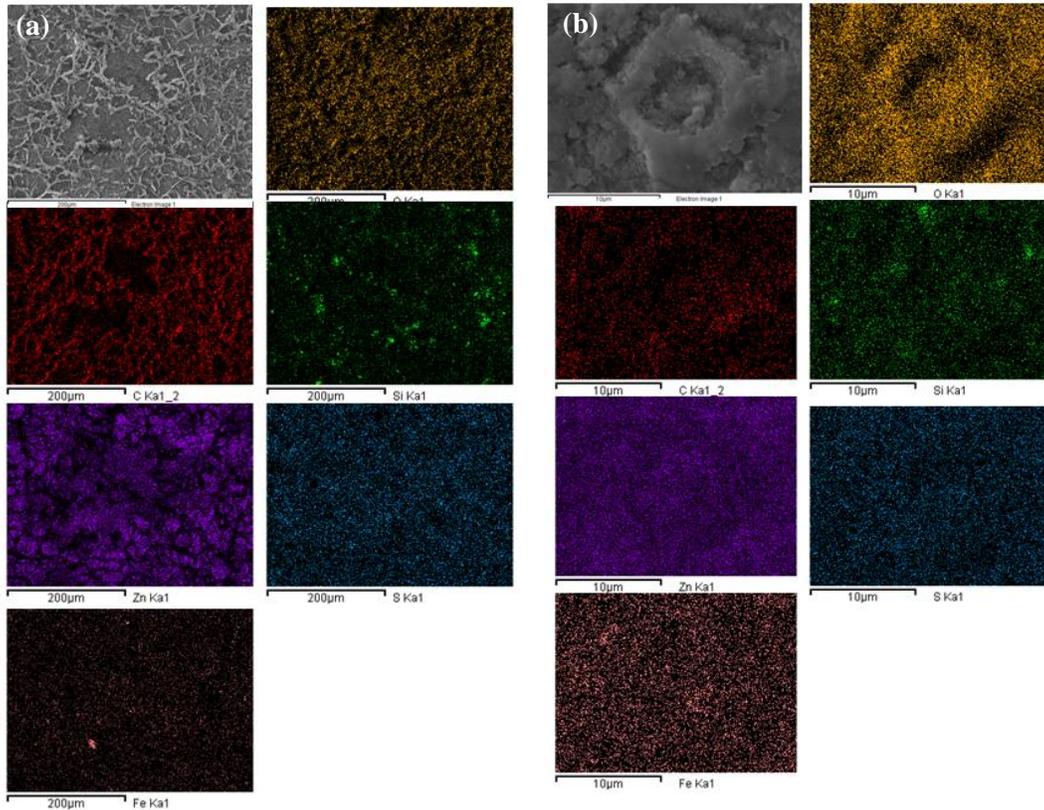


Fig. 25. Mapeos elementales superficiales del acero galvanizado para: (a) 5 años y (b) 11 años de exposición a la corrosión

3) *Análisis elementales de las secciones transversales del acero galvanizado:* Para todos los tiempos de exposición, las secciones transversales (**Fig. 26**) no muestran ataques significativos por picadura, debido a la baja cantidad de cloruros en la atmósfera. Los mapeos de C indican la incorporación de este elemento en los productos de corrosión a los 5 y 8 años, pero no a los 11 años. Por otro lado, el azufre no se detecta a los 5 años, pero aparece en los productos de corrosión a los 8 y 11 años. Lo anterior puede indicar que los hidroxicarbonatos de zinc (hidrozincita) se pudieron haber formado en los primeros años, pero paulatinamente se van transformando en otros compuestos, como los hidroxisulfatos, de acuerdo con los estudios de Odnevall [31]. La baja cantidad obtenida de otros elementos aparte del zinc y el oxígeno en las muestras, puede deberse a que el ambiente de la ciudad presenta algún grado de acidez (pH del agua lluvia menor que 6), y

se pueden disolver varios elementos como los carbonatos básicos que están integrados en los productos de corrosión [2].

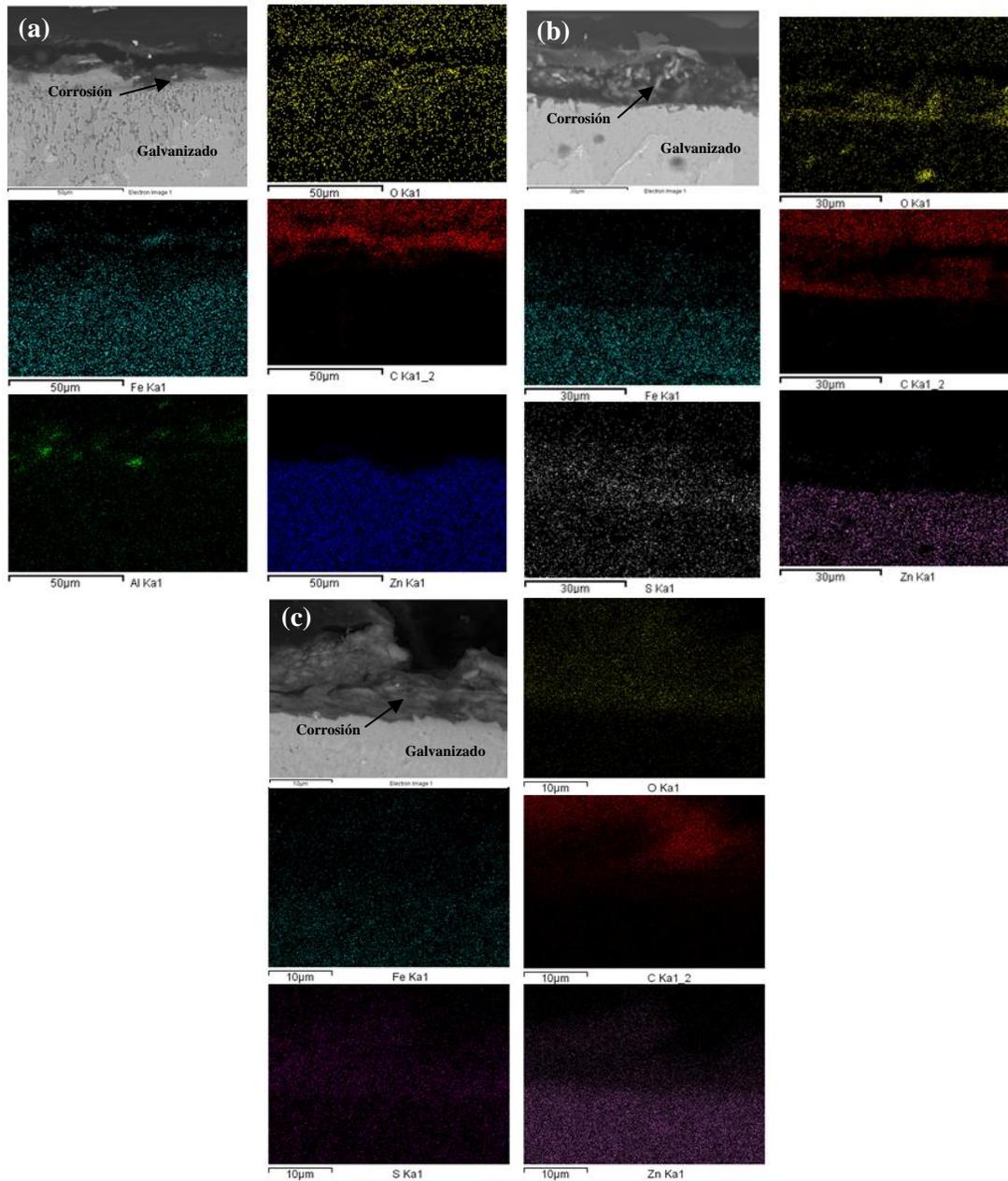


Fig. 26. Mapeos elementales de las secciones transversales del acero galvanizado con diferentes tiempos de exposición a la corrosión atmosférica: (a) 5 años; (b) 8 años y (c) 11 años

4) *Análisis de la variación del espesor de la capa de corrosión:* En el acero galvanizado se evidencia el crecimiento continuo de la capa de productos de corrosión con el paso del tiempo (**Fig. 28**), el cual, es un resultado esperado, ya que con el paso del tiempo se va produciendo más cantidad de los productos de corrosión aumentando su espesor y a diferencia del acero al carbono, se ve que no hay una disminución del espesor de la capa de productos de corrosión con el tiempo de exposición, lo que podría indicar que esta capa es más adherente y protectora.

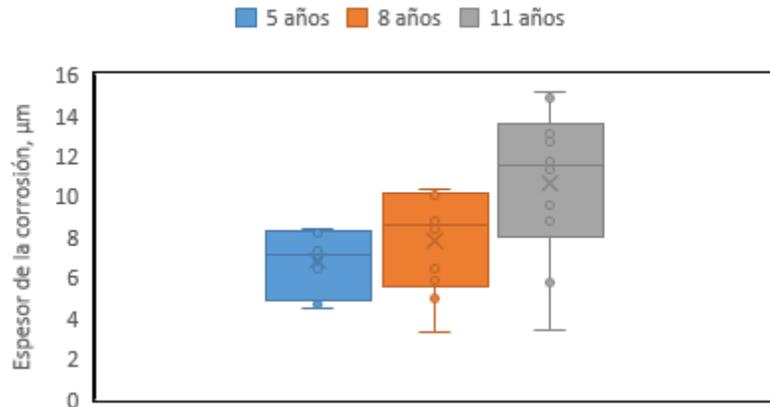


Fig. 27. Variación del espesor de corrosión en función del tiempo para el acero galvanizado

5) *Fases cristalinas identificadas por DRX:* En la caracterización de los productos de corrosión mediante DRX se identifican varios compuestos. Jamil et al, usando una DRX con fuente de cobre obtuvieron que el zinc tiene su pico principal en  $45^\circ$ , la zincita ( $ZnO$ ) presenta sus picos en  $25^\circ$ ,  $28^\circ$  y  $66^\circ$ , mientras que en algunos picos se superponen varios compuestos. Por ejemplo, en  $21^\circ$ ,  $27^\circ$  y  $65^\circ$  coexiste la presencia de hidrozincita y zincita [29]. En otras investigaciones se ha encontrado que el zinc elemental posee picos secundarios en  $39^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $82^\circ$ - $86^\circ$ . La hidrocincita, cuya fórmula química es  $Zn_6(CO_3)_2(OH)_6$ , tiene sus picos en  $33^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $59^\circ$  y su pico de mayor intensidad aparece en  $13^\circ$ . Otros productos de corrosión minoritarios que aparecen en largos periodos de exposición son los hidroxisulfatos de zinc con picos en  $9^\circ$  y  $20^\circ$  principalmente, la gordaita ( $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ ) se manifiesta en  $6^\circ$  o la simonkoleita ( $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ ) que aparece en  $18^\circ$  y  $33^\circ$  [14], [32].

Teniendo en cuenta la bibliografía se hizo la respectiva comparación de los picos, encontrando en todos los tiempos, altas cantidades de los picos característicos del zinc, los cuales indican la presencia de la capa de galvanizado. Se encontró que el segundo producto de corrosión es la hidrozincita (HC) y se encontraron pequeñas cantidades de zincita ( $ZnO$ ), el cual

va aumentando su intensidad con el tiempo de exposición. Por último, se encontraron otros productos de corrosión minoritarios como el hidroxisulfato de zinc (ZS3), el  $Zn_4(OH)_6 SO_4 \cdot 5H_2O$  (ZS5). Se observa además la presencia de gordaita (GD) [14], con una mayor intensidad en los 5 y 11 años, y una intensidad relativamente menor a los 8 años, lo que podría indicar que este producto de corrosión pudo lixiviarse por la lluvia, momentos antes de retirar las muestras. Los picos de alta intensidad que se muestran interrumpidos en los difractogramas también fueron reportados en un estudio de D. Pesson et al. [32] que corresponden al zinc del galvanizado que se encuentra en mayor cantidad.

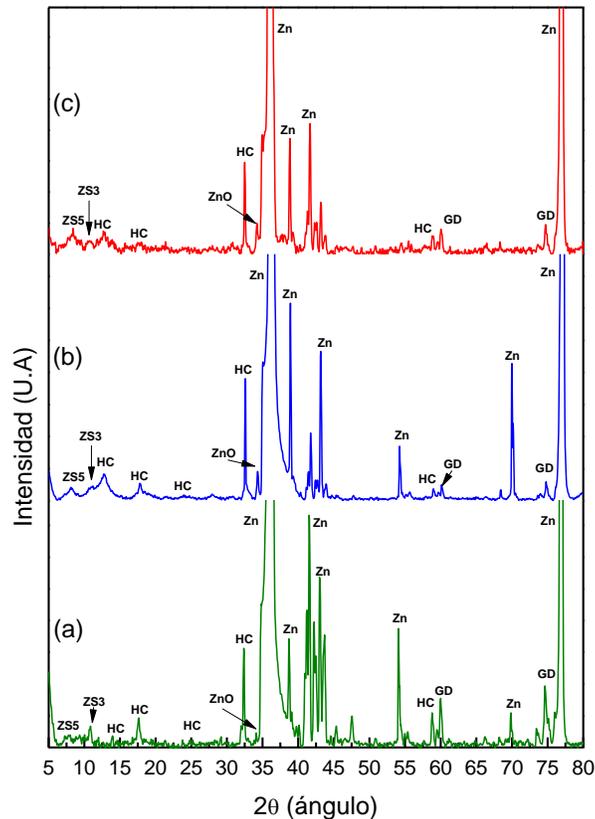


Fig. 28. Difracción de rayos x del acero galvanizado para: (a) 5 años, (b) 8 años y (c) 11 años de exposición a la corrosión atmosférica (Zn: sustrato, ZnO: zincita, ZS3 y ZS5: hidroxisulfatos de Zn, HC: Hidrocincita, GD: Gordaita)

6) *Raman del acero galvanizado:* Realizando la validación de los productos de corrosión obtenidos por DRX se obtuvo para los 5 años de exposición hidrocincita, como producto de corrosión principal, con picos en 1605, 1330, 1060 y 970 que se ajustan a los de la referencia

bibliográfica. También se detecta una pequeña cantidad de *zincita* (ZnO) por el pico en  $560\text{ cm}^{-1}$ , e *hidróxido de zinc* por los picos en  $240$ ,  $340$  y  $410\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, el pico en  $256\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$

Para los 8 años se conserva la presencia de la hidrocincita como el producto de corrosión mayoritario. Además, se detecta algo de Zincita e hidróxidos de zinc. En este periodo de tiempo se observa que empieza la formación del carbonato de zinc, smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), por el conjunto de picos en  $788$ ,  $1060$  y un pequeño saliente en  $1403\text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente, para los 11 años se evidencia que la hidrocincita aumenta su cantidad, debido al considerable incremento en el pico de  $1060$  y en  $970\text{ cm}^{-1}$ . También hay una mayor cantidad de zincita. El hidróxido de zinc incrementa la intensidad del pico en  $350\text{ cm}^{-1}$  y el saliente en  $410\text{ cm}^{-1}$ . En este tiempo también aparece la smithsonita por los picos en  $736\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  y  $1405\text{ cm}^{-1}$ , pero presenta un crecimiento notable respecto a los 8 años. También hay un alto incremento de  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$  por el pico en  $250\text{ cm}^{-1}$  [33],[34].

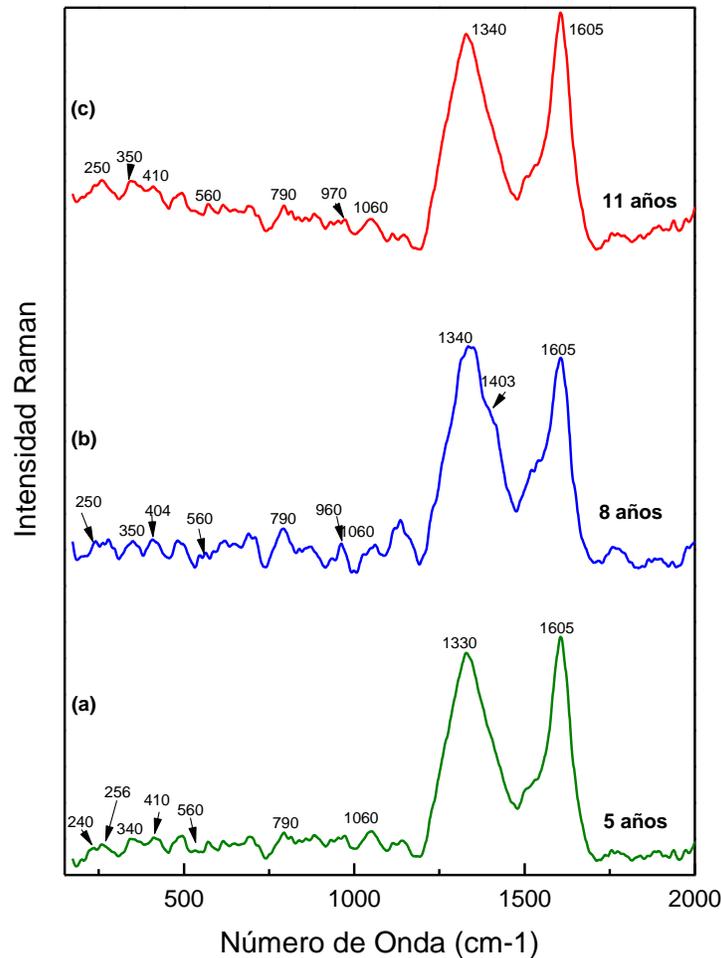


Fig. 29. Espectros Raman del acero galvanizado con diferentes tiempos de exposición

7) *FTIR para el acero galvanizado*: Mediante la espectroscopía de infrarrojo, se pudo identificar que los productos de corrosión principales del acero galvanizado: El carbonato de zinc ( $ZnCO_3$ ) llamado smithsonita corresponde a los picos en  $831\text{ cm}^{-1}$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ . La simonkoleita ( $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ ) atribuido al pico en  $607\text{ cm}^{-1}$ , e hidróxidos de zinc ( $Zn(OH)_2$ ) cuyo pico principal es el de  $470\text{ cm}^{-1}$  y tiene un segundo pico en  $575\text{ cm}^{-1}$  [21]. Igualmente se pudieron identificar enlaces asimétricos de los carbonatos presentes en los picos de  $1521\text{ cm}^{-1}$  y  $1392\text{ cm}^{-1}$  lo que corrobora la presencia de la smithsonita. La zincita no fue posible identificarla porque su pico principal corresponde a  $437\text{ cm}^{-1}$  [29]. Con base en lo anterior se hace la corroboración de los productos de corrosión obtenidos mediante las técnicas de DRX y Raman como hidróxidos de zinc, Smithsonita y simonkoleita, que no fue posible identificarla mediante las otras técnicas.

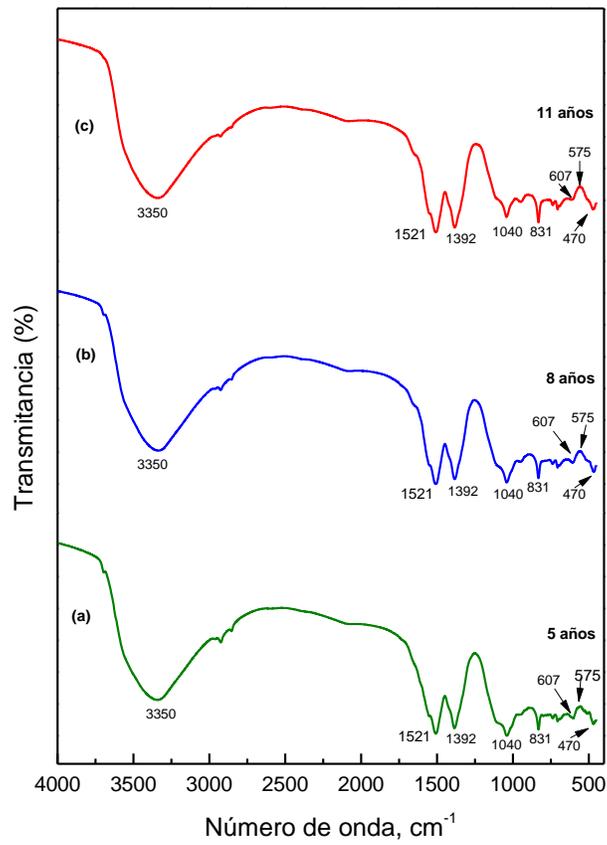


Fig. 30. Espectro FTIR de los productos de corrosión del acero galvanizado con diferentes tiempos de exposición: (a) 5 años (b) 8 años y (c) 11 años

---

## VIII. CONCLUSIONES

El estudio de la corrosión atmosférica para exposiciones entre 5 y 11 años de placas de acero al carbono y acero galvanizado permite concluir lo siguiente:

1. La velocidad de corrosión para el acero al carbono obtuvo un comportamiento potencial obteniéndose un coeficiente cinético  $n$  de 0.1949 mediante las gráficas Log-Log, es decir, que tiene un comportamiento desacelerado de la corrosión y es relativamente pequeño comparado con otros sitios. Se estableció una correlación entre pérdida de masa por corrosión ( $D$ ), tiempo ( $t$ ) y características del ambiente y de la capa de productos de corrosión, por medio de la ecuación  $D = 35.5261t^{0.1949}$ .
2. Para el acero galvanizado también se presentó un buen ajuste potencial, y el  $n$  fue mayor al del acero al carbono, con un valor de 0.3533. Este aumento del coeficiente fue debido a una mayor pérdida de masa para el periodo de los 11 años. Aunque la pérdida de masa no se estabiliza con el tiempo, la velocidad de corrosión del acero galvanizado es aproximadamente entre 10 y 17 menor que la del acero al carbono. Se estableció una correlación entre pérdida de masa por corrosión ( $D$ ), tiempo ( $t$ ) y características del ambiente y de la capa de productos de corrosión, por medio de la ecuación  $D = 2.0864t^{0.3533}$ .
3. Por medio de las micrografías SEM se pudo identificar dos oxihidróxido comunes del acero al carbono. A medianos aumentos se encontró la goethita, y a altos aumentos se halló la morfología acicular típica de la lepidocrocita. Además, se encontró una morfología atípica en forma de cráteres que fue atribuida al desprendimiento de las partículas esféricas de goethita. Los EDS arrojaron que en las diferentes morfologías había presencia de oxígeno, hierro y pequeños contenidos de azufre que se acumulaban más fácilmente en los productos de corrosión de goethita.
4. El DRX y Raman mostraron la presencia de lepidocrocita como producto de corrosión mayoritario y la goethita como secundario en todas las muestras. A partir de los 8 años de tiempo de exposición se encontró hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). En los 11 años se obtuvo una disminución de lepidocrocita, que fue atribuido a la transformación de esta fase en goethita y hematita que aumentaron su intensidad en el espectro. Por medio de FTIR se logró corroborar la presencia de hematita en muy bajas cantidades para los tres tiempos de exposición. La formación de hematita a mayores tiempos indica una maduración de la capa de productos de corrosión por formación de hematita, un óxido de hierro de alta estabilidad termodinámica y características protectoras, en concordancia con la estabilización de la velocidad de corrosión evidenciada en las curvas cinéticas.
5. La caracterización morfológica del acero galvanizado evidencia la presencia de productos de corrosión esféricos y en bajas cantidades, pequeños cristales aciculares a muy altos aumentos; con el paso del tiempo de exposición la superficie se vuelve más homogénea. En los 5 años de exposición se encontró una morfología de "red neuronal" que no fue reportada en la bibliografía revisada y que podría constituir algún carbonato de zinc por la alta cantidad de carbono obtenido en el EDS de esa zona. La caracterización química mostró

que el producto de corrosión principal fue la hidrocincita, con presencia en menor proporción de zincita, simonkoleita, e hidrosulfatos de zinc como la smithsonita y la gordaita.

## REFERENCIAS

- [1] D. R. Askeland and W.J. Wright, *Ciencia e ingeniería de materiales*, 7th ed. México D.F.: Cengage Learning, 2017.
- [2] D. de la Fuente, J. G. Castaño, and M. Morcillo, “Long-term atmospheric corrosion of zinc,” *Corros Sci*, vol. 49, no. 3, pp. 1420–1436, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.003.
- [3] H. Gil, J. A. Calderón, C. P. Buitrago, A. Echavarría, and F. Echeverría, “Indoor atmospheric corrosion of electronic materials in tropical-mountain environments,” *Corros Sci*, vol. 52, no. 2, pp. 327–337, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.09.019.
- [4] ISO 9223, “Corrosion of metals and alloys, Corrosivity of atmospheres. Classification,” 2012.
- [5] A. A. Mikhajlov, J. Tidblad, and V. Kucera, “The classification system of ISO 9223 Standard and the dose-response functions assessing the corrosivity of outdoor atmospheres,” *Zashchita Metallov*, vol. 40, no. 6, pp. 601–610, 2004.
- [6] J. G. Castaño, C. A. Botero, A. H. Restrepo, E. A. Agudelo, E. Correa, and F. Echeverría, “Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia,” *Corros Sci*, vol. 52, no. 1, pp. 216–223, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.09.006.
- [7] A. C. Santa, J. A. Tamayo, C. D. Correa, M. A. Gómez, J. G. Castaño, and L. M. Baena, “Atmospheric corrosion maps as a tool for designing and maintaining building materials: A review,” *Heliyon*, vol. 8, no. August, p. e10438, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10438.
- [8] F. Zafar, H. Bano, A. Mahmood, F. Corvo, and J. Rodriguez, “Physicochemical studies of mild steel corrosion and atmospheric corrosivity mapping of Karachi: An important harbor city of modern Maritime Silk Route,” *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 9, pp. 1557–1575, 2020, doi: 10.1002/maco.202011793.
- [9] C. O. Muller, “Multiple contaminant gas effects on electronic equipment corrosion,” *Corrosion*, vol. 47, no. 2, pp. 146–151, 1991, doi: 10.5006/1.3585230.
- [10] J. G. Castaño, D. de la Fuente, and M. Morcillo, “A laboratory study of the effect of NO<sub>2</sub> on the atmospheric environment,” *Atmospheric corrosion of zinc*, vol. 41, no. 38, pp. 8681–8696, 2007.
- [11] R. Yuan, X. Yu, Y. Zhang, H. Wu, and H. Guo, “Research on corrosion mechanism of microstructure on low alloy steel in humid atmosphere,” *Mater Today Commun*, vol. 31, no. May, p. 103715, 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103715.

- 
- [12] B. Y. R. Surnam and C. V. Oleti, "Atmospheric corrosion in Mauritius," *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 47, no. 6, pp. 446–455, Sep. 2012, doi: 10.1179/1743278212Y.0000000026.
- [13] Y. Ma, Y. Li, and F. Wang, "The effect of  $\beta$ -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environments," *Mater Chem Phys*, vol. 112, no. 3, pp. 844–852, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.06.066.
- [14] Y. W. Liu, Z. Y. Wang, G. W. Cao, Y. Cao, and Y. Huo, "Study on corrosion behavior of zinc exposed in coastal-industrial atmospheric environment," *Mater Chem Phys*, vol. 198, pp. 243–249, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.043.
- [15] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, vol. 37, no. 09. 2019. doi: 10.5860/choice.37-5122.
- [16] J. T. C. Leygraf, I. Wallinder and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [17] M. Morcillo, *Atmospheric corrosion in Ibero-America: the MICAT project*, 1st ed., vol. 1. ASTM International, 1995.
- [18] University of Cambridge, "Microstructural Examination," 2021. [En Línea]. Disponible en: [https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/microstructural\\_exam/index.php](https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/microstructural_exam/index.php)
- [19] I. Jamil, H. Bano, J. G. Castaño, and A. Mahmood, "Characterization of atmospheric corrosion near the coastal areas of Arabian Sea," *Materials and Corrosion*, vol. 69, no. 7, pp. 898–907, Jul. 2018, doi: 10.1002/maco.201709924.
- [20] D. de la Fuente, I. Díaz, J. Simancas, B. Chico, and M. Morcillo, "Long-term atmospheric corrosion of mild steel," *Corros Sci*, vol. 53, no. 2, pp. 604–617, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.10.007.
- [21] P. Colomban, S. Cherifi, and G. Despert, "Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, no. 7, pp. 881–886, Jul. 2008, doi: 10.1002/jrs.1927.
- [22] J. G. Castaño, C. A. Botero, A. H. Restrepo, E. A. Agudelo, E. Correa, and F. Echeverría, "Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia," *Corros Sci*, vol. 52, no. 1, pp. 216–223, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.09.006.
- [23] M. Premila, R. Rajaraman, S. Abhaya, R. Govindaraj, and G. Amarendra, "Atmospheric corrosion of boron doped iron phosphate glass studied by Raman spectroscopy," *J Non Cryst Solids*, vol. 530, no. October 2019, p. 119748, 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119748.

- 
- [24] A. Moloto et al., “Application of Raman spectroscopy and X-ray diffraction to study the erosion-corrosion of UNS S32205 in mine water,” *Mater Today Proc*, vol. 28, pp. 1273–1277, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.10.175.
- [25] M. C. Caggiani, P. Colombari, C. Valotteau, A. Mangone, and P. Cambon, “Mobile Raman spectroscopy analysis of ancient enamelled glass masterpieces,” *Analytical Methods*, vol. 5, no. 17, pp. 4345–4354, Sep. 2013, doi: 10.1039/c3ay40648b.
- [26] M. Morcillo et al (editores), *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica*, CYTED., vol. 1. Madrid, 1998.
- [27] H. Xiao, W. Ye, X. Song, Y. Ma, and Y. Li, “Evolution of akaganeite in rust layers formed on steel submitted to wet/dry cyclic tests,” *Materials*, vol. 10, no. 11, Nov. 2017, doi: 10.3390/ma10111262.
- [28] C. Qiao et al., “Corrosion kinetics and patina evolution of galvanized steel in a simulated coastal-industrial atmosphere,” *J Mater Sci Technol*, vol. 35, no. 10, pp. 2345–2356, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2019.05.039.
- [29] I. Jamil, H. Bano, J. G. Castano, A. Mahmood, and F. Zafar, “Atmospheric corrosion patterns of electrogalvanized mild steel at east southern coastal areas of CPEC,” *Materials and Corrosion*, vol. 69, no. 12, pp. 1870–1878, Dec. 2018, doi: 10.1002/maco.201810208.
- [30] I. A. Kartsonakis, S. G. Stanciu, A. A. Matei, R. Hristu, A. Karantonis, and C. A. Charitidis, “A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel,” *Corros Sci*, vol. 112, pp. 289–307, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.07.030.
- [31] I. Odnevall, “Atmospheric corrosion of field exposed zinc,” Ph. D, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1994.
- [32] D. Persson, D. Thierry, and O. Karlsson, “Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites world-wide,” *Corros Sci*, vol. 126, pp. 152–165, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.06.025.
- [33] A. P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru, “Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions,” *Corros Sci*, vol. 46, no. 2, pp. 361–376, 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00153-7.
- [34] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, D. Massinon, and N. Phillips, “Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy,” 1993. doi: 10.1016/0010-938X(93)90356.